



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ГЕОХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

БЫЧКОВ
АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ГИРЕНКО ЕЛЕНУ ЮРЬЕВНУ



Содержание

Лекция 1. Геохимия элементов первой группы	6
1.1. Элементы первой группы.....	6
1.2. Геохимия лития	9
1.3. Геохимия натрия	11
1.4. Геохимия калия	13
Лекция 2. Геохимия элементов первой группы. Геохимия элементов второй группы.	15
2.1. Геохимия рубидия.....	15
2.2. Геохимия цезия	16
2.3. Геохимия второй группы	16
2.4. Геохимия магния.....	18
2.5. Геохимия кальция.	20
Лекция № 3. Геохимия элементов второй группы. Геохимия галогенов.....	23
3.1. Геохимия стронция	23
3.2. Геохимия бария	26
3.3. Геохимия радия.	27
3.4. Геохимия галогенов (17-й группы).....	27
3.5. Геохимия фтора.....	29
3.6. Геохимия хлора.	30
3.7. Геохимия брома.	30
Лекция № 4. Геохимия галогенов. Геохимия 16 группы.....	32
4.1. Геохимия йода.....	32
4.2. Геохимия 16 группы (Халькогены).....	33
4.3. Геохимия серы.	34
4.4. Геохимия селена.	40
4.5. Геохимия теллура.	41
Лекция 5. Геохимия 15 группы.....	42
5.1. Геохимия фосфора.	42
5.2. Геохимия мышьяка.	45
5.3. Геохимия сурьмы	47
5.4. Геохимия висмута.....	48
5.4 Геохимия 14 группы	48
5.5. Геохимия кремния.	49
Лекция 6. Геохимия 14 группы элементов	50

6.1. Геохимия кремния (продолжение)	50
6. 2. Геохимия германия.	51
6. 3. Геохимия олова.	52
6.4. Геохимия свинца.	54
Лекция 7. Геохимия 13 группы элементов (B, Al, Ga, In, Ta).	58
7.1. Геохимия бора.	58
7.2. Геохимия алюминия	61
7.3. Геохимия галлия.	62
7.4. Геохимия индия	62
7.5. Геохимия таллия	63
Лекция 8. Геохимия лантаноидов и актиноидов.....	64
8.1. Лантаноиды и актиноиды.....	64
8.2. Геохимия скандия.	65
8.3. Редкоземельные элементы	66
Лекция 9. Геохимия актиноидов	74
9.1. Геохимия актиноидов	74
9.2. Элементы группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).....	80
Лекция 10. Геохимия элементов группы железа (продолжение)	83
10.1. Геохимия железа	83
10.2. Геохимия кобальта и никеля.....	88
10.3. Геохимия марганца	89
10.4. Геохимия хрома	90
Лекция 11. Геохимия элементов группы железа (продолжение).	92
11.1. Геохимия хрома (продолжение)	92
11.2. Геохимия ванадия	92
11.3. Геохимия титана	95
11. 4. Геохимия элементов платиновой группы.....	97
Лекция 12. Геохимия 4 и 5 групп.....	100
12.1. Геохимия четвертой группы	100
12.2. Геохимия пятой группы	104
Лекция 13. Геохимия шестой и седьмой групп.....	107
13.1. Геохимия молибдена и вольфрама.....	107
13.2. Геохимия седьмой группы	112
13.3. Геохимия технеция	112

13.4. Геохимия рения.....	113
13.5. Геохимия второй группы (геохимия бериллия).....	115
Лекция 14. Геохимия 11 группы.....	117
14.1. Геохимия меди	117
14.2. Геохимия серебра.....	125
Лекция 15. Геохимия 11 группы (продолжение). Геохимия 18 группы.....	128
15.1. Геохимия золота.....	128
15.2. Геохимия благородных газов (18 группы)	133
15.3. Геохимия гелия	135
Лекция 16. Геохимия 18 группы (продолжение). Геохимия 12 группы.....	138
16.1. Геохимия неона.....	138
16.2. Геохимия аргона	139
16.3. Геохимия криптона.....	141
16.4. Геохимия ксенона	142
16.5. Геохимия радона	144
16.6. Геохимия 12 группы	145
16.7. Геохимия цинка.....	145
Лекция 17. Геохимия 12 группы (продолжение). Геохимия биофильных элементов	148
17.1. Геохимия кадмия	148
17.2. Геохимия ртути	150
17.3. Геохимия биофильных элементов.....	157
Лекция 18. Геохимия углерода	158
18.1. Неорганическая история углерода	158
18.2. Органическая история углерода.....	163
18.3. Изотопы углерода	165
Лекция 19. Геохимия азота. Геохимия кислорода.	168
19.1. Геохимия азота.....	168
19.2. Геохимия кислорода	174
Лекция 20. Геохимия водорода	178
20.1. Геохимия водорода	178
20.2. Изотопы водорода.....	182

Лекция 1. Геохимия элементов первой группы

Распространенность химических элементов – это средняя концентрация в некотором довольно большом геохимическом резервуаре. Распространённость является чрезвычайно важным параметром. Существуют случаи, когда малораспространённые элементы не имеют шансов образовать собственных минералов или образуют очень маленькое число минеральных видов. А другие малораспространённые элементы, наоборот, способны образовать множество минеральных видов. Эти особенности связаны не только с распространённостью элементов, но и их геохимических аналогов (изоморфизм – близость ионных радиусов и тип связи). Ионный радиус и тип связи меняются в таблице Менделеева закономерно. Чем больше электронов, тем ионный радиус больше. Чем больше электронов потеряно, тем ионный радиус меньше. В результате возникают диагональные ряды.

1.1. Элементы первой группы

Рассмотрим элементы: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs). Также в эту группу входит франций (Fr), у него нет стабильных изотопов, его очень мало в природе.

Распространенность элементов первой группы.

Таблица 1.1. Ионные радиусы первой группы элементов.

	r, Å
Li	0,70
Na	0,98
K	1,33
Rb	1,40
Cs	1,68

Эти величины показывают, что изоморфизм в этом ряду возможен, но не везде. Из правила Гольдшмидта: если ионные радиусы различаются менее чем на 15%, то ожидаем изоморфизм совершенный. Близость ионных радиусов наблюдается у калия и рубидия, в остальных случаях разница больше. Только в случае калия и рубидия наблюдается совершенный изоморфизм – это чрезвычайно важно, потому что распространенности калия и рубидия тоже соотносятся определенным образом.

Первая группа – нечетная группа, поэтому у этих элементов «соседей» мало. Они менее распространены, чем «соседи», т.е. щелочноземельные элементы и благородные газы с другой стороны таблицы Менделеева. Распространенность падает от натрия к цезию.

Литий плохо образуется в ходе нуклеосинтеза. Теория большого взрыва предполагает, что в ходе него в течение первых нескольких секунд образовалось некоторое количество лития. Литий сильно взаимодействует с нейтронным излучением и поэтому, присутствуя в звезде, быстро выгорает. Это является классическим способом получения трития (литий раскалывается нейтроном и получается ядро трития).

Таблица 1.2. Распространённость элементов первой группы.

	CI хондриты*, ppm (г/т)	Мантия РМ	Континентальная кора VCC
Li	1,5	1,6	22 ppm
Na	5000	2670	2,5%
K	558	240	2,8%
Rb	2,3	0,6	110 ppm
Cs	0,19	0,021	5,8 ppm

*Хондриты CI типа - ближе всего по отношению компонентов к солнечному веществу.

Очень сильно падает распространённость первой группы при увеличении их атомного номера.

В космических процессах эти элементы летучие. Они ведут себя подобно другим летучим элементам, но не полностью идентично, поскольку температуры их конденсации относительно высокие (~600 градусов). В результате верхняя мантия (примитивная мантия – РМ) оказывается обеднена относительно метеоритного вещества этими элементами. Причем летучесть возрастает от лития к цезию. Цезий оказывается наиболее летучим элементом, и его потери в космическом пространстве максимальны.

Земля разделилась на железное ядро и силикатную мантию. Здесь необходимо учитывать, что часть вещества дифференцировало в ядро. Тем не менее, щелочные металлы оказываются чрезвычайно сильно фракционируют в магматическом процессе и накапливаются в магматических расплавах. У них нет места вхождения в минералы мантии (кроме лития). Поэтому в континентальной коре все эти элементы накапливаются, т.е. континентальная кора в верхней ее части оказывается сильно обогащена, причем обогащение увеличивается по мере роста ионных радиусов, и элементы оказываются некогерентными.

Магматическая эволюция показывает, как меняется концентрация элемента в магматических горных породах по мере их дифференциации. Параметром дифференциации горных пород является содержание кремнезема. У лития есть возможность изоморфизма, и он оказывается важным в диагональном ряду, но все равно накапливается от средних пород к кислым. Максимальную концентрацию лития обнаруживается в гранитоидах. Существуют литий-фтористые граниты, где литий накапливается аномально сильно. Натрий накапливается в остаточном расплаве, но, когда начинает кристаллизоваться плагиоклаз, натрий выходит на постоянное значение. Поскольку в кислых породах кристаллизуется и кислый плагиоклаз, натрий становится когерентным элементом и перестает накапливаться в остаточном расплаве. Максимальное содержание натрия – это щелочные породы. Калий будет вести себя аналогичным образом. Рубидий и цезий совсем мало, но они все равно накапливаются в остаточном расплаве. Рубидий накапливается сильнее чем литий, потому что он совсем несмешиваемый.

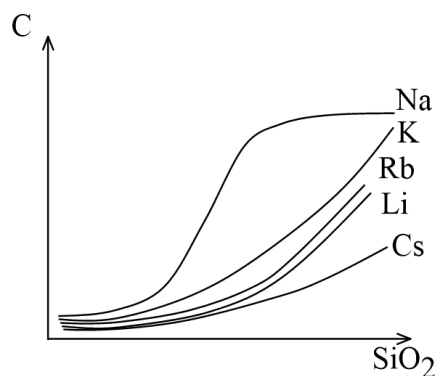


Рис. 1.1. Концентрация элементов в зависимости от количества кремнезема

Рассмотрим соседнюю (вторую) группу элементов: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba).

Таблица 1.3. Ионные радиусы второй группы элементов.

	r, Å
Be	0,34
Mg	0,68
Ca	1,04
Sr	1,27
Ba	1,45

Близость ионных радиусов между двумя группами оказывается выше, чем внутри одной группы, что приводит к диагональным рядам: Na – Ca, Li – Mg, Na – K, K – Sr, Sr – Ba, K – Rb. Na – Ca – происходит замещение, гетеровалентное. Li – Mg – оказывается литий может быть геохимическим аналогом магния. Но существует проблема компенсации заряда, что не дает литию хорошо замещать магний. K – Rb – рубидий практически не имеет возможности образовать собственные минералы.

Таким образом, между калием и натрием смесимость ограниченная. Пример такого твердого раствора: калий-натриевые полевые шпаты.

Свойства элементов первой группы.

Все эти элементы обладают общими свойствами, они химически активные. Кроме того, самородных элементов не найти в природе.

Элементы чрезвычайно подвижны в водных растворах. Среди них есть главный катион на нашей планете – это натрий. Все эти элементы (кроме щелочей) являются чрезвычайно важными для жизни. Интересно, что внутриклеточные жидкости (цитоплазма) содержат в 40 раз больше калия, чем натрия. А внешне клеточные жидкости (кровь, плазма) содержат больше натрия, чем калия, и напоминают нам о составе морской воды.

От натрия к цезию возрастает способность к адсорбции на глинистых минералах. Эмпирическое правило: сорбция элемента увеличивается с ростом его заряда и ионного

радиуса. Поэтому тяжелые щелочные металлы сорбируются лучше, чем натрий. Натрий сносится в океан, а калий заметно задерживается глинами. Пока на Земле существовали условия, при которых глинистые минералы были устойчивыми – калия в океане не могло быть больше, чем натрия. Таков закон нашей планеты: глинистые минералы определяют состав электролитов морской воды. Если аналогия с внеклеточными жидкостями является правильной, то внутриклеточные жидкости напоминают нам о происхождении жизни на Земле.

В вулканических газах мы увидим такую же закономерность: чем тяжелее щелочной металл, тем лучше он переносится в газовой фазе. Среди вулканических возгонок можно найти цезиевый минерал, хлориды калия, рубидиевые минералы и т.д. Если рассматриваем конденсаты вулканических газов, то калия больше натрия. Возможно, глобальные процессы дегазации земли, образование гидросферы и атмосферы и привели одновременно к образованию биосферы.

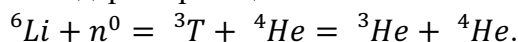
Калий – биофильный элемент, однако токсичная доза калия – 14 г. В нашем организме очень тонкий баланс между натрием и калием. И избыток натрия, и избыток калия является чрезвычайно вредными.

Об открытии элементов.

Натрий и калий были известны людям с самого раннего периода развития. Натрий – это сода, которая необходима, а калий – это поташ (карбонат калия). Из поташа был получен металлический калий, а из соды был получен металлический натрий. Отсюда и английские названия: *potassium* (калий) и *sodium* (натрий). Многие названия элементов имеют немецкое происхождение, т.к. немецкая наука была очень сильна. Там использовались арабские названия тех же самых элементов (оттуда и калий и натрий). Литий выделили из камня, поэтому название от слова: греч. λίθος — камень. Цезий был открыт раньше рубидия в Минеральных водах. Рубидий открыли в слюдах лития.

1.2. Геохимия лития

Литий – малораспространенный в космосе элемент (плохо образуется). Особенностью лития является то, что он очень активно захватывает нейтроны. Есть два изотопа лития: ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$. Их соотношение в природе $\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} = 12,0$. ${}^6\text{Li}$ сильно взаимодействует с нейтронами. Ядерная реакция:



Это способ получения трития. Эта реакция используется в термоядерном оружии. Дейтерид лития является топливом.

Существует несколько минералов лития. Важнейший из них – сподумен. Затем – лепидолит, циннвальдит, и др.

При выветривании литий довольно легко переходит водный раствор, мигрирует, при этом довольно хорошо сорбируется взвесью. Соотношение взвешенной формы лития и истинно растворенной – в пользу истинно растворенной. Затем он сносится в море: в морской воде его 0.1 мг/л. Примерно столько же и в поверхностных

континентальных водах. Особенностью лития считается то, что он сорбируется в глинах и выводится из морской воды.

Применение лития и его источники.

В последнее время литий требуется человечеству в большом количестве, поскольку литиевые аккумуляторы являются одними из самых энергоемких. Один моль лития будет производить такую же работу, как 0,5 моль свинца. Таким образом, требуется много лития, и сподуменовые месторождения не могут этого обеспечить.

Оказывается, воды континентального стока, выпариваясь в бассейнах внутреннего стока, концентрируют содовые озера, в которых накапливается литий вплоть до 1 г/литр. Такие месторождения есть практически везде, где есть зоны внутреннего стока: Чили, США, Россия (Забайкалье). Кроме того, литий, сорбированный на глинах, может быть десорбирован рассолами, которые накапливают в себе литий – его можно добывать оттуда. В настоящее время Чили – главный поставщик лития.

Литий так же присутствует в грейзенах с циннвальдитом.

Изотопия.

У лития два изотопа, которые фракционируют в природе.

$$\delta \text{ } ^7\text{Li} = \left[\frac{\left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{обр}}}{\left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{ст}}} - 1 \right] \cdot 1000\text{‰}$$

Стандарт был получен из американского сподумена и сейчас называется SRM8545. Литий, как легкий элемент, довольно сильно фракционирует в природе. Главный процесс фракционирования – сорбция на глинистых минералах. Оказалось, что ^6Li гораздо сильнее сорбируется, чем ^7Li . У ^6Li меньше гидратная сфера, поэтому он легче входит в глины.

На рис. 1.2 отметка 0 – это сподумен. Сподумен – пегматиты (высшая стадия эволюция гранитов, которые получились из континентальной коры). Континентальная кора близка к 0 и закономерно отличается от срединно океанических базальтов (MORB). MORB смещен на 10 в сторону более тяжелых изотопных составов. Срединно-океанические базальты отвечают мантийному литию. Из него получается тяжелый остаточный литий, обогащенный 7-ым изотопом в морской воде и легкий, который сохранился в осадках континентальной коры. Самые обогащенные 6-м изотопом образования – разнообразные остаточные образования: латериты, бокситы. Вдоль по реке можно провести закономерные изменения изотопного состава от истоков к устью.

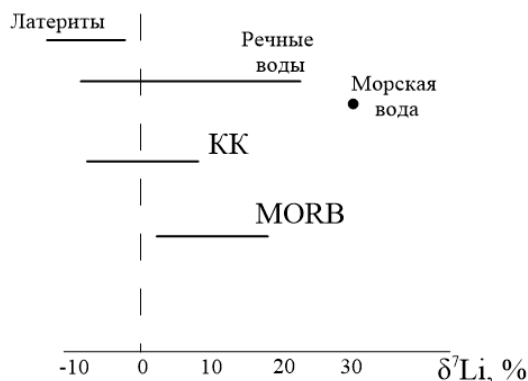
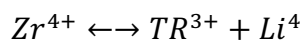


Рис. 1.2. Схема эволюции изотопов лития при выветривании, переносе их из остаточных образований в море и т. д.

Самое древнее вещество, которое можем исследовать – внутренние части цирконов. Интересно, что в этих обломочных цирконах есть литий, который компенсирует вхождение редкоземельного элемента, при этом сам не занимая там позиции.



При метаморфизме литий вместе со своей парой (с редкоземельным элементом) остается на месте. Поэтому удастся проанализировать изотопный состав лития. Анализ показывает, что изотопный состав с таким же фракционированием лития. Откуда был сделан вывод, что 4,2 млрд лет назад на Земле был такой же осадочный цикл.

1.3. Геохимия натрия

В земной коре натрий – 4-й по распространенности элемент. Образует множество минералов: алюмосиликаты, главные минералы сиалической коры – полевые шпаты (плагиоклазы), щелочные амфиболы. Щелочной минерал нефелин – основа щелочных пород. Натрий скупо входит в слюды, потому что для структуры слюд он не характерен.

Поведение натрия в процессах выветривания.

При выветривании натрий легко вымывается водой, поэтому в полевых шпатах происходит реакция гидролиза. Натрий при этом переходит в водный раствор, а поскольку в ходе выветривания происходит захват углекислоты из воздуха, возникают воды континентальной ветви. В этом виде натрий сносится в океан, но не накапливается в морской воде. Последовательность отложения солей из морской воды, которые мы видим в колонках эвапоритов одна и та же, что в кембрии, что в настоящее геологическое время (сначала осаждаются гипс, потом галит, потом сильвин, потом карналлит), что характеризует постоянство состава морской воды. Незначительное изменение морской воды приводит к тому, что последовательность отложения меняется. Пример – Каспийское море.

Натрий образуется из океана: поток со знаком «минус» – естественный эвапоритовый процесс. Практически все платформы пережили этап солеобразования. Кроме того, существует еще одна часть стока натрия – брызги (морские аэрозоли) – ветер сдувает с гребешков волн мельчайшие капли, которые переносит на большие расстояния.

При изучении морского дна были обнаружены черные курильщики и оказалось, что в них изливается морская вода, но она сильно изменена взаимодействием с породой. Оказалось, что часть натрия из морской воды уходит на образование альбита (*альбитизация*). Кроме того, этот процесс происходит повсеместно при подводном выветривании. Весь избыточный натрий выносится реками. Таким образом, альбитизация – это еще один важный процесс, который бывает высокотемпературным и низкотемпературным (альбит довольно устойчивый минерал и образуется в широком диапазоне условий). Существуют альбититы – высокотемпературные метасоматиты, которые произведены магматическими рассолами, в них концентрируется ряд редких элементов. Важнейшим для натрия является эвапоритовый процесс: галит является достаточным источником и сырьем для натрия, который восстанавливается при помощи электролиза. Однако галит, как правило, добывается для пищевых целей.

Источники натрия.

В современную эпоху добыча галита производится в огромных количествах и запасы его велики. Практически все платформы прошли через стадию галогенеза, поэтому месторождений много и его добывают там, где удобно. Галит обладает свойствами течь, а так как плотность его меньше плотности глинистых пород, то пласты галита образуют диапиры, и их выпучивает поверхность (соляная тектоника).

Рассмотрим процесс образования диапира (рис. 1.3): был пласт галита (NaCl), перекрытый глинистыми породами. Плотность галита меньше плотности вмещающих глинистых пород, и он начинает образовывать диапир. На поверхности возникает озеро выщелачивания с рассолом, таких озер много в прикаспийской низменности. Возникает возможность для нефтяной ловушки, и тогда объект начинается разрабатываться.

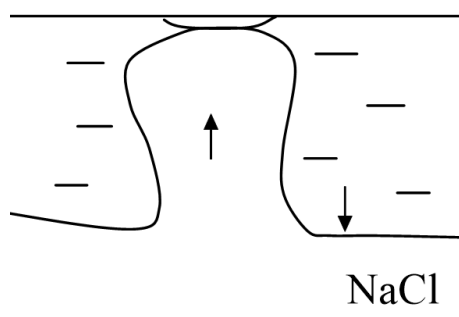


Рис. 1.3. Процесс образования диапира.

Биологическая роль натрия.

Натрий важнейший катион, который присутствует в морской воде, в континентальных водах и в нашей крови. Элемент во многом обеспечивает сырьевой

баланс в организме, он не биофильный. Интересно, что, накапливаясь в почве, натрий оказывает вредное влияние на нее – это содовое заражение. Натрий плохо сорбируется глинами, поэтому он сорбируется обратимо. Десорбируясь, он воздействует на щелочные растворы и, взаимодействуя с уголекислотой, дает соду, pH повышается до 8-9. В результате растения не могут обеспечивать осмос. *Пример:* Москва (массово стали сохнуть деревья вдоль магистрали из-за соли). Борьба с солончаками происходит следующим образом: необходимо добавить какой-нибудь элемент, который сорбируется лучше натрия. Например калий или натрий, который очень сильно сорбируется почвами и не дает такого содового поташного заражения. Самый лучший способ борьбы с солончаками – это гипс (происходит обмен натрия и кальция, натрий в виде легкорастворимого сульфата уходит в подземные воды).

У натрия один стабильный изотоп (23-й).

1.4. Геохимия калия

Поведение калия в магматическом процессе.

Калий накапливается в магматическом процессе. Максимальные концентрации калия наблюдаются в калиевых гранитах. *Главные минералы:* микроклин, ортоклаз. Хорошо входит в слюды, амфиболы, что отличает его от натрия.

Поведение калия в процессах выветривания.

При выветривании калий легко мигрирует в природных водах, но, в отличие от натрия, гораздо лучше сорбируется глинами. Сорбция на глинах является лимитирующим фактором накопления калия в морской воде. Поэтому в морской воде гораздо меньше калия, чем натрия, т.к. весь калий сорбируется глинами и захоранивается в осадки. При метаморфизме возникают слюдяные сланцы – это процесс накопления калия. Главным источником калия является продукты эвапоритового процесса – калийные соли. В ходе сгущения морской воды можно рассмотреть последовательность: гипс – ангидрит (сульфаты калия) – менее растворимые в морской воде, затем галит – эвтоника (кристаллизация галита и сильвина). При дальнейшем сгущении морской воды достигается насыщение по карналиту. Затем, все доходит до стадии бишофита (хлорид магния). Калийные соли (сильвин) являются основным источником калия. Кроме того, если эвапоритовые толщи в дальнейшем подвергаются гидротермальным преобразованиям, то возникают интересные минералы: сульфаты калия.

Биологическая роль.

Калий – биофильный элемент, и его накопление в растениях весьма велико. Наши предки при ведении подсечного-огневого земледелия пользовались им как удобрением. Деревья при помощи корней добывают из почвы полезные вещества. Как известно, три главных полезных компонента для растения: азот – калий – фосфор. А зола растений – удобрение. Калийные удобрения чрезвычайно важны для повышения эффективности сельского хозяйства.

Изотопия.

У калия есть несколько изотопов: ^{39}K (93,2581%), ^{40}K (0,01167%), ^{41}K (6,7302%), которые не разделяются в природе. Калий – достаточно тяжелый элемент. Кроме того, он не меняет ни фазово-агрегатного состояния, ни координации. ^{40}K – радиоактивный и распадается по нескольким путям (бета – распад и др.). Все соли калия радиоактивны, и именно калий дает половину годовой дозы, которую мы получаем. ^{40}K вместе с ураном и торием – источник энергии для эндогенных процессов. Радиоактивный распад калия вместе с этими элементами дает существенный вклад в тепловой поток Земли.

Лекция 2. Геохимия элементов первой группы. Геохимия элементов второй группы.

2.1. Геохимия рубидия

Рубидий как аналог калия.

Химические свойства, ионные радиусы у калия и рубидия близки: у рубидия примерно в 300 раз меньше, чем у калия. Это приводит к тому, что рубидий оказывается эффективно рассеян среди минералов калия.

Во всех геологических процессах рубидий – это аналог калия. Рубидий изоморфно входит в состав калиевых минералов. На общей корреляции рубидия и калия в горных породах (рис. 2.1.) видно, что при низких содержания калия наблюдается четкая корреляция 1:1, но, когда и калий, и рубидий накапливаются в магматических породах – наблюдается некоторый разброс отклонений от линейного тренда, что связано с образованием собственных минералов калия и вхождением в них рубидия, т.е. коэффициента распределения рубидия между расплавом и минералами калия. Сильное влияние оказывает флюидный режим, и именно в пегматитах наблюдается максимальное концентрирование рубидия, а также в минералах калия. Собственных минералов рубидия известно около 10, в отличие от калия, у которого существуют сотни минералов. Довольно редко находятся условия, когда рубидий концентрируется в таких степенях, чтобы минерал заполнил позицию калия. Минералы рубидия – это слюды. Иногда встречаются минералы, связанные с тем, что рубидий несколько лучше переносится в газовой фазе, в вулканических возгонах обнаруживаются обогащенные рубидием минералы.

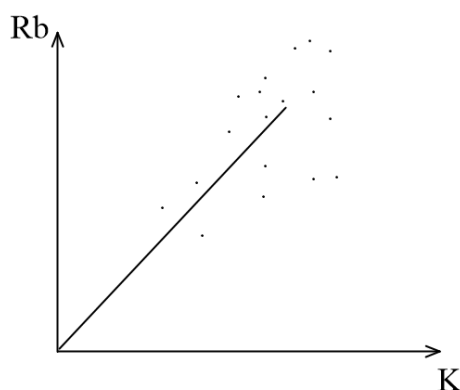


Рис. 2.1. Общая корреляция рубидия и калия в горных породах

Поведение рубидия в процессах выветривания.

При выветривании рубидий следует за калием, еще лучше сорбируясь на глинах. В морской воде он не накапливается, но при этом при сгущении морской воды в эвапоритовом процессе он тоже следует за калием. Происходит дифференциация между рассолом и хлоридами. Рубидий чуть-чуть хуже входит в кристаллическую решетку сильвина. Чем больше сгущается морская вода (чем больше она испаряется, чем больше

солей выпадает), тем больше рубидия накапливается в остаточных рассолах. Калий-рубидиевые отношения снижаются, поэтому рубидий добывают в основном из солей. Также, рубидий извлекают из карналлита. В карналлите высокая степень сгущения морской воды. После осаждения основной массы хлорида калия из морской воды, карналлит имеет максимальное содержания рубидия, которое доходит до 100 ppm. Рубидий экономически выгодно извлекать вместе с переработкой карналлита на другие металлы.

Биологическая роль рубидия.

Биологическая роль рубидия невелика. Будучи аналогом калия, он аналогично ведет себя в природных процессах. У рубидия есть радиоактивный изотоп, который дает основу рубидий-стронциевому методу.

Геохимия рубидия считается вырожденной.

2.2. Геохимия цезия

Цезий – менее распространенный элемент, чем рубидий. Тем не менее, в отличие от рубидия у цезия есть собственный минерал: поллуцит (циолитовая структура). Цезий выделяется из общего процесса, поскольку в магматическом процессе он следует за калием, но заметно отличается от него по ионному радиусу, поэтому оказывается более некогерентным чем калий по отношению к рубидию. Различия отношения калия к цезию начинается раньше – в более основных породах. В гранитных пегматитах он накапливается до такого уровня, что может образовывать собственную фазу. Кроме этого цезий более летуч и способен переноситься в газовой фазе на вулканах. Там образуются цезиевые минералы ((Cs,K)BF₄).

Еще известно около 20 минералов цезия благодаря тому, что ионный радиус отличается от радиуса калия.

При выветривании цезий, как и все щелочные металлы, легко переносится в воде, но еще сильнее сорбируется на глинах. Сорбция зависит от заряда и ионного радиуса. Чем больше заряд и ионный радиус, тем сильнее катионы сорбируются на глинах. Цезий вытесняет остальные щелочные металлы из этого комплекса, поэтому не накапливается в морской воде. Содержание в океане контролируется адсорбционным процессом.

Биологическая роль не понятна. В природе не создаются такие концентрации цезия, чтобы это было заметно.

2.3. Геохимия второй группы

Во вторую группу входят: бериллий (Be), кальций (Ca), магний (Mg), стронций (Sr), барий (Ba), радий [Ra].

Радий стоит в квадратных скобках — это означает, что у него нет ни одного стабильного изотопа, он имеет только радиоактивные изотопы, которые образуются в ряду распада урана и тория. Радий обеспечивает существенную долю радиоактивности урановой руды.

Таблица 2.1. Ионные радиусы элементов второй группы.

	r, Å
Be	0,34
Mg	0,68
Ca	1,04
Sr	1,27
Ba	1,41
[Ra]	

Ближние ионные радиусы у Sr – Ca.

Вторая группа элементов – четная; элементы группы распространены больше, чем нечетная группа соседей (при нуклеосинтезе их образовалось больше).

Все элементы – активные металлы. Щелочноземельными металлами они называются, потому что оксиды представляют собой щелочи. Оксиды этих металлов хуже растворяются в воде, чем гидроксиды щелочных металлов. Сильнее всех растворим гидроксид бария.

В отличие от прочих элементов группы, бериллий – не щелочноземельный. Такой маленький ион не устойчив в водных растворах. Если кальций, магний, стронций, барий – типичные катионы и в водных растворах находятся в виде ионов, гидратированных водой, то бериллий не может быть гидратирован. Нормальные образования бериллия – BeO_4 обязательно должен быть окружен валентными кислородами. Бериллий – элемент гидролизат, его гидроксид является очень плохо растворимым соединением.

Распространенность элементов.

У бериллия низкая распространенность он плохо образуется и выжигается нейтронами.

Таблица 2.2. Распространенность элементов второй группы

	CI хондриты	Мантия PM	Континентальная кора VCC
Be	0,25 мкг/т	0,068 ppm	3,1 ppm
Mg	9,9%	22,8%	1,35%
Ca	0,93%	2,53%	2,95%
Sr	7,8 ppm	19,9 ppm	319 ppm
Ba	2,34 ppm	6,6 ppm	668 ppm
[Ra]			

Все элементы труднолетучие, в процессах преобразования метеоритного вещества они никуда не улетают. Кальций – один из самых тугоплавких компонентов метеоритного вещества. Магний конденсируется в основную стадию вместе с оливином из космического газа, но это происходит при очень высоких температурах.

Этих элементов в мантии Земли больше, чем в метеоритах. Железистость мантии можно оценить по ксенолитам, по мантийным лерцолитам, откуда можем вывести коэффициент.

Покажем зависимость содержания элементов (рис.2.2).

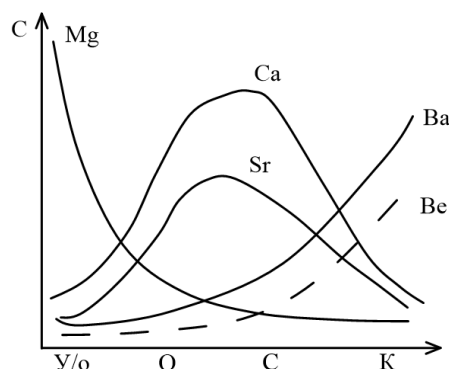


Рис. 2.2. Зависимость содержания элементов от содержания кремнекислоты.

Больше всего магния будет в ультраосновных породах. По мере дифференциации магматического распада его концентрация будет сильно падать. Магний — элемент, который входит в кристаллическую структуру основных порообразующих минералов, чем выше температура, тем больше магния. Образующиеся кристаллы всегда обогащены магнием. Кальций накапливается в магматическом расплаве и перестает накапливаться, когда начинает выпадать плагиоклаз. Кальций перестает быть некогерентным элементом и далее выводится из системы. Стронций ведет себя аналогично кальцию. У бария слишком большой ионный радиус, поэтому барий — типичный некогерентный элемент и накапливается к концу магматического процесса. Бериллий тоже является некогерентным элементом и не входит в структуры основных порообразующих элементов, он скорее похож своим поведением на соседнюю группу.

Таким образом, важное геохимическое следствие — разделение группы на 2 части. Магний не накапливается в земной коре, остается в мантии, а кальций, стронций и барий накапливаются в земной коре тем сильнее, чем больше их ионный радиус отличается от радиуса магния.

Все элементы являются литофильными и их можно обнаружить в оксидных соединениях метеоритов.

Бериллий назван по бериллу, который издавна известен. Элемент был открыт случайно из студенческой задачи изоморфизма. Барий выделен из барита. Магний и кальций происходят от римского названия извести.

2.4. Геохимия магния

Магний — очень распространенный элемент на Земле и имеет около 800 минеральных видов. Самородный магний иногда диагностируют. Магний термодинамически не устойчив, но покрывается оксидной пленкой.

Минералы.

Все классы минералов представлены в минералах магния (сульфид магния — в основном в метеоритах, оксиды, фосфаты, карбонаты). Самый главный класс минералов магния — силикаты. Примеры: оливин, пироксены, амфиболы, слюды и продукты их

гидратации: серпентин, хлорит и метаморфизма: ставролит, гранат. Соответственно в осадочных породах можно найти карбонаты магния. В осадочных породах магний в глинах, монтмориллонит, смектит, иллит, хлорит и карбонаты (доломит).

Распространенность магния.

Земная кора обеднена магнием. Это связано с тем, что магнезиальный оливин очень тугоплавкий, и в мантии остается магнезиальная часть оливина, а в выплавке идет более железистая. Соотношения магния и железа – главная позиция в оливине. Чем выше давление и температура, тем больше получается магнезиального расплава. В магматическом процессе магний быстро становится малым элементом, и его поведение контролируется амфиболом, темными слюдами.

Поведение магния в процессе выветривания.

При выветривании магний становится более подвижным. В корах выветривания возникает магнезит. В целом, магний подвижен, переносится водами в море: реки сносят магний в море, но вода остается постоянной по составу. Магний участвует в эвапоритовом процессе: начинается все с отложений карноллита, завершается бишофитом – хлоридом магния. Эти месторождения являются весьма ценными, так как их гораздо меньше, чем месторождений галита. Магний появляется аналогично натрию: морская вода проникает в горячие породы, происходит взаимодействие вода – порода, вода нагревается – меняет свой состав и выщелачивается из трещин с большой силой, т.к. ее плотность становится ниже. При этом взаимодействии магний выводится из морской воды полностью. Концентрация магния в воде в гидротермальном растворе аналитически равна 0. Магний при этих реакциях входит в состав хлорита, происходит пропиритизация и образование хлорита по оливину, пироксену. В этом случае магний оказывается в дефиците, что приводит к его полному исчерпанию из морской воды.

Таким образом, магний – важнейший компонент морской воды. В гидротермальном процессе ведет себя по-разному. Довольно часто магний выщелачивается и является важным компонентом гидротермальных растворов.

Биологическая роль.

Магний является важнейшим биофильным элементом. Многие ферменты, производящие биохимические функции внутри клетки, используют магний в качестве неорганического ядра, окруженного белковыми молекулами. Поэтому магний входит в состав микроудобрений и микроэлементов. В природе мы с пищей получаем достаточное количество магния.

Важное свойство магния – хлорофилл (магниевый комплекс), который реализует фотосинтез, поэтому магний для растений жизненно необходим. Существует необходимость добывать магний в виде солей, которые являются магниевым удобрением.

Изотопия.

У магния три изотопа: ^{24}Mg (78,99%), ^{25}Mg (10%), ^{26}Mg (11,01%). ^{24}Mg – наиболее распространённый. Все эти изотопы стабильны, но у ^{26}Mg был предшественник. ^{26}Mg получился в результате распада ^{26}Al , у которого период полураспада 700 млн. лет.

Отношения в белых включениях: $\left(\frac{\text{Al}}{\text{Mg}}\right) > \left(\frac{\text{Al}}{\text{Mg}}\right)_{\text{м0}}$, так как минералы алюминия более труднолетучие. Первые конденсаты получились из газового облака при температурах около 2000 К. В этих включениях алюминия непропорционально много. В результате $\left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{вкл.}} > \left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{вещ.}}$. Так и доказывается, что в начальном этапе развития присутствуют вымершие изотопы.

Одним из важных ресурсов по магнию является морская вода. В морской воде магний – второй катион после натрия. Осаждают магний при помощи гидроксида кальция. Магний важный компонент многих сплавов, необходим в авиационной промышленности.

2.5. Геохимия кальция.

Распространенность кальция.

Кальций весьма распространенный элемент и слабо обогащает земную кору. Образует более 1000 минералов. Среди минералов кальция представлены все классы, кроме одного – самородного кальция. Кальций слишком активен, и если бросить его в воду, он будет активно выделять водород, вытесняя его из воды.

Кальций – литофильный элемент. У него есть сульфид (ольдгамит), который встречается в метеоритах, но не встречается на Земле, т.к. на Земле есть вода, которая легко гидролизует сульфид кальция. Кроме того, кальций входит в состав алюмосиликатов – анортит, кальциевые пироксены (авгит) и т.д. Среди них еще есть фториды – флюорит, карбонаты – кальцит, доломит, арагонит, сульфаты – гипс, ангидрит, характерные для осадочных пород.

Поведение в магматическом процессе.

Кальций в магматическом процессе является основным компонентом. Он накапливается в расплаве, пока не начинается кристаллизоваться плагиоклаз, а после этого его концентрация становится постоянной в расплаве и даже снижается, и в гранитах наблюдается гораздо меньше кальция, и там образуется уже кислый плагиоклаз, содержащий больше натрия.

Карбонатитовые расплавы – расплавы карбонатов кальция, магния и железа (кальций в них является главным). Образование карбонатных расплавов происходит на первых процентах степени плавления мантии. Карбонатиты связаны с подъёмом мантии к поверхности (плюмом), их очень мало в доле магматических пород, но они концентрируют в себе редкоземельные элементы, ниобий, титан, фосфор, и разрабатываются как месторождения тех элементов, которые накапливаются в большом количестве.

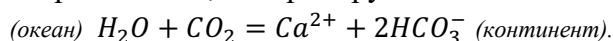
Кальций контролирует поведение многих других элементов. Поведение фосфора в нормальных щелочных расплавах определяется образованием апатитов. Это важно не

для кальция, а для фосфора. Такой устойчивый минерал приводит к тому, что фосфор не может накапливаться в природных водах. Также кальций контролирует поведение фтора. Накопление фтора в природных водах определяется флюоритом, у которого невысокая растворимость. Минералы кальция могут контролировать и изоморфные примеси.

При выветривании кальций довольно легко выщелачивается и в осадочном процессе поведение кальция определяется карбонатным равновесием. Растворимость кальцита является очень важным фактором. Кальций – третий по распространенности катион в океане.

Баланс углекислоты на Земле.

Следующая реакция – равновесие, контролирующее поведение кальция в океане:



Эта реакция обратима и определяется она наличием газообразной углекислоты – газа, который приводит к сдвигу равновесия вправо. При выпадении кальцита углекислота снова выделяется. На континенте происходит образование морской воды континентальной ветви, она привносится в океан. В океане увеличивается содержание гидрокарбонат иона, выпадает гидрокарбонат кальция и выделяется углекислота.

В настоящий момент обсуждается вопрос о балансе углекислоты на Земле, т.к. человечество выбрасывает большое количество углекислоты, сжигая ископаемое топливо, из-за чего выросла ее концентрация в 2 раза. В этом балансе выветривание связывает углекислоту, а в океане происходит обратное выделение углекислоты с образованием осадков. При этом океаны не являются поглотителями кислоты, хотя и осаждают карбонаты.

Историческая справка.

Есть загадка, связанная с кальцием: в раннем докембрии было чрезвычайно мало карбонатов. Только в конце протерозоя появляются мощные карбонатные толщи. Там наблюдается доломит, который осаждался из морской воды. Кальцит осаждался в малом количестве: морская вода немного пересыщена кальцитом, особенно в теплых тропических водах, но кальцит не выпадает, поскольку сульфат препятствует гомогенному зародышевому образованию кальцита в морской воде. Этим пользуются живые организмы, которые строят себе домики из кальцита. Для образования хомогенных карбонатов необходима высокая температура и высокие значения Ph. В конце протерозоя – начале кембрия появляется множество организмов, строящих скелеты из карбоната кальция, и наблюдается огромное количество карбонатов в осадочных толщах. Большая часть углекислоты заключена в карбонаты осадочных пород. Главная загадка – это избыток кальция в осадочных породах, пришедших в конце протерозоя.

Изотопия.

Кальций имеет 6 изотопов: ^{40}Ca (96,9%), ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca (самый тяжелый). Как и у магния фракционирование изотопов кальция в природе происходит очень слабо. Кальций практически не меняет координацию и валентность.

Фракционирование происходит весьма незначительно и в основном связано с живыми организмами.

Биологическая роль.

Кальций – важный элемент для жизни, катион всех жидкостей в организме, он также используется в строении скелетов. Любые препараты с кальцием – обычные медицинские формы для других компонентов. Проблема с балансом кальция в организме связана со степенью его усвояемости (подобно железу). Проблему с балансом кальция в организме можно увидеть по изотопному составу кальция, который организмом выделяется.

Источники и добыча.

Кальций в основном добывается в виде материалов, которые используются в строительстве (цемент). Цемент – синтетические силикаты и алюмосиликаты и получается при обжиге мергеля. Получение металлического кальция – процесс, связанный не с рудой, а главное здесь получить металлический кальций электролизом. Металлический кальций используется для восстановления других металлов из оксидов.

Доломитизация – важный процесс: сгущающаяся морская вода содержит в себе все элементы, в том числе магний, но минералы магния отлагаются на очень поздних стадиях сгущения и остаются остаточные рассолы, содержащие большое количество магния. Эти рассолы взаимодействуют с карбонатами кальция, возникают доломиты. Рассолы, проникшие в глубины Земли, встречают на своем пути много органического вещества, что приводит к сульфат редукции – выделяется сероводород. Эта реакция происходит за счет тепла земли и микроорганизмов. Магний обменивается с карбонатом кальция – возникает доломит, остаточные рассолы обогащаются кальцием. Эти рассолы самые высококонцентрированные (выше 50%). Во многих регионах, где сверху был эвапоритовый бассейн, можно найти горизонты с хлоридно-кальциевыми рассолами.

Лекция № 3. Геохимия элементов второй группы. Геохимия галогенов.

3.1. Геохимия стронция

Распространенность.

Стронций накапливается в остаточном расплаве. Отношение стронция к кальцию при дифференциации магния возрастает. И если кальций относительно мантии практически не концентрируется в земной коре, то стронций накапливается в верхней части коры за счет такого разделения. Стронций немного хуже входит в структуру магматических минералов.

Поведение в процессе выветривания.

В процессе выветривания стронций так же, как и кальций, легко вымывается из горных пород при гидролизе, и лучше мигрирует в воде чем кальций. В морской воде после кальция следующий катион – довольно существенной концентрации. Так происходит, потому что при низких температурах стронций уже не так изоморфен с кальцием. Здесь все зависит от кристаллической решетки тех минералов, которые образуются. Стронция чуть больше, он плохо входит в кальцит, но хорошо в арагонит – метастабильную высокопарную и высокотемпературную модификацию CaCO_3 . Довольно часто арагонит образуется биогенным путем (многие кораллы и раковины моллюсков сделаны из арагонита, некоторые простейшие в океане строят себе арагонитовые панцири). В арагонит стронций входит намного лучше, чем в кальцит и то же самое в паре гипс-ангидрит. Гипс довольно хорошо захватывает стронций, у ангидрита же более жесткая структура. Это приводит к разделению кальция и стронция в осадочном процессе. *Пример:* кристаллы целестина, конкреции в осадочных породах. Отдельно образование сульфата стронция и сульфата кальция объясняется тем, что когда из морской воды при ее сгущении в эвапоритовом процессе осаждается гипс, то гипс увлекает за собой стронций, а потом происходит дегидратация гипса, он превращается в ангидрит, выделяется кристаллизационная вода и стронций уже хуже входит в кристаллическую решетку ангидрита, оказывается растворен в этой кристаллизационной воде и может переотлагаться, образуя собственную фазу.

Минералы.

Известно довольно много минералов стронция: карбонаты, сульфаты. Это разделение как правило происходит при низких температурах и в карбонатной, и в сульфатной системе.

Стронций тоже назван по минералу стронцианиту, обнаруженному в Англии.

Стронций концентрируется в дифференциатах магматических пород, его много в щелочных породах: минерал лампрофиллит, фосфаты, бораты – примерно 20 минералов, что довольно много.

Изотопия.

У стронция в природе 4 изотопа: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,87%), ^{87}Sr (7,02%), ^{88}Sr (82,56%). У одного из этих изотопов есть предшественник: $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$ (β^- распад). Период

полураспада 62 миллиарда лет. Для системы достаточно важным оказывается то, что рубидий и стронций по своим геохимическим особенностям оказываются двумя совершенно разными элементами.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе стронций является постоянным спутником кальция. Изоморфизм между кальцием и стронцием при высоких температурах оказывается весьма значимым для стронция, коэффициент распределения между расплавом и плагиоклазом в пользу плагиоклаза составляет 1,1 – 1,2. Стронций входит в плагиоклаз. Магматический апатит содержит много стронция и этим отличается от апатитов осадочного происхождения.

Рубидий – крупно-ионный элемент. В магматическом процессе он следует за калием: накапливается в минералах калия и вместе с ним накапливается в остаточных расплавах. Элемент некогерентный, несовместимый с основными мантийными минералами. Только когда появляется калиево-полевой шпат или слюды, то рубидий следует за калием в эти минералы. Стронций следует за кальцием, но он немного более некогерентный, чем кальций. В этом случае происходит разделение рубидия и стронция в магматическом процессе. При выплавлении из мантии в базальтовых расплавах соотношение рубидия и стронция меняется (увеличивается). На Земле происходит разделение изотопов стронция в зависимости от того, где, в каком резервуаре и как долго находилось вещество. Для Земли в целом можем установить некоторую начальную точку: 4,55 – образование Земли (Земля выделилась из планетарного вещества, образовав планету, с определенным соотношением рубидия и стронция). Отношения рубидия и стронция на земле меньше всего солнечного вещества, потому что рубидий – летучий элемент, и в ходе преобразований метеоритного вещества заметная доля рубидия испарилась. Стронций не летучий, в Земле его осталось такое же количество, какое было в метеоритном веществе: $\left(\frac{Rb}{Sr}\right)_{солнца CI} > \left(\frac{Rb}{Sr}\right)_{Земля}$. Не только Земля, но и все каменные планеты потеряли рубидий, и в хондритах видим такую же закономерность.

Можем найти начальное отношение (рис. 3.1.) как пересечение двух кривых эволюции изотопного состава стронция:

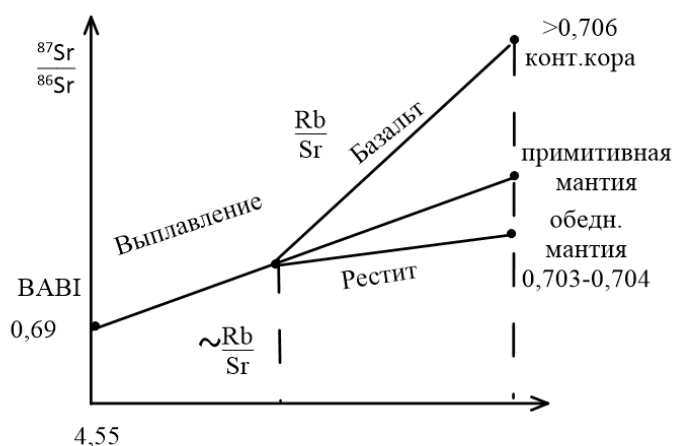


Рис. 3.1. Эволюция изотопного состава стронция

$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)$ - соотношение радиогенного ^{87}Sr и ^{86}Sr нерадиогенного изотопов стронция.

Пусть Земля представляет собой однородный резервуар, тогда происходит эволюция изотопного состава стронция, и мы получаем отношение, включающее в себя радиогенную добавку. Угол наклона пропорционален $\left(\frac{Rb}{Sr}\right)$: чем больше рубидия, тем сильнее радиогенная прибавка. Но мантия Земли ведет себя иначе, в ней непрерывно идут процессы выплавления.

Точка – выплавление базальтов из мантии. В базальтах рубидий-стронциевое отношение будет выше. Из точки выплавления получим два тренда с большим отношением $\left(\frac{Rb}{Sr}\right)$ (базальт) и маленьким отношением $\left(\frac{Rb}{Sr}\right)$ (рестит).

Таким образом, получаем два принципиально важных резервуара: примитивную мантию и земную кору, которая обогащена рубидием. Изотопы стронция позволяют нам понять источник магматических расплавов. Если низкие отношения, то это обедненная мантия, а если высокие отношения – то выплавки произошли из пород богатых рубидием, где за время истории Земли произошло выплавление.

Изотопия.

Стронций имеет еще несколько радиоактивных изотопов. Один из самых неприятных – радиогенный изотоп ^{90}Sr с периодом полураспада 28 лет. Он получается, как осколки/отделения $^{235}\text{U} \rightarrow ^{90}\text{Sr} + \text{Ba}$ и чрезвычайно опасен. До сих пор не найдено хороших способов захоронения: радиоактивные отходы хранятся на атомных станциях при постоянном охлаждении.

Источники и применение.

Стронций не очень нужен промышленности, используется в основном для окрашивания пламени в красный цвет (например, салюты). Месторождения стронция – осадочные месторождения целестина.

Биологическая роль.

Стронций – токсичный и вредный для организма элемент, характерный для таблицы Менделеева: с увеличением периода токсичность возрастает. По стронцию жестко нормируется питьевая вода. Если в разрезе есть гипсы и ангидриты, то вода может содержать достаточно много стронция, а карбонаты больших концентраций стронция не создают. Стронций в организме замещает кальций, начинаются проблемы с костями и т.д.

3.2. Геохимия бария

Распространенность.

Барий – некогерентный элемент, он очень сильно накапливается в Земной коре в отличие от остальных элементов (кларк в Земной коре – 500 г/т). В магматическом процессе не очень много минералов бария. В осадочном процессе барий представляет главный минерал – барит. Если рассматривать сульфаты в ряду от магния до бария: сульфат магния хорошо растворимый, сульфат кальция довольно хорошо растворимый – гипс/ангидрит, а вот барит имеет чрезвычайно низкое произведение растворимости. Поэтому накопление бария контролируется сульфатом (сульфата много и растворимость барита контролирует поведение бария). В этом случае барий подвижен в природных водах, только если там нет сульфата. В природных водах исчезает сульфат в анаэробной обстановке, где включаются сульфат-редуцирующие бактерии, которые окисляют органику и при помощи сульфата, выделяют сероводород. Эти воды сопутствуют нефтяным месторождениям (много органического вещества).

Поведение в магматическом процессе.

Барий – это типичный литофильный элемент, у которого нет заметного изоморфизма с кальцием (слишком сильно отличаются ионные радиусы). В магматическом процессе барий оказывается некогерентным, накапливаясь в остаточном расплаве. На поздних стадиях проявляется его изоморфизм с калием (асимметричный изоморфизм - кристаллическая структура допускает в себя ион с большим зарядом). Барий входит в КПШ, но калий не входит в барит – это асимметричный изоморфизм. В этом случае у бария появляется возможность образования ряда минералов.

Изотопия.

У бария множество изотопов, но он слишком тяжелый для того, чтобы происходило фракционирование изотопов. 130-изотоп самый легкий, 138-изотоп самый тяжелый и распространенный. Радиогенная добавка настолько мала, что ее невозможно использовать в геологии для каких-то целей.

Источники и применение.

Кроме этого, у бария образуется еще некоторое количество минералов (нет хорошего изоморфизма): цельзиан, авитерит и др. Порошок барита используется как утяжелитель для буровых растворов, чтобы пластовое давление не выкинуло их. Барит добывается в большом количестве для буровиков. Остальное применение бария не велико: барий окрашивает пламя в зеленый цвет.

Биологическая роль.

Барий – чрезвычайно токсичный элемент, но его токсичность снижена биодоступностью. Барий встает на место кальция в клетках – это проявление токсического эффекта. Однако суспензия барита используется в медицинской практике, т.к. барий хорошо поглощает рентгеновское излучение – иногда его используют для увеличения контрастности. Барий плохо выводится из организма.

3.3. Геохимия радия.

Радий образуется в результате цепочки распадов в ряду:

^{238}U – период полураспада 4,51 млрд. лет.

^{234}Th – период полураспада 34,1 суток.

^{234}Th – период полураспада 1,18 минут.

^{234}U – период полураспада $2,48 \cdot 10^5$ лет.

^{230}Th – период полураспада $8 \cdot 10^4$ лет.

^{226}Ra – период полураспада 1622 года.

^{222}Rn – период полураспада 3,8 суток.

$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$

Сначала образование урановой руды сопровождалось только ураном, затем начинались радиоактивные распады, концентрации дочерних изотопов возрастали, но позже они тоже распались. В результате через некоторое время установилось вековое равновесие, когда соотношение всех изотопов остается постоянным во времени (сколько образовалось, столько и распалось). Этот процесс занимает примерно 300 000 лет, после чего равновесие приводит к постоянству концентрации радия. Радий так и выделили – растворили урановую руду, осадили сульфатом – выпал сульфат радия, и получился новый элемент, который вместе с собой увлек половину радиоактивности всей руды. Была предложена единица измерения радиоактивности, которая равнялась радиоактивности одного грамма радия ($3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду). Использовать эту единицу довольно сложно в обычной технике.

Радий подвижен в воде и может выщелачиваться из урановых руд, особенно если нет сульфата. Если сульфат отсутствует, радий покидает руду. Там, где происходит смешение вод с сульфат содержащими водами, будет осаждаться радиобарит – барит, в котором радия чрезвычайно мало, но он радиоактивен.

Вековое равновесие $\frac{^{226}\text{Ra}}{^{238}\text{U}} = 3 \cdot 10^{-7}$. В толщине земной коры мы найдем 10^7 тонн радия. В океане радия 10^{-14} г/литр. Это очень маленькая доля от равновесной с ураном. Морская вода содержит много сульфата, и радий плохо мигрирует в ней.

Заключение по геохимии второй группы.

Таким образом, были рассмотрены элементы, которые проявляют наиболее металлические свойства, высокую электроотрицательность.

3.4. Геохимия галогенов (17-й группы)

В группу галогенов входят: фтор, хлор, бром, йод.

Химические свойства элементов.

Химические элементы стремятся превратить свою внешнюю оболочку в оболочку инертного газа. Если металлы первой и второй группы отдают электроны S-орбитали, то у галогенов 7 электронов и им нужно взять еще один и они придут к идеальному состоянию. Главная валентность: -1. В природе существуют и другие валентности. У фтора – единственная валентность. Хлор может образовывать хлораты: известно несколько минералов хлоратов (валентность +5). Йод еще сильнее окисляется, известно 7 минералов.

Различие элементов довольно очевидно. Главное то, что они образуют летучие соединения: хлористый водород, фтористый водород – типичные компоненты магматических газов. Разница между ними заключается в том, что фторид ион оказывается геометрическим аналогом OH^- – иона.

Таблица 3.1. Ионные радиусы (валентность -1).

	r, Å
F	1,33
Cl	1,78
Br	1,96
I	2,20

Изоморфизм возможен между хлором и бромом. Фтор оказывается близок к OH^- (ионный радиус 1,4 Å), замещает гидроксидную группу в силикатных минералах. Фтор оказывается не вполне летучим компонентом и гораздо хуже замещает гидроксидную группу.

Хлор накапливается в морской воде – это главный резервуар хлора на планете. Хлор относится к избыточно летучим компонентам – компоненты, которые содержатся во внешних оболочках земли (атмосфера, гидросфера) в большем количестве, чем выносятся в составе магматических пород.

Распространенность.

Хлора мало в магматических породах, но много в магматических газах. Дегазация Земли приводит к тому, что хлор выносится во внешней оболочке. Но не в виде горных пород, а в виде газовой фазы. Поэтому хлора мы видим гораздо больше в океане, чем вообще могло бы быть в составе всех магматических пород за всю историю земли. Бром и йод тоже избыточно летучие компоненты. Бром является аналогом хлора из соотношения ионных радиусов, он способен замещать хлор в его минералах. Йод – это тоже геохимический аналог хлора, но он хуже входит в минералы хлориды. Уникальная особенность йода – идеальное атомарное рассеяние (он рассеивается в виде неструктурных примесей).

3.5. Геохимия фтора.

История названия.

Фтор имеет такое название, потому что разъедает стекло. Это один из немногих элементов, которые могут вытеснять кислород из силикатов. Растворение силикатов производится при помощи водного раствора HF.

Фтор называется в честь минерала флюорита (с английского). Флюорит использовался в качестве флюса, потом было обнаружено его свечение под воздействием тепла – получилось понятие флюоресценция (от люминесценция). Русское название происходит из немецких традиций «разъедающий».

Минералы.

Фтор входит в состав большинства магматических минералов, накапливается при эволюции магматического расплава. Максимум содержания фтора – в кислых и щелочных породах, где возникают сильно обогащенные фтором разновидности: литий-фтористые граниты. Нефелиновые сиениты тоже содержат много фтора.

При дегазации фтор входит в состав магматических газов: HF, SiF₄, BF₃ (компоненты магматических газов). Растворяясь в воде он дает гидротермальные растворы, где фтор образует комплексные соединения с рядом важных элементов: BF₄⁻, Si(OH)₂F₂⁰, Si(OH)₃F⁰.

