

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Амурский государственный университет»

Кафедра Геологии и природопользования

---

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ  
«**Геохимия**»

Основной образовательной программы по специальности  
130301.65 «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных  
ископаемых», для очной и заочной в сокращенные сроки форм обучения

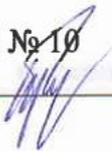
Составитель: Юсупов Д.В., к.г.-м.н., доцент  
Факультет Инженерно-физический  
Кафедра Геологии и природопользования

Благовещенск 2012

УМКД подготовлен: к.г.-м.н., доцентом Юсуповым Дмитрием Валерьевичем

Рассмотрен и рекомендован на заседании кафедры Геологии и и природопользования

«02» июня 2012 г., протокол № 10

Заведующий кафедрой  / Т.В. Кезина

**УТВЕРЖДЕН**

Протокол заседания УМСС 130301.65 «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых»,

От 2 июня 2012 г. протокол № 8

Председатель УМСС  / Т.В. Кезина

## РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

### 1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

**Цель изучения дисциплины:** Предоставить возможность студентам приобрести знания в области геохимии как науки о химическом составе Земли и основных закономерностях миграции и накопления химических элементов в различных природных процессах.

**Задачи курса:**

- познакомить студентов с современными данными о распределении, факторах миграции и накопления химических элементов в литосфере, гидросфере, атмосфере и биосфере;
- развить у студентов логику геохимического мышления;
- привить основы знаний о поведении отдельных химических элементов и их изотопов в эндогенных и экзогенных геологических процессах;
- дать навыки применения методов системного геохимического анализа природных объектов и процессов.

### 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП ВПО

Дисциплина «Геохимия» входит в цикл общих математических и естественно-научных дисциплин (ЕН.Ф.7) по специальности 130301.65 «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых».

**Государственный образовательный стандарт.** Периодический закон в геохимии; распространенность химических элементов в Земле и ее оболочках, кларки, изотопы в геохимии, основные законы миграции и рассеяния элементов; геохимия геологических процессов, техногенные и геохимические процессы, геохимия и экология, органическая геохимия, региональная и прикладная геохимия, геохимия отдельных элементов, эволюция состава Земли, историческая геохимия.

### 3. ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

В результате освоения дисциплины студент должен демонстрировать следующие результаты обучения:

**Знать:** основные закономерности распределения и поведения химических элементов в магматических, метаморфических и гидротермально-метасоматических процессах, при осадконакоплении, в континентальных и морских водах, в атмосферном воздухе, в живом веществе нашей планеты.

**Уметь:** анализировать пути миграции и условия концентрации химических элементов в различных эндогенных и экзогенных процессах, объяснять причины возникновения ассоциаций химических элементов в природных объектах.

**Владеть:** методами и приемами использования геохимических данных в геологических исследованиях.

Дисциплина «Геохимия» является фундаментальной базой для изучения геологических процессов, прикладных задач геологии и геоэкологии. Для успешного изучения геохимии студент должен предварительно изучить и сдать экзамены по химии, общей геологии, минералогии.

### 4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ) «ГЕОХИМИЯ»

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 130 часов.

№ п.п.	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)			Формы текущего контроля успеваемости. Формы промежуточной аттестации (по семестрам)
				Лекц.	Прак.	Сам. раб.	
1	Введение в дисциплину	7	1	2	-	2	Экспресс-опрос
2	Периодическая система и геохимическая классификация элементов	7	2	2	2	4	Контрольная работа
3	Распространение элементов в Солнечной системе	7	3	2	-	4	Семинар
4	Строение и химический состав Земли	7	3-4	4	4	4	Контрольная работа
5	Геохимия магматических процессов	7	5-6	2	4	4	Тест-опрос
6	Геохимия гидротермального процесса	7	7	2	-	4	Собеседование
7	Геохимия процессов метаморфизма	7	7-8	2	4	4	Коллоквиум
8	Геохимия литогенеза	7	9-10	2	4	4	Экспресс-опрос
9	Геохимия гидросферы	7	11	2	2	4	Тест-опрос
10	Геохимия атмосферы	7	12	2	2	4	Тест-опрос
11	Геохимия биосферы	7	13	2	-	4	Собеседование
12	Геохимия техногенеза	7	13-14	2	6	4	Индивидуальное задание
13	Геохимия изотопов. Методы определения абсолютного возраста минералов и горных пород	7	15-17	6	6	8	Контрольная работа
14	Геохимия отдельных элементов	7	17-18	4	2	4	Семинар
15	Подготовка к экзамену	7	18				Экзамен
<b>Итого за год</b>				<b>36</b>	<b>36</b>	<b>58</b>	

## 5. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ И ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

### 5.1 ЛЕКЦИИ

1. **Введение в дисциплину.** Определение геохимии как науки о распространённости и закономерностях миграции, концентрации и рассеяния элементов. Место геохимии в системе наук о Земле. Структура и разделы современной геохимии. Задачи и методы исследований в геохимии. Геохимические модели. Развитие геохимических знаний.

Исторические предпосылки возникновения геохимии. Работы Ф. Кларка, В.И. Вернадского, В.М. Гольдшмита, А.Е. Ферсмана, А.П. Виноградова.

## **2. Периодическая система и геохимическая классификация элементов.**

Происхождение химических элементов. Зависимость свойств химических элементов от строения их электронных оболочек. Валентность, кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства химических элементов. Геохимические классификации химических элементов В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана, В.М. Гольдшмита, А.Н. Заварицкого, А.И. Перельмана. Связь классификационных групп элементов с их положением в Периодической системе.

## **3. Распространение элементов в Солнечной системе.**

Космическая распространенность химических элементов. Вещество звезд второго и более поздних поколений. Гипотезы образования Солнечной системы. Этап образования протопланетного диска, разделение элементов в зависимости от их потенциалов ионизации. Распределение химических элементов в Солнечной системе. Сопоставление элементных составов в парах: Земля-Солнце, Земля-пояс астероидов и Земля-Луна. Работы Фрэда Хойла, В.Н. Ларина.

## **4. Строение и химический состав Земли.**

Современные данные о составе и строении Земли, выделяемые оболочки, их предполагаемый элементный и минеральный состав. Современные представления о составе земного ядра, мантии, земной коры. Определение понятия «кларк». Средние содержания элементов в различных типах пород и оценка распространенности элементов в земной коре.

## **5. Геохимия магматических процессов.**

Химический состав магматических пород. Типичные ассоциации химических элементов в породах. Дефицитные и избыточные элементы. Формы нахождения элементов в расплавах. Пути кристаллизации магматических расплавов. Кристаллизационная дифференциация, ликвация расплавов. Важнейшие закономерности поведения химических элементов в силикатных расплавах. Пегматиты, условия их образования. Классификация, стадии процесса. Химические элементы, характерные для пегматитового процесса.

## **6. Геохимия гидротермального процесса.**

Гидротермальные растворы, их природа, источники вещества. Состав и свойства гидротермальных растворов. Метасоматизм, его основные законы. Основные типы ассоциаций химических элементов в гидротермально-метасоматических образованиях. Формы миграции химических элементов в гидротермальных растворах. Факторы отложения элементов из растворов и их концентрации. Геохимическая зональность гидротермальных месторождений.

## **7. Геохимия процессов метаморфизма.**

Химический состав метаморфических пород. Понятие об открытой и закрытой системах. Поведение химических элементов в различных метаморфических фациях. Роль давления и температуры в процессах метаморфизма. Диффузионный и инфильтрационный метасоматоз.

## **8. Геохимия литогенеза.**

Химический состав различных типов осадочных пород. Процессы выветривания в различных ландшафтно-климатических условиях. Поведение химических элементов при выветривании горных пород и в зонах окисления. Геохимические типы зон окисления. Геохимические условия процессов литогенеза, осадочная дифференциация вещества.

## **9. Геохимия гидросферы.**

Строение и состав гидросферы. Воды морские и континентальные, их состав, формы нахождения в них химических элементов. Гидрохимическая зональность вод океана и континентов. Закономерности формирования состава вод. Круговорот воды и геохимическая эволюция гидросферы.

## **10. Геохимия атмосферы.**

Состав атмосферы, ее строение и распределение в ней химических элементов. Происхождение и эволюция состава атмосферы. Возникновение кислорода, природа азота, двуокиси углерода. Озон в атмосфере, его роль и распределение. Малые компоненты атмосферы, формы нахождения металлов и других

элементов-примесей в воздухе. Атмосферная миграция химических элементов. Взаимодействие с гидросферой и литосферой.

**11. Геохимия биосферы.** Понятие «биосфера». Состав живого вещества. Образование и разложение органических веществ. Биогенная миграция химических элементов. Биогеохимические процессы, их роль в формировании литосферы, гидросферы, атмосферы. Биологический круговорот химических элементов. Биогеохимические провинции. Биокосные системы, факторы миграции и накопления в них химических элементов. Основные особенности геохимии почв: их состав и факторы, его определяющие.

**12. Геохимия техногенеза.** Общие особенности техногенной миграции химических элементов. Понятие «ноосфера». Техногенные геохимические системы и процессы, их формирующие. Техногенные геохимические аномалии. Техногенез и биосфера. Предмет и задачи экологической геохимии. Геохимические аспекты токсичности химических элементов. Миграция и концентрация токсичных и канцерогенных элементов в окружающей среде. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды. Органическое вещество в биосфере Земли. Органические соединения в природных водах, почвах, углях, нефти, горных породах.

**13. Геохимия изотопов. Методы определения абсолютного возраста минералов и горных пород.** Стабильные нерадиогенные и радиогенные изотопы. Особенности поведения изотопов в геологических процессах. Факторы, влияющие на изотопный обмен. Фракционирование стабильных легких элементов в геохимических процессах. Распространенность легких и тяжелых элементов. Основы изотопной палеотермометрии. Применение изотопов как индикаторов источников вещества и условий формирования пород и руд. Изотопы, изобары, изотоны. Закон радиоактивного распада. Истинный возраст, кажущийся возраст и модельный возраст. Методы изотопной геохронологии, принципы и области применения. Рубидий-стронциевая система. Уран-торий-свинцовая система. Калий-аргоновая система. Радиоуглеродный метод датирования.

**14. Геохимия отдельных элементов.** Особенности геохимии отдельных элементов. Химические и кристаллохимические свойства. Распространенность и формы нахождения элементов в минералах, горных породах и рудах, геохимические ассоциации и условия концентрации. Условия миграции и накопления в гидросфере, атмосфере, живом веществе.

## 5.2 ПРИМЕРНЫЕ ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Оценка распространенности химических элементов в главных разновидностях горных пород (по справочным данным). Построение диаграмм и графиков.
2. Расчёт баланса вещества при формировании метасоматических горных пород.
3. Установление геохимических барьеров по данным спектрального анализа.
4. Определение абсолютного возраста магматических горных пород и типа источников магм по изотопным отношениям.
5. Изучение геохимических свойств элементов (по справочным данным).
6. Выявление и картирование геохимических аномалий по результатам литохимической съёмки.

## 6. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

№ п.п.	№ раздела (темы) дисциплины	Форма (вид) самостоятельной работы	Трудоемкость в часах	
			ДО	ЗО
1	Вводная лекция	Знакомство с литературой	2	4
2	Периодическая система и геохимическая классификация	Подготовка к контрольной работе	4	8

	элементов			
3	Распространение элементов в Солнечной системе	Подготовка к семинарскому занятию	4	8
4	Геохимические процессы (магматические, гидротермальные, метаморфизма)	Подготовка к коллоквиуму	12	26
5	Геохимия геосфер (литосферы, гидросферы, атмосферы, биосферы)	Подготовка к коллоквиуму	16	32
6	Геохимия техногенеза	Расчётно-графическая работа	8	16
7	Геохимия изотопов	Подготовка к контрольной работе	8	16
8	Геохимия отдельных элементов	Подготовка к семинарскому занятию	4	8
	<b>Итого</b>		<b>58</b>	<b>118</b>

## 7. КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ЛЕКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**1. Введение в дисциплину.** Определение геохимии как науки о распространённости и закономерностях миграции, концентрации и рассеяния элементов. Место геохимии в системе наук о Земле. Структура и разделы современной геохимии. Задачи и методы исследований в геохимии. Геохимические модели. Развитие геохимических знаний. Исторические предпосылки возникновения геохимии. Работы Ф. Кларка, В.И. Вернадского, В.М. Гольдшмита, А.Е. Ферсмана, А.П. Виноградова.

**Определение, предмет и задачи геохимии.** Определений геохимии как науки существует несколько. Из них наиболее полным считается определение *Владимира Ивановича Вернадского*: «Геохимия изучает химические элементы, т.е. атомы земной коры... Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве и времени, их генетические соотношения...».

К этой формулировке близко определение *Александра Евгеньевича Ферсмана*: «Геохимия изучает историю химических элементов – атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы».

Предметом геохимии являются химические элементы, их распределение и миграция в различных системах.

Задача геохимии состоит в изучении поведения атомов в пространстве и времени. В связи с развитием геофизики, геохимия расширяет границы своих исследований, изучает распределение элементов во внутренних оболочках (геосферах) земного шара. С другой стороны, развитие астрофизики и астрохимии, позволяют включить в сферу исследований геохимии метеориты, планеты, Солнце и другие звезды. Современная геохимия находит общие законы распределения и поведения атомов, как на Земле, так и в космосе.

Основные задачи геохимии следующие:

1. Количественное и качественное распределение химических элементов на Земле – в геосферах, в отдельных регионах, провинциях, массивах, породах, минералах.
2. Количественное и качественное распределение химических элементов в космосе. Исследование вещества метеоритов, планет и небесных тел.
3. Химизм природных процессов минералообразования. Моделирование этих процессов в лабораторных условиях.
4. Законы распределения элементов по фазам при различных геохимических процессах. Исследование форм нахождения элементов в минералах.
5. Типоморфизм минералов (т.е. история минералов, проявляющаяся через их состав, микропримеси и свойства).
6. Изотопная геохимия с ее возможностями определять возраст минералов, пород,

формаций, устанавливать источники вещества и их природу.

7. Рациональное использование природных ресурсов, предотвращение загрязнения геосфер, проблема охраны окружающей среды.

**Краткая история становления геохимии.** Обычно рождению науки предшествует длительный период ее предыстории, в который высказываются идеи, накапливаются факты.

**В XVIII столетии** *Михаил Васильевич Ломоносов* обосновал значение химии для геологии, дал объяснение процессам образования угля, нефти, торфа, трактовал ряд других геохимических проблем в своих знаменитых книгах «О слоях земных» и «О рождении металлов». Француз *Антуан Лоран Лавуазье* (1711-1765) заложил фундамент геохимии газов атмосферы, геохимии природных вод.

**В XIX веке** происходит дальнейшее развитие геохимических идей. Большое значение для накопления фактического материала по геохимии имел труд шведского химика *И. Берцелиус* в области химического анализа горных пород, руд, минералов и вод. Он открыл торий, церий, селен и впервые получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал, цирконий. В этот же период – в первую половину 19 столетия, *Александр Гумбольд*, немецкий ученый, много внимания уделял влиянию жизни на окружающую среду. Его соотечественники – химики *К. Шпренгель* и *Ю. Либих* и французы *Ж. Дюма* и *Ж. Буссенго* установили геохимическую роль растений. Эти работы послужили основой будущей биогеохимии.

Исключительное значение для геохимии имела разработка учеными *Г.Р. Кирхгофом* и *Р. Бунзеном* в 1859 г. спектрального анализа. *В.И. Вернадский* в последствие назвал это событие «одним из самых великих расширений человеческого кругозора». Спектральный анализ дал возможность определения следов химических элементов в горных породах и доказал химическое единство вселенной.

Огромное значение для становления геохимии имело открытие в 1869 г. *Дмитрием Ивановичем Менделеевым* периодического закона.

**Первая половина XX века.** К концу XIX века атомистическое представление об окружающем мире на фоне новых знаний химии и физики в тесной связи с представлениями о минералогии овладело научный мир как никогда раньше. Происходившие изменения позволили впервые охватить геохимические проблемы в целом в особую научную дисциплину и выделить геохимию как науку, имеющую своей задачей изучение истории атомов.

Конкретно такое выделение новой науки происходило более или менее независимо в Америке и России. Американский химик *Франк Уилсворт Кларк* (1847-1931) из Американской геологической службы, который всю жизнь занимался геологическими проблемами, свел и переработал огромный материал в книге «Data of geochemistry», которая вышла в 1908 г. и выдержала пять изданий (последнее в 1924). Труд был посвящен определению состава различных неорганических природных образований и земной коры в целом. Кларк первым рассчитал средний состав земной коры. Средние концентрации элементов в земной коре названы по его имени – кларками.

Годы рождения геохимии как самостоятельной науки – 1908-1911, место рождения – кафедра минералогии Московского университета, которой с 1891 г. руководил *Владимир Иванович Вернадский* (1863-1945). До работ Вернадского господствовало представление об исключительно минеральной форме нахождения химических элементов в литосфере. Владимир Иванович создал представления о «неминеральной» и «рассеянной» формах нахождения химических элементов и пришел к выводу о всеобщем рассеянии химических элементов, о том, что «все элементы есть везде». Вывод о повсеместном распространении химических элементов во всех геосферах получил название закона В.И. Вернадского.

Первый курс новой науки был прочитан в 1912 г. для студентов в Москве талантливым учеником Вернадского *А.Е. Ферсманом* (1883-1945). Геохимические исследования А.Е. Ферсмана на Кольском полуострове в 20-х годах XX века привели к

открытию крупнейших месторождений апатитов. Ферсман был основателем и директором Геохимического института Академии наук СССР в Ленинграде (1930). В 1933 – 1939 гг. Ферсман опубликовал четыре тома «Геохимии» - первое систематическое изложение науки.

Наибольшее внимание в этот период геохимии уделяют миграции элементов в растворах и расплавах, в которых элементы находятся главным образом в форме ионов. В связи с этим большое значение приобрели такие параметры ионов, как их размер (радиус) и заряд (валентность). Радиусы ионов для большинства элементов вычислил норвежский геохимик профессор Геттингенского университета в Германии *Виктор Мориц Гольдшмидт* в 1926 году. На этой основе Гольдшмидт ввел в геохимию *понятие о поведении химических элементов*, обусловленном их строением, объяснил совместное нахождение Mg и Ni в оливине, K и Pb в ортоклазе и огромное количество других фактов изоморфизма, заложив тем самым основы геохимии минералов. Появилась возможность предсказывать ассоциации элементов в земной коре, направлять поиски, совершенствовать химическую технологию.

С середины XX века геохимия стала развиваться во множестве научных центрах в разных странах. В России в системе РАН и в отраслевых институтах в настоящее время действуют центры развития геохимии: *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского* (ГЕОХИ РАН), *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии* (ИГЕМ РАН), *Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов* (ИМГРЭ) в Москве, *Всероссийский геологический институт* (ВСЕГЕИ) в г. Санкт-Петербурге, *Институт геохимии им. А.П. Виноградова* в г. Иркутске и др.

**Содержание и методология геохимии.** Геохимия сравнительно молодая наука, в настоящее время она находится на стадии интенсивного развития. В целом геохимия в наши дни в той или иной степени контактирует с более десятка дисциплин. Особенно тесно геохимия связана с *геологией, космохимией, химией и физикой, так как в основе геохимии лежат современные представления о строении атома, кристаллохимия, химическая термодинамика и т.д.* Сильна связь геохимии с биологией и почвоведением, поскольку в живом веществе современная геохимия видит один из важнейших факторов миграции атомов. Геохимия играет связующую роль между различными естественными науками, она систематизирует громадный фактический материал и выводы, накопленные этими науками.

Особое место геохимия занимает в системе геологических наук. Геохимия имеет самые тесные контакты с науками, изучающими вещество Земли: *минералогией, литологией, петрографией, наукой о рудных месторождениях, гидрогеологией и др.* Большое значение имеет также связь с *тектоникой, исторической и региональной геологией, геоморфологией, экологической геологией* и другими науками геологического цикла.

Современная геохимия включает в себя ряд самостоятельных наук, в связи с чем ее саму следует рассматривать как систему наук. Структура научных разделов геохимии представлена на слайде. Научные разделы геохимии представлены: *региональной геохимией, геохимией редких элементов, геохимией изотопов, физической и органической геохимией, биогеохимией, гидрогеохимией, атмогеохимией, геохимией осадочных пород и руд, геохимическими методами поисков полезных ископаемых, геохимией нефти и газа, геохимией ландшафта, геохимией техногенеза.*

Таким образом, для освоения геохимии необходима широкая общегеологическая и естественнонаучная база. При этом по широте охвата объектов исследования геохимию называют философией геологии.

