

# Геохимия природных процессов

Метеорит  
ы

# Классификация геохимических процессов

- Главными критериями классификации являются значения интенсивных параметров: температуры  $T$  и давления  $P$ .
- Выделяются две крупные группы процессов: **эндогенные** (область высоких температур и давлений) и **экзогенные, гипергенные** (приповерхностная область низких, в том числе отрицательных, температур и атмосферного давления).

- **Эндогенные процессы** делятся на:
- **магматические**, протекающие в высокотемпературном расплаве и на его контакте с твердыми горными породами;
- **метаморфические**, происходящие в твердых породах под воздействием высоких температур и давлений;
- **гидротермальные** в широком смысле, к которым следует отнести все высокотемпературные процессы, в которых участвует вода (водный раствор) как самостоятельная фаза, в том числе и в надкритической области.

# Задачи, решаемые при изучении магматических пород с помощью главных и редких элементов

- Классификация магматических пород.
- Изучение закономерностей эволюции магматических серий, комплексов (реконструкция обстановок процессов плавления и эволюции магматических систем).
- Определение геодинамических обстановок формирования магматических комплексов.

- **Магма** – смесь расплава, кристаллов и флюидной фазы, способная к перемещению.
- **Магма** (греч. — месиво, густая мазь) представляет собой природный, чаще всего силикатный, огненно-жидкий расплав, возникающий в земной коре или в верхней мантии, на больших глубинах, и при остывании формирующий магматические горные породы.
- При застывании магмы образуются **магматические породы**.
- Излившаяся магма - это **лава**.

## Физико-химическая природа силикатного расплава

Магма – природная гетерогентная система, как правило, представляющая силикатный расплав. Главными компонентами которого являются: Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, O<sub>2</sub>, H, Cl, F, S и др.

По представлению Ф.Ю. Левинсона-Лессинга: **магму мы рассматриваем как раствор, очень своеобразный с очень высокой плотностью и высокой степенью полимеризации – это ионно-электронно-молекулярная микрогетерогенная жидкость.**

В расплаве-растворе присутствуют **сиботаксические группы или кластеры –** зародыши будущих минералов.

## Физико-химическая природа силикатного расплава

По Н.В. Белову (1954) первыми структурными единицами будущих минералов являются **высокоэнергетичные катионы Mg и Ca в октаэдрических группах  $[\text{MgO}_6]^{-10}$  и  $[\text{CaO}_6]^{-10}$**  (при  $t = 2500$  °C).

Позднее в кислых магмах появляются **тетраэдрические группы  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  и  $[\text{AlO}_4]^{-5}$** . Они подключаются к  $[\text{MeO}_i]$ , так как рёбра октаэдров имеют сходную длину с рёбрами тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

**Возникает ближний порядок**, который при кристаллизации переходит в дальний  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ .

При понижении температуры происходит последовательная **полимеризация  $[\text{SiO}_4]$  в группировки  $[\text{Si}_2\text{O}_7] \Rightarrow n(\text{SiO}_3) - \text{цепочки} \Rightarrow \text{ленты} \Rightarrow \text{листы}$** .

Возникает бесконечная вязь  $n\text{SiO}_2$  – электронейтральная.

Если в расплаве есть  $[\text{AlO}_4]$ , то возникает заряженный каркас  $\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}^{2-}$ , который в сочетании с  $(\text{CaO}_6)$  даёт первый алюмосиликат – анортит  $\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}$ .

Процесс кристаллизации магмы сводится к замене существующего в ней **«ближнего порядка» на «дальний порядок»** (Белов Н.В.).

В магме содержатся практически все элементы, среди которых:

Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti, Na, а также различные летучие компоненты (окислы углерода, сероводород, H, F, Cl и др.) и парообразная вода.

Летучие компоненты при кристаллизации магмы на глубине частично входят в состав различных минералов (амфиболов, слюд и прочих).

В редких случаях отмечаются магматические расплавы несиликатного состава, например щёлочно-карбонатного (вулканы Восточной Африки) или сульфидного. По мере продвижения магмы вверх, количество летучих

- Магмы по химическому составу делятся на силикатные, карбонатные, фосфатные, сульфидные и т.д. Наиболее распространены в земных условиях силикатные магмы.
- **Базальтовая** магма имеет большее распространение. В ней содержится около 50 % кремнезема, в значительном количестве присутствуют Al, Fe, Ca, Mg, в меньшем Na, K, Ti, P. По химическому составу базальтовые магмы подразделяются на **толеитовую** (перенасыщенна кремнеземом) и **щелочно-базальтовую** (оливин-базальтовую) магму, (недонасыщенную кремнеземом, но обогащенную щелочами).
- **Гранитная** (риолитовая, кислая) магма содержит 60-65 % кремнезема, она имеет меньшую плотность, более вязкая, менее подвижная, в большей степени, чем базальтовая магма насыщена газами.

Различают минеральный и химические составы магматических пород.

**Минеральный** определяется при изучении образцов или шлифов горных пород. Он характеризуется содержаниями породообразующих и акцессорных минералов, которые определяются под микроскопом и выражаются в объёмных или весовых процентах.

**Модальный** минеральный состав, который рассчитывают по реально наблюдаемым количественным соотношением минералов в породе

**Нормативный** минеральный состав рассчитывается по валовому химическому составу породы путём пересчёта содержаний оксидов на содержания химических соединений, отвечающих формулам минералов.

**Химический** состав магматических пород представляется в виде содержаний главных оксидов элементов в массовых (весовых) процентах.

Наряду с породообразующими элементами в породах важны летучие компоненты:

Вода, CO<sub>2</sub>, F (могут достигать первых процентов)

Молярные количества  
Атомные количества  
Мольные доли...

Корректнее работать в молярных  
количествах

Почувствуйте разницу!

Соотношение несколько меняется:

SiO<sub>2</sub> - 50 масс%  $50/60.08=0.832$

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15 масс%  $15/101.96=0.147$

Соотношение абсолютно изменяется:

