
ГЕОХИМИЯ

доцент кафедры минералогии и петрографии
Ильдар Ягфарович ИЛАЛТДИНОВ

литература

- 1. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989.
- 2. Перельман А.И. Геохимия: Учебник. Изд. 3-е. – М. ЛЕНАНД. 2016.
- 3. Барабанов В.Ф. Геохимия. Л.: Недра, 1985.
- 4. Войткевич Г.В., Закруткин В.В. Основы геохимии. М. Высшая школа, 1976.

Тема 1. Введение в геохимию

- Термин «Геохимия» был предложен швейцарским химиком К. Ф. Шенбейном в 1838 г. для обозначения химических процессов в земной коре.
- В.И. Вернадский в первом десятилетии XX века использовал термин для обозначения созданной им науки «Геохимия», изучающей историю атомов Земли.
- В современном представлении **«Геохимия» - наука геологического цикла, которая изучает историю атомов Земли и других планет земной группы.**
- Геохимия как и многие науки XX столетия возникла на стыке химии и геологии.
- Предмет изучения геохимии – атомы химических элементов и образуемые ими геохимические поля.
- **Геохимическое поле – пространство земной коры, каждому элементарному объему которого может быть поставлено в соответствие определенное значение содержания химического элемента, являющегося функцией координат пространства.**

Объекты изучения геохимии

- Объектами изучения геохимии являются все геолого-географические системы различных уровней вещественно-структурной организации.

Минералы – природная система компонентами которой являются атомы химических элементов. $M=[A,B,C\dots]$

Горные породы – естественная ассоциация минералов, составными частями которых являются атомы химических элементов.

Геологические формации горных пород – естественные сообщества горных пород, связанных общностью условий образования, минералов, химических элементов.

Задачи геохимии

- Изучение истории атомов химических элементов и их распределения в пространстве и времени.
 - Определение среднего состава земной коры (проблема кларков).
 - Изучение всеобщего рассеяния химических элементов.
 - Исследование неминеральной формы нахождения элементов в литосфере.
 - Изучение распространенности элементов в геосферах Земли и планет земной группы.
 - Изучение миграции элементов в природных и техногенных системах.
-

История становления геохимии

Рождение геохимии стало возможным в результате интеграции фундаментальных открытий естественных наук.

- Разработка Г.Р. Кирхгофом и Р. В. Бунзеном спектрального анализа в 1859 г. (появилась возможность определения в горных породах следов химических элементов).
- Открытие в 1869 г. Д.И. Менделеевым периодического закона химических элементов.
- Вычисление в 1889 г. Ф.У. Кларком среднего содержания 10 химических элементов в горных породах.
- Открытие в 1896 г. А.Беккерелем радиоактивности химических элементов.
- Разработка в 1903 г. Э.Резерфордом и Ф.Содди учения о радиоактивности.
- Учение В.И. Вернадского 1909 г. о всеобщем рассеянии химических элементов. «Все элементы есть везде».

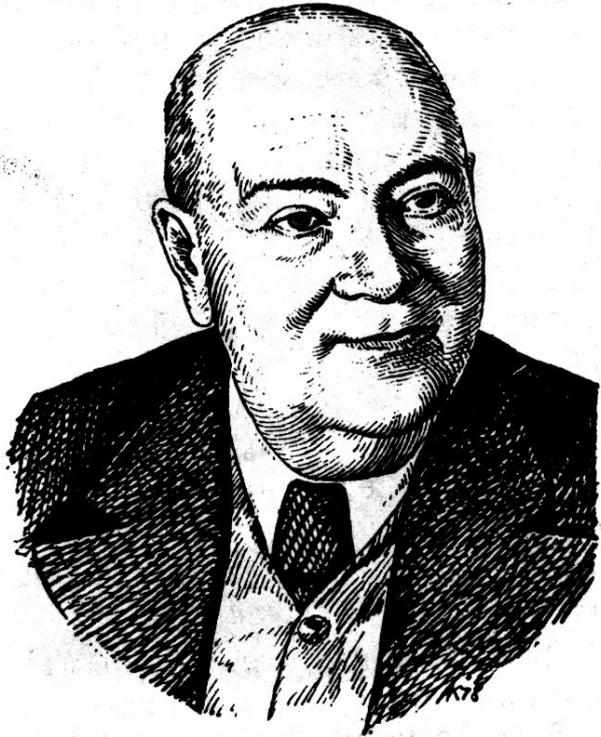
Годы рождения геохимии 1908-1911, место рождения – кафедра минералогии МГУ, которой руководил В.И. Вернадский.



В. И. Вернадский. (1863—1945)

Минералогию В.И. Вернадский трактовал как химию соединений земной коры и поэтому большое значение придавал точному химическому анализу минералов. Широко использовал спектральный анализ для определения ничтожных количеств элементов в минералах и горных породах. Таким образом геохимия выросла из минералогии. Становлению геохимии способствовали открытия 19 века и начала 20 века, оформившие представление об атоме, как о вполне реальной и сложной системе. В трудах Вернадского на смену гениальным догадкам древности, отдельным геохимическим построениям ученых 18-19 вв. пришло четкое определение предмета науки, круга изучаемых ею проблем.

Первый курс геохимии прочитал в 1912 г. ученик В.И. Вернадского, вместе с ним строивший здание геохимии, А.Е. Ферсман.



А. Е. Ферсман (1883—1945)

Геохимические исследования А.Е. Ферсмана на Кольском полуострове в 20-х годах привели к выдающимся теоретическим результатам и открытию крупнейших месторождений апатитов и другого сырья. Ученый внес вклад в развитие ионной концепции, в частности установил функцию, связывающую между собой валентность и радиус иона, вычислил ЭК большинства ионов.

А.Е. Ферсман основатель и директор Геохимического института АН СССР в Ленинграде (1930), автор четырёхтомника «Геохимия» (1933-1939 г.).

В 80-е годы XIX в. определением среднего состава земной коры систематически стал заниматься Ф.У. Кларк – руководитель химической лаборатории американского геологического комитета в Вашингтоне.



Ф. У. Кларк (1847—1931)

Кларк трактовал геохимию как совокупность сведений о химическом составе земной коры, развивая в этом отношении взгляды ученых XIX в.

«Кларк не ставил резко и определенно задачу геохимии как задачу изучения истории атомов планеты; это течение геохимии возникло позже и вне его мысли в трудах В.И. Вернадского» (А.П. Перельман).

Признанным основоположником геохимии наряду с В.И. Вернадским, А.Е. Ферсманом, Ф.У. Кларком является В.М. Гольдшмидт.



В. М. Гольдшмидт (1887—1947)

В.М. Гольдшмидт был основоположником ионной концепции. Гольдшмидт в 1926 г. вычислил размеры ионных радиусов, сформулировал первый закон кристаллохимии и правила изоморфизма, заложил основы геохимии минералов.

Достижения науки XX века, способствовавшие дальнейшему развитию «Геохимии»

- Открытие законов квантовой механики, объяснивших строение атомов, природу химической связи, структуру периодической системы элементов, свойства элементарных частиц, составляющих атомы.
- Разработка и внедрение новых методов исследования земного вещества, прежде всего на молекулярном уровне (рентгеноструктурный, рентгеноспектральный, спектрофотометрический и другие методы).
- Повышение чувствительности старых аналитических методов (микрохимический, колориметрический, спектральный) и внедрение в практику новых (люминесцентный, пламенно-фотометрический, полярографический, атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный, микрозондовый).

Современная геохимия включает в себя ряд самостоятельных наук, в связи с чем её следует рассматривать как систему наук, как часть более крупной системы – геологической науки.

Процессы интеграции науки:

- Биогеохимия
- Гидрогеохимия
- Геохимия ландшафта
- Гидрохимия
- Экологическая геохимия
- Органическая геохимия
- Инженерная геохимия
- Геохимия нефти и газа
- Палеобиогеохимия
- Геохимия океана

Процессы дифференциации науки:

- Геохимия изотопов
- Геохимия водорода
- Геохимия серы
- Геохимия минералов
- Геохимия рудных месторождений и др.

Причина – разнообразие предметов и объектов изучения геохимии.

Фундаментальное и прикладное значение геохимии

Фундаментальное значение – это знания, которые составляют основу науки и способны обслуживать ряд научных направлений не только в своей, но и в смежных науках.

- Миграция
- Кларк
- Геохимический барьер

Прикладное значение – это решение практических задач и вопросов.

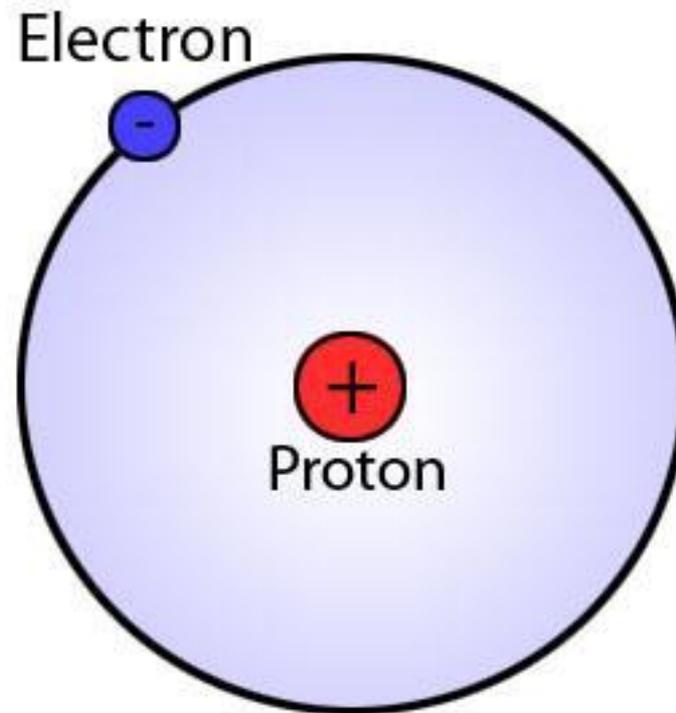
- Геохимические методы поисков МПИ
- Комплексная оценка минерального сырья
- Борьба с загрязнениями
- Выделение биогеохимических провинций (здравоохранение)
- Сельское хозяйство

Строение и свойства атомов химических

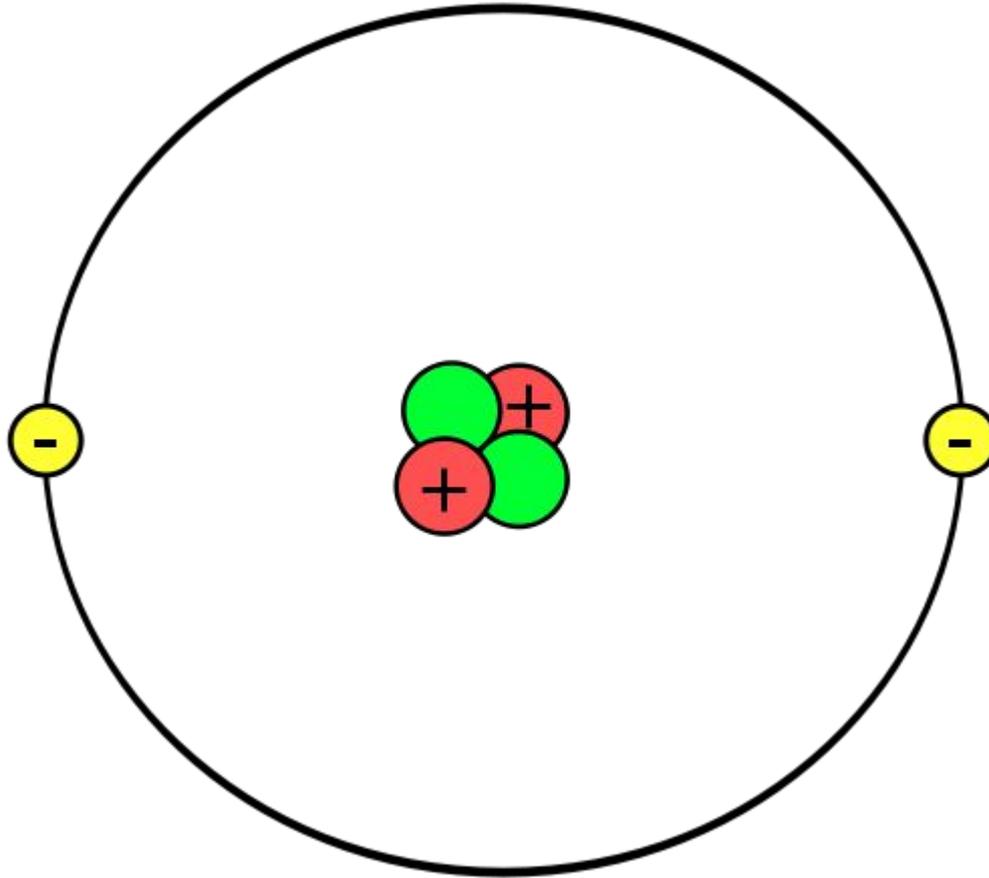
элементов. Распространенность атомов в природе

- **Атом** – это физическая система компонентами которой являются ядро и электронное облако.
- **Химический элемент** – это вид атомов с определенным зарядом ядра. Заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе и отражает общее число протонов в ядре.
- **Массовое число** – число равное общему числу протонов и нейтронов в ядре атома.
- Каждый атом химического элемента имеет изотопы, которые представляют собой разновидности химического элемента, имеющие одинаковые порядковые номера, но различные массовые числа. Например, изотопы ${}_{92}\text{U}^{238}$, ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{234}$. В результате радиоактивного распада уран теряет нейтроны, что приводит к уменьшению массового числа.

Hydrogen atom



Helium (${}^4\text{He}$) atom



-
- Количественную распространенность химических элементов в земной коре впервые установил Ф.У. Кларк. Его первая сводка 1889 г. содержала сведения о распространенности 10 элементов, последняя 1924 г. - 50 (совместно с Г. Вашингтоном).
 - В 1923 г. А.Е. Ферсман, отдавая должное Ф.У. Кларку предложил термином *«кларк» обозначать среднее содержание химического элемента в земной коре, какой-либо ее части, в планетах и других космических объектах.* «Геохимия овладела новой константой мира», - отмечал А.Е. Ферсман в 1944 г.
 - Подтвердилось гениальное положение В.И. Вернадского о рассеянном состоянии элементов. Для I, Hf, Sc, Rb, In, Cs, Ra и других редких элементов оно является основным, т. к. они не образуют или почти не образуют собственных минералов; для большинства элементов – преобладающим, и только для O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg главной формой нахождения являются собственные минералы.
-

-
- Кларки самых распространенных магматических кислых пород установлены достаточно точно, много данных о кларках базальтов и других основных пород, осадочных пород.
 - Сложнее вопрос о среднем составе земной коры, так как неизвестно соотношение между различными группами горных пород, особенно под океанами. А.П. Виноградов при вычислении кларков исходил из того, что земная кора на $2/3$ состоит из кислых пород и на $1/3$ - из основных. А.А. Беус установил кларки, исходя из соотношения мощностей гранитного и базальтового слоев 1:2.
-



Строение и состав Земли

Слой	Толщина, км	Состав
Кора	6-40	Твердые силикатные породы
Мантия	2800	В основном, твердые силикатные породы
Внешнее ядро	2300	Расплавленные никель и железо
Ядро (радиус)	1200	Твердые железо и никель

Composition of the crust

	Continental	Oceanic
SiO₂	60.2	48.6
Al₂O₃	15.2	16.5
CaO	5.5	12.3
MgO	3.1	6.8
FeO	3.8	6.2
Na₂O	3	2.6
K₂O	2.8	0.4
Fe₂O₃	2.5	2.3
H₂O	1.4	1.1
CO₂	1.2	1.4
TiO₂	0.7	1.4
P₂O₅	0.2	0.3
Total	99.6	99.9

- Между кларками различных ученых существует незначительное различие, но в целом отмечается следующее соотношение между содержанием элементов в земной коре: О - 47-48%, Si- 29,5%, Al-8,05%, Fe-4,65%, Ca-2,96%, Na-2,50%, K-2,50%, Mg-1,87%, Ti-0,45%. В сумме это более 99%, т. е. практически вся земная кора. На остальные элементы приходится менее 1%.
- Единицы измерения кларка – массовые %, реже применяют атомные и объемные%. Для редких элементов обычно принимается выражение – одна часть на миллион (ppm), $10^{-4}\%$, 10^{-6} г/г.

Распространенность главных элементов в земной коре по В.М. Гольдшмидту

Элемент	Распространенность, %			Радиус иона 10^{-8} см
	по массе	по объему	атомная	
O	46,60	91,97	62,55	1,32
Si	27,72	0,80	21,22	0,39
Al	8,13	0,77	6,47	0,57
Fe	5,00	0,68	1,92	0,82
Mg	2,09	0,56	1,84	0,78
Ca	3,63	1,48	1,94	1,06
Na	2,83	1,60	2,64	0,98
K	2,59	2,14	1,42	1,33

Среднее содержание химических элементов в слоях Земли

Элемент	Земная кора	Нижняя мантия слой D	Ядро	Земля в целом
O	47	35	-	27,27
Si	29,5	18	-	12,23
Al	8,05	1,3	-	1,02
Fe	4,65	25	80,78	41,67
Ca	2,95	1,40	-	1,06
Na	2,50	0,7	-	-
K	2,50	0,7	-	0,74
Mg	1,87	14	-	10,68
Ti	0,45	-	-	-
S	-	2,0	-	-
Ni	-	1,35	8,59	3,14
Cr	-	0,25	-	-
Mn	-	0,20	-	-
Co	-	-	0,63	-

Кроме **кларков** пользуются и другими способами выражения результатов анализов, показывающих содержание химического элемента в объекте исследования. Например, **кларк концентрации**, **кларк рассеяния**.

- **Кларк концентрации (КК)** – отношение содержания элемента в данной системе к его кларку в земной коре (В. И. Вернадский, 1937). Представление результатов в виде *КК* имеет преимущество, так как огромные различия в кларках определяют невозможность изображения распределения различных элементов на одном графике. Использование *КК* дает значительно более контрастные данные.
- **Кларк рассеяния (КР)** – отношение кларка элемента в литосфере к его содержанию в данной системе. *КР* используют для повышения контрастности распределения, если *КК* элемента меньше 1.

- Таким образом, кларки большинства элементов не превышают 0,01 – 0,0001%. Такие элементы именуются редкими. Если они обладают слабой способностью к концентрации, то именуются редкими рассеянными.
- Причина столь неравномерного распространения элементов в земной коре изучалась В.М. Гольдшмидтом, А.Е.Ферсманом, Г.Оддо, В. Гаркинсом.
- «Распространённость атомов химических элементов, их абсолютное количество зависит от строения атомного ядра, а распределение в геологических объектах зависит от строения электронного облака» - В. М. Гольдшмидт.
- «В земной коре преобладают лёгкие атомы, занимающие начальные клетки периодической системы, ядра которых содержат небольшое число протонов и нейтронов» - А.Е. Ферсман.
- «В природе распространены атомы с четными порядковыми номерами и атомными массами» - Г.Оддо, В. Гаркинс.
- *В земной коре преобладают атомы химических элементов, имеющие ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов, являющиеся наиболее устойчивыми.*

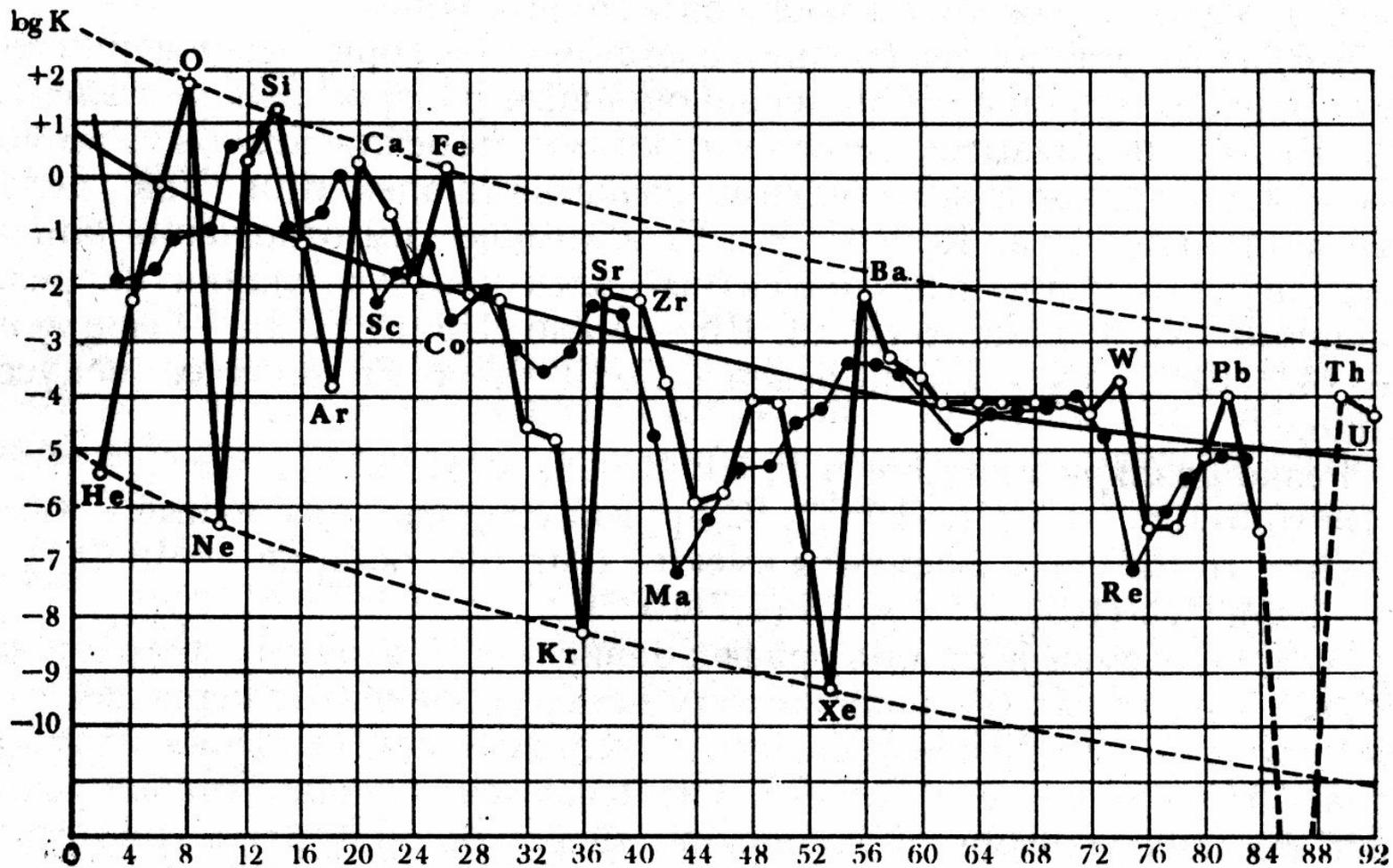


Рис. 6. Логарифмы атомных кларков элементов (по А. Е. Ферсману)

Геохимические классификации элементов

- Родственные по периодической системе элементы ведут себя в земной коре далеко неодинаково, например Fe и Ni, K и Na, Cl и I, Cr и Mo. Это связано с тем, что для геохимии основное значение имеют такие свойства элементов, которые с общехимических позиций второстепенны и не учитываются в химической классификации. Это способствовало созданию геохимических классификаций элементов.

Классификация В.И. Вернадского – учтены самые важные моменты в истории элементов в земной коре.

- 1. Благородные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe
- 2. Благородные металлы: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au
- 3. Циклические элементы: H, Be, B, C, N, O, F, Na, K, Mg и др. Всего 44 элемента.
- 4. Рассеянные элементы: Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta
- 5. Сильно радиоактивные элементы: Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U
- 6. Элементы редких земель: La, Ce, Pr и др. Всего 15 элементов.

Классификация В.М. Гольдшмидта – учтено строение атомов.

- Сидерофильные – 11 элементов 8-18 электронная оболочка (Fe, Co, Ni, платиноиды и др.).
- Халькофильные – 19 элементов 18 электронная оболочка (Cu, Zn, Pb, Ag, Hg, Sb, As и др.)
- Литофильные – 54 элемента 8 электронная оболочка (Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др.).
- Атмофильные – благородные газы с 8 электронной оболочкой.

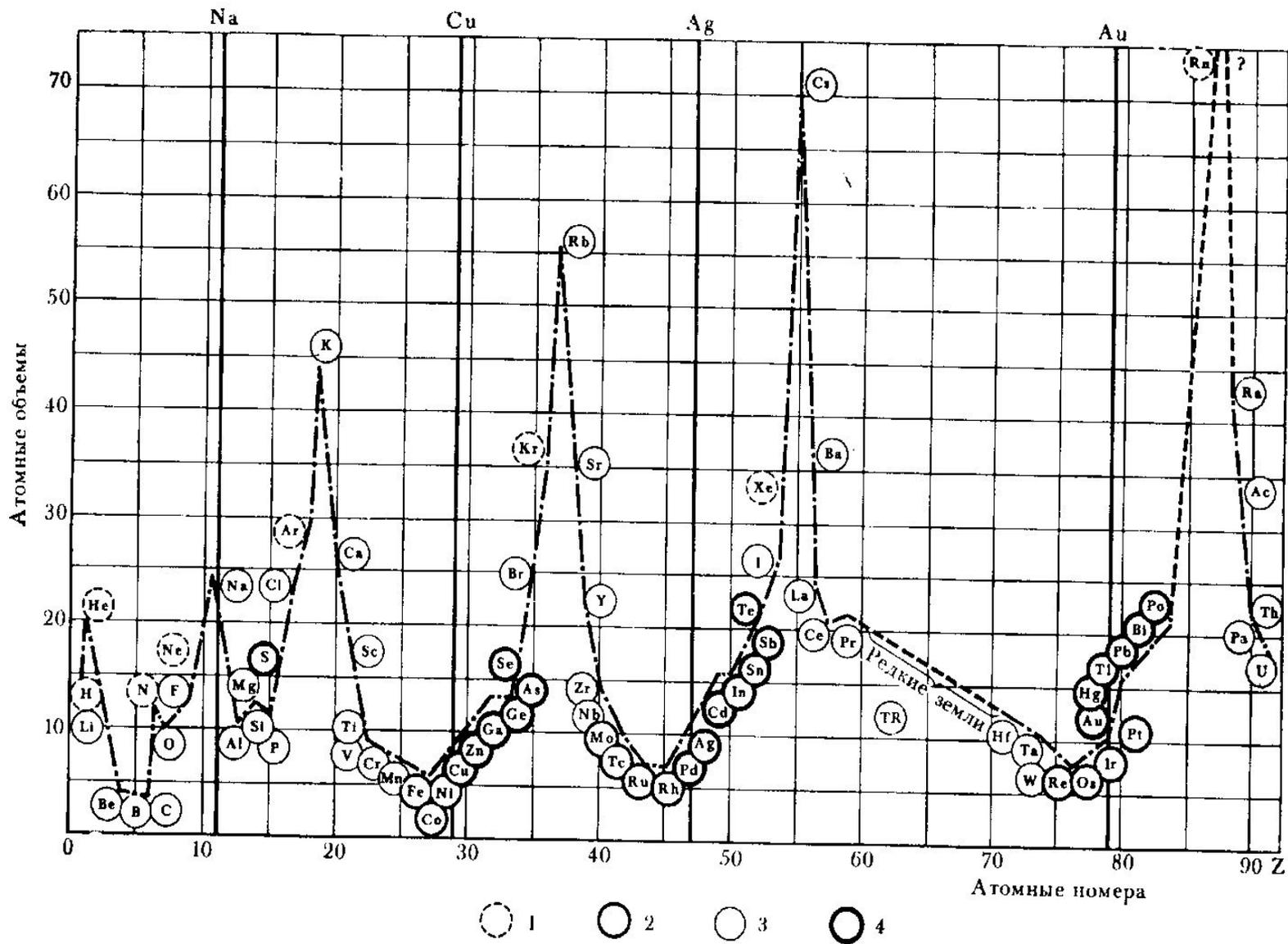


Рис. 7. Кривая атомных объемов:

1 — атмосферные элементы, 2 — сидерофильные, 3 — литофильные, 4 — халькофильные

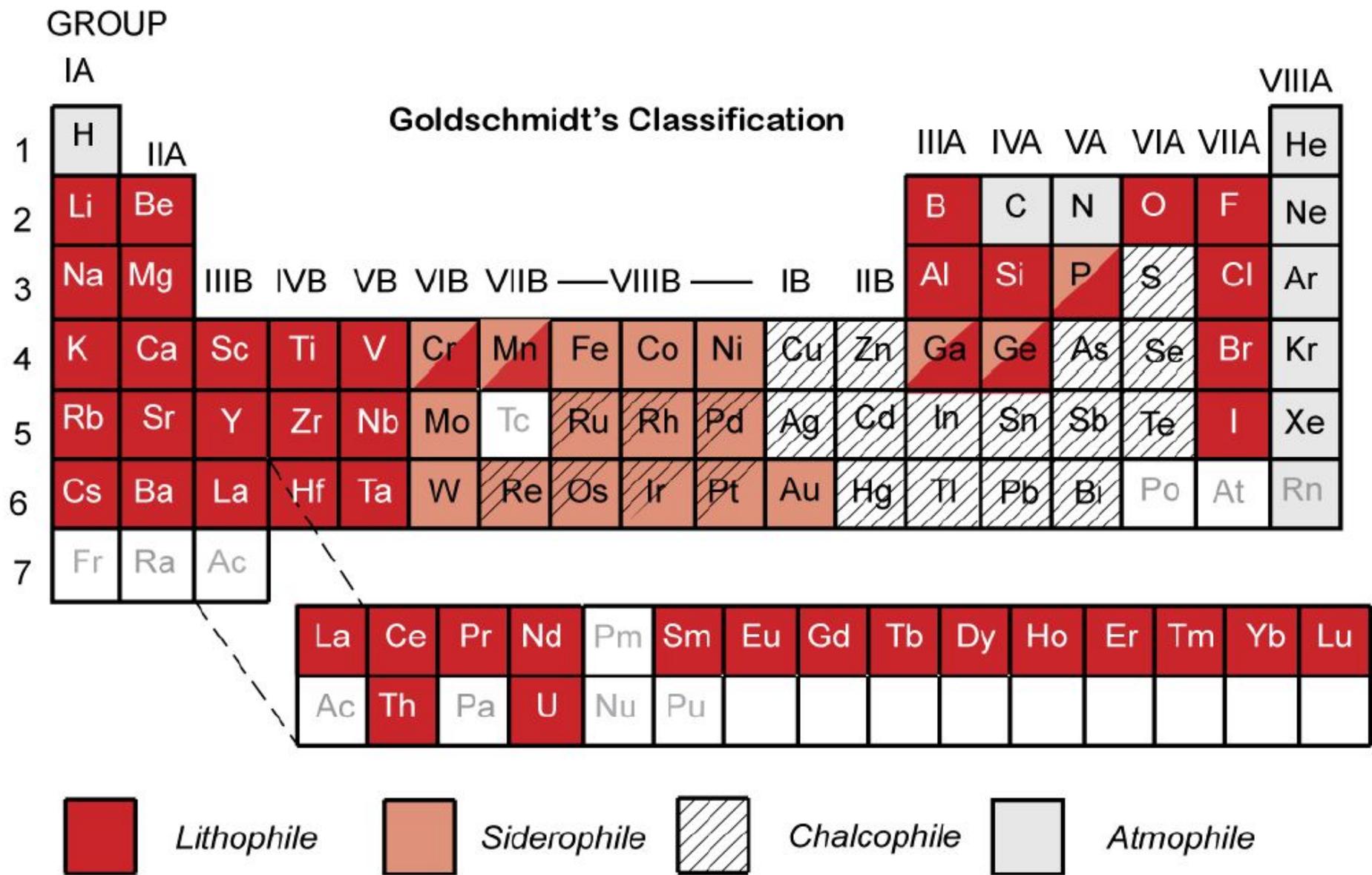


Figure 7.02. Goldschmidt's classification of the elements.

