

В. В. ЩЕРБИНА

**КОНЦЕНТРАЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЗЕМНОЙ КОРЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ
И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ**

(Представлено академиком Д. С. Беллянкиным 24 V 1949)

Окислительно-восстановительные реакции земной коры изучены еще сравнительно мало, несмотря на их огромное участие в минералообразовательных процессах. Изучение этих реакций позволяет объяснить ряд закономерностей минеральных парагенезисов и сделать практически важные выводы об условиях образования месторождений полезных ископаемых.

Окисление или восстановление приводит к изменению величины заряда иона; образовавшийся новый ион обладает химическими свойствами, отличными от свойств иона, из которого он произошел, что в первую очередь сказывается на растворимости. При этом возможно или повышение растворимости, что ведет к рассеянию, или уменьшение (часто резкое) растворимости, что приводит к выпадению данного элемента в осадок в виде его трудно растворимых соединений. Если в таком процессе участвуют большие массы вещества, это приводит к образованию месторождений полезного ископаемого.

В окислительно-восстановительных реакциях земной коры принимают участие следующие 34 элемента: H, C, N, O, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, (Ru), Pd, Ag, Sn, Sb, Te, J, Ce, W, Re, (Os), Pt, Au, Hg, Pb, Bi, U.

Встречающиеся в природе соединения разной степени окисленности бывают представлены:

а) Ионами низкой валентности, устойчивыми преимущественно при высоких температурах и встречающимися в минералах изверженных горных пород (в скобках даются валентности): Ti, V (3), Mo (4), Se, Te (2), As (3⁻).

б) Ионами, входящими в состав минералов как глубинных, так и поверхностных образований. Это наиболее распространенные в природе ионы, а именно: Fe (2; 3), Ti (4), Cu (3), Mn (2), Ni (2), Co (2), Cu (0; 1; 2), Pb (2), U (4; 6), S (2⁻; 0; 6) и др.

в) Ионами высокой валентности, неустойчивыми в высокотемпературной магматической обстановке, но устойчивыми в условиях земной поверхности и преимущественно в обстановке нейтральных или щелочных растворов: V (5), Mn (4), Mo (6), Cr (6), Co и Ni (3), Se и Te (4; 6), Pb (4) и др.

Такое распределение ионов по степени их окисленности соответственно охватывает четыре большие группы природных минеральных образований, в которых протекают все окислительно-восстановительные реакции земной коры, а именно:

- 1) глубинные горные породы,
- 2) поверхностные неорганические ассоциации литофильных элементов,
- 3) сульфидно-арсенидные руды,
- 4) органические почвообразовательные продукты и природные каустобиолиты.

Наиболее распространенным среди химических элементов земной коры, встречающихся в разных степенях окисления, является железо. Поэтому естественным «нулевым уровнем» окисленной и восстановленной обстановки является среда, где количества ионов закисного и окисного железа равны между собою. Обстановку принято считать окислительной, если присутствуют ионы пятивалентного ванадия, шестивалентного хрома или двуокись марганца в слабо кислой среде, окисляющие закисное железо до окисного, и восстановительной, если присутствуют ионы трехвалентного железа и наряду с соединениями двухвалентного железа присутствуют соединения четырех- или трехвалентного ванадия, пяти- или четырехвалентного молибдена, трехвалентного хрома, четырехвалентного урана и т. д.

Последовательность окисления или восстановления отдельных ионов определяется рядом величин окислительно-восстановительных потенциалов. При этом всякий, выше стоящий в этом ряду элемент способен из низшей формы окислиться в высшую только после того, как нижестоящие ионы будут находиться в высшей степени своего окисления.

Такая закономерность, построенная на величинах окислительно-восстановительных потенциалов, прекрасно объясняет парагенетические взаимоотношения природных минералов. Так, пиролюзит или ванадинит не могут быть в парагенезисе с мелантеритом и, наоборот, с ярозитом могут ассоциироваться соли не только пятивалентного, но и четырехвалентного ванадия. Однако закономерности, выводимые из стандартных таблиц окислительно-восстановительных потенциалов, полученные для слабо кислых или нейтральных растворов, не применимы к щелочной среде, где для ряда ионов величины потенциалов значительно и различно для разных ионов снижаются.

Такое снижение обуславливает их более легкую окисляемость в щелочной среде (как кислородом, так и многими другими окислителями), но в то же время меняет и последовательность окисляемости. Так, если в кислой среде последовательность окисляемости для ряда элементов выражается рядом: одновалентная медь — четырехвалентный уран — двухвалентное железо — пятивалентный молибден — четырехвалентный ванадий — двухвалентный марганец, то для щелочной среды этот ряд будет выглядеть так: легче всего будет окисляться четырехвалентный ванадий, затем пятивалентный молибден, затем закисное железо, четырехвалентный уран, двухвалентный марганец и, наконец, одновалентная медь.

