

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
ВОЛОГОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

И. А. ПОДОЛЬНЫЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ

ВОЛОГДА — 1970

МЕСТНЫЙ ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
ВОЛОГОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
КАФЕДРА ХИМИИ

И. А. ПОДОЛЬНЫЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ

*Материалы к лекции по химии
для студентов естественно-географического
факультета*

Вологда
1970

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Геохимия как наука. Предмет и метод геохимии	5
2. Основные направления геохимии.	7
3. Химический состав Земли.	8
4. Связь распространенности химических элементов с положением их в периодической системе и устойчивостью атомов	16
5. Распределение, сочетание и миграция химических элементов в земной коре	20
6. Биосфера и роль живых организмов в геохимических процессах	31
7. Геохимическая деятельность человечества. Техногенез ,	36

Печатается по заказу учебного отдела Вологодского педагогического института. Основание: план издания учебно-методической документации по педагогическим институтам на 1969 год, утвержденный Розглавиздатом 7 марта 1969 года.

Редактор Ф. Д. Смирнов

ГЕ00011. Подписано к печати 17.3.1970 г. Формат 60×84/16. Бум. л. 1,25.
Печ. л. 2,5. уч.-изд. л. Тир. 1200. Цена 17 коп. Зак. 692.

Областная типография г. Вологда, ул. Калинина, 3.

В программах по химии для студентов естественно-географических факультетов имеются разделы, посвященные геохимическим проблемам, однако ни один из рекомендованных учебников не содержит в собранном виде этот материал.

Желая восполнить указанный пробел, мы предлагаем в помощь студентам настоящие материалы к лекции. Они могут служить введением к более глубокому знакомству с геохимией для тех, кто заинтересуется этой наукой. Вместе с тем материалы носят характер дополнения к существующим учебным пособиям, и потому их содержание ограничено программными требованиями.

Основной идеей лекции является показ диалектического единства и взаимной связи химических, геологических, биологических и социальных наук в изучении процессов, преобразующих облик нашей планеты. Взаимное проникновение этих наук должно найти отражение в установлении межпредметных связей в преподавании соответствующих учебных дисциплин в средней и высшей школе.

Настоящие материалы могут быть рекомендованы также учителям химии, географии и биологии для частичного использования на уроках и во внеклассной работе.

В конце лекции приводится список литературы, рекомендованной для самостоятельной работы, при этом особо выделяются научно-популярные издания, которые могут быть использованы учителями в школах.

Считаю приятным долгом выразить благодарность кандидату химических наук П. Г. Кузнецову, доценту А. А. Грабецкому и доценту Ф. Б. Гликиной, чей богатый педагогический опыт использовался нами в работе над настоящей брошюрой.

«...Сейчас мы знаем, что все живет, все течет, все меняется во времени и пространстве, и среди природы самым подвижным, постоянно ищущим новых путей является атом, первоначальный кирпичик, из которого строятся самые замечательные постройки мира, который вечно ищет покоя и равновесия, покорный основным законам природных процессов. Ищет—но не находит и не найдет никогда, так как в природе нет покоя, а есть только вечная материя в вечном движении...».

А. Е. ФЕРСМАН. «Занимательная геохимия».

I. ГЕОХИМИЯ КАК НАУКА. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ГЕОХИМИИ

В химии, которую изучают в школе и институте, значительная часть внимания обращается на техническую химию, т. е. на судьбы атомов и молекул в промышленных химических процессах. Это и понятно: химии отводится решающая роль в покорении человеком природы, в обеспечении растущих материальных потребностей человеческого общества, в создании материально-технической базы коммунизма. Каждый шаг на этом пути знаменуется осуществлением новых химических процессов, ранее человечеству недоступных, либо раскрытием химического смысла и законов управления издревле известными химическими реакциями.

Однако для естествоиспытателя не меньший интерес представляет химия природных соединений, химия естественных превращений, происходящих на Земле.

Поскольку источником сырья для химической переработки является земная кора, а поиски полезных ископаемых начались еще первобытными людьми, веками накапливались сведения о том, как и где распределены химические вещества в природе. Знания эти накапливались эмпирическим путем, ценой титанического труда рудознатцев-самоучек, горных дел мастеров, землепроходцев, искателей природных кладов. Именно на этих сведениях основывались первые труды химиков, заинтересовавшихся химией Земли.

Химией Земли в связи с минералогией и геологией занимались Р. Бойль (XVII в.), М. В. Ломоносов и А. Л. Лавуазье (XVIII в.), В. М. Севергин (начало XIX в.).

Книга М. Ломоносова «О слоях земных» (1763 г.) во

многое способствовала развитию отечественной науки о химии Земли: «Вот каковы земные недра: вот слои, вот прожилки других материй, кои произвела в глубине натура. Пускай примечают их разное положение, цвет, тяжесть, пускай употребляют в размышлении совет от математики, от химии и обще от физики».

Однако только через полтора столетия после М. В. Ломоносова смогла родиться новая отрасль химической науки — геохимия. Основателем геохимии является выдающийся советский ученый В. И. Вернадский (1863—1945). Правда, сам термин «геохимия» появился много раньше: его предложил швейцарский химик Шенбейн еще в 1838 году.

В. И. Вернадский в «Очерках геохимии» писал: «Геохимия... изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и... всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве — времени, их генетические на нашей планете соотношения...»

Вызвали к жизни геохимию потребности науки и техники. Если в XIII веке человек использовал только 18 элементов, в XVIII веке — 29 элементов, в XIX веке — уже 47, то сегодня добывается и используется в промышленности более 80!

Человечество теперь интересуется не только вопросом о том, где можно найти тот или иной элемент или его соединение, но и вопросом о том, какова геохимическая и космическая роль различных элементов, какова их историческая судьба. Предметом особой заботы геохимиков является изучение проблемы направленного воздействия всего человеческого общества на природу и ее естественные процессы. Становится необходимостью максимально точное предвидение результатов таких воздействий на природу.

Здесь можно вспомнить строки одного из толкований Библии: «О разрешенном размышляй. О том, что скрыто для тебя, не спрашивай: загадочного не ищи, сокровенного не исследуй... Лучше было бы не родиться тому совсем, кто вникает в следующие четыре вопроса: что выше небес, что ниже земли, что было прежде, что будет после».

Это — типичный пример церковной проповеди, опутывающей цепями человеческий разум, превращающей человека в бесправного «раба божьего», которому не дано познать и активно преобразовывать природу.

Геохимия — наука совсем молодая. Успехи ее еще

только начинают служить людям. Но пример этой науки, являющейся частью общего наступления человека на природу, показывает, как человеческий разум стремится ответить на все четыре «крамольных» для религии вопроса: он проникает в тайны Вселенной, стремится в глубь Земли, раскрывает историю и перспективы развития нашей планеты. В этом — одно из главных отличий научного мышления от религиозных воззрений.

Современная геохимия возникла на базе учения о строении и химических свойствах атомов. Именно поэтому она прочно опирается на периодический закон и периодическую систему элементов Д. И. Менделеева. Из физики геохимия заимствует вопросы радиоактивности и ядерных превращений. Термодинамика дает геохимии основания для расчетов возможности геохимических процессов. Еще более прочно геохимия связана с такими частными науками, как геология, минералогия, петрография, гидрохимия, почвоведение, ландшафтоведение.

Методы геохимии как науки заимствованы ею у аналитической и физической химии, у общей и атомной физики, у вычислительной математики, у многих других наук, располагающих самым современным аппаратом методов исследования природы.

Но и сама геохимия является полезной для других наук о природе. В. И. Вернадский писал: «Знание достижений геохимии необходимо для химика, минералога, биолога, геолога и географа. Ее искания сталкиваются с областью, охваченной физикой, и подходят к самым общим проблемам естествознания. С ними неизбежно должна считаться философская мысль. Ее положения играют все большую и большую роль в понимании учения о полезных ископаемых и начинают входить в область земледелия и лечения».

Теперь, когда мы охарактеризовали геохимию как науку и ее местоположение в ряду естественно-научных дисциплин, перейдем к краткому рассмотрению основных положений геохимии.

II. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ГЕОХИМИИ

В современной геохимии оформились следующие основные направления:

1. Изучение количественного состава земной коры и

Земли. Здесь следует выделить особую роль американского ученого Фрэнка Уиглсуорта Кларка (1847—1931), немецких ученых супругов Ноддак, датского химика Хевеши. Из советских ученых этим вопросом занимались В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, А. П. Виноградов и их многочисленные ученики и последователи.