Химическая классификация элементов Д.И. Менделеева

- Классификация построена по матричному принципу. Строкам матрицы соответствуют периоды, а столбцам матрицы группы периодической системы химических элементов.
- Периодам соответствуют квантовые слои K, L, M, N, O, P, Q, характеризующиеся главными квантовыми числами – 1, 2, 3 и т. д.
- Группы объединяют элементы с близкими химическими свойствами, что связано со строением наружных квантовых слоев.
- Гениальность Д. И. Менделеева:
 - систематизировал известные в то время химические элементы, используя только данные по атомным массам элементов.
 - предсказал новые элементы – Ga, Se, Ge.

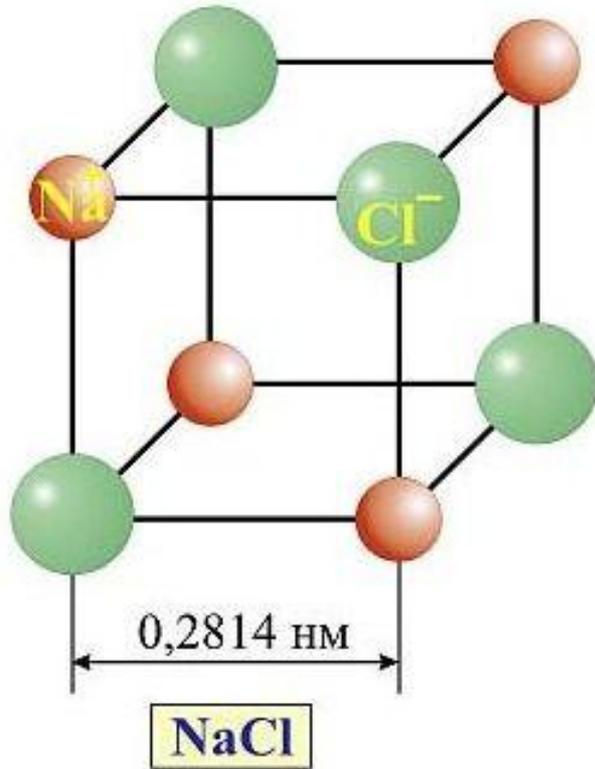
Значение классификации Д.И. Менделеева для геохимии

- Систематика процессов водной миграции.
- Концентрация химических элементов на геохимических барьерах.
- Геохимическая классификация элементов.
- Используется при анализе величин радиусов атомов, ионов и других свойств элементов.
- Характеристика технологических свойств элементов, геохимических особенностей отдельных процессов, систем, регионов и т.д.

Формы нахождения атомов химических элементов в геологических системах. Миграция атомов химических элементов

- **Форма нахождения** - фундаментальное понятие геохимии введено в науку В.И. Вернадским. В масштабах Вселенной вещество находится в трех главных формах бытия.
- **Первая форма - концентрированные атомы**, образующие звезды различных типов, газовые туманности, планеты, кометы, метеориты и космические твердые частицы вещества.
- **Вторая форма - рассеянные атомы и молекулы**, образующие межзвездный и межгалактический газ, состоящий из свободных атомов, ионов, молекул, электронов. Количество его в нашей Галактике значительно меньше, чем вещество, которое сосредоточено в звездах и газовых туманностях. Межзвездный газ находится на различных стадиях разреженности.
- **Третья форма - интенсивно мигрирующие**, летящие с огромной скоростью атомные ядра и элементарные частицы, составляющие космические лучи.

определяется формой его нахождения в земной коре.



Например, кристалл минерала имеет кристаллическую решетку, в которую входят атомы, ионы или молекулы химических элементов. Пока химический элемент находится в кристаллической решетке, геохимик имеет дело с минералом как единым целым и индивидуальные свойства элемента, внутренние факторы миграции, часто не проявляются.

Входя в состав минералов, элемент теряет свои индивидуальные свойства. Поэтому низкая миграционная способность часто зависит не от химических свойств элемента, а от свойств минерала, например от податливости кристаллической решетки.

Поведение химических элементов в различных термодинамических условиях земной коры существенно зависит от формы их нахождения, а она определяется состоянием атома данного элемента в природных растворах, включениях, кристаллической решетке минералов.

Формы нахождения представляют собой системы равновесия энергетического состояния атомов в геологических системах, зависящие от энергетических параметров этих систем.

• **Водные растворы**

• **Газовые растворы**

• **Кристаллы минералов**

• **Живое вещество** – множество организмов различных уровней организации, населяющих биосферу.

• **Магма**

• **Плазма** – сильноионизированный газ.

В каждой из форм атом химического элемента может находиться в виде *элементарных форм нахождения*: элементарных частиц (протон, нейтрон, электрон), свободного атома, ионов (простых Ca^{2+} и сложных SO_4^{2-}), молекул - H_2O .

- **Миграция** – перемещение атомов в пространстве.
- **Интенсивность миграции** – показатель, определяющий это явление.

$$I = \frac{m}{tC_k}$$

где m — масса мигрирующего элемента, t — промежуток времени существования миграции, C_k — кларковое, или местное фоновое содержание интересующего элемента в рассматриваемой геохимической системе.

- **Среда миграции** – это геохимическое пространство различного фазового состояния. Среда может быть жидкой, газообразной и твердой.
- Причина миграции – это изменение параметров среды миграции.
- А.Е. Ферсман разделил факторы (параметры) миграции на внутренние и внешние.
- **Внутренние факторы** – это свойства химических элементов, определяемые строением атомов, их способность давать летучие или растворимые соединения, осаждаться из растворов и расплавов и т. д.
- **Внешние факторы** – это параметры обстановки миграции: температура, давление, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия и т.д.
- Изменение параметров среды миграции приводит к концентрации или рассеянию атомов.

Природные и техногенные ореолы рассеяния

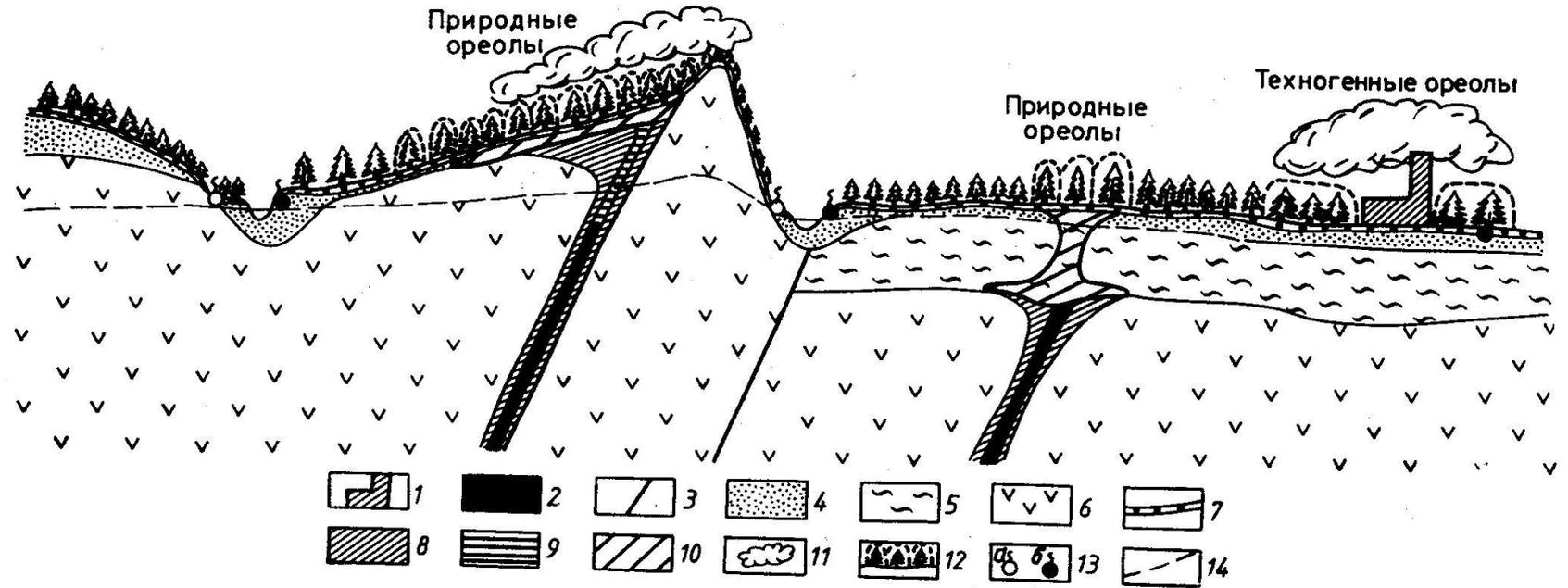


Рис. 1. Природные и техногенные ореолы рассеяния:

1 — локальный источник техногенного загрязнения, 2 — рудное тело, 3 — разлом, 4 — пески, супеси, суглинки, 5 — глины, 6 — рудовмещающие формации, 7 — почва, 8 — ореол в коренных породах (первичный, вторичный), 9 — зона окисления, 10 — вторичный литохимический ореол в рыхлых отложениях и почвах; 11 — атмосферический ореол, 12 — биогеохимический ореол, 13 — источник (а — с фоновым содержанием, б — с аномальным содержанием индикаторных элементов — гидрогеохимический ореол), 14 — уровень грунтовых вод

Виды миграции

- **Механическая миграция** обусловлена работой рек, течений ветра, ледников, вулканов, тектонических сил и других факторов, детально изучаемых в других науках о Земле. Среда миграции – жидкая и газообразная. Атомы химических элементов перемещаются в составе обломков горных пород, минералов, растительных и животных организмов.
- **Физико-химическая миграция** обусловлена изменением внешних параметров среды миграции. Среда миграции – жидкая, газообразная, кристаллы минералов. Атомы мигрируют в форме ионов или молекулярных растворов.
- **Биогенная миграция** обусловлена деятельностью живого вещества. Атомы мигрируют в живых организмах.
- **Техногенная миграция** обусловлена социальной деятельностью общества. Отличительная особенность данного вида миграции от других видов огромное ускорение процессов миграции.

Классификация геохимических барьеров

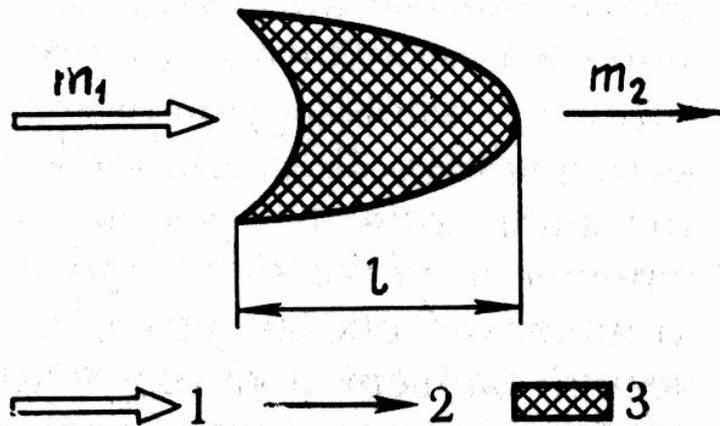


Рис. 18. Параметры геохимического барьера:

1 — направление миграции химических элементов до барьера, *2* — после барьера, *3* — область концентрации элементов на барьере (рудные тела, аномалии и др.), *m₁* — геохимические характеристики среды до барьера, *m₂* — после барьера, *l* — длина барьера

- **Геохимический барьер** — участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация.
- Термин «**геохимический барьер**» предложен в 1961 г. А.И. Перельманом.

Таксономические единицы классификации геохимических барьеров

Критерий выделения таксона	по А.И. Перельману, В.А. Алексеенко	по А.М. Кропачеву
Генезис	Тип	Тип
Вид миграции	Класс	Группа
Внешний фактор	Подкласс	Класс
Разновидность внешнего фактора	-	Подкласс

- Выделяются три основных типа барьеров – *природные, техногенные, техногенно-природные.*
- *Природные барьеры* делятся на группы: *механическую, физико-химическую, биогеохимическую, комплексную.*
- *Техногенные барьеры* также делятся на группы: *механическую, физико-химическую, биогеохимическую, социальную, комплексную.*
- На геохимических барьерах образуются рудные тела месторождений, понятие о барьерах является одной из методологических основ изучения геохимических аномалий и, следовательно для разработки методики геохимических поисков месторождений полезных ископаемых.

Другие классификации барьеров

- *По размерам выделяются:*
 1. **Макрогеохимические барьеры** - зоны с резким уменьшением интенсивности миграции химических элементов на расстоянии в тысячи метров.
 2. **Мезогеохимические барьеры** протяженностью от первых метров до тысячи метров.
 3. **Микрогеохимические барьеры** могут колебаться от долей миллиметра до первых метров.
-

-
- В зависимости от ориентации в пространстве миграционных потоков:
 1. **Латеральные барьеры** формируются при движении вод в субгоризонтальном направлении.
 2. **Радиальные (вертикальные) барьеры** при миграции растворов (снизу вверх или сверху вниз) в зонах разломов, корах выветривания.
 - По способу массопереноса различают **диффузионные и инфильтрационные барьеры**.
-

Двусторонние барьеры, которые формируются при движении различных элементов к барьеру с разных сторон.

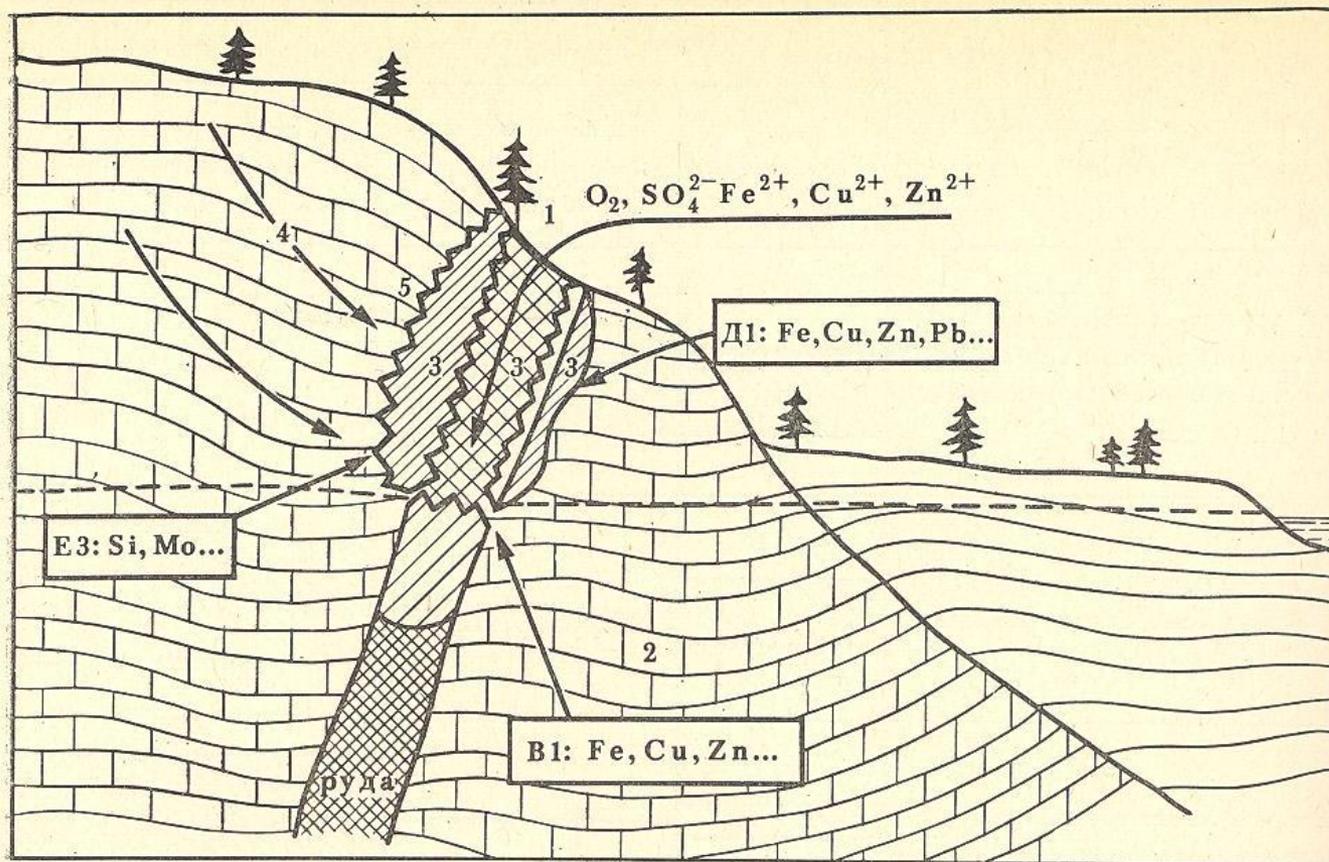


Рис. 76. Концентрации элементов типа В 1, Д 1 и Е 3 в зоне окисления сульфидных руд:

1 — сернокислые растворы, 2 — известняки, 3 — щелочной барьер, Д, 4 — слабощелочные воды, 5 — кислый барьер Е

Механическая группа барьеров проявляется на участках резкого уменьшения интенсивности механической миграции. К ним приурочены различные продукты механической дифференциации осадков.

- В группе по ведущему внешнему фактору миграции выделяются следующие классы барьеров:
- **Гидродинамический** – проявляется в руслах рек, на берегах озер, морей и океанов, где происходит резкое снижение скорости течения. В результате обломки горных пород и минералов из миграционного потока осаждаются на дно, где образуют концентрацию обломочных горных пород, россыпи золота, платиноидов, алмаза и др.
- **Аэродинамический** – проявляется при снижении скорости воздушного потока. В результате в субаридных и аридных районах возникают золотые аккумуляции песков, лесса, кальцитизация верхних горизонтов, золотые россыпи золота, алмазов.
- **Фильтрационный** – возникает по глинистым отложениям через которые фильтруются ионные растворы, а механические частицы раствора задерживаются.

Плотиковый – проявляется при наличии плотных пород на пути вертикальной миграции обломочных частиц. В результате образуются повышенные концентрации тяжелых минералов (аллювиальные россыпи золота, платиноидов, касситерита и др.).

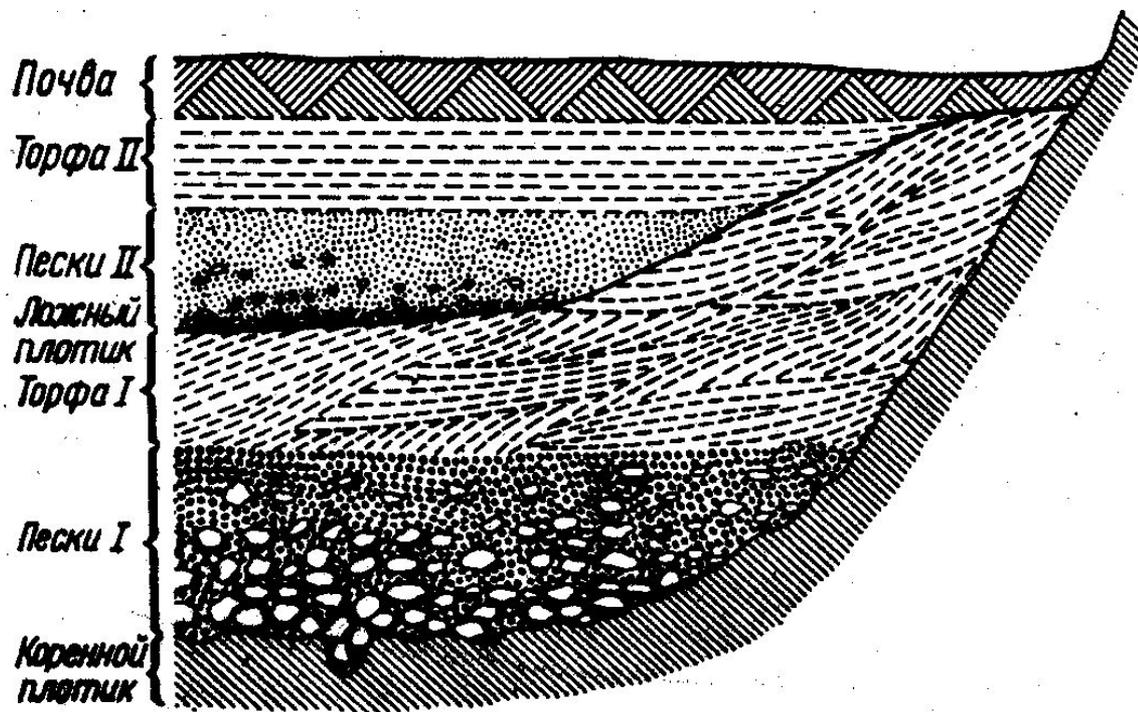


Рис. 90. Схема строения аллювиальной россыпи в поперечном разрезе

Физико-химическая группа барьеров возникает в местах резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции. Геохимические барьеры возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других условий.

- **Барический** – проявляется на участках резкого падения давления. Барьер формируется в местах резкого понижения давления CO_2 в подземных водах, на нем осаждаются кальцит и другие карбонаты:
- $$\underbrace{\text{Ca}^{2+}}_{\text{раствор}} + \underbrace{2\text{HCO}_3^-}_{\text{раствор}} = \underbrace{\text{CaCO}_3}_{\text{твердый}} + \text{H}_2\text{O} + \underbrace{\text{CO}_2}_{\text{газ}}$$
- Так образуются кальцитовые гидротермальные жилы, травертины в местах выхода на поверхность углекислых источников, кальцитовые горизонты в почвах и осадочных породах.
- Причина понижения давления CO_2 - тектонические подвижки, раскрытие полостей на глубине, разгрузка вод на поверхности и т.д.

Температурный - проявляется на участках резкого повышения или падения температуры.

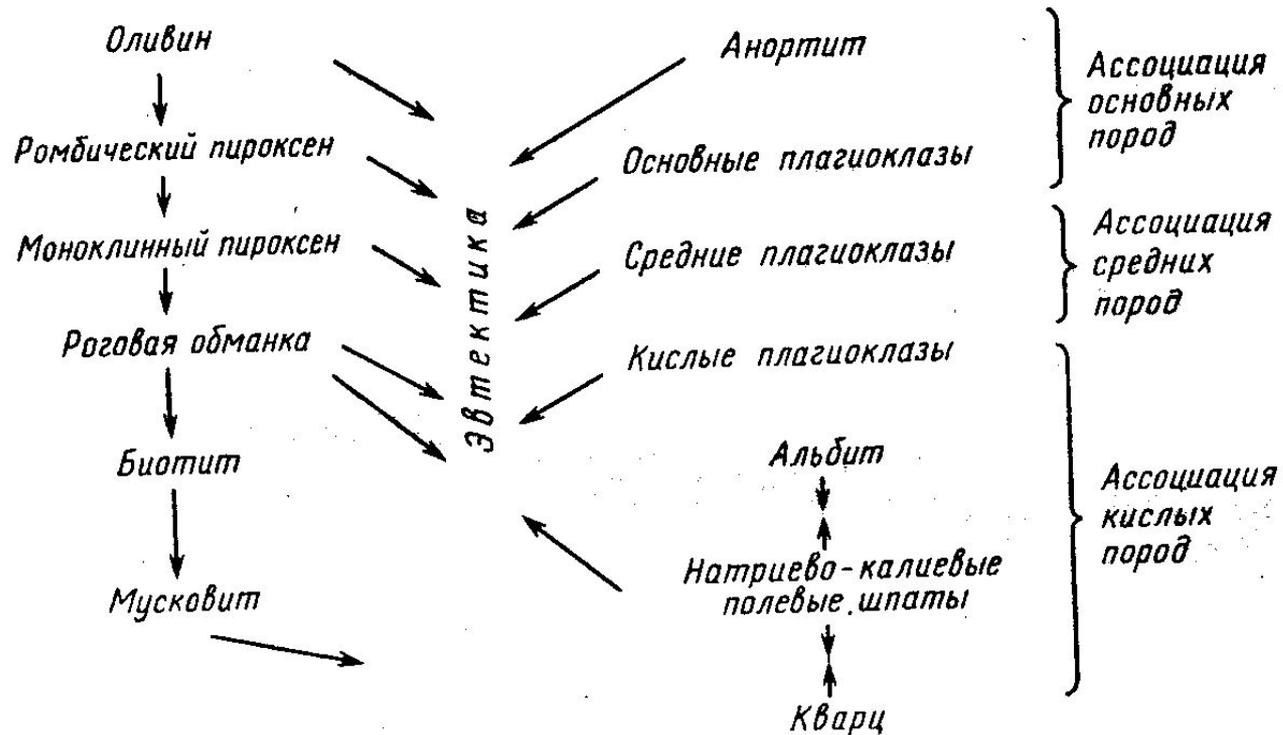


Рис. 6. Реакционные ряды Н. Боуэна с дополнениями А. Н. Заварицкого (1950)

Термобарический – проявляется на участках одновременного резкого падения температуры и давления. Результат деятельности барьера образование различных минералов и горных пород.

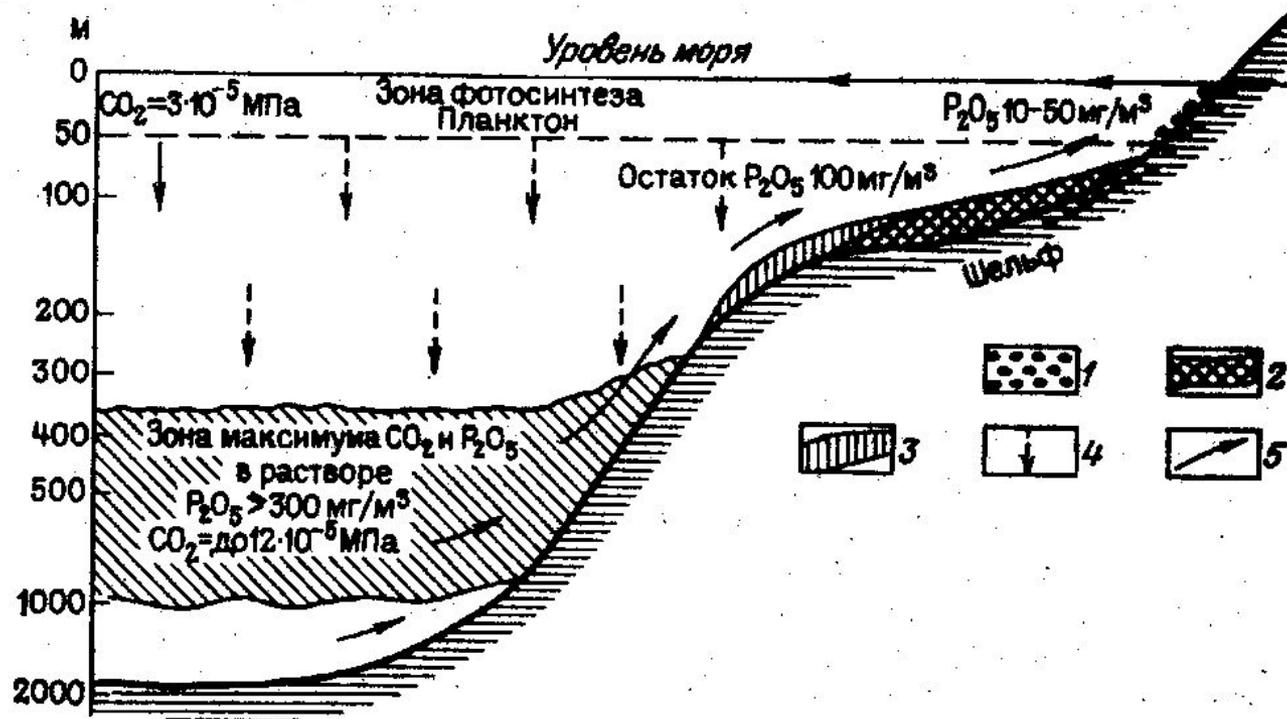


Рис. 103. Схема фосфоритообразования — осаждения фосфатов из морской воды в зоне шельфа в условиях восходящих холодных глубинных течений.
По А. Казакову:

1—3 — фации: 1 — береговых галечников и песков, 2 — фосфоритная, 3 — известковых осадков; 4 — падение остатков планктона; 5 — направление течений

Кислый – проявляется на участках среды миграции, где происходит смена нейтральной или щелочной среды на кислую. Обусловлен понижением pH . Имеет значение для концентрации анионогенных элементов (Si, Ge, Mo). Роль барьера в образовании руд и аномалий меньше, чем щелочного.