Изотопия.

У фтора один изотоп (19-й), его в ходе нуклеосинтеза получилось мало, т. к. существует немного процессов, приводящих к образованию такой массы. Известно более 100 минералов фтора: флюорит, криолит и апатит, хотя он и не вполне минерал фтора, но большинство апатитов на земле – это фтор-apatиты.

Источники и применение.

Контроль фтора в гидротермальных растворах происходит за счет образования минерала флюорита. Фтор в основном добывается для нужд промышленности в виде крупнотоннажного производства флюорита. Большая часть флюорита идет на флюс. Есть еще один минерал, из которого получается плавиковая кислота – апатит. При переработке апатита его вскрывают серной кислотой получают растворимые фосфаты. Все заводы по переработке апатита производят одновременно и плавиковую кислоту, как вторичный продукт.

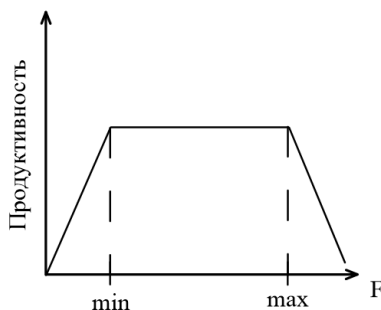


Рис. 3.2. Продуктивность фтора

Биологическая роль.

Если воды содержат слишком мало фтора, то начинается разрушение зубов, возникают проблемы с костями. Если фтора будет слишком много, то зубы тоже будут разрушаться – фтор оказывается токсичным элементом и начинает вести себя как хлор. Чтобы фтор был нетоксичным, он должен находиться в интервале между минимальным и максимальным допустимыми значениями. Также фтор добавляют в зубную пасту, чтобы зубы меньше разрушались.

Фтор очень хорошо сорбируется глинами и не накапливается в морской воде (для сравнения, содержание хлора 1,9%). Из глины фтор может десорбироваться, и тогда мы получаем природные воды с высокими содержаниями фторида. В осадочном процессе могут выпадать фториды кальция.

3.6. Геохимия хлора.

Хлор (атомная масса 35,5). У хлора два изотопа: ^{35}Cl (75,53%), ^{37}Cl (24,47%). Есть еще космогенный ^{36}Cl , который образуется за счет галактического излучения. Период полураспада: $3,08 \cdot 10^7$ лет. Он образуется за счет тех ядерных реакций в атмосфере, которые провоцируются попадаем в атмосферу галактических протонов.

Минералы.

Минералы хлора преимущественно связаны с упариванием морской воды (галогенез): соли, галит, сильвин, карналлит. Хлор – это избыточно летучий компонент. Хлор в большом количестве выносится вулканами, образуя свои хлориды, как правило летучие хлориды переходных металлов (меди). Так образуется минерал атаконит $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ – основной хлорид меди.

При выветривании хлор не сорбируется и легко выносится в океан. Время пребывания очень большое. Выведение хлора из океана происходит за счет обратного процесса образования эвапоритов – галогенеза (сгущение морской воды в закрытых водоемах) – главный источник хлоридов.

Биологическая роль.

Хлор – биофильный элемент. Состав электролитов крови напоминает о морской воде, поэтому хлор нам нужен для функционирования организма.

Галогенные отложения полностью закрывают всю потребность в хлоре.

3.7. Геохимия брома.

Бром является аналогом хрома.

Бром может себя проявить в процессе выветривания полиметаллических руд — это главное минералообразование брома. В целом, у брома не очень много минералов.

В морской воде брома довольно много (70% во внешних оболочках земли находится в морской воде), в гранитах 100 ppm. Соотношения хлора и брома: в гранитах около 100, а в океане 289. В океане бром находится в меньшем количестве, чем хлор. Бром тоже избыточно летучий. Важнейший процесс – галогенез, где хлор и бром ведут себя своеобразно, т.к. бром допускается в структуру хлоридов.

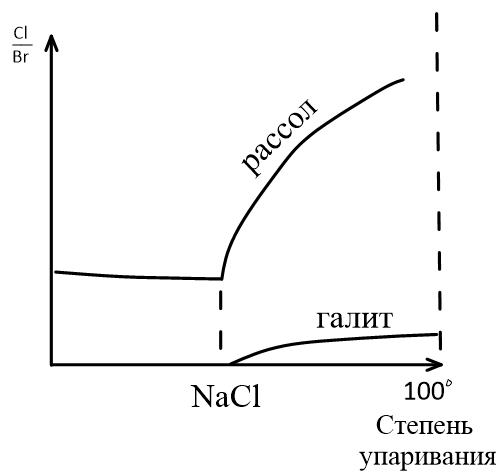


Рис. 3.3. Изменение бром-хлорного отношения по степени упаривания

В процессе упаривания начинает выпадать галит. NaCl в кристаллическую структуру брома входит не очень хорошо. В галите бром-хлор отношение меньше. При разработке соляных месторождений самая большая опасность – вода, которая может растворить соли.

Отличить рассол выщелачивания и рассол остаточный можно по отношению хлор-бром: $\frac{Cl}{Br} < 300$, остаточные рассолы – не опасны для разработок. Если $\frac{Cl}{Br} > 300$, то это рассолы выщелачивания.

Лекция № 4. Геохимия галогенов. Геохимия 16 группы.

4.1. Геохимия йода

Йод – самый малораспространенный в природе галоген (0,8 ppm в земной коре). Но в почвах 40-100 ppm. Это показывает связь йода и органического вещества. Гумус чрезвычайно сорбирует йод. Это главное концентрирование йода в природе.

Главный резервуар йода – морская вода. В морской воде йод следует за хромом и бромом. Главная особенность йода – летучесть. Из всех галогенов йод легче всех окисляется до элементарного состояния (из иодида окисляется в элементарный йод), и переносится в газовой фазе. Но все галогены летучи, только остальные не так сильно окисляются (в редких случаях можно увидеть в газовой фазе элементарный хлор). Находясь на берегу моря, вы чувствуете запах йода, т.к. он концентрируется в морских водорослях, а процесс гниения водорослей приводит к тому, что йод оказывается в газовой фазе.

Йод переносится из океана на сушу не только в виде аэрозоля, но еще и в газовой фазе. По сравнению с другими галогенами он мигрирует несколько больше – вымывается с атмосферными осадками и сорбируется почвами. Из почв особенно далеко от моря йод вымывается, это приводит к недостатку йода.

Минералы.

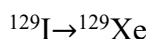
Среди минералов известно около 15. Главным образом это иодида ртуты, меди, которые встречаются в зоне гипергинеза, за счет того, что растворимость иодида малая в ряду галогенидов. Вода промывает все галогениды и остается йод. В некоторых случаях возникает аномальное обогащение йодом некоторых колчеданных месторождений (происхождение аномальных концентраций не понятно).

Йод плохо входит в кристаллическую структуру минералов. Вернадский предложил понятие: идеальное атомное рассеяние для него (он рассеивается в виде атомов, не входя в структуры минералов).

Связь йода и органического вещества чрезвычайно важна. Везде, где есть органическое вещество (донные отложения и связанные с ними воды) – могут содержаться высокие концентрации йода. Потом происходит преобразование, метаморфизация органического вещества – возникает кероген, который содержит меньше функциональных групп, способных связывать йод и йод выделяется в виде иодида. Это второй промышленный источник йода.

Изотопия.

Йод важен для жизни: возникает проблема, связанная с тем, что человечество научилось делать радиоактивные изотопы йода. Сам йод моноизотопный элемент. Он состоит в природе из одного стабильного изотопа ^{127}I . При нуклеосинтезе возникали радиоактивные изотопы йода. Из них самый долгоживущий – ^{129}I с периодом полураспада $1,57 \cdot 10^7$ лет.



Из йода получается ксенон. Этот изотоп относится к вымершим изотопам. Он образовался при нуклеосинтезе в нашей солнечной системе. Но к настоящему времени полностью распался. Там, где он распался, успев отфракционировать от ксенона (инертного газа), то выделившийся потом ксенон даст нам радиогенную прибавку,

которые мы увидим (в атмосфере земли). Это означает, что нынешняя атмосфера Земли образовалась очень давно (когда был «жив» ^{129}I). Эта атмосфера не является первичной, она не была захвачена при аккреции земли. Она образовалась в результате дегазации. Мы видим аномалию ксенона, которая могла образоваться только тогда. Это важный диагностический фактор для генезиса атмосферы.

Есть еще изотоп ^{131}I с периодом полураспада 8 суток. Это радиойод, который распадается на ^{131}Xe (который достаточно радиоактивный). Когда случилась чернобыльская авария, то этот йод проявил все свои худшие качества: оказался летучим, поэтому при разрушении реактора сразу испарился в атмосферу; оказался биофильным элементом, очень легко накопился в организмах тех, кого он поразил. За это время он успел нанести существенный урон (людям и с/х). Важный элемент – один из самых поражающих элементов при аварии на АЭС. Образуется как осколок деления урана.

Биологическая роль.

Йод – биофильный элемент, он чрезвычайно нужен для жизни. В организме йод концентрируется, главным образом, в щитовидной железе и участвует в формировании гормонов роста. При недостатке йода возникает гипертрофия щитовидной железы. Такие случаи происходят там, где в почвах есть недостаток йода. Мы живем на такой территории (наши гумидные почвы имеют недостаток йода). Это можно скомпенсировать, используя иодат калия. Иодат калия компенсирует недостаток, который мы бы получали если бы мы питались теми продуктами, которые выращены на земле. Такая проблема возникает в том случае, когда хозяйство примитивное. Сейчас эта проблема не имеет такой остроты, как это было в 19 веке. Сейчас процесс глобализации, мы получаем много морепродуктов для пищи, которые содержат много йода.

4.2. Геохимия 16 группы (Халькогены)

Халькогены: сера, селен, теллур. Являются халькофильными элементами. Со своими особенностями. Поведение элементов в этих группах определяет поведение всех малораспространенных элементов, которые будем рассматривать потом.

Распространенность.

Распространенность элементов: на Солнце сера идет сразу после кислорода, т.е. очень распространенный элемент на Солнце (больше, чем железа или магния). В углистых хондритах серы меньше.

Распространённость этих элементов чрезвычайно разная. Распространенность показывается в г/т (ppm).

Таблица 4.1. Распространенность элементов

	CI хондриты	Мантия PM	Континентальная кора (верхняя часть) VCC
S	6,3%	250 ppm	953 ppm
Se	18,6 ppm (г/т)	0,075 ppm	0,075 ppm
Te	2,3 ppm (г/т)	0,012 ppm	0,005 ppm

Сера летучий компонент, поэтому хондриты потеряли некоторое количество серы. Некоторое количество элементов было потеряно при аккреции Земли.

Халькофильные элементы, которые существенно обогащают металлическую фазу, ушли в ядро.

Относительно мантии сера обогащает кору, а селен и теллур нет. У серы есть четырехвалентные оксиды – газ, а у селена и теллура – твердые вещества, гораздо менее летучие. Поэтому сера ведет себя в этом разделении ближе к летучим компонентам.

Таким образом, халькогены – халькофильные элементы, Земля ими обеднена. Земная кора ими не обогащена, за исключением серы.

Химические свойства.

Таблица 4.2. Ионные радиусы (электроотрицательность -2).

	r, Å
S	1,74
Se	1,91
Te	2,11

Можно сделать вывод, что изоморфизм следует ожидать от серы и селена. Для этой группы характерна чрезвычайно большая изменчивость валентных состояний. Сера образует валентные состояния:

Таблица 4.3. Валентные состояния серы

-2	-1	0	+4	+6
H_2S S^{2-}	S_2^{2-}	S	SO_2 SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Se^{2-}		Se	SeO_3^{2-}	
Te^{2-}		Te	TeO_3^{2-}	TeO_4^{2-}

Кроме того, есть еще промежуточные валентные состояния, похожие на сульфиды, когда сера и кислород замещают друг друга.

До 6-валентного состояния селен не окисляется. Селен легче восстанавливается, чем сера и труднее окисляется, чем сера до 6 – валентного состояния.

Эти состояния реализуются в природе и сера – лидер среди халькогенов по распространённости.

4.3. Геохимия серы.

Распространенность.

Серы в космическом веществе очень много и ее хватает, чтобы взаимодействовать со всеми халькофильными элементами и частью железа, которое входит во все группы. На Земле серы гораздо меньше (в мантии меньше, чем в метеоритах). Т.к. существенная часть серы ушла в ядро. Парадокс: если рассмотреть коэффициенты распределения металл – силикатный расплав, то при низких давлениях (для сидорофильных элементов: платина, никель и др.) они составят 10^5 в пользу металлической фазы. Соответственно, в этом случае большая часть этих элементов ушла в металлическую фазу. В мантии Земли этих элементов в 10 раз больше (коэффициент распределения 10^3). Вопрос: почему мантия более богата сидорофильными элементами, чем следует по экспериментальным данным (при низких давлениях) (увеличение давления приводит к уменьшению

коэффициента). Верхняя часть мантии никогда не была в равновесии с металлическим железом. Металлическое железо выделялось в ядро из нижней мантии.

Выделение ядра происходило за счет выделения сульфидной жидкости (коэффициент распределения порядка 10^3). Это количество и было вынесено в ядро, поэтому мантия осталась с приличным содержанием платины, и мы знаем об этом элементе.

Изотопия.

Важно для геохимии серы рассматривать изотопию серы.

У серы 4 изотопа: ^{32}S (95,04%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,2%), ^{36}S (0,01%). Самое важнейшее – фракционирование, которое связано с тем, что изотопы различаются по массе, и возникают равновесные и кинетические эффекты фракционирования.

$$\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}} = 22,2 \pm 0,03$$

0,03 – природная вариабельность, все различие изотопных составов на земле.

Другие выражения изотопного состава:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{\left(\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}\right)_{\text{обр}}}{\left(\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}}\right)_{\text{ст}}} - 1 \right] \cdot 1000\text{‰}$$

Оказалось, что метеоритный стандарт, который был недалеко от каньона Дьявола, с точностью показывает изотопный состав мантийной серы, что говорит о том, что при образовании планет сера не фракционировала (в метеоритах и на земле сера имеет один и тот же изотопный состав).

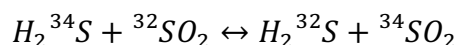
Равновесное фракционирование между разными изотопами серы (рис. 4.1). Общее правило: чем выше степень окисления, тем больше изотопа ^{34}S :



Рис. 4.1. Изотопы серы

Когда мы видим фумарольные газы, в этих газах есть сероводород SO_2 , эти газы находятся в состоянии равновесия в том числе и изотопного.

Обменная реакция:



Соотношение – коэффициент фракционирования, который представляет собой:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{SO}_2}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{H}_2\text{S}}}$$

Коэффициент изотопного фракционирования зависит от температуры: тем выше температура, тем он ниже.

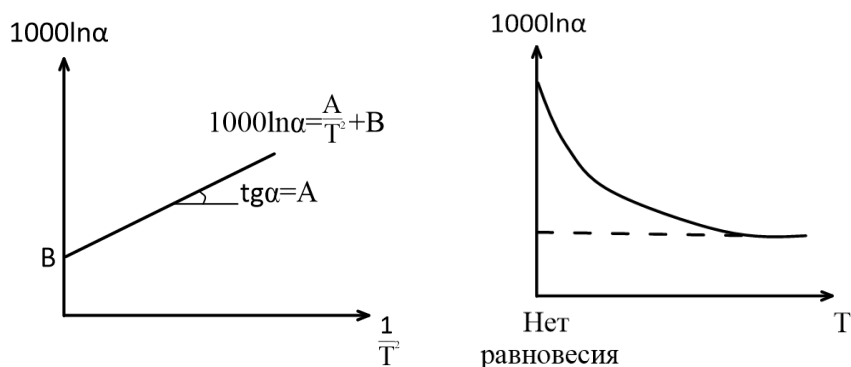


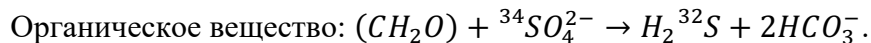
Рис. 4.2. Зависимость коэффициента изотопного фракционирования от температуры

B – свободный член.

При высоких температурах коэффициент фракционирования становится ничтожно малым. При низких температурах тоже есть проблема: нет изотопного равновесия. Главным образом, это гидротермальные процессы – образование сульфидных минералов. Сера фракционирует между сульфидными минералами. Если есть два сульфидных минерала (галенит, сфалерит) и они образовались в равновесии, то определив изотопный состав, можно определить температуру образования. Для основных сульфидных минералов такие эксперименты по определению коэффициентов распределения – сделаны.

В магматических системах при высоких температурах коэффициенты фракционирования становятся очень маленькими и недостаточными для того, чтобы по ним определять температуру.

Кинетический эффект базируется на том, что есть важные метастабильные состояния. У серы при температурах меньше 300 градусов равновесие между сероводородом и сульфатом тоже кинетически затруднено. Морская вода не находится в равновесии с органическим веществом. Это реализуется микроорганизмами только в анаэробной среде. Когда есть кислород – происходят процессы окисления кислорода, а если кислорода нет, то сульфат оказывается окислителем, который превращает органическое вещество в стабильное состояние.



Просто так сульфат не взаимодействует с органическим веществом. Но в анаэробной среде сульфат-редуцирующие бактерии могут реализовать этот путь, что и происходит повсеместно в мировом океане. В донных отложениях происходит образование сероводорода. Он связывается с тем железом, который есть в осадках, получается: гидротроиллит, троиллит и пирит. При этом происходит очень сильный

изотопный сдвиг. Разорвать связь в сульфат-ионе между кислородом и серой – не просто. Потому микроорганизмы используют все возможности, для того чтобы получить энергетический бонус. Легкий изотоп двигается чуть-чуть быстрее при той же температуре, что тяжелый. Сероводород оказывается обогащен ^{32}S , а сульфат морской воды оказывается обогащен ^{34}S . Эффект этот довольно большой и усиливается, т.к. сероводород может уходить из системы и связываться с сульфидами железа. Происходит разделение изотопов.



Рис. 4.3. Наличие резервуаров на Земле

Мантия Земли близка к 0. Мантийная сера близка к 0. В морской воде сульфат морской воды сильно обогащен тяжелым изотопом серы. Легкий изотоп серы связался в сульфид железа. Легкие изотопы серы найдем в осадочных породах. Они имеют довольно широкий спектр составов. Все зависит от условий, при которых происходит сульфат редукция. Она происходит и в толще воды, на земле в настоящее время не много таких бассейнов. *Пример:* Черное море. Основная часть объема черного моря представляет собой сероводородное заражение. В другие времена такие бассейны были в большом количестве. Соответственно все видно в тех отложения, которые образовались на дне водоемов.

Месторождения.

Гидротермальные месторождения серы будут иметь различный состав. Если сравним изотопный состав серы колчеданных месторождений, то увидим, что там есть сульфаты, которые изотопно легкие. Сульфиды близки к 0, а сульфат бария оказывается обогащен тяжелым изотопом (сульфат имеет морское происхождение). Два резервуара позволяют (рис.4.4.):

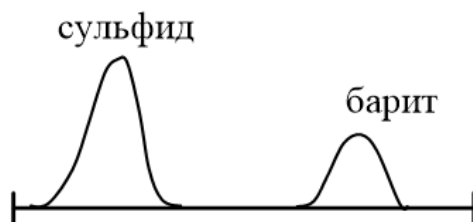


Рис. 4.4. Сравнение двух резервуаров

Для источников серы для рудных месторождений характерны эффекты, связанные с фракционированием между сульфидами.

Таким образом, важная задача, решаемая с помощью изотопного состава серы – поиск источника вещества. Три основных резервуара: мантия, морская вода и осадки дают нам три источника серы на Земле.

Поведение в магматическом процессе.

Сера в магматическом процессе ведет себя двояко. С одной стороны, сера летучий элемент. Газы на вулканах выбрасывают большое количество серы в виде сероводорода и сернистого газа. Чем глубже происходит дегазация, тем больше сероводорода; чем ближе к поверхности, тем больше сернистого газа. Это еще зависит от температуры и давления: чем выше температура, тем больше сернистого газа. Это показывает летучесть серы. Не вся сера улетает часть остается растворенной в магматическом расплаве. Сера в магматическом процессе ведет как некогерентный элемент. При порционной кристаллизации магматического расплава сера накапливается до тех пор. Пока не произойдет насыщение по сульфидной жидкости (ликвация). Она может возникать поздно при кларковых значениях серы. Иногда сульфидная ликвация происходит рано, если добавить серу, то получаются большие объемы сульфидной жидкости, которая начнет фракционировать как магматический расплав.

Пример: Норильск (месторождения норильской группы). Огромные потоки, силлы базальтовые – отголоски мощного траппового вулканизма, который происходил в восточной Сибири на границе перми и триаса, среди них были огромные силлы, в которых базальтовый поток (неизвестно, есть или нет верхний контакт). Здесь образуются капли сульфидной жидкости. Более тяжелые оседают и образуют сульфидную залежь.

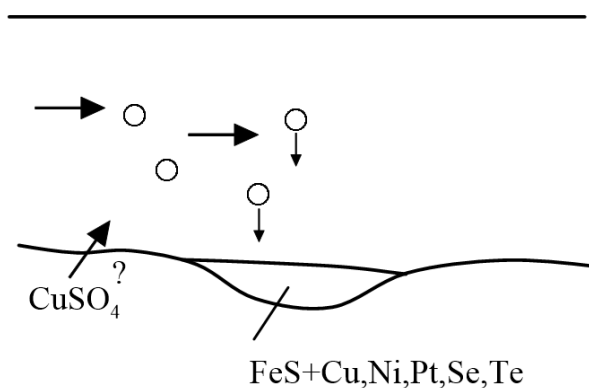


Рис. 4.5. Сульфидная залежь

Почему так рано образовалась сульфидная ликвация? Изотопный состав серы из магматических сульфидных минералов порядка $\delta^{34}\text{S} = 10 \div 20\%$. Это означает, что его источник не мантийный, а сульфаты морской воды. В разрезе есть эвапориты и базальты, прошедшие через ангидрит, но ангидрит не растворяется в силикатной жидкости. Его растворимость очень низкая. Остается загадкой, как туда попала сера из осадочных пород.

Есть разные способы объяснения: восстановление сульфата до сероводорода и т.д.

Есть идея о том, что ангидриты были затянуты в мантию в зоне субдукции. И в мантии образовались странные изотопы серы. Сульфидные месторождения магматической стадии – важный источник никеля и палладия. Дело в том, что сульфидные руды содержат больше палладия, чем платины. Сульфидная ликвация приводит к образованию месторождений.

Постмагматические и гидротермальных процессы.

Сера оказывается в составе флюида. В гидротермальных растворах сера присутствует в виде H_2S , HS^- , SO_4^{2-} . Сера управляет осаждением сульфидных минералов.

Формы переноса элементов в гидротермальных растворах. Для большинства полиметаллов – форма переноса – хлоридные комплексы. Устойчивость хлоридных комплексов позволяет в высокотемпературных растворах переносить эти элементы вместе с большим количеством серы. С понижением температуры устойчивость хлоридных комплексов падает, и они разрушаются, образуя сульфиды. Для золота важнейшим комплексом является гидросульфидный комплекс $Au(HS)_2^-$. Это определяет различие золота и других рудных элементов.

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании сульфидных руд происходит реакция окисления кислорода в воздух. Образуются сульфаты. Если рассмотрим пирит, взаимодействующим с кислородом: $FeS_2 + \frac{7}{2}H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$. Получается сульфат железа и серная кислота. Это определяет особенности выветривания.

Рассмотрим рудное тело (рис.4.6). Ниже грунтовых вод возникает зона вторичной цементации, где хорошо растворимые медь и золото переносятся в эту область и происходит переотложение (зона вторичного обогащения).

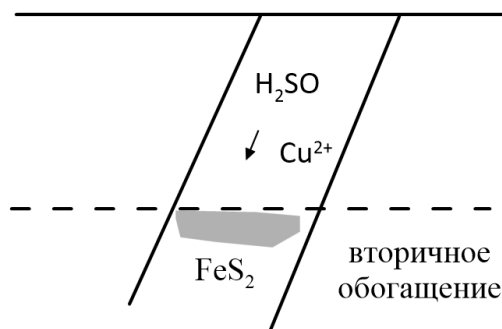


Рис. 4.6. Рудное тело

Сера является важнейшим агентом переноса компонентов.

Когда-то зоны вторичного обогащения были основным источником руды.

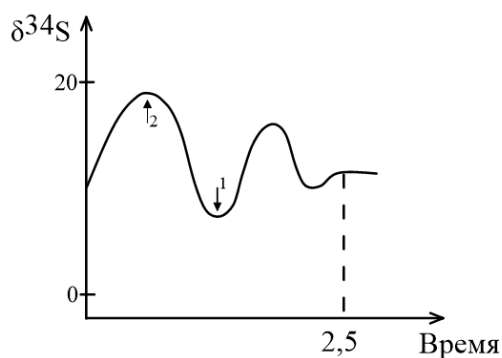
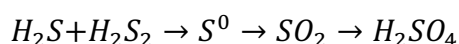


Рис. 4.7. Изменение изотопного состава серы морской воды.

Вариативность возникает, потому что зависит от того, что размывают реки. Если реки размывают магматические породы с нулевой серой, то будет (1). Если размывают осадочные породы, содержащие легкую серу (2). Кроме того, это будет зависеть от интенсивности сульфат редукции в мировом океане. Эти вариации связаны с циклами суперконтинентов. 2,5 млрд. лет назад вариативность заканчивается. Среди изотопов серы есть ^{33}S , который единственный нечетный изотоп. Главный процесс: возникновение фотоэффекта:



Масс – независимый изотопный эффект (фракционирование изотопов) – MIF. Его можно оценить количественно $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S}(\text{изм}) - \lambda\delta^{34}\text{S}$. Для серы $\lambda = 0,5$.

Таким образом, рубеж 2,5 млрд лет – событие, когда в атмосфере земли появился кислород.

Минералы. Биологическая роль.

У серы множество минералов: пирит, пиротин, сульфаты кальция. Существенная часть серы содержится в морской воде.

Сера – биофильный элемент, входит в состав белков.

SO_2 в атмосфере окисляется до серной кислоты и возникают т.н. кислотный дожди.

4.4. Геохимия селена.

Распространенность.

Селена в 10000 раз меньше серы. Существенная часть селена рассеивается в сульфидах. У селена есть некоторое количество минералов. Изоморфная смесимость на примере халькогенидов свинца.

Минералы.

Для селена характерен большой изоморфизм, есть поле несмесимости. Между сульфидом и теллуридом есть область несмесимости. Это приводит к тому, что теллур может давать собственные месторождения (минералы) в большей степени, чем селен. Образование минералов селена связано с тем, что селен и сера имеют разные потенциалы окислительно-восстановительные. Селен проще восстанавливается, меньше окисляется. При выветривании селен окисляется до 4-х валентного состояния. Селен оказывается подвижный в природных водах. В тех областях, где происходит выветривание

сульфидных руд: сера выносятся, а селен остается в почвах. Это вызывает проблемы: селен – биологически активный элемент. В больших концентрациях селен ядовит (замещает серу в белках).

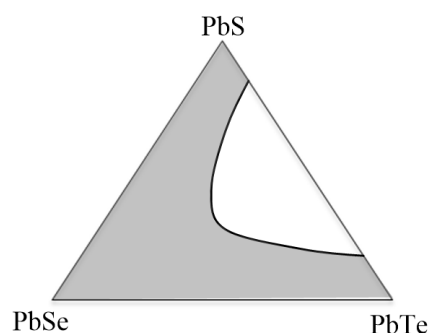


Рис. 4.8. Области несовместности

В эндогенном процессе селен – полный аналог серы, а в экзогенном нет.

4.5. Геохимия теллура.

Теллур в эндогенных процессах тоже аналог серы. Теллур и селен в процессе магматической истории сульфидной жидкости оказываются некогерентными и накапливаются в низкотемпературных расплавах. Сероводород – газ. В гидротермальном процессе встречаемся с дефицитом серы. Роль серы берет на себя теллур (он не летуч). В результате возникают продукты месторождений. В зонах окисления теллур может также окисляться и выделяться, образуя теллурит и теллулаты, и также оксид теллура.

Таким образом, для теллура основными чертами геохимии являются те процессы, где он отделяется от серы: эволюция жидкости ликвационных месторождений, кипящие гидротермальные системы и процессы выветривания.

Лекция 5. Геохимия 15 группы.

В группу входят: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Элементы весьма разные по своим свойствам. Металлические свойства возрастают. Азот – атомофильный и биофильный элемент. Земля потеряла большую часть азота. Группа нечетная.

У всех атомов есть пять валентных электронов.

Распространенность.

Таблица 5.1. Распространенность элементов.

	CI хондриты	Мантия PM	Континентальная кора VCC
N	3030 ppm		
P	1220 ppm	90 ppm	665 ppm
As	1,8 ppm	0,05 ppm	2 ppm
Sb	0,14 ppm	0,0055 ppm	0,31 ppm
Bi	0,11 ppm	0,0025 ppm	0,123 ppm

As, Sb, Bi – эти элементы можно найти в метеоритах, они халькофильные. Для фосфора и азота сульфиды не характерны. Фосфор в метеоритах можно найти в составе металлического сплава. Фосфор хорошо переходит в металл, где образует соединения Fe_3P (минерал штрейберзит). Фосфор – сидорофильный элемент. Азот в определенной степени входит в металлическую фазу. Им метеориты относительно солнечного вещества обеднены. 3030 ppm азота находится в металлической фазе. В метеоритах азот сидорофильный.

Мантия земли обеднена фосфором, потому что сидорофильный элемент и существенная часть земного фосфора находится в ядре. Вместе с сульфидами были сепарированы и мышьяк с сурьмой.

Верхняя часть континентальной коры обогащена всеми элементами.

Таким образом, характерно обеднение мантии, но обогащение коры.

5.1. Геохимия фосфора.

Фосфор – сидорофильный элемент и входит в металлическую часть метеоритов. При кристаллизации, когда железо никелевая фаза кристаллизовалась, фосфор накапливался в остаточном расплаве и мы видим, что наступает насыщение по штрейберзиту. Насыщение происходит при 2% фосфора в стали. При выплавлении железа фосфор является вредным. Он делает сталь хрупкой, поэтому от фосфора стараются избавиться. Для этого его стараются связать с кальцием: типичный минерал флюорит. Когда нет железной фазы, вся геохимия фосфора связана с апатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CO}_3)$. Апатит образуется во всех процессах: начиная от магматического до осадочного гидротермального и т.д. Очень устойчивый акцессорный минерал. Почти во всех породах большая часть фосфора, который мы определяем, находится в виде апатита.

Поведение в магматическом процессе.

Тем не менее, фосфор в магматических расплавах накапливается до образования апатита. Зависимость концентрации фосфора от содержания кремнезема:

Примерно в средних породах, особенно в щелочных, мы находим максимальное содержание фосфора (рис.5.1.).

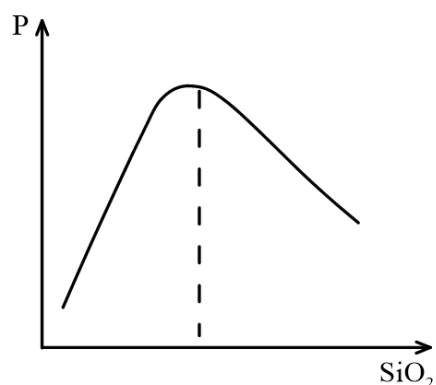


Рис. 5.1. Содержание фосфора

С этим связана особенность основных месторождений фосфора, связанных с дифференциацией щелочных интрузивов. В них возникает кристаллизация апатита и возникают апатит-нефелиновые руды (пр.: Хибинь). Между фосфатной и силикатной жидкостью есть большая область несмесимости. Рассмотрим диаграмму плавкости (рис. 5.2):

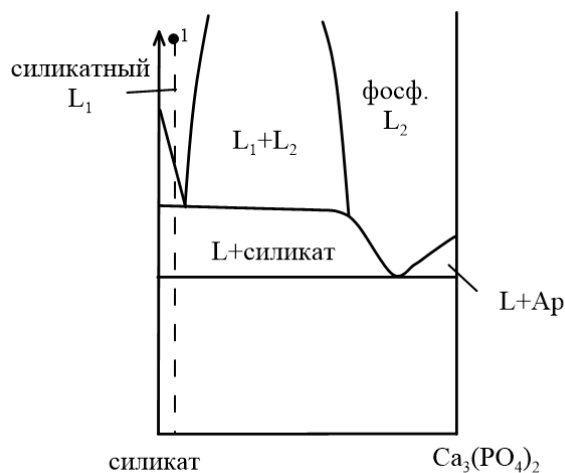


Рис. 5.2. Диаграмма плавкости

Температура плавления силикатных компонентов намного выше. Возникает область несмесимости. При более низких температурах возникает эвтектика.

Если рассмотреть общий состав всего Хибинского массива, то фосфора не больше, чем в нефелиновых сиенитах (точка 1). Нефелин-apatитовая катектика привела к образованию соответствующих нефелин-apatитовых руд.

Карбонатиты и нефелиновые сиениты – продукты выплавления мантии, но при очень низких степенях плавления. Если расплавить мантию на 15%, то получатся

толеитовые базальты, если на 5%, то получатся щелочные породы. Если еще меньше, то получатся карбонатитовые породы.

Главное на Земле для фосфора – фосфат ион PO_4^{3-} . По конфигурации не похож на SiO_4^{4-} . Между ними нет изоморфизма. Это определяет апатит. Фосфор чрезвычайно плохо входит в силикаты. Апатит – обычный аксессуарный минерал и он определяет жизнь на планете земля.

Когда имеем дело с расплавами поздних стадий дифференциации (граниты, пегматиты), фосфор начинается «дружить» с другой группой элементов и начинает образовывать многочисленные редкоземельные фосфаты (монацит, ксенотин и т.д.).

В гидротермальном процессе у фосфора особенностей поведения нет. При выветривании фосфат ион весьма подвижный. Накопление его в поверхностных водах лимитируется растворимостью апатита (она низкая). Концентрация фосфата тоже не может быть значительной.

Биологическая роль.

Основа энергетики нашего организма – АТФ (соединения аденина и рибозы, к которым присоединяются фосфат ионы). Организму нужно приносить энергию туда, где идет синтез рибонуклеиновых кислот и т.д. Присоединение фосфата, или замещение его водой – это энергетический процесс. Высвобождая фосфат, мы передаем энергию туда, где ее нужно реализовать.

В морской воде фосфор является лимитирующим жизнь элементом. В зоне фотосинтеза полностью поглощается организмами.

Рассмотрим содержание фосфора:

0 – весь фосфор поглощен фито- и зоопланктоном. Глубже количество фосфора начнет увеличиваться, затем он идет на пищу биодеструкторам. У дна резкое увеличение концентрации фосфора. Высвобождение фосфора происходит именно в илах.

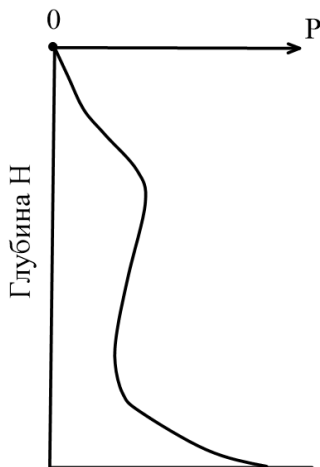


Рис. 5.3. концентрация фосфора с глубиной

Нужно, чтобы на дне лежал фосфат (например зуб акулы), который будет обрастать фосфоритом. Так же обломки фосфатных скелетов рыб – могут быть затравками для выращивания конкреций фосфоритов.

Большие придонные концентрации могут оказаться в верхних слоях морской воды (зонах апвеллинга). В этих зонах бешенное развитие водорослей. Они выделяют токсины.

В почвах растения добывают фосфор при помощи растворения апатита. Растворение апатита происходит за счет того, что растения обрабатывают его кислотой – на кончиках растений выделяют органические кислоты, которые и растворяют апатит. Вместе с апатитом забирают не только фосфор, но и все компоненты, которые есть. Эти компоненты поступают в листья и растения их сбрасывают. Таким образом, происходит самоочищение.

Одну из причин гибели динозавров нужно искать в фосфоре. Гигантскими динозавры были только в одной нише (дельте рек, где биопродуктивность была огромная). Для скелета огромных размеров нужны были тонны фосфора. Если поток фосфора сократился, то это разрушило экосистему. Поток мог сократиться из-за травянистой растительности. Раньше фосфор вымывался из почв в грунтовые воды, реки и доставлялся динозаврам. Появилась трава, она покрыла площади и стала связывать фосфор в органическое вещество, тем самым сократив поток фосфора. Потом появились другие виды животных, которые ели траву.

Человечество добывает фосфор в большом количестве. Это важное удобрение. Два основных источника: апатит магматического происхождения из щелочных массивов и осадочные фосфориты. Это очень важный и ценный ресурс. Человечество сливает фосфор в море и однажды, может возникнуть проблема с фосфатными удобрениями.

В ходе метаморфизма с апатитом ничего не происходит.

5.2. Геохимия мышьяка.

Мышьяк является полной противоположностью фосфору.

Латинское название мышьяка «Arsenicum» — это происходит из названия пигмента. Мышьяк люди выделили довольно давно. Еще древние греки пользовались мышьяком, как отравой и даже умели диагностировать такое отравление. Но они думали, что это разновидность ртути.

Химические свойства.

Мышьяк, в отличие от фосфора, халькофильный элемент. У него достаточно много валентностей: -3, 0, +3 и +5.

Таблица 5.1. Валентность мышьяка.

-3	0	+3	+5
H_3As		As_2O_3 $As_2O_3^{2-}$ $H_3AsO_3^0$	As_2O_5 AsO_4^{3-}

Поэтому арсениды и сульфиды образуют довольно большой класс минералов. Главный минерал мышьяка – арсенопирит $FeAsS$. Ковалентное соединение: -1. Еще один минерал: $FeAs_2$ (лёллингит), но сера и мышьяк друг друга изоморфно не замещают. Трехвалентный мышьяк образует арсениды, которых известно немного в природе и это важнейшая форма переноса мышьяка в гидротермальных растворах. Пятивалентный мышьяк образует оксид As_2O_5 и арсенаты AsO_4^{3-} . Арсенат ион похож на фосфат ион и

может замещать его. Такое замещение происходит в фосфоритах и является вредной примесью, поскольку мышьяк токсичен. Арсенаты многих металлов плохо растворим. В зонах выветривания месторождений, когда арсенопирит выветривается, то арсенат становится тем самым анионом, который связывает ряд металлов и возникает большое разнообразие минералов арсенатов. У мышьяка поэтому богатая минералогия.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе мышьяк не рассеивается среди силикатов и ведет себя подобно другим летучим, накапливаясь в остаточных флюидах. Поэтому начинает проявлять себя в основном в гидротермальных и постмагматических процессах. Главная форма переноса мышьяка в гидротермальных растворах: $H_3AsO_3^0$. Отлагается он в формах сульфидов.

Генерализованная зональность рудного тела.

Распределение концентрации мышьяка: он дает три максимума (внизу, в середине и наверху). Три разных минеральных формы:

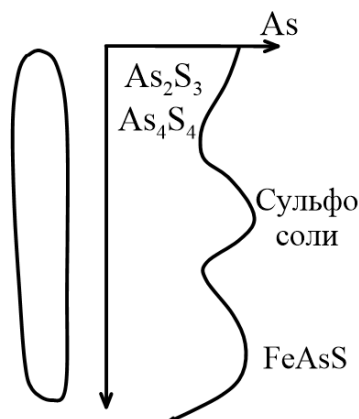


Рис. 5.4. Распределение концентрации мышьяка

Максимумы:

- Зона Высокая температура: арсенопирит
- Второй максимум: сульфосоли
- Низкотемпературная часть

Такая зональность проявляется не во всех рудных телах.

Мышьяк является очень вредной примесью к рудам. Арсенопирит – обычный рудный минерал.

Применение.

Мышьяк – не очень нужный для техники элемент, особенно после того, как запретили химическое оружие. До этого его использовали для производства отравляющих веществ. Мышьяк используется в качестве примесей к дроби (улучшение качества свинцовых сплавов), в полупроводниковой промышленности. Таким образом, фосфор оказывается биофильным элементом, а его «сосед» мышьяк оказывается страшным ядом. Замещая фосфор – мышьяк портит все (мутагенная и канцерогенная функции высокоразвиты).

Мышьяк в виде арсенат иона достаточно хорошо мигрирует и выводится из водных растворов на гидроксидах железа. Если есть гидроксид трехвалентного железа, то концентрация мышьяка резко падает.

1 млрд человек в мире живет в зоне лесов, где мышьяк превышает предельно допустимые значения в питьевой воде. Избавиться от мышьяка в воде можно путем фильтрации (пропускания) с ржавыми гвоздями: гвозди будут продолжать ржаветь, выделяя гидроксид железа (эффективно поглощает мышьяк). Осадочные и железные руды содержат повышенное содержание мышьяка.

5.3. Геохимия сурьмы

Минералы сурьмы известны очень давно и использовались различным образом. Где-то даже делали посуду из сурьмы.

Распространенность.

В земной коре сурьма практически не накапливается. Мантия обеднена сурьмой. Земная кора обогащается сурьмой, потому что она, как и мышьяк, тоже летучий компонент и в магматическом процессе ведет себя подобно мышьяку. В том случае, когда возникнет сульфидная ликвация, то сурьма как халькофильный элемент будет экстрагирована расплавом сульфидным, но ее слишком мало. Там образуются антимониды. Самородная сурьма встречается в природе.

Таблица 5.2. Валентность сурьмы.

-3	0	+3	+5
H_3Sb	Sb^0	H_3SbO_3 $Sb(OH)_3^0$ SbS_3^{3-} Sb_2S_3	Sb_2O_5

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе, как и мышьяк, сурьма накапливается в остаточных флюидах, весьма подвижна, в меньшей степени летуча, чем мышьяк. Антимонид – важнейший минерал и источник добычи сурьмы. Есть месторождения, связанные с магматическими интрузиями, и стратиформные месторождения (средне-, низкотемпературные). При окислении сурьма дает слабо растворимый оксид пентавалентной сурьмы.

Сурьма менее токсична, чем мышьяк, потому что она меньше похожа на фосфор. Мигрирует в водных растворах хуже, чем мышьяк. Но сорбируется гидроксидами железа. В отличие от мышьяковой кислоты мета сурьмяная кислота практически не растворима, переносится в виде взвеси, малобiodоступна и накапливается в глинистых отложениях.

Источники и применение.

Сурьма более нужна для техники, чем мышьяк.

Источник сурьмы – пластиковые бутылки. Вода, стоящая в бутылке – экстрагирует сурьму. Экстракция увеличивается со временем, при повышении температуры и кислоты.

5.4. Геохимия висмута.

В момент образования самородный висмут часто бывает жидким.

Таблица. 5.3. Валентность висмута

-3	0	+3
	Sb^0	Bi_2S_3 Bi_2O_3

Пятивалентный висмут не получается в природе. Минералогия висмута беднее, чем у сурьмы и мышьяка.

Висмут умеет образовывать бисмутил ион $(\text{BiO})^+$. Такой ион по конфигурации похож на калий и может замещать калий в гидрослюдах.

В магматическом процессе висмут себя особенно не проявляет, только если есть сульфидная ликвация. Если есть сульфидная ликвация, то висмут переходит в сульфидную фазу и за счет того, что сульфиды висмута имеют очень низкие температуры плавления, и остаточные сульфидные жидкости при кристаллизационной дифференциации сульфидного расплава сильно обогащены висмутом. Если сульфидной ликвации нет, то висмут накапливается со всем летучими компонентами в остаточных расплавах и растворах и здесь начинается его история, связанная с высокотемпературными гидротермальными процессами.

Висмут окисляясь на воздухе дает побежалость.

С висмутом содержатся самые низкотемпературные сплавы (например, сплав вуда). Висмут малоподвижен в водных растворах, у него нет пятивалентного состояния. В остальных формах он не подвижен. В водных растворах в виде взвеси.

Висмут практически не токсичный, но малодоступный. Используют в медицине для хеликобактерии.

5.4 Геохимия 14 группы

В группу входят: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb.

Таблица. 5.4 Распространенность элементов 14 группы.

	CI хондриты	Мантия PM	Континентальная кора VCC
C	3,3%	120 ppm	3,2%
Si	10,6%	21%	30,3%
Ge	32,3 ppm	1,1 ppm	1,4 ppm
Sn	1,72 ppm	0,13 ppm	2,5 ppm
Pb	2,47 ppm	0,15ppm	17 ppm

В примитивной мантии углерода гораздо меньше: 120 ppm (алмазы). Углерод в метеоритах найдем в самородном или металлическом виде, но большая его часть улетела, поэтому он сидорофильный и атмофильный элемент.

Кремний – литофильный элемент. Больше всего кремния находится в виде силикатов.

Германий – сидорофильный элемент в метеоритах.

Олово - сидорофильный элемент в метеоритах.

Свинец – халькофильный элемент.

Германий в условиях Земли – это геохимический аналог кремния.

Из мантии Земли элементы имеющие сродство к металлической и сульфидной жидкости оказались экстрагированы ядром, поэтому мантия ими обогащена. В Земной коре ведут себя по – разному.

5.5. Геохимия кремния.

Кремний – типичный литофильный элемент.

В метеоритах содержится нитрид кремния. В целом, преобладают силикаты. SiO_4^{4-} во внешних оболочках тетраэдрический, а тетраэдры чрезвычайно сложно уложить в плотную упаковку. Два свойства (полимеризация и тетраэдр) приводят к тому, что существует большое разнообразие кристаллических решеток у силикатов.

При высоких давлениях в мантии кремний может переходить в октаэдрическую координацию.

Диаграммы плавкости так устроены, что выплавление всегда сопровождается увеличением кремнезема в расплаве: из мантии, представляющей собой ультраосновную породу (лерцолит), выплавляется базальтовый расплав, который богаче кремнеземом. Поэтому наша кора силикатная. При дальнейшей эволюции магматических расплавов кремнезем тоже накапливается. В конечном счете получаются граниты: они могут получиться как за счет дифференциации базальтов, либо как продукт гранитизации. Граниты содержат кварц и далее рассматривается поведение кремнезема в процессах выветривания. Земная кора – это полевые шпаты, кварц и т.д. Кварц устойчив при выветривании и образует остаточные образования в виде песков, песчаников.

Кремнезем при выветривании высвобождается из алюмосиликатов, и образуются коллоидные формы кремнезема в водных растворах. В водных растворах кремнезем переносится в виде кремниевой кислоты $H_4SiO_4 \rightarrow (H_4SiO_4)_n$. Главная растворимость кремнезема – это сама кремниевая кислота и ее полимеры.

Лекция 6. Геохимия 14 группы элементов

6.1. Геохимия кремния (продолжение)

Кремниевая кислота образует тетраэдрическую координацию к полимеризации.

Поведение в магматическом процессе.

Андезитовые вулканы гораздо опаснее, чем базальтовые. Если базальтовая лава течет довольно быстро, то среднекислые породы застывают. При базальтовых извержениях не происходит сильных взрывов, которые возникают из-за того, что кислые расплавы более вязкие и создают условия для накопления летучих.

Поведение в водных растворах.

В водных растворах кремний присутствует в виде кремниевой кислоты (H_4SiO_4). Пересыщенные растворы кремниевой кислоты способны образовывать коллоиды (H_4SiO_4)_n. Поэтому часто наблюдается концентрации кремния в растворе гораздо выше растворимости кварца. Парадокс: такой распространенный во внешних оболочках элемент, как кварц, является метастабильным. При комнатных условиях устойчивой фазой является тридимид. Кварц при повышенных давлениях становится стабильным. Из пересыщенных растворов осаждается опал (выросшие до микронных размеров сферолиты – образуются шарики). Создаются условия, когда частицы укладываются в плотную упаковку – возникают благородные опалы. На слоях этих шариков, созданных из кремниевой кислоты, происходит дифракция оптических лучей и они переливаются.

История экзогенного кремнезема связана двумя особенностями: весьма устойчивая кристаллическая решетка кварца, который является основой остаточных образований. Хорошо сортированные речные пески состоят практически из чистого кварца. Низкая растворимость и устойчивость к внешним воздействиям делает его устойчивым минералом. С другой стороны, опал кристаллизуется из пересыщенных растворов кремнезема, которые возникают при выветривании силикатов. Кроме того, опал образует и при выходе на поверхность термальных вод (гейзеры, термальные источники). Смысл отложения: термальные воды чрезвычайно обогащены кремнеземом. Растворимость кварца растет с ростом температуры и давления. Термальная вода где-то в резервуаре, где она взаимодействует с породой, насыщается кварцем. Таким образом, зная концентрацию кремния в термальной воде можем оценить температуру термальной воды и температуру резервуара, где происходило взаимодействие вода - порода.

Поведение в гидротермальном процессе.

Есть представление о том, что кремниевая кислота имеет родство к органическому веществу. Важная роль кремнезема в гидротермальном процессе. Почему отлагается кварц: вода насыщается кремнеземом при высокой температуре и давлении, потом поднимается по трещинам к поверхности, температура и давление снижаются – происходит осаждение кварца. С точки зрения руды кварц – вредный минерал, т.к. разбавляет руду.

Таким образом, кварц – важнейший жильный минерал и минерал осадочных пород.

Биологическая роль.

Биологическая роль кремнезема заключается в том, что многие организмы строят себе скелеты (например, радиолярии), многие растения накапливают кремнезем (например, хвощи). Биологическая роль кремния не очень велика из-за маленькой

растворимости, поэтому в нашем организме его немного. Вредное воздействие кварц оказывает, если его частички попадают в легкие. Частицы способны проникать через клеточную мембрану и вредить клетке. Часто из-за этого бывают болезни у горняков, поэтому им необходимо носить респиратор на работе. Аморфный кремнезем таким свойством не обладает. Соединения кремнезема имеют большое значение для промышленности: строительные материалы, стекло. Чистый кремний – основа микроэлектроники (создание чипов и т.д.). Основная проблема – это очистить кремний для этих целей.

6. 2. Геохимия германия.

Германий можно сопоставить с кремнием по всем свойствам. Германия мало, и в метеоритах германий обогащает металлическую фазу. По содержанию германия в железных метеоритах сделаны классификационные диаграммы, которые позволили понять, что железные метеориты представляют собой обломки ядер примерно 20 планетных тел. Важность германия для космохимии очевидна. На Земле германий в существенной степени выделился в ядро, в мантии его относительно немного. В отсутствие железной фазы германий начинает рассеиваться среди силикатов. Поскольку ионный радиус 0,44 ангстрема, что близко к 0,39 Å – атомному радиусу кремния (в координации 4).

Одно время было популярно изучать фазовые переходы в мантии на германиевых аналогах мантийных минералах. Тогда эти переходы происходят при низких температурах.

Германий является халькофильным элементом, что отличает его от кремния.

Минералы.

Основные минералы германия: сульфиды. Сульфидные месторождения германия отсутствуют, т.к. там он оказывается примесью в других сульфидах (например, в сфалерите). Минерал германия: германит $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Zn}) (\text{A}, \text{Ar})_4$. Сталин – аналог германия образует непрерывный ряд при высокой температуре, при понижении температуры распадается.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе присутствует четкая корреляция германия и кремния (рис.6.1):

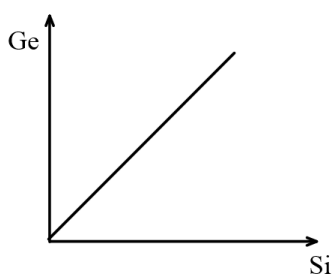


Рис. 6.1. Корреляция германия и кремния

Корреляция близка к 1. Германий время от времени выделяется из сопровождения кремния. Кремний всегда имеет валентность +4. У германия валентность +2 (в

восстановительной среде). В этом случае он замещает двухвалентное железо. В восстановительном случае германий начинает существовать отдельно от кремния. Возникают восстановительные условия там, где много органического вещества.

Связь германия с органическим веществом.

Многие горючие сланцы обогащены германием относительно кремния. Есть гипотеза о том, что это накопление первичное.

Германий оказывается связан с углями, и зола углей является сырьем для германия. Германий не извлекают попутно из сульфидных месторождений. Вместе с кремнеземом германий накапливается в кислых расплавах, поэтому грейзеновый процесс, связанный с гранитами, приводит к образованию обогащенных германием минералов. Германий способен переноситься в свободных растворах. Существуют фториды германия GeF_4 – газ, летучий, как и кремнезем. Комплексы германия $\text{Ge}(\text{OH})_3\text{F}^0$, $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{F}_2$ пока не изучили достаточно. Есть геологические основания думать, что в грейзеновых месторождения германий переносится в виде фторидных комплексов.

Германий имеет сродство к железу. Магнетиты многих месторождений (железистые кварциты) обогащены им. Известно, что месторождения образовались биогенным путем. Тот же механизм накопления и то же не очень ясно, как связан германий и органическое вещество. Германий в природных водах хорошо осаждается с гидроксидами железа.

Германий несколько более подвижен в природных водах, чем кремний. В морской воде отношение германий/кремний больше, чем в породах земной коры. Это показывает большую растворимость германиевой кислоты в воде.

Биологическая роль.

Неизвестна биологическая роль германия. Германий является мало биодоступным элементом, он не растворится в нашем желудке. Биологическое действие неизвестно. Германий, который нужен в технике в небольших количествах: для создания полупроводниковых приборов. Германиевые транзисторы характерны тем, что могут работать на очень больших токах и при больших температурах. Источником сырья для германия является шлаки от тех углей, которые природно обогащены германием.

6. 3. Геохимия олова.

Химические свойства.

Для олова характерно две валентности: Sn^{2+} , Sn^{4+} . Олово уже крупнее, чем кремний, поэтому изоморфизм олова и кремния практически отсутствует. В метеоритах олово слегка в большей степени распределено в металлическую фазу. Олово – сидорофильный элемент. На Земле элемент ведет себя иначе. Две главные черты поведения олова:

- 1) сродство к кислороду и образование минерала касситерита SnO_2 .
- 2) сродство олова к сере и образование различных солей, например станнина Cu_2SnO_4 . Главный сульфид олова и две ветви этих месторождений: оксидная и сульфидная. Т.к. олово слишком крупное, чтобы замещать кремний в структуре силикатов, то в магматическом процессе олово некогерентный элемент и накапливается в остаточном расплаве. Основные месторождения связаны с гранитами. Олово оказалось достаточно подвижным в гидротермальном растворе.

Геохимическая задача: четырехвалентное олово не может замещать кремнезем, а двухвалентное находит себе такие минералы, чтобы происходило замещение (двухвалентное железо). Sn^{2+} близко к изоморфному ряду (Mg, Fe) и может рассеиваться среди минералов, особенно среди темных слюд. Sn^{4+} может заменить только четырехвалентный титан. Соответственно, если рассмотреть сфен CaTiSiO_5 , то замещение оловом CaSnSiO_5 – малаит. Между ними довольно хорошая смесимость. Здесь рассеяние олова происходит меньше. Если олово в двухвалентном состоянии в гранитном массиве, то оно там рассеялось, а если оно в четырехвалентном состоянии, то оно все ушло во флюид, и потом может образовать месторождения. Оказалось, не совсем так: в гидротермальных растворах четырехвалентное олово мигрирует плохо, а двухвалентное мигрирует хорошо, образуя комплексы $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}$ и $\text{Sn}(\text{OH})\text{F}^-$. Эти комплексы оказались способны переносить олово в постмагматических процессах, но важно, чтобы олово было Sn^{2+} . Таким образом, окислительно-восстановительное состояние гранитного массива нечетко характеризует, будет ли образовываться месторождение, все зависит еще от многих факторов.

Постмагматический процесс.

Таким образом, главный для концентрирования олова этап – постмагматический. Две ветви: окислительная ветвь (грейзеновый процесс, следы высокой активности фтора, двухвалентное олово переносится и при понижении температуры окисляется до касситерита), и ветвь, связанная с сульфидным процессом (сульфидные комплексы приводят к переносу олова в высоко сульфидных системах, где олово образует собственные минералы, главными из которых является станнин и касситерит).

Месторождения.

Сульфидные месторождения менее интересны для разработки, в них сложнее выделять олово, поэтому чаще разрабатываются и используются касситеритовые месторождения. Касситерит очень устойчивый минерал, он образует россыпи – главный промышленный источник олова.

Минералы.

Примерно 20 минералов олова известны. В основном олово образует минералы с серой. Олово в земной коре не накапливается, по сравнению с мантией. Но есть определенная тенденция накопления в кислых породах, как некогерентного элемента. В экзогенных процессах различия в двухвалентных формах олова. В окислительной среде Sn^{4+} – типичный элемент гидролизат. Он плохо образует растворимые гидроксиды, мигрирует в виде взвеси и накапливается в терригенных породах. В восстановительной среде олово мигрирует легче. Иногда наблюдаются переотложения касситерита. При низких температурах получается колломорфный касситерит, который часто называют деревянистым оловом – продукт переотложения касситерита на границе окислительно-восстановительного потенциала. Олово в восстановительной среде мигрирует и видна связь распространения олова в осадочных породах. Но большая часть олова – терригенные породы.

Изотопия.

У олова 10 изотопов, которые примерно одинаково распределены. Фракционирование олова в природе происходит очень слабо, т.к. олово является тяжелым элементом.

Биологическая роль.

Биологическая активность олова чрезвычайно низкая. Использование олова в качестве материала для консерв (покрытие). Материал не токсичен, защищает железо от коррозии. Биологическая роль невелика. Основные месторождения – грейзены.

6.4. Геохимия свинца.

Распространенность.

Свинец в метеоритах – халькофильный элемент, поэтому у него нет литофильных свойств. У свинца в условиях земной коры коэффициент распределения между силикатом и сульфидным расплавом близок к 1 – довольно часто в пользу силикатного расплава.

Химические свойства.