Этот второй ряд наглядно показывает, как резко меняются взаимоотношения в зависимости от щелочности или кислотности среды, что необходимо иметь в виду при изучении парагенетических ассоциаций разной степени окисленности или условий концентрации и рассеяния под влиянием окисления или восстановления.

Наконец, надо помнить и тот термодинамический закон, что с повышением концентрации повышается окислительная способность и, наоборот, тем сильнее действие восстановителя, чем ниже его концентрация.

Таким образом, специфика окислительно-восстановительных реакций земной коры определяется:

- а) количественным соотношением химических элементов земной коры, встречающихся в разных степенях окисления,
- б) одновременным совместным присутствием многих из них, что обуславливает сопряженные окислительно-восстановительные реакции,

в) преобладанием щелочной среды, в которой протекают природные процессы,

г) внешними геологическими факторами.

Антагонистические соотношения между окислением и восстановлением соответствуют таковым в процессах концентрации и рассеяния. Форма переноса элемента обычно отлична от формы его осаждения, потому что из растворимого соединения он должен перейти в нерастворимое. Этот переход в огромном большинстве случаев бывает связан с процессами окисления или восстановления. Поэтому, естественно, элементы, концентрирующиеся при окислении, обычно при восстановлении рассеиваются и, наоборот, некоторые элементы, легко растворимые в виде соединений высшей окисленности, выпадают в осадок при восстановлении.

В результате процессов окисления концентрируются соли тяжелых металлов, образующихся при окислении кислот ванадиевой, молибденовой, хромовой, мышьяковой, селенистой, теллуристой, отчасти серной и фосфорной, в виде встречающихся в поверхностной зоне ванадинита, фольбортита, вульфенита, повелита, крокоита, скородита, халькоменита, эммонсита и др., где процессы окисления достигли своего полного развития.

При окислении легко летучих элементов происходит их концентрация. Водород образует воду, способную, кроме того, входить в состав многих минералов; азот, окисляясь, концентрируется в форме нитратов (месторождения селитры); летучие соединения серы, окисляясь, концентрируются в форме сульфатов (гипс, барит).

У громадного большинства элементов гидролизуемость вышеокисленных соединений больше, чем гидролизуемость низкоокисленных — таковы Fe, Mn, Co, Ni, Ti, Pb, (Ce). Поэтому при окислении в поверхностных условиях они, гидролизуясь, выпадают в осадок и концентрируются.

Наоборот, у таких элементов, как медь, уран, молибден, отчасти ванадий и хром, рений, соединения высших степеней окисления гидролизуются труднее, чем низших, поэтому эти элементы концентрируются в результате восстановительных реакций, и в природе их месторождения образуются в восстановительной среде (угленосные или нефтепроизводящие свиты, бассейны с сероводородным заражением и т. д.). Каломель, $HgCl$, также труднее растворима, чем $HgCl_2$. Сюда же должен быть отнесен ряд элементов, которые способны восстанавливаться до металла, в форме которого, выпадая в осадок, они концентрируются. Таковы Au, Ag, Cu, Bi, отчасти As и платиновые металлы, которые в форме растворимых соединений (в окисленной зоне сульфидных месторождений) присутствуют редко и в ничтожных количествах. Наконец, к числу этих же элементов должен быть отнесен и углерод, весьма легко подвижный в форме своей двуокиси и в результате фотохимических реакций и последующей метаморфизации органического вещества концентрирующийся в форме угля или, в результате минералообразовательных процессов, в форме графита. Резким исключением является ртуть, которая в форме металлической ртути обладает значительно большей подвижностью и способностью к рассеянию, чем киноварь.

Наконец, в восстановленной форме, т. е. в соединении с металлами, концентрируются такие элементы, как сера, селен, теллур, образуя многочисленные сульфиды, селениды и теллуриды.

Из рассмотренных многочисленных примеров видно, что многие элементы образуют месторождения полезных ископаемых только в результате процессов окисления; таковы марганцовые руды, большинство месторождений железных руд (бурые железняки, гематиты, отчасти также и магнетитовые месторождения).

С другой стороны, процессы восстановления приводят к образованию месторождений самородных металлов и их сульфидов, к образованию медистых песчаников, к накоплению ванадия и урана в толщах, содержащих органические остатки (песчаники Юта и Колорадо в США), к накоплению молибдена и рения в некоторых битуминозных песчаниках.

Поступило
24 V 1949