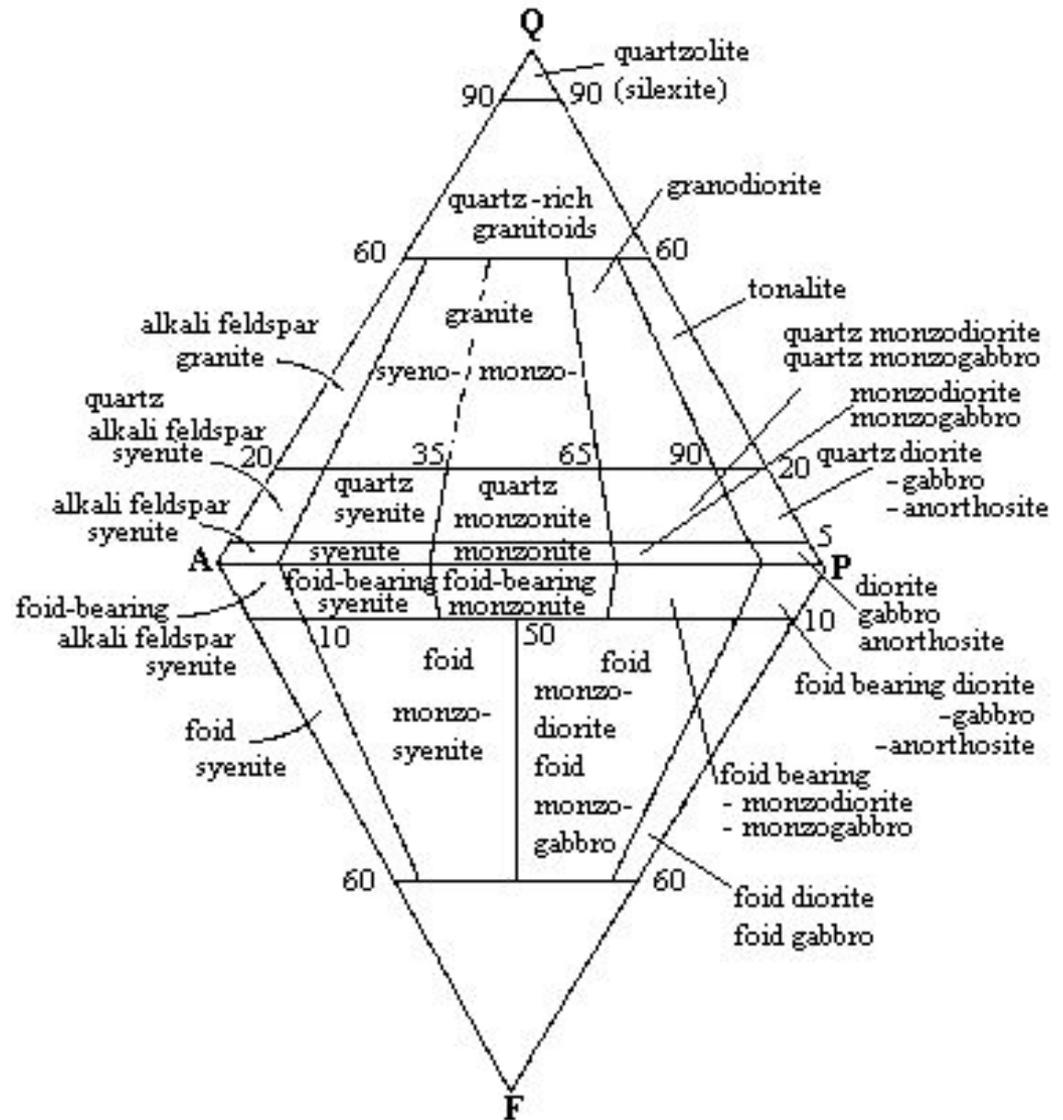
FeO - 10 масс%  $10/71.85=0.139$

MgO - 8 масс%  $8/40.3=0.199$

# Петрохимическая классификация горных пород

Штрекайзен, 1979

Fig. B.4. Classification and nomenclature of plutonic rocks according to their modal mineral contents using the QAPF diagram (based on [Streckeisen, 1976, Fig. 1a](#)). The corners of the double triangle are Q = quartz, A = alkali feldspar, P = plagioclase and F = feldspathoid. However, for more definitions refer to section B.2. This diagram must not be used for rocks in which mafic mineral content, M, is greater than 90%.



Существует много классификаций магматических пород.  
В основе наиболее распространённых – кремнекислотность и щёлочность магматических пород.

По **кремнекислотности** вулканиты делятся на базальты, андезиты, дациты, риодациты и риолиты.

По **щелочности** классифицируются серии пород: низкощелочные, известково-щелочные, субщелочные, щелочные и ультращелочные.

По соотношению **кремнекислотности и щёлочности** выделяют породы недосыщенные (содержащие фельдшпатоиды), насыщенные (содержащие Полевые шпаты) и пересыщенные кремнезёмом, в которых последний появляется в виде кварца.

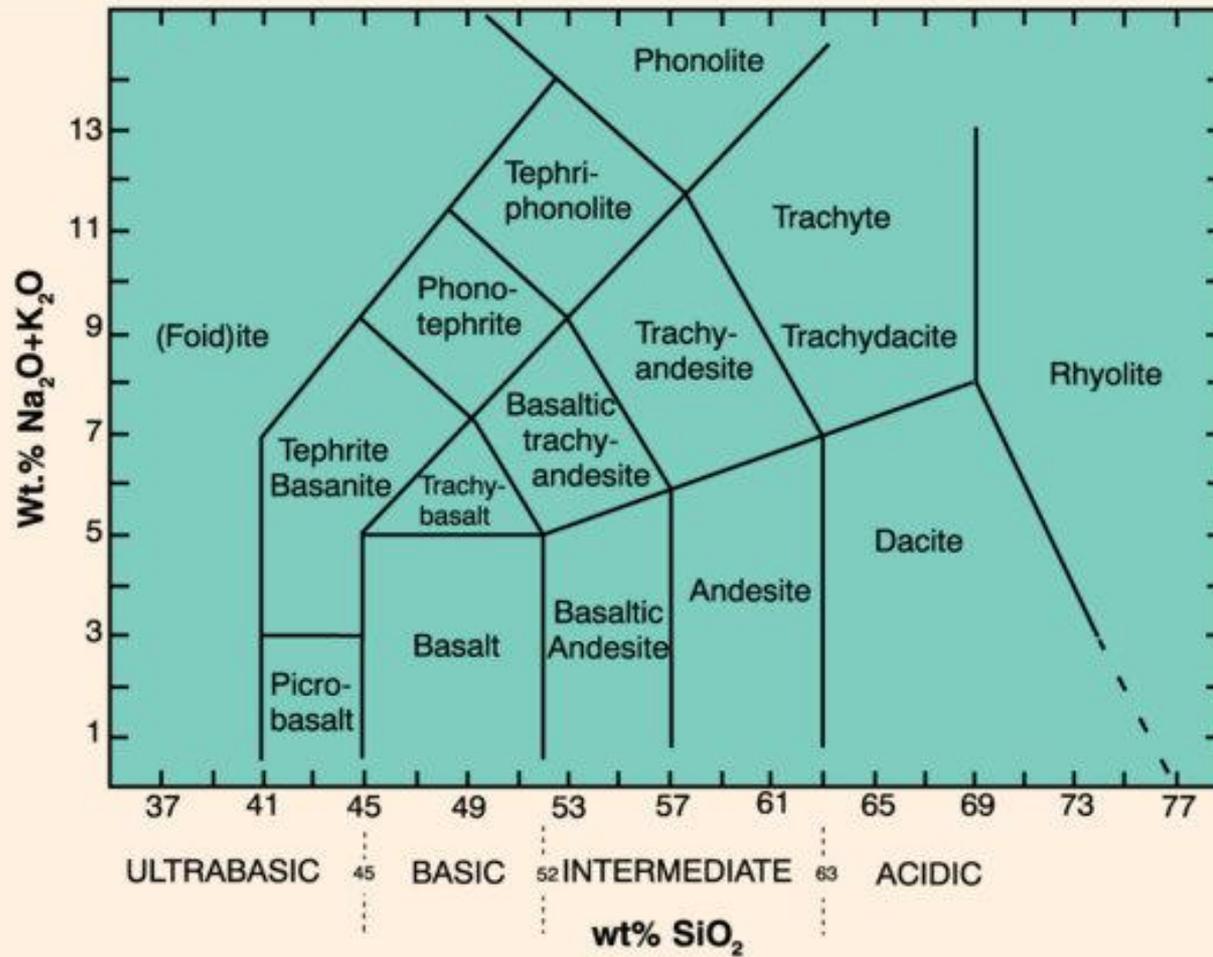
- С учетом минерального состава выделены серии магматических горных пород:
- **в зависимости от соотношения  $(K_2O+Na_2O)$  и  $SiO_2$  –**
- щелочная,
- субщелочная,
- нормальная;
- **от соотношения  $(FeO/MgO)$  и  $SiO_2$  –**
- толеитовая,
- известково-щелочная;
- **от соотношения  $(K_2O/Na_2O)$  и  $SiO_2$  –**
- натриевая, калиево-натриевая и калиевая.

Под магматической провинцией выделяют конкретный географический район или область, в пределах которой активная магматическая деятельность проявлялась на протяжении определённого отрезка геологического времени

Под серией магматических пород понимают ассоциацию плутонических или вулканических пород, взаимосвязанных между собой временем образования и процессами происхождения, например, процессами дифференциации и т.д.

В пределах одной провинции могут быть проявлены более чем одна серия магматических пород. Гавайские острова – выделяют толеитовую и щелочно-базальтовую серии.

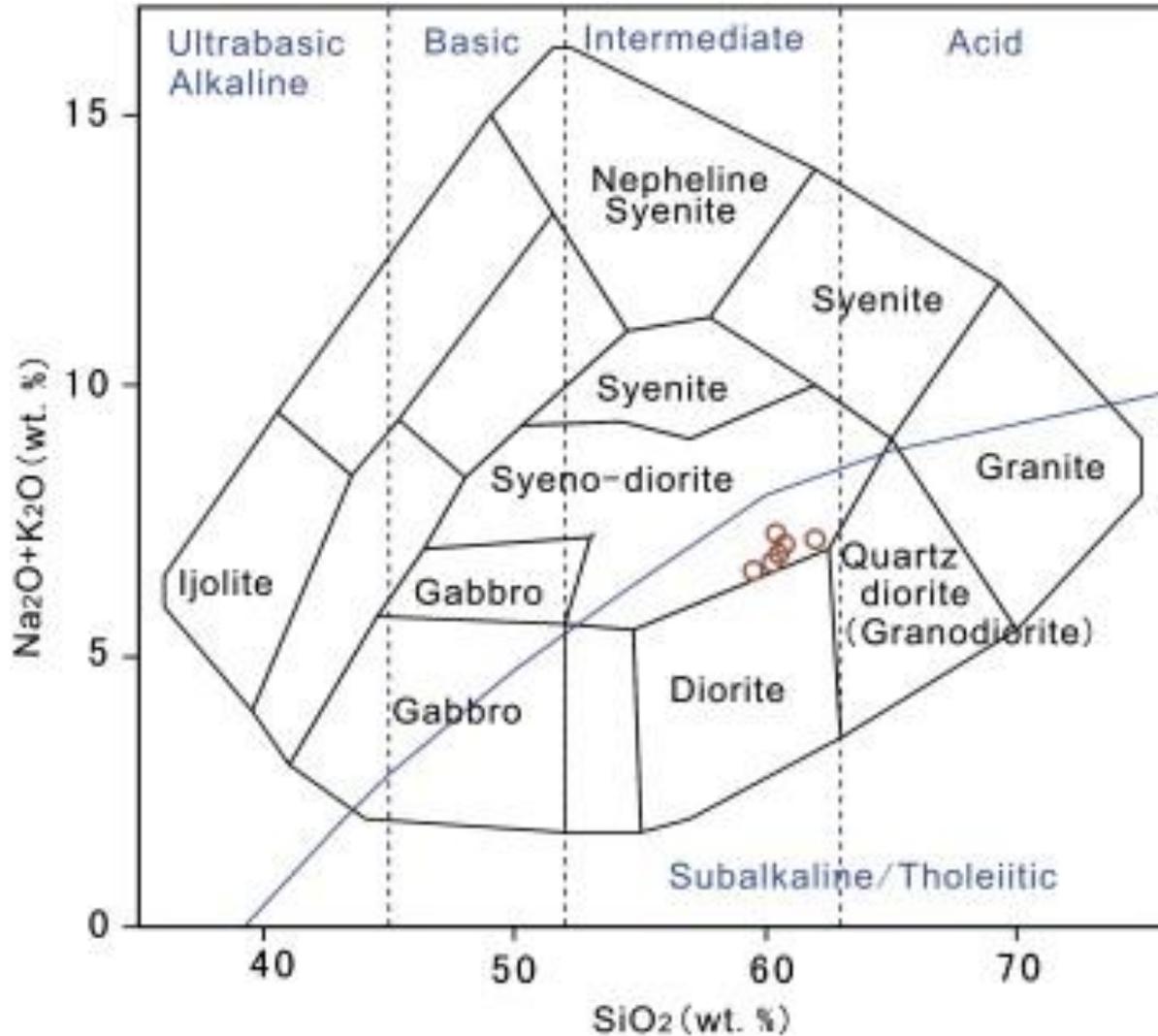
Фации магматических пород .