У свинца две валентности: Pb^{2+} , Pb^{4+} . Доминирует двухвалентный свинец. Но ионный радиус свинца оказывается достаточно большим, и он уже не замещает двухвалентные металлы в растворах. Темноцветные минералы свинец не содержат в заметных количествах, и он как некогерентный крупноионный элемент (Pb^{2+}) накапливается в остаточных расплавах. Там оказываются другие изоморфные замещения, и он замещает, например, калий в калии-полевоом шпате $2K^+ \rightarrow Pb^{2+} + \square$ (\square – вакансия). Это небольшое рассеяние свинца, но происходит накопление свинца в остаточных расплавах.

Ион свинца присутствует в растворе в маленьком количестве, потому что большая его часть взаимодействует с хлором. Ступенчатое комплексообразование:

- 1) $Pb^{2+} + Cl^- \leftrightarrow PbCl^+$
- 2) $PbCl^+ + Cl^- \leftrightarrow PbCl_2^0$
- 3) $PbCl_2^0 + Cl^- \leftrightarrow PbCl_3^-$
- 4) $PbCl_3^- + Cl^- \leftrightarrow PbCl_4^{2-}$

Количество свинца, которое переносится хлоридными комплексами на десятки порядков больше, чем то, что может переноситься в виде иона.

Устойчивость комплексных соединений характеризуется константой устойчивости:

$$\beta = \frac{a_{PbCl_n}}{a_{Pb^{2+}} a_{Cl^-}^n}$$

Есть еще ступенчатая константа, которая записывается для каждой реакции: β_1, β_2 и т.д.

Устойчивость комплексных соединений в существенной степени зависит от свойств воды. Вода является уникальным растворителем, потому что она является диполем и стабилизирует ионы. Образование комплексов – замещение воды лигандом иона.

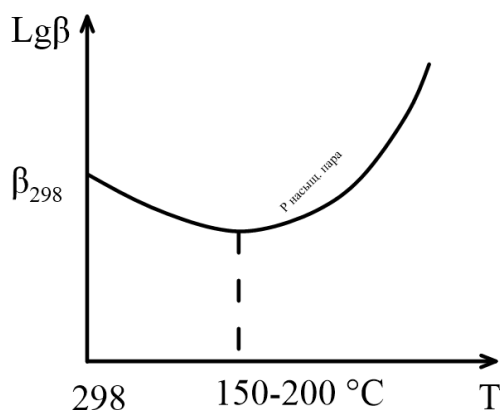


Рис. 6.2. Стабильность комплексных элементов

Минимум приходится на 150 – 200 °C. Стабильность комплексов оказывается минимальной, а потом она резко увеличивается. Константы будут зависеть от давления. Полиметаллические месторождения – это те металлы, для которых важнейшими являются хлоридные комплексы. При взаимодействии вода – порода хлорид – содержащие растворы выщелачивают из вмещающих пород в виде хлоридных комплексов элементы, если температура находится выше минимума. При снижении температуры хлоридные комплексы становятся менее устойчивыми, разрушаются, образуется ион, который вступает в реакцию с сульфидом и выпадает галенит.

У стратиформных месторождений другой механизм. Они более низкотемпературные, фактором осаждения является появление сероводорода.

Свинец ранее являлся стратегическим сырьем – для отливания пуль. Но в настоящее время на полиметаллических месторождениях свинец становится не нужен. Его заменяют цинк и медь. Свинец теряет свое использование в технике в том числе и потому, что он токсичный элемент.

Изотопия.

У свинца 4 стабильных изотопа, из которых три получаются в ходе радиоактивного распада предшественников: ^{204}Pb (нерадиогенный) (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%), ^{208}Pb (52,4%).

$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ (период полураспада составляет 4,468 млрд. лет). Количество ^{206}Pb выросло меньше, чем на 1%.

$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ (период полураспада составляет 0,758 млрд. лет).

$^{238}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ (период полураспада составляет 14 млрд. лет).

Изотопы свинца являются важным индикатором геологических процессов. Уран свинцовая система – соотношения радиогенного и нерадиогенного свинца (рис.6.3).

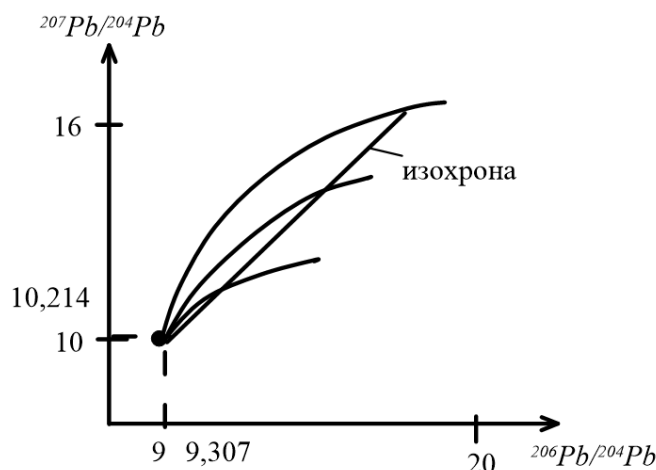


Рис. 6.3. Уран свинцовая система – соотношения радиогенного и нерадиогенного свинца.

Исходная точка вычисляется, если известно соотношение урана и свинца в мантии и сегодняшнее отношение свинца.

Начальная точка – вещество, которое выделилось из солнечного вещества, чтобы образовать Землю. Дальнейшая эволюция будет зависеть от соотношения урана и свинца.

Породы с разным соотношением урана и свинца будут иметь отношение изотопов свинца, лежащие на изохроне. Если бы земля не фракционировала, то все породы Земли лежали бы на этой прямой.

Изотопные составы свинцов чрезвычайно различаются. Нет единого источника, который находился бы ниже мантии. Чем больше урана в источнике, тем более радиогенный состав будет.

При помощи изотопных составов свинца можно сконструировать источники загрязнения. Таким же способом устанавливали происхождение средневекового серебра. По изотопному составу можно установить, где элемент добыт.

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании рудных месторождений образуется плохо растворимый сульфат свинца. Накопление свинца связано с образованием плохо растворимых сульфата и хлорида. Свинец довольно хорошо мигрирует в природных водах, осаждаясь на сорбционном барьере на глинах и особенно на органическом веществе. При диагенезе образуется и галенит тоже. В целом, свинец не обогащает морскую воду. Проблема загрязнения почв связана с тем, что растения довольно сильно поглощают свинец, принимая его за другие полезные компоненты. Но с этим борются путем известкования почвы. В карбонатной форме свинец более подвижный.

Месторождения.

Главные месторождения свинца – гидротермальные месторождения. Месторождения обычно полиметаллические – медь, цинк, свинец.

- Месторождения: колчеданные и близкие к ним черные курильщики на дне океана (там тоже скопление сульфидов).
- Жильные полиметаллические месторождения.
- Скарновые месторождения.
- Стратиформные месторождения .

Главный минерал свинца – галенит PbS . Если рассмотреть произведение растворимости: $PP=[Pb^{2+}][S^{2-}]\sim 10^{-80}$. Растворимость ничтожна в водных растворах. Почему видим скопления галенита, если такая низкая растворимость: другие формы переноса (комплексные соединения).

Свинец стараются всячески заменить на другие менее вредные элементы. Сейчас его применяют в подшипниках.

Лекция 7. Геохимия 13 группы элементов (B, Al, Ga, In, Ta).

В группу входят: бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Группа нечетная. Элементов меньше, чем у соседних четных групп.

Распространенность.

Таблица. 7.1. Распространённость элементов

		CI хондриты,	Мантия PM	Континентальная кора VCC
Литофильные	B	0,0087 ppm	0,3 ppm	17 ppm
	Al	0,87%	2,35%	7,75%
Сидорофильные	Ga	10 ppm	4 ppm	14 ppm
Халькофильные	In	0,08 ppm	0,11 ppm	0,061ppm
	Tl	0,14 ppm	0,0035ppm	0,75 ppm

Бор мало получился при нуклеосинтезе, он сильно взаимодействует с нейтронным излучением, поэтому выгорает. Бор относится к избыточно летучим компонентам. Алюминия гораздо больше, чем бора. Глинозем обогащает континентальную кору (главные компоненты: кремний и алюминий). Алюминий не летучий. Галлий – сидорофильный элемент. Геохимические свойства элементов внутри группы меняются. Галлий обогащает земную кору, накапливаясь в магматических расплавах. Таллий – летучий компонент.

Группа характерная. Типичные литофильные элементы сменяются сидорофильными и халькофильными элементами.

7.1. Геохимия бора.

Химические свойства.

Бор – литофильный элемент. Главное соединение – H_3BO_3 (ортоборная кислота) и продукты ее поликонденсации (бораты). По своей способности образовывать полимеры бор превосходит кремний. Кроме того, у бора две координации: 3 и 4. Отсюда возникает возможность образовывать не только поликонденсаты из тетраэдров, а из смеси треугольников и тетраэдров. В природе эти структуры не реализуются.

Бораты – обычные синтетические кристаллы. Известно примерно 240 минералов бора. Основной чертой геохимии бора является его летучесть. Борная кислота подвижна в водяных парах и на многих вулканах выпадает из газовой фазы в виде борной кислоты. Помимо борной кислоты есть еще газ BF_3 , что придает летучесть и образует соли $(K,Rb)BF_4$. В результате во внешних оболочках земли бора больше, чем могло быть вынесено всеми магматическими горными породами, поэтому бор называется избыточно летучим компонентом.

Поведение в магматическом процессе.

Ювенильный источник бора – вулканы. Бор вымывается, сорбируется глинами и попадает снова в эндогенный цикл – цикл бора в природе. В магматическом процессе бор ведет себя, как летучий компонент. В остаточных расплавах образуется флюидная фаза, причем он состоит из кремнезема, глинозема, бора, фтора, воды. Эта гель фаза – то, из чего получились пегматиты. Они образовывались из какого-то расплава, который

был обогащен летучими компонентами. Для понижения температуры плавления стекла широко используется бор.

Гидротермальный процесс.

В гидротермальном процессе у бора есть главный минерал – турмалин. Турмалин чрезвычайно устойчивый во многих обстановках. У него большой изоморфизм, что позволяет использовать его индикаторные способности. Также он является драгоценным камнем. Устойчивость турмалина в гидротермальном процессе высокая. Практически с этим связано его поведение, хотя есть скарны, где есть бораты и месторождения железной руды.

В водоемах бор сорбируется в глинах. Десорбция глин приводит к образованию рассолов и вод с высокими содержаниями бора. Нефтяные воды часто содержат много бора. В эвапоритовом процессе боратные минералы образуются, когда на них воздействуют гидротермальные растворы. Бораты – главный источник бора для промышленности.

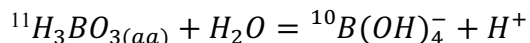
Биологическая роль.

Бор накапливается в почве и необходим растениям. Органических форм бора в клетках не установлено. При дефиците бора плохо образуется хлорофилл – у растений возникает болезнь, связанная с побелением листьев.

Изотопия.

У бора два изотопа (соотношение 1:4): ^{10}B (19,9%), ^{11}B (80,1%). SRM (стандарт)951 $\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}}=0,2473$. Стандарт используется, чтобы изображать составы всех природных составов.

Главный процесс, когда происходит прямое фракционирование изотопов бора – это процесс смены координаций. Координация меняется за счет того, что борная кислота сорбируется, чрезвычайно обогащена ^{10}B изотопом бора, а недиссоциированная обогащена ^{11}B .



В Морской воде, где $\text{pH}=8,5$, присутствует заметная доля диссоциированная комплекса (10-15%). Эта форма в отличие незаряженной борной кислоты сорбируется алюмосиликатами. Эта сорбция очень специфическая. Хотя бор редко способен замещать кремний/алюминий в алюмосиликатах, однако глины очень сильно сорбируют бор. Таким образом, легкий бор оказывается вовлечен в морские осадки, а тяжелый накапливается в остаточной морской воде.

Цикл бора.

Цикл бора на Земле, который связан с тектоническим циклом (рис. 7.1.)

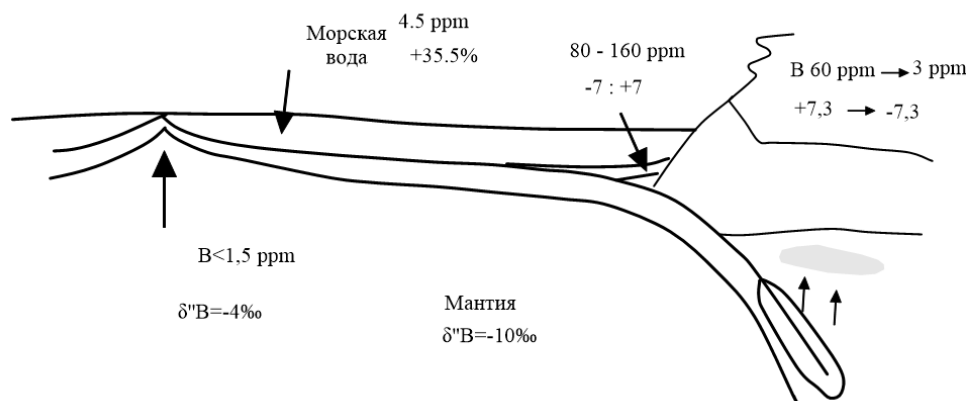


Рис. 7.1. Цикл бора на Земле

Первичный бор берется из мантии. Там, где океаническая кора погружается под континентальную начинается дегидратация под воздействием высоких температур. Флюиды, выделяющиеся вверх, генерируют магму. Бор, заключенный в осадках оказывается высвобожден и флюиды дают содержание бора в вулканитах от 60 ppm. По мере удаление от желоба содержание бора достигает 3 ppm. Изотопный состав меняется.

Есть еще один источник захвата бора из морской воды – серпентинизация. Когда происходит серпентинизация океанической коры, то образуется серпентин и измененная океаническая кора довольно сильно захватывает бор. Изотопный состав будет соответствовать морской воде.

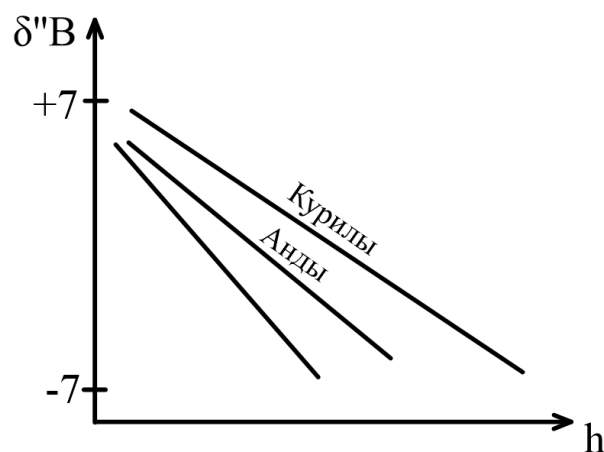


Рис. 7.2. Зона Бенъофа. h - глубина сейсмофокальной зоны.

Чем глубже зона Бенъофа, тем более легкий поступает бор. Это показывает процессы магмогенерации. По содержанию бора можно отличить базальты, образовавшиеся в зоне субдукции от базальтов, которые образуются в зоне рифта. Цикл является важным доказательством тектонических циклов.

7.2. Геохимия алюминия

Алюминий – труднолетучий элемент.

Не ясно, есть ли самородный алюминий в природе. Он может образоваться за счет того, что происходит испарение корунда: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{AlO} + 0.5\text{O}_2$. При проведении обратного процесса, то $3\text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. Через газовую фазу можем получить самородный алюминий. Алюминий должен вытеснять водород из воды.

Алюминий чрезвычайно важный элемент, слагающий земную кору. Континентальная кора образуется и выплавление мантии за счет флюида приводит к тому, что фигуративная точка эвтектики сдвигается в область более глиноземистых составов. Возникают не классические базальты, а известково-щелочные базальты, которые быстро сменяются андезитами (становятся кислыми породами). Это и определяет свойства континентальной коры. Континентальная кора образуется в два этапа: сначала образуется океаническая кора, потом субдуцирует и образует вещество континентальной коры. Особенности этого процесса: обогащенность алюминием, окисленность железа уходит в магнетит, большое количество летучих элементов.

У алюминия две координации. Изменение координации алюминия является важным способом передачи энергии. Полевые шпаты на поверхности выветриваются, превращаются в глины, которые оказываются в недрах земли и тем самым передается некоторое количество энергии солнца внутрь Земли.

Алюминий – элемент гидролизат, дает плохо растворимые гидроксиды.

В зависимости (рис. 7.3) наблюдается гидролитическое плато с очень низкими растворимостями, кроме очень кислых вод и очень щелочных вод (которых не бывает в природе).

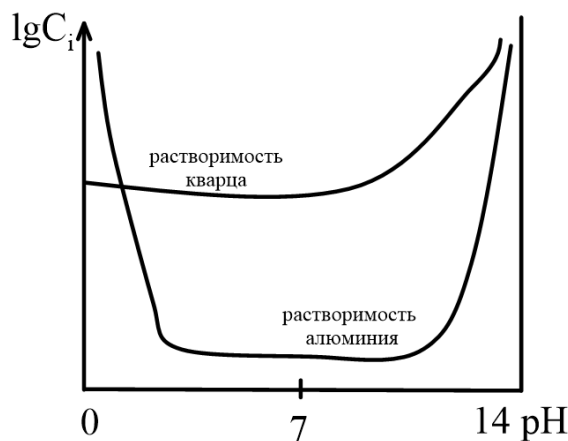


Рис. 7.3. Зависимость растворимости алюминия, кварца.

Разделение алюминия и кремния – процесс выветривания. Растворимость кварца находится выше. Область сильно различающихся концентраций алюминия и кремния – и есть предпосылка, чтобы разделить их (кремний вынести, а в породе остается глинозем).

В магматическом процессе наиболее обогащены алюминием щелочные породы. Большая часть алюминия добывается из бокситов.

При выветривании как плохо растворимый гидролизат накапливается в воде. В речном стоке алюминий главным образом переносится во взвеси.

У алюминия один стабильный изотоп.

Биологическая роль алюминия для человека не известна, это малобιοдоступный элемент.

7.3. Геохимия галлия.

Галлий – геохимический аналог алюминия. Галлий – сидорофильный элемент, накапливается в железной фазе метеоритов. В целом, галлий образует т.н. галлиевую звезду, которая показывает все связи. Важнейшей связью является связь Ga-AL.

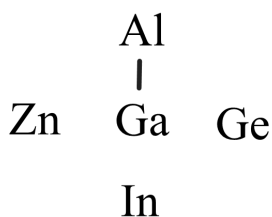


Рис. 7.4. Галлиевая звезда

Свойства.

В мантии и в земной коре, где нет никакой металлической фазы галлий проявляет литофильные свойства, являясь геохимическим аналогом алюминия. Галлия гораздо меньше, чем алюминия. Он изоморфно рассеивается среди алюмосиликатов.

В магматическом процессе галлий накапливается при дифференциации магматических расплавов. Поэтому галлий-алюминиевые отношения используются для выделения А-гранитов. В Земной коре галлия несколько больше, чем в мантии.

Вторая связь у галлия с трехвалентным железом.

Третья связь галлия – халькофильные свойства.

Галлий был открыт в сульфиде цинка (в сфалерите), где его (галлия) очень много.

Халькофильные свойства галлия: на земле есть несколько месторождений, где наблюдается аномальное обогащение галлием (метацинковые месторождения в Африке – Цумеб).

Галлий образует собственный минерал – галит.

Форма переноса галлия в гидротермальных растворах: у галлия есть хлоридные комплексы: $GaCl_3^0$, $GaCl_4^-$.

Источники и добыча.

Галлий добывается из бокситов. Галлий лучше растворяется в щелочных растворах, чем алюминий. Если перерабатывать бокситы будет производится окисление, то можно добиться ситуации, когда алюминий осадится, а галлий останется еще в растворе. Весь галлий может быть добыт при переработке бокситов.

Галлий очень легкоплавкий металл.

7.4. Геохимия индия

Индий – один из наиболее редких элементов в земной коре. Был открыт спектральным методом в сфалерите. Индий похож по своим свойствам на галлий и в

основном рассеивается среди сульфидов. Чаще всего индий добывают из комплексной переработки ликвационных сульфидных руд.

У индия больше минералов, чем у галлия, т.к. нет геохимического аналога.

Важное свойство индия: летучесть.

Вулканические газы содержат много индия.

Собственных месторождений индия нет. Индий сильно снижает температуру плавления разных сплавов: 1% индия снижает температуру плавления на 200-300°.

Биологическая роль практически отсутствует.

7.5. Геохимия таллия

Таллий: Tl^+ (главная валентность в эндогенных процессах), Tl^{3+} (в окислительной среде, в атмосфере) – гидролизат. Малая подвижность в водных растворах, перенос во взвеси.

Tl^+ – геохимический аналог калия K^+ . Близкий по ионному радиусу. В этом виде он способен рассеиваться среди калия. Свойство летучести: одновалентный таллий накапливается в конце магматического процесса и, таким образом, в конденсатах вулканических газов наблюдаются значительные концентрации таллия.

В гидротермальном процессе таллий активно переносится гидротермальными растворами. Здесь появляется его отличие от калия, он халькофильный элемент и входит в состав сульфидов.

Таллий – токсичный элемент. Отравление таллием очень тяжелое. Tl^{3+} – не доступен нашему организму. Соли Tl^+ представляют собой большую опасность и являются загрязнителями окружающей среды.

Лекция 8. Геохимия лантаноидов и актиноидов

8.1. Лантаноиды и актиноиды

Третья группа содержит больше всего элементов, к которым относятся скандий Sc, иттрий Y, лантан La, церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, промидий [Pm], самарий Sm, европий Eu, гадолиний Gd, тербий Tb, диспрозий Dy, гольмий Ho, эрбий Er, тулий Tm, иттербий Yb, лютеций Lu. Заполнение дальнейших уровней происходит не с внешних, а с внутренних уровней. Промидий стоит в квадратных скобках, потому что у него нет стабильных изотопов в природе, и он весь распался с момента нуклеосинтеза.

Распространенность.

Таблица 8.1. Распространенность элементов групп лантаноидов и актиноидов.

	CI хондриты, ppm	Мантия PM, ppm	Земная кора NASC*
Sc	5,82	· 2,76	7
Y	1,56		20,7
La	0,235		32
Ce	0,603		73
Pr	0,0891		7,9
Nd	0,452		33
[Pm]	-		-
Sm	0,147		5,7
Eu	0,056		1,24
Gd	0,197		5,2
Tb	0,0363		0,85
Dy	0,243		5,2
Ho	0,0556		1,04
Er	0,159		3,4
Tm	0,0242		0,5
Yb	0,163		3,1
Lu	0,0243		0,48

*NASC – «северо-американский сланец», осадочные породы, которые усредняют состав континентальной коры.

Из таблицы видно основные закономерности распространенности в углистых хондритах: уменьшение распространенности с увеличением атомного номера. Самые распространенные из этих элементов – скандий, иттрий и церий. Распространенность определяется особенностью нуклеосинтеза и устойчивостью ядер в процессе захвата нейтронов. Редкоземельные элементы по-разному захватывают нейтроны: есть элементы с очень большим захватом нейтронов (диспрозий, например).

Эти элементы не летучие. Поэтому при аккреции Земли мантия не была обеднена. Они все литофильные, поэтому в полном объеме сохранились в мантии Земли. Концентрацию редкоземельных элементов в мантии Земли установить просто: из мантии выделилось ядро, и концентрации всех литофильных элементов (если они не летучие)

будут увеличены на ту долю вещества, которая выделилась. Поэтому, говоря о распространенности в примитивной мантии, мы должны умножить значение распространенности в CI на число 2,76 (доля ядра). В мантии установленные значения и все они одинаково увеличены на одну величину. Существуют разные оценки этой доли: иногда берут и 2,78, и 2,8, в зависимости от того, насколько мы считаем восстановилось железо в мантии, чтобы перейти к ядру.

Земная кора представляет собой выплавку из мантии. Все эти элементы в природе трехвалентные и имеют размер иона, соответствующий основным породообразующим минералам: от 1 до 0,87 Å, кроме «маленького» скандия, который имеет близкий ионный радиус к магнию. Поэтому скандий способен входить в темноцветные минералы, замещая магний, поэтому он не обогащает Земную кору. Остальные элементы обогащают Земную кору по сравнению с прочим веществом. От иттрий до остальных элементов – Земная кора сильно обогащена. Это типичные некогерентные элементы (кроме скандия). Скандий в магматических процессах ведет себя иначе: он рассеивается в темноцветных минералах, и земная кора им не обогащена.

8.2. Геохимия скандия.

Химические свойства.

Скандий имеет ионный радиус 0,75 Å. В результате он оказывается равным ионному радиусу магния. Диагональный ряд: Mg – Sc – Zn – Nb – W. У скандия так же есть связь с иттрием. Ионный радиус у иттрия больше (0,9 Å). Связь Mg – Sc приводит к тому, что скандий рассеивается среди минералов основных пород. Он входит в пироксены и таким образом является когерентным элементом. При эволюции магматического расплава концентрация скандия уменьшается, но при этом соотношение скандий – магний растет. Т.е. он вместе с магнием выводится из магматического расплава, но не так сильно, как магний. Поскольку чтобы попасть в минералы магния (а магний – двухвалентный), скандию нужна компенсация зарядов. Это производится разнообразным вхождением других элементов. Таким образом, скандий не обогащает земную кору, и его минералогия в магматическом процессе начинается только тогда, когда магния становится мало. Это кислые породы: граниты. Некоторые элементы ведут себя похожим образом: в гранитных пегматитах находится тортвейтит (силикат скандия). В гранитах наблюдается и обогащение других минералов, куда скандий может входить. В грейзеновых процессах довольно часто скандий образует значительные концентрации в рудных минералах: в вольфрамите ((Mn, Fe)WO₄) можно обнаружить тысячу ppm скандия – вхождение трехвалентного скандия сопровождается замещением вольфрама трехвалентным ниобием: Sc³⁺Nb⁵⁺O₄ и в концентрациях скандия и ниобия получается очень четкая корреляция. Касситериты содержат существенно высокие концентрации скандия: Sn⁴⁺Sn⁴⁺O₄ (удвоенная формула касситерита). Sn⁴⁺ замещаем на Sc³⁺ и здесь тоже выступает ниобий в качестве компенсатора: Sc³⁺Nb⁵⁺O₄. Аналогичным образом и касситерит замещается скандием. Кроме того, скандий может входить в циннвальдит (грейзеновая слюда). Вероятнее всего основная форма переноса скандия в гидротермальных растворах – это фторидные комплексы. Но для скандия фторидные комплексы изучены очень слабо, но догадаться можно, так как есть соли. Соли в комплексах скандия – скорее всего фторидные комплексы. Они работают при

высоких температурах в постмагматических процессах, где фтор концентрируется с водой. Связь Sc – Y выражена несколько меньше. Sc – Zr – в цирконе бывают высокие концентрации скандия.

Выветривание.

При выветривании скандий проявляет свойства элемента гидролизата и неподвижен в водных растворах. Переносится исключительно во взвеси. Это используется в геохимии донных отложений для того, чтобы рассчитать долю терригенных отложений по скандию, который не переносится никакими водами. Мы легко можем оценить долю терригенной компоненты. Т.е. скандий в водах присутствует в виде взвеси, эта взвесь выносится в океан, никакого растворенного скандия нет в водных растворах в том диапазоне pH, которая характерна для природных вод. Тем не менее в некоторых (экзогенных) процессах видим подвижность скандия. Это связано с фосфат ионом. Фосфаты скандия еще менее растворимы, чем гидроксиды. Здесь есть интересная особенность. Некоторые угли, особенно горючие сланцы, оказываются обогащены скандием. Железные руды тоже оказываются обогащены скандием. Связь скандия с органическим веществом: возможно у него имеются органические комплексы, и с железными рудами осадочного происхождения, где есть фосфат – это дает еще один способ концентрирования скандия в осадочном процессе. Это концентрирование изучено не очень полно. Фактически мы видим некоторые эмпирические данные о том, что скандий обогащает золу углей и в некоторых месторождениях (Новомосковский угольный бассейн) зола рассматривалась как в качестве сырья для добычи скандия. Но дело не пошло. В основном скандий добывается при переработке вольфрамитовых и касситеритовых руд. Поэтому этот элемент добывается комплексно. В Горном Алтае есть крупное месторождение тортейтита, но оно не разрабатывается.

Скандий для жизни является недоступным элементом, как многие гидролизаты. Его роль в биохимических процессах не ясна.

Скандий иногда относят к редкоземельным элементам, но свойства его отличаются от остальных элементов.

8.3. Редкоземельные элементы

К редкоземельным элементам относят: иттрий Y, лантан La и лантаноиды. Свойства этих химических элементов оказываются очень близки. У них заполняются не внешние валентные уровни, а внутренние. Поэтому свойства у них оказываются практически идентичные. Открытие редкоземельных элементов – это был труд по их разделению. Их очень трудно разделить. Всего из трех минералов открыто это семейство: бастнезит (TR)CO₃F (редкоземельный карбонат фторид), где преобладают элементы TR: Ce, La, Nd; гадолинит (минерал, который изначально назывался итербит).

Историческая справка.

Работа по разделению этих элементов нашла свое отражение в их названии. Некоторые названия пришли из Скандинавии. Легкие редкоземельные элементы от лантана до неодима – из бастнезита. Церий назван в честь астероида церера. Разделить празеодим и неодим долгое время не могли. Смесь этих элементов долго называлась дидимий. Получились празеодим («зеленый близнец») и неодим («новый близнец»). Все эти элементы разделяются в природе очень слабо. Вся минералогия элементов пишется

в общем виде. Хотя есть предпочтения, которые связаны с ионными радиусами элементами.

Химические свойства.

Таблица. 8.2. Ионные радиусы элементов

	r, Å
Y	0,9
La	1,03
Ce	1,01
Pr	0,99
Nd	0,98
[Pm]	0,97
Sm	0,96
Eu	0,95
Gd	0,94
Tb	0,92
Dy	0,91
Ho	...
Er	...
Tm	...
Yb	...
Lu	0,86

Ионные радиусы от La до Gd похожи на ионный радиус Ca^{2+} . И, соответственно, способны его замещать при соответствующей позиции. Эта группа элементов названа по самому распространенному элементу: церию. Группа называется цериевая.

Элементы Y и от Dy до Lu образуют еще одну группу, которая названа по иттрию: иттриевая группа. Они имеют близкий ионный радиус к магнию железа и замещают эти элементы в меньшей позиции.

В результате, возникают два типа кристаллических структур, в которых преобладает цериевая или иттриевая группа. Это хорошо видно на примере фосфатов: монацит и ксенотим: $(\text{TR})\text{PO}_4$. Еще несколько вариантов обозначений: REE. В русском языке редкоземельные элементы обозначаются как РЗЭ.

Две структуры:

1. $(\text{TR})\text{PO}_4 \rightarrow \text{CePO}_4$;
2. $(\text{TR})\text{PO}_4 \rightarrow \text{YPO}_4$.

И в том, и в другом минерале есть представители другой группы. Только их меньше, и определяются они коэффициентом редкоземельного элемента между расплавом и кристаллической фазы.

Структуры валентных электронов редкоземельных элементов на самом деле не идентичны. Потому что при добавлении электрона на внутренние орбитали происходят разнообразные перескоки внешних валентных электронов. В результате валентности могут изменяться. На самом деле, химики могут получить почти для всех

редкоземельных элементов другие валентные состояния, но в природе в ограниченном масштабе окислительно-восстановительных процессов важны только два валентных состояния.

Церий способен окислиться до четырехвалентного состояния. В окислительной обстановке он дает ионный радиус $4+$. В этом случае он становится еще меньше: 0,87 Å. европий в восстановительной обстановке может стать двухвалентным. Его ионный радиус в этом случае: 1,17 Å и соответствует стронцию. Как известно, стронций является некогерентным элементом и замещает кальций в кальциевых минералах с коэффициентом распределения минерал-расплав больше 1.

Таким образом получается некоторое разделение элементов в природе. По мере того, как ионный радиус уменьшается, у них увеличивается степени когерентности. Коэффициент распределения для всех трехвалентных элементов существенно меньше 1.

Легкие редкоземельные элементы с большим ионным радиусом более некогерентные (рис. 8.1).

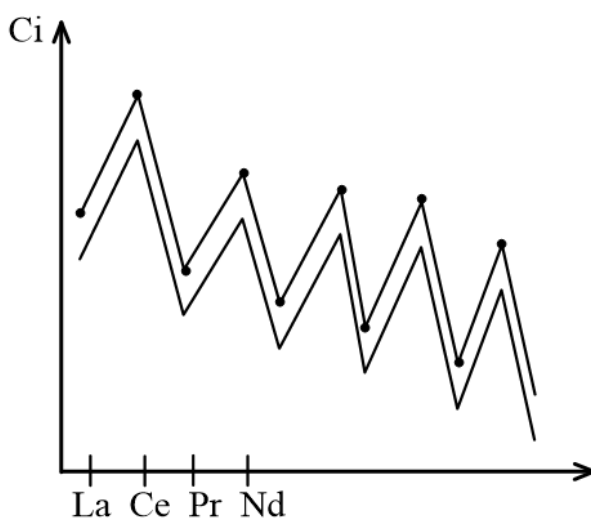


Рис. 8.1. График распространности редкоземельных элементов

В изображении составов редкоземельных элементов используется нормировка. Основные способы нормировки: для глобальных процессов проще нормировать CI хондриты (рис. 8.2). Обязательно присутствует прометий, иначе будет «ступень». Свойства редкоземельных элементов меняются монотонно и если один элемент убрать, то получится «ступень». И это будет видно на графике. Обычно используется логарифмический масштаб. Параллельно линии CI проходит линия состава примитивной мантии РМ. Это те же самые углистые хондриты. Все меняется монотонно, пила исчезла. Земная кора настолько сильно дифференцирована от хондритов, что ее не очень удобно использовать. На графике линии NASC есть минимум, который соответствует европию.

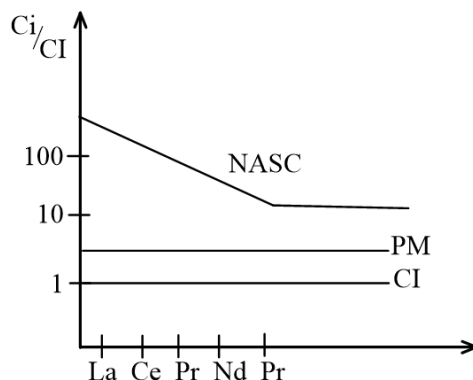


Рис. 8.2. График распространности редкоземельных элементов CI

Таким образом получаем величину, которая получила название нормированное содержание лантана:

$$La_N = \frac{C_{La}^{обр}}{C_{La}^{CI}}$$

Можно нормировать и на примитивную мантию, и на NASC. Соответственно, в случае, когда валентность редкоземельных элементов меняется, могут возникать аномалии положительные и отрицательные.

Подобно рода нормированные графики называются спайдердиаграмма.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе все определяется коэффициентом распределения между расплавом и минералом (рис. 8.3.). Рассмотрим, как будет выглядеть коэффициент распределения для плагиоклаза. Лучше всего заменять кальций будут церий и лантан. Если европий – трехвалентный, то он находится на своем месте.

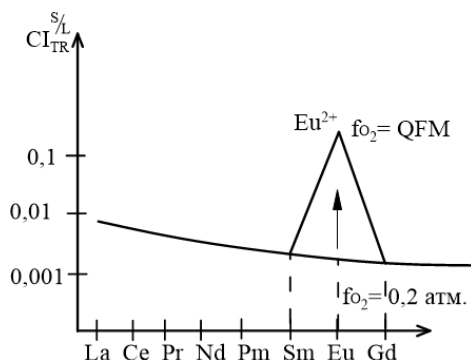


Рис. 8.3. Коэффициент распределения в плагиоклазе

В плагиоклазе на спайдердиаграмме увидим положительную европиевую аномалию. В составе расплава будет отрицательная европиевая аномалия. Чем более восстановительная среда, тем это сильнее проявляется.

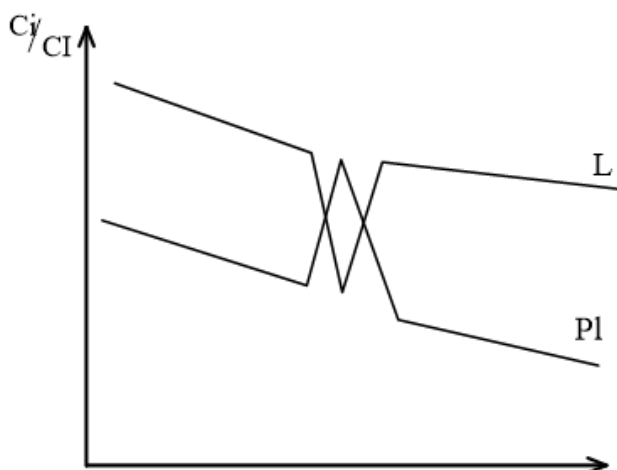


Рис. 8.4. Спайдердиаграмма для плагиоклаза и базальта.

В плагиоклазе повторяется такая картина относительно расплава: положительная и отрицательная европиевая аномалия. Величину европиевой аномалии можно вычислить разными способами.

Европиевая аномалия $\frac{Eu}{Eu^*}$, где Eu^* - то, значение, которое было бы, если бы не было соответствующей аномалии: $Eu^* = \sqrt{Sm_N \cdot Gd_N}$. Иногда ее вычисляют как:

$$Eu^* = \frac{Sm_N + Gd_N}{2}.$$

Довольно часто содержание самарий и гадолиний отличается сильно, поэтому среднее геометрическое лучше, чем среднее арифметическое. Европиевая аномалия положительная – если она больше 1, и отрицательная – если она меньше 1.

Таким образом, чем более восстановительная среда, тем сильнее проявляется европиевая аномалия. Она проявляется и в осадочных породах. Особенно сильно она проявляется на Луне, где очень сильные восстановительные условия. На Земле, в САХ, мы видим возникновение европиевой аномалии. И гидротермальные растворы лучше переносят двухвалентный европий, и там возникают положительные европиевые аномалии. Осадки, которые получаются в результате выпадения сульфидов, тоже содержат положительную европиевую аномалию.

Церий в магматических расплавах может быть четырехвалентным. Здесь он становится аналогом циркония.

Рассмотрим теперь циркон ($ZrSiO_4$). Ионный радиус циркония близок к ионному радиусу тяжелых редкоземельных элементов. Коэффициент распределения будет вести себя по-другому (имеет обратный вид) (рис. 8.5.).

В этом случае получаем положительную цериевую аномалию. Откуда можем определить окислительно-восстановительный потенциал.

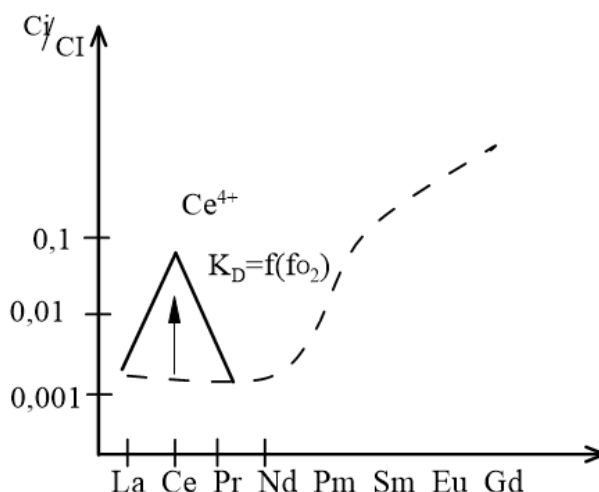


Рис. 8.5. Коэффициент распределения в цирконе

Коэффициент используется для реконструкции условий в магматическом процессе.

В целом в магматическом процессе редкоземельные элементы являются литофильными, некогерентными, накапливаются в остаточном расплаве. Они начинают свою минералогию в кислых расплавах. Щелочные породы чрезвычайно обогащены редкоземельными элементами.

Выветривание и гидротермальные процессы.

В корях выветривания, в гидротермальных процессах минералы преобразуются в карбонаты редкоземельных элементов, которые легко выщелачиваются. Такие месторождения есть в Китае. В России есть месторождение «Тонтур», но с ним тяжело работать. Кроме того, на Урале есть месторождения. Огромные содержания монацита в подмосковье.

В гидротермальном процессе, особенно высокотемпературном, редкоземельные элементы подвижны и образуют комплексные соединения с фтором, но больших скоплений не образуется. Одним из важных гидротермальных минералов является флюорит. Флюорит имеет очень большую емкость изоморфного замещения редкоземельными элементами. Цвет флюорита очень многообразный, и в существенной степени связан с теми элементами, которые входят в минерал. Кроме того, явление флюоресценции — это релаксация тех заряженных состояний в вакансиях, которые происходят из — за традиционного облучения флюорита. При более низкотемпературных процессах образуется бастнезит. Таким образом, гидротермальный процесс завершается. Главная черта в гидротермальном процессе то, что нужен сильный комплексообразователь, чтобы удерживать элементы в растворе (фтор, карбонаты, карбонатные комплексы).

При выветривании все редкоземельные элементы, как элементы гидролизаты, переносятся в виде взвеси. В речной воде это коллоиды, образованные органическим веществом и гидроксидами железа. Речная вода менее прозрачна, чем вода океанов, потому что коллоиды, которые окрашивают воду, делают ее менее прозрачной. При этом

возникает коагуляция коллоидных растворов. Это самый важный геохимический барьер, который есть на Земле. Он называется маргинальный. Он находится на границе река – море. Там по мере солёности уменьшается количество взвеси и падает содержание редкоземельных элементов. В самой воде океанов концентрация редкоземельных элементов очень низкая. В результате все равно продолжается осаждение этой взвеси. Для морской воды оказывается очень важной способностью редкоземельных элементов сорбироваться на взвеси. В целом, эмпирически показано, что способность к адсорбции на взвеси увеличивается с ростом заряда ионного радиуса. Чем больше заряд и ионный радиус, тем больше сорбируются элементы (рис. 8.6.). Хорошо сорбируются легкие редкоземельные элементы, плохо сорбируются – тяжелые редкоземельные элементы. Поэтому в морской воде возникнет некоторое увеличение коэффициента. Тяжелые редкоземельные элементы с меньшим ионным радиусом способны мигрировать в океане далеко от суши. По соотношению легких и тяжелых редкоземельных элементов можно сказать как далеко от суши находилась исследуемая нами осадочная толща.

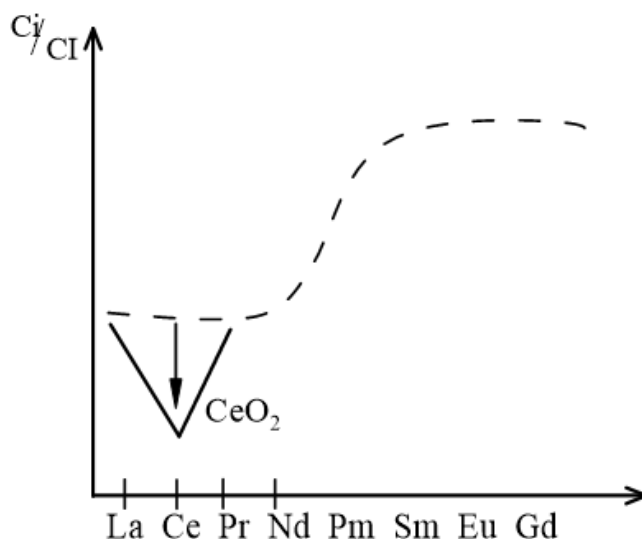


Рис. 8.6. Адсорбция

Таким образом, в морской воде редкоземельные элементы мигрируют плохо, но соотношение растворов и взвеси позволяет получить интересные вещи.

Есть определенная связь между биофильными образованиями и редкоземельными элементами – черные сланцы. Вероятно, большая биопродуктивность приводит к тому, что больше вещества сорбируется из морской воды и поступает.

Редкоземельные элементы не являются токсичными.

Изотопы редкоземельных элементов.

Некоторые редкоземельные элементы имеют много изотопов, некоторые – мало. Среди них есть радиоактивные изотопы: $^{138}\text{La} \rightarrow ^{138}\text{Ba}$ (период полураспада: 32 млрд. лет). Самый важнейший: $^{144}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$ (период полураспада: $1,06 \cdot 10^{11}$ лет). Самарий-неодимовый метод позволяет определить не только возраст, но и изотопный состав неодима. Самарий менее некогерентный. Отношение самария к неодиму в мантии

больше отношения самария к неодиму в земной коре. Это позволяет определить источник вещества.

Существуют еще и вымершие изотопы после нуклеосинтеза. Среди них есть $^{146}\text{Sm} \rightarrow ^{142}\text{Nd}$ (период полураспада: $1,03 \cdot 10^8$ лет) в результате альфа – распада.

Таким образом, можем изучать историю Земли при помощи вымерших изотопов и записей в виде изотопного состава неодима. Тогда можем говорить, когда начались образования океанической и континентальной коры. Сейчас таких работ ведется достаточно много и уже было получено много интересных результатов.

Лекция 9. Геохимия актиноидов

9.1. Геохимия актиноидов

В группу актиноидов входят торий и уран, которые являются радиоактивными элементами. Они образовались при нуклеосинтезе, но дожили до нашего времени только долгоживущие: ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U . У них достаточно большой период полураспада. Кроме того, распад у этих тяжелых элементов происходит в виде цепочки альфа и бета – распадов. В ходе этих цепочек возникают изотопы урана и тория. Они короткоживущие и непрерывно образуются, и распадаются. Кроме того, взаимодействие с нейтронами, которые возникают при спонтанном делении ядер урана, вызывают ядерные реакции, которые создают новые элементы, например, плутоний.

Таблица 9.1. Распространенность урана и тория.

	CI хондриты	Мантия PM	Континентальная кора VCC
U	0,812 ppm	0,0203 ppm	2,5 ppm
Th	0,0294 ppm	0,0795 ppm	10,3 ppm

Уран и торий нелетучие. При аккреции Земли они не были потеряны. В верхней части Земной коры уран и торий резко концентрируются. Это показывает, что в ходе магматической диссоциации эти компоненты ведут себя как некогерентные.

Химические свойства.

Валентность урана: +4, +6. Валентность тория: +4. Будучи четырехвалентными ионами уран и торий не входят в структуру основных породообразующих минералов. Они ведут себя как некогерентные элементы в магматическом процессе, накапливаясь в остаточных расплавах. Рассмотрим график эволюции расплава (рис. 9.1): резкое увеличение.

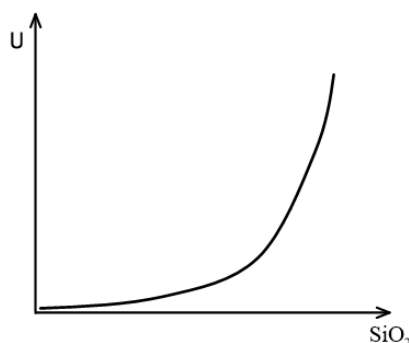


Рис. 9.1. Эволюция расплава

Граниты содержат много урана. Это показывает радиоактивность верхней части Земной коры – сильнее, чем в мантии. Радиоактивный распад – это энергия эндогенных процессов, и она основная, определяющая тепловой поток. Внешняя часть московского университета облицована такими гранитами. При помощи радиометра можно намерить на поверхности таких гранитов дозу радиации порядка 200 μP (микрорентген). При накоплении урана и тория в остаточных расплавах появляются минералы носители: минералы титана, цирконий, силикаты тория – ThSiO_4 , USiO_4 , ZrSiO_4 – это изоструктуры, и поэтому уран и торий хорошо входят в цирконы. Кроме того, это минералы титана: сфен. Уран может замещать кальций в апатите. Уран можно обнаружить с помощью радиографии: положить срез образца на фотопластинку и посмотреть, где затемненные

участки. Уран находится между зерен основных породообразующих минералов и образует тонкие пленки вместе с некоторыми элементами, которые не входят (карбонатные, фосфатные). Если в условиях мантии расплав соберем и «отправим путешествовать» в земную кору, то получатся карбонатитовые щелочные породы в зависимости от степени плавления в мантии. Очень низкие степени плавления мантии собирают уран, торий и прочие некогерентные элементы. Поэтому мы найдем богатую минералогию урана и тория в щелочных породах, где появятся и минералы редких земель (монацит и ксенотим). В этом ряду наблюдается актиноидное сжатие, т.е. ионный радиус уменьшается. У урана (4-х валентного) оказывается ионный радиус несколько меньше, чем у тория (4-х валентного). Для тория монацит является главным источником монацитовой россыпи. Рассыпные месторождения дают достаточное количество сырья для получения тория, которые перерабатывается совместно с получением редкоземельных элементов. Все минералы акцессорные, содержащие титан, захватывают торий и уран, и поэтому являются радиоактивными.

Магматический процесс.

В магматическом процессе торий и уран ведут себя близким образом. В земной коре их соотношение 3,8. Мантийное соотношение оказывается около 2. Здесь возникают существенные различия в поведении тория и урана, если мы переходим к внешним оболочкам Земли. В условиях атмосферы уран становится шестивалентным (+6). В окислительной среде у урана появляется еще одна валентность. Образуется уранил-ион $(VO_2)^{2+}$, который является своеобразным катионом: образует соли. Это обеспечивает урану высокую миграционную способность в окислительной среде. Торий, как и четырехвалентный уран, является элементом – гидролизатом: очень слабо переносится водными растворами. Шестивалентный уран очень хорошо растворяется и образует комплексы. Главный комплексообразователь – это карбонат ион. Устойчивость: $(VO_2)^{2+} + 3CO_3^{2-} \leftrightarrow (VO_2)(CO_3)_3^{4-}$ – комплексы уранила (заряженные карбонатные комплексы). Это главные формы переноса урана в природных водах только в окислительной среде. Уран переносится преимущественно в виде растворов, а торий переносится преимущественно в виде взвеси. Таким образом, происходит разделение урана и тория.

Месторождения.

Торий, как элемент-гидролизат, накапливается в остаточных образованиях: образует монацитовые россыпи, сорбируется глинами и практически не подвижен в водной среде. А уран подвижен в водной среде и из-за этого образуются месторождения урана, которые называются ролловыми месторождения (рис.9.2.): если есть пласт песчаников, содержащих органическое вещество, которые обеспечивают восстановительную среду, то грунтовые воды, несущие уранил-карбонатный комплекс, попадая в зону, лишенную кислорода, то происходит восстановление урана – образуется зона, обогащенная ураном – подвижный геохимический барьер. На фронтальной части образуется уран, а сзади начинается растворение урана, поэтому зона идет по пласту дальше.

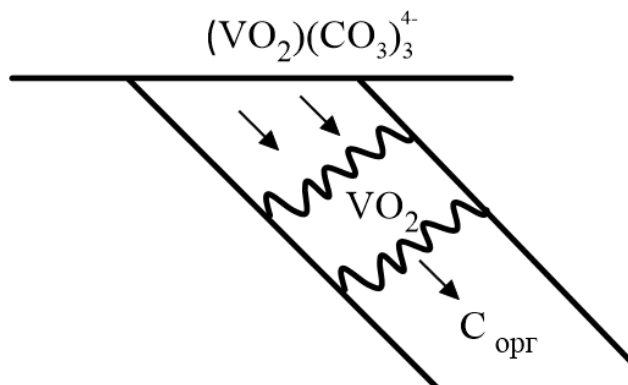


Рис. 9.2. Ролловые месторождения

Эти месторождения возникают прямо сейчас. Кроме того, это важнейший механизм образования урана. Еще одним важным типом месторождений являются месторождения типа «несогласие» (рис.9.3). Растворы из фундамента, где органического вещества очень мало, попадают в толщу осадочных пород с восстановительной средой и возникает месторождения типа несогласие. Отлагаются элементы, которые хорошо переносятся в окисленном виде и осаждается уран, ванадий, молибден, платиноиды, золото. Получается такое комплексное месторождение.

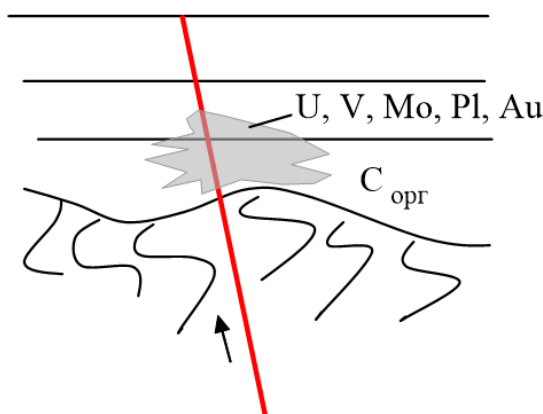


Рис. 9.3. Месторождение типа «несогласие»

Здесь появляется связь урана с ванадием. Как фосфаты, так и ванадаты урана малорастворимые соединения.

Поведение в гидротермальном процессе.

В гидротермальном процессе, высокотемпературном, торий и уран ведут себя сходным образом. В грейзенах мы наблюдаем совместный перенос урана и тория, и более всего на высокотемпературных стадиях, где по всей видимости основными формами переноса являются фторидные комплексы. Они довольно часто входят в минерал флюорит, который допускает огромное количество разнообразных изоморфных замещений. Получаются радиоактивные флюориты - наиболее высокотемпературные. Образуются и другие минералы: силикаты, фториды. Они образуются в месторождениях, связанных с гранитными интрузивами.

В низкотемпературном гидротермальном процессе уран и торий резко различаются. Тут уран переносится в виде комплекса, а торий не имеет подвижности. Поэтому в низкотемпературных гидротермах формируются чисто урановые месторождения на разнообразных геохимических барьерах.

Ролловые – это гидрологические месторождения, т.к. там участвует ненагретая грунтовая вода. Месторождения типа «несогласие» — это гидротермальные месторождения. В истории Земли не всегда в атмосфере был кислород и когда не было кислорода уранинит мог образовывать россыпи. Самая известная палеороссыпь: пласт конгломератов содержит в себе гальку уранинита и золота. Это архейские россыпи. Но 2,5 млрд лет назад в атмосфере появился кислород и с тех пор уранинитовые россыпи стали невозможными. Уранинит растворяется в окислительной среде. Поэтому с тех пор стали возникать ролловые месторождения.

В зоне выветривания уран довольно подвижен и в основном осаждается фосфатами, ванадатами, получают урановые слюды. В целом, хорошо мигрирует в водах.

Изотопия.

Уран образует целую цепочку преобразований (рис. 9.4).

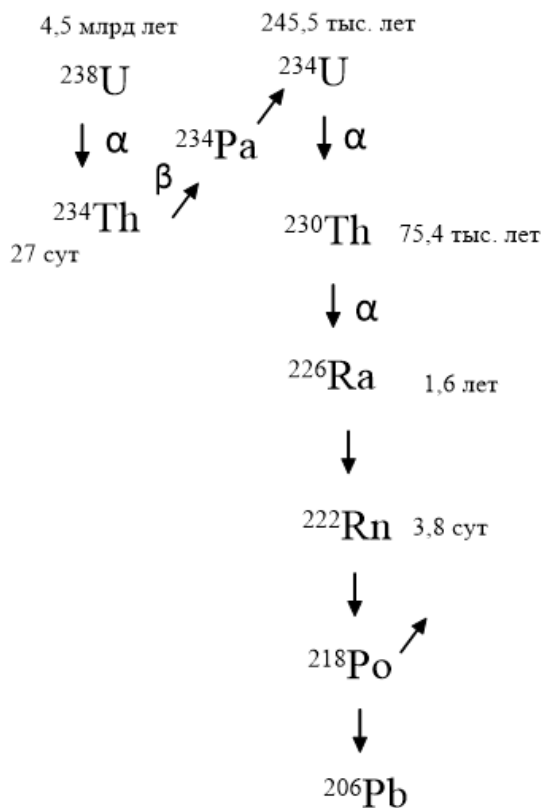


Рис. 9.4. Цепочка преобразования урана.

^{206}Pb – стабильный и является продуктом этого распада. Если составы изотопов свинца и урана соответствуют согласной линии, то можно определить возраст горной породы. Если возьмем вновь образовавшуюся урановую руду, то увидим, что она мало радиоактивна – в ней не образовались еще все радиоактивные изотопы. Через некоторое

время происходят все радиоактивные распады, образуется ^{234}U и обеспечивает радиоактивность природному урану. Самый радиоактивный в этой цепочке – это радий. Половина радиоактивности урановой руды связана с радием.

Рассмотрим относительные концентрации всех радиоактивных элементов (рис.9.5.).

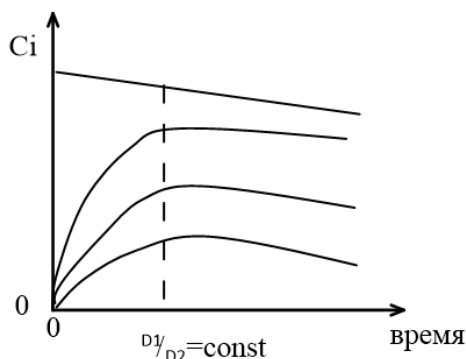


Рис. 9.5. Относительные концентрации радиоактивных элементов

Большинство изотопов образует зависимость от времени их полураспада. В некоторый момент времени соотношение дочерних изотопов станет постоянным. Это означает, что наступило вековое равновесие. Срок наступления векового равновесия для ^{238}U составляет 600 тыс. лет. В этом случае все изотопы находятся в равновесии: сколько изотопов распадается, столько и образуется. Особенно интересно, когда происходят нарушения равновесия. Нарушения равновесия происходят, когда элемент из-за своих химических свойств покидает эту цепочку. Даже радиогенные изотопы оказываются более подвижны, чем радиоактивные. Если рассмотреть соотношение в природных водах соотношения ^{234}U и ^{238}U , то получается, что ^{234}U больше, чем положено по равновесию, потому что радиогенный изотоп легче выщелачивается.

В морской воде довольно много урана, т.к. он легко переносится в виде карбонатных комплексов (рис. 9.6.).

У тория нет комплексов в морской воде, поэтому он сорбируется на взвеси и осаждается на дно. Тогда ^{230}Th разрывает цепочку. Поэтому морская вода не находится в изотопном равновесии, поскольку торий – элемент-гидролизат. Однако мы получаем хороший метод для датировки объектов в морской воде. Таким образом, мы можем определить возраст кораллов или других донных отложений на дне моря по содержанию ^{230}Th . Этот метод датировки называется иониевый метод. Можно использовать и другой ионий: в цепочке ^{235}U есть ^{231}Th , у которого период полураспада 25 тыс. лет. Здесь удобно содержание тория можно определить, используя гамма-спектрометр, так как этот торий радиоактивен.