**Методы геохимии.** 1) Аналитические методы. Изучение качественного и количественного состава горных пород, минералов, вод, газов, живого вещества ведется различными аналитическими методами: химическим, рентгенорадиометрическим

анализом, эмиссионным спектральным анализом, атомно-абсорбционным анализом, полярографическим методом, флуоресцентным (люминесцентным) анализом, пробирным анализом и др.

2) Установление кларков концентрации. Геохимические особенности территорий, комплексов пород или месторождений характеризуются кларками концентрации, т.е. величинами, определяющими содержания элементов для данного объекта по сравнению с средними содержаниями тех же элементов в земной коре. В соответствии с величиной Кларков концентрации выделяют *геохимические провинции*, для которых характерно обогащение теми или другими элементами (оловоносные, золотоносные, редкоземельные и др. провинции).

3) Геохимические методы поисков полезных ископаемых. Они основаны на исследовании закономерностей распределения химических элементов в литосфере, гидросфере, атмосфере и биосфере. Суть их состоит в том, что местное среднее содержание химических элементов в разных средах вне месторождений характеризует *геохимический фон*. Возле месторождений полезных ископаемых эти содержания резко возрастают, образуя *геохимические аномалии*. Они обусловлены *первичными и вторичными ореолами и потоками рассеяния* элементов.

## **2. Периодическая система и геохимическая классификация элементов.**

Происхождение химических элементов. Зависимость свойств химических элементов от строения их электронных оболочек. Валентность, кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства химических элементов. Геохимические классификации химических элементов В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана, В.М. Гольдшмита, А.Н. Заварицкого, А.И. Перельмана. Связь классификационных групп элементов с их положением в Периодической системе. **Геохимическая классификация элементов.** Периодическая система элементов Д.И. Менделеева позволила ученым-геохимикам разработать геохимическую классификацию элементов, объединить в группы элементы близких геохимических свойств.

Общую геохимическую классификацию элементов разработал В.И. Вернадский (слайд). Он выделил шесть групп элементов: 1) *благородные газы* (He, Ne, Ar, Kr, Xe); 2) *благородные металлы* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au); 3) *циклические металлы* (H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co и многие другие); 4) *рассеянные элементы* (Li, Sc, Ga, Br, Cs, Ta и др.); 5) *сильно радиоактивные элементы* (Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U); 6) *элементы редких земель* (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd и др.).

Большое распространение в геохимии получили классификации, учитывающие миграцию элементов в крупных системах. А.Е. Ферсман разработал классификацию элементов по их поведению в гипогенных процессах. Он разделил на группы, занимающие определенные поля периодической системы. Верхнее поле таблицы занимают элементы, наиболее распространенные в земной коре – литосфере, гидросфере и атмосфере. Нижнее левое поле – металлы, характерные для сульфидных руд (Cu, Zn, Pb, As, Sn и др.). Нижнее правое поле – элементы гранитных пегматитов (Zn, Nb, Ta и др.).

В геохимии широко применяется классификация элементов В.М. Гольдшмидта (слайд). В основу данной классификации положены строение электронных оболочек и величины атомных объемов. Согласно этой классификации элементы разделяются на четыре группы: 1) *атмофильные* (инертные газы); 2) *сидерофильные* (элементы, дающие сплавы с железом); 3) *литофильные* (элементы, обладающие большим сродством к кислороду); 4) *халькофильные* (элементы, с высоким сродством к сере, селену, теллуру).

Геохимическая классификация элементов по особенностям миграции в земной коре, учитывающая способность элементов вести себя как катионогенный или анионогенный элемент и способность менять валентность разработана *Александром Ильичем Перельманом*. Согласно этой классификации выделено девять групп, некоторые из которых совпадают с прежними классификациями (слайд): 1) *типичные катионогенные элементы* (H, Li, Na, Mg, K, Ca и др.); 2) *типичные анионогенные элементы* (C, Si, Ge, Sn,

N, P, O, S, F, Cl, Br, I и др.); 3) *литофильные элементы с постоянной валентностью* (Be, Al, Sc и др.); 4) *литофильные и сидерофильные элементы с переменной валентностью* (Ti, V, Nb, Mo, Ta, W, Re, Pa, U); 5) *элементы группы железа* (Cr, Mn, Fe, Co, Ni); 6) *платина и платиноиды* (Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir); 7) *халькофильные металлы* (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Pb, Bi); 8) *халькофильные неметаллы* (As, Sb, Se, Te); 9) *инертные газы* (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

**Проблема распространности химических элементов.** Вопрос о распространности химических элементов плотно сопряжен с представлениями о строении и составе Земли. Непосредственные наблюдения, на основании которых мы можем судить о строении составе и недр Земли, охватывают лишь первые 10 км ее глубин. Земля имеет радиус 6373 км. О глубинном строении Земли приходится судить по косвенным данным.

В геологии сложилось фундаментальное положение о составе внутренних сфер Земли: что ядро железное, а мантия - силикатная. Общепринятая модель внутреннего строения Земли основывается на изучении закономерностей распространения сейсмических волн, на определении силы тяжести на земной поверхности и гравитационной постоянной, на данных по значению теплового потока Земли, на данных по распространности химических элементов в различных породах и метеоритах.

В 1983 году Нобелевский комитет присудил премию двум астрофизикам – С. Чандрасекару и У. Фаулеру «за теоретические и экспериментальные исследования элементов во Вселенной». В 1997 году Шведская академия наук наградила Фреда Хойла премией Крэффорда «за пионерный вклад в исследование звездной эволюции». **Суть научного открытия этих ученых состоит в том, что во время формирования протопланетного диска вещество было частично ионизировано, и что центральное сгущение на этой стадии обладало мощным дипольным магнитным полем.**

Эту идею проверил на вещественном составе Солнечной системы ученый-геолог и геохимик *Ларин Владимир Николаевич*. Вещество, сброшенное с протосолнечной небулы, должно было двигаться поперек магнитных силовых линий. Ионизированные, то есть заряженные, частицы не могут пересекать магнитные силовые линии, поэтому они должны были захватываться магнитным полем и оставаться в нем, тогда как нейтральные атомы свободно проходили через магнитное поле. Атомы различных химических элементов различаются по показателю ионизации. Поэтому, при формировании протопланетного диска в магнитном поле небулы происходило разделение элементов в зависимости от их потенциалов ионизации.

В начале 70-тых XX века уже были известны составы фотосферы Солнца, внешней оболочки Земли, внешней оболочки Луны и пояса астероидов (по коллекциям метеоритов). Сопоставление этих составов (в парах: астероиды/Земля; Земля/Солнце; Луна/Земля) выявило четкую зависимость распространности химических элементов в Солнечной системе от их потенциалов ионизации. Эта зависимость позволила В.Н. Ларину определить, что изначальная Земля была сложена преимущественно водородными соединениями металлов, т.е. **гидридами**. Исследования особенностей взаимодействия водорода с металлами позволила понять характер эволюции планеты во времени и построить новую геохимическую модель современной Земли.

По новым данным, основной объем планеты представлен металлосферой из сплавов и соединений на основе кремния, магния и железа, с соответствующими добавками других элементов, но без кислорода. Кислород из металлосферы практически весь вынесен АО внешнюю геосферу, за счет чего и сформировалась литосфера. Ядро Земли сохранило исходный состав планеты, но если во внешней зоне водород присутствует в основном в виде раствора в металлах, то внутренне ядро сложено водородистыми соединениями – гидридами. Еще в 30-тых годах XX века академик В.И. Вернадский предполагал именно такое устройство планеты.

Следует отметить, что в этой модели находят свое место: земная кора, астеносфера,

переходный слой мантии, слой «D» на границе ядра и мантии, жидкое состояние внешнего ядра и другие явления, установленные геофизическими методами. Более того, в рамках новой модели прекрасно объясняются все глобальные геологические процессы, и причины их эволюции во времени. Практическим следствием данной геохимической модели служит прогноз, согласно которому на континентах в зонах современного рифтогенеза на глубинах примерно 35 км (метами 3-5 км) содержатся бескислородные интерметаллические силициды. Каждый килограмм этого вещества (в результате химической реакции с водой) будет давать 1200 литров водорода и дополнительно по 13,5 мега-джоулей тепла. **Это новый источник экологически чистой и неисчерпаемой в масштабах человеческих потребностей энергии.**

**3. Распространение элементов в Солнечной системе.** Космическая распространенность химических элементов. Вещество звезд второго и более поздних поколений. Гипотезы образования Солнечной системы. Этап образования протопланетного диска, разделение элементов в зависимости от их потенциалов ионизации. Распределение химических элементов в Солнечной системе. Сопоставление элементных составов в парах: Земля-Солнце, Земля-пояс астероидов и Земля-Луна. Работы Фрэда Хойла, В.Н. Ларина.

**Химический состав Земной коры.** *Земная кора – верхний твердый слой Земли, который располагается между поверхностью и сейсмической границей Мохоровичича.*

Земная кора представляет собой наиболее активный слой твердого тела Земли – сферу деятельности *тектонических и магматических процессов*. Земная кора подразделяется на *океаническую и континентальную*. Дно океанов и континенты – это структуры ведущего планетарного значения. Отличаются они друг от друга строением земной коры, ее химическим и петрографическим составом и ходом геологического развития.

Мощность земной коры в области материков и океанического дна неодинакова. Под материками мощность земной коры в среднем 35 км-40 км, местами она уменьшается до 20 км, а в горных складчатых районах возрастает до 75-80 км. Под океанами земная кора тоньше и варьирует в пределах 10-20 км, включая слой воды.

Земная кора сложена магматическими, осадочными и метаморфическими породами. Соотношение исходных магматических и осадочных пород, составляет 95:5. Осадочные породы состоят из сланцев – 4 %, песчаников – 0,75 %, известняков – 0,25%. Если принять массу изверженных пород за 100%, то распределение пород произойдет следующим образом:

Граниты - 50%, гранодиориты – 10%, диориты – 8%, габбро – 18%, анортозиты – 4%, пироксениты – 0,5%, другие породы – 10%.

Наиболее достоверные данные о химическом составе земной коры относятся к ее континентальной части. Хорошо изучен химический состав основных горных пород (габбро и базальтов). При расчете среднего химического состава всей земной коры обычно принимают определенную пропорцию кислого (гранитного) и основного (базальтового) материала.

В частности А.П. Виноградов (1962г.) считал, что вероятнее всего земная кора представляет смесь кислых и основных пород в пропорции 2:1.

Первые обоснованные числа, характеризующие распространенность элементов земной коры, были даны Ф. Кларком, который провел огромное число анализов горных пород. В связи с этим по инициативе А. Ферсмана в геохимию было введено понятие о Кларке – среднем содержании какого-либо элемента в природной системе.

Различают Кларки массовые, атомные и объемные. Массовые Кларки – это числа среднего содержания элементов, выраженные в единицах массы, массовых процентах или граммах на тонну породы.

В зарубежной литературе для оценки распространенности элементов часто принимают единицу *ppm (part per million)* – одна часть на миллион, что соответствует  $10^{-6}$

г/г материала.

А.Е. Ферсманом впервые были подсчитаны атомные Кларки для земной коры, которые выражают процентное количество числа атомов элементов.

Объемные Кларки показывают, какой объем в процентах занимает данный элемент. Они впервые были подсчитаны В.М. Гольдшмидтом. В основу подсчетов положены размеры ионных радиусов важнейших порообразующих элементов.

Следует отметить, что данные Ф. Кларка относятся к верхнему 16-километровому слою земной коры, а данные А.П. Виноградова – к составу всей земной коры в современном понимании. Данные Виноградова считаются более достоверными, особенно в отношении редких элементов.

Анализ полученных данных позволяет выявить главные закономерности средней распространенности элементов в земной коре:

1. Распространенность химических элементов в земной коре характеризуется большими контрастами ( $\Delta 10^{10}$ ).

2. Преобладают в земной коре восемь элементов O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, которые являются главными строителями литосферы.

3. Ведущий химический элемент литосферы – кислород, составляет приблизительно половину ее массы. Массовый Кларк кислорода оценивается в пределах 46,4 – 49%. Его атомный Кларк по Ферсману – 53,3%, а объемный Кларк по Гольдшмидту – 92%. Эти цифры являются отражением больших размеров иона кислорода.

4. С увеличением порядкового номера (по положению в периодической системе) распространенность элемента неравномерно убывает. Преобладающее значение в земной коре имеют элементы легкие с низкими атомными весами и небольшими порядковыми номерами. Наиболее распространенные элементы ограничиваются порядковым номером 28.

5. Среди элементов земной коры можно выделить те, которые обнаруживают особые контрасты распространения. Следуя А.Е. Ферсману, их можно разделить на *избыточные* (O, Si, Al, K, Ca, Fe, Sr, Zr, Sn, Ba, Pb) и элементы *недостаточные* (инертные газы и Li, Be, B, Sc, Ge, платиноиды и золото).

6. В распространенности элемента земной коры выступает значение четности по величине порядкового номера и по значению массового числа ведущего изотопа. Эта зависимость была сформулирована, как *правило Гаркинса – Оддо*: «четный элемент в периодической системе более распространен, чем соседний нечетный».

Среди избыточных элементов земной коры особенно преобладают те, доминирующий изотоп которых построен по типу  $4n$ , например:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  и т.д. По оценке А.Е. Ферсмана, изотопы типа  $4n$  составляют 86,3% массы земной коры, 12,7% веса коры составляют изотопы типа  $4n+3$  и только 1% приходится на изотопы  $4n+1$  и  $4n+2$ . В общем можно заключить, что в земной коре преобладают легкие элементы четных порядковых номеров, которые составляют первые четыре периода системы Д. Менделеева.

**4. Строение и химический состав Земли.** Современные данные о составе и строении Земли, выделяемые оболочки, их предполагаемый элементный и минеральный состав. Современные представления о составе земного ядра, мантии, земной коры. Определение понятия «кларк». Средние содержания элементов в различных типах пород и оценка распространенности элементов в земной коре.

**Геохимическая модель современной Земли.** В разное время разными исследователями принимались различные модели строения Земли (слайд 3).

Общепринятая в настоящее время модель внутреннего строения Земли основывается:

- 1) на изучении закономерностей распространения сейсмических волн в породах Земли;
- 2) на определении силы тяжести на земной поверхности и гравитационной

постоянной;

- 3) на определении прецессии, позволяющей вычислить момент инерции Земли;
- 4) на данных по значению теплового потока Земли;
- 5) на лабораторных определениях плотности и прочности пород;
- 6) на данных по распространенности химических элементов в различных породах и метеоритах.

Наши знания о глубинном строении планеты базируются в основном на данных сейсмологии. Эти данные дают только *скоростные характеристики*, но ничего не говорят о *плотности*. *Распределение плотностей по радиусу* планеты не определяется по геофизическим данным, а *подбирается* таким образом, чтобы построенная модель строго соответствовала двум параметрам - *суммарной массе Земли и моменту инерции*. Эти данные определены в астрономии достаточно точно в середине прошлого века. Все *плотностные модели* (распределения плотности по радиусу планеты) были отстроены под предположением о том, что *«ядро – железное, оболочка – силикатная»* (слайд 4).

В настоящее время в пределах Земли выделяют ряд зон, которые отличаются друг от друга физическими свойствами и имеют общепринятые обозначения (слайд 5):

<i>A</i> – земная кора	<i>D</i> – нижняя мантия
<i>B</i> – верхняя мантия	<i>E</i> – внешнее ядро
<i>C</i> – переходный слой	<i>G</i> – внутреннее ядро

мантии

Это деление соответствует модели Гутенберга – Буллена.

Исходный состав протопланетного вещества Земли, сформировавшийся за счет магнитной сепарации химических элементов (по В.Н. Ларину, 2005) (слайд 7):

Элемент	Атомн. %	Вес.%
<b>Кремний</b>	<b>19,5</b>	<b>45</b>
<b>Магний</b>	<b>15,5</b>	<b>31</b>
<b>Железо</b>	<b>2,5</b>	<b>12</b>
Кальций	0,9	3
Алюминий	1,0	2
Натрий	0,7	1,5
<b>Кислород</b>	<b>0,6</b>	<b>1,0</b>
Углерод	0,03-0,3	0,03-0,3
Сера	0,01-0,1	0,03-0,3
Азот	<0,01	<0,01
<b>Водород</b>	<b>59</b>	<b>4,5</b>

Характер приведенных данных расходится с общепринятыми представлениями в геологии о составе внутренних оболочек Земли о том, что *«ядро – железное, оболочка – силикатная»*. Для такой планеты потребуется 30 вес.% кислорода и 40 вес.% железа. Однако *концентрация кислорода в массе Земли порядка 1%, а железа – немногим более 10%*.

Согласно представленным данным (по В.Н. Ларину, 2005), преобладающими элементами в теле планеты являются (по убывающей) - *кремний, магний и железо*. В сумме они составляют примерно 88% массы планеты. И все эти элементы в новорожденной планете присутствовали в виде водородистых соединений – **гидридов**.

Важно отметить: *давление и температура влияют на взаимодействие водорода с металлами прямо противоположным образом*. *Повышение давления* приводит к образованию гидридов. *Рост температуры*, напротив, вызывает разложение гидридов, в процессе которого водород из формы гидрид-иона переходит в состояние протонного газа, растворенного в металле. При дальнейшем повышении температуры водород дегазируется из кристаллической решетки металла.

*Потенциальная энергия, выделившаяся при гравитационном уплотнении планеты,*

не приводила к ее разогреву (следовательно, новорожденная планета была холодной), а расходовалась преимущественно на преобразование химических соединений в недрах Земли в гидриды (слайд 8). Таким образом, на стадии формирования твердого тела планеты энергия гравитационного сжатия планеты была автоматически запасена в гидридах и в последствии явилась основным энергетическим источником тектонической активности планеты в её геологический период времени. Именно на завершении этого процесса заканчивается космогонический этап формирования планеты и начинается геологический этап жизни Земли (слайд 9).

Причина дальнейшей эволюции Земли – радиогенный разогрев земных недр. Однако радиогенное тепло отнюдь не является главным источником энергии, определяющим эволюцию планеты. Оно лишь согревает планету до температур, при которых начинается разложение гидридов. Радиоактивные элементы изначально должны быть распределены равномерно по всему объему планеты, соответственно и нагрев планеты происходил равномерно по ее объему.

При разогреве гидридная Земля должна была расслоиться на ряд геосфер (слайд 10). При этом гидриды должны более длительно сохраняться в центре планеты (в зоне максимальных давлений) в окружении сферы из металлов, содержащих водород в виде раствора, тогда как из внешних оболочек водород должен в значительной мере дегазироваться.

<i>Сфера</i>		<i>Интервал глубин, км</i>	<i>Состав</i>
Литосфера		0 - 150	Силикаты и оксиды
Металлосфера		150 - 2900	Сплавы и соединения на основе кремния, магния и железа
Ядро	внешнее	2900 - 5000	Металлы с растворенным в них водородом и гидриды металлов
	внутреннее	5000 - 6371	Гидриды металлов

В результате сформировались водородсодержащее ядро с гидридной центральной зоной и металлическая оболочка (металлосфера), объем которой со временем увеличивался за счет сокращения массы ядра. В процессе развития такой планеты внешняя металлическая оболочка постоянно «продувалась» водородом, поступающим из внутренних зон.

За счет «продувки» водорода, как было нами отмечено в прошлой лекции, практически весь кислород из металлосферы был вынесен во внешнюю геосферу, за счет чего и сформировалась литосфера. Ядро Земли сохранило исходный состав планеты. Но если во внешнем ядре водород присутствует в основном в виде раствора в металлах, то внутреннее ядро сложено водородистыми соединениями – гидридами.

В завершении рассмотрения первого вопроса лекции приведением высказывание великого нашего соотечественника – академика *Владимира Ивановича Вернадского*, сделанного им в 30-х годах XX века (слайд 11):

«Ниши представления о термодинамических и химических условиях нашей планеты заставляют нас видеть в них среды, благоприятные для существования водородистых тел. Здесь активность химических реакций уменьшается, кислород быстро сходит на нет, начинают все более и более преобладать металлы типа железа и, по-видимому, растет количество водорода. В то же самое время температура и давление повышаются. Все это должно привести к сохранению в этих глубинах водородистых соединений, и в том числе растворов водорода в металлах» (*В.И. Вернадский, Избранные*

сочинения, том 4, кн. 2, стр.13-14, 1960 (слайд 12).