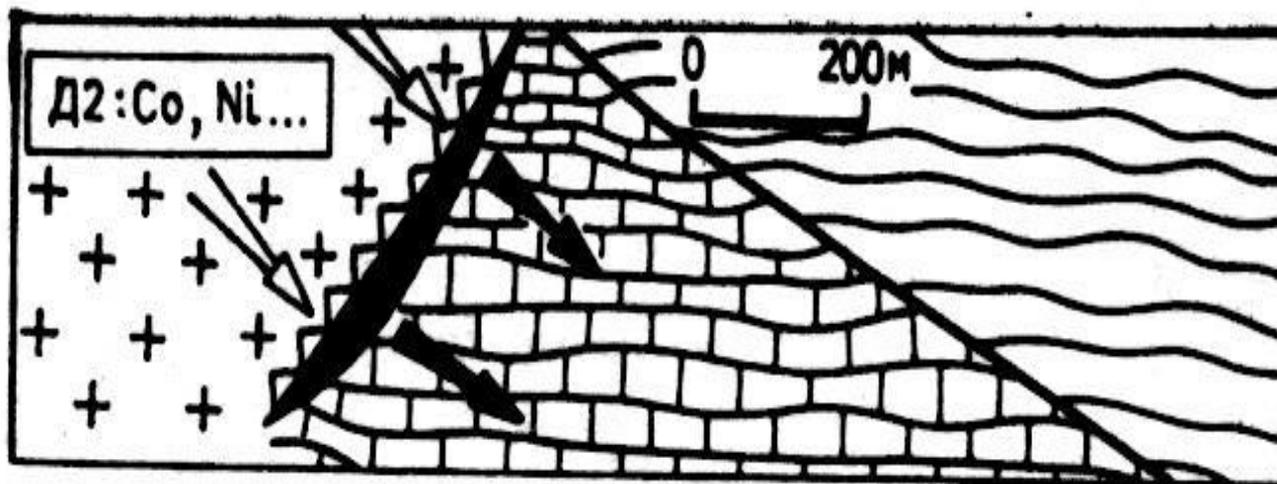
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	0	
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B										6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg	13 Al										14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

1	2	3	4
---	---	---	---

Рис. 26. Катионогенные и анионогенные элементы в земной коре:
 1 — элементы, образующие только катионы, 2 — элементы, образующие только анионы,
 3 — амфотерные элементы — катионогенные и анионогенные (в том числе элементы, образующие комплексные анионы), 4 — элементы, у которых ионная форма отсутствует или не характерна

Щелочной – проявляется на участках среды миграции, где нейтральная и кислая среда сменяется щелочной. Обусловлен повышением pH .

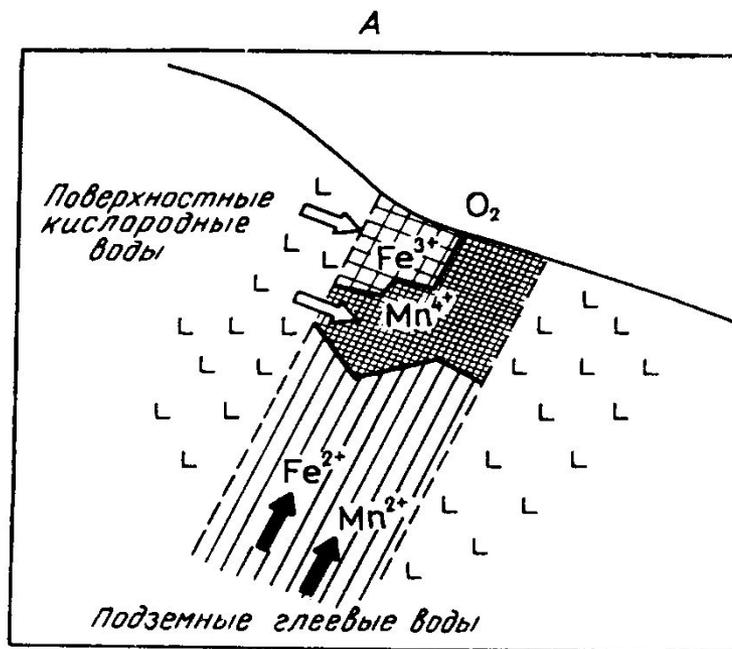
- Имеет большое значение для концентрации катионогенных элементов. Образуются минералы – гидроксиды, карбонаты, фосфаты, ванадаты и др.



Щелочной барьер на контакте силикатных и карбонатных пород

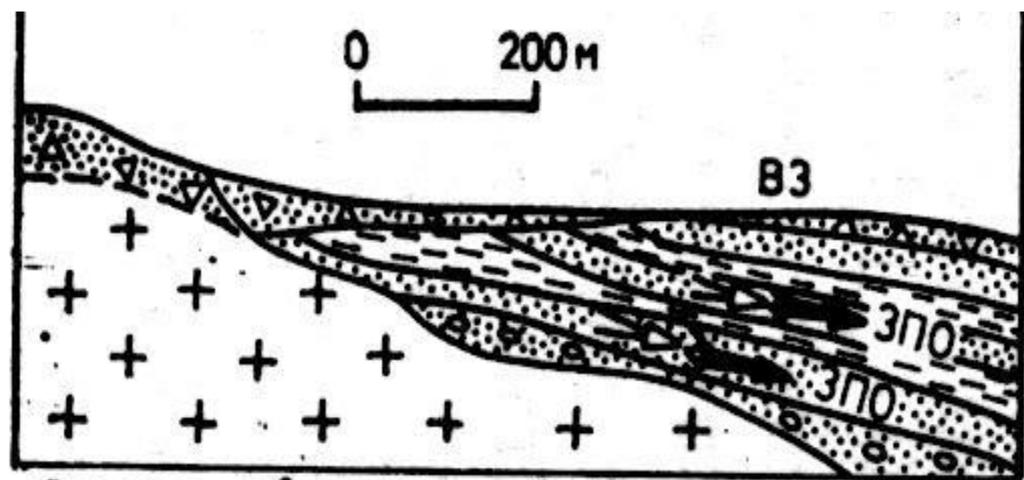
Окислительный – проявляется на участках миграции, где происходит резкая смена восстановительных условий на окислительные. Обусловлен повышением Eh .

- Сильные окислители: кислород, перекись водорода, сера в форме сульфат иона и др. На земной поверхности особенно характерна концентрация Fe, Mn, Co, S, Se.



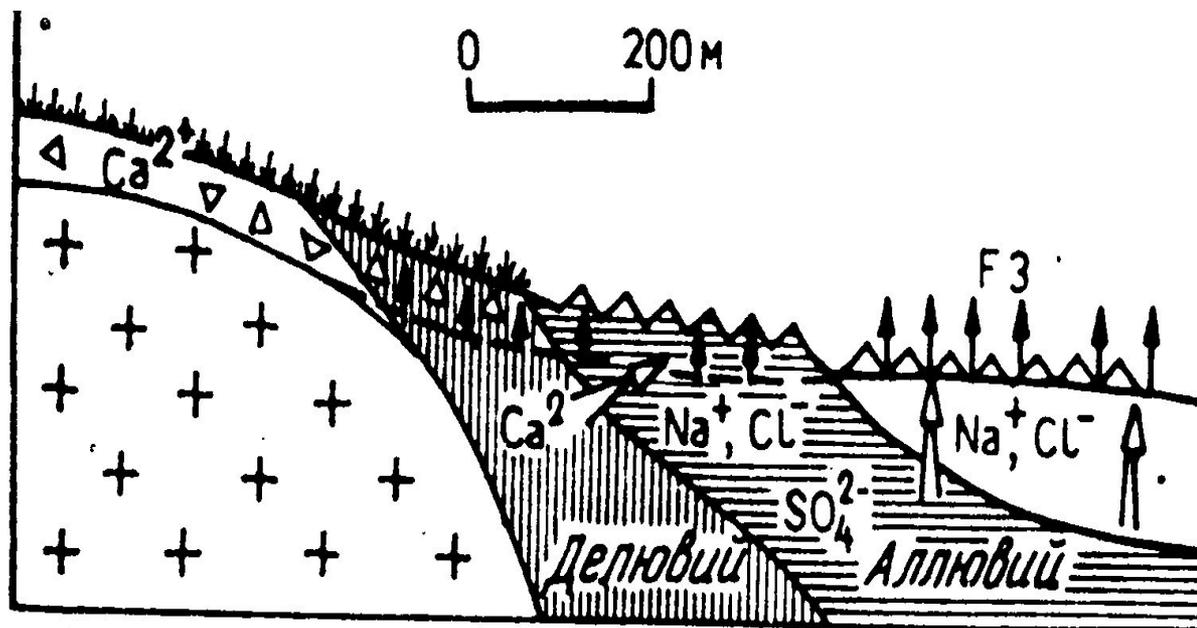
Восстановительный – проявляется на участках миграции при резком увеличении восстановленности среды. Обусловлен понижением Eh . В зависимости от состава восстановителей барьер делится на два подкласса:

1. **Глеевый (бессероводородная обстановка)** обусловлен присутствием растворимых органических соединений, метана, водорода, Fe^{2+} . Характерно минералообразование самородных металлов меди, золота, селена, сидерита, вивианита и др. минералов.
2. **Сероводородный или сульфидный** – обусловлен присутствием H_2S , HS^- , местами S^{2-} . На барьере концентрируются сульфиды (пирит, марказит, галенит, сфалерит и др.), самородные элементы золото, селен, серебро.



Восстановительный барьер на выклинивании зоны пластового окисления

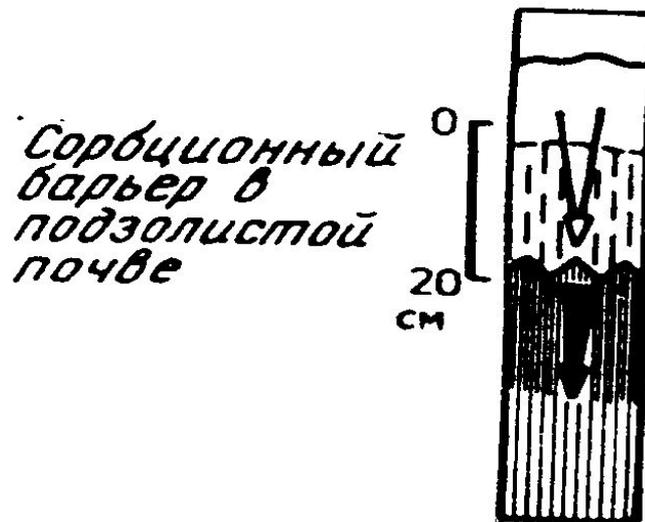
Испарительно-концентрационный – проявляется на участках концентрации элементов в горных породах, почвах, морях, озерах в условиях жаркого климата (постоянно высокая температура) при испарении воды и как следствие понижения произведения растворимости. Имеет значения для формирования сульфатов, карбонатов, солей.



Испарительный барьер в пустыне

Сорбционный – проявляется на контакте вод с сорбентами, на поверхности которых образуются концентрации вещества.

- Характерен для морских и озерных илов, краевых зон болот, почв, кор выветривания, контактов глин и песков в водоносных горизонтах.



Инфильтрационно-диффузионный – проявляется на пути движения жидкостей, газов при наличии плотных, непроницаемых пород, препятствующих движению. На барьере возникают концентрации вод, газов, нефти.

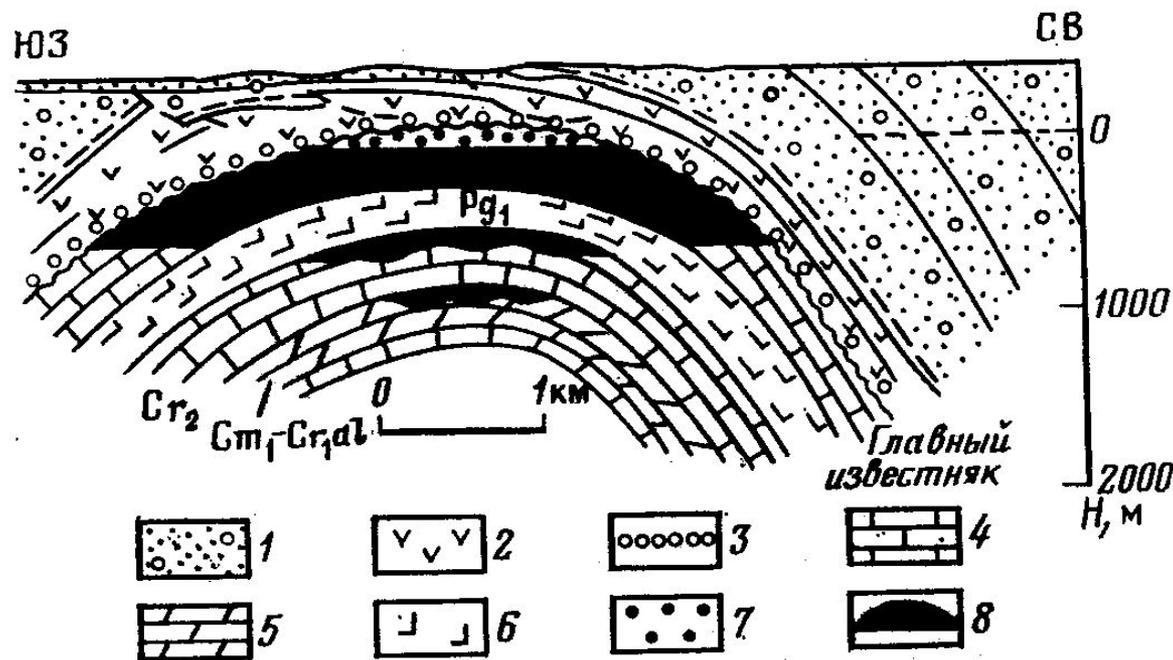


Рис. 129. Залежи нефти и газа в пластовом сводовом природном резервуаре, месторождение Киркук, Иран.

1 — моласса; 2 — соляные породы; 3 — базальный конгломерат; 4 — известняк; 5 — мергель; 6 — ангидрит; 7 — газ; 8 — нефть (по Р. Мейнхолду)

Биогеохимическая группа барьеров обусловлена резким уменьшением интенсивности миграции химических элементов под воздействием организмов.

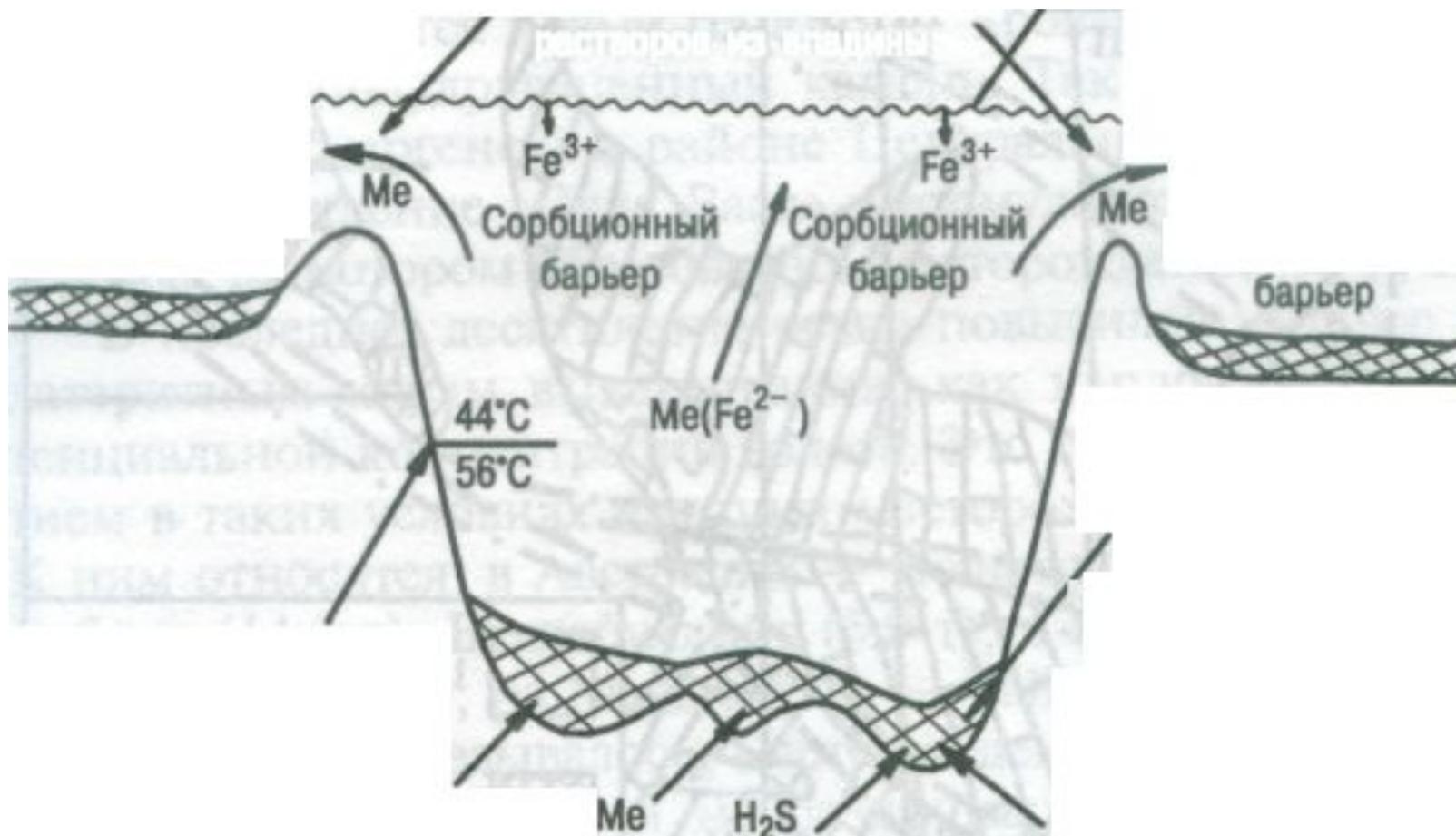
- Это может быть относительно кратковременное накопление химических элементов растительными и животными организмами. После их отмирания сконцентрировавшиеся элементы практически сразу вовлекаются в процесс миграции и в первую очередь в биологический круговорот.
- Возможны и захоронения отмерших организмов, тогда накопившиеся в них элементы могут быть связанными сотни миллионов лет. В таких случаях они находятся в залежах угля, торфе, органическом веществе, рассеянном в осадочных породах.
- Биомасса растений примерно в 1000 раз больше зоомассы. Соответственно большая масса веществ концентрируется на биогеохимическом барьере, представленном растениями.

Основные факторы концентрации химических элементов на биогеохимических барьерах

- **Биохимические**, определяемые биохимическими особенностями конкретного вида организмов: **вид растений и животных, строение организмов.**
- **Ландшафтно-геохимические**, определяемые условиями среды обитания (произрастания) организмов.
- **Кристаллохимические**, определяемые свойствами ионов, входящих в состав растений и животных.

- **Фитогенный** – представлен всеми видами водорослей и растений, существующих в гидросфере и тропосфере. Зеленые растения в результате фотосинтеза синтезируют углеводы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и другие органические соединения: белки, жиры. Поглощают из почвы и накапливают химические элементы и соединения: H_2O , P, Ca, Mg, K, F и др.
- **Зоогенный** – представлен животным миром и человеком. Концентрация в живой ткани и скелете C, H, O, Ca, P.
- **Бактериальный** – представлен различными бактериями в клетках которых накапливаются элементы. В клетках бактерий накапливаются химические элементы. Известны серобактерии с концентрацией в клетках S, железобактерии – Fe и др.

Комплексная группа барьеров образуется в результате наложения двух или нескольких взаимосвязанных процессов.



Геохимия геологических систем

А.И. Перельман по формам движения материи системы изучаемые в геохимии разделил на следующие типы:

1. **Абиогенные системы** – в системах протекают только процессы механической и физико-химической миграции (магматические, метаморфические, гидротермальные и др. системы).
2. **Биологические системы** – в системах протекают процессы биогенной миграции (живые организмы и их ассоциации, например биоценозы).
3. **Биокосные системы** – это системы для которых характерно взаимопроникновение живых организмов и неорганической («косной») материи (почвы, осадки, коры выветривания, природные ландшафты и др.). В этих системах развиваются явления механической и физико-химической миграции, но определяющее значение имеет биогенная миграция.
4. **Техногенные системы** – это системы характеризующиеся ведущим значением техногенной миграции при подчинённом других видов (города, агроландшафты, промышленные предприятия и т.д.)

В результате миграции в системах формируется геохимическая зональность. Система расчленяется на химически различные части:

- **Геохимические зоны**
- **Подзоны**
- **Горизонты и т.д.**

Зональность бывает различных рангов (12 – по Л.Н.Овчинникову):

- Земля как планета (грандиозная вертикальная зональность: металлическое ядро – силикатная кора);
- Рудное месторождение;
- Кора выветривания;
- Минерал («микрizonaльность» в пределах одного минерала) и т. д.

По направлению распространённости различают:

- **вертикальную зональность** – изменение химического состава и свойств в субвертикальном направлении, например, в почвах, корах выветривания и др.
- **латеральную (субгоризонтальную) зональность** - зональность осадков в водоеме в направлении от берега к его центру, широтные геохимические зоны на земной поверхности.

Изучение геохимической зональности – важная задача геохимии систем. Геохимия изучает те же системы, что и другие науки о Земле, но её специфика состоит в изучении систем на атомарном уровне. Эта задача составляет содержание геохимии систем.

Наиболее разработано применение геохимии при поисках полезных ископаемых и оценке зональности в рудных месторождениях.

Месторождения образуются в результате концентрации элементов.

Часть поля концентрации, в которой содержание элементов достигает величин, допускающих их эксплуатацию, называется рудным телом, залежью полезного ископаемого. Вещество с кондиционным содержанием полезного элемента - руда. Остальная часть поля концентрации именуется первичным геохимическим ореолом.

При выветривании и денудации на земной поверхности рудных тел и первичных ореолов в ландшафте возникает повышенная концентрация элементов, образующая вторичный (эпигенетический) ореол рассеяния.

- Литохимический ореол - в почвах, породах;
- Гидрогеохимический ореол- в водах;
- Атмохимический ореол - в воздухе;
- Биогеохимический ореол - в организмах.

Природные и техногенные ореолы рассеяния

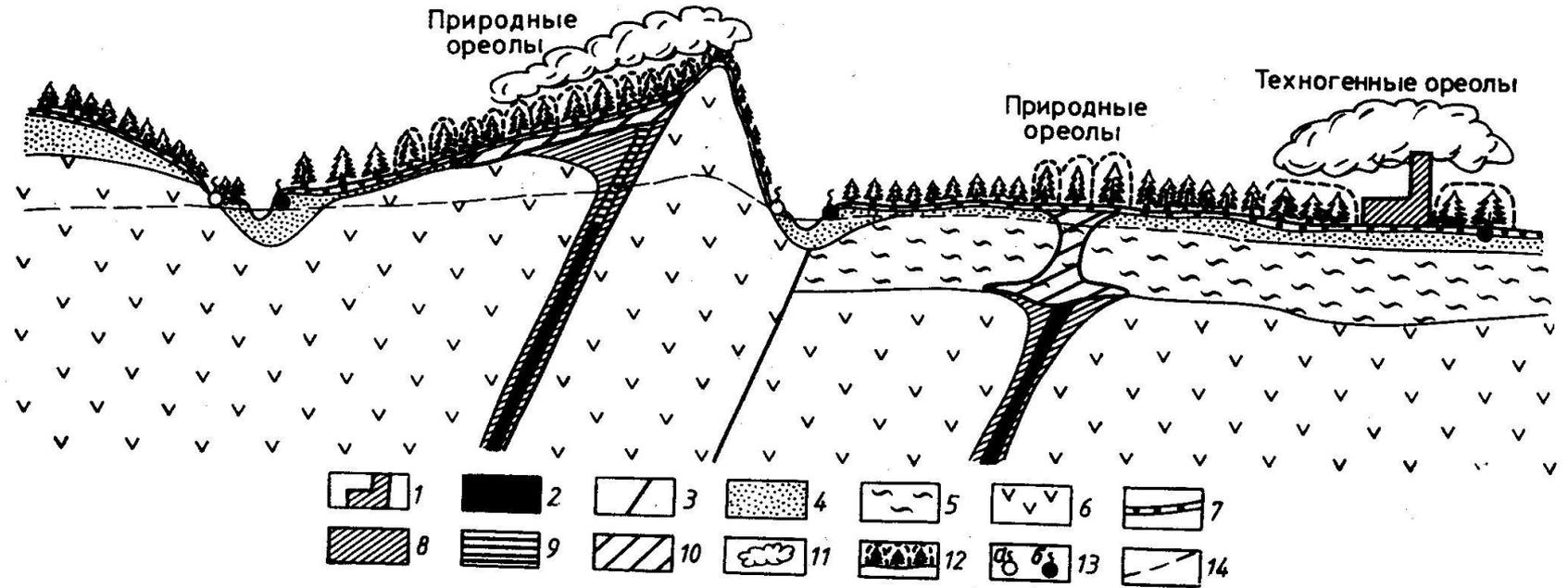


Рис. 1. Природные и техногенные ореолы рассеяния:

1 — локальный источник техногенного загрязнения, 2 — рудное тело, 3 — разлом, 4 — пески, супеси, суглинки, 5 — глины, 6 — рудовмещающие формации, 7 — почва, 8 — ореол в коренных породах (первичный, вторичный), 9 — зона окисления, 10 — вторичный литохимический ореол в рыхлых отложениях и почвах; 11 — атмосферический ореол, 12 — биогеохимический ореол, 13 — источник (а — с фоновым содержанием, б — с аномальным содержанием индикаторных элементов — гидрогеохимический ореол), 14 — уровень грунтовых вод

Геохимия магматических систем

- К магматическим системам относятся **магма** и её производные **магматические горные породы**. Основную информацию по геохимии магматизма дают изучение магматических пород, данные эксперимента, осуществляемого при высокой температуре и давлении, исследования современного вулканизма, данные петрургии (науки о каменном литье), пиromеталлургии (науки о жидких шлаках).
- Магматические горные породы изучают петрология, петрография, петрохимия. Петрохимические различия магматических пород (по содержанию ведущих химических элементов), как правило невелики, а геохимические различия (по содержанию микроэлементов) – значительны. Это позволяет выделять геохимические типы магматических пород и геохимические типы их массивов.

Магма представляет собой микрогетерогенный ионно-электронный расплав, состоящий из тугоплавких и летучих компонентов.

Главные катионы магмы – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , комплексные силикатные и алюмосиликатные **анионы** – SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , $\text{AlSi}_2\text{O}_6^-$.

Меньшее значение имеют **анионы** OH^- , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , S_2^{2-} и др. Имеется в магме анион O^{2-} - продукт диссоциации воды, а в безводных расплавах и оксидов - $\text{K}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + \text{O}^{2-}$.

Существуют в магме и молекулы, например MgO .

Тугоплавкие компоненты магмы: MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 .

Летучие компоненты магматического расплава: H_2O , CO_2 - главные, значительно меньше H_2S , HCl , HF , N_2 , CO , H_2 , CH_4 , F_2 , Cl_2 , H_3BO_3 , GeO_2 .

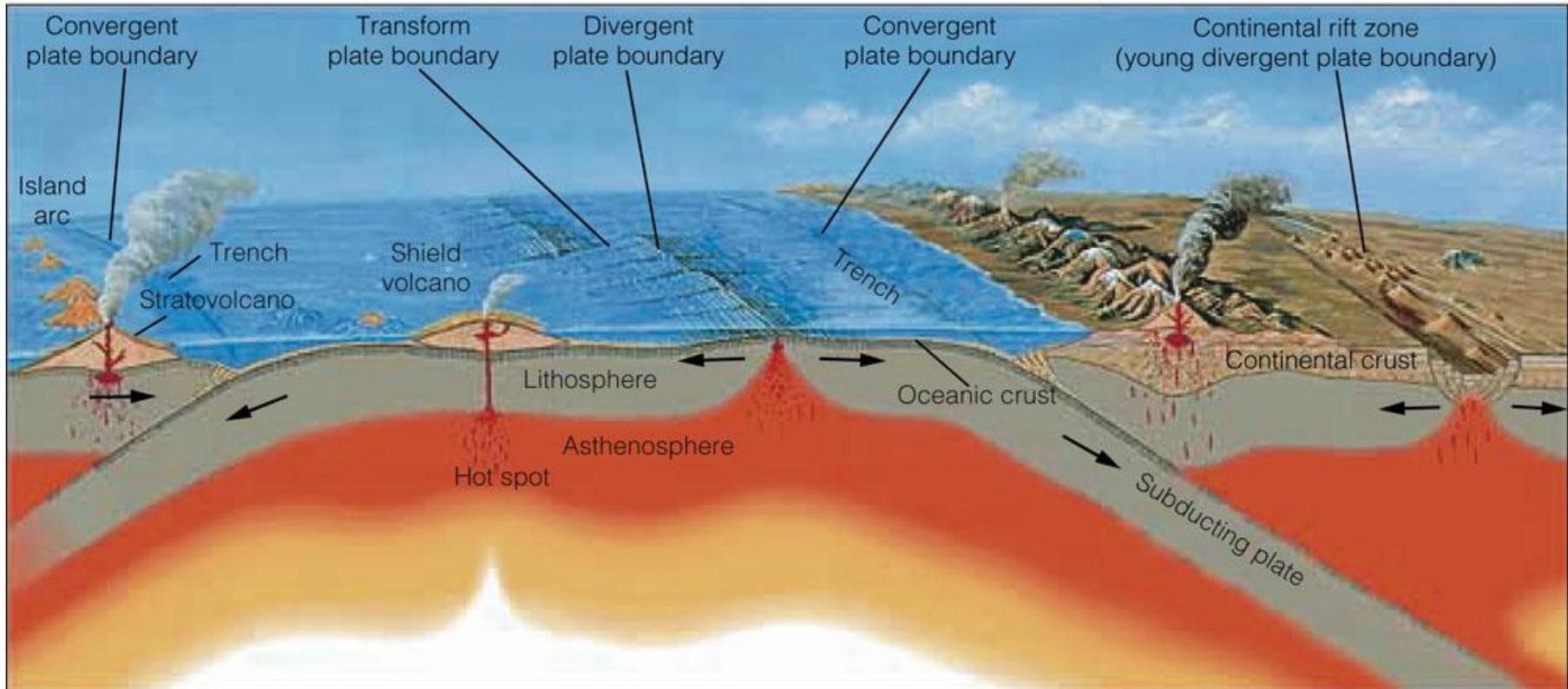
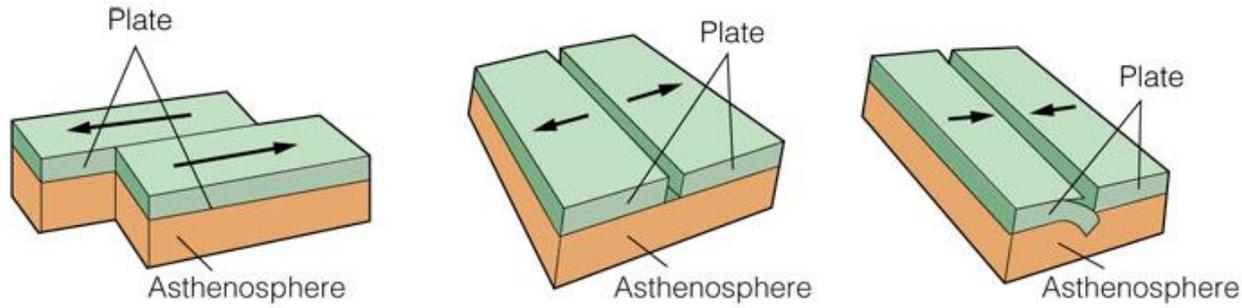
- Летучие компоненты, растворенные в расплаве благодаря высокому давлению, увеличивают подвижность магмы (ее миграционные свойства) и понижают температуру ее плавления.
- Главный летучий компонент большинства магм – водяные пары. Их содержание колеблется от 0,5 до 8%. Увеличение давления способствует повышению растворимости воды в магматическом расплаве. Например, кислые магмы при давлении 10^8 Па могут растворить 3,3% воды, основные – 3%, ультраосновные – 2%. При давлении $5 \cdot 10^8$ Па кислые магмы способны растворить 13%, основные 8% и ультраосновные 4-5% воды. Часть воды растворенной в магме, диссоциирована, часть связана в соединениях типа ROH (где R – катион), Si(OH)_{4-6} , а часть находится в молекулярной форме.
- Углекислого газа приблизительно в 20 раз меньше, чем воды. Остальных летучих компонентов еще меньше.