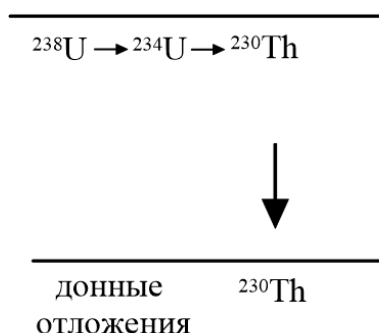


Рис. 9.6. Поведение урана в морской воде

Помимо того, что эти элементы являются радиоактивными, у них происходит другой процесс – спонтанное деление, которое заключается в том, что ${}^{238}\text{U}$ раскалывается на два осколка + некоторое количество нейтронов. Осколки имеют соотношение 2:3. Спонтанное деление тем сильнее происходит, чем тяжелее соответствующее ядро. Спонтанное деление составляет 10^{14} лет и примерно $10^{-40}\%$ урана таким образом закончило свою жизнь. Большое количество испытало альфа – распад. ${}^{235}\text{U}$ – более легкий. Его период спонтанного деления порядка 10^{19} лет (примерно $10^{-80}\%$). Из искусственных изотопов есть те, которые гораздо дольше делятся. У калифорния 86 лет период полураспада спонтанного деления. Примерно 3% калифорния испытывают спонтанное деления. 2 осколка спонтанного деления выделяются с огромной энергией и поэтому возникает ядро отдачи, которое портит кристаллическую решетку. По количеству треков на единицу площади, зная концентрацию урана, можно определить возраст. Это трековый анализ. Минералы, которые можно использовать – это апатит, циркон, сфен.

Есть еще один вид деления: нейтронно-дуцированное деление. Два изотопа урана принципиально различаются. Если нейтрон попадает в ${}^{238}\text{U}$, то получается захват нейтрона и образуется ${}^{239}\text{U}$ короткоживущий изотоп, который потом распадается в нептуний и плутоний. Если нейтрон попадает в ${}^{235}\text{U}$, то в этом случае возникает нейтронно-дуцированное деление ядра и ${}^{235}\text{U} + n^0$ вызывает два осколка и выбивает некоторое количество нейтронов. Эти нейтроны, которые выбиваются, высоких энергий – не могут вызвать дуцированное деление и улетают. Для деления нужно замедлить нейтроны – путем столкновения с легкими атомами (водород, дейтерий, углерод), которые эффективно замедляют. На этом принципе построена атомная энергетика. Если будет большой кусок ${}^{235}\text{U}$, то нейтроны будут замедляться самим ${}^{235}\text{U}$ и пойдет неуправляемая цепная ядерная реакция. Из этого получается атомная бомба. Критическая масса урана – кусок урана, который необходимо сделать, чтобы нейтроны из него не выходили. В настоящее время на Земле уже нет урановых бомб. Когда получились высокоэнергетические процессы, то люди задумались: «происходят ли в природе такие процессы?». Примерно четверть осколков – это редкоземельные элементы, 15% - цирконий, 12% - молибден, 6,5% - цезий и 16% - инертные газы (криптон и ксенон). Но нигде (ни в каких вулканах) эти изотопы не были обнаружены. В Габоне начали разрабатывать новый урановый рудник, измеряют там содержание ${}^{235}\text{U}$ и получилось 0,3%. Это месторождение называется Окло (Okhlo). Оно образовалось 2 млрд лет назад и оно типа ролловое. Его геологическое строение следующее (рис. 9.7):

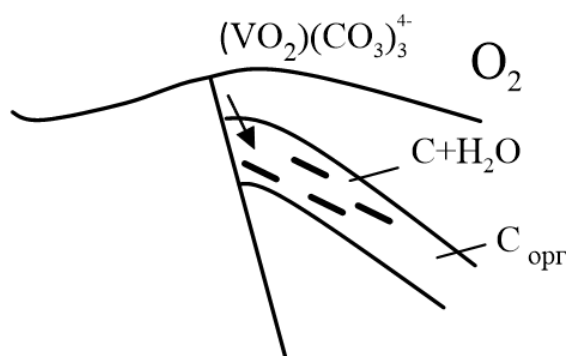


Рис. 9.7. Геологическое строение месторождения Окло в Габоне

В залежах образовались линзы уранинита. Графит и вода – замедлители нейтронов, начинается такая же цепная реакция, как в ядерном реакторе. Соотношение изотопов урана $\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{1}{157}$. Соответственно, слишком много ^{238}U и он слишком сильно поглощает нейтроны. Можно использовать тяжеловодный ядерный реактор с тяжелой водой, которая хорошо замедляет нейтроны. Тогда из природного урана можно получить ядерную реакцию. В это время (2 млрд лет назад) ^{235}U было гораздо больше. 2 млрд лет назад их соотношение было 3,7 %. Начался процесс, который является реактором: уран начал делиться, выделилось тепло, вода закипела – стала газообразной, менее плотной, нейтроны замедлились не так эффективно и процесс прекратился. Там образовались такие изотопы, как $^{99}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Ru}$. Этот процесс был периодический. Примерно 2 ч 30 мин длился каждый цикл, 30 мин из них достигалась критичность, потом реактор 2 ч охлаждался. Это оказался природный ядерный реактор.

Источники и применение.

Уран используется как ядерное топливо. Его приходится до 1,5-3%. Процесс обогащения урана очень сложный. Он решается с помощью центрифуг. Урана на Земле много. В земной коре его содержится примерно столько же, сколько олова. Возникает несколько сложностей: что делать с отработанным ядерным топливом? Отработанное ядерное топливо содержит большое количество радиоактивных изотопов, у некоторых из них период полураспада сотни лет. Сейчас строятся хранилища для отходов третьего класса. Отходы первого и второго класса хранить пока не умеют. Часть ядерного топлива перерабатывалось для изготовления плутония. Сейчас думают о том, чтобы использовать плутоний в качестве топлива для ядерного реактора. Кроме того, существует ториевый цикл. Можно сделать ^{233}U при помощи облучения тория в ядерном реакторе.

Проблема с плутонием стала особенно острой после Чернобыльской аварии. Плутоний оказался чрезвычайно токсичным элементом. Его тоже выбросило при аварии. Заражение происходило путем того, что горячие частицы вплавлялись в любые объекты. Попадание плутония внутрь – смертельно опасно.

9.2. Элементы группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Геохимически все элементы располагаются в одной строчке, в одном периоде. Это титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель.

Распространенность.

Таблица 9.2. Распространенность элементов.

	CI хондриты, ppm	Мантия PM, ppm	Континентальная кора VCC
Ti	436	1205	3117
V	56,6	82	53
Cr	2660	2625	35
Mn	1990	1045	527
Fe	19%	6,26%	3,09%
Co	502	105	11,6
Ni	10970 (1%)	1960	18,6

Железа много, потому что та звезда, которая своим взрывом «подарила» элементы имела железные ядро.

В метеоритах железо – реперный элемент – представлен во всех трех группах фаз. Никель и кобальт – сидорофильные элементы. Титан, ванадий, хром и марганец – литофильные элементы. В метеоритах оксидные фазы больше присутствуют. Сидорофильные элементы будут захвачены железной фазой. Титан не проявляет сидорофильного свойств и ядро не уходит. Большая часть никеля ушла в ядро.

Таким образом мантия оказалась обеднена сидорофильными элементами.

Земная кора обогащена только титаном и обеднена остальными элементами. Это связано с тем, что железо образует совершенный изоморфизм с кобальтом, никелем и двухвалентным марганцем. Хром может входить в силикаты, но главная его фаза – хромит. Растворимость хромита резко падает с температурой в магматических расплавах, поэтому хром не накапливается в остаточных расплавах. Титан и ванадий ведут себя иначе, ванадий может входить в структуру основных породообразующих минералов, но он все-таки накапливается, там возникает другой метаморфизм, и он входит в структуру оксидов железа.

Поведение в магматическом процессе.

Поведение элементов в магматическом процессе показано на схеме-рис. 9.8.

Хром присутствует главным образом в ультраосновных породах. Никель и кобальт медленнее уменьшаются и ведут себя как когерентные элементы. Однако соотношение кобальта и никеля в этом процессе растет, потому что никель имеет одну валентность (+2), а кобальт имеет две валентности (+2 и +3). Таким образом, у него больше шансов сохраниться в расплаве и не входить в кристаллическую структуру. В породах среднего состава можно обнаружить максимальное содержание ванадия, так же как и титана. Титан и ванадий образуют некоторый максимум, соответствующий средним породам (габбро, габбро-диоритам).

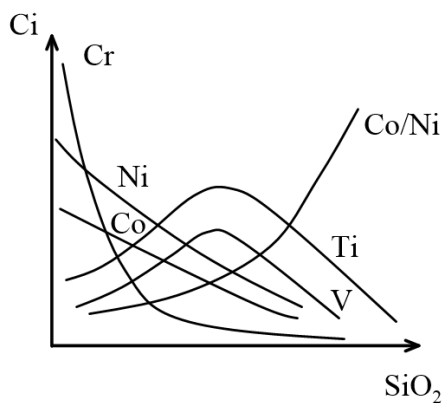


Рис.9.8. Поведение элементов в магматическом процессе

Валентность титана: +4, +3. Трёхвалентный титан требует очень восстановительной среды и в земных условиях таких условий не возникает. Однако такие условия есть на Луне.

Лекция 10. Геохимия элементов группы железа (продолжение)

Рассмотрим валентность элементов группы железа. В природе элементы между собой связаны, но электронные оболочки у них устроены по-разному и валентности у них достаточно сильно отличаются.

Таблица 10.1. Валентность элементов группы железа.

	Валентность
Ti	4+ (3+)
V	3+, 4+, 5+
Cr	3+, (2+), 6+
Mn	2+, 3+, 4+, (6+, 7+)
Fe	0, 2+, 3+
Co	2+, 3+
Ni	2+

Титан может быть и трехвалентным, но в земных условиях трёхвалентный титан не встречается. Строение электронной оболочки ванадия похоже и на титан, и на железо. Он дает множество валентностей: 3+, 4+, 5+. В пятивалентном состоянии – это ванадат. Ванадаты – широкий класс минералов, хотя ванадия и не очень много. Тем не менее у него около 150 минералов. Главная валентность для хрома: 3+. До сих пор нет однозначных доказательств того, что хром в расплавах может быть двухвалентным. У марганца много валентностей: 2+, 3+, 4+, (6+, 7+). Шестивалентный хром есть в природе – это продукт глубокого окисления хрома. Хроматы в природе присутствуют в коре выветривания месторождения. Валентности марганца (6+, 7+) соответствуют манганатам и перманганатам. Это довольно редкие в природе соединения. На Земле есть одно место, где встречается марганец высших валентностей – это щелочные содовые лавы (напр., в Африке). Железо встречается в природе как самородное железо. Для никеля главная степень окисления 2+. Все эти элементы (2+) имеют очень близкие ионные радиусы, поэтому изоморфно замещают друг друга вместе с магнием, входя в основные породообразующие минералы. Главный изоморфизм на Земле – это изоморфизм железа и магния. Эти элементы входят изоморфно в эти же минералы: оливины, пироксены, все темноцветные амфиболы. Трехвалентные элементы тоже обладают общностью и базируются на изоморфизме в магнетите (титаномagnetите). Выделяются высшие степени окисления: четырёхвалентный марганец становится таким при окислении в условиях атмосферы. Двухвалентные элементы – хорошие водные мигранты, типичные катионы, которые хорошо переносятся водами. Ванадий в окисленном состоянии – типичный анион, аналог фосфат иона и хорошо мигрирует в водных растворах. Трехвалентный ванадий оказывается элементом-гидролизатом. Главное в поведении всей этой группы – их совместное поведение и разделение в природе.

10.1. Геохимия железа

Распространенность.

Геохимия железа начинается с того, что в метеоритах много железа, представленного железоникелевыми сплавами с кристаллической структурой тэнита и

камасита, представляющих собой распад твердого раствора железо-никеля. В среднем содержание никеля – 6%. Распад твердых растворов в железных метеоритах происходил при очень медленных скоростях охлаждения (порядка градуса за 1 млн лет). Из-за этого выросли ориентированные кристаллы, которые образуют срастание по октаэдру и называются Видманштеттовы полосы/фигуры. Это говорит о том, что железные метеориты представляли собой ядра планетезималей (зародышей планет) и, собственно говоря, эти зародыши планет послужили строительным материалом для Земли. На Земле металлическая фаза в верхних частях отсутствует. Она собралась в ядро Земли, которое состоит в основном из железа и никеля. Свойства (плотность) ядра недостаточно велика для этих условий, поэтому предполагается, что там есть некоторое количество более легких элементов (главные элементы Земли). Водород практически не меняет плотность железо-никелевого сплава. Кислород, сера, кремний – в каком-то количестве присутствуют в ядре и снижают плотность железо-никелевого сплава. Но в каком количестве присутствуют эти элементы – неизвестно. Есть разные оценки. В ядра планетезималей эти элементы не входили в таком количестве. Условия были гораздо менее высокопарные. Однако, железо в метеоритах находится не только в виде металла, но и в виде сульфида – троилит, а также в виде силикатов. Поэтому по классификации Гольдшмидта железо должно быть отнесено ко всем группам: и сидорофильным, и литофильным, и халькофильным элементом. Следовательно, железо – реперный элемент для нашего вещества. Вполне возможно на других звездах она будет смещена. Но это пока окончательно не ясно.

При эволюции метеоритного вещества, видим переплавление и восстановление железа. Железо эволюционирует от углистых хондритов до энстатитовых хондритов, где все железо восстановлено в виде металла и в силикатах строго доминирует магний. Это связано с тем, что при переплавлении в вакууме метеоритов кислород улетает, как летучий компонент, поэтому железо и восстанавливается. Земля находится в степени восстановления, близкой к хондритам.

В верхней части Земли металлической фазы не осталось. Исключение: падающие метеориты. Железо здесь в основном контролируется силикатами и оксидами: оливины и пироксены – главные породообразующие минералы контролируют поведение железа. Главный изоморфизм с магнием. При этом получается, что магнезиальные минералы этих породообразующих минералов более тугоплавкие, чем железистые. Поэтому в ходе магматической дифференции (рис. 10.1.) видно, что концентрации железа уменьшаются в магматических расплавах. Но при этом растет соотношение железа к магнию. Более поздние дифференциаты, более низкотемпературные, содержат более железистые минералы.

Для железа очень важным в магматическом процессе является режим окислительно-восстановительного потенциала, который регулируется фугитивностью кислорода f_{O_2} . Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве, их соотношение и задает окислительно-восстановительный потенциал. На Земле есть мощный окислитель – это вода. Металлическое железо при магматических температурах не может находиться в равновесии с водой. Вода окисляет металлическое железо, и в меньшей степени окисляет трехвалентное и двухвалентное железо.

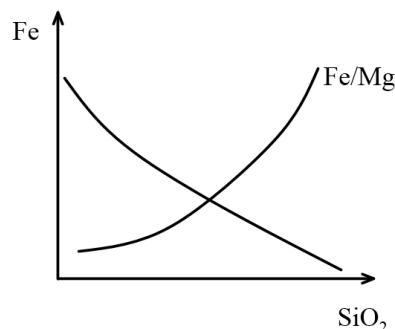


Рис. 10.1. Магматическая дифференциация

Существует два основных способа генерации магм. Это декомпрессия, которая происходит в срединно-океанических хребтах за счет подъема мантийного вещества к поверхности, частичного плавления его при снижении температуры. Здесь плавится деплетированная мантия, лишенная летучих и обедненная некогерентными элементами. Такое сухое плавление приводит к образованию расплавов, которых у воды почти нет. Отсюда возникает толеитовый тренд эволюции магматических пород, когда железо не выпадает в виде магнетита и накапливается в остаточном расплаве. Последние дифференциаты толеитового тренда – это высоко железистые породы. Но там железо восстановленное. Фугитивность кислорода для этого тренда близка к буферу никель-никелю. Это восстановительные условия. Второй способ получения расплавов на Земле – понижение температуры плавления за счет добавления воды. Это происходит там, где происходит дегидратация океанической коры в зоне субдукции. Выделение летучих компонентов показывает землетрясения, которые хорошо видны в сейсмофокальной зоне Бенъофа. Там происходит плавление, образуются водосодержащие расплавы. При этом эвтектика смещается в сторону более глиноземистых расплавов и получаются породы известково-щелочной серии. Особенностью пород известково-щелочной серии является их более окисленное состояние. Фугитивность кислорода выше, чем буфер QFM (кварц, фоливит, магнетит). В этих породах с самого начала устойчив магнетит. Кристаллизация магнетита выводит железо из расплавов и возникает быстрое нарастание содержания кремнезема. Таким образом, получается два тренда. В одном тренде двухвалентное железо входит в состав силикатов, в другом случае возникает титаномагнетит.

В силикатные породы входят все двухвалентные элементы группы железа. Ведут они себя схоже с некоторыми небольшими отличиями. Ванадий может замещать эти элементы. Главное – при окислении, когда возникает титаномагнетит (изоморфный ряд), твердый раствор устойчив при высоких температурах, а при низких температурах он становится метастабильным и распадается. Все кристаллы титаномагнетита претерпели субсолидусную стадию – распад на ильменит и магнетит. Кроме того, другие титановые фазы – собственно ильменит может кристаллизоваться из магматических расплавов. Все эти элементы, которые имеют высокие валентности, находят в себе возможности для изоморфизма в титаномагнетите. Особенно это важно для ванадия. Он очень хорошо входит в магнетит. Выплавляются андезиты, они обедняются железом, ванадием и некоторыми другими элементами, которые входят в магнетит (тантал и ниобий). Континентальная кора, получившаяся из этих андезитов оказывается обеднена этими

элементами. Это обеднение наследуется континентальной корой. В океанической коре ванадия гораздо больше, чем в континентальной коре.

Поведение в магматическом процессе.

Роль железа, как халькофильного элемента: образование сульфидное несмеси в магматическом процессе. Сульфидная несмесь – образование сульфидного расплава как правило связано с железом, насыщение FeS . Железо – главный компонент, серы меньше в магматических расплавах. Нужно, чтобы серы накопилось хотя бы 15. Если несмесь произошла, то возникает важное для экономики событие – сульфидная жидкость экстрагирует из расплава, все халькофильные и сидорофильные элементы с высокими коэффициентами распределения. Поэтому возникают ликвационные месторождения: самое знаменитое – Норильск. Важнейшие сидорофильные элементы: никель, кобальт. Они идут вслед за железом в сульфидную фазу.

Поведение в гидротермальном процессе.

В гидротермальном процессе у железа появляется один из важнейших минералов, который контролирует его поведение в широком диапазоне условий – пирит. Десульфид железа FeS_2 оказался весьма устойчивым. Образуется начиная с магматического этапа, затем гидротермальный этап, затем осадочный процесс. На всех этапах поведение железа с серой контролируется пиритом. Железо переносится в гидротермальных растворах в виде хлоридных комплексов. Оказывается, для элементов - полиметаллов (цинк, медь и свинец) тоже характерны хлоридные комплексы, и они тоже осаждаются в виде сульфидов. Поэтому пирит – обычный, но вредный минерал, колчеданный и прочих руд. Его нужно отделять. В настоящее время накоплены миллионы тонн пирита, которые совершенно бессмысленно лежат в хранилищах. Пирит довольно часто содержит приличные концентрации золота, но перерабатывать его нерентабельно. Способ есть – это гидрометаллургическое производство. Но что делать с получившимися железным купоросом и серной кислотой, оставшиеся от этого процесса – неизвестно. Оксиды железа – магнетит и гематит, образуются в гидротермальном процессе. При выветривании железо ведет себя двояко. В восстановительной среде железо (2+) – хороший водный мигрант, железо (3+) – элемент-гидролизат. В растворах, насыщенных по атмосферному кислороду – железо практически не растворяется. Двухвалентное железо – одна из важнейших проблем для питьевой воды. Многие пласты водоносных горизонтов содержат железа больше, чем предельно допустимые концентрации. Довольно много таких подмосковных бассейнов: наливаем воду и через некоторое время она становится ржавой. Необходимо насытить кислородом эту воду, подождать, пока выпадет железо и отфильтровать. Так происходит водоподготовка. Таким образом воду фильтруют от гидроксида железа на таких намывных фильтрах. Вторая интересная особенность: высокие концентрации железа в пресных водах. Это коллоиды в пресных водах, состоящие из гидроксида железа и органического вещества. Эти коллоиды – главная форма переноса всех элементов-гидролизатов. Они сорбируют на себе редкие земли, титан, хром. Размерность коллоидов составляет некоторые от 1000 дальтон (углеродная единица массы) до 2000 килодальтон. Это широкий спектр коллоидов. Эти коллоиды не зависят от того, по каким породам течет река. Эти коллоиды образуются при гниении опавших листьев. Это богатство компонентов связано с тем, что растения сбрасывают избыток компонентов в листья, потом сбрасывают листья. Листья желтые содержат высокие концентрации элементов, которые для растений токсичны. Эти листья

гниют, железо имеет устойчивые комплексы с органическим веществом и именно это промывается грунтовыми водами, питает реки, и состав микроэлементный рек зависит не от того, по каким породам они текут, а от того, какие растения растут по их берегам (от ландшафтов). Далее коллоиды преобразуются. При впадении реки в море та взвесь, которая выносится уже коагулирует и осаждается – главный геохимический барьер на земле и железо тоже участвует.

Поведение в процессе диагенеза.

При диагенезе происходит сульфат редукция и образуются сульфиды железа. Сначала гидротроилит, потом постепенно перекристаллизовывается в пирит. Железо спасает нас от потока сероводорода, который мог быть в донных отложениях. Второй геохимический барьер – сероводородный барьер. Он окислительный (глеевый горизонт – горизонт, откуда железо выносится и переотлагается на окислительном барьере).

У железа хлоридные комплексы очень прочные. Чем больше хлорида, тем больше переносится железа. Это проявляется при образовании скарных месторождений, где образуются магнетитовые руды, а также на объектах, где базальты прорывают эвапоритовые толщи и там происходит большой перенос магнетита и образуются месторождения типа Коршуновского. Главный переносчик – раствор NaCl .

Биологическая роль.

Железо имеет очень тесную связь с живым веществом. В нашей крови присутствует гемоглобин, в нем присутствует железо, которое меняет валентность для того, чтобы этот белок мог переносить кислород и углекислый газ, что является основой нашей жизни. Не все организмы на Земле пользуются гемоглобином на основе железа. Есть организмы, которые используют ванадий или медь – асцидии и головоногие моллюски. Кроме того, железо входит в огромное количество белковых комплексов. Эти комплексы выполняют биохимические функции. Довольно часто встречается железо-дефицит, но он вызван не дефицитом железа. Самым важным является комплексообразование железа с органическими агентами. Поэтому скорее при дефиците железа (анемии) необходимо пить витамины/компоненты, которые позволяют увеличить доступность железа из пищи. Бесполезно пить неорганическое железо. Это огромная связь обусловлена исторически.

Первый процесс фотосинтеза, который был изобретен на Земле и происходил еще в анаэробной атмосфере (в архее) – железный фотосинтез. Сейчас фотосинтез приводит к разложению воды и выделению кислорода. Тогда фотосинтез приводил к окислению железа из $2+$ в $3+$. Двухвалентное железо было растворено в океане, а трехвалентное железо выпадало в виде магнетита и гематита. При этом образовались огромные толщи железистых кварцитов. Их происхождение – биогенное. Это связано с тем, что в них обнаружено большое фракционирование изотопов железа. Большое фракционирование может быть вызвано только деятельностью живых организмов. Люди пытаются изучить, каким образом этот процесс происходил, какие микробы там жили. Это была целая сложная экосистема, которая включала в себе пурпурные водоросли и те организмы, которые поглощали продукты жизнедеятельности и окисляли железо. Но в мировом океане кончилось железо, и пришлось перейти на разложение воды. Одна молекула хлорофилла дает потенциал 0,3 В, которое соответствует потенциалу перехода железа из $2+$ в $3+$. Пришлось сложить несколько молекул хлорофилла, чтобы добиться потенциала 1,2 В, которое позволяет разлагать воду и выделять кислород. Так анаэробная система погубила себя. Зато началось развитие аэробного мира, что привело к возникновению человечества. Таким образом, эволюция биосферы связана с железом.

Источники и применение.

Железо – главный металл черной металлургии. Выплавление железа из руды (доменный процесс) – важный процесс для того, чтобы сделать железо для разнообразных конструкций. Железо легко отделяется от мусора при помощи магнита, поэтому металлолом легко отделяется и идет во второй цикл. На данный момент несколько стран (Россия, Китай, Америка) выплавляют железо из руды. Основным источником железа является эти железистые кварциты (пр.: Курская магнитная аномалия).

На втором месте по месторождениям железа – это скарновые месторождения. Скарновые месторождения мелкие, но богатые. Исторически они были первые. Третье место – магматические месторождения титаномагнетита. Особенно если они подверглись метаморфизму, чтобы магнетит отделился от ильменита. Тогда они становятся комплексным месторождением железа и ванадия.

Палеомагнитный метод.

Многие геологические построения базируются на палеомагнитном методе. Это связано с тем, что при застывании магматического расплава и его охлаждении от точки Кюри (точка Кюри – ферромагнитный материал переходит в парамагнетик) приводит к тому, что эти расплавы оказываются намагниченными и сохраняют потом это направление, если не происходило больших термальных событий. Палеомагнитные построения являются базовыми. Огромное количество палеомагнитных данных увязывается в единую систему и в общем мы знаем, каким образом двигались материки (дрейф континентов). Самая красивая – магнитная полосовая аномалия вдоль срединно-океанических хребтов.

10.2. Геохимия кобальта и никеля

Кобальт и никель – представители сидорофильной части элементов группы железа. Кобальта в природе мало, никеля побольше. У кобальта – один изотоп, у никеля – четыре. Кобальта примерно в 10 раз меньше никеля.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе кобальт и никель двухвалентные и ведут себя подобно железу, входя в состав оливина. При этом кобальт и никель очень быстро выводятся из магматического расплава. Для них характерен оливиновый контроль. Не так много элементов хорошо входят в состав оливина. Поэтому ультраосновные породы содержат примерно 1% никеля и в основном он входит в оливин. Никель и кобальт обедняют мантию. Они – сидорофильные элементы и ушли вместе с железом в ядро. Коэффициент распределения между железным расплавом и силикатным расплавом никеля известен. Он порядка 10^5 . А в мантии 0,1% никеля сохранилась. Т.е. коэффициент распределения никеля порядка 100. В мантии сохранилось больше сидорофильных элементов, чем согласно этому коэффициенту распределения. Первым вариантом такой ситуации может быть то, что этот коэффициент распределения сделан при 1 атм, а при увеличении давления он уменьшается. При высоком давлении, если происходит выделение железного расплава, то этот коэффициент становится на порядки меньше. Вторым вариантом является то, что в верхних частях нашей планеты, видимо, никогда не было большого количества железного расплава. Она всегда была окислена и содержала воду. В этом случае выделение ядра из верхних частей мантии происходило в результате выделения сульфидной жидкости, а не металлического расплава. Третьим вариантом является гетерогенная аккреция, согласно которой на последних стадиях аккреции

прилетело вещество из внешних областей Солнца, похожее на углистые хондриты, и верхняя мантия была сделана из нее: без железа, но с летучими компонентами.

Источники и месторождения.

В истории двух элементов важнейшим является их разделение. В магматическом процессе, когда они входят в оливин – они не разделяются, одинаково обогащая оливин. Далее они очень быстро выводятся из магматического расплава. Магматическая история могла закончиться на этом, если бы не ликвация. При сульфидной ликвации экстрагируются из силикатной жидкости эти элементы. Никель и кобальт рассеются в виде силикатов и получится, что в момент образования сульфидной жидкости их уже не останется в расплаве. Поэтому важны случаи, где есть сера в магматической системе. В некоторых случаях сера добавляется в расплав за счет переплавления сульфидных отложений (черных курильщиков). Так образовались коматиитовые месторождения.

Есть пятиэлементная формация: никель, кобальт, уран, висмут и серебро. До сих пор неизвестно, что объединяет эти элементы. Общности в геохимическом барьере – нет.

Никель двухвалентный был бы хорошим водным мигрантом, если бы не то обстоятельство, что он может входить в глины. Глины активно поглощают никель и при выветривании ультраосновных пород возникает нонтронит. Это оказывается второй важный источник никеля на планете. Первый – это ликвационные месторождения. Второй источник никеля – нонтронитовые коры выветривания, которые образуются в тропиках. Из нонтронита никель добывать гораздо проще, чем пытаться разложить оливин. Олин очень тугоплавкий.

Применение.

Кобальт тоже входит в нонтронит. Первые литиевые аккумуляторы были сделаны из чистого лития. Проблема в том, что литий склонен образовывать дендриты. Если дендриты дойдут до анода, то произойдет короткое замыкание и такой аккумулятор взорвется. Тогда было решено, что нужно заменить фазу на кристаллическую решетку, где литий был бы подвижен. Первой такой фазой был кобальтат лития. Однако, месторождений кобальта мало – не хватит кобальта, чтобы снабдить им для всех задач. Главное месторождение кобальта – африканский медный пояс, где находятся стратиформные месторождения, которые образовались в пластах осадочных пород. По всей видимости, была специфическая ситуация, в которой медь и кобальт мигрировали и осаждались на сульфидном геохимическом барьере.

Биологическая роль.

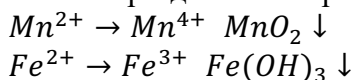
Никель – токсичный металл. Он способен замещать железо. Кобальт – биофильный элемент. Он используется в организме для ряда ферментов. Недостаток кобальта вреден для организма. Он входит в состав микроэлементов.

10.3. Геохимия марганца

У марганца один изотоп. В магматических системах марганец двухвалентный и входит в состав оливина, пироксена. Поэтому марганец выводится из магматической системы, но медленнее, чем железо. Относительно соотношение марганца и железа увеличивается.

Минералогия.

У марганца богатая минералогия из-за большого количества валентных состояний. Главное – это разделение марганца и железа. Марганец и железа разделяются:



Гидроксиды железа и гематит выпадают из водного раствора.

Схема одинаковая. Но потенциалы различаются. При окислении марганец и железо выпадают при разных окислительно-восстановительных потенциалов. Так происходит основное разделение железа и марганца в системе.

В минералогии марганца есть класс минералов – минералы, образованные из пегматитов. В пегматитах марганец начинает проявлять себя как самостоятельный минералообразующий элемент.

Для образования марганца нужно, чтобы гидротермальные растворы выщелочили железо и марганец из каких-то пород и потом вынесли эти растворы в зону, где есть кислород. Там и образуется пиролюзит (MnO_2), карбонаты, силикаты двухвалентного марганца. Такие месторождения, связанные с гидротермальными системами моря можем найти, например, на Урале. Вторая гидротермальная система связана с тем, чтобы не было хлора. Это пресноводные бассейны, где гидротермы приносят гидроксиды марганца (пр.: месторождение Чиатур в Грузии).

Источники и применение.

Марганец чрезвычайно необходим для металлургии, потому что при выплавлении железной руды марганец нужен в качестве полезной добавки. Чугун избавляется от ряда ненужных примесей, поэтому с марганцем возникает некоторый дефицит.

Значительные площади на дне океана покрыты конкрециями, состоящими из гидроксида железа и марганца по виду напоминающие цветную капусту. Считается, основным веществом для них является то вещество, которое выбрасывается черными курильщиками. Черный дым – мельчайшие частицы сульфида железа. Горячая вода соприкасается с холодной водой, уменьшается растворимость сульфидов, и они выпадают. Затем постепенно осаждаются в толще воды и образуют железно-марганцевые конкреции при участии микроорганизмов. Их интересуют конкреции из-за меди.

При метаморфизме марганец практически неподвижен и связывается в силикаты (пр.: гранат). Марганец полезный компонент для жизни, входит в состав микроэлементов. Марганец входит в состав микрокомпонентов удобрений.

10.4. Геохимия хрома

Поведение хрома контролируется одним минералом (хромитом). Растворимость хромита чрезвычайно быстро падает и хром выводится из магматического расплава. В мантийных породах, которые вынесены ближе к поверхности в силу тектонических процессов (пр.: уральский меланж). Хромит – тяжелый минерал, может легко при кристаллизации массива дать длинный чистый пласт хромита.

Рассмотрим катектику хромита (рис. 10.2). Справа - хромит, слева – оливин. Растворимость низкая, поэтому угол диаграммы в сторону оливина. Между ними возникает эвтектика. Катектика в силу кислотно – основного взаимодействия между хромом и кремнеземом в расплаве становится кривой. Исходные расплавы не насыщены по хромиту. Первым кристаллизуется оливин от точки 1 до точки 2. Далее двигаемся по катектике до точки 3. Оливин+хромит – это дунит. Расплав из номера два эволюционировал в расплав 3, потом снова внедрился расплав 2 – выпал оливин, и они смешались между собой. Их точка находится в поле ликвидуса хромита. Тогда оливин перестает кристаллизоваться и выпадает чистый хромит. Когда кристаллизуется хромит, он должен кристаллизоваться на какой-то затравке. В качестве затравки хромит использует наименее растворимые минералы в расплаве: платиноиды. Платина

кристаллизуется из расплава и в виде мельчайших частичек находится в этом расплаве, не оседает. Потом на ней вырастает хромит. Хромит использует платину в качестве центра кристаллизации. Получается платиновое месторождение (пр.: массив Бушвельд). Кроме того, в этом массиве случилась сульфидная ликвация: образовалась сульфидная жидкость, которая более тяжелая. Жидкость стала проникать между кристаллами кумулятивных фаз, дошла до хромита, а дальше не смогла пройти. Сульфидная жидкость раскристаллизовалась – образовался халькопирит. Пласт внутри массива Бушвельд тянется на протяжении сотни километров. Это огромный резервуар, где происходила дифференциация, которая привела к образованию тонкого пласта, обогащенного хлоритом и халькопиритом. Это было дополнительное внедрение в кристаллизующийся массив. Его кристаллизация дошла до образования пироксенов. А когда есть пироксен, то хромит кристаллизоваться не может. Т.к. там катектика идет почти параллельно стороне треугольника (растворимость не меняется).

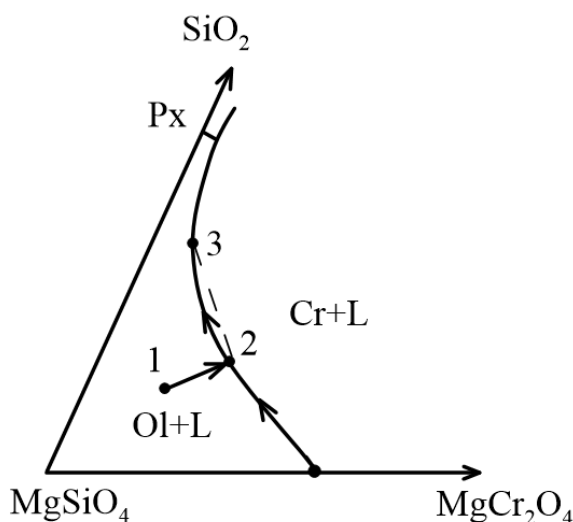


Рис. 10.2. Катектика хромита

В этом случае добавление новой порции ультраосновного расплава привело к выпадению мономинерального хлорита, который захватил платиноиды. Таким образом, основные месторождения хрома – это куски литосферы или расслоенные интрузивы, в которых происходили дополнительные внедрения и образовались пласты, обогащенные хромом.

В гидротермальном процессе хром немножко подвижен, что проявляется вхождением его в силикаты (мусковит, диопсид).

Лекция 11. Геохимия элементов группы железа (продолжение).

11.1. Геохимия хрома (продолжение)

Поведение в процессе выветривания.

В процессе выветривания, если хром трехвалентный, то он является гидролизатом. Обычно он находится в составе минералов, которые плохо разлагаются. Но у него есть важное свойство: в условиях атмосферы хром может стать шестивалентным, который образует хромат ион. В этом виде он хорошо мигрирует в водной среде. Хромат свинца – одно из наименее растворимых соединений с низким произведением растворимости. Поэтому если есть свинец и хромит, то будут расти хроматы свинца. Это знаменитые месторождения на Урале. Кроме того, образуется еще некоторое количество минералов хроматов из малорастворимых соединений.

Применение.

В целом, хром – это токсичный элемент. Избыток хрома чрезвычайно опасен для организма. Особенно шестивалентный. Шестивалентный хром – это окислитель. Сам по себе хром – элемент, избыток которого вызывает большие проблемы в организме. В водах в природе нет высоких концентраций. Но хром используется в большом количестве в технике. Хром слабее окисляется. Хромирование производят довольно часто и используют электролиз в растворах солей хрома, серной кислоты. Продукты, отработанные растворы электролизных цехов составляют большую экологическую опасность. Шламы невыгодно перерабатывать. Их можно добавить в больше объёмное производство строительных материалов – в цемент. После обжига хром перестает быть подвижным. Поскольку объемы цемента колоссальные по сравнению с этими отходами, то мы не увидим большого прироста хрома в цементе. При сжигании топлива (при обжиге цемента) хром оказывается летучим. Аномалия хрома не очень велика и большой опасности не представляет.

Таким образом, хром – элемент ультраосновных пород. В остальных процессах принимает слабое участие. При выветривании хром принимает форму шестивалентного хрома в очень небольших количествах, которые могут осаждаться только труднорастворимыми элементами. Хром – необходимый для жизни элемент.

11.2. Геохимия ванадия

Ванадий назван по имени богини красоты Ванадис. У ванадия очень красивые растворы солей: разнообразные и цветные. Первое название ванадия: «эритроний». Ванадий открыли из железных руд в Швеции.

Химические свойства.

У ванадия много валентностей: 3+, 4+, 5+. В трехвалентном состоянии ванадий напоминает все остальные трехвалентные состояния элементов этой группы. Ванадий тоже элемент гидролизат. Лучше других трехвалентных ионов входит в структуру силикатных минералов (пироксенов). Ванадий в четырехвалентном состоянии – ванадил ион. В пятивалентном состоянии, более обычном для экзогенных процессов – это ванадат ион, который является общим аналогом фосфат иона. Ванадий – это литофильный элемент. У него нет склонности к металлической фазе, и он нечетный. Распространенность его меньше, чем у соседей.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе ванадий трехвалентный. Близость ионных радиусов трехвалентного ванадия, трехвалентного железа и четырехвалентного титана приводит к тому, что ванадий в магматическом процессе не образует собственных минералов и рассеивается в минералах железа и титана. Главные минералы – титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит, пироксены, гранаты, амфиболы.

Поведение в гидротермальном процессе.

В гидротермальном процессе наблюдаем три валентности ванадия. В гидротермальном процессе у ванадия появляется спутник – уран. Ванадий и уран оказываются очень близкими геохимическими элементами в экзогенных процессах. Ванадат ион (высшая степень окисления ванадия) легко мигрирует в водных растворах. Если мы постанавливаем его, то образуется трехвалентный ванадий – элемент гидролизат – и осаждается. Уран в виде уранил иона хорошо мигрирует в водных растворах и при восстановлении тоже выпадает. Взаимодействие уранил иона и ванадата приводит к образованию соответствующих минералов урановых слюд. Соответственно, их взаимодействие, как кислоты и основания, приводит к отложениям урана и ванадия. Кроме ванадатов есть еще ванадиевый мусковит – важный минерал ванадия. Основные геохимические барьеры, где мы увидим отложения ванадия и урана – это восстановительные барьеры. Особенно важные – это месторождения типа несогласие (рис. 11.1).

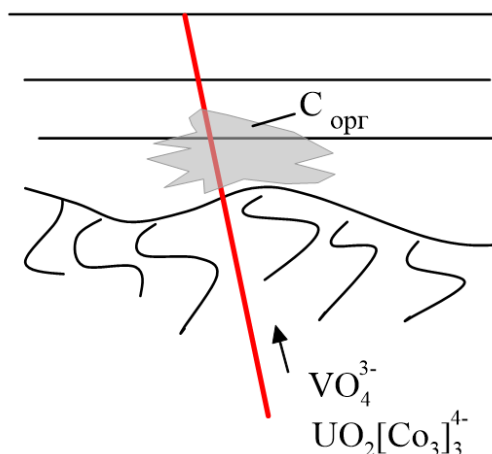


Рис. 11.1. Месторождение типа «несогласие»

Если есть разлом, то по нему поступают гидротермальные растворы, окислительно-восстановительный потенциал которых задается теми кристаллическими породами, через которые он проходит. Окислительно-восстановительный потенциал в этом случае определяется соотношением двухвалентного и трехвалентного железа. Ванадий поступает в виде VO_4 , а уран в виде уранил иона $UO_2[CO_3]_3$. Они поступают в эту систему и, встречая на своем пути восстановитель $C_{орг}$, выпадают в роскоэлитовые месторождения. В США – это важный источник ванадия и урана. Тип – плато Колорадо. Там еще отлагается медь, т.к. неизбежно возникает сероводородный барьер. Пятивалентный ванадий – амфотерный и тоже образует соответствующий ванадат ион. Ванадий в 4-х валентном состоянии совсем амфотерный и образует ион ванадил. Этот

ион красивого синего цвета образуются кислой среде. В щелочной среде получают ванадат ионы.

Ванадил тоже образует минералы (сульфаты, фосфаты, силикаты).

Основной тип месторождений – месторождения типа несогласия. В коре выветривания ванадий окисляется до высшей степени окисления – 5+. Соли ванадаты довольно малорастворимы. Поэтому образуется большое количество минералов ванадатов, как продуктов окисления рудных месторождений. Ванадинит – минерал из группы апатита, где роль кальция выполняет свинец, а роль фосфора выполняет водород. Такие ванадаты образуют еще комплексы с фтором, мышьяком. Известны в химии гетерополиокислоты – способность ванадия образовывать гетерополиокислоты.

Химические свойства.

Ванадий в целом существует в виде высшей степени окисления, в кислых растворах – ванадил ион, в щелочных – ванадат ион, активно переносятся водными растворами. Главный геохимический барьер – адсорбция на гидроксидах железа, органическом веществе и гидроксидах алюминия. Самые главные сорбенты – гидроксиды железа. Они хорошо сорбируют и мышьяк, фосфат, что показывает общность компонентов. Это приводит к тому, что часть ванадия сорбируется на маргинальном барьере. Часть ванадия не выносится в море, а сорбируется в зоне смешения пресных и холодных вод. Морская вода содержит 2 ppb ванадия и это столько же, сколько урана. Что выше в 100 раз, чем содержание этих элементов в земной коре. Такие элементы, у которых содержание в морской воде выше, чем в земной коре иногда называют талласофильными. Такая возможность ванадия сорбироваться на гидроксидах железа приводит к тому, что осадочные месторождения железных руд всегда богаты ванадием. *Пример:* керченское месторождение. Там в железных рудах 0,1% ванадия. Вместе с ванадием сорбируется мышьяк и фосфор – проблема. Черные сланцы сильно концентрируют ванадий, т.к. органическое вещество является восстановителем. Образование восстановительной среды приводит к тому, что ванадий выводится из морской воды и оказывается в составе донных отложений. В черных сланцах ванадия в 100 раз больше, чем в осадочных породах. Существуют целые формации, в которых больше ванадия (шунгиты в коре). Большое количество ванадия в морской воде и способствует накоплению в сланцах при восстановительных условиях. Ванадий меняет валентность, поэтому организмы могут его использовать для переноса кислорода в крови. Существуют асцидии, у которых аналог гемоглобина – это ванадий.

Источники и применение.

Промышленное значение имеют ильменит и магнетит, где ванадий при выплавке переходит в сталь. Ванадий – это лидирующая добавка в стали. Добавка нескольких процентов ванадия делает сталь намного лучше. Месторождения железа, связанные с магматическим процессом – мелкие, но в них есть ванадий, получается природно – легированная сталь. Не требуется добавлять ванадий из других источников. Одно из известных месторождений находится в Швеции. Отложения титаномагнетита происходит не в УО породах, а в эволюционирующем расплаве, поэтому максимальное содержание ванадия в породах будем видеть для основных и средних пород. Потом концентрация вместе с титаном тоже падает. Ванадий выводится из расплава в составе титаномагнетита. В кислых породах титана нет.

Биогеохимия.

Ванадий склонен образовывать порфириновые комплексы. Порфирины – органические молекулы, представляющие собой полый шар. Если металл входит внутрь такого полого шара, то его трудно вывести оттуда. Такими природными порфиринами является хлорофилл. Но там не ванадий, а магний. В тех порфиринах, которые содержатся в нефти, магний замещается на ванадий, нефть содержит очень высокие концентрации ванадия. Нефть образовалась из хлорофилла, там был магний. В ходе преобразований органического вещества магний заместился на ванадий — это видно и по изменению порфиринового комплекса. Еще два элемента замещают магний в комплексе – никель в виде комплекса NiO^+ и медь одновалентная. Поэтому нефть всегда обогащена ванадием, никелем и медью. Нефть оказывается жидким ионообменником и образуются в существенной степени высокие концентрации ванадия. В результате зола от сжигания нефти может использоваться как сырье на ванадий. Это доступное хорошее сырье. В результате ванадиевые месторождения не актуальны. Имеются в виду те месторождения, которые разрабатывались для добычи оксида ванадия. Весь интерес химической промышленности удовлетворяется золой от сжигания мазута. Эти две особенности: связь ванадия с жизнью и странные замещения порфириновых комплексов нефтей, которые детально не изучены. Если нефть поступает на поверхность, она окисляется – и получается асфальт.

Биологическая роль.

Ванадий чрезвычайно важный для жизни элемент. Для зеленых водорослей ванадий важный микрокомпонент, который стимулирует фотосинтез. Без ванадия не пойдут процессы. Высшие растения тоже концентрируют ванадий из почв. В нашем организме ванадий препятствует развитию атеросклероза, регулирует уровень сахара в крови и холестерина в крови. У тех, кто питается морепродуктами, нет проблем с дефицитом ванадия. Необходимо несколько миллиграмм ванадия в сутки. Бывает и избыточное количество ванадия. Избыток ванадия может вызвать анемию, астму. Нужно помнить, что для каждого элемента существует нижний и верхний предел концентрации.

11.3. Геохимия титана

Титан традиционно не относится к группе железа, но минералогически его можно отнести. Главным минералом титана является титаномагнетит. Связь титана с другими элементами этой группы довольно важна. Титан – литофильный элемент. В метеоритах найдем его в кислородных соединениях. Существенного сродства к металлическому железу не имеет, но в метеоритах есть сульфиды и нитриды титана. Купола Храма Христа Спасителя покрыты не золотом, а нитридом титана. Это специально сделанное покрытие. Существуют еще нитриды титана, которые содержатся во многих метеоритах и не имеют отношения к веществу солнечной системы (досолнечные зерна).

Минералогия.

Главный минерал титана – титаномагнетит. Титаномагнетит – это твердый раствор между магнетитом и ульвошпинелью. При понижении температуры происходит распад твердого раствора. Возникают красивые структуры распада. Сама по себе ульвошпинель при низких температурах становится неустойчивой. Распад происходит при 600 градусах. Образуются ильменит и магнетит. Это важно с точки зрения минерального сырья, т.к. железо и титан идут в разные процессы. Титан идет на восстановление. Если бы был гомогенный раствор титаномагнетита – мы не смогли бы разделить его на

магнитную и немагнитную фракции. Особенно это хорошо разделяется, когда подобные титаномагнетитовые залежи подвергаются метаморфизму.

Титан входит в состав силикатов, слюд (биотит). Они тоже часто испытывают при низких температурах распад. В биотите появляются иголки рутила. Это довольно важно. Обычным акцессорным минералом титана является сфен, особенно для кислых пород. Титан не меняет валентность (он всегда четырехвалентный). А железо может быть либо двухвалентным, либо окисленным трехвалентным.

Довольно много титана в щелочных породах. Там образуется титано-силикаты, титаны циркона силикаты, титано-ниобий силикаты. Большое количество минералов ниобия титана в пегматитовом процессе. Для щелочных пород недосыщенных кремнеземом характерно вхождение титана в гранат. Богатство минералогии титана в щелочных породах связано с тем, что такой устойчивый минерал, как сфен, в случае, когда активность кремнезема низка, не образуется.

Поведение в гидротермальном процессе.

В гидротермальном процессе титан малоподвижен. Рутил образуется на месте при образовании титаносодержащих минералов. Как и все четырехвалентные оксиды растворимость рутила увеличивается с ростом температуры и давления. При высоких температурах и давлении титан становится чуть более подвижным. В жилах альпийского типа можно найти рутил. Это единственная возможность титана проявить себя в гидротермальном процессе.

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании минералы титана образуют россыпи. Они очень устойчивы. Главные россыпи, которые можно разрабатывать на титан – это морские прибрежные россыпи (пр.: Камчатка). Палеороссыпи - очень важное сырье на титан. Ильменит становится неустойчив. Образуется из него сфен. Пока технологию переработки не придумали.

Титан в природных водах – строгий гидролизат. Он совсем не подвижный. Весь перенос титана происходит во взвеси. Чтобы учесть терригенную компоненту, ее нормируют по титану. Скандий и титан – два элемента, которые можно считать совершенно неподвижными в виде растворов в природных водах.

Содержание титана в осадочных породах – функция содержания терригенной компоненты (глины): чем больше глины, тем больше титана. Исключение: россыпи, где титан находится уже в виде тяжелой фракции. Как элемент гидролизат, при образовании бокситов титан так же концентрируется как алюминий в остаточных образованиях. Там могут быть высокие концентрации титана. И там же задумываются, как это переработать. Некоторые угли обнаруживают аномально высокие содержания титана. Возможно у титана есть органические комплексы.

Метаморфизм.

При метаморфизме титан тоже неподвижный. При преобразованиях минералов титана: из ильменита получается лейкоксен. Есть крупное месторождение – Ирекское – палеороссыпь, метаморфизованная. Эта россыпь – лейкоксеновая залежь, пропитанная нефтью.

Биологическая роль.

Роль титана для живых организмов неизвестна. Титан и его оксид удивительным образом не отторгается нашим организмом. Титан и оксид титана используют для биопротезирования. У него очень хорошее сродство к нашим тканям.

11. 4. Геохимия элементов платиновой группы

Распространенность.

Элементы платиновой группы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, находятся в двух периодах. Эти элементы – высокосидорофильные. Они называются благородными металлами, потому что не вступают в соединения. Их не так мало в солнечном веществе, но Земля катастрофически обеднена этими компонентами. Поэтому эти элементы были открыты довольно поздно. Первой была открыта платина. Название платина следует из имени, которое дали этому металлу конкистадоры. Анализируя платину, нашли и остальные элементы этой группы.

Таблица 11.1. Распространенность элементов платиновой группы

	CI хондриты, мг/т	Мантия PM, ppm	Континентальная кора VCC
Ru	710	5	0,1
Rh	130	0,9	0,06
Rd	560	3,9	0,4
Os	490	3,4	0,05
Ir	480	3,2	0,05
Pt	990	7,1	0,4

Содержание элементов в хондритах примерно одинаковое. Распространенность не убывает с ростом атомного номера. Это связано с тем, что образование элементов – это не процесс внутри звезд, а процесс, который образуется при очень сильном нейтронном потоке. Слияние двух нейтронных звезд привело к образованию этих элементов.

Это позволяет объяснить их содержание и распространенность. Этот процесс мы знаем только по регистрации гравитационных волн.

При разделении вещества на металлическую и силикатную фазу, элементы переходят в металлическую фазу. Любой железный метеорит содержит десятки г/т платиноидов. В примитивной мантии содержание упало в 150 раз. Коэффициент распределения между ядром и мантией приблизительно 140.

Коэффициент распределения между железным и силикатным расплавом:

$$D^{Fe/Si} \sim 1000$$

Т.е. платиноидов в мантии больше.

Исторически первой была идея гетерогенной аккреции Земли. Второй вариант – при высоких давлениях коэффициент распределения уменьшается. Еще варианты: в верхней части никогда не было металлического железа.

Механизм окисления мантии связан с переносом воды.

В земной коре этих элементов еще меньше. Земная кора в 50 раз обеднена по сравнению с мантией. Это и обеспечивает всю геохимию благородных металлов. Базальты содержат меньше платиноидов. Это должны быть ультраосновные выплавки.

Прослойный интрузив – огромный массив, заполненный УО расплавом. Происходит порционная кристаллизация и оседают тяжелые элементы. Платины в этом массиве очень мало. Возникают наггетсы – наноразмерные частицы платины, которые не могут осесть в магматическом расплаве никогда. Платиноиды рассеиваются в виде наночастиц во всем магматическом расплаве. Проблема образования месторождений связана с тем, как сконцентрировать платиноиды из этого огромного массива в узкую рудную зону. Существует два варианта. Первый вариант – осаждение других минералов,

которые нарастают и используют платиноиды в качестве затравок для роста (например, хромид). Хрома гораздо больше и хромид используя эти маленькие платиновые минералы для центров кристаллизации увлекает их собой и таким является риф Меренского в массиве Бушвельд. Второй механизм – это образование сульфидной ликвации. Сульфидная жидкость имеет большое сродство к палладию и растворяет в себе все платиноиды.

При изучении растворимости платины и платиноидов в силикатных расплавах было обнаружено, что растворяются они в валентной форме. Выпадают они в виде самородного и это связано с тем, что при понижении температуры их растворимость падает. Легче всего окисляется палладий, сложнее всего окисляется – иридий. Растворимость иридия – самая низкая, растворимость палладия – самая высокая. Палладий держится в магматическом расплаве дольше всего. Поздние ликвационные месторождения обогащены палладием. В них соотношения палладий к платине равно 10 -20. Во втором случае, когда выпадает сульфидная жидкость – ряд платиноидов рассеивается среди сульфидов и не очень охотно образуют собственные минералы (рутений, родий). Основные минералы – самородные интерметаллиды. Связь платиноидов и мышьяка чрезвычайно велика.

Иридий, осмий и рутений образуют совместный сплав – иридасмин.

Минералогия.

Основные месторождения платины в нашей стране – это россыпи на Урале.

Палладий и платины более минералообразующие. У палладия известно 69 минералов, у платины – 46 минералов. Это связано с их большей распространенностью. Они меньше рассеиваются среди сульфидных фаз. Образуют интерметаллиды, для которых важными являются олово, медь, железо.

Для палладия и платины обнаружены сульфиды, селениды и теллуриды. А также сульфосоли и арсениды.

Все платиновые минералы – тяжелые и устойчивые, образуют россыпи.

Поведение в гидротермальном процессе.

При метаморфизме и гидротермальном процессе иногда образуются платиновые месторождения. Платина и палладий переносятся в водных растворах в виде фторидных комплексов. Они осаждаются на восстановительном барьере. Эти месторождения, как правило, комплексные.

Рений-осмиевый метод.

Бета – распад: $^{187}\text{Re} \rightarrow ^{187}\text{Os}$ с периодом полураспада 45,6 млрд лет. Рений является геохимическим аналогом молибдена, входит в молибденит, а осмий – нет. Рений – осмиевый метод на данный момент используется, но достаточно ограниченно. Сначала использовали нормировку $\frac{^{187}\text{Os}}{^{186}\text{Os}}$. Применив это для месторождения Бушвельда увидели, что возраста не совпадают. Оказалось, что у платины есть радиоактивный изотоп: $^{190}\text{Pt} \rightarrow ^{186}\text{Os}$ с периодом полураспада $t_{1/2} = 605$ млрд лет. Сейчас используют нормировку $\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}$. Теоретически предсказано, что ^{192}Pt должна быть альфа – активной. Но это экспериментально не доказано.

Платиноиды в высших степенях окисления летучие: особенно осмий. Таким же является рутений. Название «рутений» в честь России. Название иридий от слова «радужный», т.к. у него очень разнообразные цвета комплексов.

Т.к. на Земле и в Земной коре платиноидов очень мало, то привнос из космоса сразу заметен. Такой элемент будет наиболее контрастно показывать нам космические вещества.

Иридий менее летуч, совсем неподвижен в водных растворах. Иридиевая аномалия считается признаком падения крупных метеоритов.

Среди осколков деления урана есть два изотопа рутения. А рутений – летучий. При переработке он оказывается в группе летучих компонентов и представляет опасность.

Для жизни платиноиды недоступны.

Лекция 12. Геохимия 4 и 5 групп.

12.1. Геохимия четвертой группы

В четвертую группу входят цирконий и гафний. Цирконий и гафний – это хороший пример того, как два элемента имеют практически одинаковые химические свойства, ионный радиус несмотря на то, что различаются на период. Между ними находится семейство лантаноидов. Произошло лантаноидное сжатие, и в результате цирконий и гафний оказались геохимическими аналогами. Процесс разделения циркония и гафния происходит в природе не очень интенсивно.

История открытия.

Гафний был открыт довольно поздно. Цирконий был открыт из минерала циркона. Гафний был предсказан Менделеевым, но редкоземельные элементы открывались очень долго. Когда была создана теория строения электронных оболочек, стало ясно, что редкоземельных элементов всего 15. Датские химики в 1922 г. открыли гафний. Его название происходит от латинского названия «Копенгаген».

Распространенность.

Известно у цирконий около 100 минералов. Из них оксиды и силикаты преобладают, несколько фосфатов и карбонатов. У гафния только один минерал.

Таблица 12.1. Распространенность элементов четвертой группы

	CI хондриты, ppm	Мантия PM, ppm	Континентальная кора VCC
Zr	3,44	10,5	237
Hf	0,104	0,283	5,8
Zr/Hf	38	37	41

В углистых хондритах циркония довольно много, а гафния в 38 раз меньше. Гафний более тяжелый, поэтому его меньше образовалось. Всюду гафний изоморфно замещается цирконий. Но при этом его меньше. В любом цирконе есть несколько процентов гафния. Но такой случай, чтобы гафний аномально обогатил циркон – встретился только один раз: в пегматитах Мозамбика. Это минерал гафнон (90% гафния) – циркон, в котором гафний преобладает.