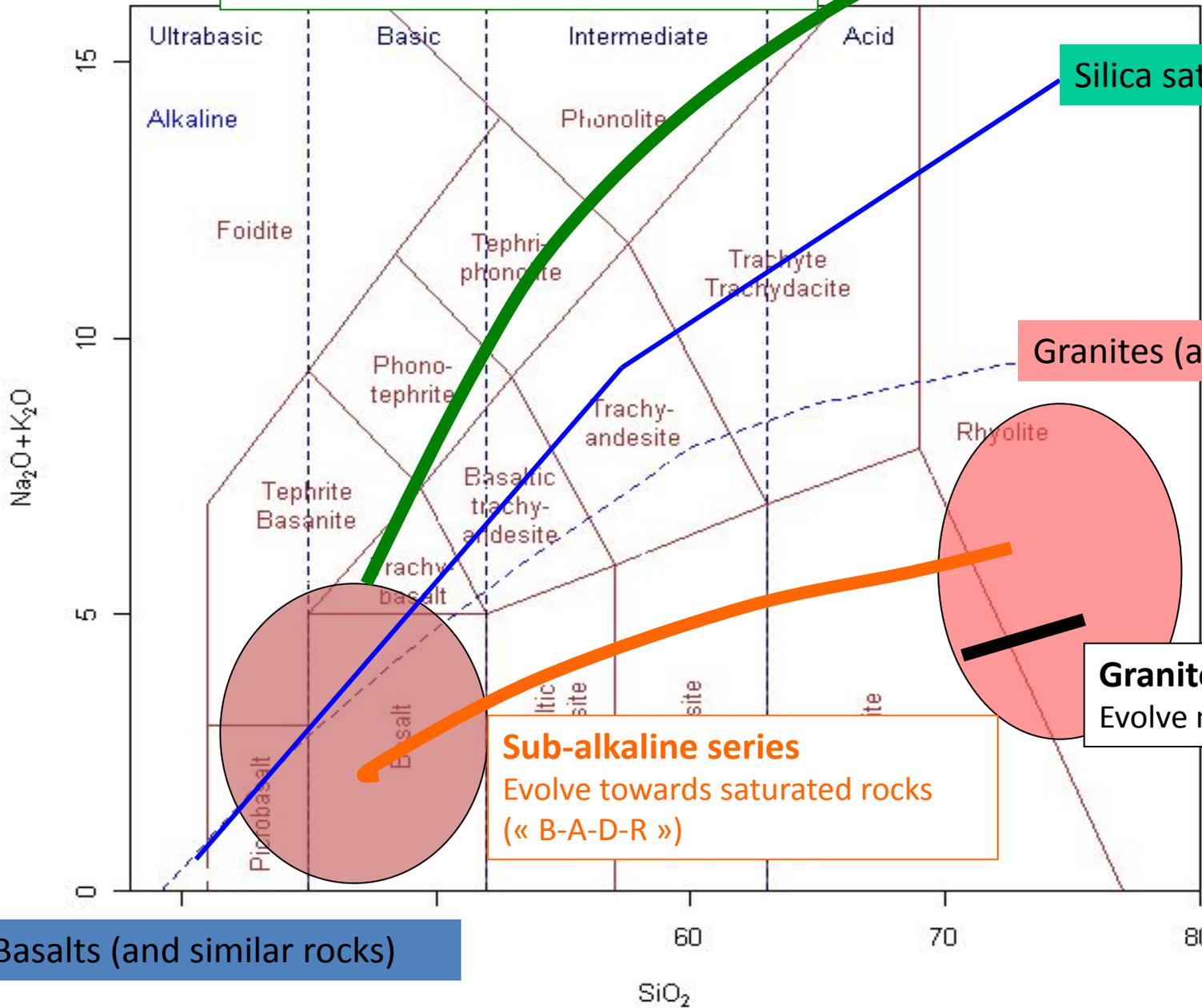
# Петрохимическая классификация интрузивных пород

Wilson, 1989



# Alkaline series

Evolve towards undersaturated rocks



Silica saturation

Granites (and similar)

Granites  
Evolve nowhere!

Sub-alkaline series  
Evolve towards saturated rocks  
(« B-A-D-R »)

Basalts (and similar rocks)

Для подразделения по щёлочности используют дивариантные и тройные Диаграммы, типа AFM (А – сумма щелочей, F-суммарное железо  $0,9\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ , М – содержание  $\text{MgO}$ )



Рис. 2.3. Диаграмма  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{SiO}_2$  для магматических пород. Линиями на диаграмме оконтурена область распространения субщелочных пород