По **окислительно-восстановительным условиям** магмы занимают **среднее положение** в системах земной коры и Земли в целом.

- Для магмы не характерны столь восстановительные условия, как в земном ядре, гидротермальных системах и болотах земной поверхности, и столь окислительные условия, как в реках, морях, океанах, озерах, многих почвах с высоким содержанием кислорода. Из верхней мантии в магму поступают восстановленные флюиды, содержащие CH_4 , CO , H_2 . **Восстановителями в магме служат Fe^{2+} , H_2S и другие соединения и ионы. Важным восстановителем является водород**, который обнаружен во многих магматических породах. Водород образуется в результате различных реакций, например $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 4 \text{H}_2$.
- В отличие от зоны гипергенеза **в магме вода и углекислый газ могут быть окислителями.**
- Преобладание сильных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) над сильными анионами (Cl^- , F^- , OH^- и др.) определяет в магме господство **слабощелочной среды.**

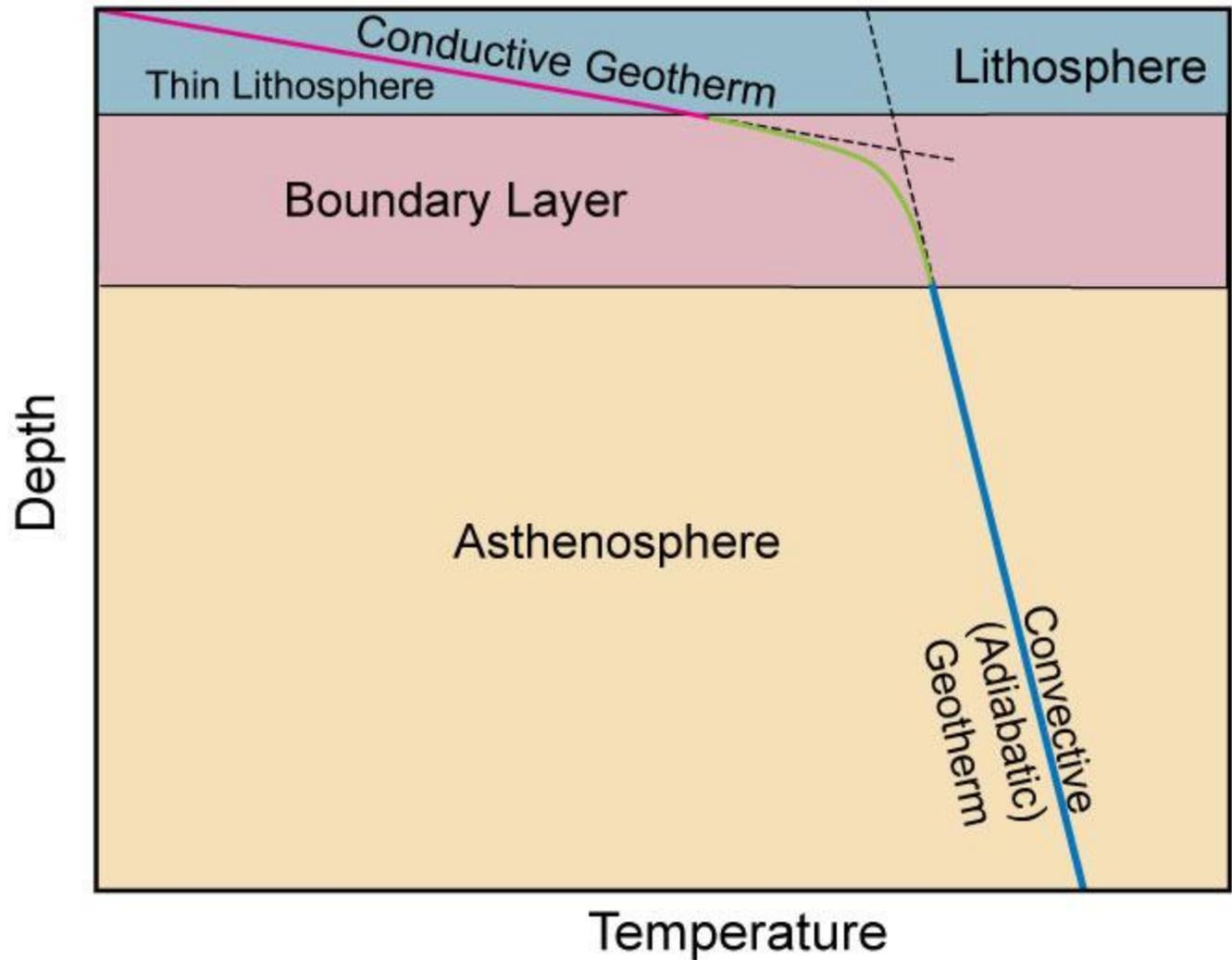
Магматические процессы охватывают земную кору и часть верхней мантии, хотя при вулканических извержениях магма достигает земной поверхности. Очаги гранитоидного магматизма залегают на глубинах от 8 до 25 км, а базальтового на глубинах 50-500 км.

- В зависимости от глубины различают коровый и мантийный магматизм.
- Отношения изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, а также различных элементов – Rb/Sr, Ba/Ta в магматических породах позволяют установить их генезис. Например, в породах мантийного происхождения отношение $^{86}\text{Sr} : ^{87}\text{Sr} = 0,708$, а в породах земной коры оно выше.
- ***Формирование магматических систем связано с миграцией магмы, которая носит физико-химический характер. Причиной миграции является локальная концентрация тепловой энергии.***
- Температура ультраосновных и основных расплавов 1000-1500 °С, кислых – 1250-550 °С.
- Кристаллизация магматических пород связана с понижением температуры (***температурный геохимический барьер***), определяющей кристаллизационную дифференциацию, в ходе которой из магмы при понижении температуры последовательно кристаллизуются породы различной основности («реакционный принцип» Н.Боуэна).



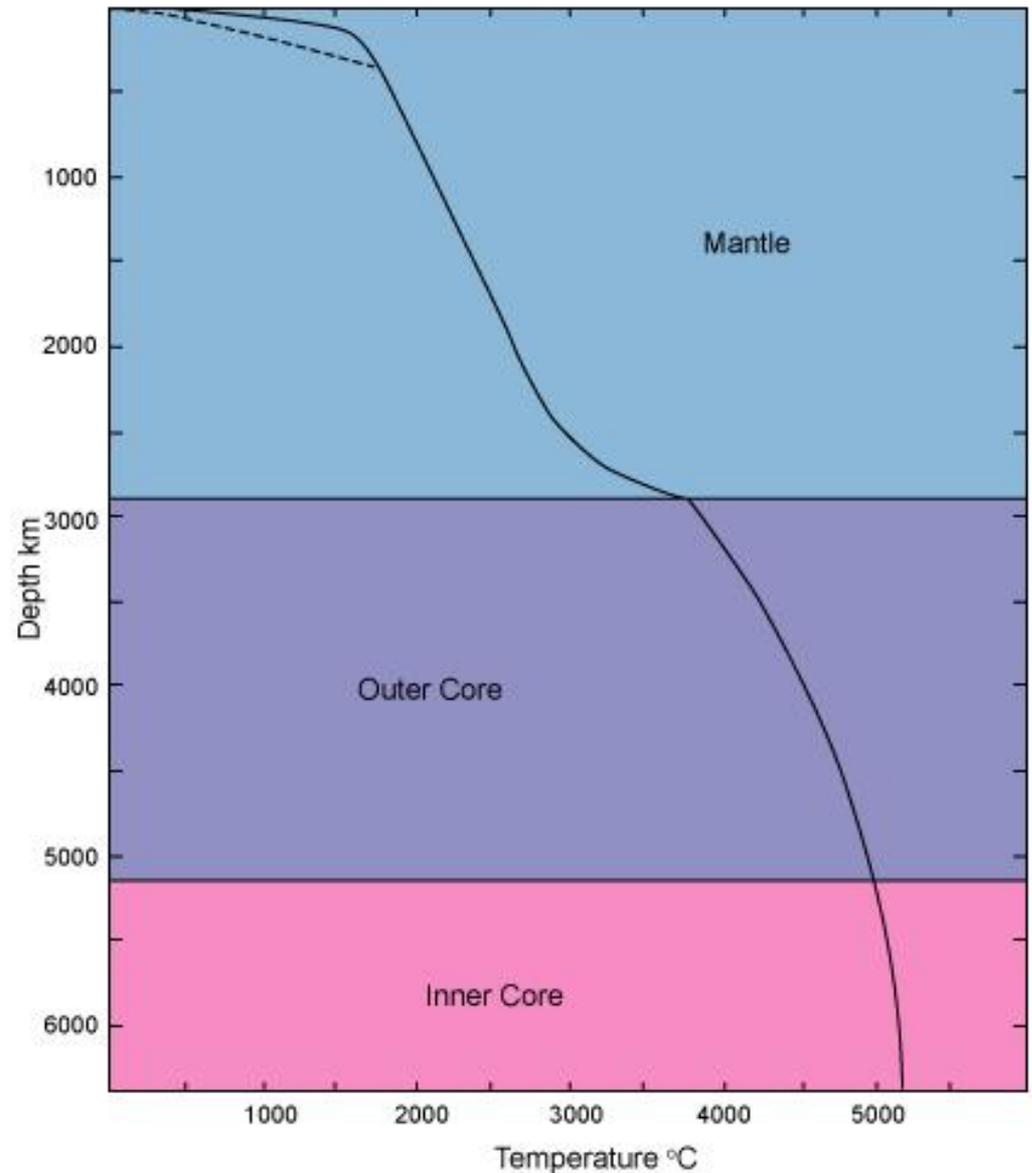
Геотермический градиент

Схематическое
поперечное
сечение
верхней части
Земли 200-300 км



Геотермический градиент

Оценка геотермического градиента к центру Земли (after Stacey, 1992).



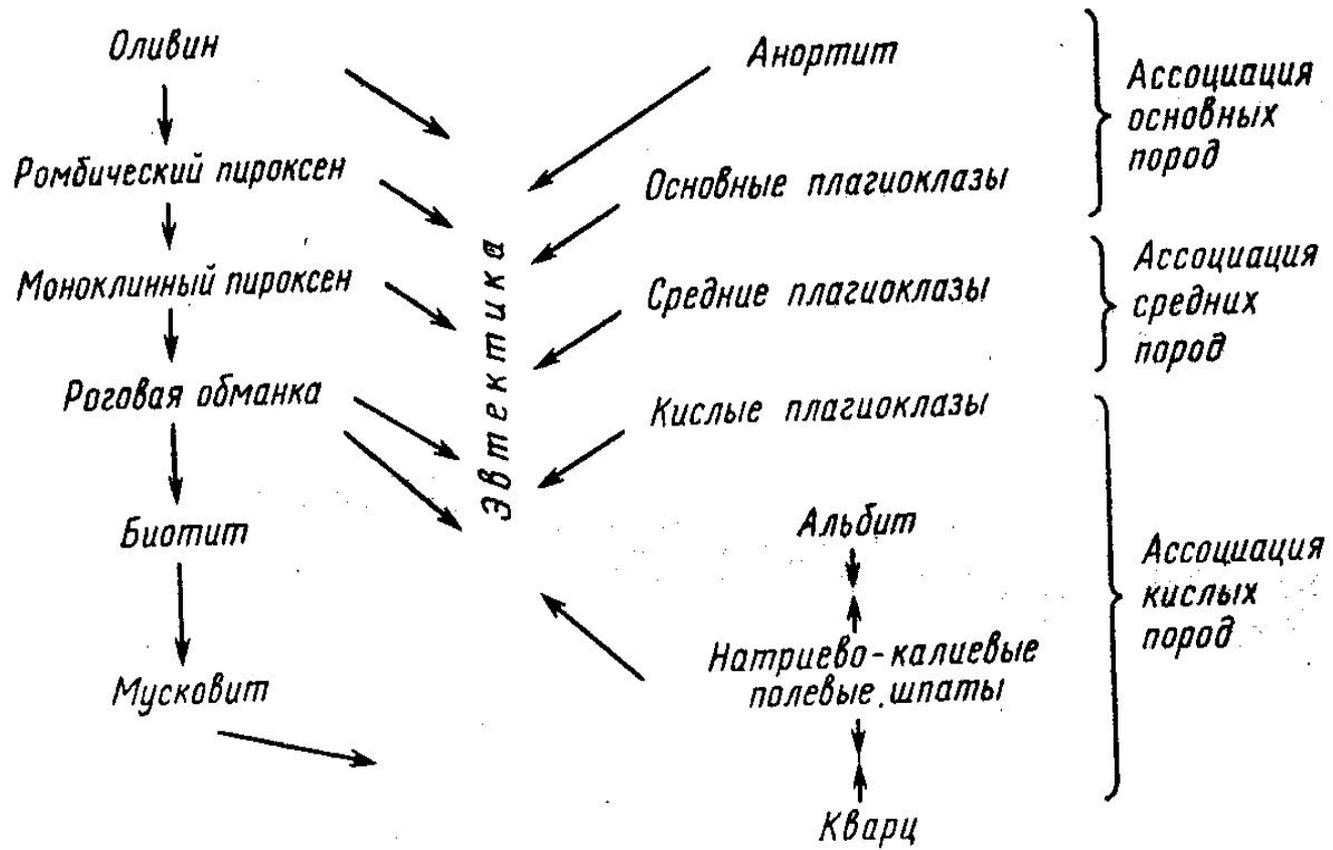


Рис. 6. Реакционные ряды Н. Боуэна с дополнениями А. Н. Заварицкого (1950)

Важную роль при кристаллизации магмы играет давление, которое колеблется от 10^5 Па на земной поверхности до 10^9 Па в абиссальной области. Уменьшение давления характерно соответственно для земной поверхности и для участков поднятий и растяжений. Следовательно проявляется – **термобарический геохимический барьер**.

- Для магмы характерны два основных типа массопереноса вещества – **диффузия и конвекция**.
- **Диффузия** – самопроизвольный и необратимый перенос вещества, приводящий к установлению равновесных концентраций в результате беспорядочного («теплого») движения атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц.
- **Конвекция** – это миграция массовых потоков газа или жидкости. В отличие от диффузии мигрируют не только растворенные частицы (атомы, ионы, молекулы и др.), но и сам растворитель. Поэтому конвекция более универсальна, по сравнению с диффузией.
- Важное значение в массопереносе имеют **газовые растворы – флюиды**, продукты дегазации мантии и коровой магмы. Для летучих компонентов основных магм характерен CO_2 , а для кислых - H_2O .

В гипабиссальных условиях большое значение придается флотации пузырьков водяного пара, в котором растворены другие газы и летучие компоненты, в том числе и рудные. Этот механизм массопереноса получил название **эманационной дифференциации**.

- Классификация магматических пород по содержанию SiO_2 (ультраосновные до 45%, основные – 45-53%, средние – 53-64%, кислые - 64-78%) отражает важные геохимические особенности пород.
- От ультраосновных к кислым увеличиваются **радиусы катионов и анионов, уменьшаются энергетические характеристики ионов (ионный потенциал, ЭК), уменьшается энергия решетки минералов, роль двухвалентных катионов - Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и возрастает роль одновалентных - Na^+ , K^+** .
- Размеры ионов играют большую роль в магматической миграции и определяют структуру образующихся минералов. Основная роль в силикатных структурах принадлежит катионам, находящимся в центре кислородных октаэдров, к которым приспосабливаются силикатные анионы, состоящие из кремнекислородных тетраэдров и др.

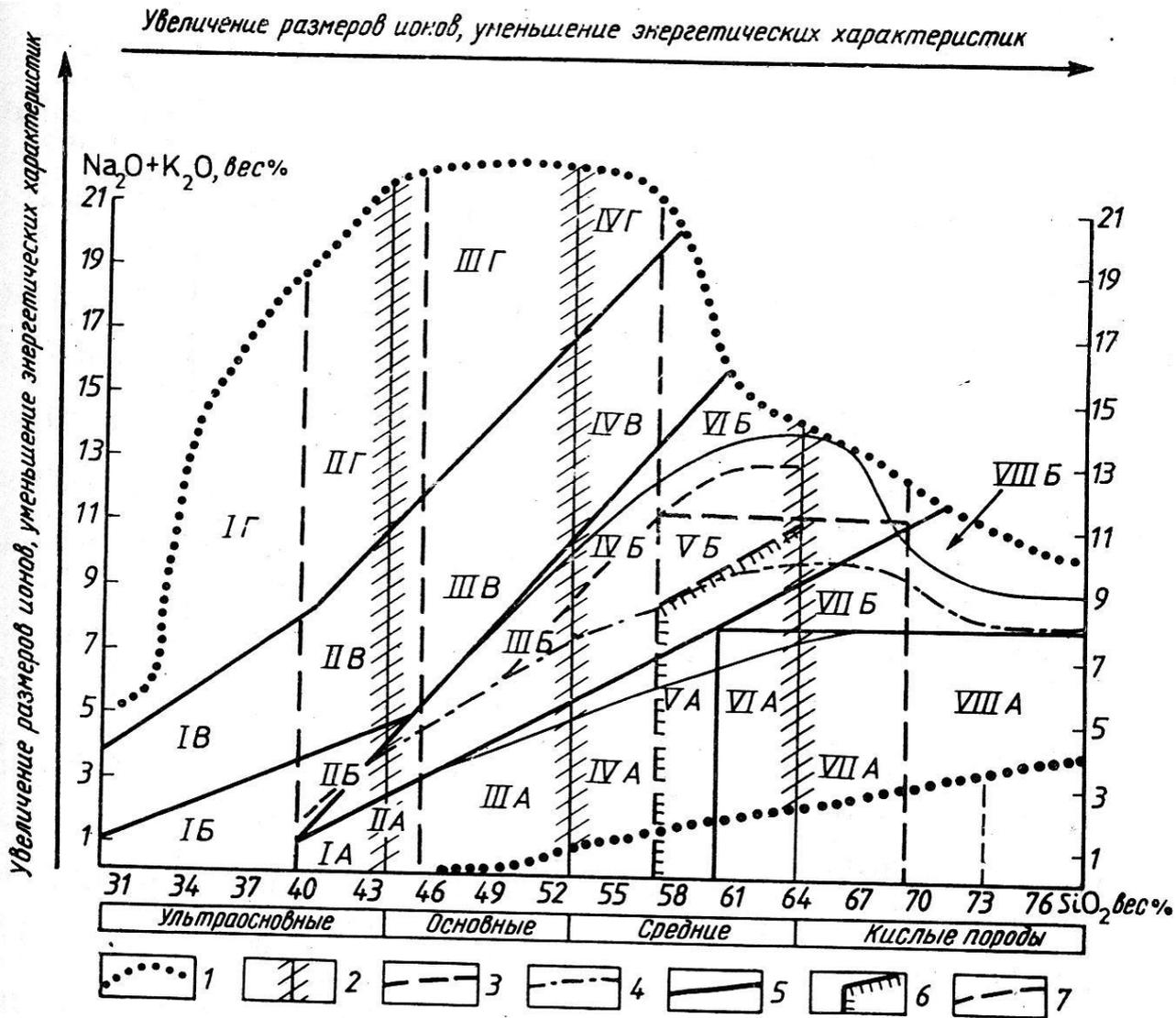


Рис. 46. Матричная систематика магматических пород в координатах SiO_2 — $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$:

При кристаллизации магмы главные минералы на основе законов изоморфизма захватывают из расплава атомы и ионы редких элементов, так как наиболее благоприятные условия создаются при высоких температурах. В результате магматические минералы содержат много примесей, формулы их сложны.

- Качественный химический состав магматических пород различных групп одинаков и отличается только уровнем содержания элементов. Кларки химических элементов, % масс. (по А.П. Виноградову, 1962)

Элемент	Группы магматических пород			
	Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые
Si	19,0	24,0	26,0	32,3
Mg	25,9	4,50	2,18	0,56
Fe	9,85	8,56	5,85	2,70
O	42,5	43,5	46,0	48,7
Al	0,45	8,76	8,85	7,70

Геохимия гидротермальных систем

- ***К гидротермальным системам относятся термальные воды и их производные месторождения полезных ископаемых.***
- Основную информацию по геохимии гидротермальных систем дает изучение рудных месторождений. Важным источником сведений служит изучение современных гидротерм.
- Гидротермальные системы - основной источник Cu, Pb, Zn, Ag, Hg, Sb, Mo и других цветных, редких и благородных металлов, хризотил-асбеста, магнезита и другого нерудного сырья.
- Разработка единой теории на основе синтеза данных геохимии, минералогии, петрографии, науки о рудных месторождениях, гидрогеологии и вулканологии – одна из задач геохимии гидротермальных систем.

Источники вещества гидротермального процесса

Установлено несколько источников гидротермальных растворов.

- 1. Магматический** – различают подкоровые источники, связанные с мантией и коровые, связанные гранитной магме. Для многих летучих компонентов (CO_2 , H_2O и др.) вероятен глубинный (мантийный) генезис, для многих металлов источником служат вмещающие породы.
- 2. Метаморфогенный** – в результате метаморфизма осадочных пород освобождается поровая, конституционная и кристаллизационная вода глинистых и других минералов. Возникают гидротермальные растворы, извлекающие металлы из вмещающих пород.
- 3. Метеорные (вадозные, поверхностные) воды** при определенных гидрогеологических условиях проникают на значительную глубину, разогреваются и по мере инфильтрации выщелачивают рудные элементы из вмещающих пород.

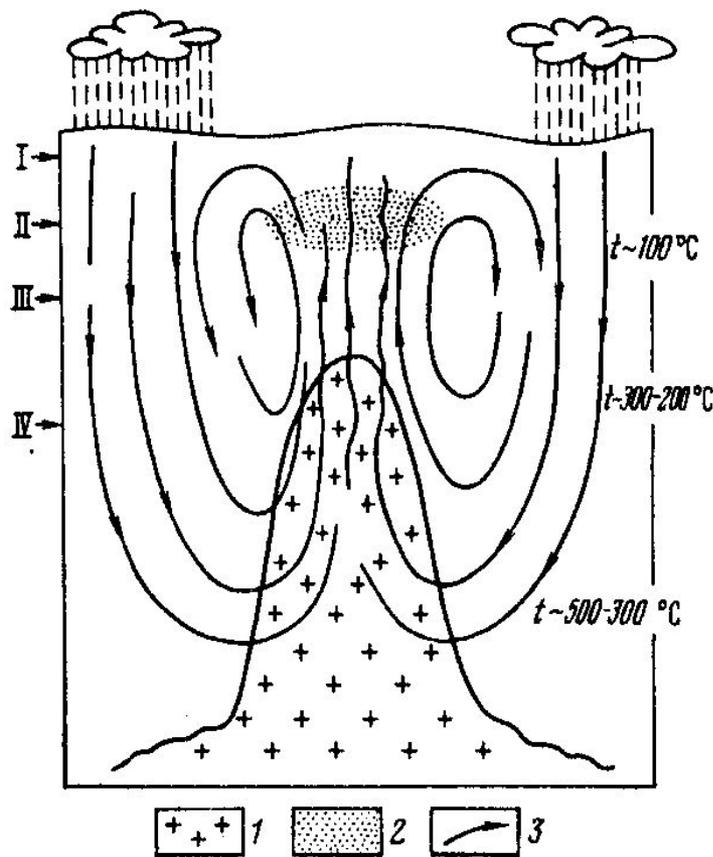


Рис. 63. Схема формирования гидротермального месторождения с участием атмосферных вод.

Области: I — питания атмосферных вод, II — разгрузки гидротермальных растворов и формирования гидротермальных месторождений, III — циркуляции, IV — смешанных магматогенно-атмосферных гидротермальных растворов;

1 — шток магматических пород; 2 — зона формирования гидротермальных месторождений; 3 — гидротермальные потоки

Средой миграции атомов химических элементов служат **газовые или жидкие термальные растворы**, состоящие в основном из воды. Известны также углекислые растворы.

- Состав-атомов мигрантов гидротермальных растворов зависит от химического состава магматического расплава, вмещающих пород и внешних факторов миграции – температуры, давления, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий. ***Для многих летучих компонентов (CO_2 , H_2O и др.) вероятен глубинный (мантийный) генезис, для многих металлов источником служат вмещающие породы.***
- Анализ современных гидротерм показал наличие в них слабоминерализованных вод и рассолов, кислых и щелочных вод; по газовому составу – углекислых, азотных, метановых, сероводородных.
- Геохимия гидротермальных систем во многом определяется ионами, играющими ведущую роль: HS^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , H^- , образующими различные растворимые комплексы с металлами. Например, PbCl^+ , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$.

По А.Е.Ферсману, типичные элементы гидротермальных руд – это ионы с 18-электронной оболочкой, имеют сильное сродство к S (халькофилы), ионы средних размеров, низкие кларки (ниже $1 \cdot 10^{-2}$ %), преобладание чётных ионов над нечётными.

- **Форма нахождения атомов в гидротермальных системах: водные и газовые растворы, кристаллы минералов.**
- **Элементарная форма нахождения атомов** находится в сложной зависимости от величины минерализации, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий среды миграции.
- Например, в слабоминерализованных гидротермах K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- мигрируют в форме **простых ионов**, в высокоминерализованных гидротермах появляются **молекулярные комплексы** $NaCl^0$, $H_4SiO_4^0$.
- Кислым гидротермам свойственна миграция в форме **гидрокарбонатных комплексов** – $Ca(HCO_3)^+$.
- При высоких температурах металлы переносятся в виде устойчивых **гидроксокомплексов** типа $Zn(OH)^+$, $[BeOHF]^0$.

Главная причина прекращения миграции атомов в гидротермальных системах изменение параметров среды миграции.

- Если гидротермы на пути миграции встречаются участки пород, резко изменяющие химизм растворов или избирательно осаждающие отдельные элементы, т.е. **геохимические барьеры**, происходит образование месторождений.
 - **Окислительный барьер** – проявляется в поверхностных гидротермальных системах. Например, образование элементарной серы на фумарольных полях и в кратерных озерах при окислении H_2S в кислой среде.
 - **Сероводородный барьер** – проявляется на пути миграции термальных металлоносных растворов и взаимодействии их с H_2S . Например, во впадинах Красного моря горячие металлоносные растворы разгружаются на сероводородном барьере с образованием черного пласта, в котором преобладает сфалерит, но есть пирит и халькопирит.
-

Глеевый барьер – фактором восстановления служат органические вещества, содержащиеся во вмещающих породах и водах. Гидротермальные руды часто образуются на пересечении жил с битуминозными породами.

- **Щелочной барьер** – это рудоотложение при повышении pH кислых растворов. Например, внедрение кислых растворов в породы основного состава с образованием скарнов Pb-Zn и редкометальным оруденением.
 - **Кислый барьер** - это рудоотложение при понижении pH щелочных растворов. Так образуются магнетитовые, некоторые сульфидные и карбонатные руды.
 - **Термодинамические барьеры** – развиваются в широком диапазоне температур и давления. Рудообразование может быть обусловлено как понижением температуры, так и давлением, либо совместным влиянием обоих факторов.
-

Гидротермальный метасоматоз

- При метасоматозе *реакции носят обменный характер*, одновременно осуществляются противоположные процессы привноса и выноса элементов. Например, при образовании турмалиновых грейзенов Казахстана **привносятся Mg^{2+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , O^{2-} , OH , F , Cl** , а **выносятся Na^+ , K^+ , Si , H_2O** .
- Основное значение для переноса атомов имеет **инфильтрационный метасоматоз**, который охватывает большие толщи пород, простирающиеся на несколько километров.
- **Диффузионный метасоматоз** обычно распространяется на несколько метров. Часто наблюдается сочетание диффузионного и инфильтрационного метасоматоза.
- Взаимодействие термальных поровых растворов с породой приводит к формированию **метасоматической зональности** – последовательной смене метасоматитов от наиболее изменённой внутренней зоны к внешней зоне и неизменённой породе.