Эти элементы литофильные, нелетучие. Поэтому при образовании Земли они не испарились в космос и в мантии для них произошло увеличение. Эти элементы присутствуют в мантии в весьма заметном количестве. Еще больше они обогащают Земную кору.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе цирконий и гафний не замещают элементы в основных породообразующих минералах и являются некогерентными, высокозарядными элементами, концентрируются в магматическом расплаве. Поэтому в верхней части земной коры наблюдается резкое обогащение цирконием и гафнием. Соотношение циркония и гафния слегка повышается. Так происходит, потому что ионный радиус у циркония больше, чем у гафния. Цирконий немного более некогерентный элемент, чем гафний.

Химические свойства.

У циркония ионный радиус – 0,87 Å, а у гафния – 0,83 Å. Структура электронная сжимается при заполнении внутренних орбиталей.

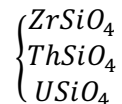
Скандий имеет точно такой же ионный радиус как у гафния. В минерале тортейтите гафния больше, чем циркония.

Элементы четырехвалентные. Других валентностей они не проявляют.

Оксид циркония – амфотерное соединение. Благодаря этой амфотерности цирконий ведет себя по-разному в кислой и щелочной среде. Это касается магматических расплавов. Если породы нормальной щелочности, отношение суммы щелочей к глинозему меньше единицы, то в этом случае в породах нормальной щелочности устойчив единственный минерал – циркон. Если коэффициент больше 1, то цирконий начинает проявлять кислотные свойства и образует титано-цирконо-силикаты. В щелочных породах видим богатство минералогии циркония: минералы группы эвдиалита. Если коэффициент близок к 1, то в этом случае при высоком содержании кремнезема образуется циркон. А если кремнезема мало, то получается бадделеит. Это характерно для карбонатитовых массивов. Бадделеит – важное сырье на цирконий.

Минералогия.

Циркон – уникальный минерал, т.к. он образуется и устойчив в очень широком диапазоне условий: от магматического до осадочного процесса. Циркон устойчив к выветриванию, образует россыпи, и может возникнуть в процессе метаморфизма. Реже растет в гидротермальном процессе. Циркон содержит много примесей, которые имеют принципиальное геохимическое значение. Примеси: гафний, торий и уран. При магматических температурах силикаты:



образуют непрерывный ряд растворов. Иногда торий и уран входят в таком количестве (в виде примесей), что радиоактивный распад приводит к полному разрушению кристаллической решетки циркона. Как правило, для многих пород, именно циркон – носитель радиоактивности.

Циркон – достаточно прочный минерал, который мало подвергается изменениям, за исключением метамиктного циркона. Циркон – устойчивый минерал, поэтому является идеальным контейнером для изотопных систем.

Уран – свинцовая изотопная система базируется на измерении отношения циркона (цирконометрия). Цирконометрия – определения возраста и характеристик пород по циркону. Раньше считалось, что все цирконы, которые содержатся в гранитах имеют магматическое происхождение. Однако оказалось то, что нет: все больше и больше выделяют гидротермальные, постмагматические цирконы. Вхождение редкоземельных элементов в цирконий: TR^{3+} . В цирконе будет доминировать иттрий. Будет происходить компенсация заряда. Один элемент редких земель будет иметь валентность 4: Ce^{4+} . Поэтому он захватывается предпочтительнее. Рассмотрим диаграмму на рисунке 12.1. Церий бывает гораздо больше за счет того, что обещано по соотношению соседей (лантану и празеодиму). Это значит, что избыточный церий – это четырехвалентный

церий. Чем выше окислительный потенциал, тем больше доля четырехвалентного церия, и тем выше его концентрация в цирконе. Для многих магматических цирконов наблюдаем цериевую аномалию. Коэффициенты распределения так сильно различаются, что очень небольшие количества из трехвалентного церия дадут положительную аномалию в цирконах. Остальные элементы наследуют другие аномалии.

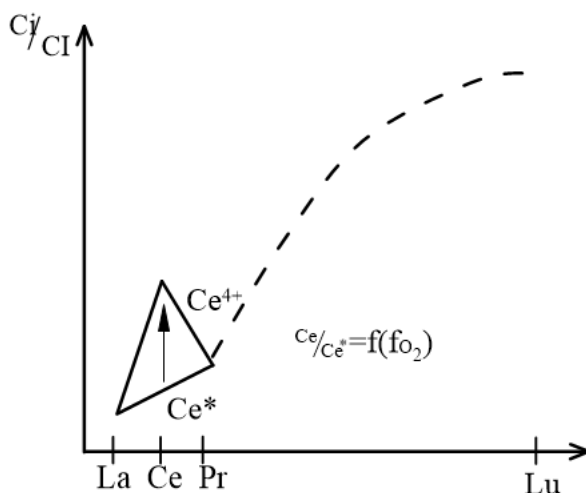


Рис. 12.1. Диаграмма распределения редкоземельных элементов в магматическом цирконе

Можно использовать цирконы в качестве геохимического индикатора. Например, для определения фугитивности кислорода в расплаве. Зная коэффициент распределения, можем восстановить содержание редкоземельных элементов в расплаве. Высокая устойчивость циркона приводит к тому, что образуются обломочные цирконы. Породы выветриваются, циркон остается в виде зерен/кристаллов в песках. Они окатываются и приобретают округлую форму. Попадая в осадки, циркон в метаморфических процессах обрастает новым цирконом и древнейшее вещество Земли, которое мы можем изучать – это детритные ядра в цирконах. Цирконы имеют возраст близкий к 4,3 млрд лет. Эти цирконы из осадочных пород. Метаморфизованные осадки получились в результате перемива полидревней коры. Часть циркона сохранилась в виде обломков, обросших новым минералом. В частности, можем узнать изотопный состав лития. Литий входит в цирконы в качестве компенсатора редкоземельных элементов. Литий привязан электрическим полем. На данный момент наблюдается большой разброс изотопного состава лития, который происходит за счет выветривания горных пород за счет того, что два изотопа по – разному мигрируют в воде.

Поведение в гидротермально процессе.

В гидротермальном процессе циркон не является обычным минералом. Где-то он кристаллизуется в самых высокотемпературных жилах вместе с бериллом и топазом. При более низких температурах циркон слабо мигрирует в водных растворах. При этих параметрах в грейзеновых высокотемпературных главным агентом по переносу циркона является фтор. В условиях низкотемпературного метаморфизма, наблюдается подвижность циркона. При этих условиях обломочные цирконы обрастают новым

цирконом. Фторидные высокозарядные комплексы образуются не только при больших концентрациях фтора, принципиально значение pH. В кислых и щелочных растворах комплексы не образуются, а в нейтральных, наоборот, образуются. В грейзенах очень кислая среда, низкие значения pH, поэтому образование комплексов циркония несколько подавлено.

Еще одна обстановка, где цирконий может мигрировать в водных растворах – это содовые озера. В содовых озерах наблюдается переотложение циркона, но под действием щелочных содовых растворов. В водных растворах поверхностных водах цирконий мигрирует незначительно.

В гидротермальном цирконе резко повышается содержание легких лантаноидов. Это связано с тем, что легких лантаноидов больше в гидротермальных флюидах. В водных растворах четырехвалентный церий практически не мигрирует – цериевая аномалия не видна. Когда нужно различить гидротермальный и магматический циркон, можно воспользоваться редкоземельными элементами.

Цирконий и гафний могут входить в минералы титана, но изоморфизм небольшой и существенного геохимического значения не имеет.

Цирконий – элемент гидролизат. Весь он переносится во взвеси, сорбируется глинами. Переносится в виде тех самых коллоидов, связанных с органическим веществом и гидроксидами железа. Когда эти коллоиды на барьере река – море коагулируют, то и цирконий тоже выпадает вместе с ними.

Цирконий-гафниевое отношение.

Цирконий-гафниевое отношение в природе несколько меняется. В целом, поскольку щелочные породы содержат циркония больше, то существует две ветви: нормальный ряд, где цирконий – обычный акцессорный минерал, который концентрируется в пегматитах, но выше концентрация циркония и гафния в щелочных породах. Если в щелочных породах соотношение цирконий-гафний повышается. И цирконий начинает резко преобладать, то в щелочных пегматитах это соотношение вновь снижается. Это связано с теми особенностями распределения циркония и гафния между минералами.

Биологическая роль.

Биологической роли у циркония и гафния нет. Они недоступны организму. При этом цирконий и гафний инертны по отношению к тканям организма. Из них можно делать импланты. В этом отношении они лучше, чем титан. Эти металлы используются в медицине.

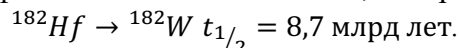
Применение.

Главное назначение циркония – ядерная промышленность. Современные атомные станции имеют оболочку тепловыделяющих элементов и циркония. Цирконий обладает двумя важными характеристиками: химической стойкостью и маленьким сечением захвата нейтронов. У гафния большое сечение захвата нейтронов. Нейтроны начинают образовывать другой элемент. Оболочки становятся радиоактивными. В щелочных и карбонатитовых породах цирконий преобладает в большей степени. Цирконий получают из бадделита, т.к. циркония в этом минерале больше и очистка циркония немного дешевле. Поэтому цирконы, связанные с гранитами и образующие большое количество

россыпей – не самое лучшее сырье для получения циркония. Далее металлы восстанавливают и делают зонную плавку, таким образом очищая его от гафния.

Изотопия.

У гафния и циркония несколько изотопов. Среди радиоактивных изотопов они очень долгоживущие. У гафния был еще один изотоп, который полностью распался:



Этот изотоп образовался при привычном нуклеосинтезе и существовал первые десятки млн лет. Интересно то, что гафний – это литофильный элемент, а вольфрам проявляет сидорофильные свойства и уходит в металлическую фазу ядра Земли. Это значит, если ядро образовалось рано, то в мантии будет избыток ^{182}W . Если оно образовалось позже 100 млн лет, то образовавшийся вольфрам уйдет в ядро и большого изменения наблюдаться не будет. Это изменение есть, а это значит, что ядро Земли образовалось рано в течение первых десятков миллионов лет. Пока еще был жив радиоактивный изотоп гафния.

12.2. Геохимия пятой группы

Пятая группа – ниобий и тантал. Основная валентность у них +5. У ниобия и тантала близкие ионные радиусы и это элементы, которые являются геохимическими аналогами. Группа нечетная, элементы имеют нечетное число нуклонов и поэтому их мало образовалось.

Распространенность.

Таблица 12.2. Распространенность элементов пятой группы

	CI хондриты, ppm	Мантия PM, ppm	Континентальная кора VCC
Nb	0,25	0,658	26
Ta	0,014	0,037	2
Nb/Ta	18	38	13

В метеоритах найден самородный ниобий, но все равно эти элементы литофильные. Основное их сродство к кислороду, и они находятся в мантии. Элементы относятся к высокозарядным некогерентным элементам. В магматическом процессе они накапливаются в остаточном расплаве, поэтому в верхней части земной коры наблюдается резкое обогащение этими минералами. Это означает то, что ниобия над танталом преобладает не так много.

История открытия ниобия и тантала.

В 1801 году англичанин Гетчет нашел элемент в минерале колумбит (привезен из Америки), который впоследствии назвал колумбием. Но в это же время с минералом танталитом работал шведский химик, он описал минерал тантал, получив его оксид. Тогда подумали, что колумбий – это и есть тантал. Только через 50 лет обнаружили, что в колумбите преобладают два элемента, выделили преобладающий элемент и назвали его ниобием.

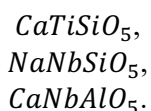
Химические свойства.

Эти два элемента имеют близкие ионные радиусы лантаноидное сжатие. Свойства их различаются слабо. Но их структура ионов на валентных уровнях различается весьма

заметно. У ниобия структура 4d и 1S, а у тантала структура ксенона 3d и 2S электрона. Это приводит к тому, что тантал менее склонен окисляться. Тантал менее химически активен, чем ниобий.

Оба эти элемента литофильные, с валентностью +5, некогерентные. Это их принципиально отличает от ванадия. Эти элементы не дают валентности +3, что приводит к тому, что трехвалентный ванадий легко входит в титаномагнетит и на этом его магматическая история заканчивается. У ниобия с танталом в этом процессе возникает сложность вхождения в титаномагнетит. Тантал и ниобий накапливаются в остаточных расплавах. В гранитах содержание тантала и ниобия гораздо выше, чем в средних породах. Сродство кристаллохимическое у тантала и ниобия с титаном. Это связано с близостью ионных радиусов. Кроме того, они имеют сродство с элементами 15 группы (фосфор, мышьяк, сурьма, висмут). Ниобий оказывается в изоморфной связи с этими элементами. В ряде пегматитовых грейзеновых минералов он может замещать сурьму или висмут.

Четырехвалентный титан имеет ионный радиус 0,64 А, пятивалентный ниобий 0,69 А, тантал – 0,64 А. Чтобы входить в минерал титана пятивалентным элементам необходима компенсация зарядов. Есть несколько способов компенсации для сфена:



Сфен оказывается важным концентратором ниобия в породах.

Ильменорутит – тоже концентратор ниобия в породах.

Если рассмотреть валовое содержание ниобия в горных породах, то можно заметить, что далеко не главное количество содержится в акцессорных минералах. Для ниобия $\frac{3}{4}$ приходится на биотит, и $\frac{1}{4}$ на акцессорные минералы титана в гранитах. Это важно, т.к. в ходе кристаллизационной дифференциации и образования как акцессорных минералов, типа сфена, так и биотита – наблюдается фракционирование и разделение тантала и ниобия.

Поведение в магматическом процессе.

Ниобий и тантал как правило образуют разные ветви магматического процесса. Если для гранитов получаем минералы, в которых больше тантала. То в щелочных породах больше ниобия. В гранитах видим преимущественно колумбит, танталит.

При кристаллизации гранитов можно образовываться солевой расплав. Оказалось, что, солевые расплавы по-разному концентрируют ниобий и тантал. Есть два сорта солевых расплавов: хлоридно-натриевый (концентрирует ниобий) и литий фтористый. Отделение этих расплавов приводит к альбитизации и образованию постмагматических месторождений тантала и ниобия. Подвижность ниобия и тантала в постмагматических процессах заметна.

Как заместить $MnWO_4$ на пятивалентный: $TRNbO_4$ – можно взять любой редкоземельный элемент (3+). Это так же может быть Sc^{3+} . Концентрация скандия в вольфрамите коррелирует с содержанием ниобия. Вольфрамиты могут перерабатываться на ниобий.

Ниобиевая аномалия – различие в отношениях с торием и лантаном. Эта аномалия прослеживается и в породах континентальной коры и хорошо показывает, что континентальная кора формируется на активных континентальных окраинах за счет субдукционного вулканизма, и затем эта аномалия сохраняется.

Месторождения.

Главные месторождения ниобия – ниобаты. Главным поставщиком тантала и ниобия является Африка, потому что там коры выветривания, где концентрируются тантал и ниобий, поскольку эти элементы абсолютные гидролизаты и не мигрируют в природных водах.

Танталы и ниобаты – тяжелые и устойчивые к выветриванию минералы. Они образуют россыпи – еще один источник.

Применение и биологическая роль.

Главное назначение в технике – электролитические конденсаторы.

К воздействию на организм тантал и ниобий индифферентны и хорошо взаимодействуют с тканями организма. Но собственной биохимической функции не имеют.

Лекция 13. Геохимия шестой и седьмой групп

13.1. Геохимия молибдена и вольфрама

Рассмотрим геохимию молибдена и вольфрама, которая совершенно не похожа на геохимию хрома. Молибден и вольфрам обладают совсем другими свойствами и совсем иначе концентрируются в природе.

Распространенность.

В метеоритах молибден и вольфрам проявляют сидорофильные свойства. Можно заметить, что в металлической фазе метеоритов их содержание обычно выше, чем CI хондритах. Но не настолько выше, как других сидорофильных элементов, которые находятся рядом. Это хорошо видно по распространенности этих элементов. Если рассмотреть содержание в углистых хондритах, то молибден и вольфрам распределяются как положено.

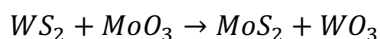
Таблица 13.1. Распространённость элементов шестой группы.

	CI хондриты*, ppm (г/т)	Мантия PM	Континентальная кора VCC
Mo	0,93 ppm	0,05 ppm	1,4 ppm
W	0,093 ppm	0,03 ppm	1,4 ppm

Молибдена в CI хондритах больше. Соответственно, сидорофильность их проявляется в том, что в условиях мантии Земли их часть перешла в железное ядро, но по-разному. Это хорошо видно по оценкам содержания примитивной мантии этих элементов. Молибден более сидорофильный, чем вольфрам. Оба эти элемента труднолетучие, поэтому Земля не потеряла их при аккреции в условиях восстановительной среды. И вольфрам, и молибден имеют очень высокие температуры испарения. Это хорошо известно из бытового примера: лампа накаливания, где вольфрам находится при температурах выше 1000 градусов и его испарение не очень значительное. Главные потери из мантии – это потери в ядро Земли. Вольфрама потерялось относительно немного (примерно половина). В верхней части Земной коры видно обогащение и вольфрамом, и молибденом. Их кларки в Земной коре примерно одинаковые и равны примерно 1,4 г/т. Т.е. эти элементы обогащают Земную кору. Это принципиальное их свойство. Хотя причины этого разные.

Химические свойства.

Основные валентные состояния: молибден и вольфрам имеют валентности +6. Соответственно, это вольфрамовая и молибденовая кислоты. Это обычная валентность в природе. В сульфидной системе для них характерна валентность: =4. У молибдена главный минерал – молибденит. У вольфрама тоже есть сульфид. Сульфид вольфрама WS_2 гораздо реже встречается, чем сульфид молибдена. Это связано с родством к сере и кислороду. Если рассмотреть оксид



Вольфрам имеет больше сродства к кислороду, а молибден к сере. Это довольно обычная история для сидорофильных элементов, которые лишены во внешних оболочках Земли железной фазы. Если, конечно, это не благородные металлы, которые предпочитают ни с чем не взаимодействовать.

У вольфрама и молибдена есть промежуточные валентности: между 4 и 5 в природе. Это так называемые молибденовые и вольфрамовые сини. Это оксиды (гидроксиды), содержащие воду с промежуточными валентностями. Этим и исчерпываются относительные валентности.

Относительно других элементов главных породообразующих минералов вольфрам и молибден оказываются некогерентными и не входят в структуру основных породообразующих минералов и накапливаются в остаточном расплаве. Для вольфрама это однозначно так (Рис. 13.1).

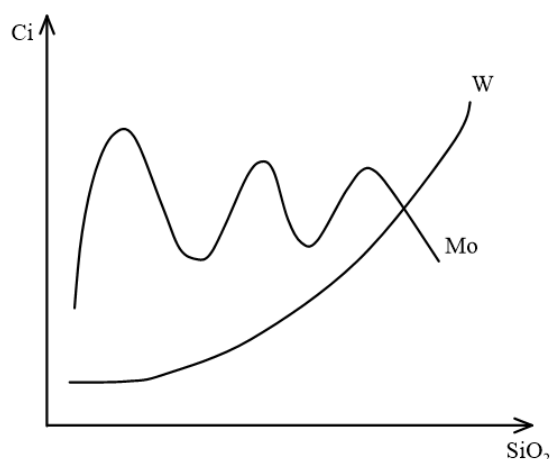
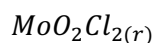


Рис. 13.1. Содержание вольфрама и молибдена в породах в зависимости от содержания кремнезема.

Поведение в магматическом процессе.

В ультраосновных и основных породах вольфрама мало, а дальше резко увеличивается. Основные концентрации вольфрама в гранитоидах, где вольфрам найдет себе место и может входить в состав замещая титан. Соответственно, в ильмените, сфене. Иногда наблюдаются выделения в биотите тонких пластинок вольфрамита. Неизвестно, распад ли это твердого раствора или особенность кристаллизации. Возможно, вольфрам входил в структуру слоистых силикатов. Он находит себе место в акцессорных минералах и даже в породообразующих. В отличие от вольфрама, молибден может иметь как высокие содержания в основных породах, так и низкие. У молибдена самое разнообразное содержание в разных породах. Это связано с тем, что оксид молибдена летучий. Особенно летуча молибденовая кислота. На некоторых вулканах, на фумарольных полях наблюдаются отложения минералов молибдена. Иногда это бывает молибденит, который отлагается из высокотемпературных фумарол. Но, как правило, отлагаются те самые молибденовые сини — это нестехиометрические оксиды, иногда содержащие воду — оксиды молибдена. Все это показывает, что молибден и его оксиды хорошо переносятся в газовой фазе. Еще у молибдена есть важное соединение, когда образуется оксихлорид:



Он еще более летучий, чем молибденовая кислота. Молибден, в отличие от вольфрама, оказывается в числе летучих компонентов. Содержание молибдена так сильно различается, потому что, если система открыта, происходит дегазация и молибден теряется. Если система закрытая, летучие не теряются, молибден остается в магматической системе и входит в состав пород. При образовании сульфидной ликвации, когда возникает сульфидная жидкость, молибден тоже перераспределяется в сульфидную жидкость и происходит обеднение силикатного расплава молибденом. Хотя для ликвационных месторождений молибден не характерен в достаточной степени.

При магматических температурах отделение летучих элементов из гранитного расплава неизбежно приводит к образованию флюидной и высоко соленой фазы. Фактически, хлоридно – натриевого расплава. В этом процессе вольфрам и молибден ведут себя по-разному: молибден уходит во флюидную фазу в виде оксихлоридов, молибдено-летучей кислоты, а вольфрам идет в хлоридно-натриевый расплав. Тем не менее, месторождения они часто образуют совместно: постмагматические, грейзены, где они связаны с некоторыми другими элементами, например, с бериллием, редкоземельными элементами, скандием. Эти грейзены, конечно, образуются из тех самых фаз, которые отделяются от магматического расплава и здесь возникают варианты. В одном случае, если газово-флюидная фаза в открытой системе покидает систему, и образует молибденитовые месторождения. Вольфрам же имеет другую, свою ситуацию: если система закрыта, то вольфрам и молибден оказываются вместе. Эволюция этих фаз приводит к тому, что при снижении температуры флюидная фаза растворяет хлоридно-натриевый расплав и получается гидротермальный раствор. В этом случае получаются грейзены (мощное кислотное выщелачивание, вынос всего, кроме кварца и мусковита, и отложения вольфрамитов, молибденита, олова, касситерита, берилла, флюорита, содержащих редкоземельные элементы). Это и есть основные месторождения вольфрама, связанного с постмагматическими грейзенами. Но для молибдена есть еще один процесс. Граниты – самые низкотемпературные расплавы, особенно когда они водонасыщенные. В этом случае, образуются две фазы, которые потом эволюционируют. Если массив диоритовый, который не гранитный, который кристаллизуется не так глубоко, а на глубине нескольких километров (обычная подвулканная камера). Это происходит там, где получается магмы – на активных континентальных окраинах. Тогда температуры солидуса этого расплава будут существенно выше (около 800 градусов), при этом флюид отделяется не в виде двух фаз, а в виде одной фазы малоплотного газа. Здесь пути вольфрама и молибдена расходятся кардинально: вольфрам остается в расплаве, а молибден переносится в малоплотном газе совместно с двумя элементами (золотом и медью). Получаются медно-порфировые месторождения. Эти три элемента объединяет газовый перенос. Для молибдена и меди – это хлоридные соединения. Пути золота и молибдена могут расходиться, и золото может концентрироваться, образуя эпitherмальные месторождения несколько при более низких параметрах. Порфировые месторождения и есть важнейший источник молибдена.

Кроме того, молибден и вольфрам также участвуют в скарновых процессах. Скарны на границе пород, когда есть граниты, или другие интрузивные породы, внедряющиеся в контрастные по составу, например, карбонаты. Тогда, те самые флюиды

начинают реагировать с вмещающими породами, образуются скарны и молибден, и вольфрам тоже образуют существенные концентрации в скарнах. Это еще один источник, но молибден и вольфрам могут быть вместе, а могут разойтись и образовывать месторождения.

Молибден очень любит образовывать гетерополиокислоты, когда соединяются молибдат ион с фосфат ионом, арсенат ионом и др. Это не очень выражено в минералогии. Там есть определенное количество арсенато-молибдатов, фосфато-молибдатов, но не настолько, насколько можно было бы ожидать из химических свойств. Эти химические свойства используют для того, чтобы при помощи молибдат иона определять кремний, мышьяк, фосфор, получая гетерополиокислоты (они окрашены). Но минералов найдено не так много – около 10. Большая часть минералов – это разнообразные молибдаты и вольфраматы.

Поведение в процессе выветривания.

В условиях выветривания первичные минералы молибдена легко переходят в раствор. Растворимость оксидов молибдена и вольфрама разные: оксид вольфрама практически не растворим в воде, как и вольфрамовая кислота, а оксид молибдена заметно растворим в воде, и молибденовая кислота хорошо мигрирует в природных водах. Мигрируя в природных водах необходимо вспомнить о сорбции на гидроксидах железа. Но тем не менее сорбция меньше, и в морской воде видим существенную концентрацию молибдена в виде молибдат иона. Там растворимость по виллиту (молибдат кальция) не наблюдается в мировом океане, но тем не менее молибден относят к т.н. талласофильным элементам, т.е. его много в воде Мирового океана. Это приводит к интересным последствиям. Вольфрам плохо растворим, остается в коре выветривания в виде вольфрамовых охр (они желтого цвета) и мигрирует в водных растворах плохо, сильно сорбируясь на всех средах.

Процессы в океане.

В морской воде вольфрам не накапливается, а молибден, наоборот, накапливается. В условиях отсутствия железной фазы молибден – это халькофильный элемент. Если появляется сероводород в океане, то молибден будет образовывать плохо растворимый сульфид. Черное море – это один существующий бассейн с сероводородным заражением. Это произошло, потому что впадина Черного моря заполнена соленой водой Мирового океана и сверху расплесненная вода имеет меньшую плотность и не перемешивается с глубинными слоями. Получается инверсия плотностей – ничего не перемешивается, возникают анаэробные условия, в которых живут сульфат редуцирующие бактерии, которые вырабатывают сероводород, используя сульфат для окисления органического вещества. В результате пролив, который соединяет Черное море – там два течения (поверхностное и глубинное). Между ними такая разница, что подводные лодки могут легко проходить незамеченными, особенно если сверху идет судно. Тем не менее, втекающая в Черное море морская вода, содержащая обычную концентрацию молибдена, вытекает оттуда расплесненной, с гораздо меньшими концентрациями молибдена. В результате молибден остается в Черном море, сорбируясь на троиллите и оказываясь в донных отложениях. Это модель того, как происходило подобное и раньше. Раньше такие сероводородные бассейны (те условия, где сероводородное заражение было в толще

воды) – здесь реализуются условия по выводу молибдена из морской воды. Донные отложения превращаются потом в черные сланцы, которые чрезвычайно обогащены молибденом. В диагенезе даже образуется молибденит. Признак сероводородного заражения бассейна – это высокие содержания молибдена в черных сланцах. Это подтверждается тем, что рядом находятся заморы рыб, т.е. платы, где можно найти одновременно погибших рыб. Замор – сероводород пробился наверх.

Вместе с молибденом накапливаются уран, рений. В этом случае донные отложения оказываются обеднены марганцем, потому что марганец в восстановительной среде становится двухвалентным хорошим мигрантом. Индикатором сероводородного заражения толщи воды при образовании осадков является отношение молибдена к марганцу: чем больше отношение молибдена к марганцу, тем сильнее проявлялось сероводородное заражение.

В донных отложениях повсеместно идет процесс сульфат – редукции, но здесь не происходит существенного накопления молибдена, потому что все ограничено поровыми водами, а там молибдена мало. Для накопления молибдена нужно, чтобы в этом процессе участвовала вся толща воды, тогда получим хорошее накопление молибдена. Вольфрам в этом процессе никак себя не проявляет, т.к. переносится преимущественно в виде взвеси. Сразу же оседает на барьере река – море, и в общем содержание вольфрама в осадочных породах пропорционально терригенной компоненте. Снова разные пути миграции вольфрама и молибдена.

Изотопия.

У молибдена довольно много изотопов. Сейчас идут работы по исследованию поведения изотопов в процессах сульфат редукции и сероводородного заражения. Там наблюдается довольно большое различие в изотопных отношениях молибдена.

Месторождения.

Везде, где возникает восстановительный сероводородный барьер, отлагается и молибден. В месторождениях типа несогласие повышенное содержание молибдена вместе с ванадием и ураном. Ванадий и уран также ведут себя на сульфидно восстановительном барьере.

Биологическая роль.

В целом, рассматривая роль молибдена и вольфрама для жизни, можно заметить существенную разницу. Если вольфрам безразличен для жизни и не используется организмом в известных биохимических функциях, то молибден – биофильный элемент. Он чрезвычайно необходим для выполнения многих биохимических функций, в частности, в работе фермента, который регулирует разложение мочевины в организме. Это приводит к некоторым важным вещам. Молибден входит в состав удобрений микроэлементов, он необходим для роста растений. Для млекопитающих содержание молибдена в почвах тоже имеет важное значение. Если молибдена мало – это плохо, но, если молибдена много – это тоже плохо.

Возникают биогеохимические провинции. Там, где есть молибденовые порфировые месторождения, а главная зона (чтобы климат был аридным, и молибден не вымывался из почв) – область в Армении, месторождение Кафан. Кафан – довольно крупное молибден-порфировое месторождение и эта область, где повышенное

содержание молибдена в почвах. Там у овец отмечена эндемическая подагра. Подагра – отложения солей мочевины в суставах. Это связано с тем, что здесь реализуется два условия: высокие содержания молибдена в почвах, образовавшихся при выветривании молибден – порфиристового месторождения; маленький уровень осадков, что приводит к тому, что молибден недостаточно сильно вымывается из почв. Однако, молибден чрезвычайно важен для жизни и очень многие ферменты связаны с использованием молибдена в качестве неорганического компонента.

Применение.

Молибден и вольфрам чрезвычайно важны для техники. Это жаропрочные компоненты. Высокие температуры плавления кипения у металлов. При помощи вольфрама и молибдена делают легированные стали, карбид вольфрама используется в качестве материала для резцов, для металлообработки. Молибден также используется для изготовления брони. Вольфрам также используется для изготовления снарядов. В борьбе брони снаряда идет «борьба вольфрама и молибдена». Добавление молибдена в сталь повышает твердость и снижает хрупкость. А вольфрам – обычный сердечник для бронебойных снарядов. Здесь наблюдается конкуренция между этими двумя элементами.

История названия.

Вольфрам и молибден названы по минералам. У вольфрама было изначально название «*tungsten*» - «*тяжелый камень*», который потом стал шеелитом. Его открыл К.В. Шееле. Вольфрам – это название вольфрамит. Пытались выплавить серебро, но получалась «волчья пена». А молибден – это название древнее. Римляне называли так любые мягкие камни, которым можно было рисовать. Поэтому долгое время молибденит и графит считали одним минералом.

13.2. Геохимия седьмой группы

В седьмой группе находятся технеций и рений, которые очень долго не были открыты. Однако, Д. Менделеев предсказал эти элементы. Шла «охота» в поисках экамарганца и его ложно открывали не меньше 5 раз, пытаясь его в марганцевых минералах. Его нашли якобы в ильмените, нашли в молибдените, вольфрамите. Затем нашли все – таки рений в колумбите спектральным методом. Это был уже не экамарганец. После выяснилось, что у современного (по названию) технеция нет стабильных изотопов, поэтому он весь распался к моменту нуклеосинтеза, и он был получен искусственно в реакторе. Именно поэтому он назван «технеций», как искусственно сделанный.

13.3. Геохимия технеция

Технеций в природе существует в небольших количествах. Его 99-й изотоп – это обычный осколок от деления ядер урана. У него период полураспада примерно 0,5 млн лет. Этот изотоп в огромных количествах образуется в ядерном топливе, когда работают ядерные электростанции. Это тот самый элемент, который обеспечит радиоактивность этих отходов на многие миллионы лет.

Есть еще одно место, где в природе встречается технеций (не в нашей Солнечной системе). В некоторых звездах обнаружены спектральные линии технеция. Это специальные звезды, в которых идет S – процесс (медленный захват нейтронов), где

образуются более тяжелые ядра за счет захвата нейтронов и радиоактивного распада и там накапливается 98-й технеций. Его период полураспада около 4 млн лет. И этот изотоп был и в нашем веществе, но он потом распался. На ранних стадиях развития нашей планеты, он мог быть дополнительным источником тепла (его радиоактивный распад). В урановых и ториевых рудах идет спонтанное деление, процесс не очень вероятный, не так часто происходит, но довольно часто производит 99-й технеций. Именно поэтому какие-то концентрации его можно найти в урановых рудах. Однако нельзя говорить, что технеций образуется в ряду распада урана.

13.4. Геохимия рения

У рения два изотопа: один стабильный, второй радиоактивный (очень долгоживущий, с периодом полураспада 43 млрд лет). Из ^{187}Re него получается ^{187}Os . Это рений – осмиевый метод датировки горных пород, который работает только для очень древних пород, т.к. нужно, чтобы какое – то количество рения распалось.

Распространенность.

Рений – один из редчайших элементов в веществе. Его очень мало в углистых хондритах.

Таблица 13.2. Распространённость рения.

	CI хондриты*, ppm (г/т)	Мантия PM	Континентальная кора VCC
Re	0,036 ppm	0,00028 ppm	0,001 ppm

Рений – сильно сидорофильный элемент. В метеоритах он накапливается в металлической фазе, гораздо сильнее, чем вольфрам и молибден, и он близок к платиноидам по коэффициентам распределения. Поэтому примитивная мантия Земли до чрезвычайности обеднилась рением. Большая часть рения ушла в ядро Земли.

Земная кора обогащена рением в отличие от обогащения платиноидами, которые не обогащают земную кору, особенно верхнюю часть континентальной коры. Примерно 1 мг/т рения. Это больше, чем в мантии.

Если рассмотреть содержание рения в магматических породах, то можно заметить, что там также сильно варьируется содержание, как и содержание молибдена. Здесь рассматриваются химические особенности рения.

Химические свойства.

Рений, в отличие от марганца, гораздо легче восстанавливается и гораздо легче окисляется. Рений – металлический, может существовать в равновесии с водными растворами, а марганец нет. При этом валентность: +2 – для рения не характерна. Для рения характерны две валентности: +4 в сульфидных системах и +7 в окисленных системах. Две важнейшие формы для рения – это сульфиды типа рениита ReS_2 , перрениевой кислоты $\text{HRe}^{+7}\text{O}_4$ и ее соли $\text{Re}^{+7}\text{O}_4^-$. Для марганца степень окисления +7 – экстремальна степень окисления, которая может быть достигнута только сильным окислением марганца при высоких температурах в щелочной среде. Рений в таком виде оказался аналогом молибдена. У молибдена тоже есть две валентности: +4 (молибденит) и +6 (молибдат ион, в окисленных системах). Молибдат ион на перренат никак не похож по геометрии, а в сульфидных системах оказалось, что рений входит в состав молибдена (нет полной смесимости между рениитом и молибденитом) $\text{ReS}_2 - \text{MoS}_2$. Рения гораздо

меньше, чем молибдена, поэтому любой молибденит содержит десятки и сотни г/т рения. Т.е. именно из молибденита был выделен рений. Кроме молибденита у рения есть еще несколько минералов (4-5) – это сульфиды, где он соединяется с медью и свинцом: джезказганит.

Рений очень тугоплавкий металл, с самыми высокими температурами кипения и очень труднолетучий. В метеоритах присутствуют мельчайшие шарики рения – это самые первые конденсаты из газового облака. Они образовались при температурах порядка 3000 К. Первые конденсаты – это рениевые шарики. Затем уже стали образовываться белые включения и другие конденсаты. Рений следует за платиноидами. В основном, он в иридосмине. На ранних стадиях, когда выделяются платиноиды, рений идет с ними. Затем его геохимия начинает принципиально меняться. Рений +7 – чрезвычайно летуч: Re_2O_7 . Его температура кипения 360 градусов. Таким образом, рений оказывается в компании молибдена, как летучий компонент. Это довольно типичный компонент фумарольных газов. Его гораздо меньше, чем молибдена. Есть один вулкан – вулкан «Кудрявый», где есть одно фумарольное поле, где рения больше, чем молибдена. Там присутствует минерал рениит. Собственных месторождений у рения нет. Рений можно добывать «попутно».

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании рений легко мигрирует в растворах в виде перренат иона, не является окислителем, а является простым катионом. Легко перемещается в водных растворах. Его низкий заряд приводит к тому, что он не сорбируется гидроксидами железа и оказывается в океане. Здесь, как и молибден накапливается в морской воде. Рений – талласофильный элемент. Как и для молибдена, сероводородное заражение ведет к выведению рения из морской воды. Рений вслед за молибденом тоже будет осаждаться сульфидом железа. В черных сланцах увидим кларк рения около 3,5 г/т. Таким образом, из черных сланцев можно добывать рений. Это сложный процесс и всякие способы переработки пока не разработаны. Некоторые углеродистые толщи зарегистрированы, как месторождения рения. При разработке сланцевого газа и сланцевой нефти увеличивается содержание урана и рения. Могут быть разработаны технологии по извлечению рения и урана из вод.

Источники и месторождения.

Основным источником рения оказываются молибдениты медно-порфировых месторождений. Здесь важным является то, что в окисленном состоянии молибден и рений чрезвычайно разные. Молибденит подвергают окислительному обжигу, чтобы убрать серу, превратить молибденит в оксид и в этом процессе рений улетает. Таким образом, при переработке молибденовый-порфировых руд получают рений. Главный производитель рения – это Чили.

Второй источник рения – это медистые песчаники. Рений входит в состав халькопирита, образует минерал джезказганит, а это типичный медистый песчаник. Там оказываются высокие содержания рения. Большая часть рения в СССР производилась именно из медистого песчаника.

Применение.

Рений – уникальный компонент, и его добавка в сплавы, сталь, никель делает уникальными свойства этих сплавов: повышается жаропрочность, прочность, при высоких температурах свойства остаются неизменными.

Недостаток рения в промышленности привел к тому, что стали разрабатывать другие суперсплавы. В настоящее время разработаны сплавы на основе никеля, железа, марганца, молибдена.

Рений – редкий элемент. Довольно часто рений используется как внутренний стандарт, т.к. в пробах его не может быть много. Рений – осмиевый метод был впервые применен не как метод изотопный, а как метод химический.

Биологическая роль.

Рений не имеет значения для жизни. Его слишком мало в природе, биологическая функция неизвестна.

13.5. Геохимия второй группы (геохимия бериллия)

Геохимия бериллия не похожа на геохимию магния и кальция. Бериллия очень мало в природе: он плохо образуется при нуклеосинтезе и очень сильно взаимодействует с нейтронным излучением, поэтому весь выгорел.

Распространенность.

Таблица 13.3. Распространённость бериллия.

	CI хондриты*, ppm (г/т)	Мантия PM	Континентальная кора VCC
Be	0,025 ppm	0,068 ppm	3,1 ppm

Бериллий сильно накапливается в верхней части континентальной коры. Это связано с тем, что иона бериллия не существует и он всегда координирован кислородом: BeO_4^{6-} . Будучи координированным кислородом, он оказывается эквивалентом не магния, а участвует в диагональном ряду. В минералогии появляются берилл силикаты. В минералах он может образовывать и нормальный ион. В этом виде бериллий не входит в состав основных породообразующих минералов и накапливается в остаточном расплаве. Вот почему Земная кора обогащена бериллием. Минералы бериллия можно увидеть в пегматитах.

Постмагматический процесс.

В постмагматическом процессе бериллий следует за молибденом и вольфрамом. В грейзеновых процессах тоже увидим берилл. Грейзены – второй важный источник бериллия.

Довольно часто бериллий накапливается на контактах кислых и основных пород, что связано с его амфотерностью. Он переносится из кислых пород и основные породы являются для него геохимическим барьером. Бериллий подвижен в высокотемпературных постмагматических флюидах. Это связано с его фторидными комплексами: BeF_4^{2-} . Фторидные комплексы бериллия чрезвычайно устойчивы. Здесь происходит целое ступенчатое комплексобразование. При понижении температуры эти комплексы становятся неустойчивыми и гидролизуются. При низких температурах бериллий – это типичный элемент гидролизат. В водных растворах не подвижен. Переносится исключительно в виде взвеси в поверхностных водах. Накапливается в

латеритах. В природных водах нет высокого содержания бериллия. Он жутко токсичный элемент.

Основными его источниками являются пегматиты. Есть еще фосфаты берилла. Они еще менее растворимы. Это особенность напоминает о том, что бериллий – это все – таки элемент второй группы.

Биологическая роль.

Бериллий чрезвычайно токсичный элемент. Проникая в наш организм, он воспринимается как биофильный элемент и попадая в клетки, он блокирует нервные окончания. Бериллий даже нельзя держать в руках без специальной защиты.

Оксиды и минералы бериллия неподвижны. Если съесть порошок берилла – то ничего не случится, он не растворится в желудке. К счастью, бериллий токсичный, но малоподвижный в природных условиях элемент.

Бериллий легкий элемент, не задерживает рентгеновские лучи. Раньше он выполнял роль перегородки между вакуумной частью и детектором.

Лекция 14. Геохимия 11 группы

В 11 группу элементов (первую побочную) входят медь, серебро и золото. Эти элементы относятся к семи металлам, которые были известны с древности человечеству.

Распространенность.

Таблица 14.1. Распространённость меди, серебра, золота.

	CI хондриты	Мантия РМ, г/т	Континентальная кора VCC
Cu	126	30	25
Ag	0,2	0,008	0,07
Au	0,14	0,001	0,0025

Серебро и медь можно обнаружить в составе сульфидов. Это говорит о том, что эти элементы халькофильные, а золото образует металлическую фазу и входит в состав железной части метеоритов. Таким образом, медь и серебро – халькофильные элементы, золото – сидорофильный элемент. В метеоритах найдено самородное золото, но его существенная часть рассеивается в железо-никелевых сплавах. В мантии Земли этих элементов меньше, чем в углистых хондритах. Примерно $\frac{3}{4}$ меди из мантии земли было экстрагировано в ядро земли. Доля экстрагированного серебра – больше, еще больше экстрагированного золота. В земной коре медь не накапливается. Серебра несколько больше, чем в мантии. Таким образом, в мантии оказывается большая часть меди, но золото и серебро немного концентрируется в земной коре.

Эти элементы очень важны для геологии, потому что проблема с сырьем остро стоит для ряда этих элементов.

14.1. Геохимия меди

Медь – типичный халькофильный элемент. Мантия земли обеднена медью, относительно метеоритного вещества, как и земная кора.

Химические свойства.

Химические свойства меди: существует самородная медь (обычный минерал). Валентность +1, характерная для эндогенных процессов, и валентность +2, характерная для экзогенных процессов.

Важнейшим свойством меди является то, что ее соединения в существенной степени ковалентные, которые препятствуют вхождению меди в силикаты, где связи преимущественно ионные. Поэтому в магматическом процессе не будет наблюдаться вхождение меди в основные породообразующие минералы. Это не связано с тем, что у нее такой ионный радиус. Ионный радиус меди близок к ионному радиусу калия, но при этом ковалентные связи не позволяют меди в калиевые минералы: изоморфизма меди и калия нет. Такие свойства меди приводят еще к одному важному следствию. Медь – очень сильный минералообразующий элемент. Для меди известно более 600 минералов. В силу особенностей ковалентных связей медь не замещает распространенные элементы второй группы в земной коре. Поэтому она оказывается отделена и может образовывать собственные минералы – сульфиды – простые и сложные (халькопирит, борнит, кубанит, халькозин). При высоких температурах наблюдаются широкие области смесимости: возникает дигенит. В окислительной среде получают

сульфид меди II: ковелин. Кроме того, существуют сульфосоли, оксиды двухвалентной и одновалентной меди: куприт, карбонаты: малахит, азурит, некоторое количество силикатов меди: диоптаз, а также фосфаты меди: бирюза.

Поведение в магматическом процессе.

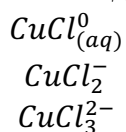
В магматическом процессе медь не входит в основные породообразующие минералы, поэтому оказывается некогерентным элементом. Если рассмотреть базальт, то вся одновалентная медь в нем находится в стекле. Чем больше кристаллизуется силикатов, тем больше меди оказывается в стекле. В конце процесса она накапливается в остаточном расплаве, вместе с ней накапливается сера. Если серы немного в базальте, то в конце получится халькопирит. Халькопиритовая вкрапленность часто встречается в базальтах в конце их кристаллизации. Это не руда, а небольшие кристаллики халькопирита. Если серы много, то сульфидная ликвация начинается раньше. Изотопный состав серы напоминает изотопный состав сульфатов морской воды. Вмещающими породами там являются ангидриты. Эвапоритовые толщи с точно таким же составом серы. Сера, добавившаяся в систему в самом начале процесса, привела к очень ранней экстракции – ликвации, образованию сульфидной жидкости, где главный компонент – сульфид железа. Такая сульфидная жидкость эффективно экстрагирует из магматического расплава халькофильные и сидорофильные элементы. Поэтому экстрагирует медь, а вместе с ней еще никель и платиноиды и возникают медно-никелевые магматические месторождения, которые очень важны для никеля, но в запасах меди их вклад очень небольшой. Это не главные месторождения для меди. Есть и другие случаи, когда в расслоенных массивах в результате длительной кристаллизационной дифференциации кристаллизуются силикаты. Остаточный расплав в какой-то момент тоже насыщается сульфидами железа, выпадает ликвация, но там очень мало серы. Получаются малосульфидные руды – это фактически вкрапленность сульфидов – нориты. В этом случае, это не медные месторождения. В основном такие месторождения изучают на содержание платиноидов. Как правило, палладий концентрируется в этих малосульфидных ликвационных месторождениях. Это в том случае, если добавки дополнительной серы не было в системе.

Месторождения.

Существуют уникальные месторождения меди в карбонатитах – это, например, Палаборо в ЮАР, где довольно сложно устроенный комплекс разнообразных внедрений. Огромный трубообразный массив с различными внедрениями. С некоторыми из этих фаций внедрения ассоциируют борнит – халькопиритовые руды. Это одно из важных для меди месторождений.

Поведение в гидротермальном процессе.

Основная и интересная геохимия меди начинает развиваться в гидротермальном процессе. В гидротермальном процессе медь чрезвычайно подвижна. Главные формы переноса меди – это хлоридные комплексы. Медь одновалентна, поэтому это:



Чем больше хлора, тем, соответственно, больше хлора войдет и в координационную систему комплекса. Эти комплексы очень устойчивы, поэтому везде, где есть хлор, медь становится подвижной. Здесь медь оказывается в компании других элементов, для которых хлоридные комплексы также оказываются преобладающими формами переноса. Медь, цинк, свинец $Cu - Zn - Pb$ – тройка, которая объединена хлоридными комплексами переноса. В разных сочетаниях эти три элемента образуют полиметаллы. Полиметаллическая формация характерна везде, где есть хлор. Хлора больше всего в морской воде) по массе, во внешних оболочках). Поэтому, морская вода, взаимодействуя с базальтами, неизбежно выщелачивает эти три металла. Причем наиболее устойчивые комплексы у цинка, на втором месте – у свинца, на третьем месте – у меди. Если рассмотреть последовательность выщелачивания, то можно заметить, что вначале будет выходить из базальтов преимущественно цинк, потом свинец, потом медь. При этом сульфатная сера: сульфат в морской воде становится неустойчивым, восстанавливается до сероводорода, поэтому на выходе имеем метаморфизованную морскую воду, в которой хлорид остается, а сульфатной серы нет – вместо нее там есть сероводород, который является осадителем сульфидов. Рассмотрим зависимость константы устойчивости от температуры:

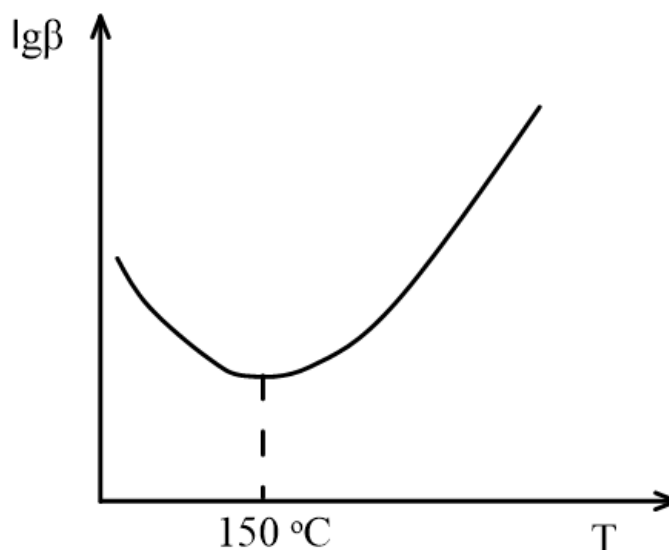
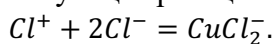


Рис. 14.1. Зависимость константы устойчивости от температуры.

Для комплекса $CuCl_2^-$ соответствующая реакция:



Это реакция образования комплексного соединения. Константа этой реакции называется константой устойчивости комплексного соединения:

$$\beta_{12} = \frac{a_{CuCl_2^{-}}}{a_{Cu^{2+}} + a_{Cl^{-}}^2},$$

где α – активность ионов. Такая константа будет определяться свойствами воды в большей степени. Эта реакция определяется зарядами ионов, т.е. электростатическими силами и свойством воды, диэлектрической проницаемостью, будет определять, устойчивость. На графике: при повышении температуры устойчивость падает, потом резко растет. Минимум приходится примерно на 150 градусов. В гидротермальных условиях выше 150 градусов – с повышением температуры растет и устойчивость комплексов. Если температура снижается, то снижается и устойчивость соединений, они распадаются: появляется свободный ион, который взаимодействует с сероводородом и образуются сульфиды.

Источники и месторождения.

Черные курильщики считаются аналогами одного из типов колчеданных месторождений – месторождения Кипрского типа. Есть предположение, что название меди происходит оттуда, т.к. месторождения разрабатывали с глубокой древности. Большинство колчеданных месторождений образуются в другой геотектонической обстановке. Они возникают в островных дугах и связаны с островодужными базальтами. Отличие толеитовых базальтов зон спрединга от островодужных: там гораздо больше некогерентных элементов, т.к. плавление происходит в условиях необедненной мантии, а под воздействием потоков флюидов. Эти флюиды приносят в колчеданные месторождения еще ряд элементов: золото, серебро, мышьяк и сурьму. Поэтому колчеданные месторождения намного богаче этими элементами, чем черные курильщики, в которых все извлекается из вмещающих пород. Там есть добавка магматогенного флюида, поэтому там больше тех элементов, которые с этим флюидом мигрируют.

Экстремально высокое содержание хлора есть в рассолах осадочного происхождения. Это те самые рассолы, которые были когда-то морской водой, потом в каком-то бассейне они стеснились, вода испарилась и образовались высококонцентрированные рассолы. Эти рассолы даже при относительно низких температурах весьма хорошо растворяют минералы меди. Эти рассолы могут образовывать тоже месторождения, но только если есть добавление сероводорода – сульфат редуцируется за счет органического вещества осадочных пород. Возникают стратиформные месторождения (рудные тела пластового типа и повторяют пласты горных пород). Медь там не единственный главный элемент, есть еще два: цинк, свинец. Большое количество хлора в скарнах. Скарны образуются на контакте силикатных пород, которые внедрились в карбонатные толщи. Т.е. имеются контрастные по составу породы. Здесь проявляется то, что медь хорошо мигрирует в кислых хлоридных расплавах. Если они встречаются карбонатные породы, то кислотность снижается и происходит отложения сульфидов меди. Как правило, рудные тела находятся в экзоскарнах на некотором удалении от контакта пород и сами скарны представляют собой гранат – пироксеновые породы. Это важный тип месторождений меди, однако они очень мелкие по сравнению с главным типом месторождения меди (медно-порфировыми). Медно – порфировые месторождения большие, так как хлориды меди очень летучи и легко переносятся в газовой фазе, особенно в парах воды. Причем, чем выше давление воды, тем сильнее они переносятся. Температура кипения у хлоридов

меди не такие высокие (около 600 – 1000 градусов). Вода еще и добавляет перенос, поэтому при отделении флюидов на относительно небольших глубинах (3-5 км) подвулканских камер отделяется малоплотный флюид. Этот флюид переносит с собой медь в виде хлоридов, молибден в виде оксихлоридов и золото в виде гидросульфидов. Возникает новая ассоциация золото-медно-молибден-порфиновые месторождения, где молибден и медь оказываются вместе. Их объединяет способность переноситься в малоплотных флюидах (флюиды, у которых плотность меньше 1 г/см³). В зависимости от условий такой дегазации будут лучше переноситься либо медь, либо медь, либо золото. Эти месторождения связаны с вулканическими крупными интрузивами (камерами) под гигантскими андезитовыми стратовулканами (на активных континентальных окраинах). Главная активная континентальная окраина – Анды. Поэтому основные месторождения этого типа сосредоточены в Чили (главный производитель меди из-за колоссальных запасов).

Медь легко переносится в газовой фазе и фумаролы часто выносят много меди. Когда происходило Большое Толбачинское трещинное извержение (1976 г) на втором конусе была ядовитая фумарола, которая извергала хлориды меди. Это связано с особенностями этой системы – там очень сильно эволюционировал газ. В обычных вулканах газ перемешивается очень сильно в камерах. Поэтому летучие выделяются одинаково на протяжении долго времени – не видно эволюции вулканических газов на активных вулканах. Моногенные конуса – у них камера, которая под ними оторвалась от основного очага, поэтому там была эволюция газового состава, которая приводила к отделению более труднолетучих газов, а на последней стадии более растворимых газов, к которым относятся HCl и HF . Поэтому там была хлоридная и фторидная стадии, что редко наблюдается на других объектах. Эти фумаролы на вулканах не являются промышленным источником меди.

Рассмотрим выветривание рудной залежи (колчеданного тела, которое где-то выходит на поверхность) (рис.14.2):

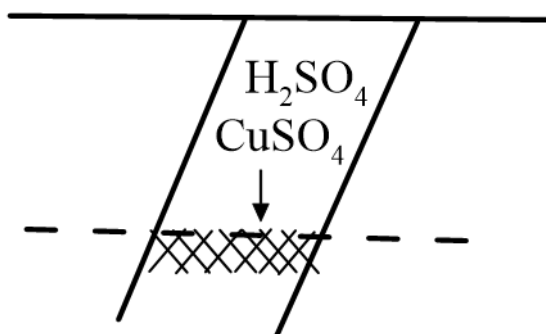


Рис. 14.2. Выветривание рудной залежи (колчеданного тела)

Возникает серная кислота. Дренажные воды смывают компоненты вниз, а там еще неизмененные сульфиды. Взаимодействуя между собой, эти компоненты образуют зону вторичной цементации, где снова отлагается медь, но уже в виде вторичных минералов: малахита, азурита, тенорита, куприта. Эти зоны вторичного обогащения долго для человечества были основным ресурсом, который разрабатывался.

Человечество разрабатывало именно такие типы месторождений. Очень долго люди не умели перерабатывать коренную сульфидную руду. Это было сложно технологически. Эта зона вторичной цементации и богаче, и проще в переработке.

Медь чрезвычайно подвижна в водных растворах. В гипергенезе считается, что медь – один из самых подвижных элементов, но не в почвах. В почвах сказывается еще одно свойство меди – медь имеет очень тесные связи с органическим веществом, которое образует прочные комплексы (и растворимые фульвокислоты, которые являются основными формами переноса меди в пресных водах). Фульвокислоты – те, которые растворимы в воде. Медь образует и гуматные комплексы тоже, поэтому в почвах, где много гумуса – медь выносится слабо и накапливается в гумусовом горизонте. Тем не менее, медь мигрирует в океан, в котором довольно высокие концентрации меди. В морской воде 3 ppb меди. Это связано с тем, что медь нашла хлоридные комплексы – главные формы переноса меди. Медь выводится из океана путем сульфат-редукции или в восстановительных условиях медь связывается с сульфидами (сероводородный барьер), с органическим веществом (в случае восстановительного барьера). Концентрирование меди наблюдается в черных сланцах (100 г/т меди, в 4 раза больше, чем в среднем в земной коре). На Земле были эпохи, когда медь концентрировалась в черных сланцах еще в больших масштабах (кембрийские черные сланцы – более 150 г/т). Большие концентрации меди наблюдаются там, где низкая скорость седиментации, т.е. низкий привнос терригенного материала, сероводородное заражение придонной воды, т.к. медь осаждается из морской воды сульфидами железа.

Хорошим источником меди является вулканизм, который при этом происходит, т.к. базальты выносят дополнительное количество меди. Основные эпохи, когда это происходило – докембрий (верхний протерозой), девон и пермь. В перми было особенно сильное концентрирование. В этом случае вхождение меди в такие сланцы дает большое разнообразие форм нахождения: медь, связанная с органическим веществом, сульфидами, карбонатами, силикатами. Все эти формы представлены в черных сланцах. Совместно с медью эти сланцы обогащены молибденом, ураном, ванадием – с теми элементами, которые хорошо переносятся в окисленной форме, а осаждаются в восстановительной.

Медь трудно добывать из таких комплексов, потому что они чрезвычайно трудно обогатимы. Переработка сложных объектов приводит к тому, что извлекается малая доля меди. Это большая проблема переработки месторождений.

Существует еще Африканский рудный пояс – стратиформные месторождения верхнего протерозоя. Осадочные породы, песчаники, алевролиты, которые сейчас смяты в складки, но наблюдается накопление меди, которая сопровождается кобальтом, было первичным. Оно соответствует структуре осадочных пород и повторяет некоторые отдельные горизонты. Это тоже очень важные месторождения меди. Неизвестно, почему образовались месторождения Африканского медного пояса (кобальт – медные объекты), но это еще предстоит установить.

Второй тип месторождения – медистые песчаники, заполняющие, главным образом, предуральский прогиб. В них тоже многообразие форм нахождения меди, но при этом возраст медной минерализации существенно моложе пермского. Там считается,

что это наложенное оруденение. В юре эти песчаники, погруженные на какую-то глубину, были переработаны под действием гидротермальных флюидов, которые переносили компоненты. Осаждение происходило за счет смешения глубинных флюидов, несущих медь, и поверхностных вод, несущих серу. В общем виде, в этих медистых песчаниках накопление меди – не первично, а наложено.