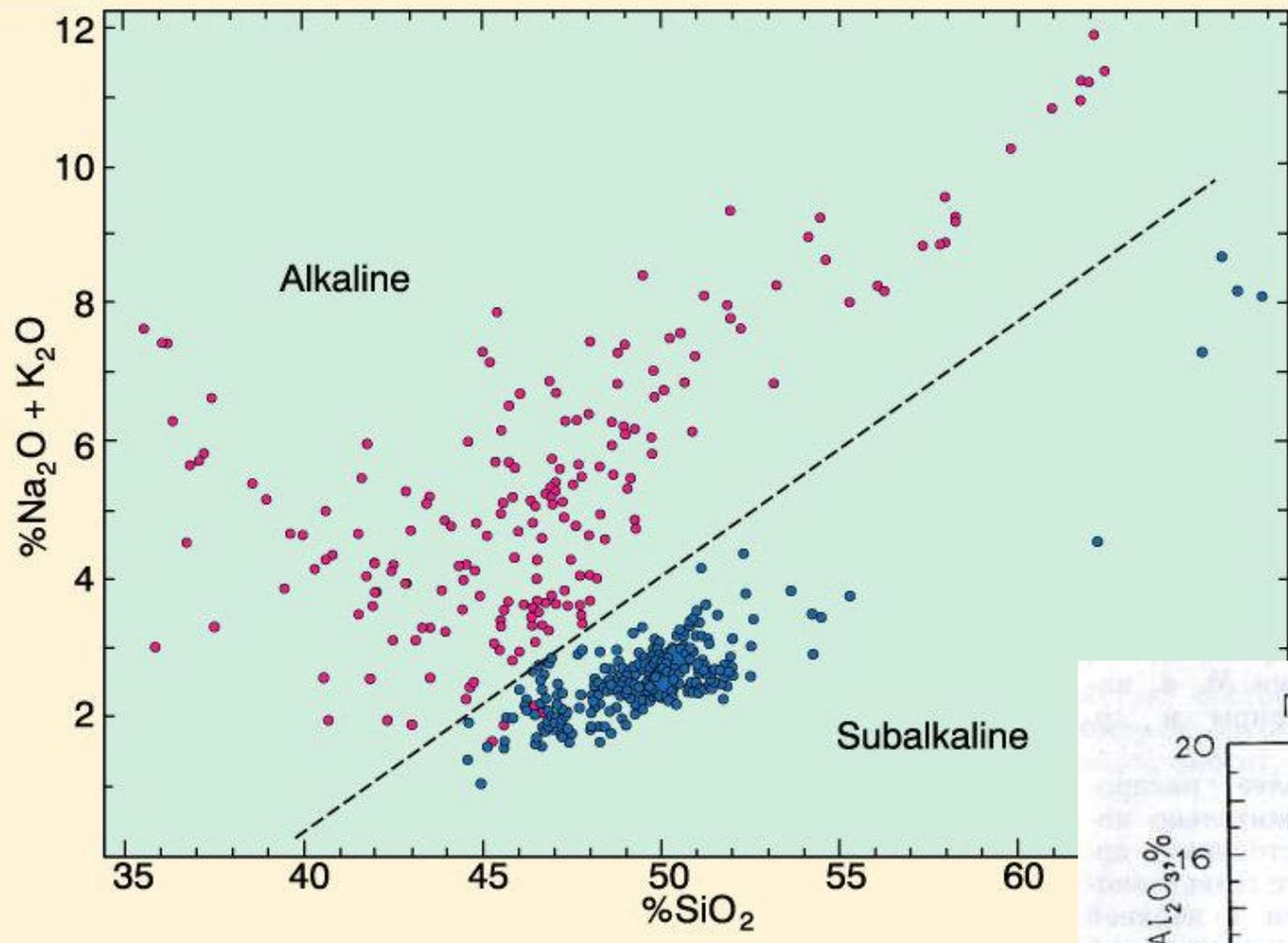
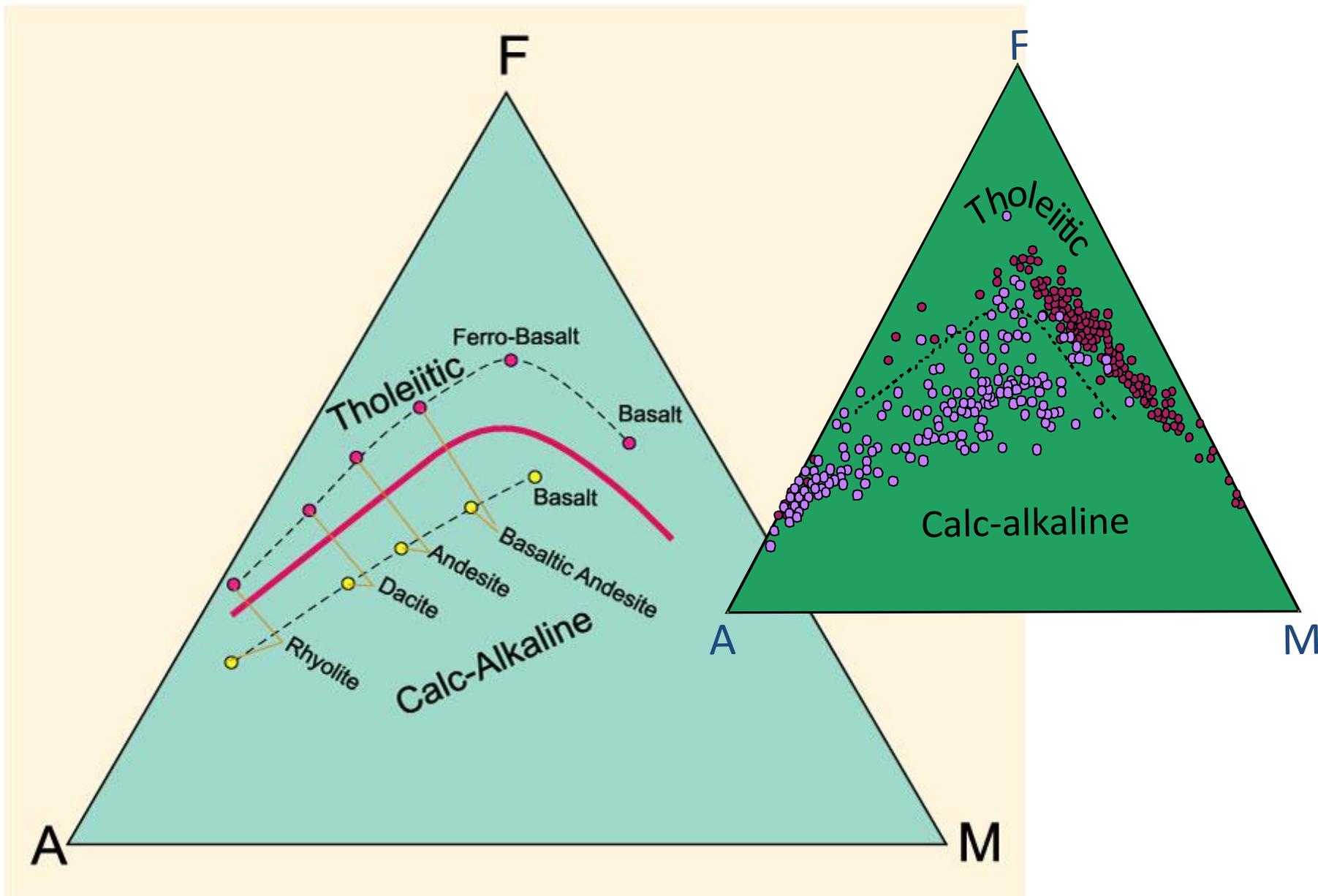


Рис. 289. Химический состав магм: толейтовой, щелочных и глиноземистых базальтов (по Х. КУНО)



Толейтовая и известково-щелочная серии

- **Систематика А. Н. Заварицкого** предусматривает разделение составов горных пород на три химических класса (ряда):
- **1 - нормальный** (содержание  $Al_2O_3$  больше общего содержания оксидов Na и K, но меньше общего содержания оксидов Ca, Na и K);
- **2 - плюмазитовый** (пересыщ. глиноземом, т. е. содержание  $Al_2O_3$  преобладает над общим содержанием оксидов Ca, Na и K);
- **3 - агпаитовый** (содержание оксидов Na и K преобладает над содержанием  $Al_2O_3$ ).

## Кремнекислые магматические горные породы

По содержанию щелочей: выделены три петрохимических ряда кислых пород:

Нормальный

Субщелочной

Щелочной

С точки зрения происхождения гранитоидов распространена классификация австралийских геологов Б. Чаппела и А. Уайта (1974):

орогенные S, I, M-типы, потом М. Лойзелл и Д. Уонес выделили анорогенные А- (граниты-рапакиви). Далее Н-тип гибридные граниты и С-тип чакрокитовые (мало используются).

Часто диаграммы типа  $Zr+Nb+Ce+Y$  и  $FeO/MgO$  или  $(K_2O+Na_2O)/CaO$ , которые эффективны для идентификации гранитов А типа среди других по составу гранитоидов.

Геохимическая типизация гранитоидов Л.В. Таусона.

Выделено 9 геохимических типов гранитоидов

Гранитоиды толеитового ряда

Гранитоиды андезитового ряда

Гранитоиды латитового ряда

Агпаитовые редкометальные граниты

Палингенные гранитоиды известково-щелочного ряда

Плюмазитовые редкометальные граниты

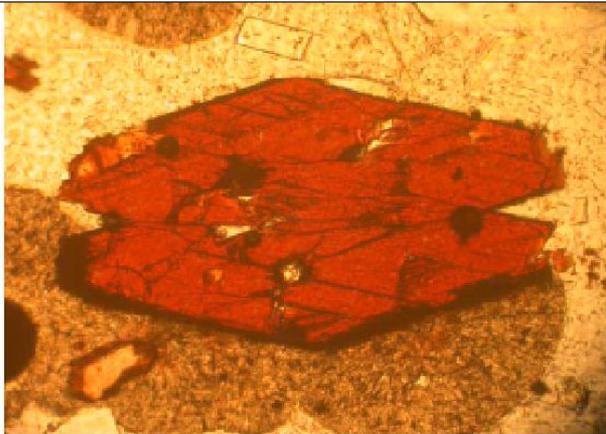
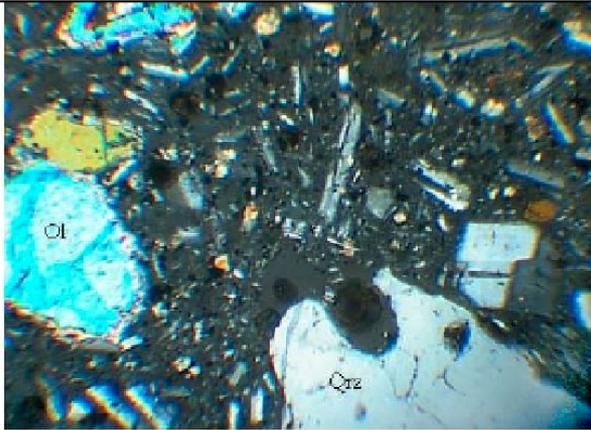
Палингенные гранитоиды щелочного ряда

Редкометальные гранитоиды щелочного ряда

Ультраметаморфические гранитоиды

Геохимия всех выделенных типов отражает генетические особенности гранитоидов и могут являться надёжными индикаторами при построении их петрогенетических моделей.