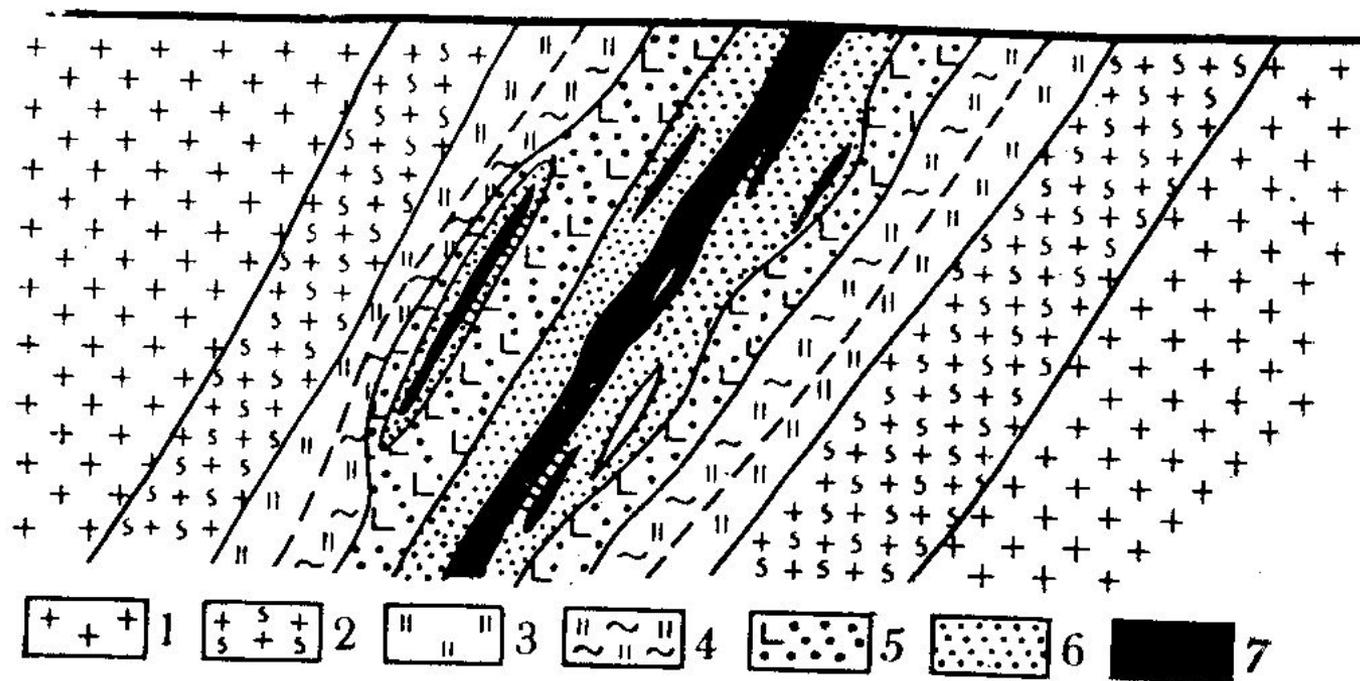


Рис. 54. Схематический разрез через рудное тело и аргиллизированные гранит-порфиры (по Ю. В. Казицыну и Г. В. Александрову):

1 — неизменный гранит-порфир, 2 — зона слабой карбонатизации, 3, 4 — зоны серицитизации, 5 — зона преобладающей каолинизации, 6 — зона сплошной каолинизации и окремнения, 7 — зона окремнения

Большое влияние на метасоматоз оказывают **щелочно-кислотные условия**.

- **Кислотное выщелачивание** приводит к выносу оснований, грейзенизации, березитизации, пропилитизации, образованию аргиллизитов, вторичных кварцитов. Наиболее ярко этот процесс выражен в кислых породах.
 - **Щелочное выщелачивание** вызывает альбитизацию, нефелинизацию, цеолитизацию, магниезиальный метасоматоз. Наиболее полно данные процессы выражены в средних и основных породах.
 - В результате каждого процесса формируется **парагенетическая ассоциация минералов**. Например, при березитизации гранитов происходит замещение породообразующих алюмосиликатов кварцем, серицитом, пиритом, анкеритом.
 - Оруденение часто накладывается на метасоматиты или развивается одновременно с ним.
-

Для гидротермальных систем благоприятен свободный объём, поэтому они характерны для тектонически активных зон, глубин не превышающих 8 километров.

- Л.Н. Овчинников подразделил гидротермальную систему на три области: **1) мобилизации металлов и возникновения растворов (т.е. зону выщелачивания), 2) движения растворов, 3) рудоотложения.**
 - Гидротермальную систему в области рудоотложения можно разделить на следующие части: **1) рудные тела, 2) первичные ореолы (обычные и субфоновые), 3) необогащённые метасоматиты.** Все эти части представляют единое целое гидротермальной системы.
 - Рудные элементы осаждаются из гидротермальных растворов в больших объёмах горных пород, намного превосходящие рудные тела. Поэтому в каждой рудоносной гидротермальной системе запасы элементов-спутников в ореолах всегда больше, чем в рудных телах.
-

Геохимия биокосных систем

- **Биокосные системы** – это системы, в которых живые организмы и неорганическая материя тесно связаны между собой и образуют единое целое.
- **Живое вещество** – представлено сообществом литотрофных и органотрофных организмов.
- **Неорганическая материя (косное вещество)** – представлено водными растворами и минеральными агрегатами.
- Биокосные системы различаются по уровням организации:
 - низкий уровень – почвы, осадки, коры выветривания, водоносные горизонты;
 - средний уровень – ландшафты;
 - высокий уровень – моря, океаны;
 - наивысший уровень – биосфера в целом.
- Геохимическое своеобразие биокосных систем определяется сочетанием различных видов миграции (биогенной, физико-химической, механической).

Общие черты биокосных систем

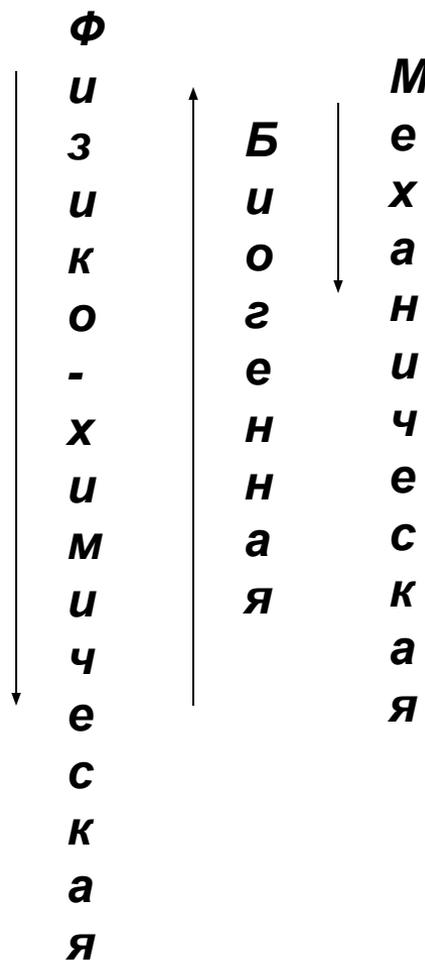
- Разнообразии форм нахождения атомов (живое вещество, водные растворы, кристаллы минералов).
- Разнообразии видов миграции.
- Трансформация форм энергии и богатство системы свободной химической энергией.
- Наличие биологического круговорота вещества.
- Саморегуляция и самоорганизация системы с переходом однородных структур в неоднородные.
- Дифференциация свойств среды миграции и вещественного состава на уровне атомов, минералов, живого вещества.
- Нелинейное распределение свойств среды миграции в геологических телах.

Геохимия почв

- ***Почвы – верхний горизонт литосферы, вовлечённый в биологический круговорот при участии растений, животных и микроорганизмов, область наивысшей геохимической энергии живого вещества.***
- Геохимическая сущность почвообразования заключается в разложении органических веществ микроорганизмами.
- Специфической особенностью почв является их многокомпонентный состав.
Твёрдая фаза представлена минеральной и органической частью.
Жидкая фаза представлена почвенным раствором, содержащим молекулы и ионы.
Газовая фаза – это почвенный воздух.
- Всякая почва представляет собой совокупность генетических горизонтов, образующих почвенный профиль.

Структурно-вещественный состав почвы

A_0 – опад, подстилок
A_1 - гумусовый (аккумулятивный)
A_2 – подзолистый (выщелачивания)
B – иллювиальный (вмывания)
C – субстрат (материнская порода)



- Почвенный покров характеризуется разнообразием структур и вещественного состава, которые зависят от широты местности и влажности.
- *В результате формируется горизонтальная геохимическая зональность почв.*
- *Вертикальная геохимическая зональность почв обусловлена окислительной обстановкой в верхних горизонтах почв и восстановительной в нижних. Щелочно-кислотные параметры почв имеют нелинейный характер распределения в зависимости от глубины.*

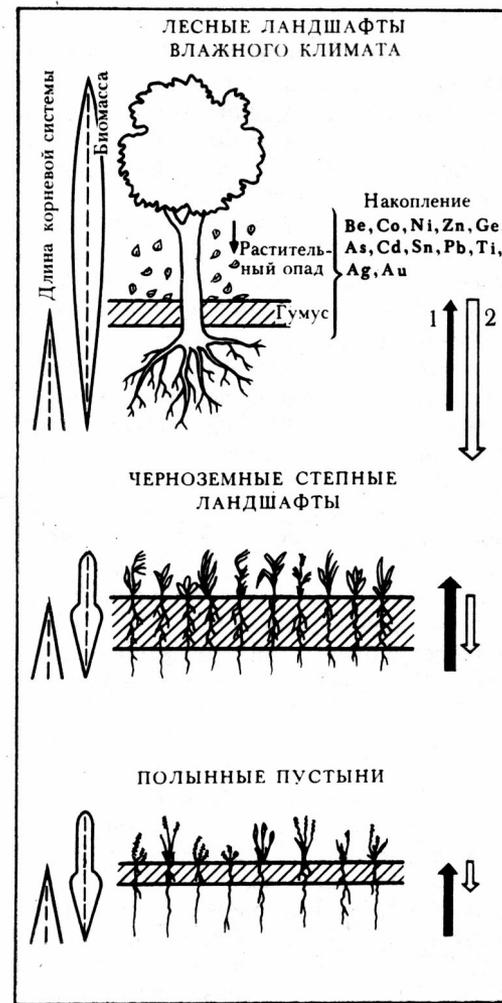


Рис. 69. Схема взаимоположенных процессов — биогенной аккумуляции 1 и выщелачивания 2, которые определяют строение профиля элювиальных почв. Ширина стрелок характеризует относительную интенсивность процессов, длина — сравнительную глубину проникновения процессов

Ряды почв по А.И. Перельману

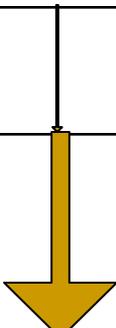
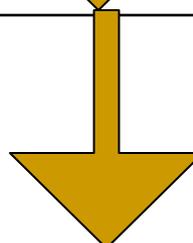
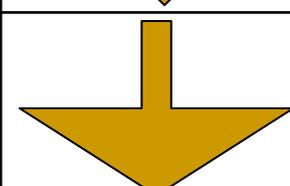
- **Почвы с окислительной обстановкой** – горные почвы, многие водораздельные почвы равнин. Атмосферный воздух легко проникает в почву, грунтовые воды залегают глубоко.
- **Почвы с глеевой обстановкой** – почвы на заболоченных равнинах в районах влажного климата. Почвы содержат растворимое органическое вещество, в том числе органические фульвиновые кислоты, с которыми металлы образуют легкорастворимые соединения и интенсивно мигрируют.
- **Почвы с сероводородной обстановкой** – полупустынные, пустынные почвы. Ионы металлов малоподвижны, так как образуют нерастворимые соединения – сульфиды.
- Почвы являются объектом опробования при литогеохимических поисках МПИ. ***Анионогенные элементы*** накапливаются в аккумулятивном гумусовом горизонте с кислой средой, а ***катионогенные элементы*** – в иллювиальном горизонте с щелочной или нейтральной средой.

Геохимия кор выветривания

- **Корой выветривания или элювием, называются рыхлые продукты изменения горных пород, образующиеся под почвой за счёт поступающих из неё растворов.**
- **От почв коры выветривания отличаются отсутствием биогенной аккумуляции элементов под влиянием растений.**
- Кора выветривания – открытая, биокосная, неравновесная система. *Неравновесность в коре выветривания поддерживается, с одной стороны, поступлением из почвы веществ, богатых свободной химической энергией (O_2 , CO_2 , H_2O , фульвиновые кислоты и др.), с другой – непрерывным поступлением вещества субстрата в систему выветривания.*
- **Физическое выветривание** подготавливает субстрат для химического и биологического выветривания. Главные факторы – **колебания температуры, наличие воды.**
- **Биологическое выветривание** связано с деятельностью литотрофных аэробных и анаэробных микроорганизмов.

- **Химическое выветривание** осуществляется под влиянием химически активных веществ, поступающих из почвы и сводится к следующим процессам:
 1. **Окисление** взаимодействие с кислородом $Fe^{2+} + O_2 = Fe^{3+}$
 2. **Гидролиз** взаимодействие с составными частями воды. Присоединение к катионам OH^- , к анионам H^+ . Например, гидролиз силикатов или алюмосиликатов
 $4KAlSi_3O_8 + 6H_2O = 4KOH + SiO_2 + Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$
 3. **Гидратация** присоединение молекул H_2O . Например,
 $CaSO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- В результате биологического и химического выветривания образуются **растворимые и нерастворимые продукты выветривания**. Первые нисходящими и горизонтальными потоками атмосферных осадков выносятся из коры выветривания, а вторые остаются в системе.
- **Совокупное взаимодействие процессов выветривания приводит к стадийному изменению субстрата и кора выветривания приобретает зональное строение.**

Стадии развития коры выветривания изверженных пород

Стадии	Химические элементы, в значительной степени выщелоченные из элювия	Элементы и соединения, накапливающиеся в элювии	Степень гидратации элювия
Обломочная	Нет	Нет	
Обызвесткованная	Cl	CaCO ₃ Глинистые минералы: Монтмориллонит, бейделлит; мушкетит, серицит	
Кислая сиаллитная (ненасыщенная)	Cl, Ca, Na, Mg, K	Глинистые минералы: Каолинит, галлуазит, нонтронит; Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O SiO ₂ кварца	
Аллитная	Cl, Ca, Na, Mg, K, SiO ₂ силикатов	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O, Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O Глинистый минерал метагаллуазит, SiO ₂ кварца	

Коры выветривания образуют прерывистую геологическую оболочку, вещественный состав которой определяется климатической зональностью и минеральным составом разлагаемых пород.

Климатические условия	Фазы развития элювия по Б. Б. Полюнову			
	Обломочная	Обызвесткованная (сиаллитная и обломочная)	Кислая сиаллитная (ненасыщенная)	Аллитная
Сухой климат степей и пустынь. (Испаряемость превышает осадки, промывание коры выветривания слабое)	▨	▨		
Влажный климат умеренного пояса (осадки превышают испарение, промывание коры выветривания сильное)	▨	▨	▨	
Влажный климат тропиков, субтропиков и экваториальных стран (осадки превышают испарение, промывание коры выветривания сильное)	▨	---	▨	▨

Рис. 78. Стадии развития коры выветривания изверженных пород в зависимости от климатических условий

Аридность климата ослабляет химическое и биологическое выветривание, поэтому преобладают продукты физического выветривания и **механический вид миграции**.

- Влажный климат способствует интенсивному промыванию коры выветривания и выносу в нижние горизонты или за пределы профиля наиболее растворимых компонентов. Этому способствуют **физико-химический и биогенный виды миграции**.
 - В верхней части коры выветривания преобладает химическое и биологическое окисление, которое с глубиной ослабевает. В результате в вертикальном разрезе коры выветривания появляются **градиенты Eh и pH**, которые для одних атомов являются **причиной миграции и рассеяния**, а для других – **геохимическим барьером и причиной концентрации**.
 - Например, на окислительном барьере концентрируются -Fe³⁺, Mn⁴⁺, на щелочном - Ca²⁺, Mg²⁺, на кислом - Si⁴⁺ (в форме кварца, опала, халцедона), на сорбционном – Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺.
-

Геохимия геологических оболочек (геосфер)

Три уровня вещественной организации геологических оболочек:

- 1. Низкого уровня – атмосфера, гидросфера, литосфера;**
- 2. Среднего уровня – ландшафтная оболочка;**
- 3. Высокого уровня – биосфера и техносфера.**

Геохимия атмосферы

Атмосфера – это газовая оболочка (среда) вокруг Земли, увлекаемая вращением планеты и перемещаемая вместе с Землей в космическом пространстве.

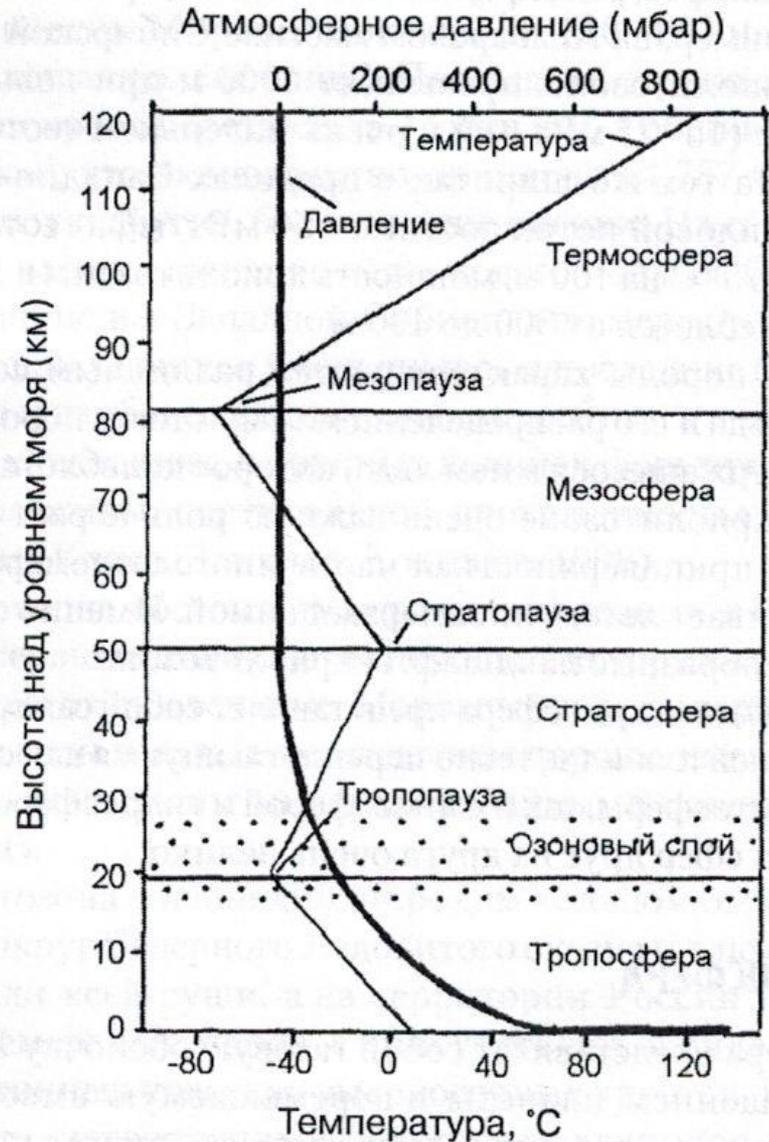
Различают **надземную и подземную атмосферу.**

Надземная атмосфера имеет зональное строение, которое является результатом гравитационной дифференциации газов. Оболочки различаются по термодинамическим условиям, химическому составу, формам нахождения атомов и аэродинамике.

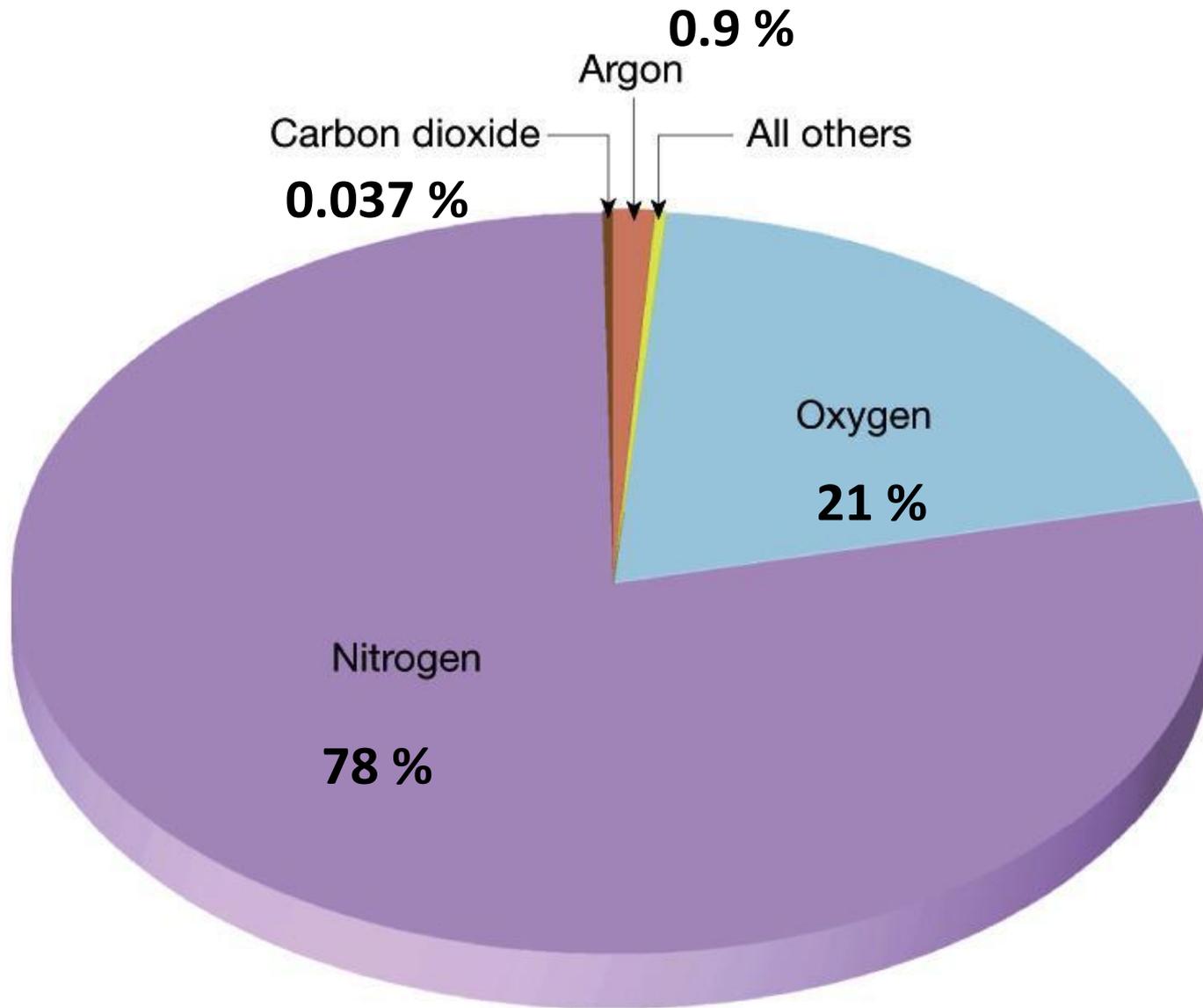
Строение атмосферы

На высотах 17-26 км располагается озоновый слой (O_3), задерживающий ультрафиолетовое излучение.

Хаин В.Е., Короновский Н.В
(2008)



Состав атмосферы Земли



Тропосфера

- В тропосфере сосредоточено около 80% газов атмосферы. Простирается до высот 12-18 км (8-10 км в полярных областях, 10-12 км в умеренных широтах, 16-18 км в тропиках).
- **Состав газов(сухой воздух за вычетом паров воды):** N_2 (78,09%), O_2 (20,95%), Ar (0,93%) CO_2 (0,03%). **Водяной пар – 0,021-4%.**
- **Основная форма нахождения атомов газопые растворы,** в которых атомы находятся в виде молекул, **аэрозолей, живые организмы, кристаллы минералов.**
- **Аэрозоли** – частицы коллоидных размеров (10^{-5} - 10^{-7} см) положительно и отрицательно заряженные. **Легкие аэроионы** – образуются под действием радиоактивного излучения, космических лучей, которые ионизируют тропосферу. **Тяжелые аэроионы** – взвешенные частицы воды и пыли.

Миграция атомов осуществляется в вертикальном и горизонтальном направлениях. Причина – неравномерный нагрев газов в тропосфере (температура уменьшается на $0,6^{\circ}$ на 100 м).

- **Биогенная миграция** обусловлена биологическим круговоротом вещества. Растения поглощают CO_2 и выделяют O_2 , микроорганизмы почвы, животные выделяют CO_2 , N_2 , H_2O , CH_4 и другие летучие органические соединения.
- **Физико-химические и механические процессы миграции** обусловлены круговоротом воды и движением воздушных масс.
- Современный состав приземного слоя тропосферы обусловлен процессами биогенной миграции. Существенное влияние оказывает вулканизм. Вулканы поставляют в тропосферу специфические газы: HF , HCl , CO , SO_2 , H_2 , H_2S , Cl_2 и др.

Стратосфера

- В стратосфере сосредоточено около 20% газов атмосферы. Простирается до высот 50-55 км.
- **Состав газов как в тропосфере: N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , пары воды.** Среди элементарных форм нахождения газов отсутствуют аэрозоли. На высоте 20(30) км образуется озон – O_3 .
- Характерна вертикальная **физико-химическая миграция** газов. Причина – неравномерный нагрев газов в стратосфере (минимальная температура на высоте 25 км, максимальная на 55 км – $0^{\circ}C$).

Мезосфера

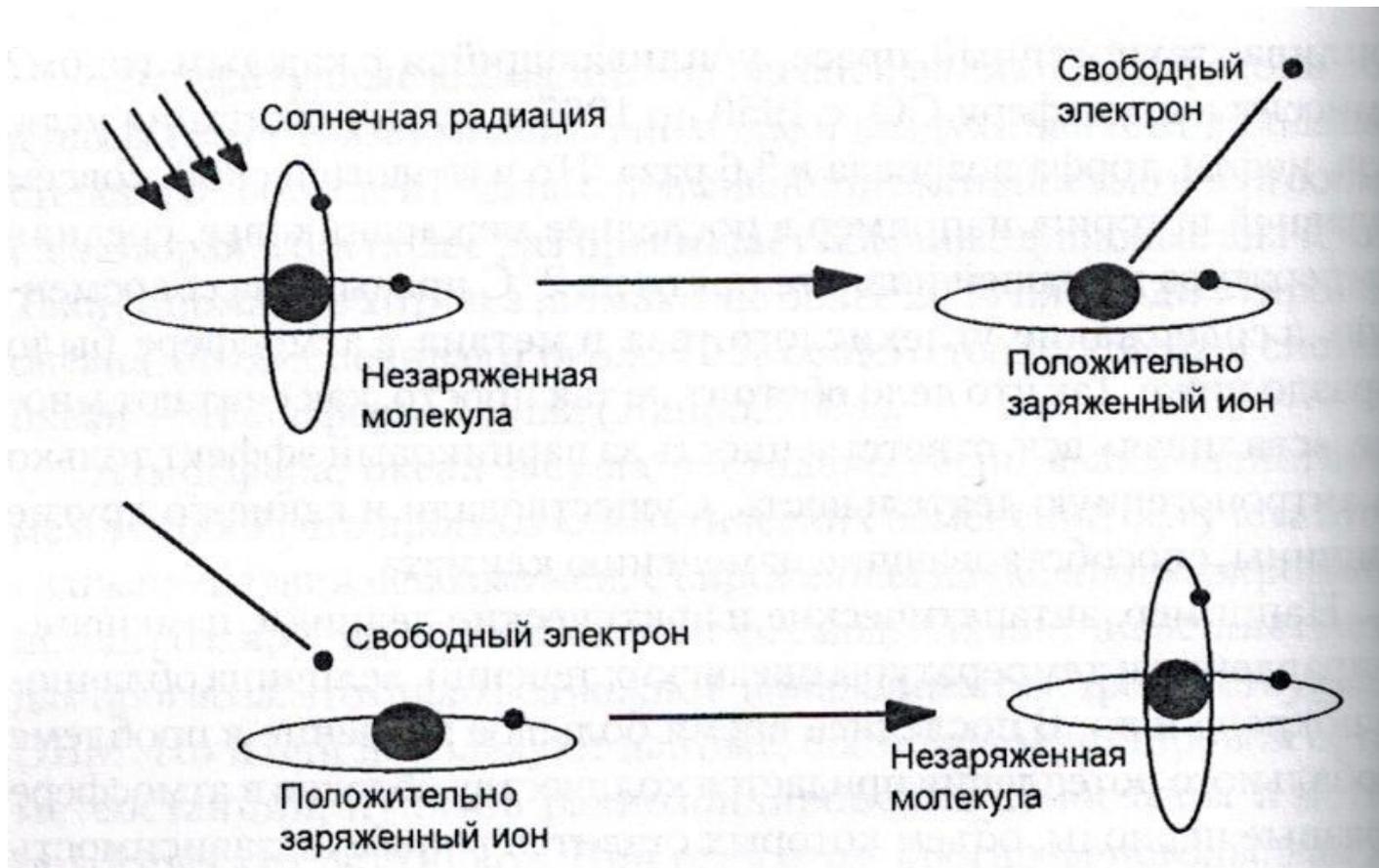
- Простирается до высоты 85 км. В составе газов возрастает доля атомов O , образуются молекулы окиси азота – NO .
- Характерна вертикальная **физико-химическая миграция** газов. Причина – неравномерный нагрев газов в мезосфере (максимальная на высоте 55 км – $0^{\circ}C$, а минимальная температура на высоте 85 км – $-110^{\circ}C$).