2. Объяснение распределения отдельных элементов между различными минералами и горными породами. Эти проблемы изучал норвежский геохимик Виктор Мориц Гольдшмидт (1888—1947) и его последователи во всех странах.

3. Изучение миграции атомов, их поведения в различных условиях земной коры с тем, чтобы дать для каждого элемента картину его распределения и движения в пространстве и времени. Это — важнейшая часть геохимической науки, обязанная своим развитием трудам большого отряда выдающихся советских геохимиков: В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, В. Г. Хлопина и многих других.

В последние годы выдвинулось четвертое направление, изучающее историю атомов в ландшафте — геохимия ландшафта. У истоков этого направления стоят А. Е. Ферсман, В. И. Вернадский, В. В. Докучаев, Б. Б. Полынов, А. И. Перельман, В. В. Добровольский и многие другие советские географы и химики.

Полное определение геохимии как науки дано академиком Александром Павловичем Виноградовым: «Геохимия изучает средний химический состав Земли, ее оболочек, пород, минералов, а также закон распространения, распределения и миграции химических элементов».

III. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ

Состав Земли, особенно ее оболочек, существенно отличается от состава небесных тел. Особый интерес для нас, обитателей нашей планеты, представляет земная кора.

Работы по изучению земной коры продолжаются и сейчас. Если с созданием космических ракет стало возможным изучение состава атмосферы на любых высотах, изучение химического состава планет, а создание подводных лодок и глубоководных аппаратов батискафов позволило проникнуть в тайны мирового океана, то не следует переоце-

нивать наши успехи в познании литосферы. Самые глубокие скважины, которые научился бурить человек, не превосходят сегодня 7 тысяч метров. И больших перспектив на революционные сдвиги, успехи в проникновении в глубь нашей планеты пока не видно.

Каковы же современные данные о химическом составе Земли?

Химический состав атмосферы

Химический состав атмосферы изучен достаточно полно. Он представлен в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Химический состав атмосферы
(по А. П. Виноградову)

Элемент	Весовые %	Объемные %
Кислород	23,15	20,93
Азот	75,51	78,10
Аргон	1,286	0,933
Углекислый газ	0,04	0,03
Неон	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Гелий	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Криптон	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ксенон	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Водород	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$

В относительно малых количествах в воздухе содержатся сернистый газ, сероводород, окислы азота, аммиак, метан, озон, галогены и некоторые другие вещества.

Геохимические процессы, формирующие состав атмосферы, исключительно сложны и многообразны. Содержание отдельных компонентов в воздухе менялось и продолжает меняться со временем. Так, ученые считают, что содержание углекислого газа в атмосфере существенно снижается. Об этом свидетельствуют меняющиеся количества карбонатных осадков в разные геологические периоды: палеозойская эра — 42,6% от всех пород, мезозойская эра — 5,8%, кайнозойская эра — 0,08%.

В настоящее время содержание CO_2 в воздухе увеличивается в результате хозяйственной деятельности человека. Только в процессах сельскохозяйственных работ и сжи-

гания топлива в воздух ежегодно выбрасывается около 8 млрд. тонн углекислоты.

В районах городов и промышленных центров в атмосфере наблюдаются существенные отклонения от среднего состава из-за очень большой запыленности и загрязненности воздуха.

Во многих странах сейчас вводится строгий санитарный надзор за составом атмосферы, т. к. загрязнения воздушно-го бассейна, по мнению специалистов, создают реальную угрозу всему живому на Земле.

Химический состав атмосферы по высоте практически меняется слабо. Лишь в верхних слоях атмосферы наблюдается повышенное содержание озона, создающего озоновый экран, поглощающий значительную часть ультрафиолетового излучения Солнца.

Химический состав гидросферы

Химический состав гидросферы в силу ее сравнительной однородности определяется относительно легко. Он может быть представлен следующей таблицей:

Таблица 2.

Химический состав морской воды
(по А. П. Виноградову)

Элемент	Весовой %	Элемент	Весовой %	Элемент	Весовой %
кислород	85,82	йод		ванадий	
водород	10,72	фосфор		галлий	
хлор	1,9	цинк		торий	
натрий	1,05	барий		церий	} в пределах 10 ⁻⁸ %
магний	1,4 · 10 ⁻¹	железо		иттрий	
сера	8,8 · 10 ⁻²	медь		лантан	
кальций	4,0 · 10 ⁻²	мышьяк		висмут	
калий	3,8 · 10 ⁻²	алюминий			
бром	6,5 · 10 ⁻³	свинец			
углерод	2,0 · 10 ⁻³	марганец			
стронций	1,0 · 10 ⁻³	селен			
бор	1,5 · 10 ⁻⁴	никель			
фтор	1,0 · 10 ⁻⁴	олово			
		цезий			
кремний	} в пределах 10 ⁻⁵ %	уран			} в пределах 10 ⁻⁷ %
рубий			кобальт		
литий			молибден		
азот			титан		
		германий			

Кроме того, в морской воде в еще меньших количествах (от 10^{-8} до $10^{-14}\%$) встречаются около двадцати химических элементов.

Морская вода насыщена также газами атмосферы, растворяющимися в ней и проникающими на значительные глубины, рН морской воды колеблется в незначительных пределах от 7,6 до 8,4.

Химический состав пресных вод менее стабилен, чем морской воды, но и в пресных водах можно обнаружить в разных концентрациях почти все перечисленные выше химические элементы.

На состав вод суши в значительной мере влияют минеральные породы, среди которых эти воды находятся, а также продукты жизненной и технической деятельности человечества.

Химический состав литосферы. Понятие о весовых и атомных кларках

Химический состав твердой оболочки Земли в силу ее крайней неоднородности определить с той же степенью точности, что и для других сфер, весьма трудно.

Наиболее достоверные факты накоплены в области исследования состава литосферы. Особая роль в этом принадлежит американскому геохимику Фрэнку Уиглсуорту Кларку.

Исходя из известного факта, что изверженные породы составляют около 95% от веса земной коры, а осадочные породы — лишь 5%, Кларк суммировал данные множества произвольно выбранных анализов изверженных горных пород. Он исходил из предположения о том, что наиболее часто встречающиеся в природе породы должны чаще попадать на стол химиков для анализа. Сначала были учтены данные 1500 анализов, а позднее их число выросло до 5000. Полученные таким образом средние данные и были предложены Кларком в качестве меры распространения химических элементов в земной коре.

Сначала у метода Кларка нашлось много противников. Но когда были специально отобраны множество геологических проб в разных странах (в том числе в СССР, США, Финляндии и т. д.), произведенный анализ показал замечательное совпадение распространенности в них хими-

ческих элементов с данными Кларка. Весовая доля каждого химического элемента в общей массе земной коры по предложению А. Е. Ферсмана была названа кларком данного элемента.

Однако весовые кларки лишь относительно характеризуют распространенность химических элементов. А. Е. Ферсман предложил пользоваться атомными кларками, показывающими долю атомов данного элемента от общего числа всех атомов земной коры. Эта мера позволяет сравнивать распространенность атомов с разными атомными массами. Так, например, весовой кларк водорода равен 1, т. е. на долю атомов водорода приходится лишь 1% от всей массы земной коры. Атомный же кларк водорода равен 16, т. е. из каждых ста атомов земной коры на долю водорода приходится 16.

Т а б л и ц а 3

Атомные и весовые кларки наиболее распространенных в литосфере элементов (по А. П. Виноградову)

Элемент	Атомные кларки	Весовые кларки
Кислород	58,0	47,2
Водород	3,0	0,15
Кремний	20,0	27,6
Алюминий	6,6	8,80
Натрий	2,4	2,64
Железо	2,0	5,10
Кальций	2,0	3,6
Магний	2,0	2,10

Из данных таблицы 3 видно, что на долю наиболее распространенных девяти химических элементов приходится 97,4 атомных кларка (или 99,79 весовых кларков), а на остальные 80 природных элементов остается всего 2,6 атомных кларка.

Наименее распространенными химическими элементами являются инертные газы, радий, полоний, плутоний, содержание которых в земной коре составляет от 10^{-12} до 10^{-17} атомных кларка, а то и вовсе не поддается достоверной количественной оценке.

Минералы, наиболее распространенные в земной коре

До сих пор мы рассматривали элементарный состав земной коры. Однако в самородном (свободном) состоянии в природе встречаются считанные элементы, такие, как благородные металлы (золото, платина, реже — серебро, ртуть, медь), инертные газы, неметаллы (сера, углерод в виде алмаза и графита, азот, кислород). Большинство же химических элементов образует природные соединения — минералы, классифицируемые наукой по отдельным классам в зависимости от состава. Скопления одинаковых или разных минералов представляют собой горные породы.