Еще одно важное месторождение – Удокан. Это одно из крупнейших месторождений. Здесь существует проблема, связанная с обогатимостью комплекса и пестрым характером руд. Невозможно выделить, типизировать руды и выбрать одно рудное тело – там мелкие линзы, которые трудно разработать. Сейчас это месторождение собираются разрабатывать с помощью метода подземного выщелачивания – закачка в пласт серной кислоты и проведение процесса, который природа производит при выветривании месторождений.

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании сульфидные руды окисляются. Сульфаты меди окисляются очень легко, и в результате окисления получаются серная кислота и сульфат меди (медный купорос), который легко растворяется в воде, поэтому медь выносится из зоны окисления.

Изотопия.

У меди два изотопа:

$$^{64}\text{Cu} \ 69,09\%$$

$$^{65}\text{Cu} \ 30,91\%$$

Оба изотопа стабильны. Обычно использовался стандарт: NIST SRM 976 $\delta^{65}\text{Cu}$ – медь из магматического месторождения. Вариации изотопов меди достаточно большие. Хотя медь довольно тяжелый элемент. Главным является изменение окислительно-восстановительного состояния и адсорбция. Оказалось, что без изменения окислительно-восстановительного состояния из морской воды при сорбции меди тяжелый изотоп сорбируется преимущественно. Поэтому на железно-марганцевых конкрециях сорбируется преимущественно тяжелый изотоп. Но если происходит восстановление меди II до меди I, то в этом случае, осаждаемая медь обогащается легким изотопом, а восстановление происходит на органическом веществе и в случае сероводородного барьера. Изотопная картина меди (рис.14.3):

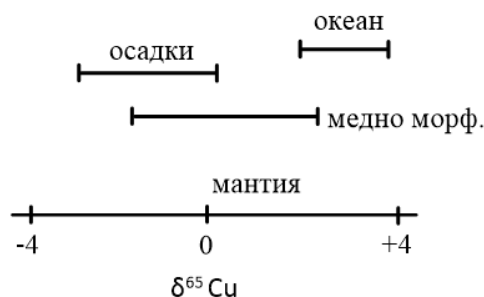


Рис. 14.3. Изотопная картина меди

Мантия соответствует меди магматических месторождений. В меднопорфировых месторождениях довольно большой диапазон, это связано с распределением меди между газом и жидкостью. Медь выносится малоплотными флюидами, а само месторождение формируется уже при охлаждении этих флюидов плотными растворами. Распределение меди между газом и жидкостью приводит к такому отношению. Осадки более легкие. Главный процесс – разделение меди между осадками и морской водой. В результате сорбируются легче при восстановлении более легкий изотоп. В целом получается аналогичная сере картина: в донные отложения переходит преимущественно один изотоп, а в морской воде остается остаточный изотоп.

Применение.

Медь – самый дефицитный элемент для нашей цивилизации. Медь нельзя заменить ничем из распространенных элементов в тех изделиях, где используется электрический ток. Рассчитано, что для современного образа жизни нужно, чтобы в экономике на каждого человека было вложено 10 кг меди. Это провода, компьютеры и др. Общие подтвержденные запасы – это 1 млрд тонн меди. Главные месторождения меди – это медно-порфировые (3/4 меди), медные песчаники (15-20%), колчеданные, медно – никелевые месторождения, карбонатитовые. По оценке необходимо около 7 млрд тонн. Следовательно, нужно искать еще источники. Среди геохимических барьеров, на которых осаждается медь – это гидроксиды железа, которые активно сорбируют медь и практически везде идет образование железомарганцевых конкреций. Источником вещества для них являются выхлопы черных курильщиков. Эти железомарганцевые конкреции содержат 1,5% меди. Если учесть эти запасы, то там 5 млрд тонн на дне океана. Кроме того, если мы научимся перерабатывать медистые песчаники, то меди будет больше. Следовательно, человечество найдет выход из создавшейся парадоксальной ситуации.

Биологическая роль.

Биологическая роль меди большая. В организме медь выполняет важную функцию для метаболизма. Для растений – это важная роль в процессе фотосинтеза, дыхания, синтеза – фиксации азота, метаболизма клеточных стенок. Многие ферменты используют медь для выполнения биохимических функций – синтез ДНК и РНК осуществляется с участием медь содержащих ферментов. Если у растений недостаток меди, то они сильнее подвержены различным заболеваниям. Есть уникальный случай – головоногие моллюски. У них голубая кровь, т.к. их аналог гемоглобина содержит медь, а не железа. Медь используется в качестве неорганического комплекса с белками, чтобы переносить кислород.

Медь – биофильный элемент. С ней связаны проблемы и недостатка, и избытка. Для каждого элемента согласно биохимии и недостаток, и избыток является чрезвычайно вредным. Избыток меди – медь токсична. Медью довольно легко отравиться. Поэтому медная посуда выведена из обихода. Медь входит в состав микроэлементов, которые входят в микроудобрения, но медь токсична. Особенно медь токсична для грибов.

14.2. Геохимия серебра

Распространенность.

Серебро – халькофильный элемент. В метеоритах его можно найти в троилите. Как и все халькофильные элементы, сильно обедняет мантию Земли относительно метеоритного вещества, этот элемент ушел в ядро. Земная кора тоже обеднена серебром примерно в 10 раз относительно мантии. Не смотря на малую распространенность серебра, элемент образует примерно 150 минералов: самородное серебро, интерметаллиды, сплавы серебра с золотом, ртутью. Вторая крупная группа – сульфиды серебра.

У серебра есть очень плохо растворимый хлорид, в зоне окисления серебро может его образовывать (хлораргирит – минерал). Поскольку бромиды и иодиды серебра еще менее растворимы, то при таком последовательном выветривании могут образовываться и бромаргирит, и иодаргирит и любые соединения между ними.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе геохимия серебра не выражена. При сульфидной ликвации серебро не входит в состав основных породообразующих минералов, как халькофильный элемент, когда возникает ликвация – оно переходит в сульфидную жидкость. Серебра мало в этих процессах, поэтому медно-никелевые сульфидные руды не рассматриваются как руда на серебро. В этом случае руды получаются бедные и серебро содержится в халькопирите.

Поведение в гидротермальном процессе.

Основные процессы обогащения серебром – это гидротермальные процессы. Перенос серебра происходит в виде хлоридных комплексов. Важнейшим является: $AgCl_2^-$ – главный комплекс, который обеспечивает перенос серебра. У серебра есть и гидросульфидный комплекс: $Ag(HS)_2^-$ – устойчив при очень высоких концентрациях сероводорода и как правило в нереализуемых условиях гидротермальных систем. Основное количество серебра находится в галените: PbS или в висмуте $AgBiS_2$. Таким образом, галенит – главный концентратор серебра в этих месторождениях. Кроме того, в таких галенитах есть таллий.

Источники и месторождения.

Плутоногенные месторождения, связанные с плутоническими комплексами, в них странная пятиэлементная формация (кобальт, никель, серебро, висмут, уран). До сих пор никто не может объяснить их совмещение. У них нет совместных близких форм переноса. По всей видимости, это определяется особенностями геохимического барьера, на котором осаждаются все эти элементы.

Стратиформные месторождения содержат сульфиды, с повышенными концентрациями серебра. Стратиформные месторождения образуются за счет рассолов. Там много хлорида, а хлоридные комплексы серебра очень устойчивые. Если хлорида мало и сероводорода мало, то серебро осаждается в виде галогенидов. Главным образом, это происходит в поверхностных природных водах. Накопление серебра в пресных водах ограничено растворимостью хлорида серебра. В пресных водах серебро переносится преимущественно в виде взвеси. В морской воде концентрация серебра 0,3 мкг/л. Это позволяет серебру, как халькофильному элементу, осаждаться в зонах сероводородного

заражения и обогащает черные сланцы. В черных сланцах 1,6 г/т серебра, что в 20 раз больше, чем в глинистых породах. Это связано с тем, что серебро выводится из морской воды.

Для серебра есть эпохи, когда черные сланцы особенно много накапливали серебра: силур, пермь-триас. На данный момент найдены позднепротерозойские сланцы в Китае.

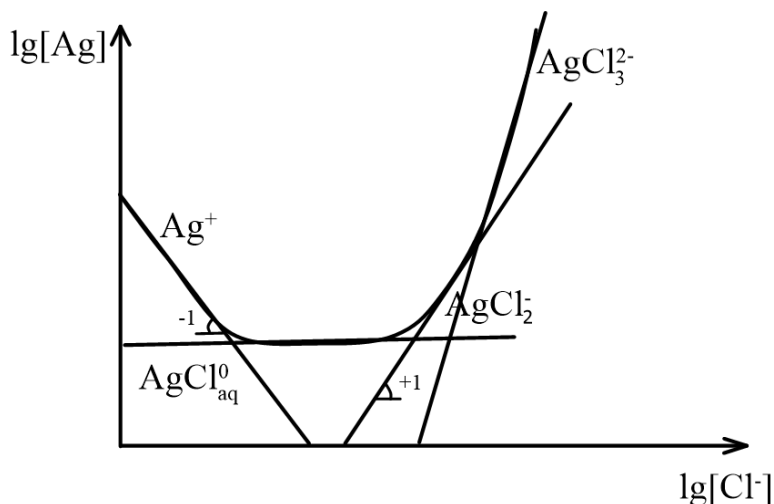
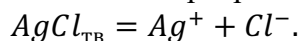


Рис. 14.4. Ступенчатое комплексообразование серебра

Рассмотрим растворимость $AgCl$. При низких концентрациях хлорид иона растворимость будет обеспечиваться ионом серебра:



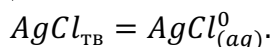
Константа этой реакции:

$$K_p = a_{Ag^+} a_{Cl^-}.$$

Прологарифмировав это выражением, получим:

$$lga_{Ag^+} = lgK - lga_{Cl^-}.$$

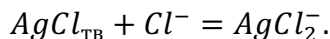
Коэффициентами активности пренебрегаем. Получаем линию с отрицательным наклоном. Добавление хлорида снижает растворимость. Снижение будет до тех пор, пока в системе не появится хлоридный комплекс:



В этом случае:

$$lg[Ag] = K_2.$$

Затем появляется хлоридный комплекс $AgCl_2^-$:



В этом случае:

$$lg[Ag] = K_1 + lg[Cl^-].$$

Наблюдаем линию с углом наклона +1. С какого-то момента добавление хлорида иона будет увеличивать растворимость хлорида серебра.

Если перейти к более высоким концентрациям хлорида, то может возникнуть следующий комплекс. Такая картина растворимости показывает ступенчатое

комплексобразование: когда с увеличением концентрации хлора увеличивается количество хлоридов в комплексе.

Лекция 15. Геохимия 11 группы (продолжение). Геохимия 18 группы.

15.1. Геохимия золота

Золото – сидорофильный элемент, в метеоритах находится в металлической фазе. Золота мало и его примерно в 20 раз меньше, чем серебра и примерно в 100 раз меньше, чем ртути, сурьмы, висмута. При этом в месторождениях золото способно образовывать высокие концентрации. Существует такое понятие, как коэффициент концентрации, который показывает отношение между концентрацией в рудах (не является геохимическим параметром). Для золота характерен один из самых высоких коэффициентов концентрирования: 2000. Выше только у ртути.

Валентности: кроме самородного золота (благородный металл), есть +1, +3 валентности. Валентность +1 характерна для эндогенных процессов. Валентность +3 встречается в равновесии с атмосферой в высокоокисленных системах.

Распространенность.

Распространенность золота в углистых хондритах 140 мг/т, в мантии около 1 мг/т, в земной коре в верхней части золото немного концентрируется относительно мантии: 2,5 мг/т. Это тот элемент, который исчисляется в мг/т. Такая маленькая распространенность дает мало шансов для минералообразования. Тем не менее у золота известно около 30 минералов, 1/3 из них – это самородные и интерметаллиды. Самородное золото редко встречается, чаще золото содержит примеси, в качестве которых выступают медь, серебро, сурьма. В этих системах существует несколько стехиометрических соединений. В целом сплавы такого сорта образуют десяток минералов. Остальные минералы – это сульфиды, теллуриды, селениды и сульфосоли. Это показывает сродство золота к сере. Хотя золото и сидорофильный элемент, но халькофильные свойства у него есть. Это накладывает существенный отпечаток на поведение золота. В магматическом процессе золото растворяется в расплаве в валентной форме. Следовательно эта растворимость зависит от фугитивности кислорода. Чем выше фугитивность кислорода, тем выше растворимость золота в магматическом расплаве, что подтверждено экспериментально. Работает правило: окисленные системы содержат больше золота. При анализе гранитных массивов на связь с золотым оруденением четко известна тенденция: если граниты окисленные – в них есть магнетит, то можно искать рядом золотые месторождения. А если в гранитоидах есть ильменит, то в этом случае они бесперспективны на золотое оруденение.

Закономерности распределения золота в породах в зависимости от содержания кремнезема – нет. Т.к. накопление золота определяется совсем другими факторами, а не эволюцией расплавов. Если появляется сульфидная ликвация, то золото экстрагируется сульфидной жидкостью. Золото сопровождает медно-никелевые руды, но это не месторождение, т.к. здесь происходит: золото больше всего входит в состав перотина. Перотин – наиболее емкий минерал в отношении золота, и при высоких температурах образует твердый раствор. При понижении температуры твердый раствор распадается и образуются перотины, включающие в себя невидимое золото, т.к. оно выпадает в виде мельчайших кластеров. Т.к. перотин не перерабатывается – он отделяется от медного и никелевого концентрата. Так, в Норильске лежат миллионы тонн такого золотоносного

перотина с содержанием золота на уровне 1 г/т. Перерабатывать его с нынешними технологиями – невыгодно.

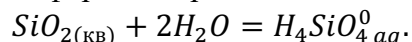
Источники и месторождения.

Основные месторождения золота – это гидротермальные месторождения.

Золото – важный металл для экономики. Помимо того, что это валютный металл, который является неким экономическим эквивалентом – он необходим еще и в технике. Различная техника содержит золото и без него довольно трудно обойтись. Поиск месторождений золота – одна из важнейших задач геологов. На примере золота можно рассмотреть проблему формирования гидротермальных месторождений. Чтобы получилась руда – необходимо сконцентрировать данный элемент в некотором объеме горной породы. Известно, что золото увеличивает растворимость при увеличении температуры в водных растворах. Также примерно и кварц увеличивает растворимость в водных растворах. Если растворимость золота остается небольшой на уровне миллиграммов на килограмм, то кварц растворяется довольно существенно. Дальше такой раствор если охлаждается, то из него одновременно выпадают и кварц, и золото. Получаем кварцевую жилу, где 1 г/т – золото. Это не руда – не выгодно разрабатывать. Золотокварцевый тип месторождения содержит в себе области, где золото отлагается сильнее, чем кварц. Для этого сравним формы переноса золота и кварца в водных растворах.

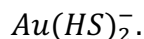
Формы переноса золота в водных растворах.

Для кремнезема основной формой переноса является кремниевая кислота:

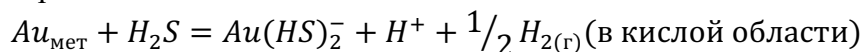


В этой реакции не участвует ни ионы водорода, ни восстановители или окислители. Таким образом, растворимость является только функцией температуры и давления.

Для золота основной формой переноса является гидросульфидный комплекс:



Только в тех системах, где совсем нет сероводорода, там будут преобладать хлоридные комплексы, а этот комплекс доминирует в большинстве условий. Это отделяет золото от тех металлов, которые переносятся в виде хлоридных комплексов: от меди, цинка, свинца, серебра. Для того, чтобы образовался такой комплекс необходима реакция растворения золота:

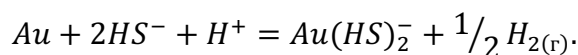


Сероводород представляет собой слабую кислоту, которая диссоциирует:



Причем константа диссоциации такая же слабая, как вода. Сера и кислород довольно близки по своим свойствам, как кислоты. В кислой области преобладает недиссоциированный кислород, не заряженный в виде молекулы.

В щелочной области:



Рассмотрим зависимость этих реакций от pH (рис. 15.1.)

Сумма серы во всех формах постоянная:

$$\sum S = const.$$

Фугитивность водорода постоянная:

$$f_H = \text{const.}$$

Рассмотрим константу:

$$K_1 = \frac{\alpha_{Au(HS)^-} \cdot \alpha_{H^+} \cdot f_{H_2}^{1/2}}{\alpha_{H_2S}^2}$$

$$K_2 = \frac{\alpha_{Au(HS)^-} \cdot f_{H_2}^{1/2}}{\alpha_{HS^-}^2 \cdot \alpha_{H^+}}$$

$$\sum S = \text{const.}$$

$$f_H = \text{const.}$$

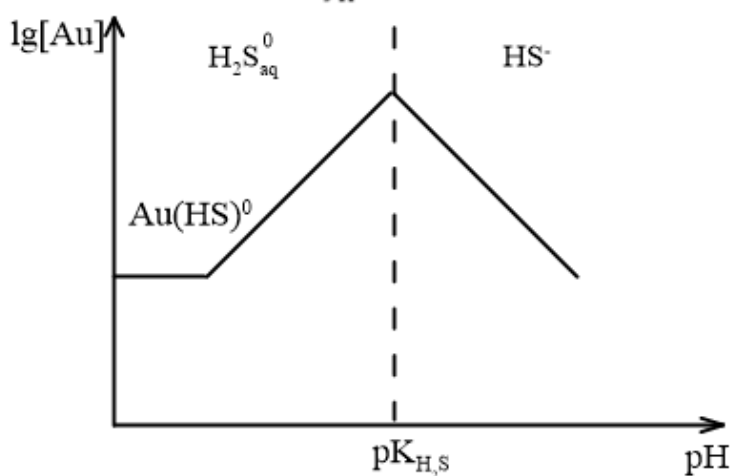


Рис. 15.1. Зависимость реакций от pH

В кислой области увеличение концентрации протона будет смещать реакцию влево. А в щелочной области добавление протона будет смещать реакцию вправо. Растворимость проходит через максимум, отвечающей точке pK_{H_2S} . Этот максимум и объясняет основные закономерности. Максимум растворимости приходится на точку электронейтральности.

Способы осаждения золота.

Возможностей осадить золото много:

1) Изменение pH;

В близонейтральной области растворимость максимальна, если мы смещаемся в кислую область, то растворимость падает, в щелочной тоже падает. pH контролируется температурой и теми реакциями, которые происходят между растворами и горной породой: кислые породы поддерживают более кислый pH, основные – более щелочной. В гранитах pH определяется буфером Q – Ms – Kfs. Это три минерала, которые регулируют (в довольно широком диапазоне) значения pH для кислых пород. Кроме того, это зависит еще от соотношения натрия и калия в растворе. Получается pH близкий к точке электронейтральности. Если растворы прошли через граниты, а потом попали в базальты, то неизбежно pH увеличится и золото осадится. Таким образом формируются

месторождения, связанные с зеленокаменными поясами. Это докембрийские бывшие зоны рифтов, которые потом подверглись не очень высокому метаморфизму и если в них внедрились гранитные или диоритовые массивы, то с этими массивами начинает ассоциировать золотое оруденение, в котором много карбонатов, т.к. увеличивается рН. Это кварц – карбонатный тип. Таких месторождений довольно много в Канаде.

Если растворы кислые, и они оказались в карбонатах, то происходит нейтрализация и возникает тоже золотое оруденение. Существует такое месторождение в Неваде. Низкотемпературное, там происходит окремнённые карбонатов. Огромное по масштабам месторождение, где золото сопровождается низкотемпературной ассоциацией: мышьяк, сурьма, теллур, таллий. Эта ассоциация находится в окремнелых известняках. В России такого месторождения не найдено, хотя в нашей стране встречаются окремнелые известняки.

Существуют месторождения типа вторичных кварцитов. Вторичные кварциты – это породы, из которых все вынесено. Такое сильное кислотное воздействие привело к тому, что все катионы вынесены. Осталась только кремнекислота. Образуются кварцевые или опаловые остатки от всех пород. Эта система возникает из вулканов, где кислота – это окисление сероводорода кислородом воздуха. Это приповерхностные месторождения, которые тоже бывают золоторудными. Т.е. контрастные породы, регулирующие рН.

2) Восстановитель;

В реакциях участвует водород. Увеличение летучести водорода неизбежно приводит к осаждению золота.

Главный восстановитель - органическое вещество. Черные сланцы, богатые органическим веществом являются мощным геохимическим барьером, который удерживает золото. Здесь вместе с золотом идут прочие металлы, которые тоже на восстановительном барьере осаждаются. Есть и чисто золотые месторождения, связанные с черными сланцами. Однако там часть золота рассеивается в пирите. Также возникают упорные руды, т.к. из пирита трудно извлечь золото. Такое месторождение под названием «Сухой лог» есть в России. Это месторождение связано с черными сланцами.

3) Удалить сероводород H_2S – кипение.

Для образования сульфидных комплексов золоту необходим сероводород. Сероводород является газом, поэтому при кипении сероводород будет уходить в газовую фазу. В природе все те механизмы, о которых идет речь, работают совместно. При кипении увеличивается щелочность воды, уходит сероводород и водород. Тем не менее, последний механизм кипения и является тем самым механизмом, который ответственен за образование баланса. Там, где происходит вскипание в трещине – выпадает золото, а кварц может и не выпадать в той же степени, т.к. для него удаление H_2S никак не влияет на его растворимость. Существуют объекты, где кипение проходит очень интенсивно, вода испаряется, это приводит к отложению кварца. Но здесь возникает другая проблема – водород тоже уходит при кипении, и ситуация становится слишком окислительной – это т.н. убогосульфидные месторождения. В этом случае золото не может выпасть в виде металла из-за высокой окисленности системы и остается в виде валентных форм. У серы

есть другие халькогениды (селен и теллур). Теллуровая кислота сильная, поэтому теллур как правило, находится в растворах в виде гидротеллурид иона и он оказывается осадителем золота, а также свинца и еще некоторых металлов. Оказывается, эти месторождения богаты теллуrom, золото там находится в существенной степени в виде теллуридов золота.

Помимо тех типов, о которых шла речь выше золото сопровождают многие другие процессы. Это золото-медно-порфировые месторождения, где золото переносится в газовой фазе в виде сульфидных комплексов, но оно лучше переносится в газе, чем молибден и медь, поэтому золотые месторождения могут сопровождать порфировые руды, а могут оказываться в стороне в виде эпитеpмальных месторождений. Это золотополиметаллические месторождения, где золото идет вместе с полиметаллами. Здесь важно, чтобы золота было достаточно много. Это происходит в том случае, когда есть поток магматического флюида, который приносит необходимую добавку золота. Просто экстракцией пород золото добыть (в нужном количестве) трудно. Это хорошо видно на примере колчеданных месторождений и черных курильщикоB на дне океана. Это крайний случай, где все выщелачивается из вмещающих базальтов. Там можно найти золото, но его концентрации не будут отвечать рудным концентрациям.

Золотополиметаллические, колчеданные месторождения – в них золото в существенной степени оказывается в пирите. Это довольно обычный компонент колчеданных руд, и он тоже не идет в переработку. Выделяются медные, цинковые, свинцовые концентраты, а пирит идет в отвалы. На Урале есть огромный склад золотоносного пирита, где золота около 1 г/т и никто не может извлечь металл из этого сырья. Но такие объекты должны рассматриваться как техногенные месторождения и когда – нибудь их разработают. Сейчас все ограничено тем, что после такой разработки получится много отходов в виде серной кислоты и железного купороса. Неизвестно, куда эти отходы деть. Если люди придумают, как использовать железный купорос, то это будет сразу эффективно и выгодно.

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании золото оказывается довольно подвижным. Это связывают с образованием других комплексов. Золото перемещается в зоне выветривания и в зоне вторичной цементации наблюдается его концентрирование. Механизмы этого не очень ясны: есть участие микроорганизмов. Существуют микробы, которые концентрируют в себе золото и живут в экстремальных условиях, в зоне выветривания. Эти микроорганизмы поглощают золото и внутри них образуются кристаллы золота. Разработаны технологии микробного выщелачивания золота. Однако, общей теории нет. Скорее всего микроорганизмы производят необходимые лиганды (органические или неорганические) для того, чтобы удерживать золото в растворе. Здесь важна микробиологическая активность. Золото оказывается хорошим водным мигрантом. Главная форма переноса золота – это комплексы с фульвокислотами. Фульвокислоты – это растворимые органические кислоты, комплексуют с золотом и удерживают его в растворе. Гуминовые кислоты тоже комплексуют с золотом и осаждают его в растворе, поэтому происходит разделение. В пресных водах главные – фульвокислоты. Концентрации в поверхностных водах вполне измеримы и составляют порядка 0,1 ppb.

В морской воде золото находится в виде хлоридного комплекса. Главный хлоридный комплекс: $AuCl_2^-$. Существует еще комплекс трехвалентного золота: $Au^{+3}Cl_4^-$. В океане доминирует комплекс $+1$. Этот комплекс обеспечивает концентрацию золота в океане порядка 0,4 мг/кг (ppb). Это зависит от сноса, откуда выпадают в реки. Если посчитать насыщение золотом океана, это будет порядка 1 ppb, т.е. морская вода недосыщена по золоту. Это золото было обнаружено в свое время и даже была идея извлекать золото из морской воды.

Золото, как металл, достаточно устойчив при выветривании и образует россыпи. Россыпи – это важнейший источник золота, потому что происходит концентрирование в виде гравитационной дифференциации. При этом золото преобразуется в россыпях. Замечено, что оно очищается и становится более высокопробным по мере удаления от источника, перекристаллизовывается за счет фульво- и гуминовых кислот, которые есть в речном стоке. Есть погребенные россыпи, т.н. золотоносные конгломераты. Важнейшим из них является виватерсранд в Южной Африке. Эта формация интересна тем, что в золотоносных конгломератах есть еще и уранинит, что означает, то она формировалась в восстановительной среде. Считается, что в архее золота выносилось больше. Возможно, характер выноса золота был разный. В настоящее время много золота выносится в зонах активных континентальных окраин, в виде флюида. Оно не полностью осаждается на геохимических барьерах. В черных сланцах тоже предполагается деятельность микроорганизмов. Для черных сланцев кларк золота в 2 раза больше, чем в земной коре. Там нет больших концентраций.

Взаимодействие золота и живого вещества.

Золото не является токсичным металлом. Оно биологически труднодоступно. Однако, некоторые растения концентрируют золото. Например, некоторые плавуны и кукуруза. В золе кукурузы граммы на тонну золота.

Коллоидное золото обладает бактерицидными свойствами. Несколько меньше, чем серебро. Коллоиды золота раздражают кожу. Это считается не химическим, а функциональным воздействием.

15.2. Геохимия благородных газов (18 группы)

Элементы 18 группы – четные элементы. Их образовалось много в ходе нуклеосинтеза, но элементы имеют атмофильные свойства. Это значит, что они были потеряны протопланетным веществом, т.к. благородные газы имеют 8 электронов на оболочке и не хотят вступать в реакции, а гравитация протопланетных тел не могла их удержать. Поэтому они улетели в космос и их основная концентрация содержится в Солнце и в планетах – гигантах. А каменные планеты дополнительно оказались обеднены этими газами в процессах аккреции. Это в большей степени космические и звездные элементы. На Земле их очень мало.

Распространенность.

Когда элементов осталось очень мало, то главное для них – это радиогенные добавки. У многих изотопов этих элементов есть радиогенные добавки и на Земле можно эти радиогенные добавки изучать. На Земле, где их почти нет, наблюдается существенная радиогенная добавка. Это и есть основа геохимии благородных газов.

Если рассмотреть распространенность (рис. 15.2):

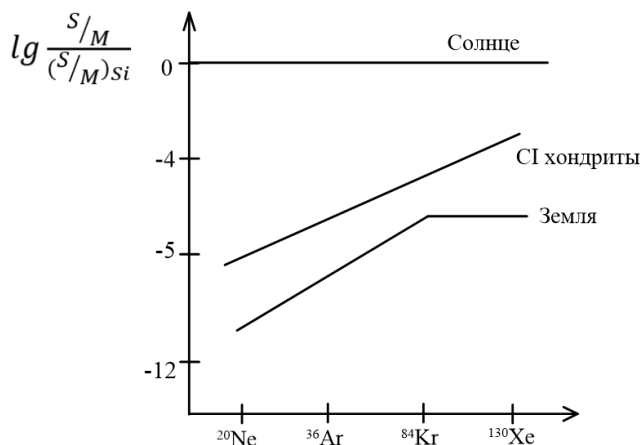


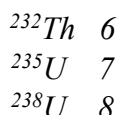
Рис. 15.2. Распространённость изотопов благородных газов

Чтобы избежать эффектов, связанных с радиогенной добавкой, возьмем нерадиогенные изотопы: ^{20}Ne , ^{36}Ar , ^{84}Kr , ^{130}Xe .

$\lg \frac{S/M}{(S/M)_{Si}}$ – логарифм между концентрацией Солнца и мантии к отношению концентрации Солнца и мантии, нормированного по кремнию. Солнце – это в основном водород, поэтому лучше нормировать на какой-нибудь элемент. На Земле в существенной степени газы потеряны.

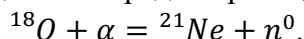
Для углистых хондритов: в существенной степени, на много порядков меньше соответствующих благородных газов. На Земле их еще меньше. Другие планеты тоже потеряли благородные газы. Это принципиально важная для геохимии этих элементов особенность. Альфа – распад – выбрасывание ядра гелия: ^4He (α – частица).

Гелий слишком легкий. Он теряется Землёй непрерывно (улетает из атмосферы Земли, диссипирует в космос). Поэтому по гелию Земля обеднена в большей степени. Тем не менее гелий образуется в результате распада ^{232}Th . В ряду распада ^{232}Th получается 6 альфа-частиц:

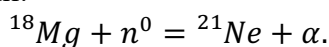


В ряду распада ^{235}U выделяется 7 альфа – частиц. В ряду распада ^{238}U выделяется 8 альфа – частиц. Вот эти три процесса, которые непрерывно вырабатывают альфа – частицы, которые вылетают из ядра при радиоактивном распаде с некоторой энергией и пролетают через кристаллическую решетку, захватывают электроны и превращаются в атом гелия. Поэтому минералы довольно часто содержат гелий.

^{21}Ne образуется в результате довольно редких реакций, когда:

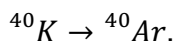


Альфа – частица обменивается на нейтрон. Некоторые альфа-частицы производят такое воздействие, возникает неон, или:



Это редкие реакции, но они накапливаются на протяжении геологического времени.

Изотоп ^{40}Ar образуется в результате захвата из ^{40}K :



У ксенона есть изотопы, которые получаются в результате радиоактивного распада: ^{129}Xe образовался в результате β -распада йода: $^{129}\text{I} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$. Это вымерший изотоп, у которого период полураспада 15,7 млн лет. Весь ^{129}I распался, образовав ксенон.

^{136}Xe – осколки спонтанного деления урана ^{238}U и вымершего плутония ^{244}Pu , который имеет период полураспада 80 млн лет. Он весь распался, но образовал в результате того, что часть плутония не распалась, а поделилась – в некоторых случаях образуется осколок в виде ^{136}Xe .

Это основные радиогенные добавки, связанные с источниками изотопов благородных газов.

15.3. Геохимия гелия

Распространенность.

Гелий – второй по распространенности в космосе элемент. Второй по распространенности в Солнце. Примерно $\frac{1}{4}$ Солнца сделана из гелия, остальное водород и немного других более тяжелых элементов. На Земле гелия очень мало. Твердые оболочки Земли и атмосфера чрезвычайно бедны гелием. В литосфере: 3 мг/т гелия, в атмосфере Земли: 0,00052%. Главная причина того, что гелия мало в атмосфере заключается в том, что поле тяготения Земли не может удерживать гелий. Гелий диссипирует в космос. Это происходит потому, что молекулы в верхней части атмосферы получают вторую космическую скорость за счет теплового движения. Очевидно, что чем легче молекула, тем больше их доля будет достигать второй космической скорости. Если максимум скоростей приходится на вторую космическую, то такой элемент диссипирует. Гелий имеет массовое число 3 или 4, и, конечно, он улетает в космос. При этом он непрерывно образуется в результате радиоактивного распада. Поэтому в атмосфере установилось некоторое динамическое равновесие. Гелий выходит из глубинных слоев Земли, из земной коры и улетучивается в космос.

Гелий был открыт спектральным анализом на Солнце и только через 13 лет удалось из минералов выделить достаточно гелия, чтобы можно было его определить.

Изотопия.

У гелия два стабильных изотопа: 3-й и 4-й. ^3He – первичный и выходит из глубины мантии. Есть небольшая радиогенная добавка ^3He – тритий. В атмосфере Земли есть тритий, который распадается до ^3He . ^4He радиогенный и образуется в результате α – распада.

Отношение изотопов ^3He и ^4He может быть использовано для поиска мантийной компоненты.

Рассмотрим соотношение компонентов (рис. 15.3):



Рис. 15.3. Соотношение компонентов для отношения $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$

Атмосфера Земли имеет отношение $1,4 \cdot 10^{-6}$. Земная кора, где сконцентрированы существенной уран и торий, в них отношений существенно ниже, потому что ^3He был потерян, а ^4He непрерывно образуется в результате распада.

Выплавки из мантии, напротив, содержат больше относительно атмосферы ^3He . MORB на уровне 10^{-5} . Островодужные системы имеют больше. Солнечный ветер, по которому можно реконструировать изотопный состав Солнца еще больше обогащен ^3He : $500 \cdot 10^{-6}$. Солнечный ветер соответствует и другим изотопным составам, которые находятся в метеоритах.

Как правило, проще использовать аналогичную шкалу, на которой обозначается отношение $R = \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ к $R_{\text{атм}}$ (рис. 15.4):

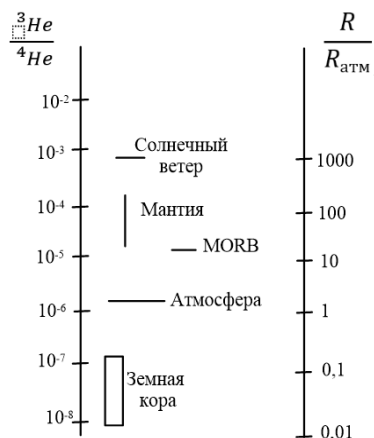


Рис. 15.4. Соотношение компонентов для отношения $\frac{R}{R_{\text{атм}}}$

Соответственно, если в каком-то разломе в земной коре поток гелия, в котором отношение $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ выше, чем в атмосфере Земли – это значит, что гелий поступает туда не

только из земной коры, но и из глубоких слоев мантии, которые до сих пор не были дегазированы. Таким образом, можно определить мантийные струи газов.

Тем не менее ⁴Не очень много в земной коре. Они образуются при распаде урана и торий, но некоторое время могут находиться внутри минералов. Чтобы извлечь их из минералов нужно либо подогреть, либо совершить механическое воздействие. В разломах идет преобразование пород, растрескивание. При извержении вулканов прогреваются породы и резко увеличивается поток гелия перед тем самым магматическим клином, который движется к поверхности.

В 1976 году перед извержением вулкана был зафиксирован такой выброс гелия, который отвечал дегазации огромного объема Земли, через который проходил магматический расплав.

Таким образом, при помощи гелия можно проводить гелиевую съемку и реконструировать тектонику, а также определять с какой глубины поступает это вещество и имеет ли оно мантийное происхождение.

Источники и месторождения.

Возникает проблема получения гелия. Гелий – чрезвычайно полезный газ, он необходим в технике. При помощи жидкого гелия получают низкие температуры, необходимые для изучения свойств веществ. Гелий очень текучий газ и моментально заполняет все. Легко диффундирует. В конце концов, гелий легче воздуха. Им можно было бы надувать воздушные шары и дирижабли, но его мало.

При таком содержании гелия в атмосфере, добывать гелий из атмосферы – абсолютно нерентабельно.

Месторождения гелия можно найти там, где есть ловушки для газа и там, где достаточно много радиоактивных элементов, из которых гелий получился. Такие места существуют – это месторождения природного газа. Они образуются из осадочных пород, содержащих много органического вещества, который является геохимическим барьером для урана. Кроме того, должно пройти достаточно времени. Т.е. месторождения должны быть достаточно древние для этого. В нашей стране природные газы имеют разное содержание гелия. В России (в районе Оренбурга) построен завод, где гелий добывается из природного газа. Там содержание гелия 0,05% — это очень мало, т.к. месторождение молодое. Оно находится в известковом коллекторе, где мало урана.

Месторождения Восточной Сибири, которые находятся в рифейских отложениях, они более древние, в них гораздо больше органики. В этих месторождениях содержание гелия доходит до процента. Этот газ не перерабатывается, а отправляется в Китай.

Главный производитель газа на Земле – Катар. В Катаре построен огромный завод по производству гелия, но произошла *сланцевая революция*: американцы стали добывать сланцевый газ и оказалось, что в сланцевом газе очень много гелия. В результате чего, США – главный производитель гелия. Современные масс-спектрометры имеют линию ввода гелия. Также гелий используется в корпусе низких температур. Гелий там используется в цикле. Т.к. он очень дорогой.

Растворимость инертных газов в воде растет с увеличением массы. Гелиевой – кислородной смесью можно дышать при высоких давлениях. Для глубоководных погружений используют гелиевые смеси.

Лекция 16. Геохимия 18 группы (продолжение). Геохимия 12 группы

16.1. Геохимия неона

Неон происходит от слова «новый», потому что он является новонайденным газом, который весьма распространен. Благородные газы – это четные, четные (по номеру и по заряду) элементы: у них четное количество нуклонов.

Распространенность.

Неон относится к одному из наиболее распространенных элементов. На Солнце неон пятый по распространенности: 0,2% неона в Солнечной атмосфере – после водорода и гелия, которых вместе почти 100%. Неон на Земле в атмосфере находится в очень незначительном количестве: $1,8 \cdot 10^{-3}$ объемных процента. Это означает, что 1 м³ воздуха содержит 18 мл неона. Земля обеднена неоном на 10 порядков относительно Солнечного вещества. Неон потерян в чрезвычайной степени. Это связано с тем, что Земля не имела или потеряла первичную атмосферу. Здесь мы не можем сделать выбор: потеряла ли Земля первичную атмосферу или ее вообще никогда не было: аккреция происходила, все газы непосредственно улетали в космос. Или же у Земли была плотная атмосфера, которая прилагается к мантийному океану. На сегодняшний день не существует хороших критериев, чтобы это разделить. В любом случае неон потерялся и тот неон, который есть в атмосфере – это продукт дегазации в мантии. Он попал в состав вторичной атмосферы. Т.о. обеднение неоном атмосферы Земли однозначно указывает на то, что наша атмосфера вторична и образовалась не при аккреции, а при дегазации мантии.

Такие катастрофические потери неона привели к тому, что относительно небольшие добавки, возникающие за счет радиоактивных реакций, становятся видны в изотопном составе неона.

Изотопия.

У неона есть три стабильных изотопа. Их распространенность и отношение в атмосфере Земли:

$$\begin{array}{ll} {}^{20}\text{Ne} & 9,80 \\ {}^{21}\text{Ne} & 0,029 \\ {}^{22}\text{Ne} & 1 \end{array}$$

Все отношения обычно нормируют по ${}^{22}\text{Ne}$. ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{22}\text{Ne}$ образовались при нуклеосинтезе и дополнительных источников не имеют. А ${}^{21}\text{Ne}$ получается в силу определенных ядерных реакций, когда происходит обмен: взаимодействие кислорода с α – частицей или магния с нейтроном. Такие реакции происходят там, где в Земной коре происходят эти реакции: α – распад (ряды урана и тория). Поэтому соотношение ${}^{21}\text{Ne}/{}^{4}\text{He}$ – это константа в нашей Земле. Она показывает $4,5 \cdot 10^{-8}$. Прирост получается за счет альфа – распада, а нейтроны получаются за счет спонтанного деления урана. Получается, что в недрах Земли существует небольшая прибавка радиогенного ${}^{21}\text{Ne}$.

Схема изотопных отношений неона представлена на рис. 16.1.

Неон относительно легкий элемент, поэтому фракционирование происходит. Главное фракционирование происходит за счет испарения, улетания неона. Поэтому возникает тренд, отвечающий масс-зависимому фракционированию. Солнце, солнечный ветер, метеориты окажутся на линии изотопного фракционирования неона. По

соотношению получается, что отношение примерно 1:2. Все космические тела укладываются на эту линию.

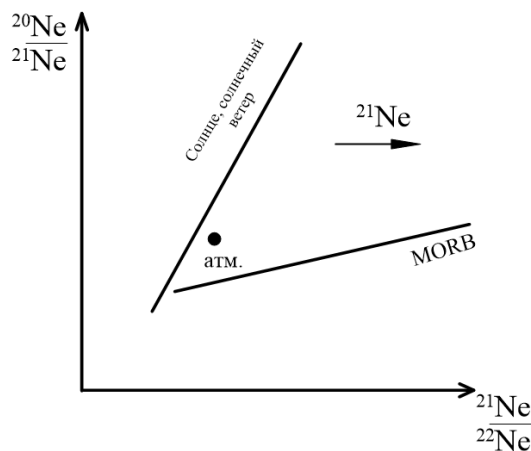


Рис. 16.1. Изотопные отношения неона

На Земле имеется дополнительный источник ^{21}Ne , который добавляет радиогенную добавку. Атмосфера Земли не вполне лежит на тренде, сдвигаясь от него вправо, что показывает, что добавка здесь видна. Мантийные выплавки (базальты САХ – MORB) лежат на линии добавки радиогенного ^{21}Ne . Это две главных черты геохимии неона:

- 1) Фракционирование между небесными телами и вакуумом, т.к. легкие изотопы немного легче улетают;
- 2) Радиогенная добавка ^{21}Ne , которая происходит из недр Земли, из мантии и образует линию смешения атмосферы и некоторого гипотетического мантийного неона.

При помощи такой диаграммы мы можем оценить источник вещества. Если есть обогащение ^{21}Ne , то говорят о глубинном генезисе таких вод, который происходит из мантии.

16.2. Геохимия аргона

Аргон происходит от слова «ленивый». Он получил такое название, т.к. аргон – один из первых открытых инертных газов. Его много в атмосфере Земли, и он не реагирует ни с чем. Попытки сделать соединения аргона закончились безуспешно. В целом, сложно с аргоном: более тяжелые инертные газы все – таки вступают в реакции с сильными окислителями, типа кислорода, фтора, а аргон плохо взаимодействует. Тем более с более легкими газами он вообще никак не взаимодействует.

Из аргона теоретически можно получить вещество. Существует способ, однако его никто не реализовал: можно получить оксид аргона, если взять перхлорат калия, сделанного из 40 – го изотопа. При его радиоактивном распаде будет образовываться аргон, который может при этом взаимодействовать с кислородом и превращаться в оксид.

Распространённость.

Аргона довольно много в атмосфере: около 2%. У него есть предшественник ^{40}K . Рассмотрим соотношение: у аргона есть 3 изотопа – ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar . ^{40}Ar – радиогенный изотоп и он получается из калия. Обычно все нормируют на ^{36}Ar .

Таблица 16.1. Соотношение изотопов

	Атмосфера	Солнце
^{36}Ar	1	1
^{38}Ar	0,188	0,186
^{40}Ar	295,5	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$

В атмосфере Земли строго преобладает ^{40}Ar . Отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$. Т.е. в 300 раз больше ^{40}Ar . Если рассмотреть другие объекты в солнечной системе: на Солнце чрезвычайно мало среди прочих изотопов ^{40}Ar . Земля потеряла почти весь аргон. Тот аргон, который присутствует в атмосфере – радиогенный. Он получился в результате распада калия. Радиоактивный распад калия происходит не в атмосфере. Он происходит во всей твердой Земле, поэтому следующий процесс: процесс дегазации – это распад радиоактивного калия и дегазация аргона. Эту аномалию мы видим, т.к. обычный ^{36}Ar был потерян. На Земле преобладает радиогенный аргон. Это означает, что атмосфера земли вторична и образовалась в результате дегазации Земли.

Калий тоже потерян в Земле, но не в той степени, как аргон, но калий умеренно летучий компонент. При аккреции Земли часть калия испарилось. Но тем не менее, есть оценки содержания калия по выплавкам из мантии, которые поступают в срединно – океанические хребты. Т.к. известен возраст Земли, то можно рассчитать, сколько за это время появилось ^{40}Ar и сопоставить то количество ^{40}Ar , которое находится в атмосфере и содержится в недрах Земли. Эти оценки показывают, что около 60% аргона находится в недрах Земли, и около 40% находится в атмосфере. Т.е. мантия Земли по аргону дегазирована на 40%. Это достаточно много, т.к. мы имеем похожие оценки по Марсу. Оценки показывают, что Марс дегазирован намного меньше, чем Земля. Дегазация по аргону может не совпадать с дегазацией по другим элементам, например, по воде. Аргон непрерывно образуется и сейчас. В мантии находится еще и первичный ^{36}Ar . «В уголках» не дегазированной мантии сохранился ^{36}Ar . Соотношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ тоже может использоваться для определения происхождения вещества. В Земной коре, обогащенной калием, ^{40}Ar , содержащегося в горных породах будет еще больше, чем в атмосфере, а в мантии меньше, чем в атмосфере. Поэтому сравнивая аргон, который содержится в горных породах (в кристаллической решетке): породы коровые содержат больше радиогенного ^{40}Ar относительно воздуха, а породы мантийные меньше. По этому отношению можно определить источник вещества.

Поведение в магматических процессах.

Аргон довольно хорошо растворяется в магматических расплавах. Один из таких способов получить в образце избыточный аргон при калий – аргоновом методе, это если есть много расплавных включений в минералах. Минералы содержат аргон. В кристаллическую решетку он входит плохо.

Калий-аргоновый метод.

Калий-аргоновый метод датирования хорош тем, что в большинстве случаев мы можем принять начальное содержание аргона в кристаллической решетке равным 0. Тогда можно будет считать весь аргон, который можно выделить из минерала – радиогенным. Хотя нужно учитывать, что есть потери аргона и есть избыточный аргон. Аргон не только хорошо растворяется в магматических расплавах, но еще и сорбируется. В ряду благородных газов растворимость в воде увеличивается с массой, а растворимость в расплаве, наоборот, падает с увеличением массы. Способность адсорбироваться тоже возрастает с увеличением массы. Гелий практически не сорбируется ничем, а аргон, криптон и ксенон сорбируются и хорошо растворяются в воде. Аргон находится «посередине» - он и в воде хорошо растворяется, и в магматических расплавах (распределяется неконтрастно). Сорбируется он тоже неплохо. Эти источники проблем для калий – аргонного метода напрямую истекают из особенностей геохимии аргона.

16.3. Геохимия криптона

Криптон в переводе «скрытый» и назван за то, что его долго не могли выделить из воздуха. Его распространенность относительно небольшая – первые см³ можно выделить из 1 м³ воздуха.

Изотопия.

У криптона 6 изотопов и они не имеют радиогенных предшественников. Они стабильные и все получились при нуклеосинтезе. Для криптона важнейшим является фракционирование. Соотношение изотопов нормированных на ⁸⁴Kr по распространенности их на Земле и на Солнце (рис. 16.2):

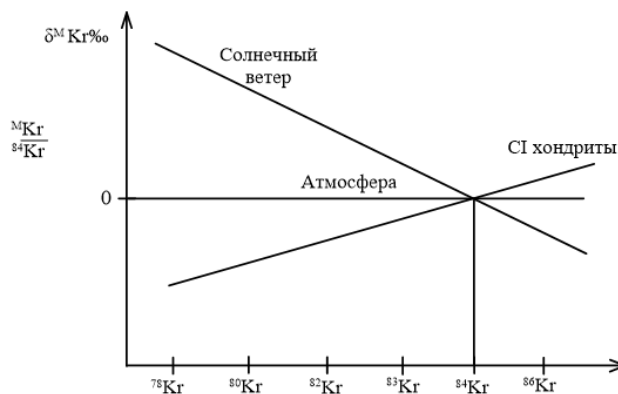


Рис. 16.2. Соотношение изотопов нормированных на ⁸⁴Kr по распространенности их на Земле и на Солнце

По ⁸⁴Kr нормируются все отношения.

Распространенность - $\delta^M Kr\text{‰}$. Стандартом является изотопный состав атмосферы. ⁸⁴Kr по умолчанию равен 0. Если рассмотреть солнечный ветер, то известно, что Земля обеднена легкими изотопами и немного обогащена тяжелыми. Это фракционирование криптона. В солнечном ветре больше легких изотопов и это первичный криптон, который есть на Солнце, а Земля немного в разных пропорциях потеряла легкий и тяжелый криптон. Если рассмотреть углистые хондриты – они еще сильнее потеряли легкие

изотопы – там еще сильнее отфракционировал криптон между твердой фазой и вакуумом. На рисунке можно оценить фракционирование изотопов и катастрофическую потерю благородных газов Землёй – это потеря всей атмосферой.

16.4. Геохимия ксенона

Ксенон еще менее распространенный элемент, у него много изотопов. Рассмотрим аналогичную диаграмму для ксенона (рис. 16.3):

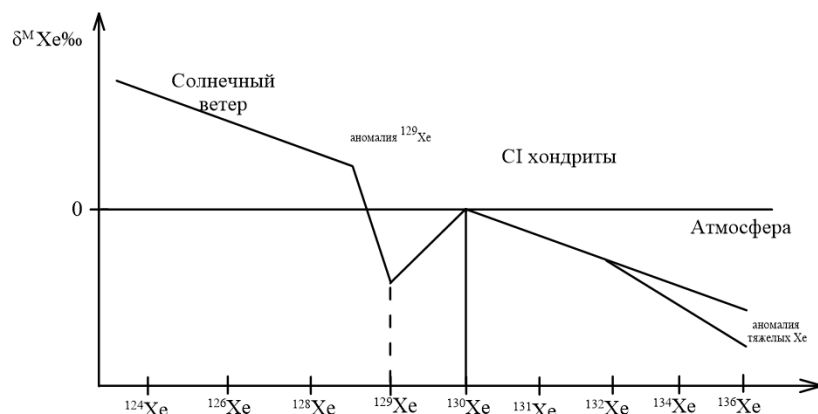


Рис. 16.3. Соотношение изотопов нормированных на ^{130}Xe по распространенности их на Земле и на Солнце

По ^{130}Xe всё нормируется. Для атмосферы Земли 0 – стандарт, поэтому на диаграмме атмосфера – прямая линия. Солнечный ветер отличается от Земного: возникает различие в ^{129}Xe (аномалия ^{129}Xe). Далее между обычным фракционированием есть различие в трех изотопах ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe : их в солнечном ветре оказывается несколько меньше. Тяжелые ксеноны находятся в избытке на Земле.

^{129}Xe – продукт радиоактивного распада ^{129}J :
 $^{129}\text{J} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$.

Период полураспада 15 млн лет, ^{129}J – вымерший изотоп. Аномалия ^{129}Xe связана с тем, что на Земле был ^{129}J , который распался и дал добавку соответствующему изотопу ксенона. Солнцу он тоже дал добавку, но там много разного ксенона, поэтому там аномалию не видно. Можно дать оценку тому, сколько образовалось ксенона в результате нуклеосинтеза ^{129}J и сравнить на Земле: если весь йод был захвачен Землей (хотя йод тоже летучий элемент и не полностью захватывается Землей) и весь распался, то аномалия будет гораздо больше. Это означает, что йод был захвачен Землей спустя некоторое время после нуклеосинтеза. В ходе современных исследований было выяснено, что Земля выделилась из космического вещества спустя 100 млн лет после нуклеосинтеза. Это объясняет такую аномалию ^{129}Xe . Она получилась, потому что ксенон был потерян, но ^{129}J – не благородный элемент и он вступает в химические реакции, поэтому лучше удерживается каменной частью планеты, и он распался и потом выделился в атмосферу, образовав данную аномалию.

Если рассмотреть правую часть диаграммы, где находится аномалия тяжелых изотопов ксенона: прибавка связана с тем, что тяжелые ксеноны образуются как осколки деления урана ^{238}U . Он наиболее сильно спонтанно делится. Среди прочих изотопов,

которые образовались при нуклеосинтезе был еще и плутоний. ^{244}Pu еще более склонен к спонтанному делению, поэтому если рассмотреть соотношение изотопов ксенона для мантийных пород (рис.16.4):

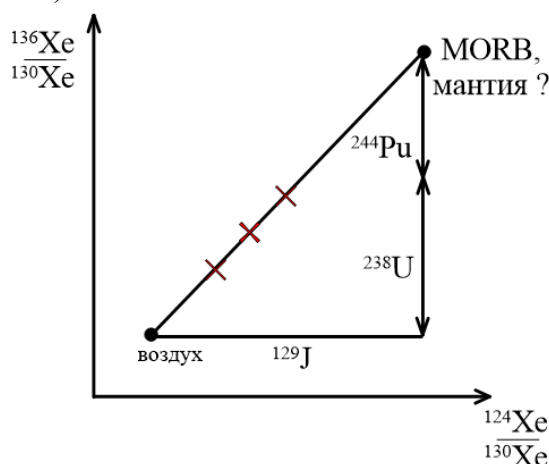


Рис. 16.4. Соотношение изотопов ксенона для мантийных пород

Все породы (обозначены красными крестами) находятся на линии смешения между воздушным и мантийным ксеноном. Такая разница получилась, т.к. вправо сдвинулись из-за того, что добавился радиоактивный распад ^{129}J , а также два вклада, связанные с образованием ^{136}Xe . Большая часть этого вклада – это спонтанное деление ^{238}U , а меньшая часть – это спонтанное деление ^{244}Pu . К настоящему времени плутоний уже полностью распался, но он успел, как и йод, образовать ксеноновую аномалию на Земле и все ксеноны лежат на тренде смешения двух конечных компонент некоторой гипотетической мантии и воздуха.

Чернобыльский реактор

У ксенона есть изотоп ^{135}Xe . У него чудовищно большое сечение захвата нейтронов. Он даже называется «нейтронным ядом реакторов». Этот изотоп получается в результате β -распада ^{135}J , у которого период полураспада около 6 часов. В нормально работающем реакторе ^{135}Xe практически не имеет шансов образоваться, т.к. нейтроны в него стабильно попадают и получается стабильный ^{136}Xe . При выключении реактора уменьшается нейтронный поток в тело реактора (поглотитель нейтронов). Тогда в реакторе накопилось достаточно большое количество ^{135}J с периодом полураспада в несколько часов. За это время йод распадается в ксенон. Дальше снова включаем реактор (вытягиваем стержни): нейтроны поглощаются ^{135}Xe и мощность не выходит. Т.о. стержни в реакторе тянутся, а мощности нет – все поглощается ^{135}Xe . ^{135}Xe в любом случае заканчивается и мощность начинает активно расти. На Чернобыльском реакторе не хватило одной микросекунды, чтобы вернуть стержни обратно. Из-за этого произошло ксеноновое отравление реактора или «йодная яма».

Это хорошо известный и ранее эффект, но персонал реактора не знал об этом.

16.5. Геохимия радона

Радон имеет только радиоактивные изотопы и образуется в ряду распада урана и тория. Исторически радон имел даже разные названия в зависимости от того, в каком ряду распада он находится.

Самый долгоживущий радон – это ^{222}Rn . Он получается из ^{226}Ra . В каждом ряду (^{235}U – ряда актиния и ряда тория) есть свой радон. Они более короткоживущие. Период полураспада у ^{222}Rn около 3,8 суток. В других рядах – более короткоживущих, у актинона период полураспада 3 секунды. У торона (в ряду распада тория) период полураспада ^{225}Rn около 30 секунд.

Радон довольно легко покидает кристаллическую решетку минералов, в которых он образовался в отличие от аргона. Если это, например, монацит, то в нем радон удерживается, и только около 25% радона покидает монацит. Если это оксиды урана (или в общем. Минералы урана), то в них радон не удерживается, то почти 100% радона выходит в газовую фазу, покидая твердую фазу. Это приводит к тому, что радон имеет эманации – радиоактивность газовой фазы. Являясь α -излучателем, радон распадается с образованием короткоживущего полония (твердый радиоактивный продукт), он оказывается чрезвычайно опасным газом.

Радон хорошо растворяется в воде. Растворимость радона при нормальных условиях в воде составляет 200 см³ газа. Попадая в человеческий организм, радон моментально растворяется в крови и выделяется в основном через легкие. При этом он распадается и существенная доля радиации, которую мы получаем 30%, а то и 50% — это радон. Поэтому весьма радон – опасный газ.

Маленький период полураспада радона приводит к тому, что радон не может уйти далеко от своего источника. Его диффузия хотя и быстрая, но это требует времени. Повышенное содержание радона в воздухе будет наблюдаться там, где во вмещающих породах много урана и тория. Т.е. кристаллические щиты. Там действительно повышенные эманации радона. Кроме того, радон скапливается на нижних этажах. Пока он дойдет до верхних этажей – он распадется. Проветривание легко уменьшает концентрацию радона, но, в целом, это большая проблема использование при строительстве радиоактивных материалов приводит к дополнительному источнику радона. Поэтому все очень жестко нормируется. Радон мигрирует по разломам, поэтому есть т.н. радоновая съемка. Его довольно легко определять при помощи счетчика α – частиц. Поэтому можно довольно просто определить концентрацию радона в почвенных газах и радоновая съемка дает нам возможность определить, где проходят разломы. Безусловно, нужно, чтобы внизу было повышенное содержание урана. Тем не менее, вдыхание радона чрезвычайно вредно, а радоновые воды оказываются полезными. Радон, растворенный в воде, используется для лечения суставов и оказывает положительное действие. Важной особенностью таких лечебниц является то, что либо процедуры проходят на свежем воздухе, либо в помещениях с принудительной вентиляцией, чтобы не дышать радоном. При этом адсорбция радона кожей оказывает положительное воздействие и не вредит организму.

В воде радон не находится в равновесии с радием, он отдельно мигрирует. Вековое равновесие рывается в цепочке радиоактивных распадов.