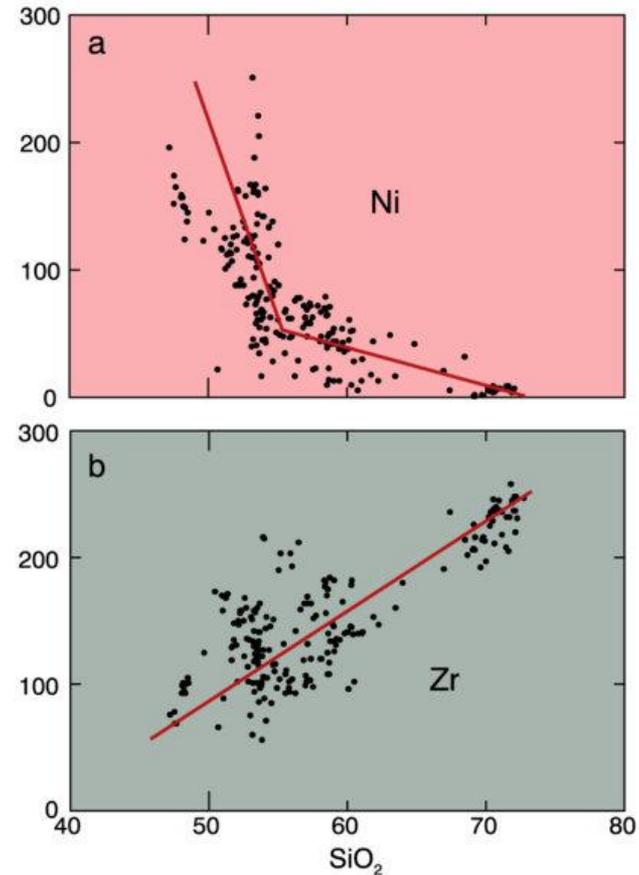
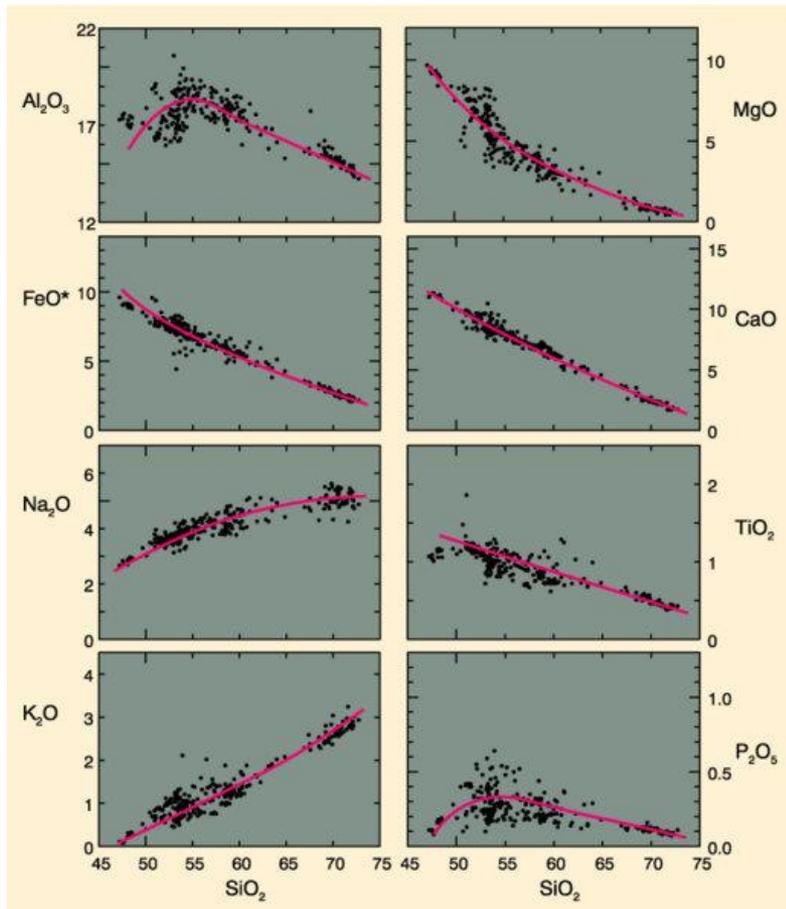
## Проблемы классификации: смешение магм.



- Признаки смешения основной и кислой магмы в продуктах извержения вулкана Кизимен, Камчатка. А) Вкрапленники кварца и оливина. Б) Сложнозональные вкрапленники плагиоклаза; В, Г) Вкрапленники роговой обманки на границе контрастных по составу расплавов.
- Плечов, 2008.

Проблемы классификации: несоответствие состава породы и расплава

Вариации изменения содержания главных и редких элементов (ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА). Вариационные дивариантные диаграммы А.Харкера. Быстро и наглядно представлен большой объём аналитической информации. Петрогенные и примеси. Понятие тренды.



Что отражают

Процессы смешения двух магм

Добавление или отсадка твёрдой фазы

Процессы контаминации

Добавление расплава выделившегося после частичного плавления породы

Процессы кристаллизационного фракционирования

Ассимиляция и фракционная кристаллизация

Всё это видно часто трудно обнаружит для главных элементов, но хорошо

расшифровывается на примесных элементах и изотопных отношениях.

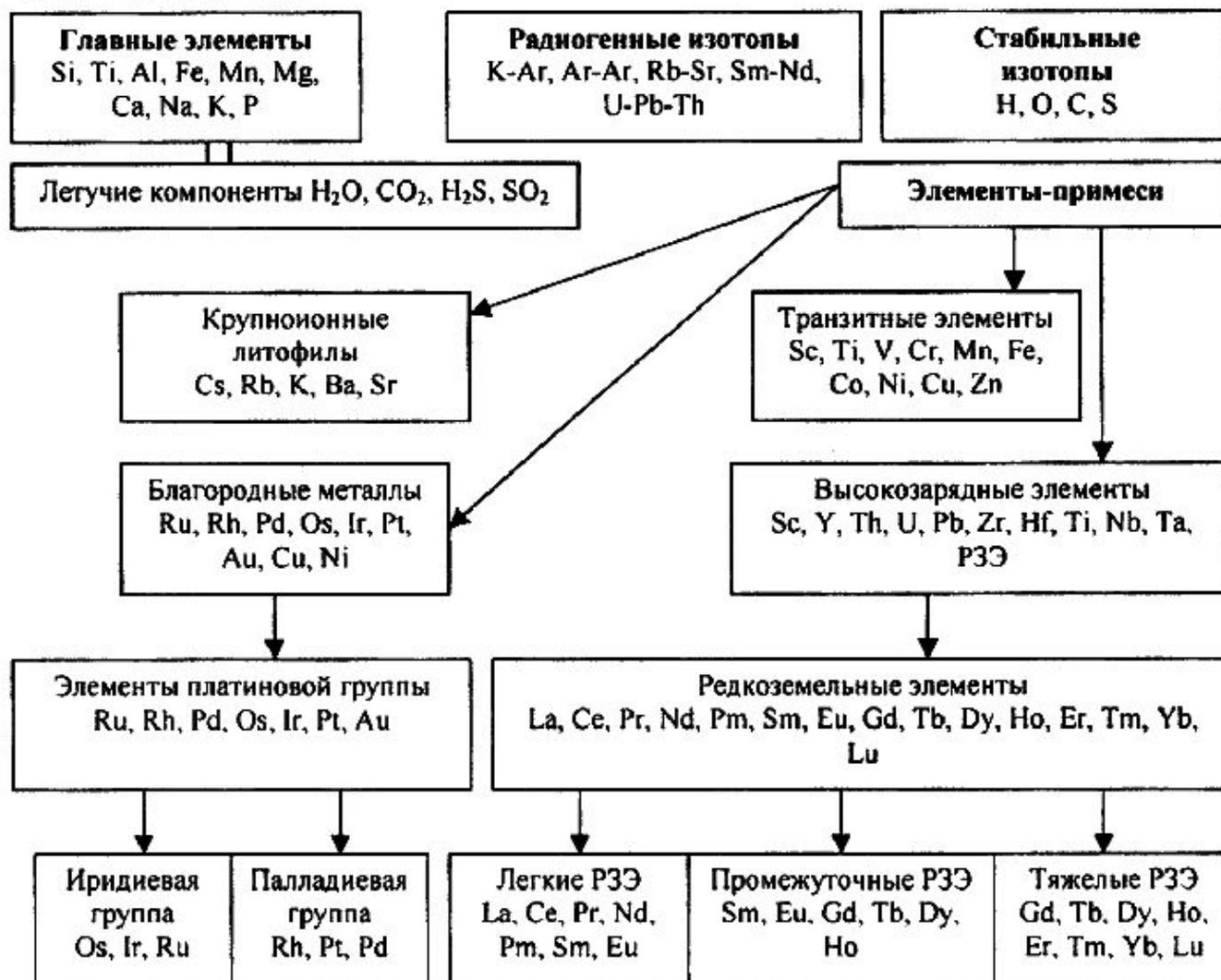


Рис. 1.1. Группы элементов, используемые при геохимических исследованиях



Рис. 1.2. Диаграмма ионный радиус — ионный заряд для элементов-примесей: ионный потенциал (отношение заряда к радиусу), равный 2, разделяет поля крупноионных литофилов и высокозарядных элементов