Если проанализировать, какие минералы встречаются в природе чаще всего, то можно составить такую таблицу:

Полевые шпаты. (Ортоклаз) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	55%
Мета- и ортосиликаты (авгиты и оливины) $Ca(Mg)Si_2O_6, Mg_2SiO_4$	15%
Кварц SiO_2	12%
Вода H_2O	8%
Слюда (мусковит) $K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	3%
Известняки (кальцит) $CaCO_3$	1%
Глина (каолинит) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	1%
Оксиды железа (магнетиты и гематиты) Fe_2O_3 и Fe_3O_4	3,3%
Итого:	99,3%

Таким образом, на все прочие минералы приходится лишь ничтожная доля: всего 0,7%. На углерод со всеми его природными соединениями, не считая известняков, приходится всего сотые доли процента от массы земной коры.

Возможные формы существования материи в глубинных слоях Земли

В данной лекции мы не рассматриваем гипотезы возникновения нашей планеты. Случилось ли это за счет остывания расплавленной первичной материи, как утверждали ранее большинство специалистов, или наша Земля возникла из твердой массы и газов космической пыли, как утверждает в своей гипотезе советский академик О. Ю. Шмидт, но

о строении нашей планеты у ученых имеются довольно согласованные представления, которые можно было бы обобщить в следующей схеме:

1. Сидеросфера — металлическое ядро Земли. Средний диаметр ядра 3500 км.

2. Халькосфера — сульфидно-окисная оболочка, толщина до 2900 км.

3. Литосфера — состоит из различных силикатов: основных — толщиной до 120 км и кислых — до 100 км.

4. Гидросфера — водяная оболочка Земли (до 11000 м)

5. Атмосфера — газовая оболочка Земли (до 300 км).

Сравнение данных о плотности земного шара в целом ($5,527 \text{ г/см}^3$) и средней плотности земной коры ($2,7\text{—}2,8 \text{ г/см}^3$) приводит к выводу о том, что глубинные слои Земли состоят из более плотной материи. Причинами повышения плотности глубинных слоев Земли могут быть либо изменение химического состава, либо изменение агрегатного состояния вещества под действием повышенного давления и температуры.

Первая причина дает объяснение фактам в рамках привычных представлений. Именно поэтому многими специалистами принималась как наиболее вероятная гипотеза о том, что земное ядро состоит из железа и никеля, т. е. металлов наиболее близких к средней плотности земного шара.

Вторая точка зрения гораздо дальше от традиционности: так, по мнению советского академика А. Ф. Капустинского, в земных условиях атомы сохраняют привычную электронную структуру только в поверхностном слое нашей планеты, но не глубже 60—120 км, что соответствует давлениям $2 \cdot 10^4$ — $6 \cdot 10^4$ атм. Только для этой зоны справедливым может считаться обычный химизм, с которым мы знакомы по нашим земным условиям.

На глубине в 3000 км структура атомов принципиально иная: под существующим там давлением в миллионы атмосфер заполнение электронных оболочек атомов происходит последовательно до предельной их емкости. Таким образом, периодическая система для тех условий должна состоять только из 5 периодов (соответственно 2, 8, 18, 32, 50 элементов в периодах). Соответственно с этим в измененном виде представляется нам и физико-химические свойства всех

элементов. Эту зону А. Ф. Капустинский именует «зоной возрожденного химизма».

Гипотезы некоторых авторов идут еще дальше. Существуют мнения о том, что при высоких давлениях и температурах электронные оболочки атомов разрушаются вовсе. В этом случае материя должна представлять сплошное электронное облако, состоящее из делокализованных, обобществленных электронов, в котором «плавают» атомные ядра. Правда, специалисты считают, что подобное состояние может возникать только в звездах при температурах выше 30.000°K , а условия земного ядра признаются недостаточными для полного разрушения электронных оболочек атомов.

В связи с этим интересно вспомнить, что советский академик Лев Давидович Ландау рассчитал теоретическую возможность такого состояния материи, когда в результате сверхвысоких давлений электроны могут «вжиматься» в атомные ядра. Соединяясь там с протонами, электроны превращают их в нейтроны. В результате возникает нейтронное состояние материи. По мнению Л. Д. Ландау, можно предполагать, что обратный переход из нейтронного состояния вещества в электронно-протонное, сопровождающийся высвобождением огромного количества энергии, может быть причиной грандиозных космических процессов — вспышек «сверхновых звезд».

Так с развитием человеческих представлений о Вселенной и атомах геохимия вырастает в космохимию.

Если говорить о причинах «разогретости» внутренних слоев Земли, то и здесь нет единой точки зрения у специалистов. В. И. Вернадский считал причиной тепло, выделяющееся при радиоактивных процессах. Конкретный анализ таких процессов ведется пока только в плане научных гипотез.

Таким образом, современные представления о строении и составе глубинных слоев Земли основываются главным образом на теоретических предположениях ученых. Экспериментальная проверка этих представлений ведется путем изучения изверженных в вулканических процессах глубинных пород, а также путем моделирования химических процессов, протекающих в экстремальных условиях (при крайне высоких температурах и давлениях).

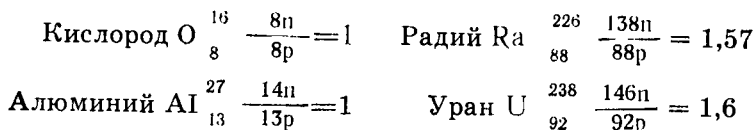
IV. СВЯЗЬ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОЛОЖЕНИЕМ ИХ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ АТОМОВ

Мощным инструментом для объяснения многих геохимических явлений служит периодический закон Д. И. Менделеева. В частности с его помощью может быть исследован вопрос о распространённости химических элементов в земной коре.

Впервые связи геохимических свойств элементов с положением их в периодической системе показали Д. И. Менделеев, В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман.

Правило Д. И. Менделеева

В 1869 году, работая над периодическим законом, Д. И. Менделеев сформулировал правило: «Элементы с малым атомным весом в общем более распространены, чем элементы с большим атомным весом». Позднее, с раскрытием строения атома было показано, что у элементов с малым атомным весом число протонов приблизительно равно числу нейтронов в ядрах, т. е. отношение этих двух величин равно или близко к единице. У менее распространённых элементов в ядрах преобладают нейтроны и отношение их числа к числу протонов существенно больше единицы.



Дальнейшее развитие этого правила Менделеева дали в своих работах датчанин Нильс Бор и советский академик Викт. И. Спицын.

Правило Д. Оддо

В 1914 году итальянский химик Д. Оддо сформулировал другое правило: «Атомные веса наиболее распространённых элементов являются числами, кратными четырем, или мало отклоняются от таких чисел». Позднее правило Оддо получило некоторую трактовку в свете новых данных о строении атомов: ядерная конструкция, состоящая из двух протонов и двух нейтронов, обладает особой прочностью $2p + 2n = \text{He}^{+2}$ (альфа-частица, гелион).

Правило В. Гаркинса

В 1917 году англичанин В. Гаркинс обратил внимание на то, что элементы с четными порядковыми номерами распространены в природе в несколько раз больше, чем соседние с ними элементы с нечетными номерами. Подсчеты подтвердили наблюдение: из первых 28 элементов периодической таблицы 14 четных составляют до 86%, а нечетные — только 13,6% от массы земной коры.

В этом случае объяснением может служить тот факт, что элементы с нечетными значениями атомного номера содержат частицы, не связанные в гелионы, а потому являются менее стабильными.

Из правила Гаркинса имеется много исключений: так, четные инертные газы распространены крайне слабо, а нечетный алюминий обгоняет по распространению четный магний. Однако есть предположения, что правило Гаркинса распространяется не столько на кору, сколько на весь земной шар. Хотя достоверных данных о составе глубинных слоев земного шара пока нет, но некоторые сведения позволяют предполагать, что количество магния в целом на земном шаре вдвое больше, чем алюминия. Количество же гелия в космическом пространстве во много раз превосходит его земные запасы. Это едва ли не самый распространенный элемент Вселенной.

Правило А. Е. Ферсмана

А. Е. Ферсман наглядно показал зависимость распространенности химических элементов от их порядкового номера. Эта зависимость становится особо очевидной, если построить график в координатах: порядковый номер — логарифм атомных кларков. На нем прослеживается с очевидностью тенденция к понижению атомных кларков с увеличением порядкового номера элементов.