Ионосфера (термосфера)

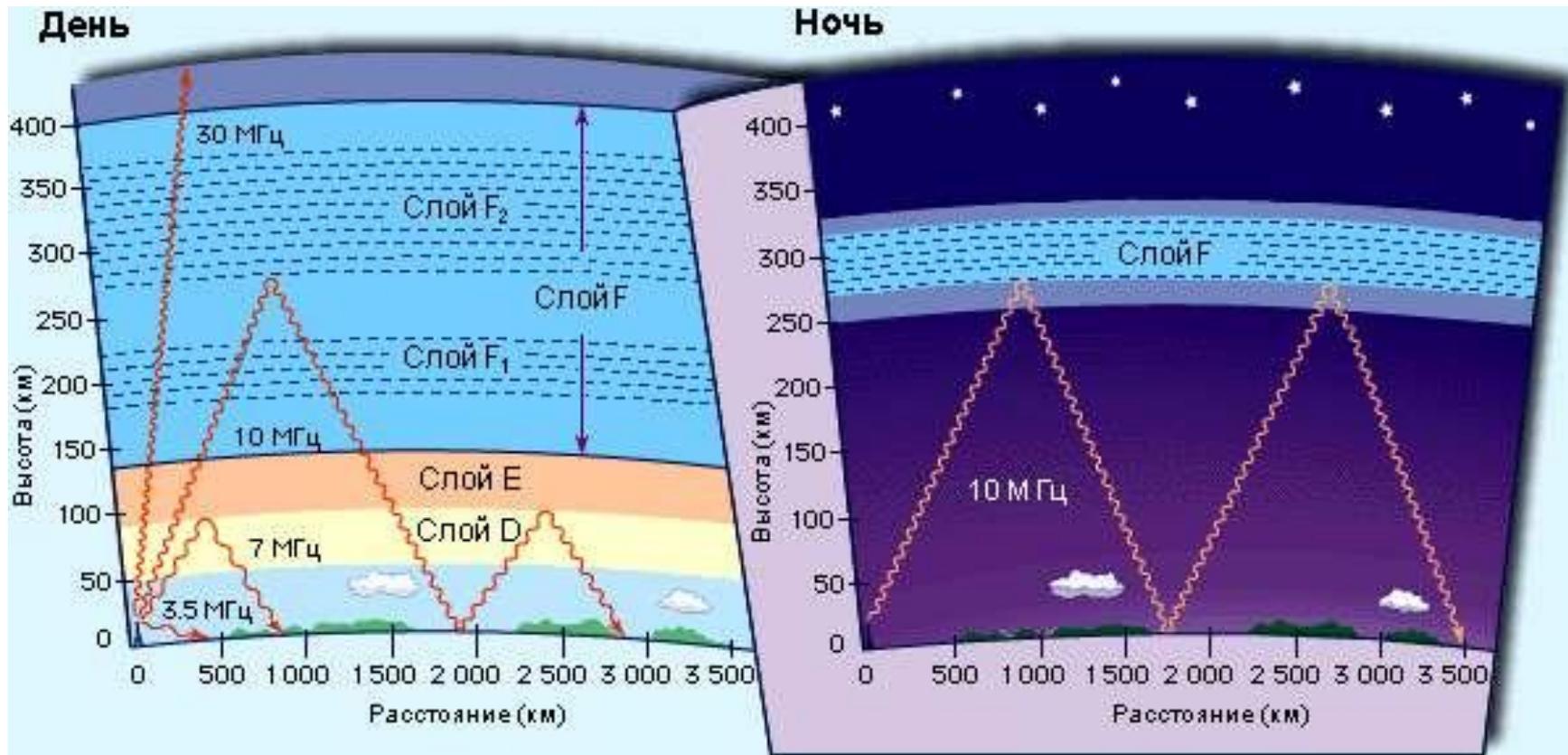
- Простирается до высоты 1000 км. В составе газов значительное содержание атмосферных ионов и свободных электронов. Неоднородна по составу:
 1. Выше 150 км преобладает свободный кислород.
 2. Выше 300 км преобладает свободный азот.
 3. На высотах 100-400 км протекают ядерные реакции, в том числе с образованием изотопов H^3 и C^{14} .
 4. На больших высотах обнаружен Na.
- Ионизация газов осуществляется под действием электромагнитного (особенно рентгеновского) и корпускулярного излучения Солнца.
- Характерна вертикальная **физико-химическая миграция** газов, так как температура начинает возрастать.

Ионосфера – это некоторая часть атмосферы, начиная с высот 60-80 км и кончая несколькими земными радиусами, с довольно высокой плотностью ионов и резко возросшей проводимостью.

Ионизация частиц



Дневная и ночная ионосферы



Экзосфера

- Неоднородна по составу:
 1. На высоте 1100-3500 км установлен слой гелия (He).
 2. С высоты 3500 км и выше доминируют ионы водорода H^+ .
- Характерна вертикальная **физико-химическая миграция** газов. Водород и гелий постепенно улечиваются в межпланетное пространство в силу увеличивающейся разреженности атмосферы.
- Крайне разреженные газы установлены на высоте 20000 км – **земная корона**. Состоит из отдельных молекул водорода, вырвавшихся за пределы экзосферы.
- **Эволюция атмосферы:**
 - поступление индустриального тепла;
 - изменение состава атмосферы (потеря кислорода при сжигании органического **C**, производство азотных удобрений);
 - выброс в атмосферу экологически вредных газов (CO , H_2S , SO_2 , NO , NO_2 и др.), радиоактивных изотопов, минеральной пыли;
 - разрушение озонового слоя.

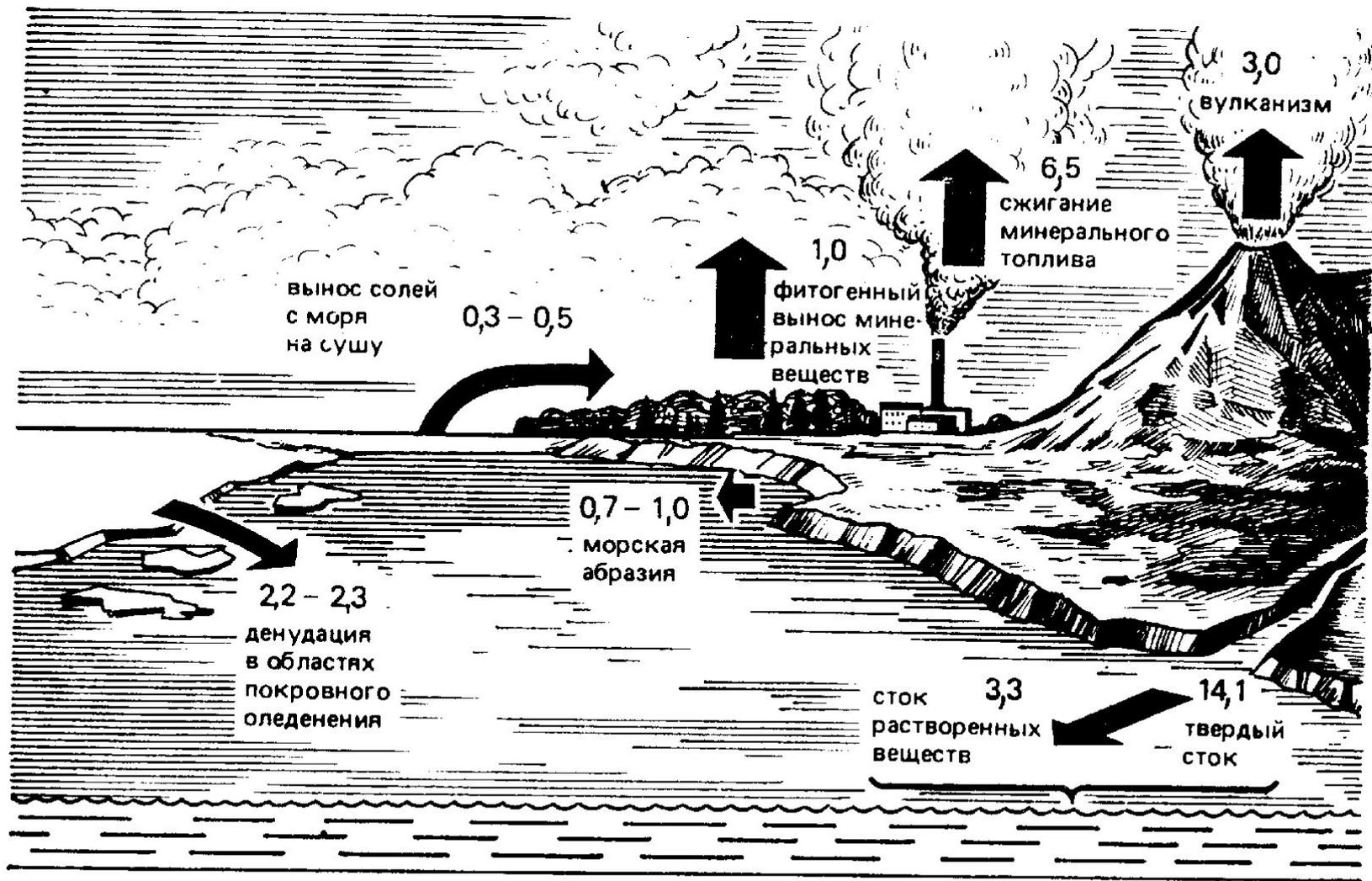


Рис. 31. Вынос минеральных веществ в атмосферу в сравнении с некоторыми другими потоками веществ (млрд. т). Растительность поставляет в атмосферу около 1 млрд. т минеральных веществ в год (по Л. Г. Бондареву)

Подземная атмосфера - это газы земной коры и гидросферы.

- Роль газов в земной коре зависит от кларков и химической активности элементов. Активные газы с высокими кларками образуют ведущие газы, которые растворяясь в водах определяют условия миграции многих элементов: H_2S , CO_2 , O_2 , CH_4 , H_2 , водяной пар H_2O .
- Состав газов в осадочных породах: CH_4 (39%), CO_2 (27,4), N_2 (26%). Состав газов в магматических породах гранитного слоя: CO_2 (83,8), N_2 (11%), CH_4 (0,2%).
- Газы содержатся: 1. В закрытых порах и кристаллической решетке минералов – окклюдированные газы.
2. Сорбированные газы (CO_2 , N_2 , CH_4). Максимальная сорбционная ёмкость у каменных углей, далее у глин.
3. Газы растворённые в жидкой фазе – вода, нефть. В воде хорошо растворяются H_2S , CO_2 , NH_3 , HCl , HF . Углеводороды лучше растворяются в нефти, чем в воде.

Влияние внешних факторов на миграцию газов

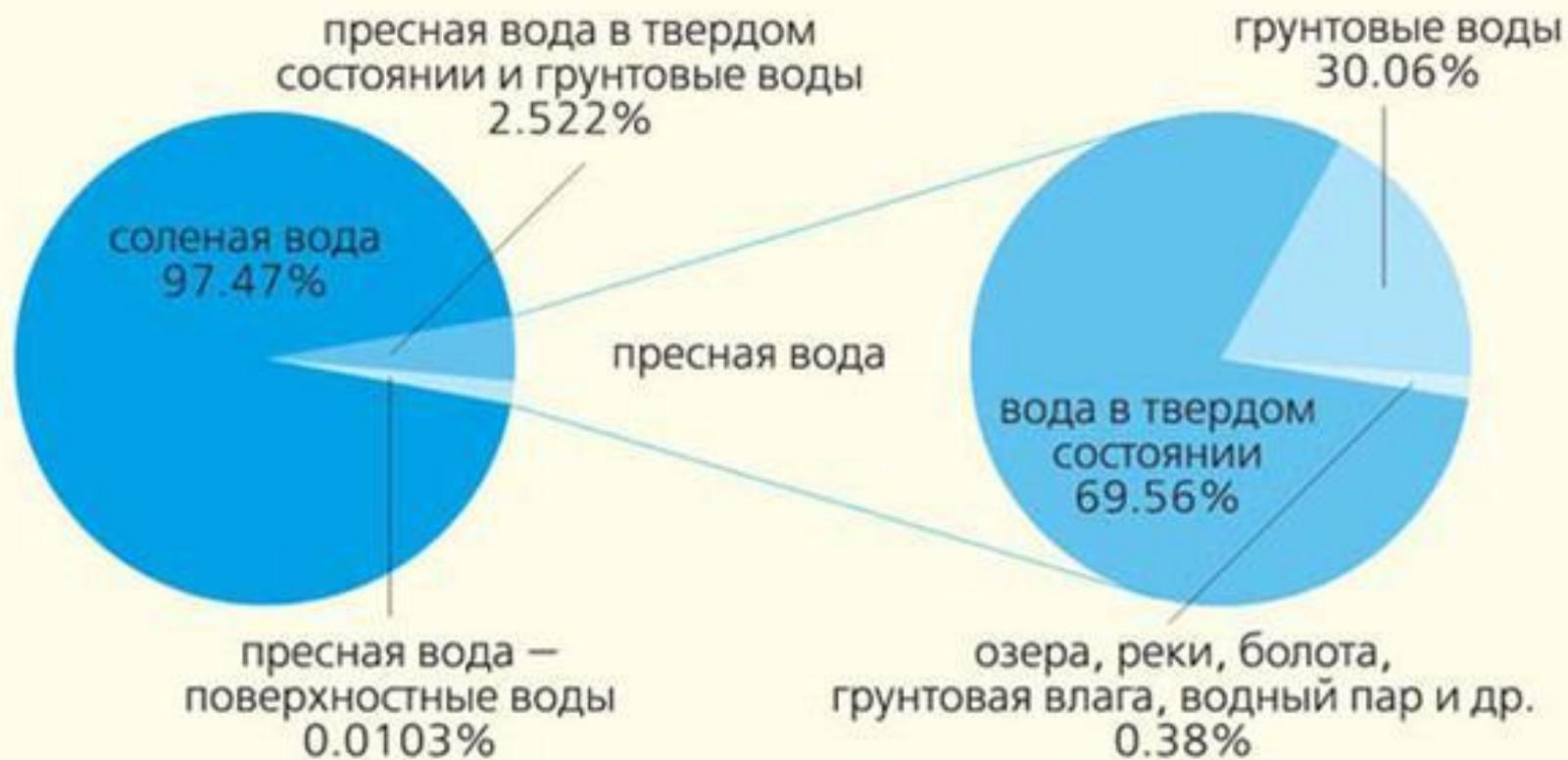
- *С ростом температуры понижается растворимость большинства газов в жидкой фазе и уменьшается сорбционная емкость горных пород.*
- *Увеличение давления повышает растворимость большинства газов в жидкой фазе и увеличивает сорбционную емкость горных пород. Аномально высокие пластовые давления в подземных водах замедляют дегазацию земной коры. Подземная гидросфера является гигантским геохимическим барьером для газов.*
- *Миграция газов в земной коре осуществляется путем фильтрации, связанной с проницаемостью пород, и диффузии. Резко увеличивают фильтрацию трещиноватость пород, тектонические нарушения в эпохи поднятий, опусканий.*

Геохимия гидросферы

- **Гидросфера (в узком смысле)** – это прерывистая оболочка, включающая мировой океан, моря, воды суши, атмосферные осадки, снежный покров и ледники, генетически связанные между собой.
- **Гидросфера (в широком смысле)** – это непрерывная оболочка системы вода-пар, включая собственно гидросферу, а также пронизанную водой или парами воды литосферу, биосферу и атмосферу.
- **Гидросфера** – это непрерывная оболочка Земли, в которой вода представлена как в жидком, так и в твердом, газообразном, а также в химически и биологически связанном состоянии (Хаин, Короновский, 2008).

Основным источником воды океана служат атмосферные осадки, в 100 раз меньше даёт речной сток и минимальная доля подземного стока.





Основным источником растворённого вещества в океане является речной сток.

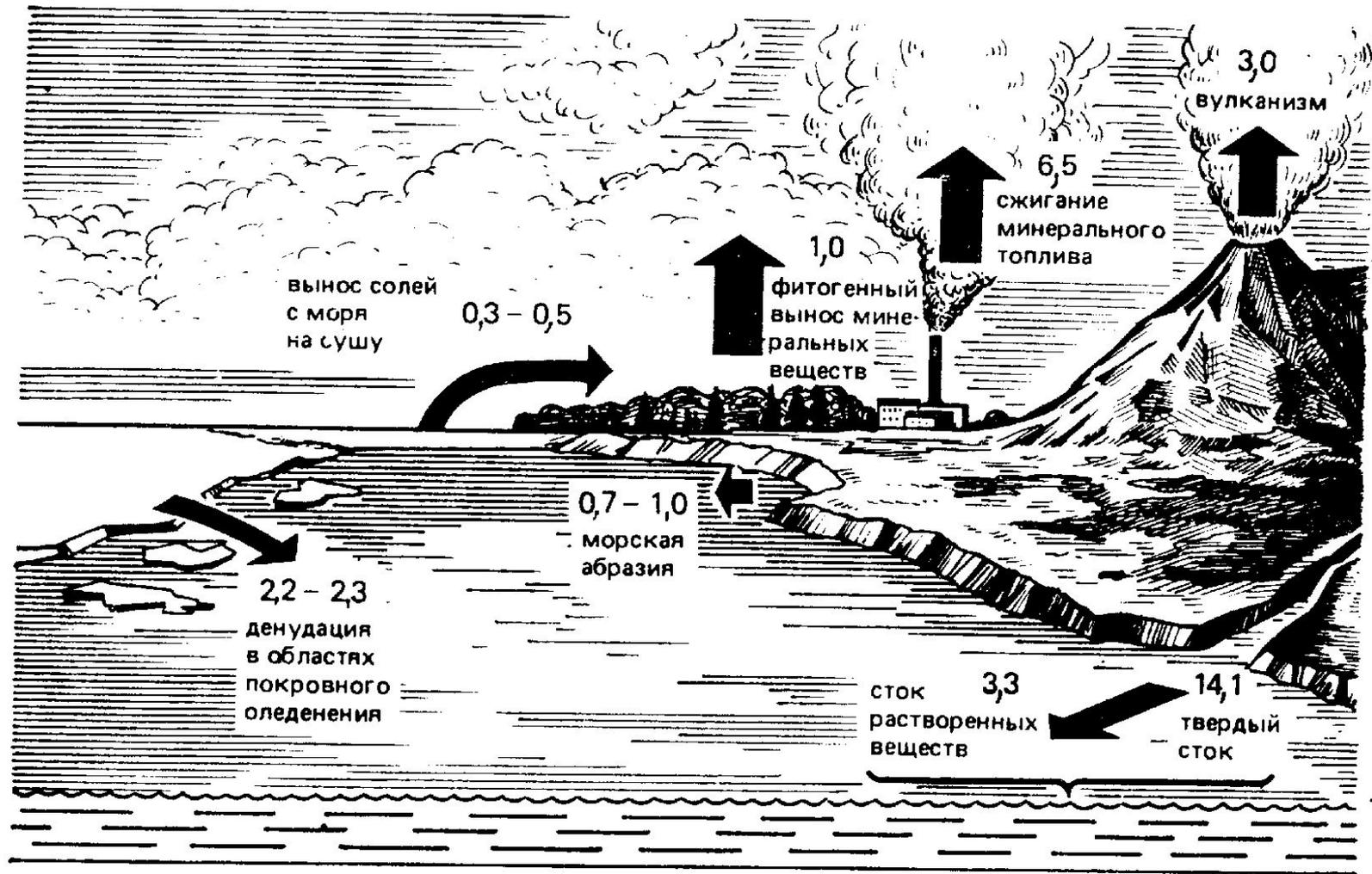
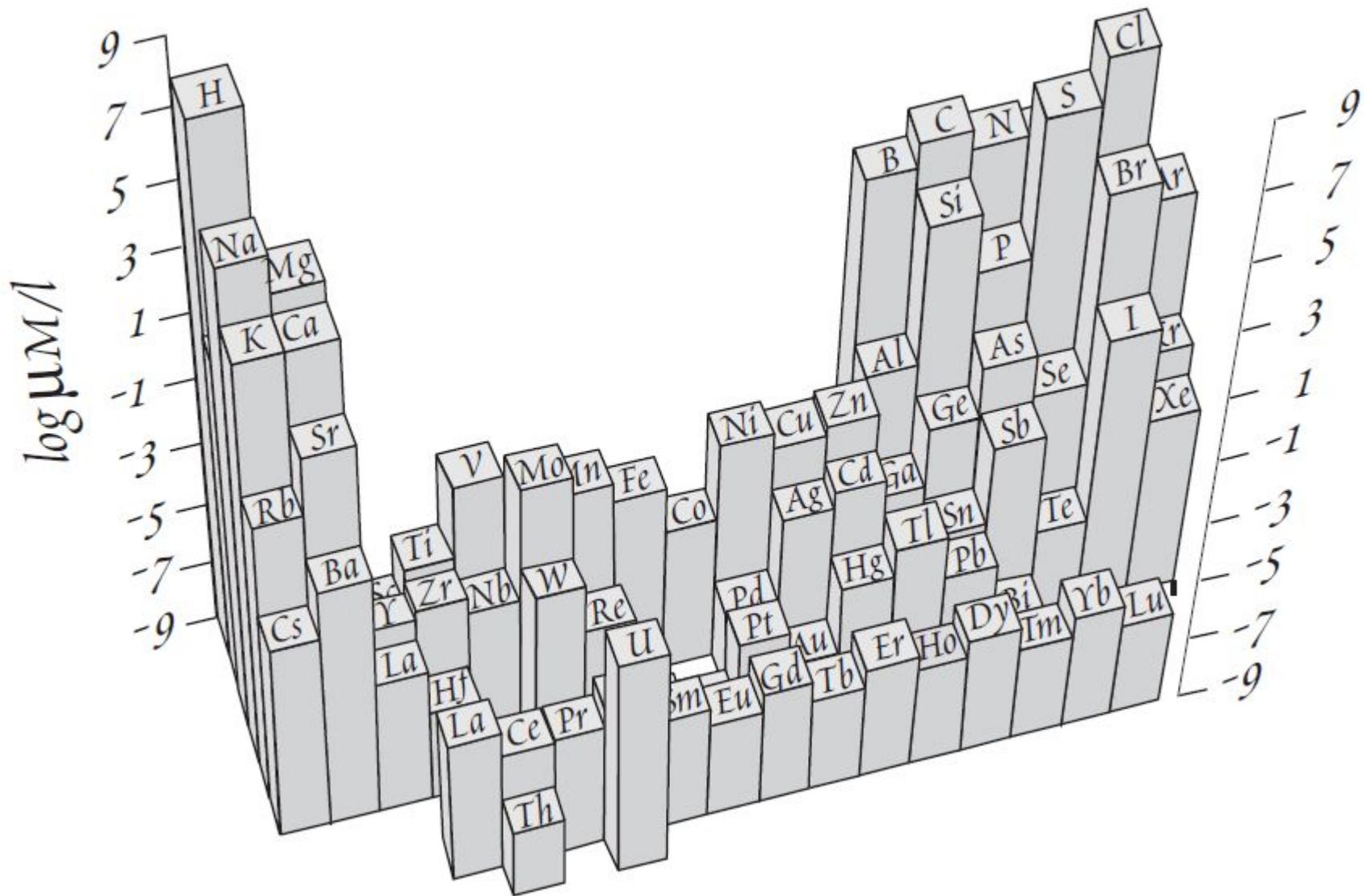


Рис. 31. Вынос минеральных веществ в атмосферу в сравнении с некоторыми другими потоками веществ (млрд. т). Растительность поставляет в атмосферу около 1 млрд. т минеральных веществ в год (по Л. Г. Бондареву)



Состав морской воды. Наиболее распространенными являются элементы по бокам периодической таблицы. Элементы внутри, как правило, менее распространены. W.M. White, 2013

Основные ионы в морской воде

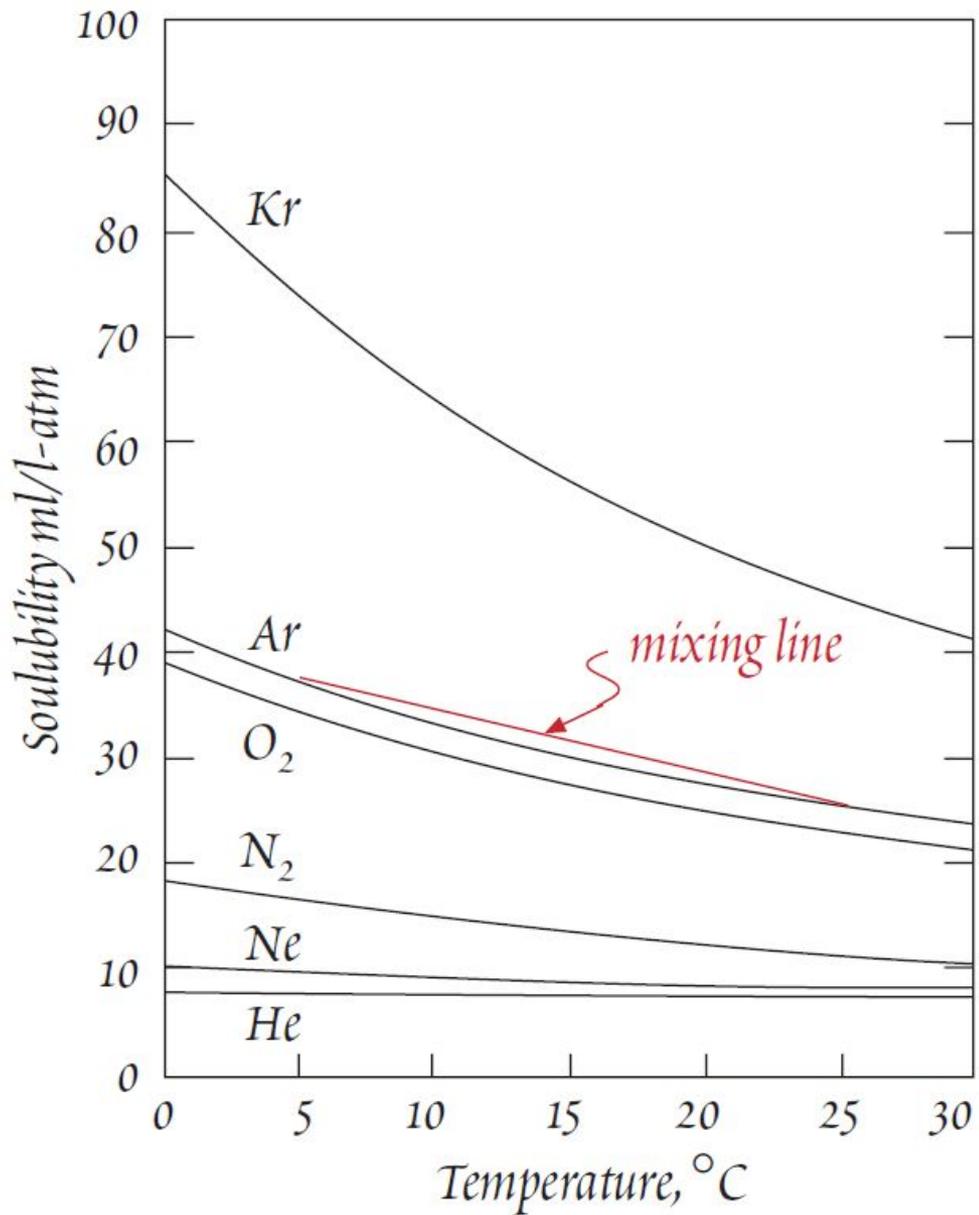
Ion	g/kg (ppt) at S = 35‰	Percent of Dissolved solids
Cl ⁻	19.354	55.05
SO ₄ ²⁻	2.649	7.68
HCO ₃ ⁻	0.140	0.41
B(OH) ₄ ⁻	0.0323	0.07
Br ⁻	0.0673	0.19
F ⁻	0.0013	0.00
Na ⁺	10.77	30.61
Mg ²⁺	1.290	3.69
Ca ²⁺	0.412	1.16
K ⁺	0.399	1.10
Sr ²⁺	0.008	0.03

Химический состав океанических, морских вод характеризуется постоянным соотношением растворорообразующих элементов:

Анионы Cl⁻ > SO₄²⁻ > HCO₃⁻ **Катионы** Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺

Растворенные газы в морской воде

	Atmospheric Partial Pressure	Equilibrium Conc. in Seawater (ml/l)	
		0°C	24°C
He	5.2	4.1×10^{-5}	3.8×10^{-5}
Ne	1.8	1.8×10^{-4}	1.5×10^{-4}
N ₂	0.781	14.3	9.2
O ₂	0.209	8.1	5.0
Ar	9.3×10^{-3}	0.39	0.24
Kr	1.1×10^{-6}	9.4×10^{-5}	8.5×10^{-5}
Xe	8.6×10^{-8}	1.7×10^{-5}	8.5×10^{-6}
CO ₂	3.6×10^{-4}	0.47	0.24
N ₂ O	3×10^{-7}	3.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}



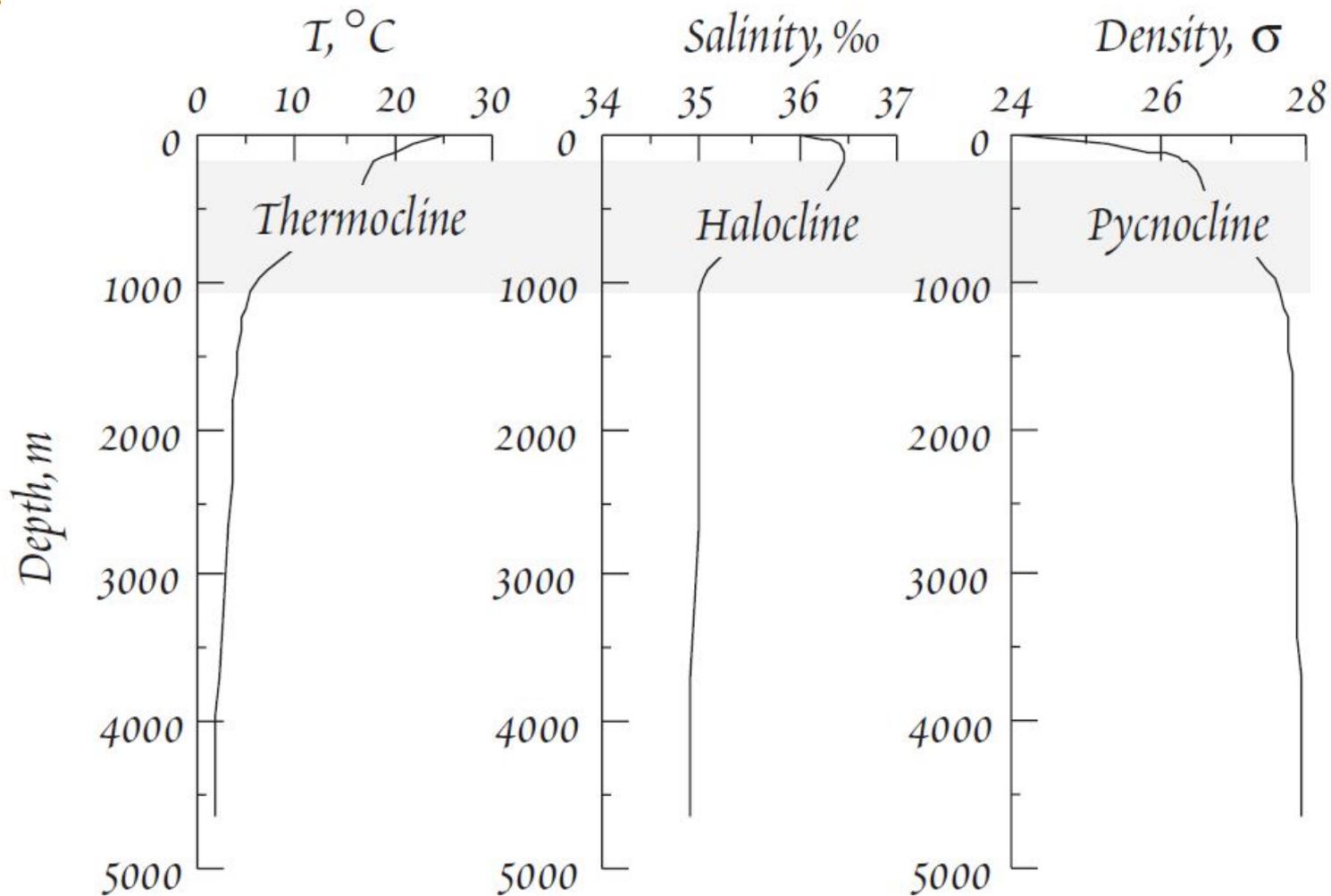
Растворимость газов в морской воде в зависимости от температуры.