**Внутреннее ядро планеты.** Внутреннее ядро планеты по геофизическим данным представляется твердым. Согласно традиционным воззрениям ядро имеет *плотность порядка 12 г/см<sup>3</sup>* (слайд 13-14). В рамках новых построений оно должно быть более плотным и представлено гидридами металлов, среди которых преобладают *кремний и магний*.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по сжимаемости гидридов при давлении порядка миллиона атмосфер и более. Однако из физики твердого тела известно, что чемпионами в сжатии являются *щелочные металлы*, у них всего один электрон на внешней оболочке, которая занимает половину радиуса атома. Поэтому *щелочные металлы* обладают гораздо большей сжимаемостью по сравнению с другими элементами.

Здесь важен один момент, который обсудим на примере **калия**. У этого элемента объем, занимаемый внешним электроном, примерно в 5 раз больше того объема, в котором ютятся остальные 18 его электронов. При давлении в 100 Кбар калий уплотняется в 2 раза, а при 200 Кбар – только в 2,3 раза. При больших давлениях кривая вообще «выходит на плато» (слайд 15).

Это ограничение на сжимаемость обусловлено тем, что при сокращении объема внешней оболочки ее электрон входит в *кулоновское взаимодействие* с внутренними электронами оболочки, которые полностью заполнены и практически не сжимаемы.

Однако, у *гидрид-иона* (протон с двумя электронами) нет внутренних оболочек. Это принципиально отличает ионные гидриды по сжимаемости от всех других кристаллических тел. Итак, в ионных гидридах матрица кристаллической решетки сложена из гидрид-ионов, в которой отсутствуют внутренние электронные оболочки, и поэтому ионные гидриды должны обладать аномально высокой сжимаемостью. Это полностью подтверждается экспериментальными данными (слайд 15). *Градиент сжимаемости* гидрида калия остается постоянно высоким вплоть до давлений в 250 Кбар (далее нет данных).

Кроме того, при давлении в одну атмосферу, *плотность гидрида калия в 1,7 раза больше плотности калия – металла*. Складывается парадоксальная ситуация, металл поглощает сотни объемов водорода на один свой объем и при этом не толь не разбухает, а напротив, существенно *уплотняется*. Это уплотнение происходит в связи с уменьшением расстояний между атомами металла в решетке гидрида по сравнению с исходной металлической решеткой. Причина данного явления в *электростатическом (катионно-анионном) сжатии* решетки ионных гидридов.

Аномальная сжимаемость гидрид-иона позволяют сделать предположение, что плотнейшую упаковку ионной матрицы решетки будут создавать *катионы металла*, тогда как многократно сжатый *гидрид-ионы* займут пустоты (октаэдрические) между ними (слайд 16).

Образование такой конструкции означает достижение предела сжимаемости ионных гидридов. При переходе  $Mg \rightarrow Mg^{2+}$  радиус уменьшается от 1,6 до 0,66 ангстрема; у кремния, при  $Si \rightarrow Si^{2+}$ , от 1,34 до 0,55 ангстрема (слайд 17). При таких значениях в условиях сверхвысоких давлений плотность магния и кремния в виде ионных градиентов может увеличиться в 14 раз.

В стандартных условиях плотности кремния и магния составляют 2,33 г/см<sup>3</sup> и 1,74 г/см<sup>3</sup> соответственно. Если эти значения умножить на 14, то получим плотности соответственно 32,62 г/см<sup>3</sup> и 24,36 г/см<sup>3</sup>, что значительно превышает плотность внутреннего ядра в центре планеты – 12,46 г/см<sup>3</sup> по традиционным представлениям (слайд 18).

**Внешнее ядро планеты.** Согласно геофизическим данным (слайд 19-20):

1. поперечные волны не проходят через **внешнее ядро**, что свидетельствует о его

*жидком состоянии;*

2. *магнитное поле Земли генерируется во внешнем ядре*, и поэтому оно должно иметь высокую электропроводность;

3. плотность на подошве мантии примерно  $5,5 \text{ г/см}^3$ , на поверхности ядра –  $9,9 \text{ г/см}^3$ , т.е. при переходе через границу *плотность увеличивается примерно в 1,8 раза* (слайд 21).

Из современной геохимической модели строения Земли (по В.Н. Ларину, 2005) следует, что внешнее ядро представлено металлами, содержащими водород в основном в виде раствора. И этого одного достаточно, чтобы внешнее ядро было жидким, электропроводящим и более плотным в сравнении с металлосферой (мантией), из которой водород был дегазирован в прошлые эпохи.

Доказательства: *в материаловедении существует малоизвестный факт, что если металлы с растворенным в них водородом подвергнуть всестороннему (гидростатическому) сжатию, то с некоторого уровня давления хрупкость металла исчезает и проявляется способность к пластической деформации, а при дальнейшем повышении давления металлы текут, как будто они расплавлены* (слайд 22). И это происходит при комнатной температуре!

Такой эксперимент был проведен в одном академическом институте на Урале на примере  $\text{TiH}_{0,14}$ . Водород в титане находился в виде твердого раствора (слайд 23). Титан начинал течь при давлении в 10-12 тыс. атмосфер при комнатной температуре (температура плавления  $\text{Ti}$  как известно –  $1665 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Вместе с тем *кремний* в обычных условиях не металл, а полупроводник. Подобный эксперимент с кремнием не проводился потому, не удастся при комнатной температуре сохранить истинный твердый раствор водорода. Однако в интервале давлений 112-125 килобар решетка кремния трансформируется в более плотную модификацию, и при этом происходит переход типа «*полупроводник → металл*». То есть кремний в недрах планеты с уровня 375 км и глубже становится металлом по всем физическим свойствам.

И поскольку в таблице Менделеева кремний стоит непосредственно над титаном, то свойства металлизированного кремния должны быть очень сходными со свойствами титана.

Теперь относительно **электропроводности внешнего ядра**, которая должна быть высокой, чтобы обеспечивать генерацию магнитного поля (слайд 24).

Поскольку внешнее ядро состоит из металлов и при образовании раствора водорода его атомы отдают свои электроны в зону проводимости металла, при этом возрастает электропроводимость.

Кроме того, растворение водорода в металлах можно рассматривать как образование в объеме металла полностью *ионизированной водородной плазмы (холодной)*, высокая электропроводимость которой обеспечивается как подвижностью электронов, так и подвижностью протонов.

**Металлосфера.** По сейсмическим данным, на глубинах 400, 670 и 1050 км установлены скачки в скорости прохождения сейсмических волн (слайд 25-26).

Эти уровни находятся в пределах металлосферы (мантии), которая на 90% сложена *силицидами магния и железа*, а также *металлическим кремнием*. Относительную распространенность этих фаз можно представить пропорцией –  $\text{Mg}_2\text{Si} - \text{Si} - \text{FeSi} = 6 : 3 : 1$  (слайд 27).

Согласно данным американских физиков по сжимаемости кремния, кремний при давлении в 500 Кбар уплотняется в 2 раза (слайд 28), и следовательно, его плотность на глубине 1250 км должна быть равной  $4,66 \text{ г/см}^3$ . Плотность мантии на этой глубине (по модели Гуттенберга - Буллена) достигает  $4,67 \text{ г/см}^3$  (слайд 29). Совпадение исключительное. Данных по сжимаемости фаз  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{FeSi}$  пока нет, зато есть работа для физиков-экспериментаторов.

**Астеносфера.** Астеносферный слой является неперенным следствием строения и развития планеты. Как ранее было показано, что к началу протерозоя сформировалась литосфера, как внешняя оболочка планеты, представленная силикатами и оксидами. Сформировалась она в результате очистки металлосферы от кислорода в связи с «продувкой» водорода, который истекал из ядра планеты при разложении гидридов.

*Скорость диффузии водорода в металлах на 6-7 порядков выше, чем в силикатах и оксидах.* Это означает, что сформировавшаяся литосфера должна стать барьером на пути водорода наружу, и он должен образовать скопления в верхних горизонтах металлосферы (мантии), непосредственно под литосферой (**слайд 31**).

Теперь мы знаем о водородной пластичности металлов. Отсюда следует высоко пластичное состояние астеносферы, и с этим связано понижение скорости прохождения сейсмических волн. Кроме того, *астеносфера должна иметь тенденцию к уплотнению.* Таким образом, силикатно-оксидная оболочка (литосфера) заканчивается там, где начинается астеносфера, положение которой маркирует кровлю металлосферы (мантии).

**Расширение планеты.** Идея расширяющейся Земли в геологии имеет давнюю историю. На этой основе можно было решить спор *фиксистов* и *мобилистов*, который длится многие десятилетия. Гипотеза расширяющейся Земли не пользуется широкой поддержкой среди геологов, поскольку ранее не было реального механизма этого расширения. Господствующее в науках о Земле представление о том, что *ядро - железное, мантия – силикатная*, позволяет изменять планете свой объем лишь в пределах одного процента.

В 1976 году немецкий ученый *Клаус Фогель* на конференции в Вердау продемонстрировал научному миру созданный им *прозрачный глобус* весьма необычной конструкции. Верхняя прозрачная оболочка глобуса соответствовала привычной для нас поверхности планеты – с контурами континентов и океанов. А внутри этой прозрачной модели была еще одна оболочка – маленькая – Земля, на которой те же самые континенты, не изменившись в размерах, а просто сместившись внутрь, образовали одну сплошную поверхность планеты, без океанов. Слова очевидца: *«Стоит один раз увидеть такое, как в мозгах нормального человека моментально должно наступить прояснение».*

Развитие изначально гидридной Земли, согласно модели В.Н. Ларина (2005), непременно должно сопровождаться существенным расширением планеты.

**Вопрос:** *как определить возможные масштабы этого процесса?*

Мы знаем плотность внутреннего ядра, это примерно  $12,3 \text{ г/см}^3$ , и плотность мантии на границе с ядром – это порядка  $5,5 \text{ г/см}^3$  (**слайд 33**). Делим первое на второе и получаем разуплотнение в 2,24 раза. *Увеличение объема в два с лишним раза – много это или мало?*

Если впервые сталкиваешься с мыслью о расширении планеты, то это кажется много, но если речь идет о возможности разуплотнения металлов виде ионных гидридов – то это мало.

Здесь важно помнить, что внутреннее ядро составляет всего 1,8% в общей массе планеты и что массы, расположенные близко к центру вращения, дают малый вклад в суммарный момент инерции. К примеру, вклад одного килограмма, расположенного во внутреннем ядре на расстоянии 1000 км от оси вращения планеты в **40 раз** меньше вклада от килограмма на расстоянии 6300 км (согласно формуле  $J = r^2 \cdot \Delta m$ ).

На **слайде 34** показано распределение плотности в коре и мантии в рамках традиционных представлений о силикатной мантии (*Bullen, 1969*). Здесь отражены скачки в плотности в верхней мантии, привязанные к сейсмическим данным. Градиенты нарастания плотности в нижней мантии (глубже 1050 км) приняты по результатам ударного сжатия силикатов. При данном варианте распределения плотности исследователи вынуждены были принять за плотность ядра значение в интервале от **10 до  $12,5 \text{ г/см}^3$** . В противном случае не удастся сохранить суммарную массу и момент инерции планеты.

В рамках *новой модели* принимается такой же характер распределения плотности в верхней мантии (до глубины 1050 км), но в нижней мантии металлосфера должна иметь существенно меньшие градиенты уплотнения. Этим металлы отличаются от силикатов и оксидов. Эта ситуация показана на рисунке пунктирной линией. И при этом для сохранения массы Земли согласно расчетам, мы вынуждены увеличить вдвое плотность внутреннего ядра – до **25 г/см<sup>3</sup>** (слайд 35).

Плотность в 25 г/см<sup>3</sup> многим может показаться невероятно высокой. Вместе с тем, некоторые химические элементы имеют почти такую же плотность при атмосферном давлении. К примеру, металл **иридий** имеет плотность **22,65 г/см<sup>3</sup>**.

При такой плотности гидридов в мегабарном диапазоне давлений, развитие изначально гидридной Земли должно было привести примерно к **пятикратному увеличению ее объема** (25:5 = 5, делитель здесь – это плотность металлосферы над границей с ядром).

Динамика расширения планеты показана с определенной долей условности на графике (слайд 36), здесь же отражено изменение силы тяжести на ее поверхности соответствующее этому расширению. Этот график изменения силы тяжести позволяет определить глубину залегания изобары в 100 кбар в недрах планеты на различных этапах ее геологической истории (слайд 37).

**Глубина изобары «100 кбар» в мантии Земли**

Эра	Момент времени, млн. лет назад	Сила тяжести на поверхности, g*	Глубина изобары «100 кбар», км
Архей	3000	3,0	100
Протерозой	2000	2,75	110
Рифей	1000	2,5	120
Палеозой	400	2,0	150
Мезозой	150	1,5	200
Кайнозой	Сегодня	1,0	300

\* при средней плотности мантии, равной 3,33 г/см<sup>3</sup>

**Энергетический аспект расширения планеты.** Вызвать разложение гидридов можно лишь тепловым нагревом. Для этого привлекается **радиогенное тепло**. Изначально на нашей планете урана и калия было на порядок больше, чем в метеоритах, тория больше примерно в 2 раза (слайд 38). Так определила магнитная сепарация согласно потенциалам ионизации этих элементов (слайд 39).

При таких концентрациях **урана, тория и калия** Земля должна нагреваться на 100 °С примерно за каждые **7-10 миллионов лет в мезокайнозое**, а в **нижнем архее за каждые 2-3 миллиона лет** (тогда радиогенного тепла выделялось больше). Повышение температуры в определенной зоне глубин (в **наружной сфере внутреннего ядра**) до температурного предела устойчивости гидридов вызывает их *разложение*, и в данной зоне начинается процесс *разуплотнения и дегазации водорода* вовне (слайд 40).

Энергия для разуплотнения берется из тех энергетических запасов, которые были сделаны в виде **химического потенциала водорода** на стадии формирования и уплотнения твердого тела изначально гидридной Земли. Энергетический баланс этого процесса можно представить в следующем виде (слайд 41):

$$\mu + \Delta Q_R = p \cdot \Delta V + \Delta Q_{H\uparrow},$$

где  $\mu$  – химический потенциал водорода в гидридах,

$\Delta Q_R$  – радиогенное тепло,

$p \cdot \Delta V$  – работа по разуплотнению ( $\Delta V$ ) при давлении ( $p$ ),

$\Delta Q_{H\uparrow}$  – тепло, уносимое из зоны разуплотнения протонированным водородом как теплоносителем.

Изначально гидридная Земля была холодной. Работа по расширению планеты

( $p \cdot \Delta V$ ) целиком поглощает энергию химического потенциала и преобладающую часть радиогенного тепла ( $\Delta Q_R$ ), а остаток уносится водородом – теплоносителем (слайд 42). Соответственно, нет оснований предполагать существенный разогрев планеты. Пока есть запасы гидридов, идет расширение планеты и происходит дегазация водорода.

В пределах интервала времени каждого **тектономагматического цикла**, в результате которых проявились *байкальская, каледонская, герцинская, киммерийская, альпийская складчатости*, земные недра, по-видимому, испытывали то сильный разогрев, то глубокое охлаждение (слайд 43-44).

Для наступления следующего цикла необходимо время для накопления радиогенного тепла, в результате чего ядро согреется и в очередной сфере внутреннего ядра температура дойдет до разложения гидридов. При этом температура должна быть выше, чем в предыдущем этапе, поскольку с глубиной (с увеличением давления) устойчивость гидридов повышается. Таким образом, **расширение планеты должно иметь последовательный циклический характер**.

Цикличность определяется характером разложения гидридов внутреннего ядра планеты. Когда-то изначально гидридная Земля целиком состояла из гидридов. В настоящее время внутреннее ядро (гидридное) занимает примерно 1% объема планеты (слайд 45). Совершенно очевидно, что земные запасы гидридов близки к исчерпанию. В данной связи мы вынуждены полагать, что подходит к завершению процесс привычной цикличности в характере развития планеты, и возможно, **альпийский цикл** будет последним полно проявленным тектономагматическим циклом на Земле (слайд 46).

**Образование континентальной коры.** На протяжении многих лет ученые исследователи методично собирали данные по содержанию калия и натрия по всем типам широко распространенных пород на всех континентах. Результаты представлены на рисунке.

Континентальная кора образовалась в нижнем протерозое и в данной связи возникает два трудных вопроса (парадокса).

Первый вопрос связан с очевидным дефицитом калия в исходной мантии (согласно традиционной точке зрения).

Вопрос второй: что удерживало калий и прочие литофильные элементы в мантии почти 2 миллиарда лет и почему они не вовлекались в корообразующие процессы вплоть до начала протерозоя?

Итак, начало процесса формирования континентальной коры с ее гранитным слоем было положено через 2 млрд. лет после образования планеты. И начало этого процесса во времени связано с изменением состава глубинного флюида. Если в архее флюид был безводный, преимущественно водородно-метановый, то в протерозое он становится водно-углекислым.

**В сопоставлении с водородом все петрогенные элементы имеют гораздо большую энергию единичной связи с кислородом.**

Это значит, что вода в составе глубинного ювенильного флюида (преимущественно водородного) могла появиться только после полного окисления петрогенных элементов в литосфере, полного окисления во всем объеме литосферы.

Таким образом, *появление воды в составе глубинного флюида свидетельствует о завершении формирования литосферы*. Под «завершением» следует понимать, что к концу архея произошло полное окисление петрогенных элементов во внешней геосфере, мощностью порядка 130 км.

Расчеты показывают, что для полного окисления архейской литосферы в ней должно было собраться не менее 40% всего запаса кислорода планеты. Этот процесс занял не менее 1/3 времени геологической истории планеты. С конца архея и до настоящего времени на доразвивание литосферы было израсходовано еще примерно 27%, остальные 33% остаются в ядре планеты.

Полное окисление петрогенных элементов в объеме архейской литосферы на

рубеже **архея - протерозоя** – важнейший этап истории развития планеты. В это время произошли кардинальные изменения условий на поверхности планеты. В архее не было гидросферы и не могло быть, поскольку весь кислород, поступающий из недр, в связи с водородной продувкой, расходовался на формирование силикатно-оксидной литосферы.

Появление воды в глубинном флюиде обусловило переход к амфиболитовой фации метоморфизма и вызвало исключительно мощную гранитизацию, в результате которой сформировался гранитный слой земной коры. Формирование гранитного слоя сопровождалось накоплением в коре многих литофильных элементов, в том числе и калия.

С конца архея с появлением воды в составе глубинного флюида появляется гидросфера и для нижнего протерозоя осадконакопление становится нормой. Вывод: объем гидросферы на Земле регламентируется не количеством водорода, а той долей кислорода, которая остается после окисления петрогенных элементов при формировании литосферы.

**Геохимический круговорот элементов.** *Геохимические процессы* выражаются в непрерывном и прерывистом перемещении масс веществ в оболочках Земли т.е. в миграциях химических элементов. Выделяются *внешние и внутренние факторы миграции*.

К первым относятся *свойства атомов и их соединений*. Ко вторым – *физико-химические условия среды*, в которых происходит миграция элементов.

К важнейшим внутренним факторам миграции относятся: *термические свойства элементов*, их летучесть или тугоплавкость; *химические свойства* соединений элементов; *энергетические свойства* ионов, определяемые их кристаллическими параметрами и связанные с ними явления изоморфизма; *гравитационные и радиоактивные свойства* элементов.

К важнейшим внешним факторам относятся: *температура; давление; концентрация вещества; степень ионизации растворов и расплавов; концентрация водородных ионов, величина pH; окислительно-восстановительный потенциал E<sub>h</sub> растворов; поверхностные силы коллоидных систем с явлением адсорбции элементов; действия живых организмов.*

Геохимическая история любого элемента может быть представлена как участие его в общем круговороте вещества в пределах оболочек. Как известно, крупные концентрации элементов дают месторождения определенного типа и генезиса. Наиболее распространенные элементы определяют в целом химизм земной коры и участвуют в т.н. *большом круговороте*:

**Магматическая порода – осадочная порода – метаморфическая порода – ультраметаморфизм и образование магмы** (рисунок).

В процессе геохимический круговорот вещества на Земле, который носит *циклический, поступательные и необратимый характер*, более легкие молекулы, атомы и ионы проходят меньший путь и затрачивают меньшее время на свое передвижение, чем более тяжелые вещества. Максимально подвижные легкие вещества – газовые компоненты атмосферы, вода; минимально подвижные – вещество материков.