Однако имеются и некоторые отклонения от этого правила: часть элементов значительно превосходит ожидаемые значения распространенности (кислород, кремний, кальций, железо, барий), а другие (литий, бериллий, бор) встречаются много реже, чем следовало ожидать, исходя из правила А. Е. Ферсмана. Такие элементы называются соответственно избыточными и дефицитными.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПРАВИЛО РАДИОАКТИВНОГО СДВИГА

Приведенные выше правила со всей очевидностью подтверждают отчетливую связь распространенности химических элементов в земной коре с их атомной массой и порядковым номером, а следовательно, и с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

В чем же причина этой связи? Сама периодическая система Д. И. Менделеева в ее клеточной форме отражает связь между химическими элементами в застывшей форме. Она предстает как бы мгновенную фотографию, на которой запечатлен один момент исторического развития химических элементов. Академик Б. М. Кедров говорит, что человеческая мысль движется по застывшей картине таблицы, но само же размещение элементов по клеткам не создает впечатления движения. Вместе с тем таблица Менделеева наталкивала на мысль о едином плане строения атомов, о возможности их взаимных превращений, о том, что клетки системы являются как бы ступенями в развитии материи.

Открытие и объяснение явления радиоактивности подтвердило смутные догадки ученых прошлого века: в законе радиоактивного сдвига, сформулированном Содди и Фаянсом, периодическая система выступила уже не в статической, а в динамической форме.

Напомним, что, согласно Содди и Фаянсу, α — распад приводит атом к уменьшению его массы на 4 углеродных единицы и уменьшению заряда ядра на 2 единицы, т. е. сдвигает дочерний атом на две клетки влево по таблице. β^- — распад приводит к увеличению положительного заряда ядра на 1, т. е. смещает дочернее ядро на одну ячейку таблицы вправо. Соответственно, β^+ — распад и E — захват отражаются на положении атома в таблице, смещая дочерние ядра на одну клетку влево.

Таким образом, в законе радиоактивного сдвига периодическая система отразила процесс развития атомов. Поэтому можно сказать, что закон Д. И. Менделеева по отношению к неживой природе сыграл ту же роль, что и дарвинизм по отношению к живой природе. Недаром английский ученый Уильям Крукс назвал открытие Д. И. Менделеева «неорганическим дарвинизмом».

Рассматривая исторический процесс развития и взаим-

ного превращения атомов, легко прийти к выводу о том, что в природе должны накапливаться наиболее устойчивые структуры атомных ядер, и, наоборот, неустойчивые радиоактивные, короткоживущие конструкции обречены на неминуемое «вымирание».

Из данных современной атомной физики известно, что общая устойчивость ядер падает с увеличением содержания в них нейтронов. Н. Бор ввел параметр для определения устойчивости ядер: если соотношение $\frac{Z^2}{A} < 33$, то ядра устойчивы (Z — порядковый номер, A — массовое число). Если $\frac{Z^2}{A} \geq 33$, то ядро неустойчиво и подвержено радиоактивным превращениям. В периодической системе Bi_{83}^{209} является последним элементом, имеющим устойчивый изотоп (у двух легких элементов технеция $Z = 43$ и прометия $Z = 61$ нет ни одного устойчивого изотопа).

Из тех же ядер, для которых параметр Бора меньше 33, наиболее прочными конструкциями являются ядра с четным числом протонов и нейтронов, сложенные из группировок $(2p + 2n) \rightarrow \alpha_2^4$.

В наши дни трудами многих ученых всех стран мира ведутся настойчивые поиски конструкции периодической системы атомных ядер, которая отразила бы закономерности строения, свойств и распространенности в природе устойчивых и неустойчивых изотопов всех химических элементов. Создание такой системы во многом поможет дать научное объяснение приведенных выше правил Д. И. Менделеева, А. Е. Ферсмана, Г. Оддо и В. Гаркинса, с несомненной очевидностью отражающих одну и ту же закономерность: распространенность химических элементов в земной коре, как и в целом во Вселенной, определяется свойствами их атомных ядер.

ПЕРВИЧНЫЕ АТОМНЫЕ КЛАРКИ

Следует остановиться еще на одной идее, высказанной А. Е. Ферсманом: он предположил, что гипотетическое первичное распределение элементов в космосе характеризу-

лось «первичными кларками», зависящими целиком от свойства атомного ядра. «Однако,—говорит Ферсман, — эти кларки нам пока не известны, ни одна из областей космоса, как химическая ассоциация, не дает в чистом виде первичных соотношений кларков».

По мнению Ферсмана, на распространенность химических элементов в разных участках космоса влияют определенным образом процессы дифференциации, связанные с различиями в химических свойствах элементов. Эта дифференциация приводит к перемещениям и перегруппировкам огромных масс химических элементов.

Однако «...как ни могучи и грандиозны процессы перемещения и перегруппировки элементов на основе законов Менделеевской системы, все же основным фоном, на котором они разыгрываются, ...является «первичный кларк», связанный с ядром и устойчивостью его строения».

V. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ, СОЧЕТАНИЕ И МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

«Законы пространственного распределения отдельных элементов на поверхности Земли и в земной коре являются глубочайшими законами современной геохимии, и проблемы производительных сил, географии их распределения и даже географии промышленности в значительной мере вытекают из этих геохимических законов».

А. Е. Ферсман.

Законы распределения, сочетания и миграции химических элементов в земной коре издавна исследуются представителями геохимической науки. Науку и практику интересуют ответы на многие вопросы:

Почему одни химические элементы встречаются в природе в виде скоплений (Fe, Cu, Al и т. д.), а другие Li, Be, Ga, Cs и др.) в ничтожных концентрациях рассеяны по всей земной коре? Почему одни элементы встречаются в месторождениях целыми семействами (лантаноиды) или в сопровождении постоянных «спутников» (K с Na, S с Se и Te и т. д.), а другие—мигрируют, путешествуют по земной коре (азот)?

Почему кислород, азот, инертные газы составляют основу атмосферы, а галогены в сочетании с натрием, калием, магнием, кальцием концентрируются в морской воде и соляных отложениях?

Какие элементы связаны в своих месторождениях с изверженными, а какие—с осадочными породами?

Понимание этих и других аналогичных проблем делает направленным поиск полезных ископаемых, позволяет решать проблемы научно обоснованного размещения народного хозяйства страны, охраны природы.

Работами В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана были изучены проблемы классификации элементов земной коры, отражающие естественные группировки химических элементов с близкими геохимическими свойствами и судьбами.

В основу такой классификации В. И. Вернадский положил историю химических элементов земной коры. (Табл. 4).

Вот какие пояснения к этой классификации дает Б. А. Гаврусевич в книге «Основы общей геохимии» (изд-во «Недра», М., 1969).

«Первая группа включает элементы, которые не принимают участия в главнейших геохимических процессах земной коры и не образуют соединений с другими атомами, за исключением космической обстановки. Они инертные, не вступают в соединения. Их геохимическое значение очень велико (особенно Не в условиях космоса). Количество гелия в земной коре изменчиво, оно, по-видимому, увеличивается в результате процессов радиоактивного распада; с другой стороны — гелий уходит в космос («гелиевое дыхание» земной коры, по В. И. Вернадскому).

Вторая группа включает два последующих ряда восьмой группы менделеевской таблицы и сюда же относятся Au. Эти элементы дают в лабораториях почти безграничное число устойчивых химических соединений, и этим они отличаются от благородных газов. В земной коре они почти не образуют химических соединений, за очень редким исключением: Pt—спериллит, бреггит и куперит, Pd — редкий минерал палладинит, Au—редкие теллуриды, петцит, сиванит, креннерит, калаверит, мутманнит и др. Эти минералы мало изменяются или почти не изменяются в течение геологического времени.

Третья группа включает наибольшее число химических элементов и образует почти всю земную кору. Элементы этой группы образуют многочисленные химические соединения, участвуют в различных процессах земной коры... и в большинстве своем характеризуются повышенной способ-

Таблица 4.

**Геохимическая классификация элементов В. И. Вернадского
(с дополнениями)**

Группы элементов	Элементы	Количество элементов	% количественной доли
I. благородные (инертные) газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe.	5	4,81
II. благородные (инертные) металлы	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au.	7	6,77
III. Циклические (миграционные) элементы	H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Hg, Pb, Bi.	42	40,3
IV. Рассеянные элементы	Se, Ga, Ge, Br, Rb, Cd, In, I, Cs, Hf, Re, Tl.	12	11,53
V. Элементы сильно радиоактивные	Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu.	11	10,58
VI. Элементы редких земель	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.	15	14,43
VII. Элементы, по-видимому, вымершие в земной коре, но известные в космосе	Tc, Am, Cm, Bk, Cf.	5	4,81
VIII. Элементы, не известные в природе, полученные искусственно	Pm, Es, Fm, Md, No, Lw, Ku.	7	6,77

ностью к миграции. Основная масса элементов третьей группы играет большую роль в биогенных процессах, причем не только такие органогенные элементы, как С, О, N, H, P, S, но и целый ряд металлов (Fe, Cu, Zn, V, Mn и др).