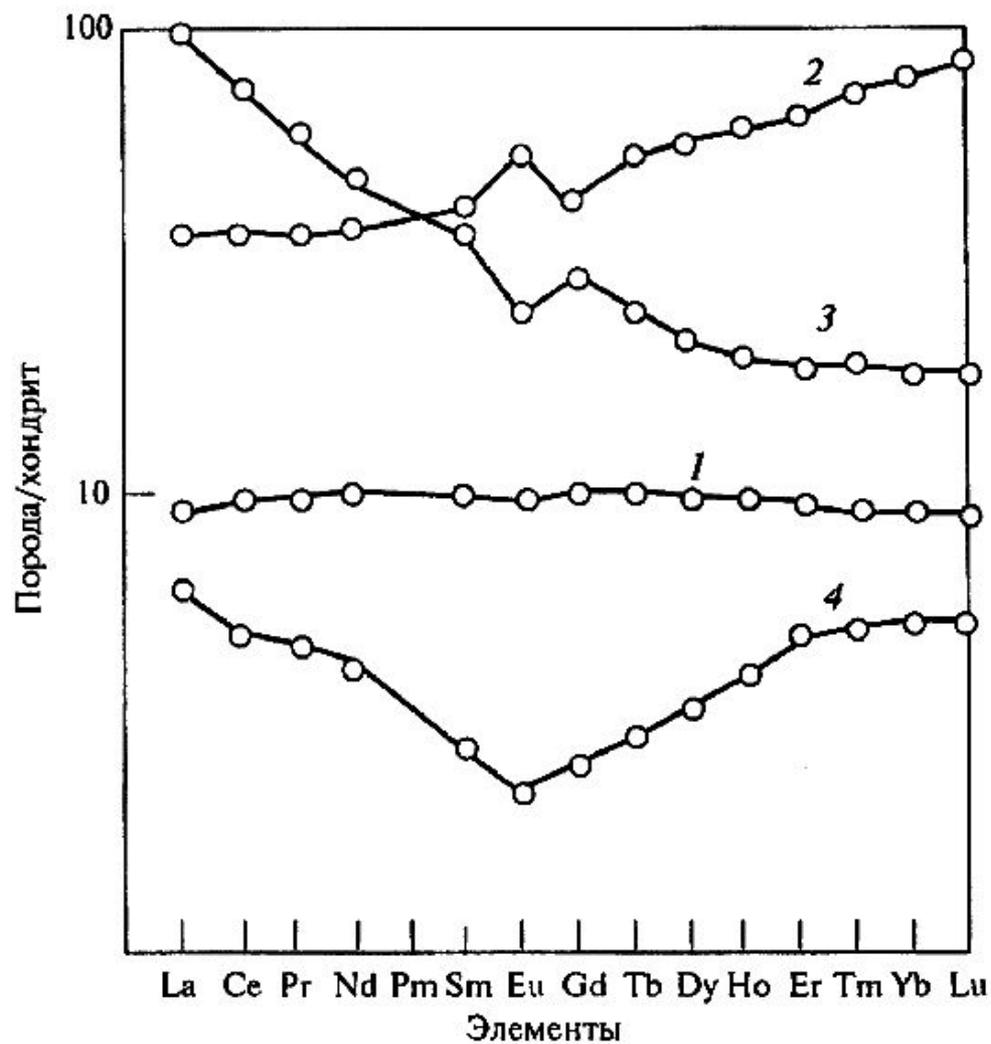


Рис. 1.4. Кривые распределения редкоземельных элементов, нормированные по хондриту (пояснения в тексте)

# Графическое представление г/х данных

- Нормированные мультиэлементные диаграммы - спайдер-граммы (spider-паук)
- Варьирует как набор элементов, так и их последовательность
- Нормирование на состав примитивной мантии, хондрит C1, MORB – примитивные базальты срединно-океанических хребтов
- Используются несовместимые элементы (обычно 13), чьи концентрации высоки в породах основного состава. Рост степени несовместимости справа налево (в соответствии с мантийной минералогией).

# MORB-normalized Spider

Separates LIL and HFS

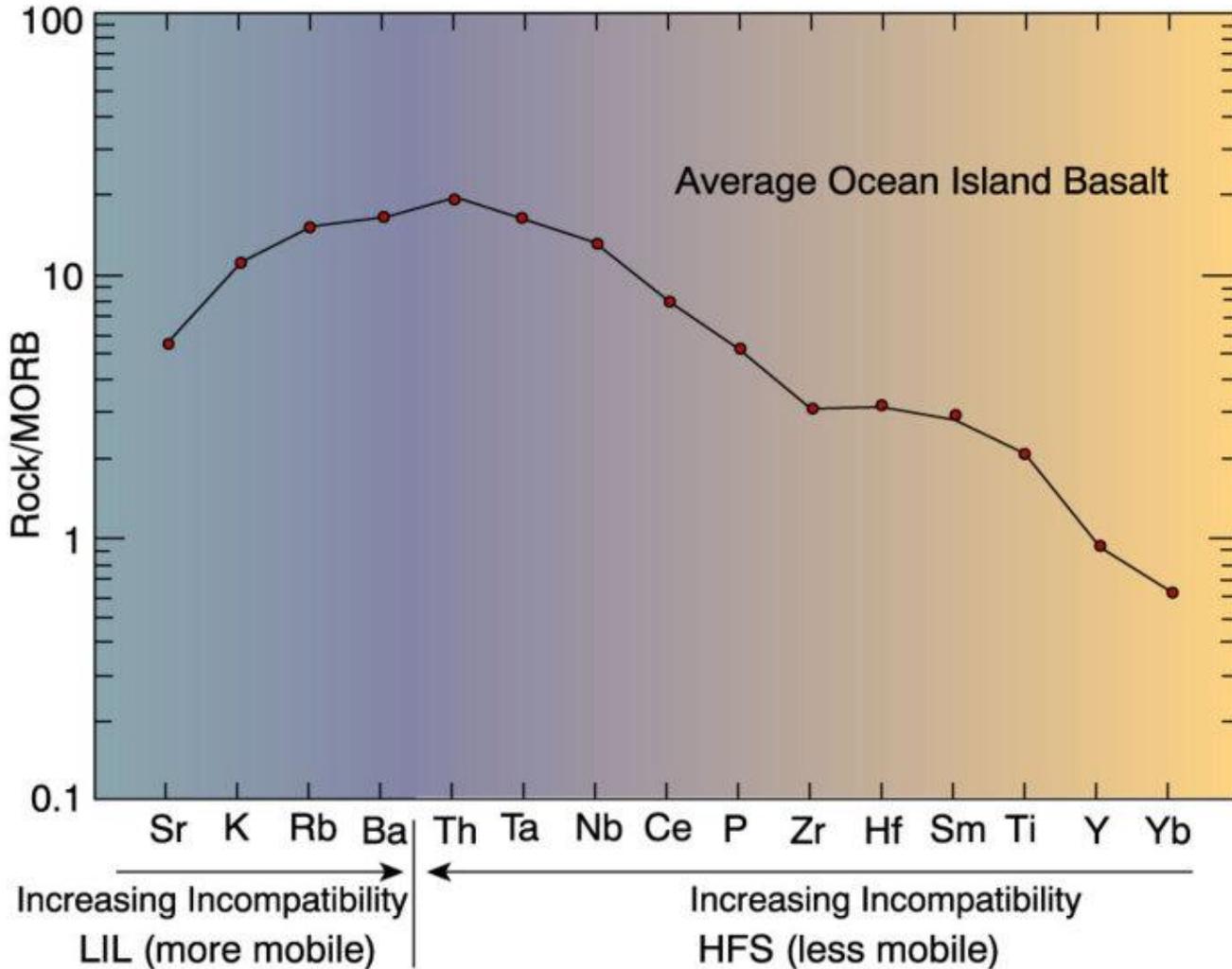


Figure 9-7. Ocean island basalt plotted on a mid-ocean ridge basalt (MORB) normalized spider diagram of the type used by Pearce (1983). Data from Sun and McDonough (1989). From Winter (2001) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