16.6. Геохимия 12 группы

В 12 группу входят три элемента: цинк, кадмий, ртуть. Это элементы – халькофильные. Кроме того, ртуть также является сидорофильным элементом. Важной чертой этих элементов является то, что их соединения достаточно летучи, т.е. они имеют низкие температуры кипения конденсации и относятся они к группе умеренно – летучих элементов по химической классификации. Поэтому Земля в существенной степени обеднена этими элементами относительно солнечного вещества. Они по летучести примерно, как щелочные металлы оказались, поэтому при аккреции существенная их доля испарилась. Как халькофильные элементы они также обеднили мантию Земли в некоторой степени за счет переходов в сульфидную жидкость и ушли в ядро. Сколько точно – неизвестно.

16.7. Геохимия цинка

Распространенность.

Цинк распределен следующим образом: в углистых хондритах находится 310 г/т цинка, в примитивной мантии его содержание 55 г/т, в земной коре 65 г/т.

Таблица 16.2. Распространенность цинка.

	Содержание, ppm
CI	310
PM	55
VCC	65

Он неконтрастно распределен между мантией и корой.

Земля обеднена цинком относительно космического вещества за счет этих двух процессов.

Если рассмотреть магматическую геохимию цинка, то можно заметить, что здесь его особенностью управляет близость ионных радиусов (двухвалентного цинка – 0,83 Å и двухвалентного железа – 0,83 Å, у магния – 0,78 Å). В результате цинк способен рассеиваться среди минералов железа и магния. В общем, если рассмотреть корреляцию содержания цинка в породах, то можно увидеть, что содержание цинка в целом коррелирует с содержанием железа и магния. Основные породы, как правило, содержат больше цинка, чем какие – либо другие. Только ультраосновные породы, богатые оливином становятся исключением. В оливин цинк не входит так хорошо. В высокомагнезиальные минералы цинк входит неохотно. Только когда минералы становятся железистыми, то наблюдается возможность вхождения в них цинка. В чисто магнезиальные минералы ему входить не удастся. В дальнейшем, концентрация цинка в целом снижается с увеличением кремнеземистости расплавов после основных пород. Кроме того, цинк входит в состав железистых оксидных минералов, таких как ильменит, где может быть 3000 г/т цинка, магнетит – 1000 г/т цинка, в хромите цинка могут быть даже проценты.

Помимо оксидных минералов он еще концентрируется в пироксенах, амфиболах, биотитах. Есть множество примеров, где цинка достаточно много. Таким образом, в магматическом процессе цинк рассеивается. Более того, когда возникает сульфидная ликвидация, то цинк практически не переходит в сульфидную жидкость. Коэффициент

распределения между сульфидной жидкостью и силикатным расплавом меньше 1. Он остается в силикатном расплаве.

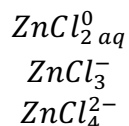
Минералогия.

Тем не менее у цинка известно около 300 минералов. Его основная геохимия начинается уже в постмагматическую и гидротермальную стадию, где и образуются основные месторождения цинка. Главный минерал – сфалерит. Продукты выветривания сфалерита – это карбонаты. В списке минералов цинка сульфидных минералов всего 10%. Хотя он и является халькофильным элементом. Великое многообразие возникает за счет обилия минералов вторичных, которые получаются в результате выветривания сфалерита.

Удивительная особенность сфалерита – устойчивость в широком диапазоне температур от магматических до низкотемпературных гидротермальных приводит к тому, что других сульфидов у цинка не образуется. Сфалерит – это не чистый ZnS . Существует минерал клейофан – довольно редкий минерал, светлая разновидность сфалерита. Обычно в сфалерите всегда присутствует примесь железа, марганца, кадмия, как геохимического аналога цинка. Сера замещается селеном и теллуром. Кроме этого, важные примеси в сфалерите – это галлий, индий, германий. Свинец совершенно в этих процессах не замещает цинк. Кроме того, в сфалерите есть еще примесь халькопирита (эмульсионная вкрапленность).

Источники и месторождения.

Основные месторождения цинка связаны с гидротермальным процессом. Цинк переносится в гидротермальных растворах в хлоридных комплексах. Обычно эти комплексы записываются как:



Прочность этих комплексов весьма велика, и она меняется: с ростом температуры прочность комплексов сначала падает, достигая своего минимума при $\sim 150^\circ$, а затем очень сильно растет. При высоких температурах комплексы становятся устойчивее всего, поэтому любые гидротермальные растворы, содержащие хлор легко выщелачивают цинк из вмещающих пород, где он находится вместе с железом и магнием в темноцветных минералах.

Таким образом, для цинка не требуется дополнительных источников магматических флюидов, его достаточно во вмещающих породах и его хлоридные комплексы самые устойчивые в ряду полиметаллов (медь – цинк – свинец). Цинк первый выходит в раствор при взаимодействии вода – порода. Это связано с устойчивостью сульфидов – соответствующими реакциями растворения. Вместе полиметаллы осаждаются при охлаждении растворов, здесь не требуется дополнительных геохимических барьеров, хотя они тоже встречаются. Главное – это охлаждение. Хлоридные комплексы становятся менее устойчивыми, они распадаются на ион и хлорид ион. А ион цинка тут же связывается с сероводородом, который переносится в тех же растворах.

Типичный пример гидротермальных систем, где образуются сульфиды цинка вместе с сульфидами меди, железа и свинца – это черные курильщики на дне океана. Черные курильщики не являются аналогами колчеданных месторождений. Там по – другому возникает рудное тело. Сульфиды не успевают отлагаться из – за того, что черные курильщики очень горячие и вода выбрасывается из жерла с большой скоростью. Охлаждение такого раствора приводит к тому, что выпадает взвесь сульфидов, которая выносится струей вверх, формируя т.н. плюм в толще воды.

Образование рудных тел (рис. 16.5):

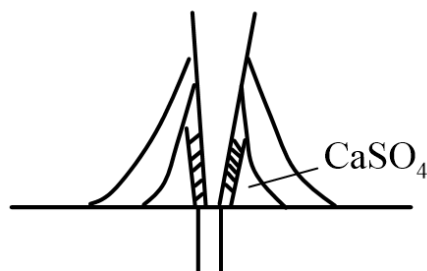


Рис. 16.5. Образование рудных тел

Встречаясь с холодной морской водой, при нагревании из морской воды выпадает сульфат кальция (в виде минерала – ангидрит). Первоначально вокруг струи формируется трубочка из CaSO_4 , выпадающего из морской воды. На границу горячего раствора и ангидрита начинается абиогенная сульфат – редукция. Сульфат восстанавливается до сероводорода. На их месте образуются сульфиды. Дальше постройка растет из ангидрита и постепенно замещается сульфидными минералами. Там образуется та самая зональность, которую можно наблюдать по смене минеральных ассоциаций, где есть зона, обогащенная минералами железа, цинка, меди и свинца. В черных курильщиках слои сульфидов прилегают под острыми углами.

Колчеданные залежи формируются в понижениях дна и заполняются слоистым образом. Они прилегают под другими углами. При этом формируются полиметаллические залежи.

Цинк достаточно летуч в газовой фазе. У сфалерита есть высокотемпературная модификация – вюрцит. Довольно часто в гидротермальных системах вюрцит растет метастабильно.

При выветривании цинк окисляется. Цинк ион достаточно хорошо мигрирует в водных растворах. Там есть несколько компонентов, которые ограничивают накопление цинка в природных водах. Важнейшим является карбонат ион, фосфат ион и оксид цинка. Ион цинка относительно легко мигрирует в водных растворах и выносится в океан.

В почвах наблюдается повышенное содержание цинка. Черные сланцы обогащены цинком, где кларк составляет 160 г/т. Довольно часто находятся черные сланцы, где цинка больше 300 г/т. Существует два процесса: высокая биопродуктивность бассейнов и придонное сероводородное заражение, которые приводят к накоплению цинка за счет вхождения в органическое вещество и в сульфиды.

Лекция 17. Геохимия 12 группы (продолжение). Геохимия биофильных элементов

17.1. Геохимия кадмия

Кадмий Cd оказался очевидным геохимическим аналогом цинка. Его химические свойства близки к цинку, а распространенность примерно в 600 раз меньше. В результате кадмий рассеивается среди минералов цинка. Известно очень немного минералов кадмия: примерно 18. Из них более-менее распространенные около 6.

Распространенность.

Распространенность кадмия в наших средах выглядит примерно так же, как распространенность цинка, одна кадмия гораздо меньше (таблица 17.1).

Таблица 17.1. Распространенность кадмия.

	Содержание, ppm
CI	0,69
PM	0,04
VCC	0,102

В верхней части континентальной коры наблюдается небольшое обогащение кадмием.

Кадмий еще более летуч, чем цинк, легче переносится в газовой фазе и метеоритное вещество потеряло его в ходе своей эволюции и переплавления, и потом при аккреции Земли тоже. Кадмий относится к умеренно летучим элементам. При аккреции Земли мантия его не сохранила.

Второй процесс, который привел к обеднению мантии Земли – это то, что кадмий халькофильный элемент, соответственно, имеет сродство сульфидному расплаву. Т.к. верхняя часть мантии не имела железной фазы, там выделялась, в ядро сульфидная жидкость. Соответственно, происходило два процесса обеднения мантии кадмием, в результате чего кадмий оказался весьма редким элементом в мантии Земли. Летучесть кадмия, которая даже выше летучести цинка, приводит к тому, что в фумаролах образуются кадмиевые минералы. Это демонстрирует летучесть кадмия. Соотношение кадмия и цинка в рудах можно использовать как критерий участия магматогенных высокотемпературных флюидов. Когда нет высокотемпературных флюидов (в САХ, где вообще с флюидами плохо, базальты сухие), там мы видим относительно немного кадмия. А в колчеданных месторождениях в сфалерите видим проценты кадмия. Это однозначно свидетельствует о том, что в этих месторождениях участвует магматогенный флюид. Они образуются в островодужных системах, где участие флюида в магматическом процессе намного выше. Он получается при дегидратации той субдуцирующей океанической коры.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе кадмий так же, как и цинк, рассеивается среди темноцветных минералов: пироксены, амфиболы, слюды, магнетит содержат сотни мг на тонну кадмия. Это на порядок больше, чем в плагиоклазе. Кадмий оказывается вместе с железом и магнием, также как и цинк.

В отличие от цинка кадмий накапливается в ходе магматической дифференциации. Если рассмотреть эволюцию пород от основных до кислых, то можно увидеть, что с

увеличением кремне кислотности в целом увеличивается и содержание кадмия в породах. Это связано с его большим ионным радиусом, чем у цинка. Поэтому, как правило, месторождения связанные с гранитоидами – там выше кадмий – цинковое отношение в тех рудах, которые получились в гидротермальном процессе.

Минералы.

Минералы кадмия: сульфиды, оксиды, карбонаты, сульфосоли. Кадмий разделяется с цинком: поскольку изоморфная смесимость между гринокитом и сфалеритом довольно большая, но при это гринокит не кубический. Он является структурным аналогом вюрцита. Соответственно, изоморфная смесимость не полная, но кадмия гораздо меньше и таких случаев не бывает. Кроме того, она сильно увеличивается с повышением температуры. Весь сфалерит может поглотить весь кадмий, который есть в месторождениях.

Сульфиды цинка и кадмия немного по – разному устойчивы. Сульфид цинка из многих сульфидов наилучшим образом растворяется в кислотах. В разбавленной кислоте сульфид цинка растворяется, выделяя сероводород. Сульфид кадмия оказывается более прочным и растворяется гораздо хуже. Для этого нужны крепкие кислоты, чтобы выделить сероводород из сульфида кадмия. То же самое мы наблюдаем при выветривании сульфидных колчеданных руд. Существует классический образец, в котором кристалл сфалерита полностью выщелочены, и в этих полостях остался гринокит в виде желтой сыпи, потому что сульфид кадмия более устойчив к кислоте. Гринокит – не первичный гидротермальный минерал, а вторичный, образующийся при выветривании, как более устойчивый сульфид. Отсюда идет еще целый класс минералов кадмия, при дальнейшем выветривании гринокита возникают отавит (карбонат кадмия) и другие минералы. Цинк и кадмий разделились, цинк более подвижный в коре выветривания гидротермальных месторождений.

Процессы выветривания и переноса

Кадмий мигрирует в водах достаточно хорошо. Он один из катион образующих элементов, но выносится в море. Концентрации кадмия контролируются адсорбцией. Черные сланцы, донные отложения оказываются обогащены кадмием, но главным его источником там являются разгрузки подводных гидротерм. Подводные гидротермы выносят кадмий и дают дополнительный источник этого металла.

Таким образом, кадмий – это геохимический аналог цинка, сильно токсичный, отделяется от цинка в результате разной растворимости сульфидов. Для техники он не нужен ,и месторождения кадмия никто искать не собирается.

Назначение цинка (дополнение)

Цинк чрезвычайно важный элемент для техники. Главное его назначение – это покрытие железа от коррозии. Цинк большей частью используется для оцинковывания железа. В результате города, где дома покрыты таким железом представляют собой большую геохимическую аномалию по цинку. Это не представляет большой опасности, потому что цинк не является токсичным элементом. Более того, он необходим для жизни. Единственное, не рекомендуется готовить в оцинкованной посуде или хранить в ней воду.

Назначение кадмия

Кадмий – токсичный элемент и, в отличие от цинка, его использование в технике довольно ограничено. Кадмием можно покрывать стальные изделия – процедура называется «кадмирование». Кадмиевое покрытие лучше, чем цинковое, потому что цинк слишком легко окисляется, и, хотя он образует хорошую гальваническую пару с железом, не дает ему окисляться, но кадмий, покрываясь оксидной пленкой становится совсем устойчивым. Кадмирование гораздо лучше, чем оцинковка. Но кадмий токсичен. Кроме того, он очень плохо выводится из организма. Здесь сказывается сродство кадмия к фосфату. Если человеком будет получена доза кадмия, то период полувывода ее из организма будет составлять около 30 лет. Токсичность кадмия была показана при разработке колчеданных месторождений в Японии. При индустриализации в Японии были найдены крупные месторождения колчеданные, которые раньше разрабатывались на золото и серебро в коре выветривания. Потом стали разрабатываться на медь, цинк, свинец. На начало 20 века самый крупнейший рудник в мире – это месторождения типа Кууроко. Отвалы и шламы из этого месторождения заражали воду в реке и там возникло эндемичное заболевание, связанное с повышенными содержаниями кадмия – болезнь «итай – итай», потому что кадмий, откладываясь в костях, приводит к очень большим болям в костях, в суставах. Долго не могли понять, почему это произошло. После проведения исследований было выяснено, что причина – это кадмий, который загрязнил реку, вода из которой использовалась для полива рисовых плантаций. Когда это было выяснено, то люди стали планомерно отказываться от использования кадмия в технике.

Сульфид кадмия часто используют в качестве добавки в пластмассу, чтобы раскрашивать детские игрушки (в желтый цвет). Поэтому в этом производстве его запретили использовать. Также запрещено кадмирование, за исключением особых случаев, когда без этого невозможно обойтись. На сегодняшний день кадмий практически не используется. Его добывают, попутно разрабатывая полиметаллические месторождения. В технике он не находит достаточного применения.

17.2. Геохимия ртути

Ртуть – халькофильный и сидорофильный элемент, а также атмофильный. В разных классификациях элементов наблюдается разное положение ртути. Это связано с тем, что на большинстве окислительно-восстановительных состояний, характерных для природных процессов, ртуть является 0 - валентным элементов, поэтому не стремится образовывать какие-то соединения.

Распространенность.

Таблица 17.2. Распространенность ртути.

	Содержание, ppm
CI	0,35
PM	0,006
VCC	0,056
Осадочные породы	0,2 – 0,4

Распространенность ртути похожа на распространенность кадмия. Осадочные породы наибольшим образом обогащены ртутью. Это произошло, потому что ртуть еще более летучий элемент, чем кадмий. Температура кипения ртути при давлении 1 атм –

357 градусов. Т.к. в большинстве процессов она 0 – валентная, она ведет себя как газы (инертные) и не вступает ни в какие реакции. Ртуть не замещает никакие элементы в магматических породах и идеально рассеивается в нулевой форме.

Летучесть привела к тому, что при аккреции Земли, в метеоритах, существенная часть ртути испарилась. Мантия Земли очень обеднена ртутью. Ртуть относится к избыточно летучим компонентам, т.е. основной вынос ртути во внешний оболочки Земли произошел не в составе магматических пород, а в составе летучих. Вулканы выносят существенное количество ртути. Ртуть мигрирует по разломам. Мантия дегазирована по ртути, примерно так же, как она дегазирована по галогенам, по воде. Эта дегазация ртути произошла довольно давно, теперь ртуть, как циклический элемент находится во внешних оболочках.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе ртуть на всех минеральных буферах, при всех фугитивностях кислорода, характерных для магматического процесса имеет валентность 0, соответственно не вступает в реакции, никого не замещает. Если рассмотреть содержание ртути в разных магматических породах, то не обнаружено никакой зависимости. Содержание ртути определяется условиями дегазации пород, а не какой-то эволюцией магматического расплава. Это же характерно для рения и молибдена, которые тоже относятся к летучим компонентам. Но ртуть в большей степени, потому что она летуча и при низких температурах. Есть некоторые данные о том, что в гранитах содержание ртути в целом больше и составляет там до 80 мг/т. Это связано с тем, что граниты выплавляются из коры, которая, итак, обогащена ртутью.

Минералы.

Ртуть не входит в состав породообразующих минералов, но у ртути известно около 95 минералов, из которых 10-15 – это интерметаллиды, из которых важнейшими являются амальгамы. Амальгама – это сплавы ртути с золотом/серебром и с другими металлами. Они бывают жидкие и твердые. Существует несколько стехиометрических соединений в ряду золото-ртуть или серебро-ртуть. Существенное количество сульфидов и сульфосолей. Но они все в основном довольно редкие. У ртути есть минералы нитрида ртути Hg_2N . Можно выделить главный минерал ртути – киноварь HgS . Это показывает сродство к сере. Главные месторождения ртути – гидротермальные, относительно низкотемпературные. Ртуть завершает гидротермальный процесс по температуре. Первичные ореолы ртути, как правило, надрудные, где ртуть вместе с мышьяком и сурьмой завершает процесс. Существует несколько мест на Земле, где ртутно-сурьмяно-мышьяковая минерализация отлагается на наших глазах. Это кальдера Узон на Камчатке.

Источники и месторождения.

Главные месторождения ртути связаны с замещением осадочных пород (обычно карбонатов) и отложением ртути в этих образующихся вторичных кварцитах, которые в свое время были названы джаспероиды. Такие месторождения типа Хайдаркан в Средней Азии, Никитовка в Домбассе располагаются в осадочных толщах и дают богатые руды. Ртуть – это чемпион по обогащению. Если рассмотреть соотношение содержания металла в рудах и содержание металла в земной коре, то ртуть – чемпион.

Коэффициент концентрирования у ртути очень большой. Этот параметр зависит от содержания металла в руде. Это не геохимический параметр, а экономический и технологический.

Форм переноса ртути в гидротермальных растворах очень много. Основными формами переноса ртути являются гидросульфидные комплексы, где HgHS с нулевым или отрицательным зарядом обеспечивают перенос. Существенная доля ртути переносится в видео 0 – валентного пара. Это форма ртути важная для выноса ртути на поверхность. Для образования месторождений такая форма не способствует, потому что нет хороших геохимических барьеров, на которых такая ртуть могла бы отложиться. Сульфидные и гидросульфидные комплексы переносятся в жидкой фазе и осаждаются на геохимическом барьере в виде сульфида ртути – киновари. Ртуть может и рассеиваться при образовании полиметаллических сульфидных месторождений. В колчеданных месторождениях ртуть есть, а киноварь найти сложно т.к. ртуть рассеивается, входя в структуру сфалерита и тетраэдрита.

При выветривании образуются хлориды ртути, металлическая ртуть при окислении сульфидных минералов: Hg_2Cl_2 – пример одновалентной ртути. Здесь ртуть образует дигидрид: $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$. Хлорид, который находится в равновесии с металлической ртутью. Сурьма хорошо растворима в воде. Есть оксихлориды ртути, поскольку хлориды ртути легко гидролизуются. Есть еще ряд солей ртути. Ртуть подвижна и в воздухе, и в воде. В воде океана содержание ртути 0,1 мкг/л. Ртуть оказывается талласофильным элементом. Если возникают черные сланцы, то они оказываются чрезвычайно обогащены ртутью. Черные сланцы накапливают ртуть по двум путям:

- 1) Сероводородное заражение.

Ртуть проявляет свои халькофильные свойства и осаждается сульфидами.

- 2) Ртуть очень тесно связана с органическим веществом. Легко сорбируется органикой, фульвогуминовыми кислотами. Образует с ними плохо растворимые соединения. Концентрируется живыми организмами. В сухом планктоне примерно 0,14 г/т ртути. Планктон существенно концентрирует ртуть. Соответственно, отмирая, планктон тоже падает на дно и дает дополнительно обогащение донных отложений ртути. Ртуть имеет большое сродство с органическим веществом.

Известно много соединений, главные из них – это производные цистеина (аминокислоты), которые имеют меркаптогруппу. Меркаптан – «ловит ртуть» - сероорганические соединения, которые хорошо связывают ртуть. Соединения ртути с цистеином определяют чрезвычайную токсичность ртути. Если белок, содержащий цистеин соединяется со ртутью, то он меняет свою функцию и превращается из полезного во вредный.

Обогащение донных отложений, осадочных пород с органическим веществом приводит к тому, что из них получается нефть. Ртуть в виде ртутьорганических соединений легко растворяется в нефти. Есть нефти чрезвычайно обогащенные ртутью. Такая связь ртути и органического вещества приводит к процессу – ртутное дыхание Земли. Ртуть в основном сконцентрирована во внешних оболочках Земли, в том числе в почвах, грунтах. Поэтому между атмосферой и почвой устанавливается некоторое

равновесие. Почвы испаряют ртуть в атмосферу. Дождями эта ртуть вымывается обратно в почву и идет непрерывный цикл, который зависит от множества параметров сегодняшнего и завтрашнего дня: температуры, солнечного света, осадков, влажности воздуха. Если рассмотрим картину содержания ртути в воздухе, то можно пронаблюдать волнообразную циклическую картину, которая связана с метеорологическими условиями. Зимой она будет ниже, летом выше и все вместе называется «ртутным дыханием Земли». Таким образом, это чрезвычайно важный момент геохимии ртути, что вся ее геохимия связана с внешними оболочками.

Выделение ртути в атмосферу фиксируется в ледниках. В ледниках лёд сохраняет концентрации ртути. Ртуть, как и некоторые инертные газы, образует с водой газогидраты. Они не такие стабильные, но образуются при более низких давлениях.

Рассмотрим керн скважины, выбуренной из льда Антарктиды. Чем глубже, тем больше возраст керна (рис. 17.1):

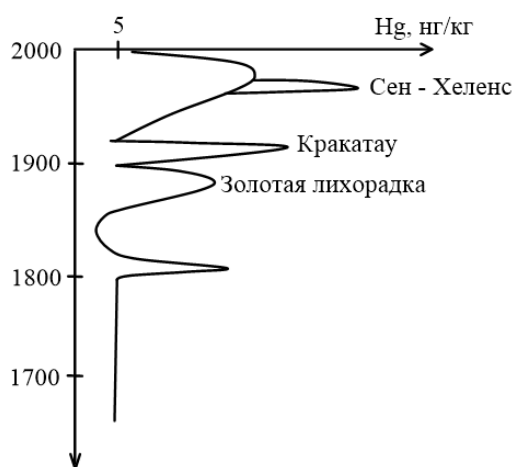


Рис. 17.1. Керн скважины

На 300 лет ртуть довольно хорошо сохраняется во льдах. Можно наблюдать, что ртуть имеет низкое (около 5 нг/кг) содержание во льду – доиндустриальный уровень, который соответствует до того, как ртуть стали широко использовать в технике. Максимум отвечают событиям вулканическим. В 1815 году извергся вулкан Тамбора – на графике виден максимум, отвечающий этому вулканическому извержению. Затем наблюдается снижение (ниже индустриального уровня) за счет похолодания, которое наступило в южном полушарии. Затем случилась золотая лихорадка в Америке, где сильно использовали ртуть для добычи тонкого золота. Если промывать рассыпные породы, золотоносные, то крупные самородки останутся на лотке, но мелкие частицы золота смываются водой, поэтому если золото тонкое в россыпях, то нужно его укрупнить. Для этого можно налить туда ртуть: она растворит золото, а ртутные капли из лотка никак не упустить. Затем эту ртуть налить в емкость и поставить на костер – сама ртуть испарится, и таким образом останется золото. Поэтому золотая лихорадка дала огромный пик по ртути. После этого, Кракатау отразил пик по ртути. В 1950-х годах количество ртути в атмосферу стало выбрасываться все больше и больше. Наступил

индустриальный период. После 1980 годов уровень стал снижаться. Стоит отметить, что в 1980 году было мощное извержение Сен-Хеленс, которое тоже отразилось на уровне.

Применение.

Таким образом, ртуть является тем элементом, который в атмосфере связан с индустриальным производством. Ртуть удобный металл, жидкий, легко проводит электрический ток. Амальгама ртути позволяет удерживать в равновесии с водой другие металлы. Если хотим получить натрий – можно это сделать электролизом раствора хлорида натрия. В качестве электрода будет выступать амальгама натрия – она не растворяется в воде. Поэтому заводы по производству натрия и хлора использовали ртутные электроды и, соответственно, огромное количество ртути оказывалось в окружающей среде. Производство амальгам из разнообразных соединений ртути – это огромная история человечества.

Биологическая роль.

В сказке «Алиса в стране чудес» был сумасшедший шляпник. При производстве шляп долгое время использовалась сулема $HgCl_2$. Поэтому люди на производстве были постоянно заражены ртутью и это сказывалось на их психике. Тогда в Англии возникло выражение «сумасшедший как шляпник».

Особенно токсичным является метил-ртуть (элемент органические соединения ртути). Элемент органические соединения – это те соединения, где углерод соединяется «мостиком» непосредственно с металлом, т.е. есть связь между Hg – C. Т.к. в карбонате, например, ртуть не соединяется непосредственно с углеродом. Такие соединения летучие, они сильно токсичные. Они еще сильнее воздействуют на меркаптан группы цистеиновой кислоты.

Содержание ртути в воздухе очень легко определять — это атомная абсорбция. Поскольку ртуть в воздухе находится в атомарном состоянии, то нужно всего лишь посвятить на нее светом с характеристической длиной волны. В результате атомы будут возбуждаться и поглощать эту характеристическую длину волны. В воздухе можно устроить большую длину пробега для луча, чтобы накопить нужный сигнал, поставив систему зеркал. Соответственно, можно сделать оптическую установку, которая легко переносится с места на места и производить такую съемку. Эта съемка показывает важную особенность ртути. Она, как и инертные газы, типа гелия или радона, мигрирует по разломам. Ртутная съемка позволяет увидеть тектонику. Над разломами концентрация ртути в воздухе оказывается выше. Такая съемка показывает хорошо тектонику даже при съемке с вертолета.

Образование метил-ртути CH_3Hg^+ (в виде разнообразных оснований и солей он летуч) производится микроорганизмами в ходе переработки органического вещества. Связь ртути и органического вещества становится очень важным. Возникают металл – органические соединения ртути, которые на порядки токсичнее, чем сама ртуть. Эти вещества легко растворяются в жирах. Легко усваиваются организмом. В результате, они накапливаются в трофических цепях, особенно это важно для океана. В океане вообще ртути много. Там идет накопление в ртути в цепочке от первичных биопродукторов. В последнее время можно встретить много рекомендаций о том, что не стоит есть много тунца, потому что в нем содержится много ртути, причем в самых неприятных формах.

Таким образом, метилирование ртути происходит за счет бактерий, которые перерабатывают органику. Когда они выделяются, то разлагаются в основном за счет солнечного света. Эти элемент – органические соединения разлагаются главным образом фотохимически.

Ртуть токсична, а метил-ртуть токсичнее на порядки. Существует т.н. болезнь «Минаматы» - синдром, который вызывается отравлением органическими соединениями ртути. Это было обнаружено в Японии в 1956 году в г. Минамата. Там был завод, который занимался электролизом – промышленное производство, которое использовало ртуть и сливало отходы в местную бухту. В этой бухте жили фильтрующие организмы, которые очень сильно накапливали метил – ртуть. Эта особенность метил – ртути – свойство ее к биоаккумуляции привело к тому, что там возникли очень высокие концентрации метил-ртути в морепродуктах: рыба там содержала в среднем 15 мкг/г метил-ртути, а фильтрующие организмы, такие как моллюски на порядки больше – сотни мг/г. Там началась болезнь, которая привела к тому, что в организмах людей накапливалась метил-ртуть и возникло страшно заболевание, которое приводило к нарушению моторики, тремору конечностей, ослаблению слуха и зрения, а также расстройства речи, паралич и летальные исходы. Люди долго не могли выяснить причину того, почему так происходит. После войны в 1956 г. выявили загрязнение. Тогда начался Минаматский процесс – подписание международных соглашений о запрещении ртути и сокращении использования ртути в технике. В 1970 – х годах приняли запретительные меры, они привели к снижению выбросов ртути в атмосферу и в 2013 году была подписана Минаматская конвенция о ртути, которую подписали множество стран. Страны, подписавшие эту конвенцию обязаны выводить ртуть из употребления в бытовых приборах и из техники. С 2020 – го года этот договор запрещает производство, а также импорт/экспорт ртутьсодержащих ламп. В 2014 году Россия также подписала это соглашение. Однако наша страна не полностью пока отказалась от использования тех же ртутьсодержащих ламп. Люминесцентные лампы, в которых свет возникает из-за возбуждения атомов ртути. Для того, чтобы ультрафиолет превратить в белый свет, лампы изнутри покрыты люминофором, представляющий собой сульфид/оксид цинка, который в ультрафиолетовом цвете светится и превращается в видимое излучение. Имеется медицинское оборудование: медицинские термометры, содержащие ртуть тоже постепенно замещаются, но очень трудно заместить ртуть в термометрах, потому что это уникальный металл, который жидкий в очень большой диапозоне температур. И практически во всем диапозоне температур его объем линейно зависит от температуры. Поэтому никакого другого вещества, которым можно было бы заменить ртуть в термометрах – не существует. Тем не менее, есть электронные термометры.

Если дома разбился термометр, не стоит включать пылесос. Самое худшее, что можно сделать – это диспергировать ртутные шарики в аэрозоль, тогда получится большая концентрация ртути. Ртутный шарик диаметром 3 мм испаряется примерно за 3 года. В помещениях при это возникают повышенные концентрации ртути, но в проветриваемом помещении ничего критичного не произойдет. Поэтому, если разбился термометр, то проще всего собрать те шарики, которые можно собрать, а те шарики, которые закатятся и будут лежать неподвижно – их испарение будут существенно

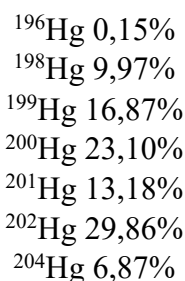
медленнее, т.к. с течением времени они покроются оксидной пленкой и большого вреда не произведут.

Существует процесс демеркуризации ртути. Специальные реагенты переводят ртуть в валентное состояние, в виде хлоридов и иодидов, оксидов – в окисленной форме ртуть безопасна, она не испаряется. Металлическая ртуть для организма человека опасности не представляет: можно выпить стакан металлической ртути и ничего не будет. Но соли ртути токсичные, пары ртути также токсичные. Пары дают меньший эффект, но они действуют постоянно. Хроническое заражение ртути при наличии паров ртути – довольно обычная ртуть. Изменения состояния психического при получении больших доз ртути описаны достаточно детально в литературе.

Черные сланцы, нефти, угли, все органическое топливо в общем обогащено ртутью. Ртуть выбрасывают при сжигании топлива, стараются ее уловить, но это трудная задача.

Изотопия.

У ртути множество изотопов. Среди них есть изотопы, которые имеют масс-независимое фракционирование:



Если говорить о таком тяжелом элементе, как ртуть. Его фракционирование трудно заподозрить в большом количестве, однако оно происходит и более того, есть масс-независимое фракционирование. Масс-зависимое фракционирование – когда один более легкий изотоп фракционирует подобно более тяжелому с соответствующим отношением. Обычно используют соотношение: в качестве реперных изотопов используется ^{198}Hg , ^{200}Hg и ^{201}Hg :

$$\frac{^{201}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \text{ и } \frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}}$$

Разница: две единицы массы и три единицы массы. Существует определенный стандарт, относительно которого производятся расчеты. ^{198}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg фракционируют масс-зависимо. То получаем MIF (масс-независимое фракционирование):

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} \cdot 0,752.$$

Это представляет собой различие в массах между реперным изотопом и соответствующими изотопами в этой системе. Величина $\Delta^{201}\text{Hg}$ – мера масс-независимого фракционирования. Оказалось, что важнейшим процессом, приводящим к масс-независимому фракционированию является фотовосстановление той самой метилртути. Это происходит, потому что нечетные изотопы имеют некомпенсированный спин, поэтому фотоактивны. Облучение изотопа ^{201}Hg приводит к тому, что метил – ртуть распадается и образуется нулевая ртуть и, соответственно, эта ртуть будет обогащена изотопом ^{201}Hg .

В природе большие изотопные сдвиги присутствуют в рыбе. В рыбе масс независимое фракционирование ртути приводит к тому, что $\Delta^{201}\text{Hg}$ варьирует вплоть до 4,5 ‰. Таким образом, остаточная метил-ртуть, которая находится в придонных организмах, наоборот, имеет отрицательную аномалию по ^{201}Hg .

В 1980 годах на фоне общей озабоченности экологической ситуации, проводилось исследование экологического состояния Москвы (была сделана геохимическая съемка). Аномалии химических элементов выдавали расположение химических заводов в Москве. Именно поэтому, результаты съемки были засекречены. Среди всего была проделана колоссальная работа по сопоставлению заболеваемости и аномалиям элементов. В Крылатском был обнаружен дом, где было много заболевших, но никаких геохимических аномалий не было. После проведения расследования выяснилось, что там был курятник до строительства этого жилого дома. До этого там была небольшая фабрика по производству медицинских приборов. По всей видимости, там производили термометры. Получается, что произошло соединение органики и ртути. Ртуть метилировалась и концентрации по содержанию ртути оказались опасными для людей, проживавших в этом доме.

17.3. Геохимия биофильных элементов

В биофильные элементы входит – кислород, углерод и азот.

Азот, углерод умеют сродство к металлической фазе, поэтому резервуары по этим элементам – это ядро Земли. Кислород, который является неотъемлемой частью и концентрирует в себе его соединения (литофильный элементы) – главный резервуар – мантия. Водород, углерод и азот тоже присутствуют в мантии.

Углерод находится в многообразии форм нахождения: алмазах, карбидах и карбонатах.

Во внешних оболочках Земли эти элементы оказываются атмофильными, и они выделились во внешней оболочке Земли при первичной дегазации Земли. Азот – главный газ атмосферы, кислород – второй по значимости, углерод и водород – тоже важные компоненты атмосферы. Во внешних оболочках Земли у них огромное многообразие. С одной стороны они образуют собственные минеральные формы (для углерода – это огромный класс карбонатов), с другой стороны они образуют органические соединения. Органическое вещество при том, что его на Земле относительно немного, но тем не менее важность его для геохимических процессов чрезвычайно. А органическое топливо (нефть, газ, уголь) является энергетической основой нашей цивилизации.

Лекция 18. Геохимия углерода

18.1. Неорганическая история углерода

Углерод очень многообразный и важный элемент. Это определяется его положением в классификации. Углерод – сидорофильный, атмофильный и биофильный элемент.

Распространенность.

На Земле в целом содержание углерода оценивается в 0.07%, из которых 0.01% в мантии и 0.2% в ядре. Это показывает сидорофильные свойства углерода. В метеоритах железная фаза обогащена углеродом, но положено его гораздо более сложное. В верхней части континентальной коры 0.3% углерода – т.е. концентрации выше, чем в других оболочках Земли. Но, поскольку ядро огромное, а кора Земли очень маленькая, то понятно, что основной резервуар на Земле, где сосредоточен углерод – это ядро, а на втором месте – мантия. И только относительно немного содержится в коре.

В метеоритах концентрация углерода максимальная в углистых хондритах (они так и называются, потому что в них присутствует органическое вещество). В CI хондритах – 3,3% углерода. Если рассмотреть, сколько углерода на Солнце, то можно увидеть, что концентрация углерода в солнечном газе тоже 0.3%, как и в Земной коре. Только там остальные элементы другие. На Солнце углерод – пятый по распространенности элемент, после водорода и гелия и находится где-то между серой и железом. На Солнце углерода в 10 раз больше, чем кремния. А на Земле, наоборот, кремния в 100 раз больше углерода – в верхней континентальной коре.

На Солнце происходит термоядерная реакция – реакция слияния 4 атомов водорода с образованием одного атома гелия, при этом выделяется достаточное количество энергии, подпитывающее Солнце. Но 4 протона не сливаются сами по себе. Солнце – слишком маленькая звезда, в ее недрах не достигаются температуры, которые способны произвести термоядерную реакцию с протонами. Такая реакция слияния атомов водорода может происходить в звездах в 10 раз больших Солнца. На Солнце происходит термоядерная реакция по углеродному циклу. Протоны взаимодействуют не друг с другом, а протоны взаимодействуют с углеродом. При этом образуется целая цепочка преобразований, в ходе которой углерод претерпевает термоядерные изменения.

В метеоритах тоже есть органические вещества – углистые хондриты. В них присутствуют такие, напоминающие смолу или битум, вещества – это поздние продукты конденсации из планетарного облака и эти вещества представляют собой сложные полимеры (следствие поликонденсации разнообразные паров органических веществ). Существуют отдельные метеориты, например метеорит Мурчисон. Вещество не имеет биологического происхождения. Уверенность в том, что вещество имеет абиогенное происхождение состоит в том, что в веществе наблюдается преобладание одних изомеров над другими. Органические молекулы, которые есть в нашем организме – хирально чистые (гомохиральность). Аминокислоты, входящие в наши белки, завернуты влево, а рибоза (сахарное основание) завернуто вправо – вещество, состоящее из таких молекул, поворачивает плоскость поляризации света и, соответственно, из него можно сделать анализатор или поляризатор для петрографического микроскопа. Вещество, из которого мы состоим – оптически активно. В метеоритах нет никакого предпочтения по

хиральности. Там представлены разнообразные молекулы и нет предпочтения, следовательно это вещество абиогенное. Оно не поворачивает плоскость поляризации света, и в этом отношении является продуктом абиогенной конденсации из протопланетного облака. В нашей солнечной системе есть даже такая планета, которая практически сделана из углеводородов – это Титан – спутник Сатурна. Титан – единственный спутник Сатурна, у которого мы не можем разглядеть поверхность, потому что у него есть атмосфера. Поверхность Титана сделана из воды и замерших углеводородов, но там есть жидкие углеводороды метан – бутанового ряда, которые образуют озера и моря. Т.е. верхняя часть планеты сделана из углеводородов, поэтому это следы поликонденсации. Титан находится в радиационных поясах Сатурна и там очень большая радиация. Из-за этой радиации в атмосфере образуются толины – органические соединения, продукты радиолиза органических молекул. Из-за этого возникает антипарниковый эффект, поэтому на Титане оказывается холодно. Взвесь толинов отражает солнечный свет, но пропускает инфракрасное излучение.

Распространенность углерода в солнечной системе – Титан является объектом, который показывает, что углеводороды в Солнечной системе находятся в большом количестве. По всей видимости углеводороды и были строительными «кирпичиками» для жизни на Земле и были прекурсорами для происхождения жизни на Земле, потому что в сложных полимерах присутствуют все необходимые молекулы, которые необходимы для возникновения жизни.

Углерод – летучий, атмосферный элемент, который во внешней оболочке в верхней части континентальной коры находится в количествах, которые намного превосходят то, что могло бы вынестись в составе магматических горных пород. В самих магматических горных породах углерода мало. Растворимость CO_2 тоже мала, он гораздо хуже растворяется. Поэтому большая часть углерода вынеслась в ходе другого процесса – ранней дегазации Земли и он относится к избыточно летучим компонентам, так же как вода, галогены, бор и, по всей видимости, земная атмосфера изначально содержала гораздо больше CO_2 . Атмосфера Венеры: CO_2 – главный газ атмосферы и там давление на поверхности составляет 100 бар, что приводит к страшному парниковому эффекту. Если сравнить атмосферу Венеры и Земли, то можно увидеть, что если весь углерод, который захоронен в земной коре будет выделен в атмосферу, то получится венерианская атмосфера. Но большая часть углерода связана в виде карбонатов и органического вещества.

Химические свойства.

В углеродном цикле углерод – катализатор. Т.е. он необходим для протекания такой реакции, но он при этом не расходуется. В конце концов он снова превращается в углерод, выбрасывая α – частицу – ядро гелия. Таким образом, Солнце светится, потому что в нем есть углерод. Солнце – это звезда второй генерации. Она прошла стадию горения в крупной звезде, от которой потом взорвалась. При этом образовались тяжелые, в том числе радиоактивные элементы. Без углерода Солнце не могло бы светиться.

Валентность у углерода бывает нулевая, либо +4, и тогда образуется угольная кислота и карбонаты, либо -4, и тогда образуются органические вещества.

Формально углерод в органических веществах – четырехвалентный, т.е. образует 4 связи. Но эти связи могут быть абсолютно разнообразные, в частности это могут быть связи углерод – углерод. Поэтому возникает огромное количество химических соединений: предельные (одна связь), непредельные (двойная/тройная связь между углеродами). А также всякие циклические соединения углерода. Огромное разнообразие химических соединений дает основу жизни. Углеродная жизнь базируется на том, что углерод позволяет образовывать такое огромное количество соединений.

Минералогия.

Всего известно около 380 минералов углерода. В основном – это карбонаты (соли угольной кислоты), из которых самые главные – это кальцит и доломит. Есть и другие соединения, помимо самородных (графит и алмаз), есть органические минералы. Органические вещества плохо образуют кристаллы. Минерал характеризуется тем, что он имеет кристаллическую решетку. В природе относительно немного веществ, образующих хорошие кристаллы. Например, парафины образуют хорошую кристаллическую решетку. Также, например, мочевины кристаллизуются, гуанин (пуриновые основания) – в чешуе рыбы содержится гуанин, поэтому она серебристая.

Существуют соли органических кислот – оксалаты, ацетаты, формиаты. Они встречаются в природе, но огромного разнообразия минералов органических в природе не наблюдается.

Наибольшая часть углерода находится в виде карбонатов – кальциты, доломиты, малахиты, азуриды, витериты, стронцианиты, сидериты. Углерод редко входит в силикаты. Пример: скаполиты. Этот пример скорее показывает, что «нечего делать» углероду в силикатах и там относительно немного, лишь некоторые структуры, куда углерод допускается. Карбиды кремния (муассанит) и железа встречаются в ксенолитах мантийных пород – это довольно обычные минералы метеоритов. В метеоритах есть помимо обычных минералов есть т.н. досолнечные зерна, в некоторых метеоритах до нескольких процентов. Они представлены с основным карбидами (муассанитом), алмазами, т.е. очень стойкими минералами, которые пережили взрыв сверхновой, и они отличаются тем, что изотопный состав их совершенно другой и не похож на изотопный состав вещества солнечной системы.

Большая часть внеземного вещества, которое выпадает на Землю выпадает в виде пыли. Там тоже есть карбиды, они все загрязняют. Вся поверхность Земли загрязнена муассанитом, который выпадает с неба в виде пыли. Метеоры, которые мы видим – не всегда это муассанит, но некоторые зерна муассанитовые долетают до поверхности Земли. Это редкие минералы метеоритов, но они там есть.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе углерод имеет двойственное поведение. С одной стороны – это летучий компонент CO_2 – газ, обычный компонент магматических и гидротермальных газов. С другой стороны – карбонатиты – расплавы карбонатов кальция, магния, железа. Долгое время считалось, что карбонат кальция плавиться не может. Было известно с древних времен, что карбонат кальция при нагревании до 1000 градусов распадается на оксид (негашеная известь) и CO_2 . Примерное давление углекислоты достигает 1, т.е. 1 атмосферы при 1000 градусов. При более высоких

давлениях устойчивость карбоната кальция тоже увеличивается. Поскольку выделяется газ, то увеличивается давление и доходит до температуры плавления. При давлении 1 атм расплавить кальцит нельзя, но при высоком давлении кальцит прекрасно плавится. Существует равновесие в мантии между газом CO_2 и мантийными минералами. При этом возникает метасоматоз, и силикаты замещаются на карбонаты. Мантийный метасоматоз приводит к формированию карбонатитов. Карбонатиты – довольно важные породы, поскольку это продукт очень маленьких степеней плавления мантии, когда степень плавления достигает небольших процентов. При этом такой расплав экстрагирует все некогерентные элементы, в частности редкие Земли (тантал, ниобий) и карбонатитовые массивы являются важным источником этих редких элементов. Метасоматоз приводит к тому, что CO_2 поглощается и возникают карбонатитовые расплавы. Существует карбонатный вулкан (содовый) в Танзании – у него выделяется содовая лава. Он связан структурой разломов, которые сейчас разбивают Африку на части. Эти разломы формируются, потому что под Африкой находится плюм, который прогревает и раздвигает Земную кору. В этом плюме и формируются карбонатитовые расплавы. Связь карбонатитовых расплавов и мантийных плюмов хорошо известна и области разуплотнения в мантии хорошо коррелируют с областями, в которых формируется карбонатитовый расплав.

Кроме карбонатитов в мантии есть еще и алмазы. Алмазы представляют огромный интерес не только как драгоценные камни, но и как уникальные контейнеры, которые доставляют нам из мантии твердо фазовые включения мантийных минералов. К сожалению, не все мантийные минералы «выживают». Даже у алмаза не хватает прочности, чтобы не дать произойти фазовому переходу бриджманита в менее плотные фазы, поэтому там происходит растрескивание. Рингвудит сохраняется в алмазах и можно увидеть эти включения невооруженным глазом. Не только минеральные включения есть в алмазах, но и включения тех сред, из которых алмаз рос. Отсюда мы знаем, что алмаз растет из карбонатного расплава, из железо-углеродного расплава, т.е. это карбидные расплавы (металлические), и даже из сульфидных расплавов. Большинство алмазов образовалось очень давно. Это было связано с тем углеродом, который попал в мантию в момент аккреции Земли. Существует разновидность метеоритов, где есть микроалмазы – урейлиты. В них алмазы мелкие, образовались в результате высоких давлений в родительском теле. Аналогично образовалось большинство земных алмазов. Тем не менее углерод и сейчас поступает в мантию (в процессах субдукции). Субдукция приводит к тому, что углерод не весь дегидратирует при нагреве океанической коры и часть углерода оказывается снова в мантии. Она там оказывается в виде карбидов железа. Карбонаты разлагаются, но органическое вещество частично разлагается и частично превращается в карбид железа. Новый карбид железа приводит к тому, что в мантии и сейчас продолжают образовываться алмазы из того углерода, который привнесен туда в составе субдуцирующей Земной коры.

Углерод – обычный компонент магматических газов. В срединно-океанических хребтах углерод – это главный летучий компонент. В базальтах (MORB) углерода (углекислоты) больше, чем воды. Больше всего летучих компонентов в других обстановках – активные континентальные окраины, где образуются андезитовые

вулканы (взрываются). Взрывы андезитовых вулканов унесли много жизней людей. Это большие катастрофы. Давление на выходе лавы из вулкана определяется разницей плотностей столба лавы и столба твердых пород. Оно редко когда можно превышать 300 бар. А измеренные ударные волны достигают порядка килобар. Андезитовые стратовулканы взрываются в результате химического взрыва. Если CO_2 с водой взаимодействуют с базальтом, то образуются большие количества водорода, метана CO , т.е. горючих газов – это химическое равновесие. Чем тяжелее углеводород, тем меньше его будет, но в вулканических газах эти углеводороды имеются. При смешении газов с воздухом и происходит взрыв. Была произведена работа по документированию разлета вулканических бомб из жерла вулкана. Оказалось, что бомбы летят не из кратера, а из области над ним, где и происходит взрыв. Этот химический процесс взаимодействия магматогенных газов с атмосферой – это мощный процесс и при гигантский катастрофических кальдерообразующих извержениях, когда выбрасывается огромное количество вещества и образуются палящие тучи – это высокотемпературный газ, в котором из-за турбулентности вихревых потоков подвешены вулканический пепел и более крупные частицы. Они образуют шапку над центром вулканического извержения, сквозь которую бомбы летят и не охлаждаются. Поэтому бомбы они падают в нескольких километрах от центра извержения и превращаются в «лепешки». Одно из таких мест – это Йеллоустоун, который время от времени производит подобного рода катастрофические извержения.

Поведение в гидротермальном процессе.

В гидротермальном процессе углерод присутствует в виде уголекислоты и продуктов растворения уголекислоты – карбонат ион, бикарбонат ион. Главная его функция — это контроль pH . Поскольку CO_2 может легко дегазировать, то получается возможность смещения pH в гидротермальных растворах.

До сих пор неизвестно, насколько карбонатные комплексы важны для переноса металлов. Главный металл, для которого карбонатные комплексы важны – это уран. Карбонатные комплексы уранил иона – важнейшие формы переноса только в экзогенных условиях, т.е. в окисленном состоянии – 6 – валентный уран хорошо переносится в виде карбонатных комплексов. В системе $CO_2 - H_2O$ есть область несмешиваемости. При высоких температурах есть область несмешиваемости и у воды критическая точка – 374 градуса и давление 224 атмосферы, а у уголекислоты критическая точка 37 градусов Цельсия и давление около 40 бар. Выше уголекислота находится в виде надкритического флюида весьма плотной фазы, которая хорошо сжимается, а вода до своей критической точки (при температуре порядка 350 градусов) представляет собой жидкость, но жидкость плохо сжимается. Она, наоборот, хорошо термически расширяется, поэтому при этой температуре и давлении 0.5 килобар мы увидим парадоксальную ситуацию, когда газ (уголекислота) будет более плотный, чем жидкость (вода). Неизвестно почему, но наличие жидкой уголекислоты во включениях является очень хорошим индикаторным фактором для поиска месторождений. Если есть двухфазные включения водно-уголекислотные – значит месторождения есть. Но неизвестно почему так: вероятнее всего поток уголекислотных флюидов показывает примесь магматогенного флюида, но это не

всегда так. Тем не менее это работает, однако мы не наблюдаем, что углекислота хоть как-то способствует переносу рудных компонентов.

Считается, что наличие жидкой углекислоты показывает активность флюидов, но неизвестно, почему так происходит.

Поведение в процессе выветривания.

При выветривании углекислота является важным агентом. Выветривание силикатных пород: из силикатов образуются глины, для этого нужно вынести щелочные и щелочноземельные металлы. Необходимо заместить эти металлы другой кислотой – и этой кислотой является слабая угольная кислота, но она оказывается сильнее кремневой. Т.о. углекислота обеспечивает выветривание. При это вымываются щелочи (натрий) и это требует эквивалентного количества гидрокарбонат иона. Поэтому возникают гидрокарбонат-натриевый растворы. Это растворы континентальной ветви – формируются в зонах выветривания. Если они приходят в зоны внутреннего стока, то формируются содовые озера – континентальная ветвь воды.

Вторая ветвь – морская: если гидрокарбонат оказывается в море, то он быстро связывается с кальцием – выпадает кальцит (главный осадочный минерал).

В истории Земли много загадок, связанных с кальцитом. В породах архея или раннего протерозоя – чрезвычайно мало карбонатов. В неопротерозое появляются огромные толщи, причем эти толщи сделаны в основном из доломита. Морская вода близка к насыщению по карбонату кальция. Но карбонат кальция хемогенно не выпадает из морской воды. Это связано с тем, что сульфат морской воды ингибирует гомогенное зародышеобразование. Большая часть кальцита осаждается живыми организмами – это их скелеты или раковины. Это привело к тому, что в фанерозое возникло огромное количество карбонатных пород. Неизвестно, почему так произошло: возможно существует связь с кислотностью океана – она поменялась немного раньше, но тем не менее эффект присутствует.

18.2. Органическая история углерода

Древнейшие породы типа комплекса Исуа в Гренландии несут в себе признаки жизни. Жизнь образовалась в некую догеологическую эпоху. Хорошо установлено развитие жизни на нашей планете и основная функция жизни – это фотосинтез. Фотосинтез – строительство органического вещества с использованием энергии Солнца. Фотосинтез происходит с разложением воды, но так было не всегда.

Эволюция фотосинтеза – это важнейшая эволюция нашей биосферы. В начале образования Земли, в архее было довольно много и в атмосфере, и в гидросфере восстановителей – тех веществ, которые можно было бы окислять. В океане было много двухвалентного железа и марганца, в атмосфере были восстановленные газы (аммиак, CO, сероводород). Поэтому фотосинтез не требовал выделения кислорода. Первый фотосинтез на Земле, по всей видимости, был связан с другими восстановителями и окислял железо от 2 до 3. Это хорошо видно в истории Земли: огромные толщи джеспилитов (железистые кварциты). В архее они содержали небольшие концентрации марганца, а также и другие компоненты могли участвовать.

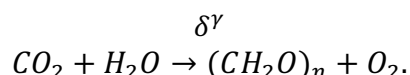
Разлагая воду и выделяя кислород жизнь устроила самую страшную экологическую катастрофу на Земле: Great Oxidation Event (Большое кислородное

событие), когда в атмосфере появился кислород. Вся биосфера была анаэробная, кислород был для нее страшный яд. Поэтому жизни пришлось приспособливаться. Кислород особенно страшный яд для ДНК, т.к. в момент, когда ДНК подвергается трансляции – она освобождается от кокона – в это время наличие окислителя чрезвычайно опасно. Клетки сделали тех симбиотов, которыми мы являемся.

Таким образом, наша клетка (эукариоты) отличается тем, что это очень тесное симбиотическое сообщество.

Выделение кислорода уничтожило восстановленные газы в атмосфере, в результате чего парниковый эффект был нивелирован, и Земля замерзла. Был период, когда Земля была полностью замерзшая и покрыта многокилометровым слоем льда и только на дне океанов оставалась жизнь. Это привело к тому, что в атмосфере снова накопилась углекислота, снова возник парниковый эффект – все растаяло, жизнь начала развиваться. Потом углекислота снова была поглощена, снова ледниковый период и так было несколько раз. Затем наступило другое событие: Солнце немного разогревалось, поэтому к моменту, когда Земля прошла несколько таких стадий – Солнце стало погорячее и Земля пришла к современному состоянию. В настоящее время актуальна проблема парниковых газов.

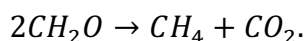
В настоящее время в процессе фотосинтеза выделяется кислород, и его реакция может быть записана, как:



При этом O_2 не отходит от углерода, а происходит из разложения воды. Это $(CH_2O)_n$ – углевод, полимер; то органическое вещество, которое содержит в себе относительно кислорода большой избыток энергии.

Главное место, где происходит фотосинтез – тонкий слой в океане, куда проникает солнечная энергия. Лимитирующим жизнь в океане углерод не является. Жизнь лимитируют азот и фосфор. Даже фосфор в большей степени для океана. Сколько фосфора есть, столько жизни и образуется. Дальше начинается цепочка: фитопланктон, который является первичным биопродуктором, поедается зоопланктоном. Зоопланктон потребляет часть энергии, но органическое вещество из зоопланктона оседает на дно океана.

Существование илов на дне океана обуславливается тем, что зоопланктон поедая водоросли, фильтрует и всю остальную воду, и эти частицы, взвешенные в воде, и продукты жизнедеятельности планктона более крупные и оседают гораздо быстрее. Вместе с ним в океан погружается и органическое вещество. Донные отложения оказываются обогащены органическим веществом в той степени, насколько велика биопродуктивность водоема. Когда много органического вещества оказывается в осадках – оно начинает преобразовываться. Первым таким процессом является процесс метаногенеза:



Повсеместно на дне океана происходит метаногенез и выделяется метан. Метан имеет разную историю: при высоких давлениях и низких температурах он образует с водой метановые газогидраты. В глубоких частях океана присутствуют метановые

газогидраты, а также там, где есть многолетнемерзлые породы. Это довольно большой резервуар метана – это метан, который образуется при раннем диагенезе. Дальше осадки подвергаются серьезному диагенезу, когда они перекрывают следующими порциями отложения, уходят в область более высоких температур и давлений и идет преобразование органического вещества. Происходит тепловое движение больших молекул. Органическое вещество – это биополимеры. Эти биополимеры превращаются в геополимеры, т.е. первично-биологические особенности их стираются, от них отщепляются разнообразные функциональные группы, которые дают нефть и газ. Органическое вещество превращается в кероген – рассеянное органическое вещество осадочных пород. При образовании керогена его метаморфизация в результате воздействия температуры и давления приводит к образованию нефти и газа.

При обычных процессах мы наблюдаем, что для образования нефти требуются миллионы лет, а если температуру поднять градусов до 300, то потребуются недели – это кинетика (энергия активации). Поэтому во многих гидротермальных системах, связанных с вулканизмом – есть нефть, причем нефть молодая, где сохранился радиоуглерод ^{14}C . Молодая нефть имеет возраст меньше 10 тыс. лет.

Во многих прогибах происходит образование нефти, но нефтяные и газовые месторождения образуются не в нефтематеринских толщах, а в структурных ловушках, которые не пропускают эту нефть. До сих пор нет единой теории как это все происходит. Выделяют нефтематеринские породы и нефтеносные породы, которые содержат в себе эти месторождения. Они связаны со структурными ловушками, которые не пропускают нефть и газ.

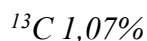
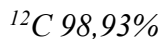
Повсеместно на дне океана происходит образование нефти, но она выходит, окисляется и вся теряется. Выделяют нефтяное окно; при более высоких температурах и давлениях на стадиях катагенеза выделяют газовое окно. Иногда образуются т.н. конденсатные месторождения: при высоких давлениях нефть легко растворяется в газе (в метане). Например, астраханское месторождение и другие месторождения, связанные с девонскими коралловыми рифами.