В природе они образуют большое количество относительно устойчивых минералов, способных накапливаться в значительных по масштабам скоплениях. Однако, за исключением элементов, слагающих основу земной коры, главная масса атомов элементов третьей группы находится в земной

коре в «рассеянном» состоянии в чужих кристаллических решетках.

Четвертая группа охватывает элементы, которые в земной коре находятся преимущественно в состоянии рассеяния, состоянии свободных атомов, ионов и комплексов в чужих кристаллических решетках. Элементы этой группы, за редким исключением, не дают самостоятельных минеральных видов...

Пятая группа включает сильно радиоактивные элементы (по полупериоду распада), которые находятся в рядах (семействах) радиоактивного распада тория, урана, актиния и нептуния и образуются в результате радиоактивного распада «родоначальников», в то же время они и сами распадаются и превращаются в другие радиоактивные атомы и изотопы. Совместное нахождение их в земной коре обуславливается именно генетическими причинами— радиоактивным распадом. Торий и уран дают целый ряд самостоятельных минералов в земной коре, но большинство их атомов находится в состоянии рассеяния. Остальные радиоактивные элементы находятся только в состоянии рассеяния.

Шестая группа имеет в периодической таблице элементов особое место—одну клетку. За исключением иттрия, это редкие земли от La_{57} до Lu_{71} , которые характеризуются чрезвычайной близостью химических и геохимических свойств благодаря специфическому строению их электронных оболочек. Они образуют совместно ряд минералов в магматогенных процессах, всегда встречаются совместно, но в различных процессах могут меняться их количественные соотношения.

Седьмая и восьмая группы химических элементов включают элементы, не обнаруженные в земной коре и вообще в природе, хотя Tc, например, уже обнаружен в космических телах (возможно, и Am, Cm, Bk и Cf). По своим свойствам это очень краткосрочно живущие атомы элементов и их изотопы; они являются как бы «вымершими» элементами в земной коре, но могут быть обнаружены в мантии Земли, где они еще могут сохраниться.

Количество вещества в земной коре, сконцентрированного в каждой из указанных геохимических групп, в тоннах следующее:

благородные газы — 10^{14} ;
благородные металлы — 10^{12} ;

циклические элементы — 10^{18} — 10^{19} , близко к $2 \cdot 10^{19}$;
рассеянные элементы — 10^{16} ;
радиоактивные элементы — 10^{15} ;
редкоземельные элементы — 10^{16} .

Эти данные являются первым приближением к действительности, но порядок они показывают довольно точно. Циклические элементы образуют почти всю массу земной коры, больше 99,7%, но небольшой остаток (0,3%) остальных групп элементов — тоже величина не малая. Она составляет квадрильоны метрических тонн. Эти элементы играют очень важную роль в геохимической жизни земной коры.

Виктор Мориц Гольдшмидт в своей классификации химических элементов (1924 г.) исходил из предположения о том, что распределение химических элементов в земной коре находится в прямой связи с физическими и химическими свойствами элементов и особенно с их поведением в кристаллических решетках. Гольдшмидт предложил геохимическую классификацию элементов с учетом радиуса ионов, характера их типичных соединений. Химические элементы были поделены им на четыре геохимические группы:

1. Сидерофильные элементы («сидерос» — железо)—Fe, Ni, Co, P, C, Pt, Ir, Os, Ru и т. д. В эту группу входят железо и элементы побочной подгруппы 8-й группы периодической системы. Их ионы имеют недостроенную 18-электронную оболочку. Атомные объемы минимальны.

2. Халькофильные элементы («халькон» — медь): Cu, Zn, Ag, Hg, Pb, Sb, As и другие.

Ионы этих элементов имеют 18-электронную наружную оболочку и сравнительно большой объем, располагаются на восходящей ветви кривой атомных объемов. Легко вступают во взаимодействие с серой, селеном и теллуром, и в виде таких соединений наиболее часто находятся в земной коре.

3. Литофильные элементы («литос» — камень) — Si, Ti, Al, O, Mg, Ca, Sr, Ba, K, Na, Rb, Cs, V, Cr, Mn, W, U и т. д.

Атомы этих элементов образуют ионы с конструкцией внешнего электронного слоя, напоминающей инертные газы. Все они располагаются на нисходящей ветви кривой атомного объема химических элементов. Всем им присущи соединения с кислородом и серой.

4. Атмофильные элементы, слагающие атмосферу

2) горизонтальное, отражающее постепенность изменения химических свойств элементов внутри периода, характеризующегося, определенным главным квантовым числом;

3) диагональное (из левого верхнего угла в правый нижний), отражающее близость элементов по размерам их атомов и ионов, а также по величине электроотрицательности.

На основании приведенных аналогий А. Е. Ферсман выделяет в таблице Менделеева геохимические поля (или геохимические ассоциации), в которых проявляется общность судеб элементов в геохимических процессах, приводящих к существующему их распределению в земной коре.

А. Е. Ферсман понимал, что «...именно ионы определяют собой пути миграции химических элементов». Поэтому он подвергал сравнению в первую очередь свойства ионов. Такое сравнение позволило сформулировать правило диагональных рядов изоморфного замещения, а для каждого элемента построить «звезду изоморфизма», т. е. схему наиболее вероятной изоморфной совместимости.

Явление изоморфизма или изоморфной совместимости заключается в том, что частицы (атомы, ионы или молекулы), достаточно близкие по своим объемам (различие не более чем на 15%) и способные образовывать соединения со сходными типами химических связей, могут замещать друг друга в кристаллических решетках. При этом образуются смешанные кристаллы переменного состава, называемые иначе твердыми растворами замещения. Так, целый ряд химических формул природных соединений мы привыкли изображать в «идеализированном» виде: в кристаллической решетке природного серного колчедана, формула которого изображается FeS_2 , некоторая часть ионов железа может быть замещена ионами кобальта Co^{+2} и никеля Ni^{+2} , а часть серы — селеном и теллуром. И число таких заместителей непостоянно, оно колеблется в сравнительно широких пределах в зависимости от характера месторождения серного колчедана.

Явление изоморфного замещения во многом объясняет встречающиеся в природе естественные сочетания элементов. Эти сочетания отражают общность комплекса физико-химических свойств элементов и определенные сходства в их электронной структуре.

Круговорот, перемещение, перераспределение концентраций и перегруппировка атомов происходит под дей-

ствием сложной совокупности энергетических факторов. Среди этих факторов выделяют следующие.

А) Энергия тяготения (гравитационные силы) — служит причиной перемещения растворов и сыпучих материалов, причиной гравитационной дифференциации химических элементов по их атомным весам. Специалисты считают, что вследствие действия именно этих сил континенты в земной коре сложены из более легких элементов, чем подстилающие их породы.

Б) Энергия радиоактивных превращений, приводящая к изотопному обмену, к возникновению одних атомных форм и «вымиранию» других. Если принять процессы ядерных превращений за источник разогретости внутренних слоев Земли, то роль энергии радиоактивных превращений в геохимических процессах становится просто невозможным переоценить.

В) Лучистая энергия, проявляющаяся в световом давлении, в управлении фотохимическими процессами. Именно в виде лучистой энергии передается энергия пылающего Солнца к холодной Земле. Этот вид энергии рождает столь важный в геохимическом отношении процесс фотосинтеза.

Г) Электромагнитная энергия, связанная со структурой валентных электронных уровней. Именно эта форма энергии определяет характер химических связей атомов, химические и электрохимические превращения, кристаллизацию, растворимость веществ и их поверхностную активность. В свою очередь химические связи определяют молекулярные формы существования и сочетания химических элементов. От свойств кристаллических структур зависит, в каких условиях и в какой последовательности начинается выпадение твердой фазы из расплавленных магматических масс. Растворимость веществ в воде и их устойчивость к химическим превращениям определяет геохимические судьбы и миграционные пути элементов и их соединений в водной фазе. Так, например, способность элемента к образованию ковалентных связей приводит к возникновению его сложных комплексных ионов. В виде таких ионов существуют золото, серебро, медь, ртуть, марганец, железо, кобальт, никель, цинк, уран, цирконий и другие элементы. И каждому комплексному иону соответствуют строго определенные грани-

цы рН, при которых он может находиться в растворе и вне которых он выпадает в осадок.