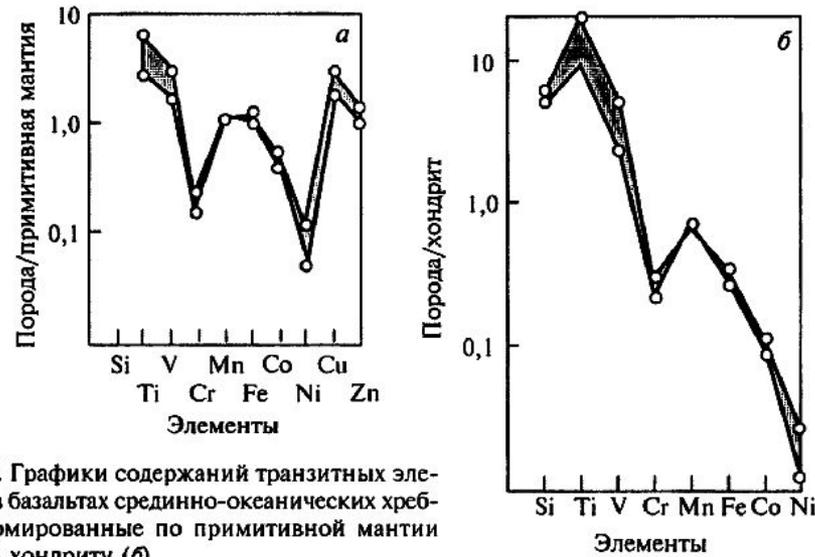


Рис. 1.5. Графики содержаний транзитных элементов в базальтах срединно-океанических хребтов, нормированные по примитивной мантии (а) и по хондриту (б)

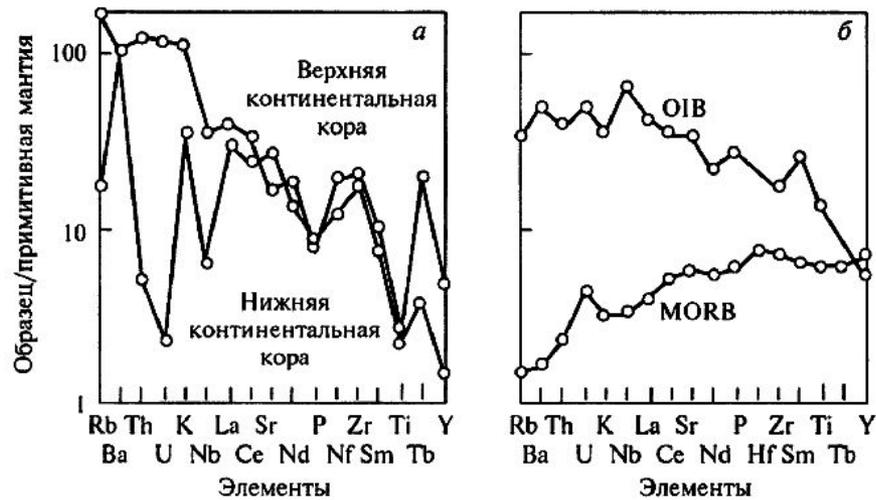


Рис. 1.6. Спайдер-диаграммы, нормированные по составу примитивной мантии (значения для нормализации, McDonough, 1992) для средних составов нижней и верхней континентальной коры (а) и для средних составов базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов (б) [220]

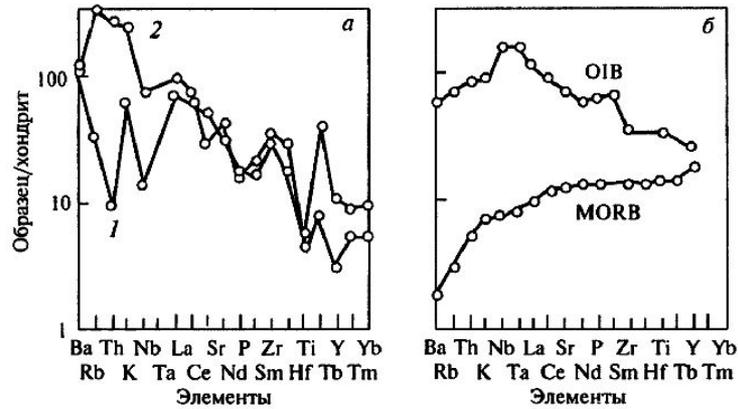


Рис. 1.7. Спайдер-диаграммы, нормированные по хондриту (значения для нормализации по Thompson, 1982) для средних составов нижней 1 и верхней 2 континентальной коры (а) и для средних составов базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов (б) [220]

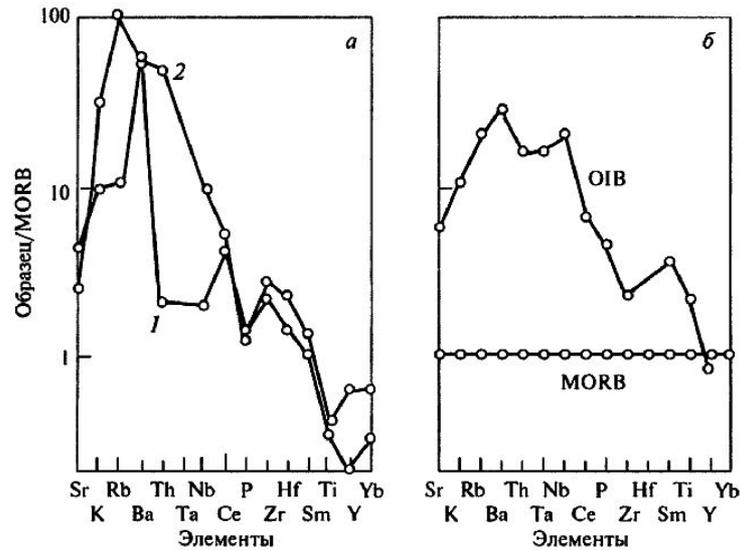


Рис. 1.8. Спайдер-диаграммы, нормированные по MORB (значения для нормализации, Saunders, Tarney, 1984, с дополнениями, Sun, 1980) для средних составов нижней 1 и верхней 2 континентальной коры (а) и для средних составов базальтов срединно-океанических хребтов и океанических островов (б) [220]

Кларк  
и

# Изотопные диаграммы

# Exchange equilibrium of a component $i$ between two phases (solid and liquid)

$$i_{(\text{liquid})} = i_{(\text{solid})}$$

$$\text{eq. 9-2 } K = \frac{a_i^{\text{solid}}}{a_i^{\text{liquid}}} = \frac{\gamma_i^{\text{solid}} X_i^{\text{solid}}}{\gamma_i^{\text{liquid}} X_i^{\text{liquid}}}$$

$K = \text{equilibrium constant}$

Равновесное распределение компонента  $i$  между двумя фазами (твердой – минералом и жидкой – расплавом).

$K_D$  – коэффициент распределения содержания элемента в минерале к содержанию в расплаве.

Распределение редких элементов в минерале и расплаве, из которого минерал кристаллизуется, подчиняется определенной закономерности при достижении равновесия в системе.

Фундаментальный закон, который контролирует распределение элемента между сосуществующими фазами, известен как **закон Нернста**.

Согласно этому закону, при равновесии отношение концентрации редкого элемента в твердом теле (в нашем случае минерале) к его концентрации в растворе/расплаве является постоянной величиной.

Эта постоянная величина (константа) называется коэффициентом распределения и является функцией температуры и давления, но не концентрации редкого элемента (до определенного предела его содержания).

**Закон Генри** (частный случай более общего закона Нернста) - при постоянной температуре и невысоких давлениях растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Закон Генри определяет, что в бесконечно разбавленных растворах активности компонентов прямо пропорциональны их концентрациям.

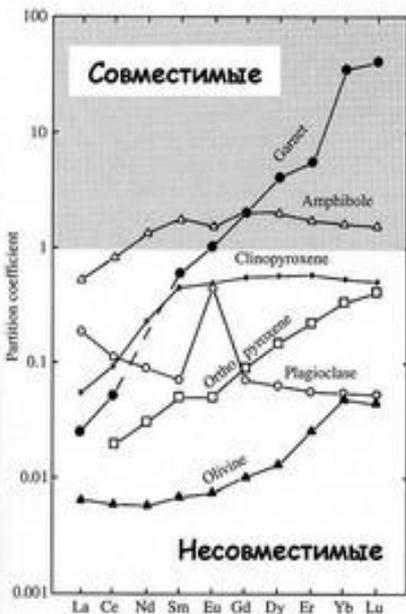
Применительно к минералам и равновесным с ними расплавам это означает, что коэффициенты распределения для редких элементов между минералом и расплавом являются постоянными величинами и зависят не от изменения концентрации редких элементов, а от температуры и, в меньшей степени, давления. Коэффициенты распределения индивидуальны для различных типов расплавов (по содержанию кремнезема) и минералов с различной структурой.

- **incompatible** **несовместимые элементы**  
концентрируются в расплаве

$$K_D \text{ or } D \ll 1$$

- **compatible** **совместимые элементы**  
концентрируются в минерале

$$K_D \text{ or } D \gg 1$$



КОЭФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Р.З.Э. МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И БАЗАЛЬТОВЫМ РАСПЛАВОМ

В случае оливина, плагиоклаза и пироксенов Р.З.Э. проявляют свойства несовместимых элементов, однако для амфиболов и граната коэффициенты распределения тяжелых редких земель оказываются выше единицы.