Химический состав внутриматериковых вод

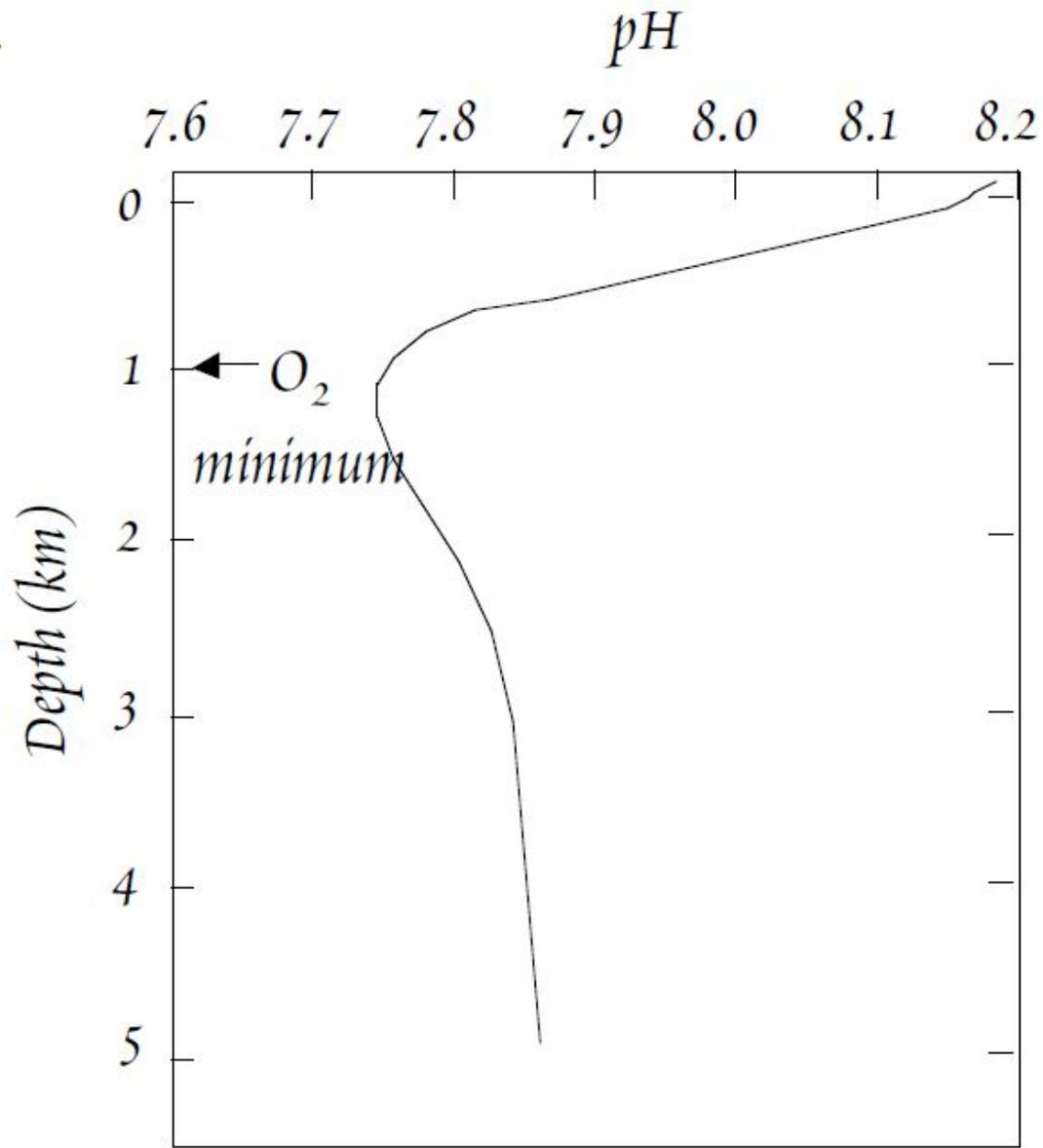
- Химический состав внутриматериковых вод рек и озёр сильно колеблется, отражая влияние следующих факторов:
 - ✉ состав горных пород, подвергающихся речной эрозии;
 - ✉ направление и сила воздушных течений;
 - ✉ климатические условия;
 - ✉ близость индустриальных центров, океана.
- Например, в умеренном климате соотношение растворорообразующих элементов: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$. В соответствии с климатической гидрохимической зональностью в субаридном климате доминируют ионы SO_4^{2-} и Ca^{2+} , в аридном климате ионы Cl^- и Na^+ .
- Реки в отличие от океанов, морей более динамичная и быстрообновляющаяся система. Вода рек в результате стока меняется каждые 12 суток, озёр – каждые 10 лет, мирового океана - 3 тыс. лет.

Классификация океанических и внутриматериковых поверхностных вод по Eh, температуре

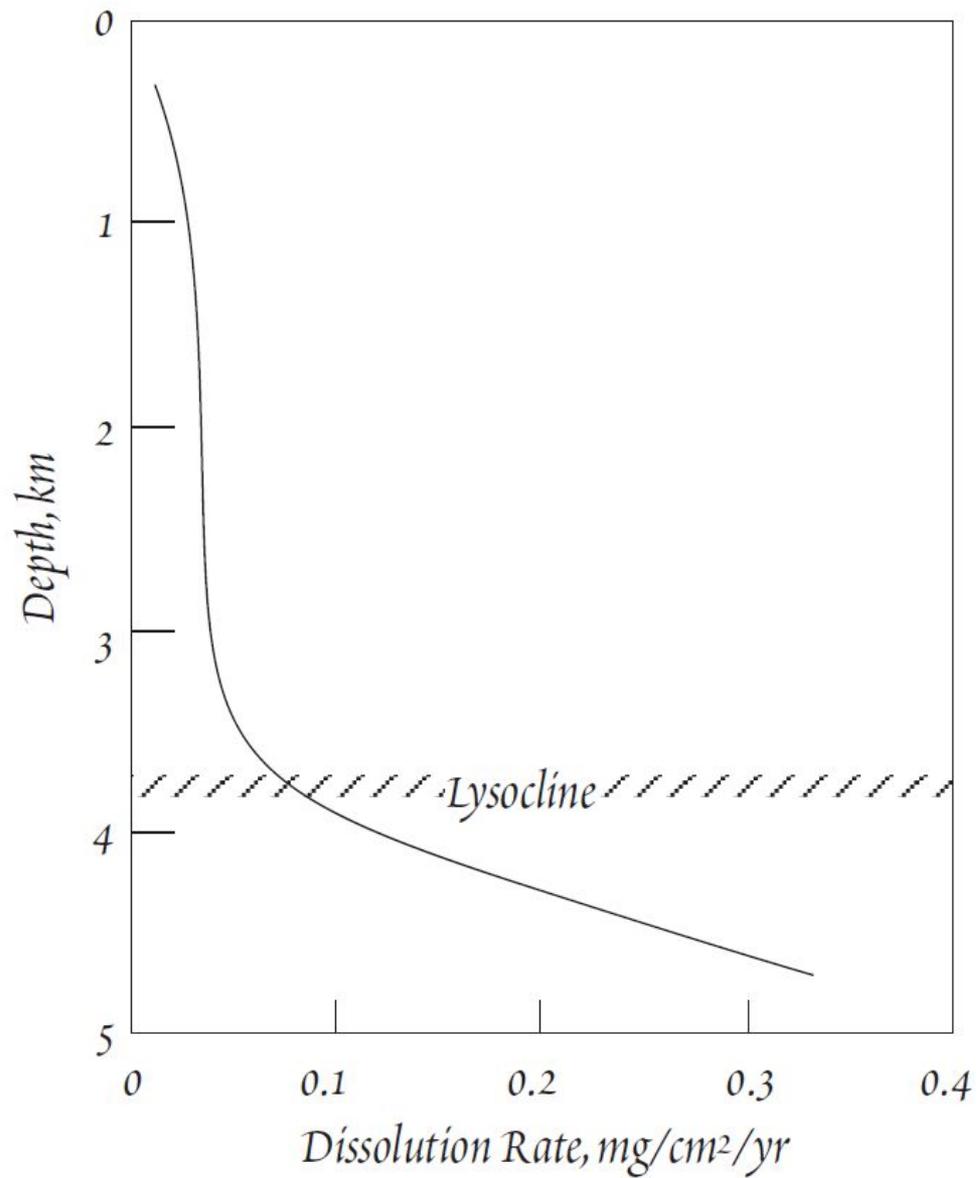
- **Окислительный ряд.** Относится большинство поверхностных вод, содержащих растворённый кислород, поступающий из атмосферы и за счёт фотосинтеза водных растений.
 - **Глеевый ряд.** Относятся некоторые зимние озёрные и речные воды тундровой и таёжной зон.
 - **Сероводородный ряд.** Воды некоторых морей и заливов, где затруднён водообмен (Чёрное море с глубин более 200 м).
 - Температурный режим оказывает влияние на растворимость газов и скорость химических реакций. Выделяют **холодные, умеренные и тёплые геохимические типы поверхностных вод** в соответствии с термическими поясами. Например, в арктическом поясе растворимость кислорода выше, чем в тропиках, но скорость окисления медленнее.
-



Температура, соленость и плотность вариации станции GEOSECS от 25 до 58° с.ш. в Северной Атлантике. Серые области показывают, положение постоянного термоклина и пикноклина. Инверсии в профиле солености вблизи поверхности указывают на превышение осадков над испарением.



Профиль рН в северной части Тихого океана.
Показано положение кислородного минимума.



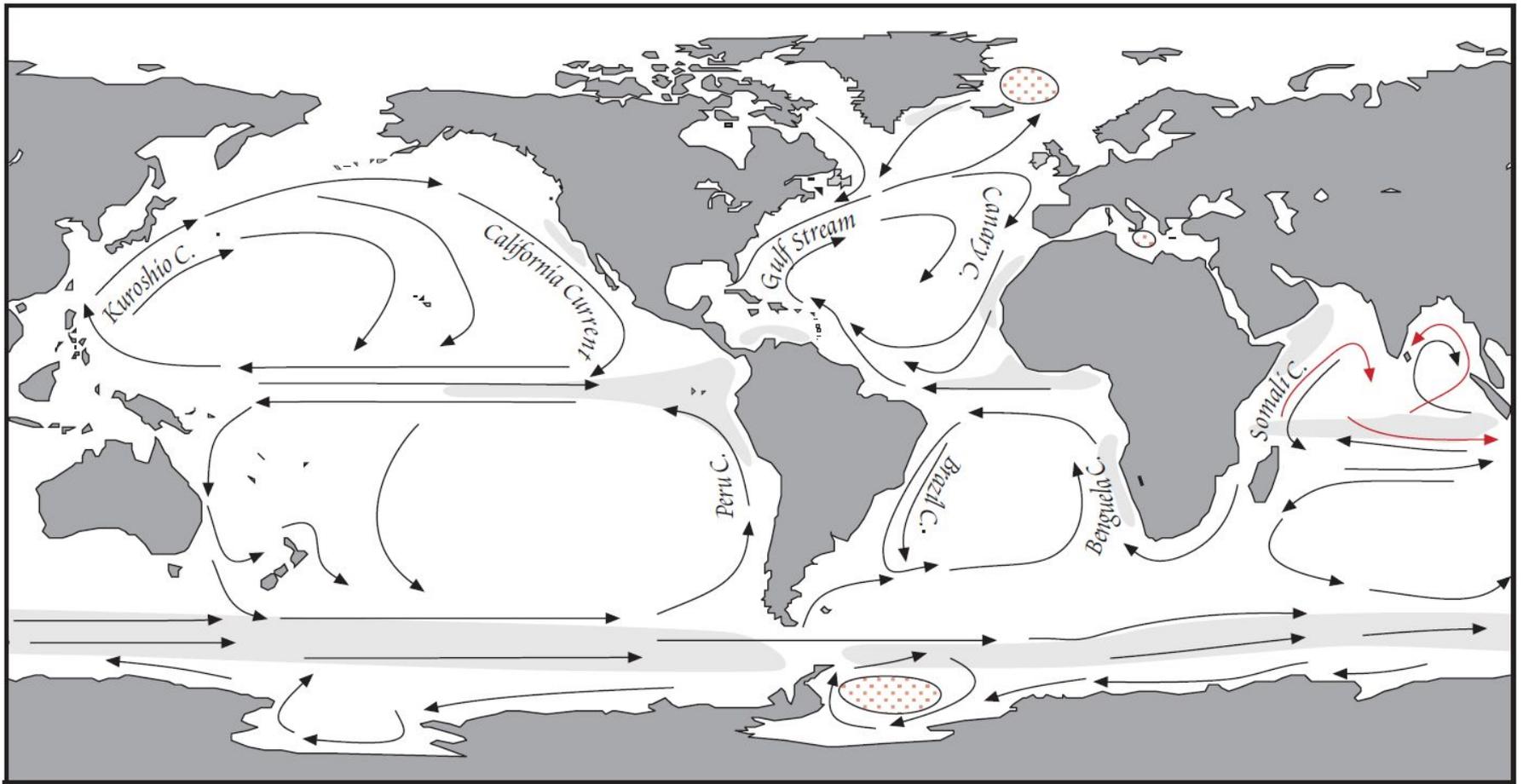
Скорость растворения кальцита в зависимости от
глубины в Тихом океане

Классы поверхностных вод по рН

- 1. Сильнокислые воды с $pH < 3$** в районах сульфидных, угольных месторождений, вулканических районах.
- 2. Слабокислые воды $3 < pH < 6,5$** многих рек и озёр районов влажного климата и равнинного рельефа – тундры, заболоченной тайги. Формируются в кислых почвах при разложении растительных остатков с $M < 0,1$ г/л, $Ca^{2+} - HCO_3^-$.
- 3. Нейтральные и слабощелочные воды с $6,5 < pH < 8,5$** океанов, морей, озёр сильноминерализованные. Богатые РОВ воды таёжной и тундровой зон с $M > 0,1$ г/л, $Ca^{2+} - HCO_3^-$. Бедные РОВ воды лесостепной, степной, горной зон с $M = 0,1$ г/л, $Ca^{2+} - HCO_3^-$.
- 4. Сильнощелочные воды с $pH > 8,5$** субаридных районов, а также в некоторых пустынях. Содовые озёра Барабинской низменности, Калифорнии, восточной Африки.

Виды миграции в гидросфере

- **Физико-химическая миграция** обусловлена изменением внешних параметров среды миграции.
- В плёнке воды 0,1-1 мм на границе воздух-вода происходит резкое изменение физико-химической обстановки, развиваются явления сорбции и десорбции, которые приводят к проявлению **сорбционного барьера** и образованию взвесей, обогащённых Fe, Mn, Ni, Pb и др.
- Участки подъёма глубинных холодных вод (апвеллинг).



Поверхностная и глубинная циркуляции океанов.

Стрелки показывают направление течений. Серые области представляют собой области апвеллинга. Области с красными точками глубинной циркуляции воды.

Черные стрелки показывают направление течений зимой, красные стрелки показывают направление течений летом в северном полушарии Индийского океана.

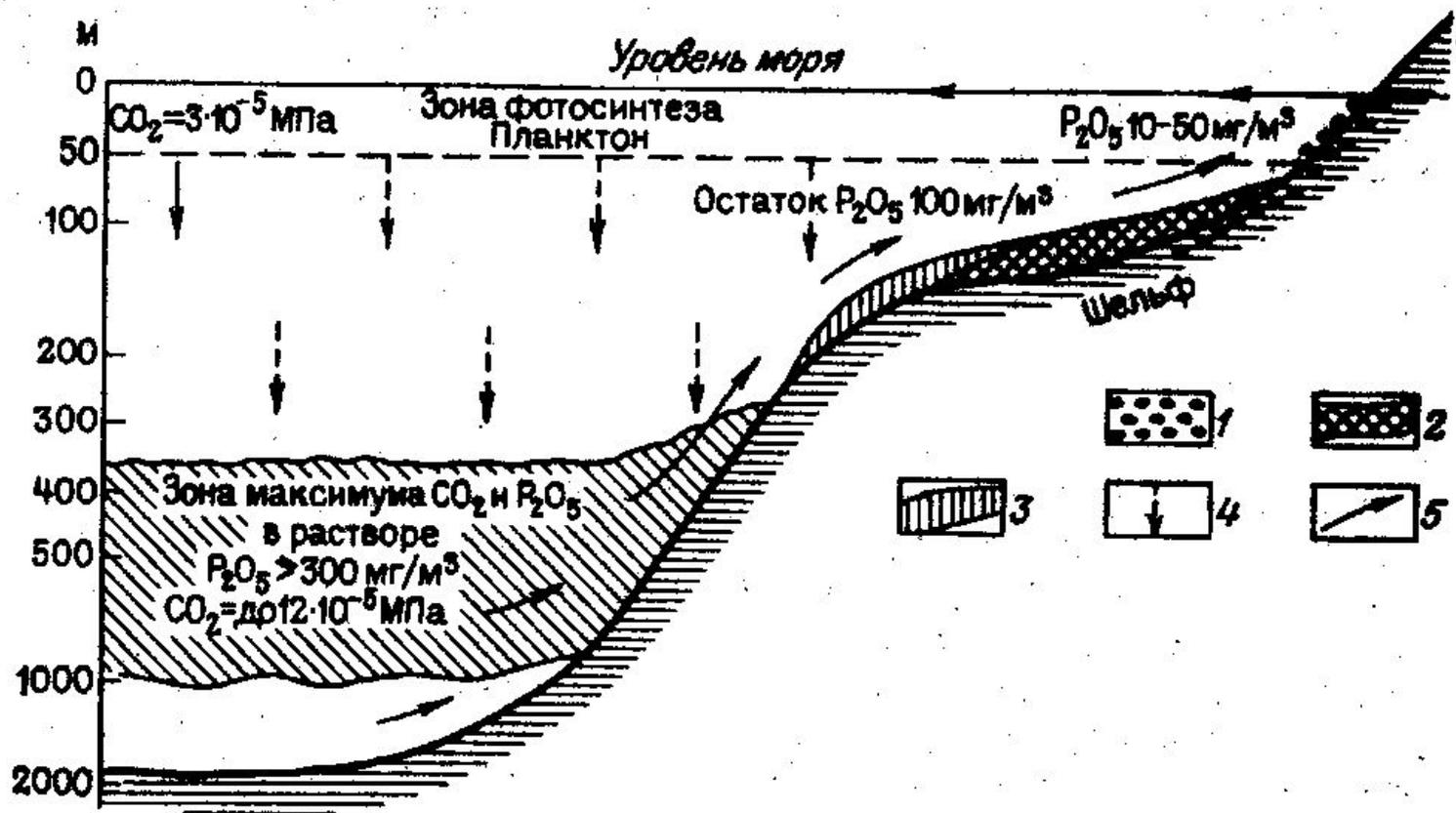


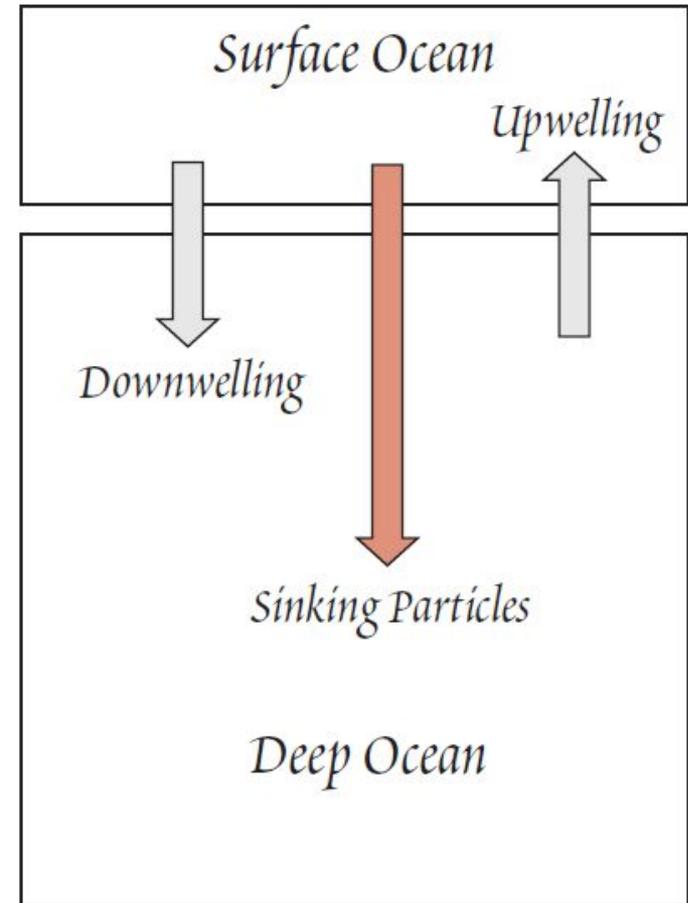
Рис. 103. Схема фосфоритообразования — осаждения фосфатов из морской воды в зоне шельфа в условиях восходящих холодных глубинных течений.
По А. Казакову:

1—3 — фации: 1 — береговых галечников и песков, 2 — фосфоритная, 3 — известковых осадков; 4 — падение остатков планктона; 5 — направление течений

Механическая миграция

- **Механическая миграция** связана с морскими и океаническими течениями, течениями рек, волноприбойной деятельностью.
- В результате мигрирует обломочный материал дифференциация которого происходит на **гидродинамическом барьере**.
- В качестве барьерной зоны фигурирует береговая полоса – граница суша-море (океан).

Модель океана и потоков между ними.

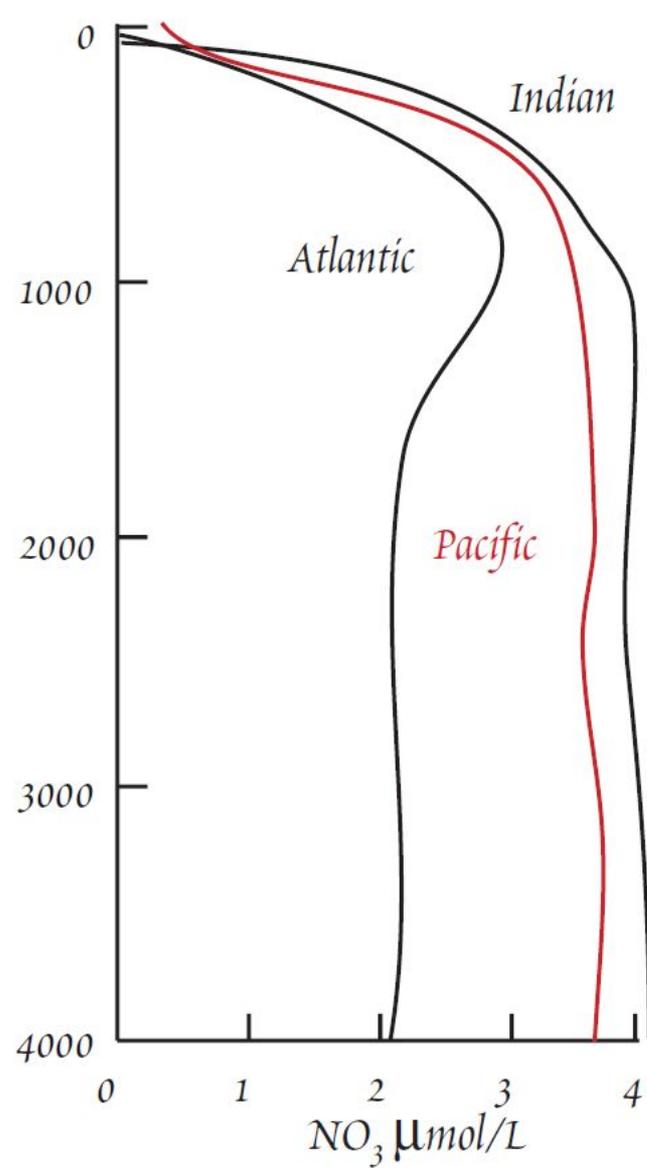
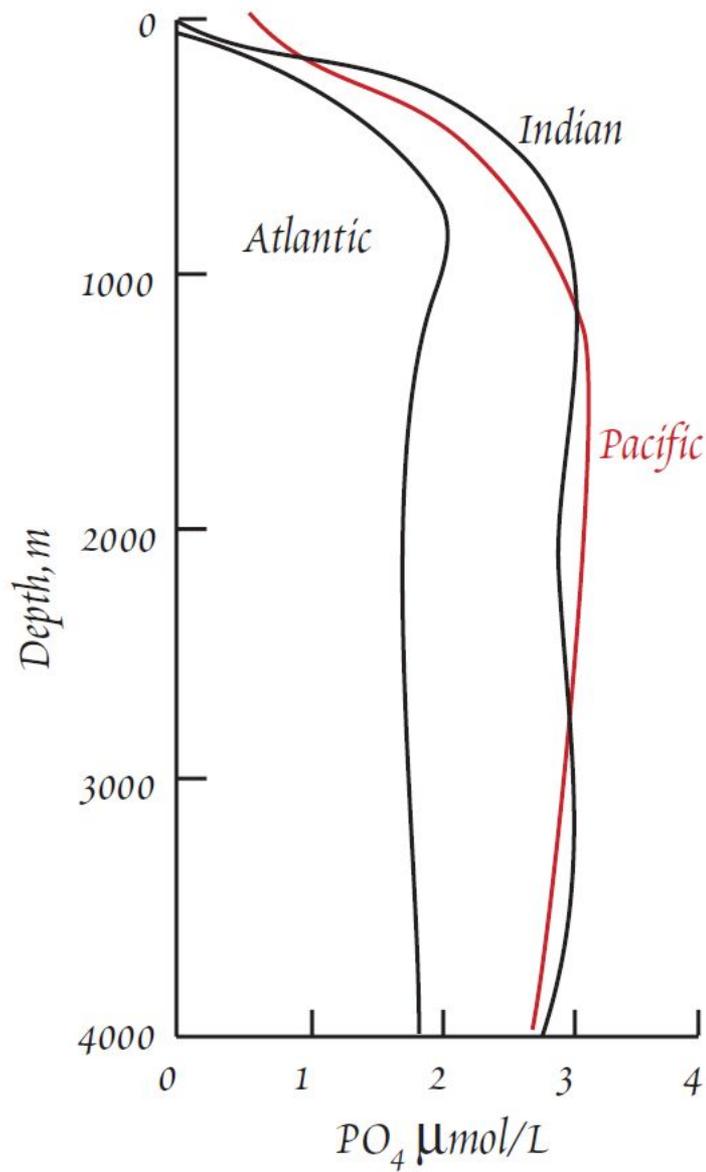


Биогенная миграция

- **Биогенная миграция** обусловлена биологическим круговоротом вещества. В верхних горизонтах водоёмов за счёт водорослей и проникновения солнечного света развивается фотосинтез и одновременно происходит разложение органического вещества бактериями. В слое воды, где развиваются явления фотосинтеза проявляются **зоогенный и фитогенный геохимические барьеры.**

Биохимические реакции:

- **Фотосинтез**
- $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + hv = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + hv = \text{CH}_2\text{O} + 2\text{S}$
- **Хемосинтез**
- $2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$



Глубинные профили двух важных питательных веществ, нитратов и фосфатов, в океанах.

Общие особеннос

- Биохимия - наука о влиянии жизни на геохимические процессы (В.И. Вернадский).



Биогеохимические функции живого вещества

- 1. Концентрационная** – накопление биофильных элементов (C, H, P, Ca, Si и др.).
- 2. Энергетическая** – аккумуляция солнечной энергии.
- 3. Трансформационная** – создание животными, микроорганизмами, некоторыми растениями новых белков, жиров, углеводов своего тела.
- 4. Газообразующая** – генерация растениями и животным миром газов (CO_2 , O_2 , NH_3 , CH_4).
- 5. Средообразующая** – поступление в среду миграции газов, генерируемых растениями, и продуктов минерализации органического вещества определяет щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия.
- 6. Биохимическая** – связана с процессами, протекающими внутри организмов, например размножением.

Геохимия биосферы

- **Биосфера – сфера жизни, вещественная геологическая оболочка самого высокого уровня организации. В её состав входят тропосфера, мировой океан, литосфера до слоев с температурой, ограничивающей деятельность бактерий. В качестве самостоятельной оболочки выделена австрийским геологом Э.Зюссом (1875 г.).**
- **Главный механизм, определяющий единство и целостность биосферы – это биологический круговорот атомов, являющийся главным агентом химической работы.**
- **Биологический круговорот (БИК) – образование и разложение органических веществ протекает в биосфере повсеместно.**

Биологический круговорот



Биосфера крайне неравновесная, динамичная система. Это определяется действием противоположно направленных процессов, протекающих в биосфере: окисление – восстановление, растворение – кристаллизация, образование живого вещества – минерализация (разложение) органического вещества, рассеяние – концентрация.

- **Биогенная миграция** обусловлена наличием живого вещества. Атомы включаются в пищевые цепочки и постоянно мигрируют, рассеиваясь в одном месте и концентрируясь в другом. Следствием последнего является образование простых и чистых соединений, состоящих из 2-3-х главных элементов. Например, толщи известняка (Ca, C, O).
-

- **Механическая миграция** обусловлена круговоротом воды, являющегося главным агентом механической работы, так как в биосфере не прекращается течение рек, перемещение водных масс в океанах, воздушных масс в атмосфере.



- **Физико-химическая миграция** обусловлена изменением параметров среды миграции (рН, Eh) при участии живых организмов. Основной средой миграции является вода. Атомы разделяются на **воздушные и водные мигранты**. Первые мигрируют как в газообразном состоянии, так и в составе водных растворов (O, H), вторые преимущественно в водных растворах в виде ионов, молекул, коллоидных частиц.
- Биосфера представляет единое целое по процессам разложения органического вещества и делится на верхнюю часть, где возможен фотосинтез и нижнюю часть, где невозможен. Соответственно, часть биосферы, которая играет ведущую роль, определяет своеобразие биосферы в целом, управляет этой сложной системой называется **центром биосферы**. Таким центром служат **лесные ландшафты (верхние горизонты океана)**.