Д) Тепловая энергия определяет процессы на молекулярном уровне: диффузию, изменение агрегатного состояния вещества. В зависимости от различия температур кипения и плавления и характера химических связей, возникающих в соединениях элементов, поступающая извне тепловая энергия по разному сказывается на геохимических судьбах элементов. Так для элементов с температурой кипения меньше 400°C летучесть является главным фактором их миграции в геохимических процессах. Такой летучестью обладают галогены, галогениды некоторых металлов, ртуть, фосфор. Соединения с ковалентными неполярными связями, обладающие низкими температурами кипения, также отличаются общностью геохимических свойств (атмофильные кислород и азот).

Е) Кинетическая энергия движущихся масс космического вещества, перемещающихся потоков веществ земной коры вовлекает в движение огромное количество химических элементов и их соединений.

Ж) Физико-химическая энергия живого вещества включает воздействие растительного и животного мира на геохимические процессы, а также все возрастающую силу воздействия на природу со стороны человеческого общества.

С учетом перечисленных выше факторов следует различать две группы геохимических процессов, происходящих в земной коре: эндогенные — внутренние, вызываемые глубинными силами (тепловыми, гравитационными, ядерными и химическими), и экзогенные — внешние, которые происходят при взаимодействии литосферы с атмосферой, гидросферой, живыми организмами и солнечным излучением.

Именно в сочетании этих сложных взаимодействий в полях одновременного действия многих разнохарактерных сил концентрируются и рассеиваются атомы химических элементов, возникают месторождения драгоценных металлов и полиметаллических руд, россыпи самоцветов и пласты каменной соли, каменноугольные и железорудные бассейны, целые геохимические провинции и ландшафты.

Рассмотрим кратко некоторые наиболее распространенные в земной коре химические процессы.

Выветриванием принято называть процессы разрушения и изменения горных пород под воздействием атмосферы

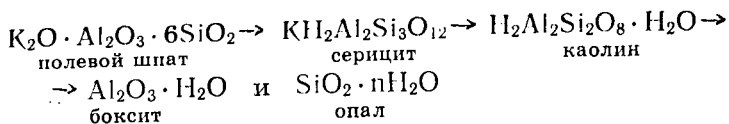
ры, грунтовых и поверхностных вод, живых организмов. Эти процессы существенно зависят от климата. Физическое выветривание приводит лишь к измельчению породы, тогда как химическое сопровождается глубоким качественным изменением в ее составе. Процессы химического выветривания происходят под действием воздуха и воды, насыщенной кислородом и углекислым газом.

Наиболее растворимые соли, такие, как хлориды, сульфаты, нитраты натрия, калия, магния и других металлов могут скапливаться в природе в виде твердого вещества только в местах, недоступных проникновению влаги. В противном случае эти соединения легко переходят в раствор и выносятся реками в моря. При определенных условиях испарение морской воды может приводить к осаждению больших количеств растворенных в ней солей. Пример такого процесса в современных условиях можно наблюдать в заливе Кара-Богаз-Гол, где запасы сульфата натрия (мирабилита) исчисляются миллиардами тонн.

Даже малорастворимые в чистой воде карбонаты и сульфаты кальция весьма заметно растворяются в воде, содержащей углекислый газ. Проникая в почву, в горные породы, вода вымывает в известняках и доломитах большие пещеры. Примером тому могут быть Сатапийские пещеры вблизи Кутаиси, тянущиеся под землей на многие километры и украшенные гирляндами сталактитов и сталагмитов.

Но вода не только растворяет и переносит в земной коре вещества. Она является средой, в которой происходят многие химические превращения, она может быть и участником этих реакций. Особенно важными являются процессы окисления, комплексообразования и гидратации минералов и горных пород. В таких процессах многие химические элементы меняют степень окисления, превращаясь из одних минеральных форм в другие ($Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$; $S^0 \rightarrow S^{-2}$). Подобные процессы усиливаются жизнедеятельностью бактерий и происходят на глубинах до 60 и даже до 300 метров.

Под влиянием воды в земной коре происходит наиболее распространенный процесс гидролиза. Именно гидролиз переводит в растворимую форму щелочные металлы из силикатов (таких, как полевошпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и др.) с последующим превращением их в слюды или глины. Схему этого процесса можно изобразить так:



Приведенная схема подтверждает справедливость закона В. Оствальда: всякая химическая система при переходе в более устойчивое состояние совершает этот переход по ступеням, постепенно занимая уровни все большей и большей устойчивости.

Этот закон для геохимии имеет исключительно большое значение, т. к. характеризует направление химической эволюции неживой материи в сторону образования наиболее стабильных соединений, обладающих минимумом энергии.

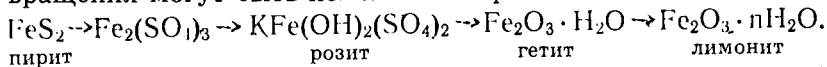
А. Е. Ферсман отмечает, что в природе характерным является также наличие минералов переменного состава — «мутабильных соединений», которые:

1) не обладают определенным стехиометрическим составом и не подчиняются закону рациональных отношений;

2) являются вместе с тем однородными и составляют одну фазу;

3) изменяют свой состав в геохимических процессах без скачков, постепенно;

4) являются промежуточными продуктами длительных геохимических превращений, постепенно переходя в более определенные минеральные виды. Примерами такого превращения могут быть изменения пирита:



и в еще большей степени — превращения магнезиальной слюды в гидробиотит, гидромусковит, вермикулит и т. д.

Таким образом, можно сделать вывод, что распределение и миграция химических элементов зависят от устойчивости их соединений в соответствующих природных условиях.

В 1923 году, обобщая накопленные наукой данные, В. М. Гольдшмидт сформулировал закон, известный под названием основного закона геохимии: «Абсолютное количество элемента зависит от ядра, распределение элемента — от наружных электронов».

Однако следует подчеркнуть лишь относительную справедливость закона Гольдшмидта: на распространенность и распределение химических элементов решающим образом

вливают не только их индивидуальные свойства, присущие их ядрам и электронным оболочкам, но и условия среды, в которой эти атомы существуют.

А. Е. Ферсман показал, что кларк элемента «... есть функция времени и места...» в космическом пространстве. Предсказания эти подтверждаются первыми сведениями о составе лунных пород, полученными американскими астронавтами, и данными по химическому составу атмосферы Венеры и Марса, полученными с помощью советских космических кораблей. Эти данные существенно отличаются от того, что мы наблюдаем в земной коре и земной атмосфере.

Следует отметить, что и факторы, определяющие геохимическую эволюцию элементов, в течение геологического времени также подверглись существенным переменам. Если А. Е. Ферсман рассмотрел этапы истории атомов в природе, то профессор А. А. Сауков изучил эволюцию факторов, определяющих геохимические миграции. Так оказались заложенными основы новой науки—исторической геохимии.

Д. И. Менделеев в свое время писал: «... роль наук служебная, они составляют средство для достижения блага». Эти слова великого химика в полной мере должны быть отнесены и к геохимической науке. Решениями XXIII съезда КПСС и Программой КПСС геологии вместе с геохимией отводится исключительно большая роль в создании материально-технической базы коммунизма.

От геохимии мы ждем научно обоснованных методов поиска полезных ископаемых, рекомендаций по рациональному размещению производственно-промышленных комплексов, разработки способов наиболее рационального использования химических элементов, исследования проблем охраны природы. От геохимии мы ждем и новых больших теоретических обобщений, ибо «нет ничего более практичного, чем хорошая теория».

VI. БИОСФЕРА И РОЛЬ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.

«...На земной поверхности нет силы, более постоянно действующей, а потому и более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом».

В. И. Вернадский.

Особо следует остановиться на роли живого вещества в геохимических процессах на Земле.

Оболочка Земли, в которой развивается живое вещество

во всех его проявлениях, называется биосферой. Биосфера принципиально отличается от литосферы, гидросферы и атмосферы тем, что выделяется не по признаку агрегатного состояния слагающего ее вещества, а по признаку протекающего в ней процесса. Поскольку процесс этот протекает сразу в трех названных выше оболочках или их частях, то геологическим субстратом биосферы можно назвать верхнюю часть литосферы, нижнюю часть атмосферы и всю гидросферу.

Для изучения геохимических процессов, происходящих с участием живых организмов, В. И. Вернадский впервые в мире выделил специальный раздел геохимии — биогеохимию, создав в 1918 году первую биогеохимическую лабораторию.