Например, углекислота атмосферы (через фотосинтез) совершает оборот за 6-7 лет; кислород - около 4,5 тыс. лет; вода океана (путем испарения) - около 1 млн. лет; вещество континентов (путем денудации – выветривания) – приблизительно 100 млн. лет.

В земной коре геохимические процессы протекают при широком интервале температур – от 0 до 1300 °С и давлении  $10^5 - 10^9$  Па. В связи с этим они подразделяются на *глубинные (гипогенные или магматогенные)* и *гипергенные*, происходящие в условиях поверхности Земли.

Следует отдельно выделить геохимию метаморфических процессов. Метаморфизму, согласно рисунку, подвергаются осадочные горные породы с характерным для них распределением элементов и минералов.

**5. Геохимия магматических процессов.** Магматические процессы протекают при общей тенденции *понижения температуры магматического очага*. В связи с этим условия реакций в магме непрерывно изменяются. Изменения отражаются на составе и структуре породы как конечного продукта кристаллизации. При этом происходит разделение первоначально однородной магмы на химически неоднородные части, которые образуют при кристаллизации магматические породы различного типа. Этот процесс получил название процесса дифференциации магмы.

Неизбежно встает **вопрос о происхождении материнской магмы**, которая в результате дифференциации дала *все известные горные породы литосферы*. Этот вопрос давно привлекал к себе внимание геологов, петрологов и геохимиков.

Одни считали, что первичная магма по составу была *базальтовой*, другие допускали существование двух самостоятельных магм: *гранитной и базальтовой*; третьи выдвигали гипотезу о трех первичных магмах – *гранитной, базальтовой и перидотитовой*.

Следствием метеоритной модели Земли является традиционное представление о хондритовом составе мантии Земли. Если мантия планеты действительно изначально имела хондритовый состав, то из определенного объема хондритов мы легко должны были бы получить состав континентальной коры и состав обедненной мантии (рестит), который остается после того, как из хондритов были извлечены коровые (литофильные) элементы: **хондрит = кора + мантийный рестит (дунит-гарбургит)**.

Однако попытка свести баланс по этой схеме обнаруживает в исходной мантии дефицит одних элементов и явный избыток других таблица.

**Распределение элементов по группам при хондритовом составе мантии Земли**

Дефицитные	Сбалансированные	Избыточные	Сверхизбыточные
K, Rb, Cs, U, La, Ba, Sr, ...	Ni, Co, Cr, Mn, V, Sc, ...	Au, Pt, Pd, Os, Ir, Be, Ge, ...	C, S, Se, Hg, ...

В связи с этим возникает ряд противоречий (проблем). В большую группу **дефицитных элементов** попадают **калий** (его все же можно набрать для континентальной коры, очистив преобладающий объем мантии) и **уран** (его оказывается недостаточным при полном извлечении из всего объема планеты), а также др. элементы.

С другой стороны, не меняя проблема встает в связи с избыточными элементами. Сторонники изначально хондритовой мантии решают эту проблему путем процесса дифференциации, который обусловил, по их мнению, перемещение этих элементов в нижние геосферы, в том числе в ядро Земли. Однако среди избыточных есть легкий **бериллий**, у которого ярко выраженные литофильные свойства. Его максимальная концентрация отмечается в грейзенах, пегматитах, щелочных метасоматитах, которые проявляются только в блоках континентальной коры с гранитным слоем. Невозможно предположить, что этот литофильный элемент в процессах дифференциации опускался в глубь планеты вместе с тяжелыми сидерофилами.

Наибольшим признанием до сих пор признавалась гипотеза о **первичной единой базальтовой магме**. Вероятнее всего материал современной верхней мантии представлен ультраосновными породами.

Опыты, впервые поставленные А.П. Виноградовым, по зонной плавке материала каменных метеоритов (хондритов) показывают, что в процессе выплавления происходит разделение вещества мантии хондритового состава на дуниты и базальтовое вещество.

Но если принять в качестве исходного материала мантии **пиролит** (по первым слогам преобладающих минералов – **пироксена** и **оливина**) то в процессе его плавления произойдет разделение вещества на перидотиты и базальтовое вещество (рисунок).

Как видно из данных рисунка, независимо от исходного материала мантии более

легкоплавкая фракция приобретает состав базальтовой магмы. Обогащаясь летучими компонентами, она поднимается вверх и образует сплошной базальтовый слой Земли. Следовательно, исходным веществом огромного разнообразия горных пород явилась именно базальтовая магма.

Распределение вещества верхних горизонтов Земли на разные горные породы определяется тремя основными типами процессов:

- 1) *осадочная (гипергенная) дифференциация*, сопровождающаяся переплавлением;
- 2) расслоение магмы в жидком состоянии на два несмешивающихся расплава – *ликвация*;
- 3) *кристаллизационная дифференциация* магмы.

Осадочная дифференциация происходит в цикле большого круговорота вещества. Она дает наиболее резкое деление материала изверженных пород в результате процессов *переплавления, ультраметаморфизма и метасоматоза*.

Расслоение магмы на две несмешивающиеся жидкости характерно для силикатных и сульфидных расплавов. По экспериментальным данным, расплавленные силикаты имеют ионное строение со значительной степенью диссоциации ионов. Ввиду крайне ограниченного изоморфизма кислорода и серы сульфиды рудных металлов практически не растворяются в силикатных минералах. Размеры атомов (ионов) серы слишком велики для вхождения ее в состав кристаллических силикатов и силикатных расплавов. В то же время взаимная растворимость рудных окислов и рудных сульфидов практически не ограничена.

Если сульфидная жидкость отделилась до начала кристаллизации магмы, в ней происходит концентрация халькофильных элементов. Сульфидная жидкость более тяжелая, чем силикатная, поэтому стремится к погружению в ультраосновных и основных магматических системах. В результате возникают месторождения в основном пирротинового состава.

В основе кристаллизационной дифференциации магмы находится процесс кристаллизации минералов в определенной последовательности. Общая последовательность выделения минералов выражается широко известной реакционной **схемой Боуэна** (рисунок):

Каждый вышестоящий минерал схемы выделяется раньше нижестоящего, формирующегося за счет реакции первого с оставшимся расплавом.

*Магний* образует реакционный ряд *оливины – пироксены – амфиболы – биотиты* и в последствии замещается железом.

*Кальций* образует правую ветвь – непрерывный реакционный ряд плагиоклазов  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

После первичной (главной) кристаллизации расплав неизбежно обогащается летучими компонентами  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , F, Cl, I, B и др. которые обладают высокой подвижностью и образуют молекулярные соединения с другими элементами, в том числе с металлами. На определенных стадиях развития магматического очага происходит отделение летучей фазы от расплава. В результате образуются *пневматолитовые*, затем *гидротермальные месторождения*. Вблизи земной поверхности эти процессы проявляются наиболее ярко в виде вулканических извержений и представляют собой процесс дегазации глубинной магмы.

В результате кристаллизационной дифференциации базальтовой магмы мы можем вывести следующую последовательность магматической эволюции:

*габбровая магма – диоритовая магма – гранитная магма – водные растворы остаточные гранитные пегматиты*

Процесс кристаллизации по В. Гольдшмидту и А. Ферсману подразделяется на три этапа: 1) *протокристаллизация (первичная)*, 2) *мезокристаллизация (главная)* и 3)

теллокристаллизация (остаточная).

1) В процессе протокристаллизации выделяются рудные минералы: магнетит, ильменит, хромит, апатит, затем основные породообразующие минералы – силикаты магния и железа, т.о. образуются ультраосновные изверженные породы и частично основные.

2) При мезокристаллизации выделяются наиболее распространенные силикаты – плагиоклазы, слюды, амфиболы и К-полевые шпаты. Среди акцессорных минералов чаще проявляются циркон, апатит, турмалин, гематит.

3) В процессе остаточной кристаллизации формируются магмы, обогащенные летучими компонентами и многими редкими элементами. При их остывании образуются крупнокристаллические породы, иногда сильно минерализованные, которые называются пегматитами. Наиболее распространены гранитные пегматиты.

Гранитным пегматитом мы называем жильное тело, в своей основе связанное с магматическим гранитным остатком, главная часть кристаллизации которого лежит в пределах 700-350 °С и которое характеризуется одновременной кристаллизацией, повышенным содержанием определенных летучих и подвижных компонентов, а также накоплением рассеянных элементов остаточного расплава.

В минерализованных пегматитах наблюдаются наиболее крупные известные в природе минералы: берилл (до 18 т), биотит (поверхность 7 м<sup>2</sup>), ортоклаз (до 100 т), кварц (до 14 т), циркон (до 6 кг).

**Пегматитовый процесс.** Пегматиты – это продукты застывания остаточного расплава, обогащенные редкими (преимущественно литофильными) элементами и летучими компонентами.

А.Е. Ферсман разделил процесс формирования пегматитов на десять этапов или геофаз:

1) *Геофаза В* (800-700°С) – образование контактных зон, отделяющих пегматит от самой породы, с характерной аплитовидной структурой; содержит гранат и магнетит.

2) *Геофаза С* (700-600°С) – образование графической (пегматитовой) зоны с закономерным прорастанием кварца и полевого шпата (письменный гранит).

3) *Геофаза D - E* (600-500°С) – образование породы с пегматоидными структурами с характерными минералами пегматоидных жил; содержит мусковит, берилл, топаз, дымчатый кварц, полевой шпат и др.

4) *Геофаза F - G* (500-400°С) – надкритические (флюидно-термальные условия). Образование пневматолитовых минералов – зеленые слюды, альбит, литиевые соединения и др. с характерным замещением ранее образованных минералов.

5) *Геофаза H - I - K* (400-50°С) – продукты геофазы образуются с участием гидротермальных процессов, характерны сульфиды, под конец карбонаты и цеолиты.

5) *Геофаза L* (50-0°С) – гипергенная. Образуются глинистые продукты, вторичный кальцит, халцедон, вторичный кварц и др.

В пегматитах встречаются такие редкие минералы, как силикаты редких земель, тантала и ниобия. В отдельных пегматитах число минеральных видов может достигать более 20.

По А.Е. Ферсману, все элементы гранитных пегматитов условно можно разделить на пять групп:

- 1) Ведущие элементы: H, Li, Be, O, Si, Al, Na, K, Rb, Cs (цезий).
- 2) Главные элементы: В, F, Sc (скандий), P, Sn.
- 3) Нормальные элементы (He, Cl, Ca, Ti, Mn, Ga, Ge (германий), Y (иттрий), Zr, Nb, Hf (гафний), W, Re, Au, Tl (таллий), Pb, Bi, Th (торий), U, Ra).
- 4) Случайные элементы: N, C, Mg, S, V, Cr, Zn, Sr (стронций), Sb (сурьма), Ba).
- 5) Запрещенные элементы: Co, Ni, As, Se, Br, Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Hg, In, Ne, Xe, Kr).

**6. Геохимия гидротермального процесса.** Гидротермальные растворы, их природа, источники вещества. Состав и свойства гидротермальных растворов. Метасоматизм, его основные законы. Основные типы ассоциаций химических элементов в гидротермально-метасоматических образованиях. Формы миграции химических элементов в гидротермальных растворах. Факторы отложения элементов из растворов и их концентрации. Геохимическая зональность гидротермальных месторождений.

**Проблема химического состава исходной магмы.** Неизбежно встает вопрос о происхождении и химическом составе исходной магмы, которая в результате дифференциации дала все известные горные породы литосферы. Этот вопрос давно привлекал к себе внимание геологов, петрологов и геохимиков.

Одни считали, что первичная магма по составу была базальтовой, другие допускали существование двух самостоятельных магм: гранитной и базальтовой; третьи выдвигали гипотезу о трех первичных магмах – гранитной, базальтовой и перidotитовой.

Следствием метеоритной модели Земли является традиционное представление о хондритовом составе мантии Земли. Если мантия планеты действительно изначально имела хондритовый состав, то из определенного объема хондритов мы легко должны были бы получить состав континентальной коры и состав обедненной мантии (*рестит* оливинового состава), который остается после того, как из хондритов были извлечены коровые (литофильные) элементы: **хондрит = кора + мантийный рестит (дунит-гарбургит).**

Однако попытка свести баланс по этой схеме обнаруживает в исходной мантии дефицит одних элементов и явный избыток других (таблица (слайд 3)).

**Распределение элементов по группам при хондритовом составе мантии Земли**

Дефицитные	Сбалансированные	Избыточные	Сверхизбыточные
K, Rb, Cs, U, La, Ba, Sr, ...	Ni, Co, Cr, Mn, V, Sc, ...	Au, Pt, Pd, Os, Ir, Be, Ge, ...	C, S, Se, Hg, ...

В связи с этим возникает ряд противоречий (проблем). В большую группу **дефицитных элементов** попадают **калий** (его все же можно набрать для континентальной коры, очистив преобладающий объем мантии) и **уран** (его оказывается недостаточным при полном извлечении из всего объема планеты), а также др. элементы.

С другой стороны, не меньшая проблема встает в связи с избыточными элементами. Сторонники изначально хондритовой мантии решают эту проблему путем процесса дифференциации, который обусловил, по их мнению, перемещение этих элементов в нижние геосферы, в том числе в ядро Земли. Однако среди избыточных есть легкий **бериллий**, у которого ярко выраженные литофильные свойства. Его максимальная концентрация отмечается в грейзенах, пегматитах, щелочных метасоматитах, которые проявляются только в блоках континентальной коры с гранитным слоем. Невозможно предположить, что этот литофильный элемент в процессах дифференциации опускался в глубь планеты вместе с тяжелыми сидерофилами.

Кроме того, среди избыточных элементов есть **германий**, который относится к геохимическому классу рассеянных элементов. У этого элемента нет склонности концентрироваться в какой-либо петрогенетической формации. В метеоритах его на порядок больше в сопоставлении с любой породой коры или мантии. Куда он подевался, если мантия изначально была хондритовой?

Такой же гомеофильной является **ртуть**, которой в метеоритах в 1000 раз больше в сопоставлении со всеми известными породами Земли. Если бы изначально мантия была хондритовой, то под верхним слоем мантии (*рестите*) мы должны ожидать озера ртути с

растворенным в нем **золотом**, которого в метеоритах в 100 раз больше.

В свете концепции В.Н. Ларина (2005) выявленные группы элементов являются следствием различий в исходных составах Земли и метеоритного вещества (пояса астероидов). Эти различия были обусловлены магнитной сепарацией элементов по их потенциалам ионизации в процессе формирования протопланетного диска (**слайд 4**). Тест для оценки исходного состава мантии Земли необходимо было учесть магнитную сепарацию элементов на протопланетной стадии.

Наибольшим признанием до сих пор признавалась гипотеза о **первичной единой базальтовой магме**. Вероятнее всего материал современной верхней мантии представлен ультраосновными породами (**слайд 5**).

Опыты, впервые поставленные А.П. Виноградовым, по зонной плавке материала каменных метеоритов (хондритов) показывают, что в процессе выплавления происходит разделение вещества мантии хондритового состава на дуниты и базальтовое вещество.

Но если принять в качестве исходного материала мантии **пиролит** (по первым слогам преобладающих минералов – **пироксена** и **оливина**) то в процессе его плавления произойдет разделение вещества на перидотиты и базальтовое вещество.

Как видно из данных рисунка, независимо от исходного материала мантии более легкоплавкая фракция приобретает состав **базальтовой магмы**. Обогащаясь летучими компонентами, она поднимается вверх и образует сплошной базальтовый слой Земли. Следовательно, исходным веществом огромного разнообразия горных пород явилась именно **базальтовая магма**.

**Кристаллизационная дифференциация магмы.** Магматические процессы протекают при общей тенденции *понижения температуры магматического очага*. В связи с этим условия реакций в магме непрерывно изменяются. Изменения отражаются на составе и структуре породы как конечного продукта кристаллизации. При этом происходит *разделение первоначально однородной магмы на химически неоднородные части, которые образуют при кристаллизации магматические породы различного типа*. Этот процесс получил название *процесса дифференциации магмы*.

Распределение вещества верхних горизонтов Земли на разные горные породы определяется тремя основными типами процессов:

- 4) *осадочная (гипергенная) дифференциация*, сопровождающаяся переплавлением;
- 5) *расслоение магмы в жидком состоянии на два несмешивающихся расплава – ликвация;*
- 6) *кристаллизационная дифференциация* магмы.

Осадочная дифференциация происходит в цикле большого круговорота вещества. Она дает наиболее резкое деление материала изверженных пород в результате процессов *переплавления, ультраметаморфизма и метасоматоза*.

Расслоение магмы на две несмешивающиеся жидкости характерно для силикатных и сульфидных расплавов. По экспериментальным данным, расплавленные силикаты имеют ионное строение со значительной степенью диссоциации ионов. Ввиду крайне ограниченного изоморфизма кислорода и серы сульфиды рудных металлов практически не растворяются в силикатных минералах. Размеры атомов (ионов) серы слишком велики для вхождения ее в состав кристаллических силикатов и силикатных расплавов. В то же время взаимная растворимость рудных окислов и рудных сульфидов практически не ограничена.

*Если сульфидная жидкость отделилась до начала кристаллизации магмы, в ней происходит концентрация халькофильных элементов*. Сульфидная жидкость более тяжелая, чем силикатная, поэтому стремится к погружению в ультраосновных и основных магматических системах. В результате возникают месторождения в **основном пирротинного состава**.

В основе кристаллизационной дифференциации магмы находится процесс кристаллизации минералов в определенной последовательности. Общая

последовательность выделения минералов выражается широко известной реакционной схемой Боуэна (слайд 8):

Каждый вышестоящий минерал схемы выделяется раньше нижестоящего, формирующегося за счет реакции первого с оставшимся расплавом (слайд 9).

Магний образует реакционный ряд оливины – пироксены – амфиболы – биотиты и в последствии замещается железом.

Кальций образует правую ветвь – непрерывный реакционный ряд плагиоклазов  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

После первичной (главой) кристаллизации расплав неизбежно обогащается летучими компонентами  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{B}$  и др. которые обладают высокой подвижностью и образуют молекулярные соединения с другими элементами, в том числе с металлами. На определенных стадиях развития магматического очага происходит отделение летучей фазы от расплава. В результате образуются пневматолитовые, затем гидротермальные месторождения. Вблизи земной поверхности эти процессы проявляются наиболее ярко в виде вулканических извержений и представляют собой процесс дегазации глубинной магмы.

В результате кристаллизационной дифференциации базальтовой магмы мы можем вывести следующую последовательность магматической эволюции (слайд 12):

габбровая магма – диоритовая магма – гранитная магма – водные растворы остаточные гранитные пегматиты

Процесс кристаллизации по В. Гольдшмидту и А. Ферсману подразделяется на три этапа (слайд 13): 1) протокристаллизация (первичная), 2) мезокристаллизация (главная) и 3) теллокристаллизация (остаточная).

1) В процессе протокристаллизации выделяются рудные минералы: магнетит, ильменит, хромит, апатит, затем основные породообразующие минералы – силикаты магния и железа, т.о. образуются ультраосновные изверженные породы и частично основные.

2) При мезокристаллизации выделяются наиболее распространенные силикаты – плагиоклазы, слюды, амфиболы и К-полевые шпаты. Среди аксессуарных минералов чаще проявляются циркон, апатит, турмалин, гематит.

3) В процессе остаточной кристаллизации формируются магмы, обогащенные летучими компонентами и многими редкими элементами. При их остывании образуются крупнокристаллические породы, иногда сильно минерализованные, которые называются пегматитами. Наиболее распространены гранитные пегматиты.

**Геохимия пегматитового процесса.** Гранитным пегматитом мы называем жильное тело, в своей основе связанное с магматическим гранитным остатком, главная часть кристаллизации которого лежит в пределах  $700-350^\circ\text{C}$  и которое характеризуется одновременной кристаллизацией, повышенным содержанием определенных летучих и подвижных компонентов, а также накоплением рассеянных элементов остаточного расплава (слайд 14-15).

В минерализованных пегматитах наблюдаются наиболее крупные известные в природе минералы: берилл (до 18 т), биотит (поверхность 7 м<sup>2</sup>), ортоклаз (до 100 т), кварц (до 14 т), циркон (до 6 кг).

А.Е. Ферсман разделил процесс формирования пегматитов на десять этапов или геофаз. (слайд 16):

1) Геофаза В ( $800-700^\circ\text{C}$ ) – образование контактных зон, отделяющих пегматит от самой породы, с характерной аплитовидной структурой; содержит гранат и магнетит.