Помимо этого, существуют еще горючие сланцы угли – концентрированная форма углерода. Они, как правило, континентального происхождения и в них исходное вещество было больше похоже на древесину. Там изначально было больше углерода, поэтому они быстро прошли путь метаморфизации.

Кероген – это очень сложная субстанция; геополимер. В геополимере каждая молекула индивидуальна, поэтому групповые методы анализа делать затруднительно. В отличие от живого вещества, где все геополимеры одинаковые.

18.3. Изотопы углерода

У углерода два изотопа:



Углерод – легкий элемент, поэтому его фракционирование чрезвычайно сильно. Существует два основных пути фракционирования:

- 1) изотопно – равновесные обменные реакции (в основном для неорганического углерода - CO_2);
- 2) кинетические изотопные эффекты (в основном связаны с жизнью). ^{12}C – легче, поэтому быстрее движется. Поэтому в реакциях фотосинтеза и процессе метаногенеза будет предпочтительнее использовать ^{12}C .

В простых реакциях окисления нет фракционирования. Сложные реакции, такие как фотосинтез или метаногенез сопровождаются очень большими изотопными сдвигами.

Изотопно-равновесные обменные реакции используются для определения температур – это палеотермометрия. На основании проведения работ по изучению распределения углерода между ракушкой и раствором, между ракушкой и атмосферой и на основании этого реконструирована палеотемпература на протяжении большого срока (на весь фанерозой). Если рассмотреть, как устроены изотопные сдвиги (рис.18.1):

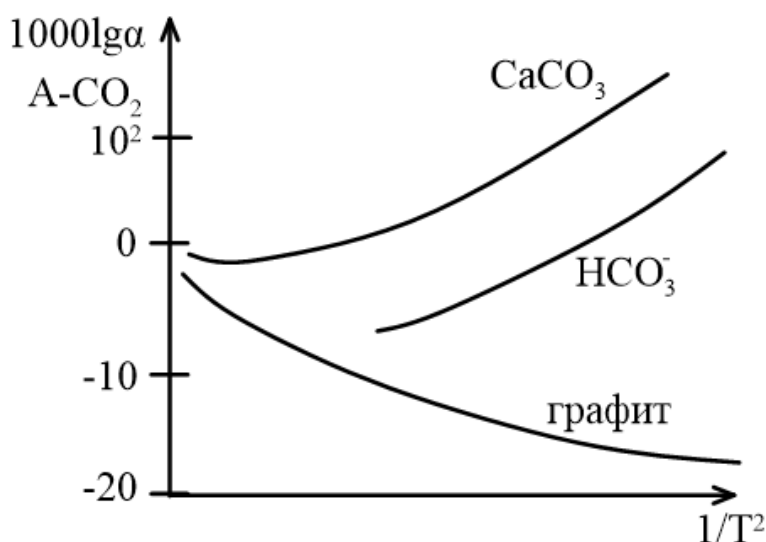


Рис. 18.1. Изотопные сдвиги

A – некоторый минерал. 0 – отсутствие фракционирования, все изотопы распределяются одинаково. Все линии будут сходиться где-то в очень высоких температурах, т.к. при высоких температурах фракционирование изотопов не происходит. Графит – изотопно легкий, $CaCO_3$ – кальцит. Имея два карбонатных минерала, можно легко реконструировать температуру. Метан тоже будет изотопно легкий в равновесии с CO_2 . Общее правило: чем более восстановленный элемент, тем он содержит больше легких изотопов.

Фотосинтез.

Высшая растительность использует два типа фотосинтеза C_3 и C_4 . C_3 – относительно древний вид фотосинтеза, который образовался где-то в мезозое. В общем, для него требуется большое количество воды и много солнечного света, а также высокие концентрации углекислоты в атмосфере. При содержании углекислоты в атмосфере меньше, чем 200 ppm – будет плохо работать. Рис и ячмень – примеры растений C_3 . В кайнозое появился другой способ фотосинтеза C_4 . Растения C_4 в меньшинстве, 95%

растений идут по пути C_3 . Растения C_4 более терпимы к засухе, им не нужны высокие содержания CO_2 , поэтому не нужно много воды. Если рассмотреть, как это отражается в изотопном составе (рис.18.2):

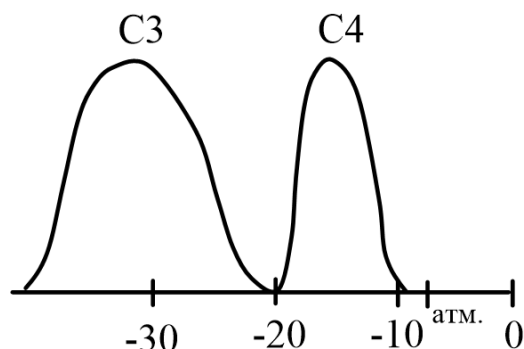


Рис. 18.2. Изотопный состав CO_2

Атмосферная углекислота – более легкая (-8). C_4 – более эффективный способ, C_3 растения (-20 – -35) сильно сдвигают изотопный состав – менее энергетически выгодный способ фотосинтеза.

Если рассмотреть общую картину изотопного состава на Земле (рис.18.3):

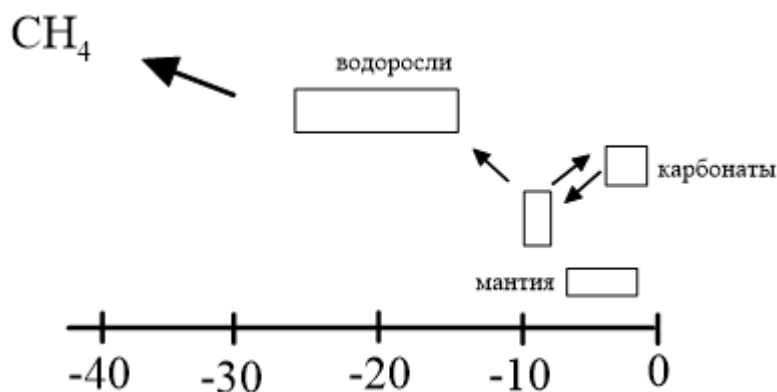


Рис. 18.3. Изотопный состав на Земле

Состав мантии можно оценить по изотопному составу углерода – карбонатитов. В алмазах чрезвычайно большая дисперсия изотопных составов углерода – это связано с фракционированием углерода при их росте из железного расплава. Там происходит изотопное истощение.

Изотопные задачи, решаются при помощи изотопов, чтобы определить процессы, в ходе которых образовался метан. Если метан изотопно легкий, то он имеет биогенное происхождение, если метан тяжелый и соответствует органическому веществу – термогенное происхождение и образование в результате химических реакций.

Существенная часть атмосферной углекислоты находится в биологическом цикле: поток фотосинтеза и поток дыхания – обратного выброса углекислоты. В последние годы к этому потоку прибавился поток, который зависит от деятельности человека.

В индустриальную эпоху произошло увеличение содержания углекислоты в атмосфере.

Лекция 19. Геохимия азота. Геохимия кислорода.

19.1. Геохимия азота

Название элемента переводится как «безжизненный». Азот был открыт, т.к. было ясно, что в воздухе есть кислород, который полностью убрали и провели эксперимент с запуском мышей в эту среду. В результате выяснили, что азот не способен поддерживать дыхание. Тем не менее, азот – биофильный, атмофильный, сидорофильный элемент. В разных источниках у азота разное положение.

Азот по английски называется «nitrogen».

Распространенность.

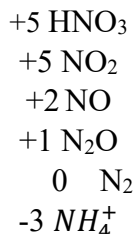
На Солнце азота в 3 раза больше, чем кремния. Он находится сразу за неоном.

На Земле азота меньше, потому что он атмофильный, но гораздо больше неона. Неон – инертный газ, он не захватывается, а азот – сидорофильный элемент и захватывается твердой фазой при аккреции, но в меньшей степени. В углистых хондритах 3000 ppm азота, в мантии Земли 2 г/т. Существенная часть азота при образовании Земли из хондритов тоже была потеряна. В ядре предполагается наличие азота – оценочная цифра – 75 г/т. Т.е. сидорофильные свойства азота, хотя они не такие сильные, как у многих других элементов привели к относительному концентрированию в металлической фазе азота по сравнению с силикатной частью – с мантией. Атмофильные свойства азота привели к тому, что и в верхней части континентальной коры тоже происходит концентрирование азота и там распространенность 83 г/т. Главный резервуар азота – это почва, где самые высокие концентрации. Еще один важный резервуар – атмосфера. Но если сопоставить все резервуары азота, то главным является ядро, на втором месте – мантия.

Сидорофильные свойства азота будут видны, если рассмотреть минералы в метеоритах. Это касается энстатитовых хондритов (продукт существенного переплавления метеоритного вещества, поэтому здесь есть нитриды титана/кремния) – осборнит (нитрид титана). Иногда минералы находятся и в железных метеоритах. В углистых хондритах азот находится не в этих соединениях, а в углистом веществе, где проявляется связь: обнаружено довольно много азотсодержащих соединений, в том числе аминокислот. Встречаются также цианистые соединения, аммиак и другие соединения азота. Т.е. азот довольно распространен в межзвездном газе.

Химические свойства.

У азота множество валентностей:

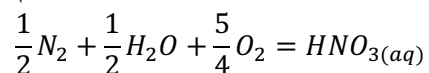


HNO_3 – азотная кислота, NO_2 – бурый газ, NO – монооксид азота, вещество, которое образуется в результате удара молнии, N_2O – «веселящий» газ, N_2 – свободный азот, азот атмосферы, NH_4^+ – ион аммония, который по своей геометрии является аналогом иона калия.

Главная проблема – это проблема связанного азота. Молекула N_2 :



как три обобществленных электрона, в результате чего энергия связи в молекуле N_2 порядка 170 килокалорий/моль. Связанный азот – это азот атмосферы. Все остальные валентности у азота со связями на порядок слабее, поэтому проблема связанного азота – проблема высвобождения азота из самой устойчивой молекулы N_2 . При чудовищных температурах и давлениях в атмосфере происходит реакция азота с кислородом. Азот, который присутствует в атмосфере, находится в метастабильном состоянии. Реакция образования диоксида азота из кислорода и азота атмосферы сильно сдвинута азота и кислорода. Рассмотрим реакцию:



$$\Delta G^0 = +800 \text{ кал/моль}$$

Т.е. если посчитать константу реакции – она окажется маленькой. В равновесии с атмосферой азотная кислота должна быть с концентрацией примерно 0.1 моль/кг.

Азот не находится в равновесии с кислородом и водой.

Поведение в магматическом процессе.

В магматическом процессе две главные формы азота – это азот N_2 и аммоний NH_4 . В условиях магматического процесса они находятся в равновесии. Если рассмотреть разную фугитивность кислорода, то на буфере железа – вюстит – самые восстановленные условия, когда присутствует самородное железо, то в этом случае окажутся стабильными нитриды железа, растворенные в металлическом железе. Т.е. в этом случае получаются еще и нитриды. Поэтому в мантии скорее всего главная форма нахождения азота – это нитриды, растворенные в металле.

Добавление азота сильно расширяет область жидкости в системе: железо – карбид железа – нитрид железа. Поэтому в присутствии азота жидкое железо может находиться при условиях мантии. Если происходит увеличение летучести кислорода на 2 – 3 порядка, то в этом случае происходит окисление аммония – азота до нулевых значений. Поле устойчивости металлической фазы резко сокращается и из нее выпадает алмаз. Т.к. происходит кристаллизация железной фазы. Это один из способов кристаллизации алмаза в мантии из металлического расплава, а он обязательно обогащен азотом и трехвалентный азот входя в структуру алмаза производит образование дефектов, которые хорошо видны. Азот окрашивает алмазы в желтый цвет. Т.е. этот путь кристаллизации приводит к образованию желтых алмазов.

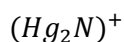
В мантийных условиях устойчив мусковит, содержащий аммоний. Главный минерал тот, который транспортирует азот в зоне субдукции. В осадках довольно много азота и часть азота при субдукции выделяется во флюидную фазу и уходит из слэба, но часть сохраняется. Аммоний относится к циклическим элементам, он из внешних оболочек земли рециклирует в мантию, из мантии снова поступает во внешние оболочки земли; вулканические газы содержат и аммиак, и азот. При температурах гидротермального процесса равновесие между аммиаком и свободным азотом N_2 уже отсутствует. В гидротермальном процессе расходятся пути азота и аммония.

В магматическом процессе аммоний замещает калий, и он ведет себя почти как калий, даже лучше накапливается в остаточных расплавах, а азот ведет себя как летучий компонент в этих системах.

Минералогия.

У азота около 78 минералов. Большая часть из них – это соли аммония. Например, нашатырь – NH_4Cl , чрезвычайно летучий минерал, обычный компонент вулканических возгонов. Самые красивые кристаллы нашатыря образуются при подземных пожарах пластов угля. Кроме этого, аммониевые квасцы (корки солей) – это типичные выцветы на термальных площадках, связанных с современным вулканизмом. Также существуют нитраты – селитра (натриевая, кальциевая). Нитраты – это продукт максимального окисления азота в условиях аридного климата, где исходным веществом для этих нитратов является органический азот или аммоний из термальных вод.

Существуют основание Миллона:



представляет собой ион и есть несколько таких минералов.

Биологическая роль. Применение.

Геохимия азота – чрезвычайно важная глава в агрономической культуре. Именно здесь возникло парадоксальное представление о свободном и связанном азоте. Свободным называется азот воздуха, который чрезвычайно сильно связан друг с другом. Связанными называются все другие формы, которые могут использоваться для жизни, для которой азот очень важен.

Азот необходим, т.к. мы состоим из аминокислот. Белки – это полимеры аминокислот, а аминогруппы – это азот. В жизни необходимо около 10% азота от углерода (соотношение 10:1 углерода к азоту). Азот на Земле (находящийся в атмосфере) не может быть напрямую использован жизнью для построения аминокислот. Это связано с большой прочностью молекулы.

Связывание азота (перевод азота из молекулы N_2 в другие формы) происходит как:

1) Разряды молний.

Дожди содержат нитраты, и при разрядах молний образуется монооксид азота, который постепенно окисляется до нитрата и в виде нитрата вымывается каплями воды.

2) Азотфиксация.

Существуют азотобактеры, некоторые грибы и водоросли, которые умеют перерабатывать воздушный азот и образовывать органический азот. Обратный процесс – это разложение органического вещества в результате части азота выделяются в виде азота свободного (в виде молекулы N_2). Процесс превращения нитратов в N_2 называется денитрификация и выполняется организмами.

Деятельность тех азотфиксирующих бактерий – тяжелая. Им нужны особые условия для жизни, поэтому в почве их не много. Например, высшие растения приспособились (клубеньковые растения типа клевера, гороха, люпина). Эти растения на корнях создают клубеньки, в которых создаются специальные условия для развития азотфиксирующих бактерий, поэтому они сами себя удобряют таким образом. Но это не единственный механизм: в лесных почвах происходит связывание азота, некоторые грибы и водоросли тоже умеют связывать азот, но это другой процесс.

В разные времена у человечества были особые стратегические ресурсы военного назначения, в том числе и селитра. Изготовление селитры было сложным и мучительным процессом, потому что производили его из навоза и прочих продуктов жизнедеятельности, которые содержат много азота, путём культивирования нитрифицирующих бактерий и обработкой золой и последующей многократной перекристаллизацией. Это был важный продукт, потому что от качества селитры зависело качество пороха. Затем нашли месторождение селитры в Чили. Вероятнее всего они образовались за счет полного окисления органического вещества в условиях аридного климата. Это органическое вещество было морского происхождения. В результате мы наблюдаем ассоциацию: не только азот в высшей степени окисления, но еще есть хлораты, иодаты высших степеней окисления. Кроме того, аридные условия необходимы:

- 1) в пустыне не растут растения и если бы накопление шло в местах, где растут растения, то они бы всё поглотили бы;
- 2) отсутствие почвенной миграции и вымывание нитратов в грунтовые воды;
- 3) для сильного окисления необходимо, чтобы были контрастные климатические условия, которые особенно хорошо реализуются на большой высоте (где большая инсоляция солнечного света, которая приводит к окислению соединений, а также скачки температур днем и ночью).

В Алжире есть выходы битуминозных сланцев, в их коре выветривания образуется селитра. Ее там не 100%, но до 10% в выветрелых сланцах. Уникальные условия приводят к образованию селитры. Нужно, чтобы когда-то эти условия были более благоприятны, чтобы накопилось органическое вещество.

В настоящее время проблема азота решается довольно просто. Существует так называемая туковая промышленность. Человечество разработало несколько технологий связывания азота, которые идут через аммиак. Оказалось, проще связывать азот с водородом при высоком давлении и относительно невысокой температуре. Такие заводы построены по всему миру, и они производят необходимый связанный азот. Внесение такого азота в почвы и вымывание его в реки приводит к тому, в реках резко увеличивается биопродуктивность за счет развития водорослей – начинается цветение водоемов. Это цветение водоемов – прямое следствие использования на полях соединений азота, главным образом аммиачной селитры.

В океане азот второй по значимости элемент, лимитирующий жизнь (первый – фосфор). В придонной воде азот практически полностью находится в составе живых организмов. Когда организмы погибают и тонут, то деструкторы выделяют часть азота и идет циклический процесс, когда в толще океана содержание растворенных нитратов выше, чем у поверхности, где их очень мало.

Для азота не характерны проблемы с залповыми выбросами в океане, в отличие от фосфора, который в зоне апвеллинга поступает в больших количествах. Но тем не менее в океане есть свой цикл азота и в ряде случаев он лимитирует развитие жизни.

Азот – биофильный элемент, входит в состав аминокислот, является удобрением. Первые удобрения – это органические вещества, содержащие большое количество азота.

Изотопия.

У азота 2 изотопа:

$$^{14}\text{N } 99,63\%$$

$$^{15}\text{N } 0,37\%$$

Фракционирование изотопов идет за счет кинетических эффектов. Если бы шло равновесное фракционирование изотопов азота, то тяжелым в максимальной степени были бы обогащены нитраты, а легкими – аммоний и аммиак. Азот мало взаимодействует равновесно. В основном эффекты связаны с деятельностью организмов. Стандартом является азот атмосферы, который консервативный элемент, его изотопный состав весьма постоянен везде. При азотфиксации азотфиксирующие микроорганизмы слабо сдвигают изотопный состав (примерно на 2-3‰). Окисление аммония до нитрата – происходит сдвиг и нитрат оказывается обогащен 15-м изотопом. Окисление нитрита в нитрат – около -15‰. Все эти процессы регулируются микроорганизмами. В результате видим распределение изотопного состава азота на Земле (рис.19.1).



Рис. 19.1. Распределение изотопного состава азота на Земле.

Вода океана, в которых все формы азота переходят за счет деятельности организмов оказываются в интервале «океан». Там идет непрерывный процесс превращения разных форм азота, поэтому, в основном, воды обогащены изотопом ^{14}N . Осадочные породы наследуют воды океана. В осадки входит получившееся органическое вещество. В алмазах азот от 0 до -10 – довольно большие изменения, которые коррелируют в ряде случаев с изменениями изотопного состава углерода. Это представляет собой процесс изотопного истощения.

Изотопы азота используются как источники органического вещества. Если рассмотреть органическое вещество (рис. 19.2).

Существует два типа фотосинтеза C3 и C4 – для высших растений два источника. Все водоросли в океане входят на диаграмме в область океанических растений. Цианобактерии входят в область синезеленых водорослей, которые резко отличаются по изотопному составу азота. По этим данным можно попробовать восстановить поведение азота в трофических цепях.

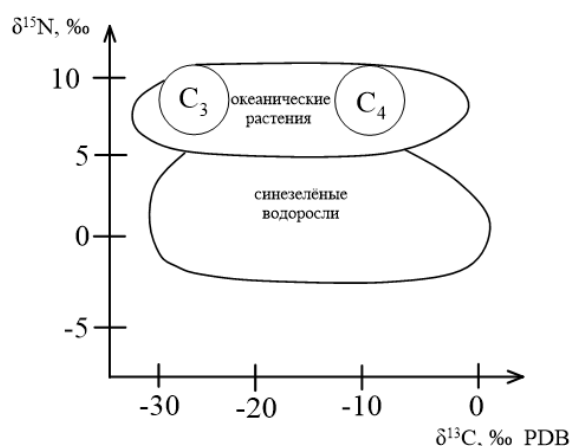


Рис. 19.2. Распределение изотопного состава азота как источника органического вещества.

В трофических цепях, как правило, поглощается биомасса. Рассмотрим изменение изотопного состава азота (от 0 до +15). Для Земных организмов изотопный сдвиг относительно небольшой. Азот в существенной степени связан с азотфиксирующими организмами.

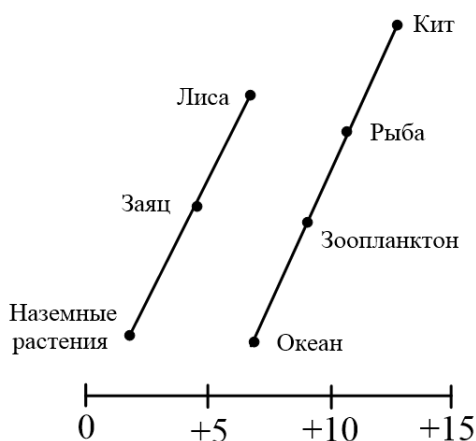


Рис. 19.3. Трофическая цепь

Существует возможность определения питания древнего человека. Азот, который он съел переходит во все органы, в том числе в зубы. По зубам и костям можно восстановить то, чем питались древние люди (реконструкция рациона).

Существовала загадка, у древних люди на севере пост ледниковья стали обнаруживаться в костях большие концентрации кадмия и ртути. Затем провели анализ рациона питания и оказалось, что у них в питании доминировали морепродукты. Во время ледникового периода огромные массы льда были сосредоточены на континенте. Поэтому океан отступил. В том числе северный шельф. Когда море наступило, началось активное оттаивание мерзлоты и из этих грунтов в морскую воду поступили ртуть и кадмий.

Биологическая роль

Азот необходим. Человек получает азот в составе пищи, но нитраты для человека очень вредны и токсичны. Какое-то время для ускорения созревания овощей использовали нитраты, но эти нитраты оказывают вредное действие.

Азот – биофильный элемент, но многие его соединения токсичные, например, цианид CN .

19.2. Геохимия кислорода

16-й изотоп кислорода – четный и двойной магический изотоп (8 нейтронов, 8 протонов). У кислорода в силу такой конфигурации максимум распространенности и в Солнечном веществе. На Земле кислород также самый распространенный.

Химические свойства.

Чтобы кислороду образовать электронную оболочку инертного газа нужно присоединить два электрона. Поэтому кислород – сильный окислитель, ион кислорода:



присоединяет два электрона. Если рассмотреть на то, как устроена Земля, то Земля сделана из больших ионов кислорода, между которыми есть катионы других элементов. Т.е. по объему Земная кора состоит в основном из кислорода. На поверхности кислород находится в координации 4, образуя тетраэдр. Тетраэдры, с одной стороны, хороши тем, что их нельзя уложить в плотнейшую упаковку. Поэтому силикаты, сделанные из кремнекислородных тетраэдров, поликонденсируются. Это богатство минералогии силикатов обеспечивается кремнием и кислородом. Но при высоких давлениях это становится неудобно: такие фазы имеют относительно маленькую плотность. В мантии кислород образует октаэдр вокруг других элементов. И главный минерал Земли $MgSiO_3$ со структурой перовскита – бриджманит.

Кислород – литофильный, биофильный элемент. Он находится в биофильных и атмофильных элементах. Литофильные элементы – это такие элементы, которые имеют сродство к кислороду больше, чем у железа. Если взять сумму всех литофильных элементов (без кислорода):

$$\sum \text{литоф без } Fe < O < \sum \text{литоф} + Fe$$

Поэтому кислород связывает все литофильные элементы, имеющие сродство к нему больше, чем к железу и некоторое количество железа. Избыток железа идет на сульфиды и образуется самородная металлическая фаза. В этом и смысл такой классификации (в распространенности).

Основные соединения.

У кислорода более 3000 минералов. Представлены почти все классы, кроме сульфидов. Основные соединения в природе кислорода:



гидросфера \quad атмосфера

Озон O_3 образуется в атмосфере земли за счет воздействия коротковолнового ультрафиолета. У Солнца есть хвост и есть очень неприятные для нас коротковолновые ультрафиолетовые области. Взаимодействие излучения с кислородом приводит к фотоэффекту и образованию озона. Максимальные концентрации озона находятся в атмосфере на высоте 20-25 км — это стратосфера, она не перемешивается с нижними частями атмосферы, там, в основном, горизонтальные движения. Концентрация озона очень мала. Но для того, чтобы оценить ее приводят концентрацию озона к нормальному слою (чистый газ) и получают слой в виде 2-3 мм.

Соответственно, кислород в атмосфере Земли — это продукт деятельности биосферы. Кислород — биофильный компонент. Все газы, кроме инертных, в нашей атмосфере, так или иначе продукты биосферы.

Great Oxidation Event.

Кислород образовался примерно 2,5 млрд. лет назад в ходе события Great Oxidation Event (граница между археем и протерозоем). Тогда довольно сильно поменялся характер осадочных процессов и других эффектов, и биосферы. Эта одна из самых тяжелых экологических катастроф на нашей планете. Преведняя биосфера вымерла. Она была анаэробная и кислород был для нее страшным ядом. А новая биосфера была вынуждена приспособиться к этому страшному окислителю и заключить ДНК в хромосомы, хромосомы в ядро, ядро в клетку и появились эукариоты. Это еще не все последствия. Появления кислорода привело к тому восстановленные газы, такие как метан, были окислены, а Солнце светило слабее, чем сейчас. Предсказывается, что 4 млрд лет назад Солнце было менее яркое. Соответственно, Земля замерзла. Наступил криогений. Великое гуронское оледенение — 2.4 – 2.1 млрд лет. По всей видимости, это оледенение отличалось тем, что океаны замерзли на много километров. Есть концепция того, что Земля являлась «снежком». Это тоже следствие появления кислорода в атмосфере. Все это привело к уменьшению биопродуктивности. Поэтому CO_2 и метан спокойно выделялись в атмосферу, и через некоторое время происходило потепление. Жизнь пыталась снова начать свою деятельность, а затем снова выделялся кислород. Так было до тех пор, пока криогений не завершился перед кембрием. Там были попытки создать довольно большую многоклеточную жизнь, связанную с тем, что по всей видимости после оттаивания льда поступало много питательных веществ: фосфор, азот. Так было не один раз на Земле. Так было 5 или 6 раз на протяжении всего протерозоя. Только в кембрии все примерно стабилизировалось.

С тех пор содержание кислорода в атмосфере примерно соответствует современному, но есть некоторые возможности вариации, потому что наши методы оценки несовершенны. Время пребывания кислорода в атмосфере довольно большое, поэтому эти вариации вряд ли были существенны. Кроме того, кислород в атмосферу выделился, а вторая половина процесса — это органическое вещество, захороненное в осадочных породах.

В магматическом процессе кислород — это показатель окислительно-восстановительно потенциала системы.

Фугитивность кислорода описывается через минеральные буферы.

Измерить фугитивность кислорода в расплаве можно. Это делается с помощью твердых электролитов (тех веществ, которые имеют ионную проводимость, которая эквивалентна проводимости в виде иона $2-$). К сожалению, активность иона кислорода в расплаве еще не научились мерить. Идея о кислотно-основном взаимодействии пока не нашла свое применение. Если кто-то придумает, как померить активность иона кислорода или каких-то его производных в силикатных расплавах, то это будет интересно.

Образование кислорода в атмосфере привело к тому, что элементы, которые находятся во внешних оболочках Земли, окислились. Железо в равновесии с атмосферой – 3-х валентный, марганец – 4-х валентный. Этих элементов относительно немного. Поэтому количество захороненного органического вещества не вполне равно содержанию кислорода в атмосфере: часть кислорода израсходовалась на окисление железа.

Изотопия.

У кислорода 3 изотопа:

$$^{16}\text{O} \ 99,757\%$$

$$^{17}\text{O} \ 0,038\%$$

$$^{18}\text{O} \ 0,205\%$$

^{17}O мало, его трудно мерить, поэтому в основном используются ^{16}O и ^{18}O изотопы кислорода. Здесь возможно два важнейших эффекта – это равновесное фракционирование изотопов кислорода.

Равновесное фракционирование изотопов кислорода – процесс, чрезвычайно распространенный на Земле. Если есть кварц и гидротермальный раствор (две любые фазы) и у нас есть коэффициент изотопного фракционирования, то получаем изотопный термометр. Главное доказать, что фазы находились в равновесии между собой.

1) Термометрия

Нужно две фазы (например, кварц – вода): Q - H_2O . Коэффициент изотопного фракционирования:

$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_Q}{Q_{\text{H}_2\text{O}}(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = f(T)$$

Соответственно, была проведена работа по калибровке этих термометров и получены коэффициенты фракционирования. Они связаны с δ :

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{обп}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

$$\Delta Q - \text{H}_2\text{O} = \delta^{18}\text{O}_Q - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \lg \alpha$$

На Земле кислород распределяется: в мантии изотопный состав кислорода 6,8‰. В океане вода обогащена немного легким изотопом относительно мантийного вещества и

твердых пород, потому что тяжелый изотоп стремится перейти в твердую фазу, а более легкий остаться в водном растворе. Это хорошо видно на примере осадков в океане. Осадочные породы - взвесь, которая привносится в океан испытывает изотопный обмен по кислороду. Осадки в океане имеют изотопный состав $+10 - +20 \text{ ‰}$. Т.е. они обогащены ^{18}O . А морская вода обогащается ^{16}O . Таким образом, осадки тоже оказываются более тяжелыми и захватывают ^{18}O .

Еще один важный момент фракционирования происходит при фотохимическом образовании озона O_3 – масс-независимое фракционирование MIF. Оказывается, что квантово-химические предпочтения приводит к тому, что озон при его образовании захватывает непропорционально много ^{17}O . ^{17}O – нечетный, у него некомпенсированный спин и он фотоактивен. Он сильнее связывается в озон.

Таким образом, в этом озоновом слое озон содержит ^{17}O . Озон – активный окислитель. Он гораздо активнее кислорода. Попавшая в стратосферу пыль очень быстро взаимодействует с озоном. Пыль – это один из разрушителей озона. Окисление пыли, в первую очередь железа. Рассматриваем пыль сильных вулканических извержений. Эта пыль вымывается из стратосферы и выпадает в виде глобальных выпадений на Земле, довольно равномерно по полушариям. В этой пыли можно увидеть аномалию ^{17}O . Высшие оксиды, которые образовались в стратосфере, содержат аномально много кислорода. Пыль хорошо фиксируется, потому что было немало мощных извержений, которые выбрасывают пыль в стратосферу. Они сильно влияют на климат, потому что, если выброс дошел только до тропосферы, то тропосфера быстро перемешивается и все выпадает. А если в стратосферу попало вещество, то оно распространяется по всему полушарию. Большие такие извержения приводят к тому, что образуются слои глобальных выпадений, которые содержат изотопную аномалию ^{17}O . Так было не всегда. Если рассмотреть архейские породы, то там нет аномалии кислорода. Там появляется другая аномалия – ^{33}S - там был другой масс-независимый эффект, связанный с окислением сероводорода в атмосфере. Это говорит о том, что кислорода не было, а атмосфера была восстановленная. Сейчас атмосфера с кислородом – и есть озон. Молекулы озона хорошо видны спектроскопически. Поэтому при поиске экзо-планет специально смотрят области спектра, где поглощается озон: вдруг найдется планета, где есть кислород. Но кислород сложнее увидеть, чем озон. Изотопное фракционирование кислорода между разными минералами широко используется для палеотермометрии. Здесь есть шкалы (два минерала необходимо – фосфат и карбонат кальция – довольно распространенный палеотермометр).

Озон образуется не только в стратосфере, но и в условиях мегаполиса. Когда работают электрические устройства, особенно те, которые переключают контакты, возникают электрические разряды. При этом выбрасывается озон. В нижних частях атмосферы он является довольно вредным газом, потому что он очень активный и сильно окисляет. Портит некоторые белки в нашей организме - происходит образование радикалов.

Лекция 20. Геохимия водорода

20.1. Геохимия водорода

Водород – главный элемент в космосе. Он образовался в самом начале образования нашей Вселенной в ходе того, что мы называем Большим взрывом. Там образовалось мало других элементов: немного гелия и лития. Фундаментальная загадка нашего мира заключается в барионной асимметрии – положительный заряд сосредоточился в барионе (протоне), а отрицательный в легком электроны – это загадка. Первое время отвечали на эту загадку так, что в нашей Вселенной есть много антивещества, где заряд распределен наоборот.

Сейчас существуют подходы объяснить это явление, в том числе через поиски бозона Хиггса: когда рождается масса – она должна объяснить эту барионную симметрию. Тем не менее, в нашей Вселенной в видимой части материи (существует еще невидимая гипотетическая темная материя) преобладает водород. Водород – это главное топливо звезд. Наше солнце занимается тем, что в результате циклического процесса с использованием более тяжелых элементов углерода, азота, кислорода – из четырех протонов синтезируется ядро гелия. Процесс происходит в ядре Солнца – туда добраться мы не можем. Даже квант света из ядра Солнца до поверхности доходит примерно за 10 тыс. лет, т.к. там не очень прозрачное вещество и он многократно переотражается.

Для изучения процессов, происходящих в недрах Солнца были придуманы нейтринные телескопы – основаны на попытках поймать нейтрино – частицы, которые слабо взаимодействуют с веществом, но тем не менее можно найти те эффекты, которые нейтрино вызывает в веществе, проходящее через него. Самое интересное «Черенковское свечение» – когда нейтрино тормозится, то оно излучает. Самый лучший нейтринный телескоп – тяжеловодный, был расположен в рудниках Садбери в Канаде. Там были зарегистрированы те самые нейтрино, которые сопровождают термоядерные процессы на Солнце.

Солнце чрезвычайно экономно расходует выданное топливо. В отличие от больших звезд, где все происходит гораздо быстрее и энергии выделяется больше, Солнце будет жить довольно долго. Оценка времени жизни Солнца около 10-12 млрд лет. Сейчас прошла примерно половина жизни Солнца. Дальше, когда топливо будет заканчиваться в недрах Солнца – его светимость будет падать. При этом оно будет набухать – радиус будет увеличиваться. И хотя оно и станет красным, температура существенно уменьшится. Набухание Солнца приведет к тому, что для Земли светимость возрастет, диск его увеличится. В какой-то момент Солнце поглотит орбиту Меркурия и, возможно, и Венеры тоже. Тогда Солнце станет красным карликом. Но это случится через 5 – 6 млрд. лет. Таким образом, на наш век топлива Солнца хватит.

Примерно $\frac{3}{4}$ Солнца – это водород, на втором месте гелий и немного примесей остальных элементов. В земной коре (со всеми оболочками) водорода всего 0,11%. Главный резервуар, во внешних оболочках Земли, воды и водорода – гидросфера. 97% водорода содержится в гидросфере. Поскольку водород очень легкий, то его концентрация в гидросфере 10,8% в воде, за вычетом солей. Столько же примерно его в живом веществе: 10,5%. В целом в биосфере, включая вещество не только живое, но и биокостное (гумус и т.д.) – среднее содержание водорода 4,5%. В углистых хондритах

примерно 2% водорода. Он содержится, главным образом, в органическом веществе и в водосодержащих минералах (серпентин). Говорят, что углистые хондриты в максимальной степени обогащены летучими компонентами.

Минералогия.

Водород весьма летучий компонент. Его особенность по количеству минеральных видов состоит в том, что водород стоит на втором месте после кислорода – у него более 200 минералов. Элемент входит в минералы в виде гидроксильных групп, которые образуют целый класс гидроксидов. Они входят во многие другие классы, образуя водосодержащие силикаты. В прочих солях это называется основные соли, когда входят гидроксидные группы, но это не единственный способ вхождения водорода в минералы. Существуют еще кислые соли (гидрокарбонат натрия NaHCO_3). В гидрокарбонате натрия водород – это часть угольной кислоты, т.е. это однозамещенный карбонат натрия. Кроме аммониев, и других азотистых оснований – водород входит в другие минералы как катион, хотя это редкое явление, когда водород – очень маленький ион, замещает какие-то другие, более крупные ионы.

Кроме этого, водород входит в виде кристаллогидратов – воды, входящей в кристаллическую решетку. Классический кристаллогидрат – это гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Множество минералов, которые водорастворимы, содержат в себе кристаллизационную воду и могут довольно легко ее терять, при переходе гипса в ангидрит, при этом выделяется вода.

Водород – летучий компонент. Эта летучесть усугубляется тем, что Земное тяготение не удерживает молекулу водорода H_2 . Таким образом, газообразный водород диссипирует в космос, т.е. Земля непрерывно теряет водород. Это происходило на протяжении всего времени. Поэтому изначально в представлениях о строении Земли предполагали, что весь водород, содержащийся в протопланетном облаке, был потерян Землей в ходе аккреции и лишь немного воды осталось внутри Земли. Однако, эти взгляды пересматриваются. Считается, что среднее содержание водорода в Земле, включая все ее оболочки, мантию и ядро – это 0,03%. При этом в мантии примерно 0,01% и 0,06% в ядре. Однако, ядро и мантия чрезвычайно большие резервуары. Если умножить такое содержание на массу этих пород, то можно увидеть, что главный резервуар водорода – это ядро, на втором месте мантия, а гидросфера – на третьем. Существует теория гидридного ядра земли (Николай Ларин). Эта гипотеза ранее была не одобряема. Но в настоящее время наблюдается факт того, что в ядре Земли водород обязан присутствовать в металлической фазе. Дело в том, что плотность железа в ядре при соответствующем давлении существенно ниже, чем экспериментально определенная плотность железа, определенная при тех же параметрах. Т.е. это не чистое железо, оно должно содержать в себе дополнительно легкие элементы. Уже рассматривались такие элементы, как сера, кремний, кислород, углерод. Водород при этих давлениях в металлической фазе не уменьшает ее плотность. Он входит между позициями металла и фактически не меняет плотность.

Существуют еще некоторые носители водорода в мантии. Это минералы вадслеит и рингвудит, которые могут содержать очень много воды. Их структура позволяет замещать кислород, особенно тот, который координирован не кремнием, а магнием

(замещать на ОН – группу). Таким образом получаем водосодержащий вадслеит. Это необходимо, потому что экспериментально было показано, что при переходе оливина в вадслеит (на глубине порядка 410-420 км), плотность возрастает так, что скорость сейсмических волн должна возрасти процентов на 15. А наблюдается скачок всего 3 – 5%. Это можно легко объяснить, если в вадслеите присутствует вода, причем 0,5% воды. В этом случае он становится более мягкий, и скорости сейсмических волн в нем распространяются немного медленнее. Считается, что основной резервуар воды – это переходная зона, где находятся вадслеит и рингвудит. При этом в вадслеите около 0,5% воды, в рингвудите примерно 0,1% воды.

Здесь возникает вопрос того, каким образом образуется вода на поверхности Земли. В срединно-океанических хребтах и базальтах нет воды в заметных количествах - они сухие. Главный летучий компонент там – это CO_2 .

Магматизм.

При магматизме на островных дугах, где плавление мантии происходит из-за добавления воды, которая дегидратирует из погружающейся океанической коры. Это не мантийная вода, а вода из внешних оболочек Земли, поэтому возникает очень большой вопрос о так называемой ювенильной воде. Ювенильная вода – это вода, которая первый раз оказывается во внешних оболочках Земли. Противоположная ей вода – это рециклирующая, т.е. та вода, которая циклически поступает в мантию и потом выделяется из нее. В поисках этого ювенильного компонента прошло около 50 лет в 20 веке, когда пытались найти, где же та самая вода, которая соответствует первичной воде, выделившейся из мантии. Чем дальше ее изучали, тем меньшее ее находили: везде была существенная доля рециклированной воды. По всей видимости, та вода, которая содержится в мантии – ее тоже нельзя отнести к ювенильной. Вероятнее всего, существенная ее часть тоже рециклированная (поступившая из внешних оболочек Земли).

Если рассмотреть содержание воды во внешних оболочках Земли (97% воды содержится в гидросфере), то можно заметить, что за всю историю Земли базальты (мантийные выплавки) не могли вынести на внешние оболочки столько воды. Не только вода отличается этим свойством. Есть еще элементы, которые присутствуют во внешних оболочках в большем количестве, чем в составе магматических пород (галогены, бор, CO_2). Такие компоненты называются избыточно летучими. Вода тоже относится к избыточно летучим компонентам и в океанах ее находится по меньшей мере в 100 раз больше, чем было вынесено в составе магматических пород.

Появление воды в океанах.

1) Ранняя дегазация мантии.

Атмосфера Земли вторична. Она не получилась в результате аккреции, а получилась в результате дегазации мантии. Вместе с этой ранней дегазацией образовались гидросфера, атмосфера и биосфера. Те летучие компоненты, которые были захвачены мантией, были захвачены еще и тогда, когда был «жив» ^{129}J . Он распался в ^{129}Xe и в настоящий момент в Земной атмосфере мы наблюдаем ксеноновую аномалию, потому что большая часть первичного ксенона потеряна. Существует еще ^{40}Ar , который

показывает, что дегазация более плавная и идет более непрерывно в течение геологического времени.

Существуют две оценки: либо катастрофическая дегазация, либо та дегазация, которая продолжается до сих пор. Вероятнее всего есть оба процесса: была и катастрофическая (ранняя) дегазация Земли, когда вся Земля представляла собой гидротермальную систему, период которой был до 3.9 млрд лет.

2) Гипотеза Late Venus.

Считается, что воду принесли на Землю кометы.

Кометы находятся в большом количестве на периферии солнечной системы, далеко за орбитами Нептуна и Плутона, за пределами пояса Койпера, где расположены ледяные тела. Трудно представить, насколько далеко это от Солнца. Там существует огромное количество ядер комет, т.е. ледяных тел. Время от времени гравитационные взаимодействия в Солнечной системе приводят к тому, что кометы сталкиваются с их орбит и отправляются к Солнцу. Они могут быть разогнаны до таких скоростей, что переходят на параболическую орбиту и покинут нашу Солнечную систему, а могут перейти на эллиптическую орбиту и станут периодическими кометами. Это все гравитационное взаимодействие. В ранней Солнечной системе, когда образовались планеты гиганты – они начали между собой гравитационно взаимодействовать и вошли в т.н. гравитационный резонанс. Образование этого гравитационного резонанса, а фактически это означает, что их орбиты и периода выровнялись с определенными числами Лагранжа, привело к тому, что гравитационные волны столкнули с внешних орбит огромное количество комет и отправили их к Солнцу. Идея этой гипотезы в том, что на рубеже 4.1 – 4.2. млрд лет на Землю упало много комет и принесли они с собой воду, другие летучие компоненты, а также прекурсоры для возникновения жизни, например, аминокислоты и прочие полезные вещества.

Такая гипотеза тоже имеет свое обоснование, которое является не геохимическим, а космохимическим. Здесь есть большая проблема: изотопный состав воды, которая приносит к нам кометы, чудовищно отличается от изотопного состава Земной воды. Поэтому нужно объяснить, как произошло перевешивание изотопных составов.

Преподаватель отдает предпочтение первой гипотезе. Первичная дегазация Земли – это процесс образования внешних оболочек Земли, процесс образования атмосферы, гидросферы и биосферы. В скором времени появятся прямые доказательства (с Марса). Потому что Земля продолжала жить спустя некоторое время после всех начальных процессов, а Марс через 0.5 млрд лет – засох. На нем все осталось в относительно нетронутом виде, и мы сможем изучить, как выглядела ранняя история Марса, а также Земли. У Марса была нормальная геология и тектоника, там существуют полосовые магнитные аномалии. Т.е. там были рифты (океаны), но не такие большие, как на Земле. Марс дегазирован меньше, чем Земля.

Главный резервуар водорода во внешних оболочках – это Мировой океан.

Водород H_2 – газ – присутствует в очень маленьких количествах, но за то он постоянный компонент атмосферы. Водород не консервативный компонент — это значит, что его концентрация зависит от того, где мы его измеряем. Существуют места, где выделяется больше водорода, и существуют места, где меньше.

Источники.

По гипотезе Ларина (глобальная дегазация водорода), водород берется из ядра. Водород, который мы видим в атмосфере имеет два источника:

1) Биогенный.

Многие организмы в ходе своего метаболизма выделяют водород. Водород очень легко может быть использован другими организмами, его легко окислить и съесть. Как правило, водород в экосистемах кто-нибудь обязательно поглощает. Для тех, кто его выделяет, водород является токсичным компонентом, а для тех, кто его поглощают, считают его метаболитом. Иногда существуют микробы, которые не могут по одиночке жить, потому что они выделяют водород и себя отравляют, т.е. необходимо, чтобы кто-нибудь за ними поглощал водород. Поэтому большая часть водорода – биогенная. Он образуется во всяких болотах и прочих местах, где массово происходит переработка продуктов фотосинтеза, т.е. органического вещества.

2) Серпентинизация.

Если к оливину прибавить воду, то получится серпентин, который не содержит железа, а оливин содержит, и иногда довольно много, т.к. это непрерывный ряд между форстеритом и фаялитом. Железо образует магнетит. Довольно часто наблюдается картина того, что по трещинам развивается серпентин, что часто сопровождается мелкими кристаллами магнетита. Получается, что железо меняет валентность, и из валентности 2 переходит в валентность 3. Окислителем является вода, которая при этом разлагается и образуется водород.

Основные процессы серпентинизации происходят в океанских поднятиях, там, где океаническая кора (нижняя часть, горизонты, содержащие много оливина) взаимодействует с водой, там начинается массовая серпентинизация и выделяется водород. Из CO_2 получается метан. Там зарегистрированы водородно-метановые струи.

Некоторые реакции окислительно – восстановительные с участием железа тоже дают водород.

20.2. Изотопы водорода

У водорода два стабильных изотопа, которые сильнее всего различаются по массе относительно прочих изотопов – это протий ^1H и дейтерий ^2D . Температура кипения водорода, сделанная из протия и дейтерия различается на 6 градусов. Довольно часто дейтерий рассматривают как отдельный элемент.

Преобладает легкий водород – он первичный – 99,9885, а дейтерия – 0,0115. Примерно получается, что в океане на 1 атом дейтерия приходится 600 атомов протия. Стандарт – это океаническая вода SMOW, относительно которого происходит измерение изотопного состава всех остальных объектов. Оказалось, что океаническая вода – объект, наиболее обогащенный дейтерием – наиболее тяжелым составом водорода на Земле.

В мантийных породах изотопный состав воды -80%. Он существенно легче. Рассмотрим изотопный состав водорода на Земле (рис. 20.1).

Если рассмотреть все метеорные воды, то можно увидеть огромные вариации. Которые зависят от широты местности: чем выше широта, тем сильнее фракционирован водород и тем оказывается он более легким. Т.е. все метеорные воды укладываются в полный интервал на диаграмме.

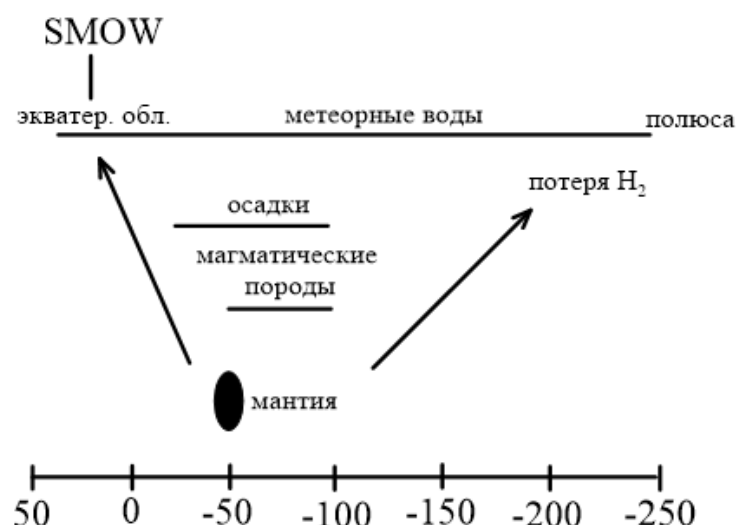


Рис. 20.1. Изотопный состав водорода на Земле

Это главный процесс фракционирования изотопов водорода на Земле. Осадочные породы занимают более узкое положение, но довольно большой диапазон, потому что взаимодействуют с океанической водой и там происходит изотопный обмен. У магматических пород еще более узкий диапазон.

Помимо метеорных вод, из первичной ювенильной воды образовалась вода океана, обогащенная тяжелым изотопом: легкий изотоп улетел, диссипировал в космос.

Большая часть водорода покинула Землю, и этот процесс продолжается. Т.к. водород чрезвычайно легкий элемент, то его фракционирование наиболее значительно. Главное фракционирование – фракционирование при испарении и конденсации (метеорные воды). Рассмотрим диаграмму (рис.20.2).

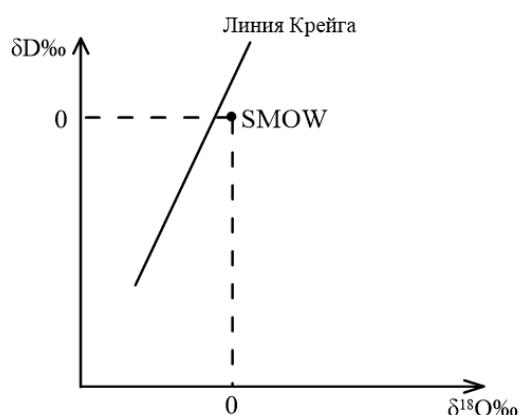


Рис. 20.2. Диаграмма фракционирования

Морская вода – продукт остаточной воды, которая обогатилась дейтерием при потере легкого водорода в ходе диссипации в космическое пространство. Испарение и конденсация приведет к тому, что все дожди, выпадающие на Земле, будут лежать на

линии Крейга (линия взаимного фракционирования воды, водорода и кислорода). У линии $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$. Фракционирование возникает как рэлеевское истощение.

В экваториальной области испаряется вода, образуется водяной пар, который отправляется в высокие широты, охлаждается и из облака образуется капля дождя (рис. 20.3). Фракционирование между водой и паром: пар будет более изотопно легкий, чем вода. Когда начинается конденсация, то капли будут более тяжелыми и в них будет больше $> \delta D$, чем в остаточном пару. Дождь льет, вымывая из атмосферы тяжелый изотоп водорода. Когда все приходит в холодную область, то плотность водяного пара чрезвычайно низкая, и из атмосферы уже падают не капли, а снежинки, там доходит до того, что в этом пару остается только легкий изотоп с небольшой примесью дейтерия. Там (например, в Антарктиде) изотопный состав может доходить до -450. Существует эффект, связанный с фазовым переходом и образованием льда.

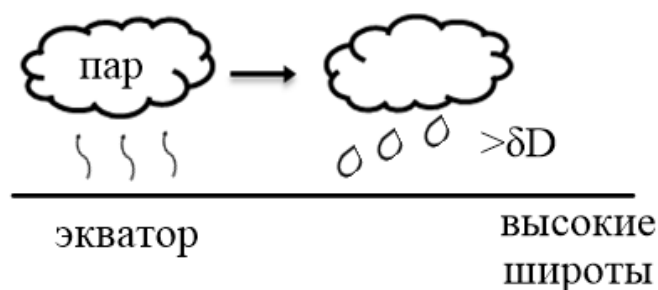


Рис. 20.3. Фракционирование между водой и паром.

Когда мы говорим о происхождении воды, то этот вопрос может решаться при помощи изотопов водорода и кислорода. Эти воды, которые лежат на линии Крейга (метеорные воды): их изотопный состав зависит от ширины местности. В результате вода, которая течет из-под крана по Москве отличается по изотопному составу от воды, которая течет из-под крана, например, на Кавказе. Поэтому легко можно определить фальсификаты минеральных вод. Если в московскую воду добавили соду, газировали и разлили по бутылкам и теперь продают под видом марки «Боржоми», то изотопный анализ покажет. Это одна из важных задач, которыми занимаются изотописты.

Область магматогенной воды (рис. 20.4) зависит от многих факторов и главным образом, от изотопного обмена и от смеси с другими компонентами. Рассмотрим гранитный массив. При высоких (магматических) температурах фракционирование водорода и кислорода практически не происходит. Поэтому изотопный состав в минералах магматических пород (биотите, кварце) будет похож на изотопный состав магматических пород. При понижении температуры это фракционирование возрастает. Та вода, которая находится в гранитном массиве будет отличаться от состава магматических пород. Вода меняет свой состав. Рассмотрим случай, когда в нашей системе присутствует примесь метеорных вод.

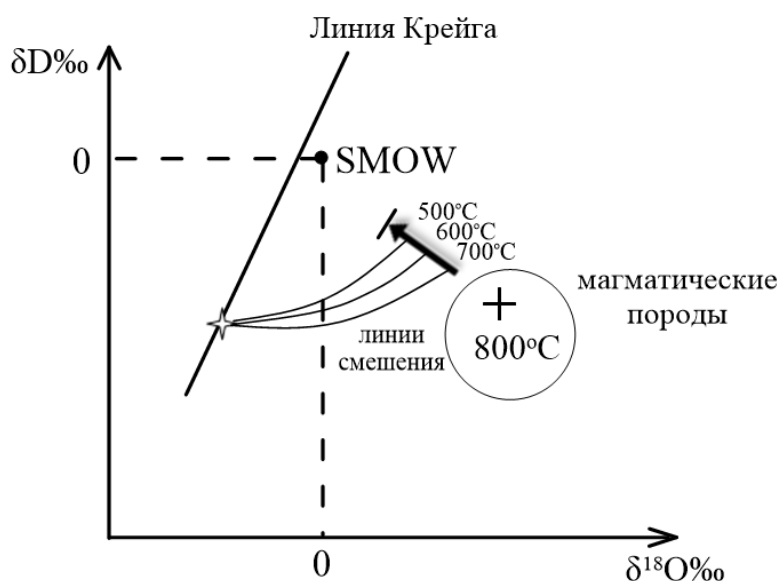


Рис. 20.4. Линии смешения между метеорной и магматогенной водой

★ — это широта местности, где образовался гранит. Линия смешения не будет прямой линией, а будет выглядеть как гипербола. Смешение с разными температурами будет давать гиперболические линии для каждой температуры. При изучении метасоматитов (грейзены, мусковит, кварц), связанных с гранитным массивом, можно заметить, что экспериментальные значения лежат на линиях между метеорной и магматогенной водой. Хотя есть и другие примеры, когда в образовании месторождений участвует преимущественно магматогенная вода. Это, например, медно-порфировые месторождения. В любом случае, вода, участвующая в образовании рудных месторождений, имеет много источников. Нет такого, что только один тип воды формирует месторождение. Все источники воды необходимо учитывать при образовании рудных месторождений.

Помимо фракционирования водорода и кислорода в этих системах, водород сильно фракционирует между водой и газами. Максимальное фракционирование наблюдается между водой и газообразным водородом. Это фракционирование достигает 1000 промилле и газообразный водород обеднен тяжелым изотопом относительно воды.

Рассмотрим зависимость разницы в изотопных составах между водой и водородом (рис. 20.5). На диаграмме α — коэффициент фракционирования, 0 — отсутствие фракционирования. При высоких температурах становится незначимым и стремится к 1. При низких температурах наблюдаем то, что эффективное фракционирование идет медленно. При некоторой температуре кинетика приводит к тому, что фракционирование тоже не идет.

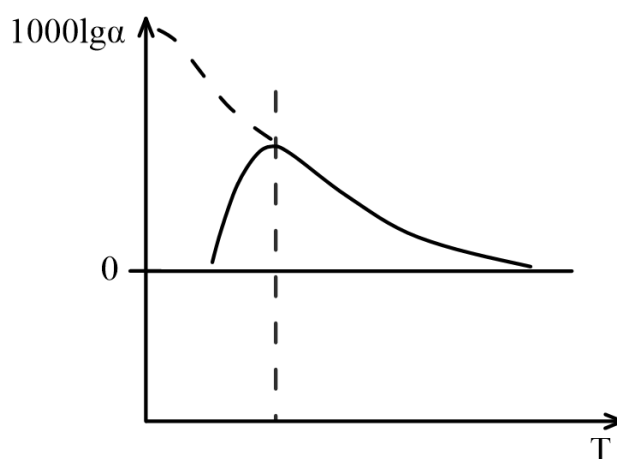


Рис. 20.5. Диаграмма зависимости изотопных составов

При температурах меньше 200 – 250 градусов изотопное равновесие прекращается, и в этом случае коэффициенты изотопного фракционирования не наблюдаются из-за того, что очень медленно устанавливается изотопное равновесие.

У водорода есть еще один изотоп – это сверхтяжелый водород – тритий ^3T . Тритий – космогенный, образуется в атмосфере в результате ядерных реакций, вызываемых галактическим излучением. У трития короткий период полураспада (около 6 лет).

Самое большое количество трития в атмосфере, на порядки превышающее фоновое значение, которое возникает за счет галактического излучения, получилось при атмосферных испытаниях термоядерного оружия. В результате испытания сверхмощной Царь – бомбы количество выброшенного в атмосферу трития было чудовищным. Большая часть его ушла в стратосферу, и потом выпадала равномерно по всему северному полушарию. В конечном итоге, тритий вымылся из атмосферы и оказался в Мировом океане.

У трития есть гамма – излучение, он легко проникает в организм. Доля дозы, приходящаяся на тритий сопоставима с ^{14}C .

Тритий и дейтерий связаны с атомной энергетикой. История вокруг тяжелой воды, которая производилась в Норвегии довольно случайным образом: было построено много ГЭС на реках, которые впадают во фьорды – получился большой избыток электрической энергии. Чтобы эту энергию утилизировать производились азотные удобрения. Для этого нужен был азот и водород. Водород получали из воды путем электролиза. В какой-то момент было обнаружено, что после электролиза остается остаток воды, которая кипит при более высокой температуре, чем нормальная вода. Эту тяжелую воду было решено продавать.

Существует норвежский документальный фильм «Битва за тяжелую воду».



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
Л Е К Ц И И У Ч Е Н Ы Х М Г У