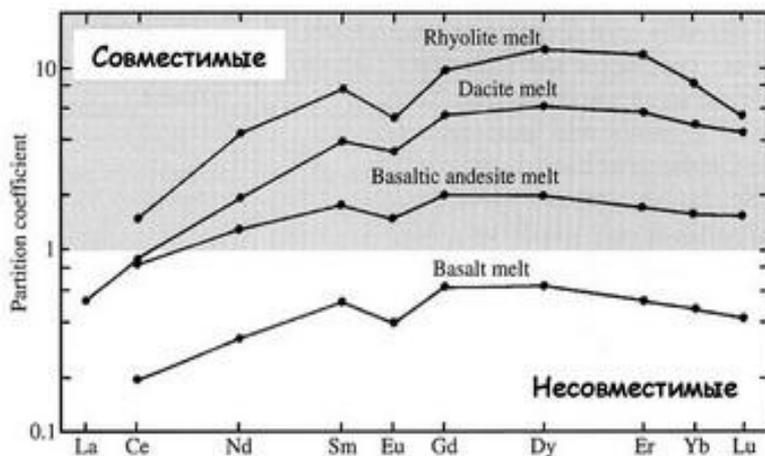
## КОЭФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛ - РАСПЛАВ В БАЗАЛЬТОВОЙ СИСТЕМЕ

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	0.01	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	0.01	2.00	7.4
La	0.007	0.03	0.056	0.001	0.148	0.544	2
Ce	0.006	0.02	0.092	0.007	0.082	0.843	2
Nd	0.006	0.03	0.230	0.026	0.055	1.340	2
Sm	0.007	0.05	0.445	0.102	0.039	1.804	1
Eu	0.007	0.05	0.474	0.243	0.1/1.5*	1.557	1
Dy	0.013	0.15	0.582	1.940	0.023	2.024	1
Er	0.026	0.23	0.583	4.700	0.020	1.740	1.5
Yb	0.049	0.34	0.542	8.167	0.023	1.642	1.4
Lu	0.045	0.42	0.506	6.950	0.019	1.563	

Data from Rollinson (1993)

\*Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> /values are estimated

КОЭФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Р.З.Э. МЕЖДУ АМФИБОЛОМ И РАСПЛАВАМИ РАЗНОГО СОСТАВА



## ПРАВИЛА ГОЛЬДШМИДА

1. Два иона одной валентности и близкого радиуса легко образуют взаимные твердые растворы (Fe-Mg или Mg-Ni в оливинах).
2. В таких растворах обычно ион меньшего размера характеризуется более высоким значением D (например, Ni в оливинах - см. таблицу).
3. Если же два иона близкого радиуса имеют разную валентность, то более высокозарядный катион в большей степени концентрируется в кристалле (например, Li и Mn в оливине или K и Ba в плагиоклазе).

## Общие закономерности распределения редких химических элементов

Факторы:

1. Концентрация элементов в исходных магмах
2. Характер минеральных ассоциаций и количественные соотношения выделяющихся из магмы минералов, в которые элементы входят в качестве примеси КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ
3. Последовательность кристаллизации минералов из магматического расплава
4. Температура магматического расплава
5. Состав флюидной фазы, сосуществующей с ним

«Удобство позиции» (Н.В. Белов, 1959)

Факторы кристаллохимического (изоморфного) рассеяния редких элементов  
(по Л.В. Таусону, 1977)

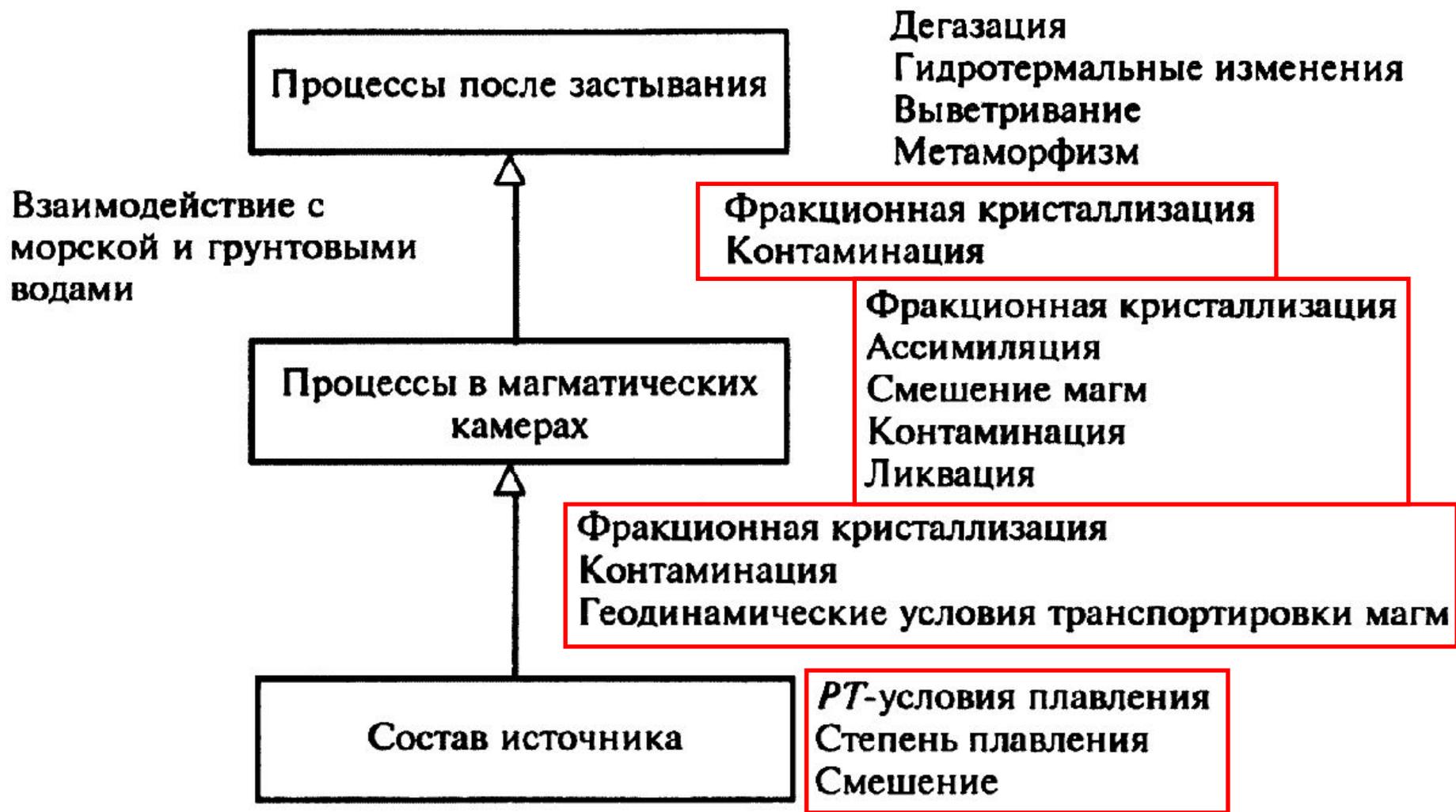
1. Кристаллохимические свойства элементов (характер связи, размеры ионов...)
2. Особенности структуры и состава минералов
3. Условия образования изоморфных смесей (температура, давление, концентрационные соотношения элементов ...)

Неизоморфные формы нахождения элементов:

1. Эпитаксиальные включения в породообразующих и акцессорных минералах магматических пород
2. Микроскопические и субмикроскопические выделения рудных минералов в окисной, сульфидной или самородной формах, находящихся как внутри Породообразующих минералов, так и в межзерновом пространстве (в интерстициях)
3. Различные формы адсорбции вещества – от выделений в межблочном Положении до молекулярного рассеяния в теле кристаллов минералов
4. Формы распада твёрдых растворов – от структур распада до атомарного рассеяния
5. Микроскопические и субмикроскопические выделения рудного вещества, В микротрещинах пород в результате миграции вещества на позднемагматическом

# Факторы, определяющие геохимическую специфику магматических пород

- Геохимические особенности магматических пород в значительной степени зависят от химического состава и минералогии родоначальных пород или расплавов.
- Содержание главных и редких элементов определяется типом и степенью плавления, хотя состав магмы может существенно изменяться по мере продвижения к поверхности.



**Рис. 1.10.** Диаграмма, иллюстрирующая главные процессы, контролирующие химический состав магматических пород

# Эволюция магматического очага

- **Плавление** (полное или частичное) – зарождение очага;
- **Кристаллизационная** и **гравитационная дифференциация** при понижении  $T$ ;
- **Взаимодействие с вмещающими породами (ассимиляция) и другими магмами (смешение магм, гибридизм).**

**Контаминация** - изменение первоначального химического или минер. состава в результате взаимодействия с посторонним источником вещества.

- **Ликвация** – распад магмы на несмешивающиеся жидкости.

# **Моделирование геохимических процессов (численное моделирование)**

Коэффициенты распределения (разделения)

Коэффициенты распределения (разделения)