2) Геофаза С ( $700-600^\circ\text{C}$ ) – образование графической (пегматитовой) зоны с закономерным прорастанием кварца и полевого шпата (письменный гранит).

3) Геофаза D - E ( $600-500^\circ\text{C}$ ) – образование породы с пегматоидными структурами с характерными минералами пегматоидных жил; содержит мусковит, берилл, топаз, дымчатый кварц, полевой шпат и др.

### **Слайд 17:**

4) *Геофаза F - G* (500-400°C) – надкритические (флюидно-термальные условия). Образование пневматолитовых минералов – зеленые слюды, альбит, литиевые соединения и др. с характерным замещением ранее образованных минералов.

5) *Геофаза H - I - K* (400-50°C) – продукты геофазы образуются с участием гидротермальных процессов, характерны сульфиды, под конец карбонаты и цеолиты.

6) *Геофаза L* (50-0°C) – гипергенная. Образуются глинистые продукты, вторичный кальцит, халцедон, вторичный кварц и др.

В пегматитах встречаются такие редкие минералы, как силикаты редких земель, тантала и ниобия. В отдельных пегматитах число минеральных видов может достигать более 20.

По А.Е. Ферсману, все элементы гранитных пегматитов условно можно разделить на пять групп (**слайд 18**):

6) Ведущие элементы: H, Li, Be, O, Si, Al, Na, K, Rb, Cs (цезий).

7) Главные элементы: B, F, Sc (скандий), P, Sn.

8) Нормальные элементы (He, Cl, Ca, Ti, Mn, Ga, Ge (германий), Y (иттрий), Zr, Nb, Hf (гафний), W, Re, Au, Tl (таллий), Pb, Bi, Th (торий), U, Ra).

9) Случайные элементы: N, C, Mg, S, V, Cr, Zn, Sr (стронций), Sb (сурьма), Ba).

10) Запрещенные элементы: Co, Ni, As, Se, Br, Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Hg, In, Ne, Xe, Kr).

**6. Геохимия гидротермального процесса.** *Гидротермальные процессы* связаны с химическим растворением, переносом и отложением веществ горячими подземными водами (**слайд 19**).

Существуют несколько источников водных растворов (**слайд 20**):

1) Магматические воды, которые возникают в процессе кристаллизации магмы. Они могут быть ювенильными из мантии и регенирированными из переплавленных пород.

2) Метаморфические воды, образующиеся при реакциях между минералами.

3) Воды из поровых растворов осадочных горных пород.

4) Метеорные, или вадозные, воды поверхностного происхождения.

Вода является составной частью магмы и находится в ней в виде молекул  $H_2O$ , диссоциированных ионов  $H^+$ ,  $(OH)^-$ .

Выделяются три способа образования магматогенных растворов (**слайд 21**):

1. Гидротермальные растворы образуются в результате миграции газовой фазы во вмещающие породы при сравнительно высоких температурах магматической дистилляции.

2. Гидротермальные растворы могут образовываться в результате охлаждения газовой фазы, остающейся после кристаллизации магматического расплава. Такие растворы могут оставаться как в пределах интрузивной массы, в порах, пустотах и трещинах, так и мигрировать во вмещающие породы.

3. Гидротермальные растворы могут возникать как жидкий, преимущественно водный остаточный раствор из кристаллизующегося расплава на значительно более поздних этапах, чем собственно магматическая дистилляция.

Что касается химического состава гидротермальных растворов (**слайд 22**). Термальные воды вулканических районов имеют в основном кислый характер. В них содержатся HCl и растворенные хлориды. Горячая вода растворяет многие вещества магмы и в первую очередь наиболее важный ее компонент – кремнезем. С увеличением давления, растворимость кремнезема в горячей воде и в газовой фазе сильно возрастает.

Наиболее распространенными элементами гидротермальных жил являются халькофильные элементы: S, Cu, Zn, As, Sb, Se, Ag, Pb, Au, Hg, Cd и др, а наиболее типичными рудными минералами – сульфиды. Литофильные элементы образуют кислородные соединения (Sn, W, U). Железо образует как оксиды, так и сульфиды в

зависимости от режима кислорода и серы. Потенциалы ионизации халькофильных элементов значительно более высокие, чем у литофильных элементов, поэтому ряд халькофильных элементов осаждаются в гидротермальном процессе в свободном самородном состоянии. Особенно это характерно для Au, Ag, Hg, отчасти для Cu, Bi, Pb.

Согласно существующим представлениям, перенос вещества в гидротермальных растворах происходит (слайд 23):

- 1) в виде истинных ионно-дисперсных растворов и
- 2) в коллоидном состоянии – в виде зелей с последующим выпадением в виде гелей.

Гидротермальные растворы содержат также растворенные газы –  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ .

**7. Геохимия процессов метаморфизма.** Химический состав метаморфических пород. Понятие об открытой и закрытой системах. Поведение химических элементов в различных метаморфических фациях. Роль давления и температуры в процессах метаморфизма. Диффузионный и инфильтрационный метасоматоз.

Метаморфизм – комплекс процессов, протекающих под влиянием изменений температур, давлений и химически активных веществ и приводящих к минеральным структурным преобразованиям горных пород.

Метасоматоз – метаморфизм, при котором происходит замещение одних минералов другими.

Ультраметаморфизм – метаморфизм, протекающий с частичным плавлением исходной породы.

Метаморфизм горных пород происходит под влиянием трех важнейших факторов: температуры, давления концентрации ряда веществ в горных породах. В зависимости от ведущего значения того или иного фактора выделяют следующие виды метаморфизма горных пород:

- 1) Контактовый метаморфизм – происходит во вмещающих породах при внедрении в них магматических расплавов.

Резкое повышение температуры вмещающих пород вызывает тепловое воздействие внедряющейся магмы. В результате этого воздействия происходит перекристаллизация вмещающей породы.

Значительную роль при контактовом метаморфизме кроме температурного фактора играют легколетучие компоненты. При отделении газовой фазы от магматического расплава газовой-жидкие компоненты проникают во вмещающие породы, где происходит осаждение растворенных веществ.

**Скарновый процесс:** Особенно активные химические процессы протекают при образовании скарнов. *Скарновые месторождения образуются на контактах изверженных гранитоидов и вмещающих карбонатных пород.* Скарны могут развиваться на месте как вмещающих (*экзоскарны*), так и интрузивных пород (*эндоскарны*). Скарны образуются в результате диффузионно-метасоматического обмена компонентами между контактирующими силикатными и карбонатными породами. Известняки, играющие роль экрана, абсорбируют минерализаторы и т.о. концентрируют определенные чуждые им элементы в т.ч. тяжелые металлы.

По составу скарны подразделяются на *известковые и магнезиальные*. Основными минералами известковых скарнов являются гроссуляр, диопсид-геденбергиты, волластонит, родонит, везувиан, эпидот, плагиоклазы, кпш, сфен, апатит. Главными минералами магнезиальных скарнов являются клинопероксены, шпинель, флогопит, плагиоклаз, ортоклаз, кальцит, апатит и др.

**Процесс грейзенизации:** При процессах грейзенизации во вмещающих породах кислого состава отмечается привнос элементов:  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Al, F, Cl, Be, Li, Sn, W, Mo, Bi, As, Cu. Они фиксируются в новообразованных минералах – турмалине, флюорите,

берилле, касситерите, вольфрамите, молибдените и др. рудных минералов.

Основные магматические породы в период становления имеют большую температуру, чем кислые (граниты), но они не дают обширных контактовых зон, так как они более бедны летучими компонентами. Основные интрузии приводят к обрамлению узких, контактовых зон, в которых изменения обычно сводятся лишь к обычной закалке.

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

Геохимическая роль динамометаморфизма не велика, потому что он не приводит к значительным миграциям элементов. Он может лишь замедлять или ускорять реакции при контактовом или региональном метаморфизме.

4) Региональные метаморфизм... - метаморфизм, обширно проявляющийся в пространстве и происходящий на глубинах под воздействием внутреннего тепла Земли. Он проявляется на огромных площадях орогенных поясов. В результате горообразовательных процессов толщи горных пород первоначально попадают на значительные глубины в обстановку повышенных температур и давлений. Интенсивность метаморфизма будет зависеть от глубины погружения горных пород.

*Геобарический и геотермический градиенты...* (парадоксы)...

**Метаморфические фации.** *Цеолитовая фация.* является переходом от условий регионального эпигенеза к региональному метаморфизму. В ее состав входят кварц и цеолиты. Фация устойчива в условиях давления 0,2-0,3 ГПа (2-3 кбар) и температуры 200-300°C.

*Зеленосланцевая фация*...отвечает широкому диапазону давлений (0,2-1,0 ГПа) и температур (300-500°C). Для минерального состава пород этой фации характерны кварц, альбит, эпидот, хлорит, актинолит.

*Амфиболитовая фация*...формируется примерно при том же диапазоне давления (0,2-1,0 ГПа), но при более высоких температурах – 450-700 °С (до 800°C). Для амфиболитовой фации характерны роговая обманка, плагиоклаз, алмадин.

*Гранулитовая фация*...также характеризует средние давления (0,2-1,0 ГПа), но еще при более высоких, чем амфиболитовая фация, температуры метаморфизма 750-1000°C. Минеральный состав этой фации представлен плагиоклазами, кварцем и гранатами, а для метабазитов – ромбическим и моноклиналиным пироксенами, плагиоклазами, кпш.

*Эклогитовая фация*...формируется в условиях высоких давлений, превышающих 1,0 ГПа. Температуры охватывают большой интервал – от 200 до 1000 °С. В этих условиях образуются плотные кристаллохимические структуры таких минералов, как пироксен, гранат, дистен, рутил.

**8. Геохимия литогенеза.** Химический состав различных типов осадочных пород. Процессы выветривания в различных ландшафтно-климатических условиях. Поведение химических элементов при выветривании горных пород и в зонах окисления. Геохимические типы зон окисления. Геохимические условия процессов литогенеза, осадочная дифференциация вещества.

Осадочные горные породы являются главным типом вещества земной коры, формирующегося на поверхности Земли в пределах биосферы; по данным А.Б.Ронов (см. Ронов и др., 1990) в настоящее время они составляют приблизительно  $2.29 \cdot 10^{24}$  г (~ 8 % массы земной коры), но учитывая осадочную природу первичного вещества основной массы метаморфических пород, по крайней мере, верхней части континентальной коры, эту оценку надо увеличить не менее чем в 5 раз.

В современном строении земной коры основная масса осадочных пород сосредоточена в пределах континентального блока -  $2.12 \cdot 10^{24}$  г; в составе пород океанической коры на осадки приходится не более  $0.17 \cdot 10^{24}$  г.

Геохимическая структура осадочной толщи (гольдшмидтовская классификация осадочных образований) отражает стремление к формированию термодинамически устойчивых в условиях биосферы соединений и основной физико-химический принцип дифференциации химических элементов в процессах выветривания и осадкообразования - разделение согласно их растворимости в водных растворах биосферы.

Основные типы реакций химического выветривания в зоне гипергенеза: гидратация и гидролиз, карбонатизация, окисление, конгруэнтное и инконгруэнтное растворение.

Распределение химических элементов по типам осадочных образований формируется, прежде всего, в процессах окислительного выветривания в ходе формирования кор выветривания и почв на континентах; итогом этого распределения является структура речного стока, в балансе которого для подавляющего большинства химических элементов преобладает твердая составляющая.

Основные глобально значимые потоки осадочного материала в бассейны седиментации (Лисицын, 1974): речной сток  $21.73 \cdot 10^{15}$  г / год (78.1 %), эоловое поступление  $\sim 1.6 \cdot 10^{15}$  г / год (5.7 %), ледовый сток  $1.50 \cdot 10^{15}$  г / год (5.4 %), абразия берегов  $\sim 0.5 \cdot 10^{15}$  г / год (1.8 %), вулканогенный материал  $(2-3) \cdot 10^{15}$  г / год (9.0 %); к этим цифрам теперь надо добавить подводную разгрузку гидротермальных вод. Формирование речного и других стоков с поверхности континентов в глобальном масштабе приводит к существенной гомогенизации питающего материала; локальная геохимическая неоднородность питающих провинций может контролировать лишь появление локальных геохимических <аномалий> типа элювиальных, аллювиальных или прибрежно-морских россыпей, но их доля в осадочном материале в целом исчезающе мала - в бассейны седиментации поступает усредненный материал, общий состав которого должен отвечать среднему химическому составу питающих провинций.

Основные типы химических реакций при поступлении материала в бассейны седиментации: 1) на границе река-море - сорбция на поверхности терригенных минеральных зерен и органических взвесей, ионный обмен между обменными комплексами терригенных минералов и морской водой, окисление, гидролиз; 2) в условиях седиментации - выпадение из раствора морской воды в результате локального пересыщения как следствие биогеохимических процессов, поступления в раствор морской воды элементов в ходе подводной вулканической и гидротермальной деятельности, преобладания испарения над осадками; выпадение из раствора морской воды твердых фаз сопровождается процессами сорбции и ионного обмена; 3) в условиях раннего диагенеза в достаточно открытой системе - реакции окисления органического вещества и восстановления, прежде всего, соединений S и Fe и как следствие изменение  $E_h$ , pH и активности растворенной  $CO_2$ , что ведет к изменению условий растворимости и реакциям растворения-переотложения, сопровождающимся в том числе обменом между иловой и наддонной водой и некоторому изменению состава формирующихся осадков.

Осадочная дифференциация в бассейнах седиментации определяется законами гидродинамики (перераспределение взвешенных фаз), активностью живого вещества, климатической и гидродинамической зональностью, формированием локальных обстановок с преобладанием испарения над осадками (перераспределение растворенных компонентов); главная масса поступающего с континентов материала, в основном терригенного с некоторой добавкой биогенного материала, осаждается в пределах шельфов и материкового склона; лишь около 2 % материала, по оценке А. П. Лисицына, достигает глубоководной части океана и осаждается в виде тонкой взвеси и биогенного материала в пределах океанической коры. Такой баланс материала в бассейнах седиментации ведет к очень важному принципу - материальный обмен между

континентальным и океаническим секторами земной коры в пределах биосферы не имеет существенного значения, эти два глобальных блока земной коры остаются в своей геологической истории практически геохимически независимыми.

Пути и механизмы отложения химических элементов в бассейнах седиментации определяются стабильностью их собственных твердых фаз (породообразующих и второстепенных минералов осадков и осадочных пород) и соосаждением на этой минеральной матрице элементов, не образующих в условиях седиментации собственных фаз; механизмы соосаждения разнообразны: и физическая адсорбция, и хемосорбция, изоморфное соосаждение, и ионный обмен с структурными компонентами аутигенных минералов или компонентами их обменных комплексов; наибольший вклад в такие процессы вносит взаимодействие с водными растворами глинистых минералов, а также гидроокислов Fe, Mn, биогенного фосфата, органического вещества. Весь этот комплекс факторов приводит к достаточно хорошо установленным эмпирическим закономерностям распределения химических элементов по главным типам осадочных пород.

В ходе выветривания, переноса в бассейны седиментации и осадконакопления в целом условия для формирования локальных (рудных) концентраций химических элементов реализуются относительно редко; в качестве известных типов месторождений можно назвать месторождения коры выветривания (бокситы, никелевые коры выветривания, вторичные концентрации в зонах окисления рудных месторождений), элювиальные, аллювиальные, прибрежно-морские россыпи Au, элементов группы Pt, минералов Ti, Zr, Sn и др.; первично-седиментационных значительных концентраций химических элементов, например, в связи с осадками, обогащенными органическим веществом, обычно не формируется - для появления высоких локальных концентраций P, халькофильных и других элементов необходимо постседиментационное перераспределение и, вероятно, проявление дополнительных локальных источников (например, подводной гидротермальной деятельности).

Постседиментационное перераспределение и локальное концентрирование химических элементов в процессах диагенеза, катагенеза и эпигенеза являются важным этапом формирования геохимического облика осадочных пород; в ходе этих процессов происходит резкий рост числа минералов химических элементов, практически все элементы, ранее рассеянные как примеси в породообразующих минералах, получают возможность индивидуализироваться в форме собственных минералов, что становится в том числе причиной их локальной самостоятельной концентрации. Движущими силами этого перераспределения являются устойчиво сохраняющаяся в биосфере поляризация обстановок: аэробной и анаэробной, неравновесный характер первичных минеральных ассоциаций осадочных пород (прежде всего, сосуществование окисленных аутигенных минералов и биогенного органического вещества), возможность фильтрации водных растворов в пористой среде осадков и осадочных пород. В масштабах осадочной оболочки такое перераспределение не может быть значительным и не приводит к значимому изменению состава самих пород, но локально в обстановках зон повышенной проницаемости при высоких отношениях вода/порода могут формироваться геохимические барьеры, способные концентрировать значительные, в том числе рудные, концентрации элементов, представляющие промышленный интерес.

Распределение удельной массы осадочных пород (массы на единицу времени) в зависимости от геологического возраста не только иллюстрирует главную идею геологической истории осадочной оболочки (осадочные породы образуются и вслед за этим вовлекаются в процессы разрушения - повторной эрозии и метаморфизма), но и позволяет оценить скорость круговорота вещества осадочной оболочки; среднее время пребывания вещества земной коры в составе осадочной оболочки континентов составляет величину около 400 млн. лет, среднее время пребывания вещества в составе осадочной оболочки океанов оказалось менее 100 млн. лет. Такой темп осадочного круговорота свидетельствует о том, что в среднем вся масса континентальной земной коры за 4 млрд.

лет земной истории должна была <успеть> пройти через осадочный цикл, т. е. через биосферу, а сама осадочная оболочка уже геологически давно находится в стационарном режиме.

Средний химический состав осадочных пород как пород вторичных, производных в глобальном геохимическом круговороте, в конце концов, за счет корообразующего магматического вещества глубинного происхождения, должен, за исключением так называемых <избыточных летучих> ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , S, Cl, Br, I, V), быть равным среднему составу пород магматических. Эта формулировка соответствует классическому пониманию принципа геохимического баланса процессов осадкообразования Кларка-Гольдшмидта-Виноградова. Однако удивительным делом этот принцип резко нарушается огромным избытком в составе осадочных пород не только  $CO_2$ , но и связанного с углекислотой в форме карбоната Ca. Этот избыток Ca требует либо специфического дополнительного к эрозии континентов источника Ca, либо потери осадочной оболочкой в ходе геологической истории всех других типов отложений, кроме карбонатных. Ни тот, ни другой путь обогащения осадочной оболочкой Ca не вытекает из данных геологии, и проблема баланса Ca остается на сегодня нерешенной.

**9. Геохимия гидросферы.** Строение и состав гидросферы. Воды морские и континентальные, их состав, формы нахождения в них химических элементов. Гидрохимическая зональность вод океана и континентов. Закономерности формирования состава вод. Круговорот воды и геохимическая эволюция гидросферы.

**Химический состав гидросферы.** *Гидросферой (водной оболочкой) называется вся совокупность природных вод у поверхности Земли.*

Большую часть гидросферы составляют моря и океаны (87%), меньшую часть – воды суши (озера и реки – 0,03%), лед – 1,33 % и подземные воды. Масса гидросферы составляет 0,025% общей массы Земли.

Решающее значение для миграции многих химических элементов имеет способность воды находиться в пределах биосферы в трех агрегатных состояниях и способность растворять в себе многие вещества. С геохимической точки зрения вода относится к химически активному веществу. Вода – простейшее устойчивое соединение водорода с кислородом. Она состоит из 11,19 масс. % водорода и 88,81 масс. % кислорода.

Любые воды гидросферы минерализованы в той или иной степени и могут рассматриваться как природные растворы различной степени концентрации. Например, дождевые воды содержат в среднем 50 мг/л растворенных веществ.

**Морская вода и ее состав:** Две трети поверхности Земли занимают воды Мирового океана. Средняя глубина Мирового океана 3,8 км.

Наличие растворенных веществ определяет соленость воды Мирового океана. Количественно соленость определяется общей массой в граммах растворенного вещества в 1000 г морской воды и выражается в промилле – ‰. Средняя соленость морской воды Мирового океана равна 35‰. Возрастание солености приводит к увеличению плотности морской воды. Соленость Мирового океана колеблется в очень узких пределах от 33 до 36‰. Два максимума солености находятся у двух тропиков. (35,5‰), к экватору и полюсам соленость несколько понижается. Она также понижается с глубиной (до 34,5‰).