Геохимия техносферы

- Геохимическую деятельность человечества А.Е. Ферсман назвал **техногенезом**.
- **Часть планеты, которая охвачена техногенезом представляет особую систему – ноосферу (техносферу)**.
- Ноосфере свойственны механическая, физико-химическая и биогенная миграции, но её своеобразие и главную роль определяет техногенная миграция.
- **Техногенная миграция атомов обусловлена социальной деятельностью общества, вызывающей грандиозное перемещение атомов и , как следствие, рассеяние, концентрацию и образование новых форм и ассоциаций атомов, несвойственных природе.**
- Первое существенное отличие техносферы от биосферы – **огромное ускорение миграции**. Многие процессы техногенеза по масштабам намного превышают природные. Например, ежегодно добывается около 100 млрд. т. минерального сырья.

Две группы процессов техногенеза

1. Процессы техногенеза при изучении которых можно использовать понятия и методы, разработанные для анализа природных процессов. Эти процессы унаследованы от биосферы, к ним относятся биологический круговорот, круговорот воды, рассеяние элементов при отработке месторождений, распыление вещества и др.

2. Процессы техногенеза, находящиеся в резком противоречии с природными условиями. Для характеристики этих процессов недостаточен существующий понятийный аппарат геохимии. Необходимы новые подходы к исследованию и объяснению процессов миграции элементов. Например, природе не свойственны химические соединения: искусственные полимеры, лекарства, краски, сплавы. Новым для земной коры является производство атомной энергии, радиоактивных изотопов, сверхчистых веществ.

Технофильность элемента T – это отношение ежегодной добычи элемента D к его кларку в земной коре.

- Например, химически родственные элементы Fe, Mn и Cu, Ag добываются в разных количествах, их кларки различны.

$$T_{\text{Fe}} = 3,1 \cdot 10^8 / 4,65 = 6,6 \cdot 10^7 \quad T_{\text{Mn}} = 6 \cdot 10^6 / 0,1 = 6 \cdot 10^7$$

$$T_{\text{Cu}} = 5,4 \cdot 10^6 / 4,7 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^9 \quad T_{\text{Ag}} = 8 \cdot 10^3 / 7 \cdot 10^{-6} = 1,1 \cdot 10^9$$

- Технофильность их одинакова. Следовательно, в единицах кларков человечество извлекает из недр Fe и Mn, Cu и Ag с равной интенсивностью, пропорционально их распространённости в земной коре.
- В будущем зависимость добычи от кларков, вероятно, станет ещё более тесной, так как богатые месторождения быстро обрабатываются и человечество будет использовать горные породы, в которых содержания элементов близки к кларкам.

Техногенные геохимические аномалии

- **Глобальные аномалии** охватывают весь земной шар (повышенное содержание CO_2 в атмосфере, накопление ^{90}Sr после ядерных взрывов).
- **Региональные аномалии** распространяются на материки, страны, зоны, области (применение минеральных удобрений).
- **Локальные аномалии** связаны с конкретным рудником, заводом, городом (повышенное содержание металлов в почвах, водах).
- Техногенные аномалии, как и природные, делятся на литохимические (в почвах, породах, строениях), гидрогеохимические (в водах), атмогеохимические (в атмосфере), биогеохимические (в организмах – фито-, зоо-, антропогеохимические).
- Совокупность техногенных аномалий от локального источника (завода, рудника, города), именуется техногенным ореолом и потоком рассеяния, которые, как правило, включают в себя все виды аномалий.

Природные и техногенные ореолы рассеяния

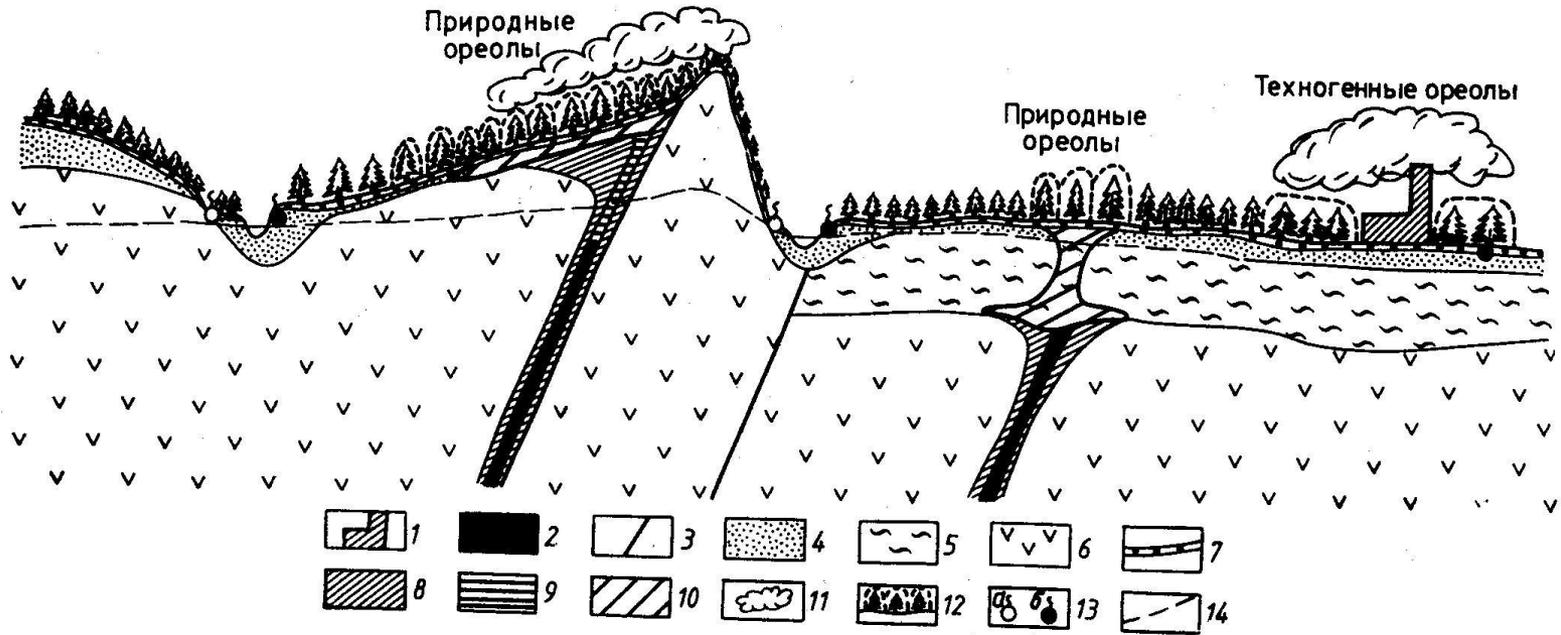


Рис. 1. Природные и техногенные ореолы рассеяния:

1 — локальный источник техногенного загрязнения, 2 — рудное тело, 3 — разлом, 4 — пески, супеси, суглинки, 5 — глины, 6 — рудовмещающие формации, 7 — почва, 8 — ореол в коренных породах (первичный, вторичный), 9 — зона окисления, 10 — вторичный литохимический ореол в рыхлых отложениях и почвах; 11 — атмосферический ореол, 12 — биогеохимический ореол, 13 — источник (а — с фоновым содержанием, б — с аномальным содержанием индикаторных элементов — гидрогеохимический ореол), 14 — уровень грунтовых вод

По влиянию на окружающую среду техногенные аномалии делятся на три типа.

- **Полезные аномалии**, улучшающие окружающую среду. Например, повышенное содержание Са в районах известкования кислых почв, добавка NaI и KI к поваренной соли в районах развития эндемического зоба, фторирование питьевой воды в городах с распространением кариеса и др.
- **Вредные аномалии**, ухудшающие (загрязняющие) окружающую среду. Например, увеличение содержания Hg, Cd, Pb в почвах городов.
- **Нейтральные аномалии**, не оказывающие влияния на качество окружающей среды.
- **Техногенный геохимический барьер** – это участок, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и как следствие концентрация элементов. Как и в биосфере, на них образуются аномалии.

По влиянию на окружающую среду техногенные барьеры могут быть:

- 1. Полезные техногенные барьеры.** Например, закачивание промышленных стоков в водоносные горизонты, при инъекционном закреплении (цементации) грунтов, в результате рыхлая масса превращается в твёрдый монолит, размещение карбонатного материала (известняк, доломит) на пути миграции сернокислых шахтных вод, в результате на щелочном барьере задерживаются вредные соединения кислой природы TR, Ra, Cd, Pb и др.
 - 2. Вредные техногенные барьеры.** Например, вторичное засоление почв в орошаемых районах, строительство плотин для ГЭС.
 - 3. Нейтральные техногенные барьеры.**
-

Классификация геохимических барьеров техногенного типа по В.А. Алексеенко, Л.П. Алексеенко (2003)

- В результате антропогенной деятельности на отдельных участках биосферы происходят изменения, приводящие к формированию всех известных в природных условиях геохимических барьеров.
 - На них, как и на природных, происходит отложение веществ из различных миграционных потоков. Последние могут быть как техногенного, так и природного происхождения.
 - Необходимо, чтобы хоть один из потоков был техногенной природы.
-

Физико-химическая группа барьеров

Техногенный сероводородный и глеевый барьеры в илах реки Дон в районе расположения городов Ростов и Аксай.



Сероводородные техногенные геохимические барьеры в донных отложениях реки Дон: 1—7 — ландшафты (1 — планктонных водорослей с окислительной обстановкой в донных отложениях, 2 — тростниковой формации с глеевой обстановкой в донных отложениях, 3 — планктонных водорослей с сероводородной обстановкой в донных отложениях, 4 и 5 — камышово-рогозово-тростниковой формации соответственно с сероводородной обстановкой в донных отложениях и глеевой обстановкой в илах, 6 — населенных пунктов, 7 — островов), 8 — направление течения реки, 9 - сероводородный барьер в плане

Щелочной техногенный геохимический барьер

- Своеобразный *щелочной техногенный геохимический барьер* был создан Н.Ф. Мырляном и Н.К. Бургеля из песчано-карбонатной смеси. Ею заполняются траншеи, расположенные на склонах ниже участков (обычно виноградников), обрабатываемых медьсодержащими препаратами. Медь, попадая на такой барьер, осаждается в виде малахита.
-

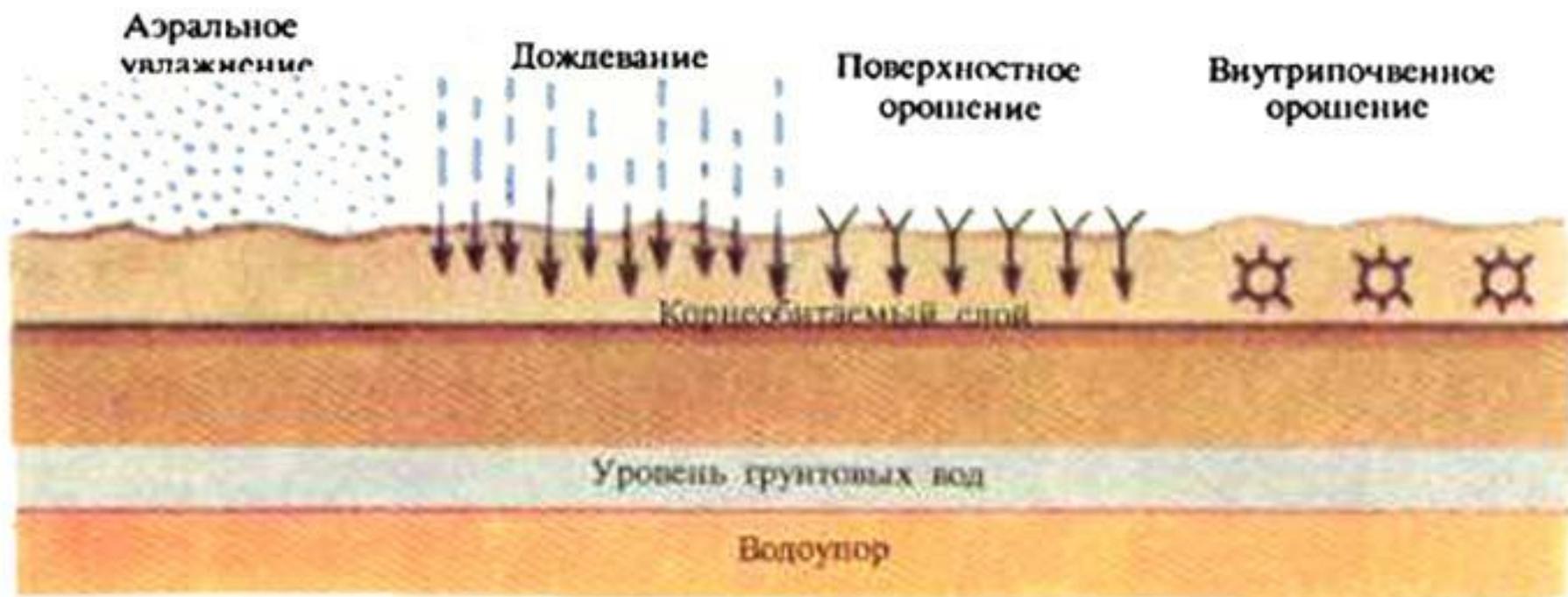
Техногенные испарительные барьеры

Вторичное засоление и заболачивание



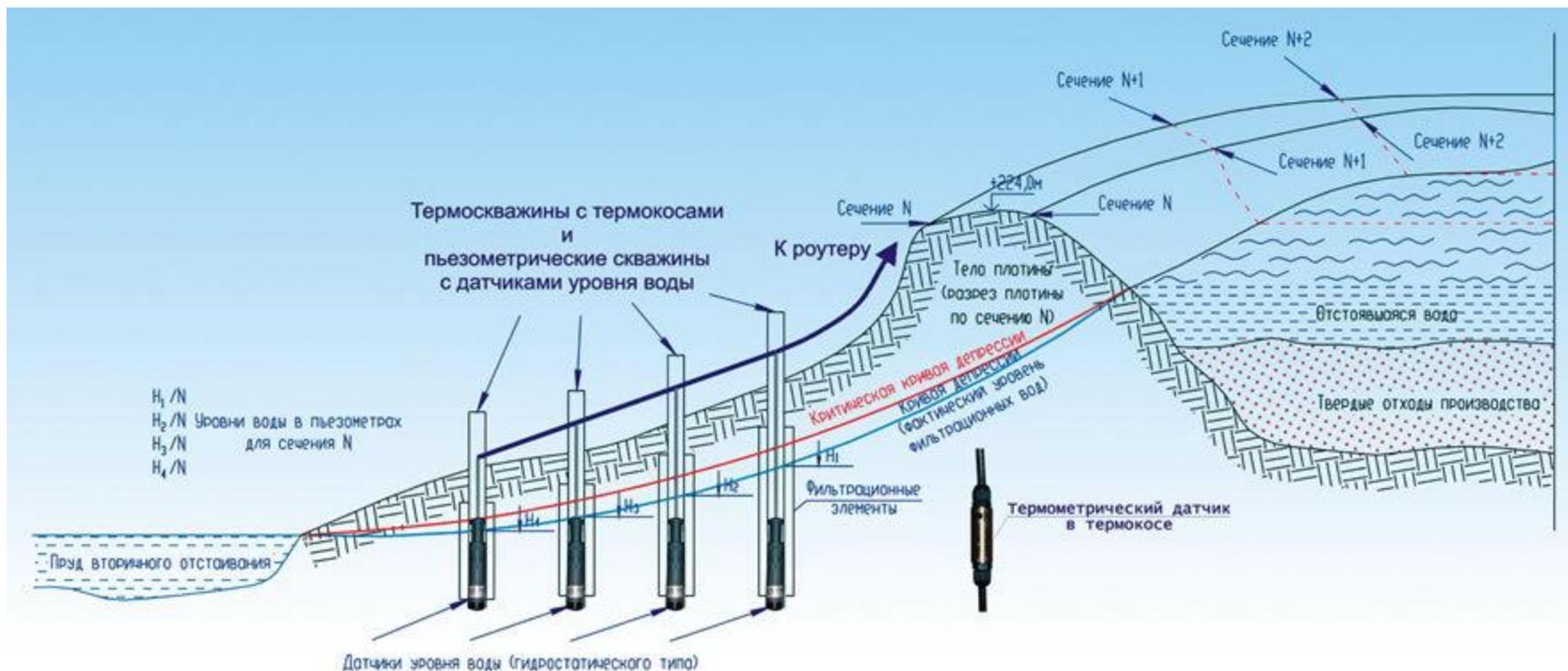
- ◆ Вторичное засоление (усиление природного засоления) развивается при неумеренном поливе орошаемых земель в засушливых районах
- ◆ Вторичному засолению подвержено 30 % площади орошаемых земель в мире, 18 % - в России
- ◆ Засоление почв приводит к изменению видового состава, к снижению урожайности сельскохозяйственных культур

Возникают такие барьеры в тех случаях, когда в результате орошения или создания водохранилищ уровень грунтовых вод поднимается выше, чем высота их капиллярного поднятия до дневной поверхности. При поднявшемся уровне грунтовых вод часть их вместе с растворенными в них солями по капиллярам достигает поверхности почв. С поверхности идет атмосферное испарение вод, а растворенные соли накапливаются в почвах.

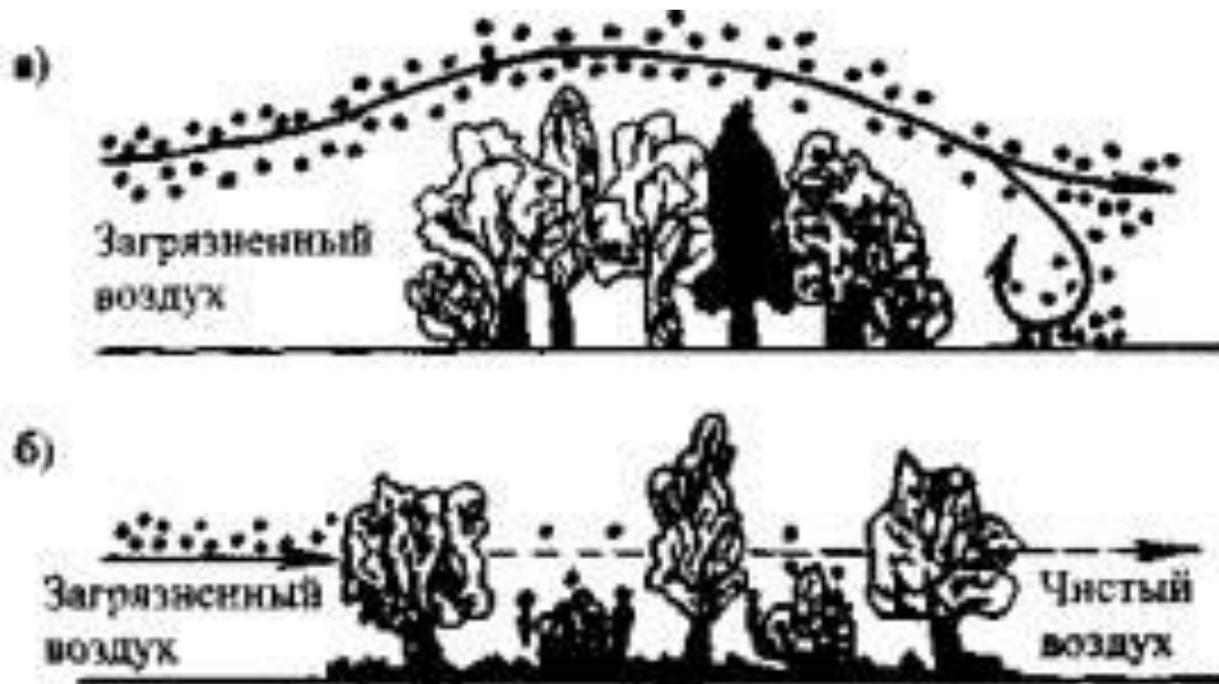


Механическая группа барьеров

Техногенные барьеры гидродинамического класса



Техногенные барьеры аэродинамического класса



**Удержание пыли защитными лесонасаждениями:
а - при загущенной посадке; б – при разреженной посадке**

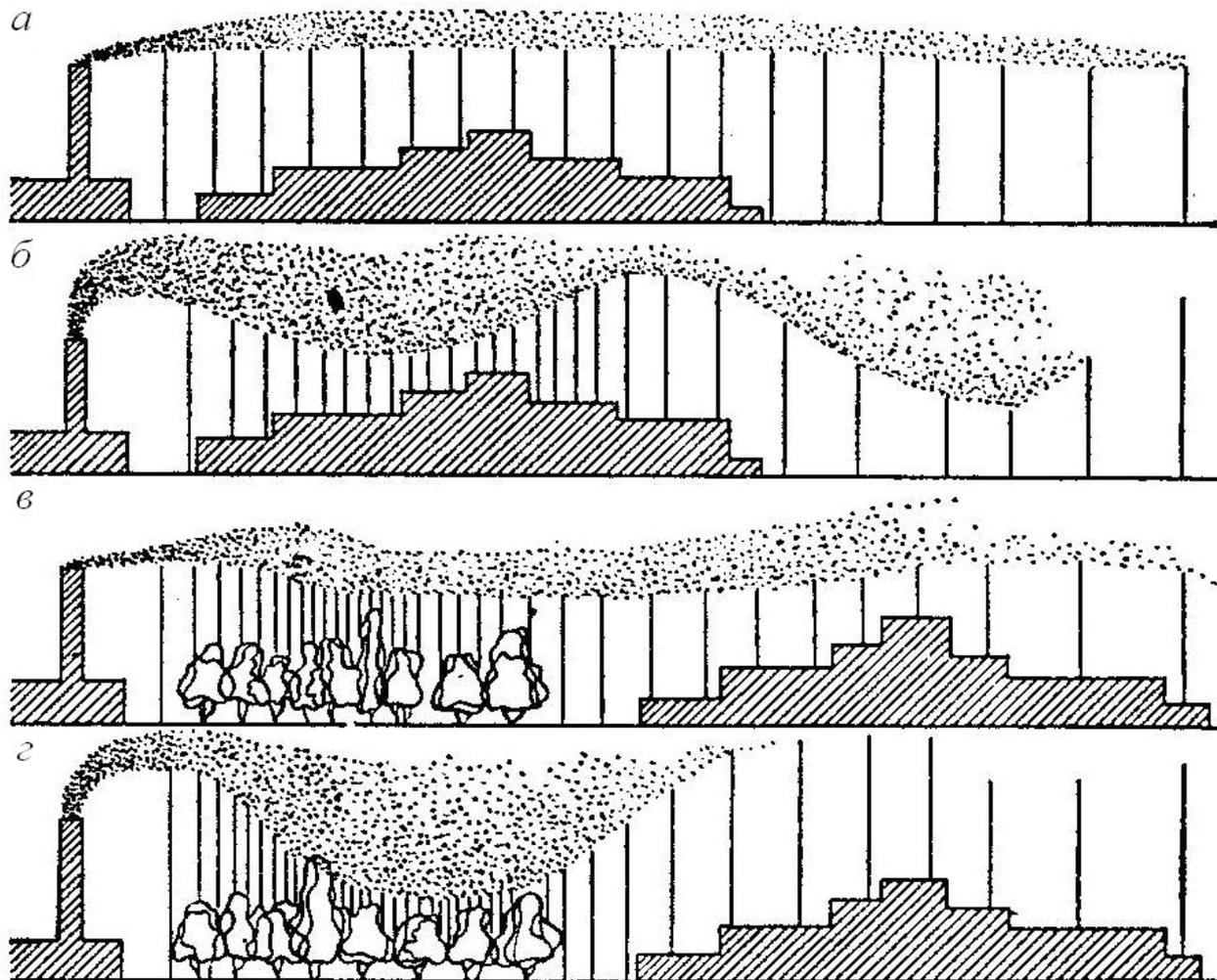
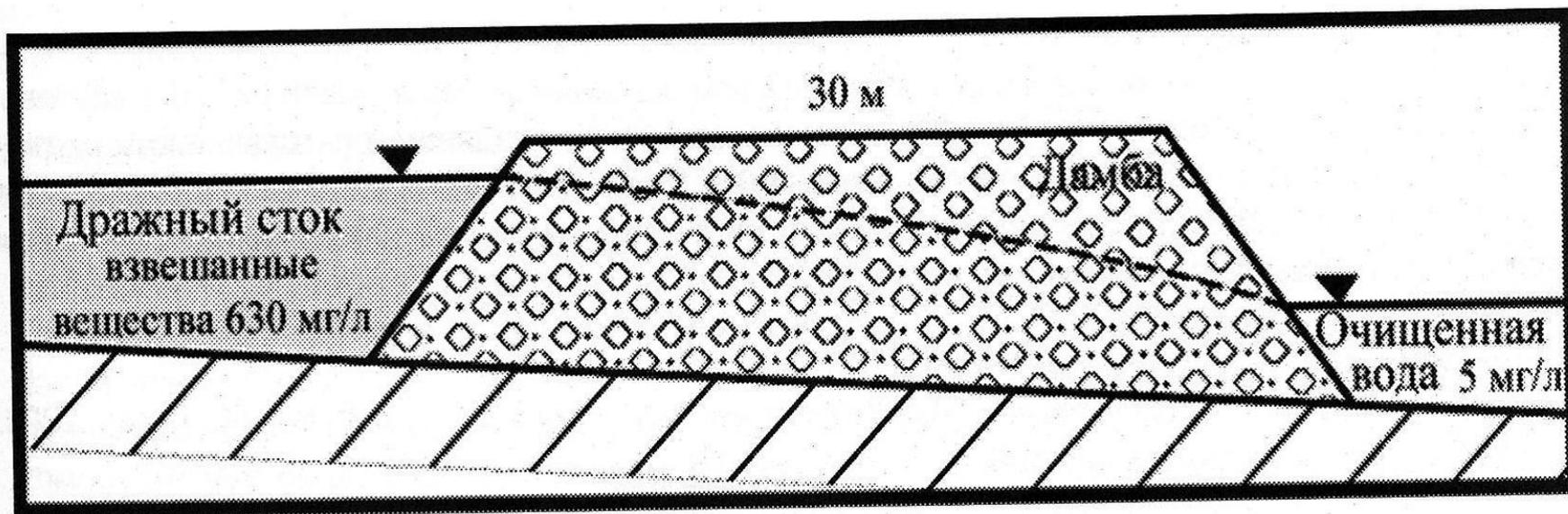


Схема выпадения дымовых частиц при наличии зеленых защитных насаждений между застройкой и источником задымления и при отсутствии их: а, в - в условиях ветра; б, г - в условиях безветрия

Фильтрационный механический барьер

Очистка дражных стоков от взвешенных частиц.
Для снижения концентрации взвешенных веществ в речной воде создаются грунтовые фильтры из дражных отвалов в русле реки. В зависимости от длины пути фильтрации и материала фильтра, концентрация взвешенных веществ снижается в десятки и сотни раз.



Биогеохимическая группа барьеров

Фитобиогеохимический барьер

- В качестве фитогенного техногенного биогеохимического барьера можно рассматривать лесные насаждения вдоль рек, водохранилищ, прудов.
- Они предохраняют водные ландшафты от загрязнения, во-первых путем перевода поверхностного стока во внутрипочвенный и грунтовый.
- Во-вторых, лесные насаждения непосредственно, как биогеохимические барьеры, задерживают до 40% взвесей и до 80% хлора, серы, гидрокарбонатов, аммонийного азота из поступающих к ним водных потоков

Социальная группа барьеров

Бытовые барьеры представляют собой зоны утилизации, свалки твердых бытовых отходов, а также жидкие отходы.



Строительный барьер

возникает в связи со строительством и реконструкцией городов в виде специализированных свалок строительного мусора.



Промышленные барьеры, представляющие зоны складирования отходов промышленных предприятий, которые могут быть жидкими и твердыми.



Комплексная группа барьеров

В селеопасных горных районах строится целая серия небольших плотин. Барьер способен концентрировать минералы, находящиеся в обломках горных пород; коллоиды с сорбированными ими веществами; различные техногенные соединения, находившиеся на пути следования грязекаменного потока.



***Классификация техногенных барьеров
Н.Г. Максимовича и Е.А. Хайрулиной (2011)***

- ***Техногенные барьеры, использующие естественные барьерные свойства природной среды:***
 1. Стихийно образовавшиеся техногенные барьеры;
 2. Целенаправленно используемые техногенные барьеры;
 3. Смешанные техногенные барьеры.
 - ***Специально созданные (искусственные) барьеры*** - выделяются только смешанные техногенные барьеры.
-

Стихийно образовавшиеся техногенные барьеры

- Формируются в ходе хозяйственной деятельности человека при бесконтрольном загрязнении окружающей среды.
- Особенности почв, грунтов, поверхностных и подземных вод, рельефа и др. являются причиной формирования барьеров на пути миграции загрязнителей. Т.е. природа сама включает свои защитные свойства
- **Стихийный щелочной барьер** проявляется при нейтрализации кислых растворов при взаимодействии с более щелочными породами. Экспериментальные исследования взаимодействия некоторых минералов с модельными «кислотными дождями» показали, что кальцит, доломит, серпентины способны нейтрализовать значительные объемы кислых растворов.
- **Стихийный сорбционный барьер** проявляется в органогенных и гумусовых горизонтах почв, что определяет приповерхностную аккумуляцию углеводородов при аварийных разливах нефтепродуктов.

Целенаправленно используемые техногенные барьеры

- Основаны на барьерных свойствах природной среды, которые применяются для снижения интенсивности миграции загрязнителей.
- Основными трудностями для их реализации является отсутствие научно-методической и законодательной базы. Количественная характеристика защитных свойств природной среды (емкость барьера, проницаемость, период действия и др.) требует специальных полевых и лабораторных исследований, а также сложных расчетов.

Искусственные техногенные геохимические барьеры

- Барьеры могут специально создаваться для решения различных задач, таких как охрана окружающей среды, обогащение полезных ископаемых, инженерная защита территории и т.д. Для их создания разрабатываются специальные технологии и применяются различные материалы:
- *Отходы производства;*
- *Химические реагенты;*
- *Строительные конструкции;*
- *Растительность, микроорганизмы и т.д.*

В результате деятельности процессов техногенеза формируются техногенные системы от техногенных почв, илов, кор выветривания, водоносных горизонтов до техногенных ландшафтов, стран, океанов и всей ноосферы.

- ***Теория оптимизации ноосферы, т.е. установление оптимальных техногенных систем для различных природных районов. Техногенные системы по своей сущности более управляемы, чем биокосные системы.***
- ***Задача общества заключается в наблюдении (мониторинге) над развитием геологических процессов, подвергающихся влиянию техногенеза, управления техногенезом, при котором не будет негативных воздействий на окружающую среду.***
- ***Одна из проблем геохимического мониторинга – определение того содержания элементов в окружающей среде, которое было до техногенного загрязнения, т.е. установление «фона».***