В пределах биосферы сконцентрировано сравнительно небольшое количество живого вещества — около 10^{11} — 10^{12} тонн (по данным некоторых авторов, — существенно меньше). Б. А. Гаврусевич считает, что масса лесной растительности суши составляет примерно 10^{11} тонн, масса травянистых растений в 5—10 раз меньше, а масса животных организмов в 10 000—100 000 раз меньше массы всех растительных организмов.

Элементарный состав живого вещества приводится А. П. Виноградовым в усредненных весовых процентах:

Кислород 70 %	Кальций 0,5 %
Углерод 18 %	Азот 0,5 %
Водород 8 %	Калий 0,2 %
Фосфор 0,7 %	Сера 0,2 %

Перечень других химических элементов, входящих в состав живого вещества, насчитывает еще не один десяток наименований, но количественное содержание этих элементов практически ничтожно. А. П. Виноградов впервые показал, что при резком отличии распространенности химических элементов в живой и неживой природе, распространение их в живом веществе тоже связано со строением атомов и положением в периодической системе.

Количественный химический элементарный состав живого вещества есть периодическая функция атомного номера, которая может быть с известным приближением представлена как закон обратной пропорциональности содержания атомов в живом веществе от их порядкового номера.

Жизнь возникла на Земле сравнительно недавно. Если

условно представить историю нашей планеты как дистанцию бега на десять километров, то воображаемый бегун только на последних метрах начал бы встречать признаки жизни, а первого разумного человека он встретил бы на своем пути в форме судьи на самом финише. Однако и за этот короткий промежуток существования жизни на Земле живая материя выросла от первого простейшего органического соединения до высшей степени организации материи — познающего самого себя человеческого мозга. И хотя общая масса живой материи не превышает 1% от веса земной коры, по мнению В. И. Вернадского, нет в геохимических процессах более могущественной силы, чем это живое вещество.

Некоторые авторы пытаются объяснить все особенности живой материи и ее роль в природе спецификой свойств атомов углерода, вывести особенности углерода только из валентных состояний его атомов и образуемых ими цепей, циклов и т. д. Однако, как справедливо писал Ф. Энгельс в «Диалектике природы», «... ни один химик не решится утверждать, что все свойства какого-нибудь элемента исчерпывающим образом выражаются его положением на кривой Лотара Майера, что этим одним можно будет когда-нибудь объяснить, например, своеобразные свойства углерода, которые делают его главным носителем органической жизни» (К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч., т. 20, стр. 568).

Позднее В. И. Вернадский по этому поводу сказал: «Преобладающее, особое значение атомов углерода свойственно не только живым организмам, это есть свойство биосферы и ее живой и косной материи, до известной степени — всей земной коры».

Каковы же непосредственные пути воздействия живого вещества на природу и геохимические процессы?

Принципиальным отличием живой материи от неживой, косной является неподчинение всего живого закону рассеивания энергии. Солнце посылает на Землю широкий спектр своих лучей. Среди них короткие ультрафиолетовые излучения, длинные инфракрасные (тепловые) и промежуточные лучи видимой части спектра. Согласно второму закону термодинамики (в формулировке Томсона), теплота нагретых тел рассеивается в мировом пространстве и не может существовать процессов, в результате которых она может снова сосредоточиться и начать вновь активно функционировать. Этот закон получил название закона рассеивания энергии.

Но еще Роберт Юлиус Майер, открывший закон сохранения и превращения энергии — первый закон термодинамики, считал, что единственной силой, обеспечивающей существование всех живых организмов и все разнообразие форм их движения является сила, получаемая в виде света от Солнца. За такие мысли Р. Ю. Майер был признан невменяемым и на долгие годы помещен в сумасшедший дом.

Потребовались десятилетия, чтобы идея космической роли растений нашла свое полное выражение в трудах К. А. Тимирязева. Рассматривая термодинамическую функцию хлорофиллового аппарата, он пишет: «... Зерно хлорофилла тот фокус, та точка в мировом пространстве, в которой живая сила солнечного луча, превращаясь в химическое напряжение, слагается, накапливается для того, чтобы впоследствии исподоволь освобождаться в тех разнообразных проявлениях движения, которые нам представляют организмы как растительные, так и животные. Таким образом, зерно хлорофилла — исходная точка всякого органического движения, всего того, что мы разумеем под словом жизнь».

Значит, живое вещество в отличие от неживого не отражает и рассеивает всю приходящую от Солнца энергию, а трансформирует и накапливает некоторую ее часть в виде внутренней энергии органических молекул.

Советский химик и философ Ю. А. Жданов в книге «Углерод и жизнь» пишет: «Будучи акцептором энергии Солнца, органическая молекула выступает как воплощение космического противоречия между непрерывно излучающим центральным светилом и холодной планетой, способной лишь к рассеянию и вырождению этого излучения».

Итак, главной геохимической функцией растительного мира является процесс фотосинтеза. По примерным подсчетам живые организмы ежегодно фиксируют $1,5 \cdot 10^{11}$ тонн углерода, освобождая $4 \cdot 10^{11}$ тонн кислорода. Это значит, что за 300—400 лет растениями потребляется количество углекислоты, равное полному ее содержанию в атмосфере. За 5—6 миллионов лет растения разлагают столько воды, сколько ее содержится во всей гидросфере. Считается, что именно растительному миру мы обязаны существующим сейчас составом атмосферы, наличием в ней свободного кислорода. Растительный мир воздействует не только на атмос-

феру, но и усиливает процессы выветривания горных пород, миграцию химических элементов.

Растения способны избирательно поглощать и накапливать многие элементы из почвы, а затем, отмирая, участвовать в образовании осадочных пород, обогащенных этими элементами. Так водоросли концентрируют йод, некоторые наземные растения — кремний.

Процесс влияния растительного мира и химического состава среды взаимен; наличие тех или иных химических элементов в почве приводит зачастую к появлению в этих местах определенных видов растений. В местах выхода цинковых руд произрастает особый вид фиалок *Viola cincifera* — галмейная фиалка и галмейная ярутка. Есть свои «растения-индикаторы» на уран, например астрагал. Знание таких «содружеств» используется геологами при поисках полезных ископаемых.

Активно воздействуют на геохимические процессы микроорганизмы и животные. Достаточно вспомнить роль моллюсков в круговороте кальция в природе, чтобы понять, как значительны могут быть эти процессы. Избирательная способность некоторых организмов паразитична: например, асцидии содержат в составе тканей своего тела до 0,5% ванадия, тогда как содержание его в морской воде, где обитают асцидии, в миллион раз меньше. Жизнедеятельность некоторых видов бактерий приводит к образованию скоплений серных и марганцевых руд.

В свою очередь, отклонения в химическом составе окружающей среды могут существенно сказываться на живых организмах, в том числе и на человеке. Так, недостаток йода приводит к заболеванию щитовидной железы.

Элементы, входящие в состав живых организмов, перемещаются вместе с ними по поверхности Земли, а при их отмирании либо переходят снова в минеральную форму, либо накапливаются в почве и воде в виде более простых органических соединений. Только недавно стало известно, что масса органических соединений, растворенных в море, может превышать там биологическую массу живого вещества. Геохимическая роль этой формы органического вещества пока еще не до конца ясна, однако несомненно, что и эти продукты участвуют во всеобщем процессе круговорота химических элементов в природе.

Представления о круговороте веществ в полном комплексе природных условий определенных участков Земли, называемых ландшафтами, развил академик В. Б. Полынов, создатель специального раздела науки — геохимии ландшафта. Геохимия ландшафта позволяет познать ландшафт как единое целое, проследить миграцию химических элементов, их круговорот в связи с конкретными условиями биологического и физико-химического порядка. Знание этих закономерностей во многом облегчает целенаправленный поиск полезных ископаемых.

VII. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА. ТЕХНОГЕНЕЗ

«Человек геохимически переделывает мир».
А. Е. Ферсман.

Геохимическая деятельность человека и человеческого общества в целом является предметом особого исследования современной науки. Эти исследования ведутся на грани естественных наук, изучающих природу, и наук общественных, изучающих человеческое общество. В этом плане определенный интерес представляет опубликованный АН СССР сборник «Природа и общество». (Изд-во «Наука», М., 1968).

Ю. П. Трусов в этом сборнике анализирует три этапа взаимодействия человечества с природой, принципиально отличающиеся по геохимической результативности.

Первый этап начался с взаимодействия, принципиально не отличавшегося от взаимодействия других биологических объектов с природой. Это был этап непосредственного присвоения и употребления человеком готовых продуктов природы. Он принес человечеству владение огнем и отбор ценных видов животных и растений.