Принимая всю сумму растворенных веществ, определяющих соленость Мирового океана за 100%, можно показать, что 95,8% приходится на главные ионы ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2CO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  и др.), и только 4,2% - на остальные химические элементы.

В морской воде присутствуют все химические элементы таблицы Д.И. Менделеева, но большая их часть находится в низких концентрациях. Особая роль принадлежит азоту, фосфору, кремнию, а также растворенным газам: азоту, кислороду, сероводороду.

**Материковые воды:** К материковым водам относятся ледники, вода озер, болот, речные, подземные воды, включая термальные воды вулканических областей. Большая часть вод суши образуется за счет атмосферных осадков, которые отличаются

минимальной минерализаций. Химический состав вод зависит от конкретных физико-географических и физико-химических условий стока.

Химический состав природных вод условно подразделяют на:

1. главные ионы, присутствующие в небольшом количестве,
2. растворенные газы,
3. биогенные элементы (соединения азота, фосфора и кремния),
4. микроэлементы (все остальные элементы),
5. органические вещества.

В пределах земной коры, которая омывается природными водами, можно выделить три источника минерализации:

1) изверженные и метаморфические горные породы, дающие при химическом выветривании растворимые соединения;

2) залежи некоторых осадочных пород, состоящих из растворимых солей (карбонаты, сульфаты, хлориды), представленные известняками, мергелями, доломитами, гипсами, каменной солью;

3) соли, рассеянные и адсорбированные в осадочных горных породах, коре выветривания и почве.

Кроме горных пород, большое значение в минерализации природных вод имеют вулканические извержения, дающие газообразные природные соединения ( $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ), впоследствии окисляющиеся.

По степени минерализации речные воды подразделяются на четыре группы:

Воды малой минерализации – до 200 мг/л;

Воды средней минерализации – 200-500 мг/л;

Воды повышенной минерализации 500-1000 мг/л;

Воды высокой минерализации свыше 1000 мг/л.

**Круговорот воды на Земле и его геохимическое значение:** Под влиянием солнечной радиации воды гидросферы Земли находятся в непрерывном движении - круговороте. В принципе круговорот воды состоит из трех этапов: испарения – атмосферных осадков и речного стока. В процессе круговорота в единую систему связываются все воды гидросферы, с атмосферой, литосферой и живым веществом. В общем круговороте воды на Земле выделяются отдельные звенья: атмосферное, океаническое, литогенное, биогенное и техногенное. Процессы литогенного звена включают в себя: инфильтрацию, поверхностные и подземный сток, подъем воды к поверхности и последующее испарение.

**10. Геохимия атмосферы.** Состав атмосферы, ее строение и распределение в ней химических элементов. Происхождение и эволюция состава атмосферы. Возникновение кислорода, природа азота, двуокиси углерода. Озон в атмосфере, его роль и распределение. Малые компоненты атмосферы, формы нахождения металлов и других элементов-примесей в воздухе. Атмосферная миграция химических элементов. Взаимодействие с гидросферой и литосферой.

Атмосфера — газообразная оболочка Земли — является областью наиболее широкой миграции составляющих ее компонентов. Любые более или менее резкие изменения состава атмосферы, связанные с поступлением или уходом главных газовых составляющих, а также микрокомпонентов, распространяются вокруг земного шара со скоростью, значительной даже с точки зрения обыкновенных человеческих измерений. Находясь в непрерывном обмене с биосферой, атмосфера является непосредственным (или через посредство гидросферы) поставщиком энергии для всего живого, не считая ничтожную часть микроскопических анаэробных живых существ. В этой связи атмосфера, без сомнения, должна быть отнесена к наиболее важной для жизни и в том числе для человечества составной части окружающей среды.

Глобальная роль атмосферы определяет особую ответственность всех государств за сохранение ее состава и предотвращение загрязнения воздушной среды, которое может отрицательно сказаться на развитии биосферы в целом. Удерживаясь гравитационным полем Земли, атмосфера имеет зональное строение. Нижняя, прилегающая к земной поверхности часть атмосферы до высоты 80 км носит название гомосферы. Плотность гомосферы уменьшается с высотой так, что 99% ее массы заключено между уровнем поверхности океана и высотой 29 км, однако ее химический состав (имеются в виду количественные отношения между газами) достаточно постоянен. Химический состав гомосферы в отношении главных газообразных компонентов приведен в табл. 23. Гомосфера, в свою очередь, подразделяется на три оболочки, различающиеся по характеру температурного режима. Нижняя из них, называемая тропосферой, имеет основное значение для жизни на Земле. Масса тропосферы оценивается в 5,13-1021 г. Ее верхняя граница — тропопауза отделяет тропосферу от стратосферы. Тропопауза у полюсов располагается на высоте 8—10 км, а у экватора ее высота увеличивается до 17 км. Наблюдаются также сезонные колебания высоты тропопаузы. На уровне последней происходит резкий излом кривой изменения температуры с высотой. До тропопаузы она закономерно уменьшается по мере увеличения высоты, а выше нее в стратосфере наблюдается постепенное очень слабое увеличение температуры вплоть до стратопаузы (высота 50 км), где температура достигает почти 0° С. Выше стратосферы до высоты 80—90 км располагается верхний слой гомосферы — мезосфера, в пределах которого температура вновь уменьшается с высотой.

Оболочка атмосферы, располагающаяся над гомосферой, получила название гетеросферы. Она состоит из четырех газовых слоев различного химического состава. На высотах 90—200 км расположен слой молекулярного азота. За ним до высоты порядка 1100 км следует слой атомарного кислорода, в составе которого преобладают атомы кислорода. Далее, между 1100 и 3500 км, прослеживается гелиевый слой. Выше этого уровня он сменяется водородным слоем, в котором преимущественную роль играют атомы водорода. Условной границей водородного слоя считают высоту 10 000 км, четкой верхней границы он не имеет. В настоящей работе, посвященной геохимии окружающей среды, основное внимание будет уделено наиболее важной для биосферы зоне атмосферы — гомосфере и особенно ее нижнему слою — тропосфере.

Химический состав гомосферы определяется присутствием четырех главных компонентов, составляющих более 99,99% ее массы (см. табл. 23) — азота, кислорода, аргона и углекислого газа. Кроме того, постоянными газовыми составляющими атмосферы является также ряд микрокомпонентов, представленных главным образом редкими инертными газами и водородом. Кроме постоянных составных частей в атмосфере обычно присутствуют в переменных количествах ксенокомпоненты, являющиеся временными примесями, поступление которых обязано вулканической деятельности, жизнедеятельности биосферы, а также производственной и бытовой деятельности человека. Большая часть ксенокомпонентов атмосферы в повышенных концентрациях оказывает отрицательное влияние на развитие растительности и живых организмов и, таким образом, должна рассматриваться как загрязнитель окружающей среды.

**11. Геохимия биосферы.** Понятие «биосфера». Состав живого вещества. Образование и разложение органических веществ. Биогенная миграция химических элементов. Биогеохимические процессы, их роль в формировании литосферы, гидросферы, атмосферы. Биологический круговорот химических элементов. Биогеохимические провинции. Биокосные системы, факторы миграции и накопления в них химических элементов. Основные особенности геохимии почв: их состав и факторы, его определяющие.

В состав биосферы в соответствии с пониманием В.И. Вернадского входит гидросфера, атмосфера, живое вещество и верхняя часть земной коры с весьма неопределенным положением нижней границы; здесь в состав биосферы включены только почвы континентов и илы океанов.

При таком понимании объема биосферы ее средний химический состав близок к составу резко преобладающей по массе гидросферы и предопределен геохимическими законами дегазации земных недр и взаимодействия избыточных летучих с породами земной коры.

Наблюдаются значимые корреляции содержаний большинства химических элементов (за исключением избыточных летучих) во всех резервуарах биосферы с их распространенностью в верхней части континентальной коры; таким образом, главным фактором, определяющим распространенность большинства элементов в резервуарах биосферы и биосфере в целом, является состав земной коры, который, в свою очередь, предопределен законами выплавления вещества земной коры из мантии и космической распространенностью химических элементов.

Основная прямая геохимическая функция живого вещества в биосфере заключается в создании новых, вне влияния жизни не образующихся в существенных количествах форм соединений химических элементов, прежде всего, огромной гаммы органических соединений и свободного молекулярного кислорода, биогеохимические потоки которых строго количественно связаны стехиометрией реакции фотосинтеза ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ ), а также некоторых соединений S, N, молекулярного водорода и др.; такие вещества и соединения надо считать биогенными в прямом смысле этого слова.

Косвенное влияние живого вещества заключается в создании в биосфере ее основной геохимической структуры - расщепления на аэробную ( $\text{O}_2$ ) и анаэробную ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) обстановки; разнонаправленные термодинамически обусловленные геохимические реакции в этих обстановках, идущие нередко при участии микроорганизмов, предопределяют многообразие несовместимых форм нахождения химических элементов в биосфере, а циклический характер биогеохимических процессов обеспечивает постоянное воспроизводство этих обстановок в течение всей геологической истории биосферы.

Важным фактором влияния деятельности живого вещества на геохимические процессы в биосфере является огромная скорость биохимических реакций, обусловленная специфическим ферментативным катализом, что ведет к легкости достижения термодинамического равновесия продуктов биогеохимических реакций в среде жизни и в значительной степени определяет равновесный характер аутигенного минералообразования.

Биосферу можно представить как динамическую систему, в которой резервуары связаны между собой потоками вещества (и энергии), а система в целом является открытой по отношению к земной коре и поступлению мантийного материала. Модель такой системы относится к классу динамических систем с обратными отрицательными связями ( $J = ?m$ ; J - поток, m - масса резервуара, ? - динамический параметр). Это означает, что при постоянных граничных условиях такая система, представленная самой себе, подчиненная действию собственных законов, приходит к стационарному, неизменному во времени состоянию; временной масштаб достижения стационарного состояния по порядку величины соответствует среднему времени пребывания вещества в резервуаре живого вещества, которое очень мало по сравнению с геологической длительностью существования биосферы. Таким образом, основной геохимический закон биосферы - стационарность, постоянство биогеохимических процессов в течение всей геологической истории; этот вывод является теоретическим основанием одного из важнейших положений концепции биосферы Вернадского - постоянства геохимических функций живого вещества.

В стационарном состоянии составы взаимодействующих резервуаров биосферы определяются балансом потоков, питающих и покидающих резервуары. Малая масса

живого вещества и небольшой временной масштаб (первые годы) биогеохимического круговорота ведут к тому, что собственно биогеохимические процессы (потоки вещества) контролируют лишь локальные обстановки (например, в почвах или в формирующихся осадках на ранних стадиях диагенеза); в глобальном масштабе состав подвижных резервуаров - гидросферы и атмосферы - контролируется балансом геохимических потоков - взаимодействием с твердыми породами земной коры в процессах выветривания и осадкообразования.

Законы биогеохимического и геохимического круговоротов и временные масштабы достижения стационарного состояния (первые миллионы - первые сотни миллионов лет) позволяют предполагать, что состояние биосферы, близкое к современному, должно было сформироваться в течение первых сотен миллионов лет геологической истории и не подвергалось в дальнейшем никакой существенной геохимической перестройке.

**12. Геохимия техногенеза.** Общие особенности техногенной миграции химических элементов. Понятие «ноосфера». Техногенные геохимические системы и процессы, их формирующие. Техногенные геохимические аномалии. Техногенез и биосфера. Предмет и задачи экологической геохимии. Геохимические аспекты токсичности химических элементов. Миграция и концентрация токсичных и канцерогенных элементов в окружающей среде. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды. Органическое вещество в биосфере Земли. Органические соединения в природных водах, почвах, углях, нефти, горных породах.

**Техногенная миграция (техногенез).** Во 2-й пол. 20 в. техногенез оказался главным геохим. фактором на пов-сти Земли. Объектами исследований в геохимии техногенеза стали техногенные процессы в городах, агроландшафтах, районах горнообогатит. комбинатов и рудников, реках и озерах, мировом океане.

В результате техногенеза образуются техногенные геохим. аномалии, к-рые разделяют на литохим. (в почвах, городах, строениях), гидрогеохим. (в водах), атмогеохим. (в атмосфере) и биогеохим. (в организмах). Для локализации загрязнения окружающей среды предложено создавать техногенные геохим. барьеры (участки концентрации элементов, связанные с резким изменением геохим. среды).

Одной из теоретич. основ решения проблем техногенеза, в частности борьбы с загрязнением окружающей среды, стала геохимия ландшафта. Установлено, что в ландшафтах горнопром. районов изменяется режим подземных вод, развиваются заболачивание и засоление почв. В районах металлургич. комбинатов, перерабатывающих сульфидные руды, возникает техногенный сернокислый ландшафт. В дорожных ландшафтах за счет выхлопных газов автомашин и др. воздействий изменяется состав атмосферы, почв, растений и животных.

Важное значение приобрела геохимия городов-изучение биол. круговорота атомов, водной и воздушной миграции элементов.

На реки и озера ложится огромная техногенная нагрузка. По данным ЮНЕСКО, реки ежегодно сбрасывают в океан миллионы тонн техногенных Fe, Pb, Mn, P и др. элементов. В результате ионный сток рек с каждым годом увеличивается, и к нач. 70-х гг. его техногенная составляющая колебалась в пределах 30-60% от общего выноса солей. Загрязнение сильно изменяет биол. круговорот, в реках и озерах исчезает рыба, вода становится непригодной для питья. В СССР проводится широкий комплекс мероприятий по предотвращению загрязнения и очистке речных и озерных вод.

Многообразны аспекты техногенной миграции в океане. Из морской воды добывают Mg, Na, K, Cl, предполагают извлекать и др. элементы. Запасы их практически не ограничены, а технология извлечения часто проще, чем при обычной добыче. Так, бурением на шельфах получают ок. 20% мировой добычи нефти. Прибрежно-морские россыпи содержат алмазы, Аи, касситерит, ильменит, рутил, циркон, монацит и др.

минералы. Изучается возможность добычи на шельфах фосфоритов и глауконитовых песков. Разработаны методы добычи железомарганцевых конкреций (Fe, Mn, Ni, Co, Si) океанич. дна. Открытие металлоносных рассолов во впадинах Красного моря поставило вопрос об извлечении из них разл. металлов. В океан поступает огромное кол-во техногенных отходов, нарушающих его биол. режим. Для борьбы с загрязнением океанич. вод осуществляются спец. исследования, разработаны международные соглашения.

#### **Геохимия процессов образования и эксплуатации месторождений полезных ископаемых**

Геохим. понятия и методы глубоко внедрились в науку о рудных месторождениях. Под геохимией месторождения понимают совокупность процессов концентрации и рассеяния элементов в пространстве его рудного поля. Одна из важнейших задач геохимии месторождений - выявление и количеств. характеристика ассоциации элементов в минералах и рудах, что позволяет обеспечить комплексное использование минер. сырья.

В результате эксплуатации месторождений создаются искусств. хим. среды, изучение к-рых позволяет организовать оптим. геохим. режим эксплуатации (в т.ч. подземное выщелачивание) и обеспечить охрану природы и здоровья людей-исключить из водоснабжения воды с повыш. содержанием металлов, не загрязнять атмосферу распылением отвалов разных руд и т.д.

При геохим. изучении месторождений важное значение приобрело исследование т. наз. вторичных геохим. ореолов рассеяния (с повыш. концентрацией элементов)-прямых поисковых признаков руд. Разнообразие месторождений поставило задачу их геохим. классификации. Для ее отдельных групп установлено среднее содержание элементов в рудах, элементов-примесей в минералах и т.п.

#### **Региональная геохимия**

Этот раздел изучает геохим. особенности разл. территорий-стран, областей, районов, провинций и т.д. Выделение в пределах определенного региона геохим. территориальных единиц (геохим. районирование) используют при прогнозировании и поисках рудных месторождений, решении проблем охраны окружающей среды, при медико-геохим. оценке территорий, решении др. прикладных задач. С целью прогнозирования отдельных видов полезных ископаемых большое значение приобрело геохим. картирование. Разновидности геохим. карт-биогеохим., гидро-хим., гидрогеохим., газогидрогеохим., ландшафтно-геохим. и иные карты.

#### **Прикладная геохимия**

Главное практич. применение геохимия приобрела при поисках минер. сырья. Геохим. методы поисков полезных ископаемых оформились в самостоят. прикладную науку с хорошо развитой теорией и разнообразной методикой.

Важное и все возрастающее значение геохимия приобретает при решении проблем охраны окружающей среды, особенно в борьбе с техногенным загрязнением. Методология таких работ, конкретные методы и методики близки к тем, к-рые применяют при геохим. поисках полезных ископаемых.

Анализ законов распределения хим. элементов в ландшафтах представляет медицине исходные данные для выяснения причин заболеваний, связанных с дефицитом или избытком элементов в почвах, водах, атмосфере, продуктах питания. Перспективно применение методов геохимии в курортологии, геронтологии и при решении др. проблем медицины. Ведущую роль здесь играют учение о биогеохим. провинциях и геохимия ландшафта.

Использование геохимии в с. х-ве многообразно. Она помогает бороться с незаразными болезнями культурных растений и домашних животных, связанными с дефицитом или избытком элементов в почвах, водах и кормах. Геохим. подход важен при применении удобрений, мелиорации (особенно при вторичном засолении почв) и т.д.

Геохим. исследования существенны и для хим. технологии, т.к. они позволяют выявлять новые источники сырья (напр., извлечение Re из молибденовых руд, Hf из

цирконов, Cd и In из полиметаллич. руд, Ge из золы углей, редких земель, Sr и F из апатита и др.) и намечать пути наиб. рациональной

**13. Геохимия изотопов. Методы определения абсолютного возраста минералов и горных пород.** Стабильные нерадиогенные и радиогенные изотопы. Особенности поведения изотопов в геологических процессах. Факторы, влияющие на изотопный обмен. Фракционирование стабильных легких элементов в геохимических процессах. Распространенность легких и тяжелых элементов. Основы изотопной палеотермометрии. Применение изотопов как индикаторов источников вещества и условий формирования пород и руд. Изотопы, изобары, изотоны. Закон радиоактивного распада. Истинный возраст, кажущийся возраст и модельный возраст. Методы изотопной геохронологии, принципы и области применения. Рубидий-стронциевая система. Уран-торий-свинцовая система. Калий-аргоновая система. Радиоуглеродный метод датирования.

**Базовые принципы и понятия.** *Ядерная (абсолютная) геохронология* базируется на ядерном распаде элементов в минералах и горных породах, органических остатках, что приводит к накоплению определенных продуктов распада в течение геологического времени. Эта отрасль в геологии стала развиваться после открытия радиоактивности и изучения геохимии радиоактивных элементов.

Как известно, периодический закон Д.И. Менделеева (1869) устанавливает связь между атомной массой и химическими свойствами элементов. Однако Д.И. Менделеевым были обнаружены аномальные соотношения для трех пар элементов: аргона и калия, кобальта и никеля, теллура и йода. Эта проблема была решена в 1918 г., когда Ф. Содди предположил существование изотопов. Термин «*изотопы*» был им использован для обозначения двух или более элементов с различной массой, но занимающих одно и то же место в периодической таблице. В современном определении **изотопы** – это атомы элемента с одним и тем же атомным номером, но с различными атомными массами.

Всего известно около 1700 изотопов, из которых только 264 являются стабильными. Ядра неустойчивых атомов самопроизвольно распадаются до тех пор, пока не достигнут стабильной формы. *Процесс самопроизвольного распада, сопровождающейся эмиссией различных частиц, излучением энергии и приводящий к образованию новых атомов, называется радиоактивностью.* При радиоактивном распаде с изменением атомного номера первоначальный (нестабильный) изотоп называется **материнским**, а новообразованный изотоп – **дочерним**. *Дочерний изотоп по-другому называется радиогенным*, так как он образовался в результате радиоактивного распада.

В зависимости от типа излучения выделяется *альфа-, бета- и гамма радиоактивность*, обозначаемые соответственно  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . *Альфа- частицы* представляют собой один атом гелия с зарядом 2 и массой 4, т.е.  ${}^4\text{He}$ . *Бета- частицы* идентичны электронам в случае отрицательного заряда (*негатронный распад*,  $\beta^-$ ) и позитронам в случае положительного заряда (*позитронный распад*,  $\beta^+$ ). *Гамма- излучение* представляет собой электромагнитное излучение, подобное рентгеновским лучам.

Независимо от вида радиоактивного распада, скорость радиоактивных превращений нестабильных атомов подчиняется **закону радиоактивного распада**, который был сформулирован Е. Резерфордом в 1902 году. Согласно этому закону, **количество распавшихся атомов за единицу времени пропорционально первоначальному числу атомов:**

$$D/P = \exp(\lambda t) - 1,$$

где  $D/P$  – отношение дочернего к материнскому изотопу в настоящий момент времени;

$\lambda$  – **постоянная (константа) радиоактивного распада** материнского изотопа;

$t$  – время;  $\exp$  – показательная функция с основанием  $e$ ,  $e = 2,71828183$ .

Для определения длительности протекания процесса данное выражение может

быть представлено в следующем виде [3]:

$$t = 1/\lambda \ln(D/P + 1)$$

Из уравнения видно, что для того, чтобы определить возраст какой-либо горной породы необходимо знать два параметра: 1) *соотношение дочернего и материнского изотопов*; и 2) *значение постоянной распада материнского изотопа*. Первый параметр является уникальным для каждого исследуемого образца и зависит от начальной концентрации материнского изотопа и времени. Соотношение дочернего и материнского изотопов измеряется **масс-спектрометрическим методом**. Второй параметр является характеристикой радиоизотопной системы.

Обычно используется еще один параметр, который называется **периодом полураспада** ( $T_{1/2}$ ). Период полураспада соответствует времени, за которое количество материнского изотопа сокращается вдвое. *Постоянная распада обратно пропорциональна периоду полураспада*:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

Поскольку периоды полураспадов большинства радиоактивных изотопов, применяемых в геохронологии, очень велики, то их определение сопряжено с определенными трудностями.

Следует остановиться на таких понятиях как истинный возраст, кажущийся возраст и модельный возраст. Под **истинным возрастом** породы или минерала понимают промежуток времени между ее кристаллизацией и настоящим временем.

Очевидно, что измеренный возраст породы (определенный по выше приведенной формуле из измеренного отношения материнского к дочернему изотопов) может не соответствовать истинному возрасту. Такой измеренный возраст называется **кажущимся или дискордантным**.

Если измеренный (кажущийся) и истинный возрасты соответствуют друг другу, то это означает, что исследуемая изотопная система оставалась закрытой, т.е. не происходило обмена изотопов с окружающей средой на всем промежутке времени с момента образования минерала.

**Модельный возраст** по магматическим породам характеризует отрезок времени с момента поступления вещества из мантии независимо от того, какие преобразования (плавление, метаморфизм и др.) эти породы претерпели в последующем. По сути, модельный возраст не несет информации о возрасте самой исследуемой породы, а указывает лишь на возраст плавящегося субстрата.

Таким образом, в основе сложившихся представлений в изотопной геохронологии лежат три исходных положения [2]:

*первое* – закон радиоактивного распада, который предполагает, что константы распада во все времена сохранялись неизменными;

*второе* – изначальные (стартовые) отношения изотопов у каждого элемента были одинаковыми во всех частях Солнечной системы;

*третье* – на Земле и в метеоритах (т.е. поясе астероидов) изначальные соотношения элементов были одинаковы (ошибочное!!!).

При определении возраста древних геологических образований используют в основном три радиологических метода: стронциевый, свинцовый и аргоновый. Наряду с этими методами широкое применение имеет метод определения возраста молодых геологических образований – радиоуглеродный. Радиоуглеродный метод основан на измерении  $^{14}\text{C}$ , поступающего в живые организмы из атмосферы, где этот изотоп образуется под действием космических излучений. Метод дает возможность определять возраст углеродсодержащих остатков до 70 тыс. лет.

**Rb - Sr метод датирования.** Рубидий-стронциевая система формируется в результате радиоактивного распада  $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$ . В природе встречаются только два изотопа рубидия  $^{85}\text{Rb}$  и  $^{87}\text{Rb}$ , причём  $^{87}\text{Rb}$  составляет 28% от общего количества. Природный стронций представлен четырьмя стабильными изотопами  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  и

$^{88}\text{Sr}$ . Уравнение распада  $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$  выводится из уравнения:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1).$$

Общее число атомов  $^{87}\text{Sr}$  в образце минерала или породы составит:

$$^{87}\text{Sr}_{\text{измерен.}} = ^{87}\text{Sr}_{\text{первонач.}} + ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1),$$

где  $^{87}\text{Sr}_{\text{первонач.}}$  – это атомы, присутствовавшие в образце в момент образования. Поскольку атомные отношения можно измерить проще и точнее, чем абсолютные содержания, данное уравнение можно записать в следующей форме:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{измерен.}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{первонач.}} + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1),$$

Для того, чтобы получить возраст образца минерала, надо изотопным анализом определить отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ . Кроме этого, необходимо оценить первоначальное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и оценить величину константы распада  $\lambda$ . Имея такую информацию, можно решить это уравнение для определения возраста  $t$ .

Одним из способов оценки первоначального  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  служит измерение этого отношения в неизменных минералах, не содержащих рубидия, например *apatit* или *кальциевый плагиоклаз*. При определении возраста изверженной породы по породе в целом можно выяснить время кристаллизации и первоначальное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , используя т.н. **изохронные диаграммы (модели)**. Диаграмма строится в координатах относительных атомных количеств материнского и дочернего изотопов координатах  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  (**рисунок**). Её использование правомочно, при соблюдении определенных условий:

- 1) все исследуемые образцы изучаемой породы или извлечённых из неё минералов образовались в одном процессе кристаллизации магмы и имеют одинаковый возраст;
- 2) в момент своего образования они захватили разное количество дочернего элемента, но одинакового изотопного состава;
- 3) система оставалась закрытой для материнского и дочернего элементов с момента образования породы или её минералов до настоящего времени.

При соблюдении этих условий *точки, соответствующие разным образцам (пробам) и различающиеся Rb/Sr-отношениями, ложатся на наклонную возрастающую прямую линию – **изохрону***. Пересечение *изохроной* вертикальной оси даёт величину исходного отношения изотопов дочернего элемента  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для породы, а по наклону (тангенсу угла) *изохроны диаграмма позволяет вычислить возраст породы  $t$* .

Если все  $n$  точек, по визуальной оценке, хорошо ложатся на *изохрону*, то это означает, что можно пользоваться *изохронной моделью*. Если окажется, что большинство точек ложатся на прямую, а 1-2 точки резко отклоняются от неё, то это означает, что в данных пробах была нарушена закрытость изотопной системы, либо соответствующие минералы имеют иной возраст (*дискордантный*), чем остальные минералы изучаемой породы. В этом случае необходимо исключить данные по отклонившимся пробам из дальнейших расчетов. Если же большинство точек не укладывается на прямую линию, то применение *изохронной модели* вообще неправомерно.

Величина константы распада  $\lambda$  рубидия сейчас принято  $1,39 \times 10^{-11}$  лет<sup>-1</sup>. Обычно рубидий изоморфно замещает калий в минералах, поэтому большинство определений возраста проводится на калий содержащих минералах и на породах, включающие эти минералы (*полевой шпат, биотит, мусковит*). Аналитическая погрешность определения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  составляет  $\pm 2\%$ .

На содержания рубидия и стронция в минералах в значительной степени влияет два типа изменений: 1) температурное воздействие при метаморфизме, вызывающее диффузию стронция; и 2) химический обмен с циркулирующей водой.

В данной связи обращает на себя внимание необычный характер эволюции отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в воде мирового океана (**график**). Необычность заключается в том, что с верхнеюрского времени в океаническую воду стал поступать радиогенный стронций в больших количествах. Если в палеозое и нижнем мезозое изотопное отношение в

гидросфере все время уменьшалось и 150 млн. лет назад упало до минимума, то в дальнейшем оно стало энергично прирастать и в настоящий момент достигло величины 0,7092.

Как известно, в мезозое и кайнозое происходило энергичное разрастание океанов с *толеитовыми базальтами*, которые имеют крайне низкую метку по стронцию. Взаимодействие гидросферы с этими базальтами могло лишь понижать величину  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морской воде, но она росла. Геохимики обратили внимание на это загадочное явление, и проведенные ими исследования показали, что ни снос с континентов, ни гидротермальная деятельность в океанах не способны обеспечить наблюдаемый рост отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в океанической воде и что в океане должен быть еще источник радиогенного стронция.

Ответ на эту загадку дает *модель гидридной Земли* [2, с. 175]. Согласно её построениям под срединно-океаническими хребтами нашей планеты идет *процесс силикатизации интерметаллических силицидов*, т.е. в условиях малых глубин происходит *трансформация силицидов в силикаты*, которая сопровождающаяся выносом многих литофильных редких и рассеянных элементов, таких как K, U, Th, Zr, Hf и др., а также выносом громадных количеств железа и марганца и сопутствующих им элементов (Ni, Co, Mo, Pb, Zn, Cu, иногда Ag, Au).

**U-Pb метод датирования.** Уран-торий-свинцовая система считается самой сложной из применяемых в геохронологии по двум причинам: 1) она включает три материнских изотопа, 2) каждый изотоп дает обширную серию распада до образования стабильных изотопов свинца.

Существует три серии распада:  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ ;  $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ ;  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ . В настоящее время  $^{238}\text{U}$  составляет 99,7% от всего количества урана. Поскольку  $^{235}\text{U}$  распадается быстрее, чем  $^{238}\text{U}$ , соотношение этих изотопов со временем изменилось.

Вместе с тем, помимо изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  существует еще один изотоп урана  $^{234}\text{U}$ , с периодом полураспада =  $2,44 \cdot 10^5$  лет. На Земле вклад от распада в долю радиогенного свинца составил 11,5% от доли свинца, образовавшегося при распаде долгоживущего  $^{238}\text{U}$  (при условии, что изотопы  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  были образованы в равных количествах при нуклеостазе). Не учёт доли  $^{234}\text{U}$  привёл к ещё одной загадке в геохимии - «*свинцовому парадоксу*» [2, с. 178].

Основные уравнения для определения возраста с использованием уран-торий-свинцовой системы следующие:

$$\begin{aligned} ^{206}\text{Pb} &= ^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238} t} - 1); \\ ^{207}\text{Pb} &= ^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235} t} - 1); \\ ^{208}\text{Pb} &= ^{232}\text{Th} (e^{\lambda_{232} t} - 1). \end{aligned}$$

Необходимо определить количество свинца. Присутствующего изначально при образовании минерала (*первичный свинец*). Общее количество  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{206}\text{Pb}$  в образце представляет собой сумму первичного и радиогенного свинца:

$$\begin{aligned} ^{206}\text{Pb}_{\text{измерен.}} &= ^{206}\text{Pb}_{\text{первич.}} + ^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238} t} - 1); \\ ^{207}\text{Pb}_{\text{измерен.}} &= ^{207}\text{Pb}_{\text{первич.}} + ^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235} t} - 1); \\ ^{208}\text{Pb}_{\text{измерен.}} &= ^{208}\text{Pb}_{\text{первич.}} + ^{232}\text{Th} (e^{\lambda_{232} t} - 1). \end{aligned}$$

Более точные значения можно получить путём измерения отношений изотопов, а не их абсолютных количеств. Так как стабильный не радиогенный изотоп свинца  $^{204}\text{Pb}$  встречается совместно с остальными изотопами свинца. То для того, чтобы получить основные уравнения для определения возраста с помощью уран-торий-свинцовой системы, предыдущие уравнения надо разделить на содержание этого изотопа:

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{измерен.}} &= \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{первич.}} + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238} t} - 1); \\ \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{измерен.}} &= \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{первич.}} + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235} t} - 1); \\ \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{измерен.}} &= \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{первич.}} + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232} t} - 1). \end{aligned}$$

Так как скорость распада для  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  различна, из вышеприведённых первых двух уравнений можно вывести четвёртое уравнение для определения возраста:

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{измерен.}} - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{первич.}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{измерен.}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{первич.}}}$$

$$= ({}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U})_{\text{измерен.}} \times (e^{\lambda_{235} t} - 1) / (e^{\lambda_{238} t} - 1).$$

Метод определения возраста, основанный на этом уравнении, называется **свинцовым методом**. Современная величина отношения  ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$  составляет 1/137,88 и не зависит от возраста и геологической истории источника вещества, из которого поступил уран. Для вычисления возраста по последнему уравнению требуется определения только изотопов свинца.

*Первичное содержание свинца* можно получить, определяя изотопный состав свинца в той среде, которая окружала минерал в период его образования. Одним из способов такого определения служит анализ состава свинцового минерала, например *галенита*.

Однако, анализ существующего свинцового материала может дать ошибку в оценке возраста, так как известно, что изотопный состав различается даже в двух образцах одного и того же минерала, взятых из одного места. Выход из этой проблемы существует в использовании таких минералов, как **циркон**, который содержит так мало первичного свинца, что нет необходимости в его определении.

Аналитические методы позволяют измерять изотопные отношения с точностью  $\pm 1 - 2\%$ . При отсутствии вещественного обмена значения возраста отношений  ${}^{238}\text{U}/{}^{206}\text{Pb}$ ,  ${}^{235}\text{U}/{}^{207}\text{Pb}$ ,  ${}^{232}\text{Th}/{}^{208}\text{Pb}$  должны совпадать (*конкордантные возрасты*). Если полученные значения возраста расходятся, что часто встречается при использовании *уран-торий-свинцовой системы*, то говорят о *дискордантных* результатах.

**K-Ar метод датирования.** При радиоактивном распаде  ${}^{40}\text{K}$  образуются два продукта:  ${}^{40}\text{Ca}$  – в результате  $\beta$ -распада и  ${}^{40}\text{Ar}$  – при электронном захвате. Каждый из этих процессов имеет свою константу ( $\lambda_{Ca}$  и  $\lambda_{Ar}$ ), общая константа распада  ${}^{40}\text{K}$  состоит из их суммы ( $\lambda_{Ca} + \lambda_{Ar}$ ).

Несмотря на то, что доля  ${}^{40}\text{Ca}$  в распаде  ${}^{40}\text{K}$  составляет 89%, надёжнее всё же использовать для определения возраста изотоп аргона, так как аргон инертен, и маловероятно связывание его при образовании минералов. Таким образом, следует рассматривать только ту долю  ${}^{40}\text{K}$ , которая распадается с образованием  ${}^{40}\text{Ar}$ . Уравнение калиевого распада имеет вид:

$${}^{40}\text{Ar} = {}^{40}\text{K} \frac{\lambda_{Ar}}{\lambda_{Ar} + \lambda_{Ca}} [e^{(\lambda_{Ar} + \lambda_{Ca}) t} - 1],$$

Принятые значения (измеренным путем) констант распада для  $\lambda_{Ar}$  составляет  $0,584 \cdot 10^{-10}$ ; для  $\lambda_{Ca} = 4,72 \cdot 10^{-10}$ . Решение предыдущего уравнения для  $t$  (в годах) даёт уравнение определения возраста по *K-Ar* методу:

$$t = 1,88 \times 10^9 \ln (1 + 9,07 {}^{40}\text{Ar}/{}^{40}\text{K}).$$

Содержание  ${}^{40}\text{K}$  в образце определяется непосредственно на *масс-спектрометре* или по общему содержанию калия. Во втором случае содержание  ${}^{40}\text{K}$  вычисляется по отношению  ${}^{40}\text{K}/K_{\text{общ.}}$ , которое в природных образцах достаточно постоянно ( ${}^{40}\text{K} = 0,0119\% K_{\text{общ.}}$ ).

Погрешность измерения составляет  $\pm 2\%$ . Главным источником ошибок *K-Ar* метода определения возраста может служить утечка аргона из образца, которая происходит достаточно легко, так как аргон – газ и не связан химически в минерале. Вероятно, нагревание при метаморфизме служит главной причиной диффузии аргона.

Лабораторные и полевые исследования показывают, что *роговая обманка* устойчива к потере аргона, *биотит* менее устойчив, а *K-полевые шпаты* легко теряют аргон. Обычно датирование *K-Ar* методом выполняется по отдельным минералам, сохранившим аргон, а не по породе в целом.

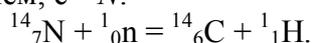
*Калий-аргоновый метод* удобен по нескольким причинам. Во-первых, калий – распространенный элемент, входит во многие минералы. Во-вторых, *K-Ar* методом могут быть датированы *осадочные породы* (если они содержат минерал *глауконит*), для которых не пригодны другие радиоактивные методы. В-третьих, метод применим и к

вулканическим породам, переслаивающимся с осадочными. Можно определить возраст метаморфических пород – сланцев и кристаллических сланцев.

Период полураспада  $^{40}\text{K}$  позволяет изучать как древние (млрд. лет), так и молодые (5 тыс. лет) объекты (для молодых возрастов точность метода ниже). По всем характеристикам  $\text{K-Ar}$  метод – один из наиболее используемых и многоаспектных радиоактивных методов определения возраста.

**Радиоуглеродный ( $^{14}\text{C}$ ) метод датирования.** Метод определения возраста по  $^{14}\text{C}$  отличается в ряде аспектов от ранее рассмотренных. Радиоуглерод в отличие от других радиоактивных изотопов образуется в природе непрерывно. Период полураспада  $^{14}\text{C}$  составляет 5730 лет, что гораздо короче, чем у других радиоактивных изотопов. Поэтому применение метода ограничивается молодыми возрастами – меньше 70 тысяч лет. Обычно этим методом датируют материал органического происхождения. Наиболее применим метод в археологии и геологии плейстоценовых и голоценовых образований.

Атомы  $^{14}\text{C}$  образуются в верхних слоях атмосферы при реакции нейтронов, образованных космическим излучением, с  $^{14}\text{N}$ :



Атомы  $^{14}\text{C}$  нестабильны и превращаются в  $^{14}\text{N}$  путем  $\beta$ -распада. Метод не требует измерения продукта распада  $^{14}\text{N}$ . Радиоуглерод, соединяясь с кислородом, образует диоксид углерода, который смешивается с диоксидом углерода другого изотопного состава ( $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ).  $^{12}\text{C}$  составляет 98,9% природного углерода,  $^{13}\text{C}$  – 1,1%, а содержание  $^{14}\text{C}$  очень незначительно.

При перемешивании атмосферы  $^{14}\text{CO}_2$  поступает к поверхности земли, где вместе с обычным диоксидом углерода участвует в процессе фотосинтеза. Живые растения сохраняют  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  равное атмосферному. Предполагается, что в атмосфере в прошлом существовало равновесие между образованием и распадом  $^{14}\text{C}$ , т.е. концентрация  $^{14}\text{C}$  постоянна во времени.

После отмирания организма радиоактивный распад уменьшает содержание  $^{14}\text{C}$  со временем и нарушается постоянство  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Определение концентрации  $^{14}\text{C}$  в остатках организмов позволяет установить время гибели растения или животного путем измерения  $\beta$ -активности образца (число распадов в минуту на грамм образца), которая пропорциональна количеству  $^{14}\text{C}$ .

Уравнение радиоактивного распада можно записать следующим образом:

$$\ln N/N_0 = -\lambda t.$$

Константа распада связана с периодом полураспада  $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ , поэтому

$$t = -8266 \ln N/N_0,$$

где  $t$  – возраст образца (время гибели),  $N/N_0$  – отношение концентраций  $^{14}\text{C}$  в образце (число атомов) и в атмосфере (первоначальное содержание  $^{14}\text{C}$  в образце).

Радиоуглеродное датирование применимо к большому числу объектов. Наиболее обычны древесный уголь, древесина, торф, сапропель, почвы. Пригодны для радиоуглеродного датирования раковины, кости, бумага, ткань, пергамент, волос. Практически можно определить возраст любого объекта, имеющего достаточное количество органического углерода. Изучаемое вещество должно содержать углерод, непосредственно или косвенно образованный в атмосфере без последующего изменения или перекристаллизации.

Методика радиоуглеродного анализа включает очистку образца, перевод углерода в диоксид (газ) и измерение радиоактивности  $\beta$ -счетчиком. Погрешность составляет от  $\pm 1\%$  для молодых образцов до  $\pm 3\%$  – для более старых образцов. Выражается радиоуглеродный возраст числом лет до настоящего времени – В.Р. («before present»). За стандарт принят 1950 г

**14. Геохимия отдельных элементов.** Особенности геохимии отдельных элементов. Химические и кристаллохимические свойства. Распространенность и формы

нахождения элементов в минералах, горных породах и рудах, геохимические ассоциации и условия концентрации. Условия миграции и накопления в гидросфере, атмосфере, живом веществе.

**Геохимические классификации элементов**— способы систематизации химических элементов в зависимости от их встречаемости в природе. Таких классификаций существует несколько.