Второй этап — допромышленный, характеризуется развитием сельского хозяйства и ремесел на основе использования мускульной силы человека и животных, а позднее — ветра и воды. Он охватывает всю древнюю и средневековую историю человечества. Важнейшим признаком этого этапа следует признать тот факт, что запасы и естественное воспроизводство природных ресурсов в целом были бесконечно велики по сравнению с потреблением их обществом.

Третий этап — промышленный, он приносит коренные

изменения во взаимоотношения человечества и природы. Этот век начался с века пара и электричества и вырастает в эпоху атомной энергетики. Именно в этот период начинает в полную силу проявляться общественный характер человеческого труда. В распоряжении человечества появляется мощный инструмент воздействия на природу — промышленность. С этой поры начинается один из важнейших путей преобразования биосферы — техногенез, т. е. геохимическое преобразование биосферы под влиянием промышленной деятельности человечества. «Человечество, взятое в целом, становится мощной геологической силой», — говорит В. И. Вернадский.

Самым существенным следствием такого положения становится тот факт, что природные ресурсы нашей планеты перестали быть бесконечными по сравнению с хозяйственными потребностями общества. Техническая мощь человечества становится сравнимой с мощностью природных стихий нашей планеты (ветра, воды, природного теплового баланса).

Если раньше человечество существовало в рамках наперед заданных естественных условий, то сейчас начинается процесс направленного преобразования природы, технического производства благоприятных для общества природных условий.

Наконец, вершиной геохимической деятельности человечества в некотором смысле можно считать искусственное создание новых химических элементов, не существующих в природе (трансурановые элементы). Человеку становится тесно в рамках периодической системы!

Именно этим принципиально отличается деятельность человечества в едином геохимическом процессе, происходящем в биосфере. Поэтому В. И. Вернадский предложил выделить зону человеческой деятельности в особую зону — ноосферу (от греческого ноос — разум). Человек уже проник в космос, человек стремится познать глубины Земли. Для геохимической деятельности человечества нет принципиальных границ. Это положение В. И. Вернадский называет законом расширения ноосферы.

Если биосфера — принципиально земная область, то, ноосфера есть область космическая, берущая лишь начало на Земле, распространяющая геохимические процессы до масштабов космохимических.

А. Е. Ферсман глубоко исследовал характер геохимиче-

ской деятельности человечества. Он показал, что в процессе инженерной и сельскохозяйственной деятельности человечества участвуют грандиозные массы различных веществ. О размахе этого процесса дают представление цифры добычи полезных ископаемых за год:

углерод	10 ⁹ тонн	олово	} по 10 ⁵ тонн
железо	10 ⁸ тонн	хром	
		никель	
медь	} по 10 ⁶ тонн	серебро	} по 10 ⁴ тонн
свинец		молибден	
цинк		вольфрам	
алюминий		мышьяк	
кальций		сурьма	
фосфор			
калий			
натрий			
азот			
сера			

За тысячелетнюю историю Англии из ее коней извлечено более 15 км³ вещества, а из каменоломен—12 км³ камня. Для сравнения скажем, что это почти вдвое превышает годовой вынос в океан взвешенных и растворенных веществ всеми реками мира.

Интенсивность роста добычи отдельных элементов тоже весьма показательна. Добыча Al, Cu, Mo, W, K, He за столетие выросла в 200—1000 раз. Добыча Fe, C, Mn, Ni выросла в 50—60 раз. Медленно росла добыча Zn, Pb, Na, Cl, N, P, Au, S (в виде FeS₂)— в 18—40 раз. Задержанный рост добычи наблюдается для Ag, Sn, Co, Hg, S (своб).

Природные процессы и техногенез могут идти либо в одном направлении, либо противодействовать друг другу. Так, например, и в природных процессах и в технической деятельности человека рассеянию подвергаются бор, углерод, кислород, фтор, натрий, магний, зато платина концентрируется и в природе и человеком. Литий, титан, железо, кобальт, никель, хром рассеивается в природе, но человеком временно концентрируется с последующим рассеиванием. Для таких элементов, как He, Al, Ag, Au в природе характерно рассеивание, а в техногенезе — отчетливо проявляется тенденция к концентрированию. Водород, рассеиваемый человеком, вновь концентрируется природой. В целом для

техногенеза более характерны рассеивающие процессы.

Рост добычи химических элементов приводит к тому, что человеку приходится извлекать их из более бедных руд, т. е. богатые руды постепенно расходуются. А. Е. Ферсман считает, что когда человечество израсходует богатые месторождения, оно перейдет к комплексному использованию горных пород, т. е. к добыче элементов, содержащихся в породах в кларковых отношениях. При этом должна неизмеримо вырасти роль таких элементов, как кремний и алюминий, отличающихся высокими кларками (29,5% и 8,05%).

Анализ процессов, происходящих в ноосфере, привел В. И. Вернадского к выводу о том, что биогенная миграция химических элементов в биосфере стремится к максимальному своему проявлению. Распространяя эту мысль на эволюцию живой материи, Вернадский считает, что эволюция эта должна идти в направлении создания таких живых форм, которые бы увеличивали биогенную миграцию атомов в биосфере.

Учение о техногенезе является одним из самых молодых разделов геохимии. Промышленная и сельскохозяйственная деятельность людей существенным образом нарушает установившееся на протяжении геологических эпох распределение химических элементов и их соединений. Тем самым к жизни вызываются не только полезные для человечества, но подчас и весьма опасные последствия. Осушение болот приводит к изменению миграции железа и фосфора, потере структуры и плодородия некоторых участков почв. Закачка воды в нефтеносные пласты приводит к попаданию в них бактерий, в результате жизнедеятельности которых резко возрастает содержание серы и сероводорода в нефти и газе. Загрязнение водного и воздушного бассейна отходами различных производств приводит к гибели огромного числа растительных и животных организмов.

К. Маркс писал: «Культура,— если она развивается стихийно, а не направляется сознательно,.. оставляет после себя пустыню...» (К. Маркс и Ф. Энгельс, Соч., т. 32). Эти же слова в полной мере справедливы и по отношению к стихийно развивающейся технике.

Именно поэтому значительные регламенты на геохимическую деятельность человека должен накладывать Закон об охране природы, призванный не допускать действий, приводящих к губительным для флоры, фауны и самого чело-

века последствиям. Одна из задач геохимической науки — предвидение и предупреждение таких нежелательных геохимических процессов.

Бережное отношение к природе, научно обоснованные методы использования ее богатств, присущие социалистическому производству, не противоречат общему ходу естественных геохимических процессов, а опираются на них, регулируют их, делая их наиболее целесообразными и рациональными. В. И. Вернадский писал: «... важен для нас факт, что идеалы нашей демократии идут в унисон со стихийным геологическим процессом, с законами природы, отвечают ноосфере. Можно поэтому смотреть на наше будущее уверенно. Оно в наших руках. Мы его не выпустим. («Несколько слов о ноосфере», «Усп. современной биологии», 18, 2, 1944).

Литература к теме:

1. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1, Изд. АН СССР, 1954.
2. Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии. Изд. АН СССР, 1935.
3. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. т. I—IV, Госхимиздат, 1933—1939.
4. Сауков А. А. Геохимия. Госгеоллиздат. М., 1951.
5. Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. Изд. «Недра», М., 1968.
6. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Географиздат, М., 1967.
7. Винорадов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд. АН СССР, М., 1959.
8. Лукашевич К. И. Геохимические процессы миграции и концентрации элементов в биосфере. Изд. АН СССР, Минск, 1957.
9. «Природа и общество», сб., изд. АН СССР, М., 1968.
10. «Ленин и современное естествознание», сб., Изд. «Мысль» М., 1969.
11. Кузнецов П. Г. Противоречия между первым и вторым законами термодинамики. Изв. АН ЭССР, т. 8, Серия технических и физико-математических наук, 3, 1959.
12. Статьи «Геохимия» в БСЭ и Краткой химической энциклопедии.
13. Статья «Жизнь» в философской энциклопедии, т. 2, Изд. «Сов. энц.» М., 1961.
14. Грабецкий А. А. Основные вопросы геохимии. Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, «Методика обучения химии в средней и высшей школе», М. 1964.

Научно-популярная литература:

1. Ферсман А. Е. Занимательная геохимия. Изд. АН СССР, М., 1959.
2. Гумилевский Л. И. Вернадский, ЖЗЛ, Изд. «Мол. гв.», М., 1961.
3. Перельман А. И. Александр Евгеньевич Ферсман. Изд. «Наука», 1968.
4. Детская энциклопедия. Том VII, Изд. «Просвещение», М., 1968.