В природе встречаются 89 элементов из периодической таблицы Менделеева (не считая радиогенных короткоживущих элементов, обнаруженных в следовых количествах). Однако в метеоритах, на Земле и планетах земной группы в подавляющем большинстве случаев породы и минералы на 99 % сложены 12 элементами, называемыми **петрогенными** (*петро* — порода, *ген* — происхождение). Эти элементы: O, Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, K, Mn, P, Na, K.<sup>[1]</sup>

Все остальные элементы относятся к **редким** или **рассеянным** элементам. Принципиальная разница между петрогенными и редкими элементами заключается в том, что петрогенные элементы определяют фазовый (минеральный) состав системы, в то время как редкие элементы входят в эти фазы в виде примесей и пассивно распределяются между существующими фазами, но не влияют на их содержание и устойчивость. У этого правила есть исключения. Так, стронций даже в небольших количествах сильно влияет на устойчивость кальцита/арагонита. С другой стороны, при появлении в системе минералов, в которых редкий элемент основной, например в случае кристаллизации циркона или монацита, такой элемент ведёт себя как петрогенный элемент.

## 8. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

№	Вид инновации	Перечень инноваций
1	Технологии обучения	- Индивидуальные образовательные траектории; - Концептное обучение.
2	Информационные технологии	- Мультимедийное обучение (презентации, моделирование процессов и объектов); - Сетевые компьютерные технологии (Интернет).
3	Информационные системы	- Электронные базы учебно-методич. ресурсов.

## 9. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ, ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ИТОГАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

### 9.1 ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Синтез химических элементов.
2. Свойства и строение атомных ядер.
3. Стабильные изотопы и их использование в геологии.
4. Обзор методов абсолютной геохронологии.
5. Эволюция кларков химических элементов.
6. Геохимическая классификация элементов.
7. Строение и происхождение Солнечной системы.
8. Геохимическая характеристика планет земной группы.
9. Внутреннее строение Земли.
10. Внутренние факторы миграции элементов.
11. Внешние факторы миграции элементов.
12. Геохимия магматических процессов.
13. Геохимия гранитных пегматитов.
14. Геохимия гидротермального процесса.

15. Геохимия метаморфических процессов.
16. Геохимия гипергенных процессов.
17. Геохимические барьеры.
18. Геохимия литосферы.
19. Геохимия гидросферы.
20. Геохимия атмосферы.
21. Геохимия биосферы.
22. Геохимия техногенеза.
23. Геохимия отдельных элементов (по выбору).

## **9.2 ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ**

### **Вариант 1**

1. Строение атомных ядер. Характеристика нуклонов, их количество в ядрах.
2. Земная кора (определение, виды земной коры, мощность, химический и минеральный составы, различие океанической и континентальной кор).
3. Геохимия магматического процесса (параметры процесса, минералы, типоморфные элементы, их характеристики в целом – номера, валентности, атомные радиусы, изоморфизм литофильных элементов, полезные ископаемые, связанные с магматическими породами).
4. Механическая миграция (понятие, среды, в которых она протекает, дифференциация, что образуется в результате дифференциации).

### **Вариант 2**

1. Устойчивость атомных ядер, понятие об их структуре. Магические и дважды магические ядра.
2. Ассоциации химических элементов в земной коре (понятие, пара-генезис, классификация ассоциаций, конкретные примеры).
3. Геохимия пегматитового процесса (параметры процесса, главные и редкие минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм редких элементов).
4. Геохимические барьеры (определение, масштабность барьеров, их виды).

### **Вариант 3**

1. Устойчивость атомных ядер. Распространенность химических элементов на Земле и в Космосе.
2. Классификации химических элементов А.Е. Ферсмана, А.Н. Заварицкого.
3. Геохимия гидротермального процесса (параметры процесса, главные и рудные минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм халькофильных элементов).
4. Окислительные геохимические барьеры (основные факторы, где проявляются, привести примеры выпадения элементов и образования минералов).

### **Вариант 4**

1. Изотопы. Строение атомных ядер, количество протонов и нейтронов в ядрах. Изотоны, изобары. Классификация изотопов. Стабильные изотопы, их применение в геологии.
2. Основные закономерности распространения химических элементов в земной коре. Важнейшие минералы земной коры (теоретически), химический состав земной коры.
3. Геохимия регионального метаморфизма (определение и параметры процесса, среда, фации метаморфизма, миграция элементов в разных фациях метаморфизма).
4. Восстановительные геохимические барьеры (основные факторы, где проявляются, привести примеры осаждения элементов и образования минералов).

### **Вариант 5**

1. Радиоактивность, виды радиоактивности. Период полураспада, постоянная или константа распада. Изотопы, изотоны, изобары. Количество изотопов у химических элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева.
2. Распространенность химических элементов в горных породах и земной коре (по А.П. Виноградову, 1962). Основные выводы.
3. Виды химических связей, их характеристики. Влияние химических связей на физические свойства минералов.
4. Геохимические барьеры (определение, краткая характеристика геохимических барьеров, кроме окислительных и восстановительных).

#### **Вариант 6**

1. Радиоактивность, ее виды. Константа распада и период полураспада. Применение радиоактивных изотопов в геологии.
2. Строение и химический состав литосферы (понятие литосферы, ее химический состав, отличие от состава земной коры).
3. Энергия кристаллической структуры. Круговой процесс Габера – Борна, формулы А.Ф. Капустинского, энергетические коэффициенты А.Е. Ферсмана.
4. Формирование коры выветривания по Б.Б. Полынову. Промывные и непромывные коры выветривания (обратить внимание на миграцию элементов).

#### **Вариант 7**

1. Ядерная геохронология, радиологический возраст земных и космических объектов.
2. Строение, состав Земли (на чем основано современное представление о строении Земли, основные геосферы, их мощность, состав, химический состав Земли в целом).
3. Энергия кристаллической решетки (понятие, от чего зависит, экспериментальное определение, закон Гесса). Формулы для вычисления кристаллической решетки.
4. Гипергенез (понятие, параметры, классификация процессов).

#### **Вариант 8**

1. Свинцовый метод определения возраста (основа, реакции, период полураспада, константа распада, определяемый возраст, достоинства и недостатки, породы и минералы, пригодные для определения).
2. Строение и состав верхней мантии (глубины, физические параметры, минеральный и химический составы, процессы, происходящие в верхней мантии).
3. Энергетические коэффициенты А.Е. Ферсмана (ЭКи) (понятие, формулы для определения энергий простых и сложных соединений, примеры, сходимость с экспериментальными данными).
4. Гипергенез в узком смысле слова. Агенты гипергенеза. Устойчивость минералов в зоне гипергенеза. Ряды подвижности элементов по А.Е. Ферсману и Б.Б. Полынову.

#### **Вариант 9**

1. Калий-аргоновый метод определения возраста (основа, реакции, период полураспада, константа распада, определяемый возраст, достоинства и недостатки, породы и минералы, пригодные для определения возраста).
2. Строение и состав нижней мантии (глубины, физические параметры, процессы, предполагаемые минеральный и химический составы).
3. Эндогенные источники энергии геохимических процессов, их краткая характеристика. Тепловой поток (понятие).
4. Понятие о миграции элементов.

#### **Вариант 10**

1. Рубидий-стронциевый метод определения возраста (основа, реакции, период полураспада, константа распада, определяемый возраст, достоинства и недостатки, породы и минералы, пригодные для определения возраста).
2. Строение и состав атмосферы (строение атмосферы, высоты и основные параметры).

сфер, диссипация, состав воздуха и его изменения).

3. Ядерные реакции. Радиоактивные элементы Земли, их роль в развитии Земли и образовании геосфер.

4. Физико-химическая миграция, ее основные факторы. Химическая дифференциация элементов и соединений..

#### **Вариант 11**

1. Радиоуглеродный метод определения возраста (источник радиоактивного углерода, основа метода, период полураспада, константа распада, определяемый возраст, отбираемые пробы, применение метода).

2. Атмосфера (понятие, строение и характеристика различных сфер атмосферы, химический состав воздуха, происхождение и эволюция атмосферы).

3. Геохимия магматического процесса (параметры процесса, минералы, типоморфные элементы, их характеристики в целом – номера, валентности, атомные радиусы, изоморфизм литофильных элементов, полезные ископаемые, связанные с магматическими породами).

4. Образование и разложение органических веществ (биогенная аккумуляция и биогенная минерализация). Химический состав органических веществ (главные и второстепенные элементы, их функции в живых организмах).

#### **Вариант 12**

1. Происхождение химических элементов. Нуклеосинтез и нуклеогенез. Термоядерные процессы и их параметры. Распространенность химических элементов в Космосе.

2. Строение и состав верхних частей атмосферы (стратосфера, мезосфера, ионосфера, термосфера; диссипация). Явления, наблюдаемые в этих сферах (кратко).

3. Геохимия магматического процесса (параметры, среда, порядок кристаллизации минералов и выпадения элементов из расплава).

4. Биогенез, его роль в накоплении элементов (показать это на элементах атмосферы, биосферы и земной коры).

#### **Вариант 13**

1. Возникновение (происхождение) и эволюция звезд, их химический состав.

2. Подземная атмосфера (понятие, классификация, состав и происхождение газов, их практическое значение).

3. Геохимические особенности протокристаллизации (магматический процесс, параметры, среда, ряд Боуэна, минеральный и химический состав ультраосновных и основных пород, их месторождений полезных ископаемых).

4. Органическая геохимия. Ее основные разделы, их краткая характеристика.

#### **Вариант 14**

1. Происхождение Солнечной системы (краткий обзор представлений о происхождении и развитии Солнечной системы). Строение и химический состав Солнца. Реакции, происходящие на Солнце.

2. Гидросфера (понятие, распределение воды на Земле, химический состав океанической воды, ее соленость, температура, их колебания, растворенные газы и другие вещества).

3. Геохимические особенности и рудоносность кислых изверженных пород (понятие о химической классификации магматических горных пород, средний химический состав кислых горных, петрогенные элементы, элементы-примеси, рудные элементы).

4. Галогенез (понятие, параметры процесса, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, радиусы).

#### **Вариант 15**

1. Характеристика внутренних планет Солнечной системы (их строение, параметры, химический и минеральный составы).

2. Континентальные воды (виды континентальных вод, их химический состав в целом –

главные катионы и анионы, их содержания; колебания химического состава в различных объектах).

3. Геохимические особенности и рудоносность щелочных пород (классификация щелочных пород, петрогенные элементы, элементы-примеси, элементы, образующие месторождения полезных ископаемых).

4. Галогенез (понятие, параметры процесса, порядок выпадения элементов по А.Е. Ферсману и др.).

#### **Вариант 16**

1. Сравнение внутренних и внешних планет Солнечной системы (физических характеристик, строения и химического состава).

2. Гидросфера: воды суши (рек, озер, подземные, грунтовые и др.). Главные катионы и анионы, колебания в их составе и содержании.

3. Геохимия пегматитового процесса (параметры процесса, главные и редкие минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм редких элементов).

4. Историческая геохимия (понятие). Геохимические эпохи, их краткая характеристика.

#### **Вариант 17**

1. Строение и состав Луны (поверхность Луны, слагающие ее породы, их минеральный и химический составы, внутреннее строение Луны).

2. Гидросфера: горячие и минеральные источники (понятие, классификация, химический состав, температуры, значение).

3. Геохимия пегматитового процесса (параметры, среда, типоморфные элементы, изоморфизм, минеральный и химический состав гранитных пегматитов, связь с ними месторождений полезных ископаемых).

4. Общие закономерности геохимической истории земной коры.

#### **Вариант 18**

1. Астероиды и метеориты (краткая характеристика астероидов; классификация, минеральный и химический составы метеоритов, соответствия их составов внутренним сферам Земли).

2. Геохимия биосферы (понятие биосферы, химический состав, аккумуляция элементов живыми организмами).

3. Гранитные пегматиты и пегматиты линии скрещивания. Особенности их происхождения, минерального состава и полезных ископаемых. Проблема источника редких элементов.

4. Ноосфера (понятие, кто выделил, ее роль в развитии биосферы и в миграции элементов).

#### **Вариант 19**

1. Строение атомов, орбиты электронов, максимальное количество электронов на орбитах, геохимические семейства. Зависимость свойств элементов от строения электронных оболочек и массы.

2. Среда существования живых организмов (взаимообмен элементами, органогенные породы, их образование, состав, аккумуляция элементов).

3. Геохимия гидротермального процесса (параметры процесса, главные и рудные минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм халькофильных элементов).

4. Техногенная миграция элементов (понятие, основные виды миграции, роль в загрязнении окружающей среды).

#### **Вариант 20**

1. Геохимические классификации В.М. Гольдшмидта, В.И. Вернадского. Принципы классификаций, выделяемые поля и группы элементов. К каким сферам Земли и

процессам применимы эти классификации?

2. Ядро Земли (понятие, деление, параметры, химический состав, состояние вещества).
3. Геохимия гидротермального процесса (параметры процесса, главные и рудные минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм халькофильных элементов).
4. Техногенная миграция элементов (понятие, основные виды миграции, роль в загрязнении окружающей среды).

#### **Вариант 21**

1. Принципы классификаций А.Е. Ферсмана, А.Н. Заварицкого, выделяемые поля и группы элементов. К каким сферам Земли и процессам применимы эти классификации?
2. Распространенность химических элементов в горных породах и земной коре (по А.П. Виноградову, 1962). Основные выводы.
3. Геохимия регионального метаморфизма (определение и параметры процесса, среда, фации метаморфизма, миграция элементов в разных фациях метаморфизма).
4. Понятие о круговороте химических элементов. Геохимические циклы.

#### **Вариант 22**

1. Изоморфизм (понятие, эффективные радиусы, виды и правила изоморфизма В.М. Гольдшмидта).
2. Строение, состав Земли (на чем основано современное представление о строении Земли, основные геосферы, их мощность, состав, химический состав Земли в целом).
3. Геохимия магматического процесса (параметры процесса, минералы, типоморфные элементы, их характеристики в целом – номера, валентности, атомные радиусы, изоморфизм литофильных элементов, полезные ископаемые, связанные с магматическими породами).
4. Взаимосвязь эволюции геосфер (на примере атмосферы, гидросферы, биосферы и земной коры).

#### **Вариант 23**

1. Изоморфизм (понятие, формула В.С. Соболева о степени совершенства изоморфизма, распад изоморфных смесей).
2. Земная кора (определение, виды земной коры, мощность, химический и минеральный составы, различие океанической и континентальной кор).
3. Геохимия пегматитового процесса (параметры процесса, главные и редкие минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм редких элементов).
4. Формирование коры выветривания по Б.Б. Польшову. Промывные и непромывные коры выветривания (обратить внимание на миграцию элементов).

#### **Вариант 24**

1. Изоморфизм (понятие, диагональные ряды изоморфизма В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, изоморфные ряды В.И. Вернадского). Примеры изоморфных замещений.
2. Строение и состав верхней мантии (глубины, физические параметры, минеральный и химический составы, процессы, происходящие в верхней мантии).
3. Геохимия гидротермального процесса (параметры процесса, главные и рудные минералы, типоморфные элементы, их краткая характеристика в целом – номера, валентности, атомные радиусы; изоморфизм халькофильных элементов).
4. Гипергенез в узком смысле слова. Агенты гипергенеза. Устойчивость минералов в зоне гипергенеза. Ряды подвижности элементов по А.Е. Ферсману и Б.Б. Польшову.

#### **Вариант 25**

1. Изоморфизм (понятие, эффективные радиусы, виды и правила изоморфизма В.М. Гольдшмидта).
2. Строение и состав нижней мантии (глубины, физические параметры, процессы,

предполагаемые минеральный и химический составы).

3. Геохимия регионального метаморфизма (определение и параметры процесса, среда, фации метаморфизма, миграция элементов в разных фациях метаморфизма).

4. Геохимические барьеры (определение, масштабность барьеров, их виды).

### 9.3 ОСНОВНЫЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

Оценка	Полнота, системность, прочность знаний	Обобщенность знаний
отлично	Изложение полученных знаний в устной, письменной или графической форме, полное, в системе, в соответствии с требованиями учебной программы; допускаются единичные несущественные ошибки, самостоятельно исправляемые студентами	Выделение существенных признаков изученного с помощью операций анализа и синтеза; выявление причинно-следственных связей; формулировка выводов и обобщений; свободное оперирование известными фактами и сведениями с использованием сведений из других предметов
хорошо	Изложение полученных знаний в устной, письменной и графической форме, полное, в системе, в соответствии с требованиями учебной программы; допускаются отдельные несущественные ошибки, исправляемые студентами после указания преподавателя на них	Выделение существенных признаков изученного с помощью операций анализа и синтеза; выявление причинно-следственных связей; формулировка выводов и обобщений, в которых могут быть отдельные несущественные ошибки; подтверждение изученного известными фактами и сведениями
удовл	Изложение полученных знаний неполное, однако, это не препятствует усвоению последующего программного материала; допускаются отдельные ошибки, исправленные с помощью преподавателя	Затруднения при выполнении существенных признаков изученного, при выявлении причинно-следственных связей и формулировке выводов
неудовл	Изложение учебного материала неполное, бессистемное, что препятствует усвоению последующей учебной информации; существенные ошибки, не исправляемые даже с помощью преподавателя	Бессистемное выделение случайных признаков изученного; неумение производить простейшие операции анализа и синтеза; делать обобщения, выводы

## 10. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ) «ГЕОХИМИЯ»

### а) основная литература:

1. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия - 2е изд.: Учебник, 2005\*.
2. Наумов Г.Б. Геохимия биосферы: учеб. пособие, 2010\*.

### б) дополнительная литература:

1. Алексеенко, В.А. Экологическая геохимия: Учебник. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Барабанов, В.Ф. Геохимия: Учебник для вузов. – Л.: Недра, 1985. – 423 с.

3. Браунлоу, А.Х. Геохимия: Пер. с англ. – М.: Недра, 1984. – 463 с.
4. Войткевич, Г.В., Закруткин В.В. Основы геохимии: Учеб. пособие для студентов геологических специальностей вузов. – М.: Высш. школа. 1976. – 368 с.
5. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии: Учебник для вузов. – М.: Издательский дом «Академия», 2003.- 400 с.
6. Мейсон, Б. Основы геохимии. Пер. с англ. – М.: Недра, 1971. – 312 с.
7. Войткевич, Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1970. – 279 с.
8. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. – М.: Экология, 1997.
9. Ларин, В.Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). – М.: Агар, 2005. – 248 с.
10. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта: учеб. пособие / А.И. Перельман, - 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. шк., 1975. – 342 с.

**в) Программное обеспечение и интернет-ресурсы:**

№	Наименование ресурса	Краткая характеристика
1.	<a href="http://www.iqlib.ru">http://www.iqlib.ru</a>	Интернет-библиотека образовательных изданий, в которой собраны электронные учебники, справочные и учебные пособия.
2.	<a href="http://www.twirpx.com/files/geologic/geochemistry/gecology">http://www.twirpx.com/files/geologic/geochemistry/gecology</a>	Интернет-библиотека, в которой собраны электронные учебники, справочные и учебные пособия по геохимии, геоэкологии.
3.	<a href="http://www.biblioclub.ru">http://www.biblioclub.ru</a>	Электронная библиотечная система «Университетская библиотека – online»: содержит материалы для ВУЗов по естественным наукам.

**г) Периодические издания:**

1. Геохимия.
2. Геология рудных месторождений.
3. Известия Вузов. Геология и разведка.
4. Записки РМО.

**10. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

А) Учебная аудитория – 100 (6 корпус).

Б) Мультимедийные средства: проектор EPSON EB-X12 – 1 шт., ноутбук Samsung – 1 шт., экран – 1 шт.

В) Учебная коллекция минералов, горных пород и руд (количество 580 образцов).

Г) **Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева** (таблица).  
 Последовательность кристаллизации минералов (реакционный ряд Н.Л. Боуэна (таблица).  
 Схема геохимических барьеров. Модели внутреннего строения Земли (таблица).

## Содержание

1	Рабочая программа дисциплины	3
2	Место дисциплины в структуре ООП ВПО	3
3	Требования к уровню освоения дисциплины	3
4	Структура и содержание дисциплины (модуля) «Геохимия»	3
5	Содержание разделов и тем дисциплины	4
6	Самостоятельная работа	6
7	Краткое изложение лекционного материала	7
8	Образовательные технологии	45
9	Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов	45
10	Материально-техническое обеспечение дисциплины	52