

# **ПРИРОДА**

№ 1, 2005 г.

**А.А. Ярошевский**

## ***Минералогия земной коры***

© “Природа”

Использование и распространение этого материала  
в коммерческих целях  
возможно лишь с разрешения редакции



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”  
(грант РФФИ 03-07-90415)

[vivovoco.nns.ru](http://vivovoco.nns.ru)  
[vivovoco.rsl.ru](http://vivovoco.rsl.ru)  
[www.ibmh.msk.su/vivovoco](http://www.ibmh.msk.su/vivovoco)

# Минералогия земной коры

А.А.Ярошевский

Способность химических элементов образовывать в природе собственные химические соединения — минералы — одна из их важнейших геохимических характеристик. Типы соединений, поля их стабильности при различных термодинамических параметрах геохимических систем наиболее ярко отражают разнообразие тех химических реакций, которые управляют состоянием, распределением и поведением химических элементов в геологических процессах. Самым «простым» выражением способности элементов к минералообразованию может служить число известных их собственных минералов (слово «простым» взято в кавычки, поскольку, как станет ясно ниже, на самом деле весьма сложно не только подсчитать число действительно описанных собственных соединений каждого элемента в природе, но и однозначно определить само это понятие — «минерал данного химического элемента»).

Число минеральных видов и разновидностей, достоверно установленных для каждого химического элемента, можно оценить на основании принятых в минералогии каталогов. Такой статистикой занимались



Алексей Андреевич Ярошевский, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геохимии геологического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Основные работы посвящены общим проблемам геохимии земной коры, геохимии и моделированию магматических процессов, космохимии, геохимии биосферы. Заслуженный деятель науки РФ. Член редколлегии журнала «Природа» с 1992 г., заместитель главного редактора с 1994 г.

В конце прошлого года Алексею Андреевичу исполнилось 70 лет. Редакция поздравляет юбиляра и желает ему здоровья, творческих удач, благополучия и новых публикаций в нашем журнале.

неоднократно [1–6]. Результаты подсчетов, выявивших очень наглядные закономерности, использовались при обсуждении проблемы ограниченности числа минеральных видов, форм нахождения химических элементов в природе, геохимических особенностей и поведения в процессах рудообразования и др. [7–10]. Но постоянный поток вновь открываемых минералов заставляет снова и снова возвращаться к этим проблемам.

Однако нередко высказываются сомнения в научной зна-

чимости подобных подсчетов [11]. Основанием для этого служит ряд эмпирических наблюдений. Во-первых, продолжающиеся открытия новых минералов, нередко совершенно неожиданных с точки зрения обычных геохимических представлений (например, сульфидов щелочных металлов, в том числе Cs, или сульфида Nb). Во-вторых, бросается в глаза прямая связь количества открываемых минералов с расширяющимися методическими возможностями (например, с появлением локальных методов исследова-

ний). В-третьих, определенно чувствуется расширение минеральных видов элементов, к которым по тем или иным причинам повышается интерес (за последнее время резко возросло число открытых минералов элементов группы платины). Такие наблюдения, казалось бы, действительно указывают на недостаточную представительность существующей минералогической информации.

Но подчеркнем два момента, которые вселяют определенный оптимизм. Несомненно существует ограниченность числа минеральных видов по сравнению с числом допустимых, с точки зрения химической комбинаторики, соединений. Совершенно очевидно, что в природе действуют факторы, неоднократно обсуждавшиеся в литературе [7, 8, 10, 12], ограничивающие минеральное разнообразие и определяющие конечное число устойчивых в геохимических обстановках соединений. Кроме того, важно, что установленные в разное время закономерность распределения числа открытых минералов по типам химических соединений и относительное количество минералов, характерное для химически близких элементов (но различающихся, например, способностью к изоморфному рассеянию), сохраняются и слабо зависят от полноты минералогической информации. Эти наблюдения, с моей точки зрения, свидетельствуют и о научной осмысленности минеральной статистики, и о достаточной представительности материала.

### Что такое минерал данного элемента

В основу приводимых ниже данных положена информация, включенная в канонические справочники и систематически публикуемые обзоры по новым минералам [13]. Однако при работе с таким материалом сразу

сталкиваешься с серьезными трудностями, и принципиальными, и «техническими».

К техническим относится проблема достоверности установления нового минерала. Современные тонкие и локальные методы исследования позволяют идентифицировать множество мельчайших фаз, часто с совершенно неожиданными сочетаниями химических элементов, представляющих несомненный геохимический интерес. Однако минералогии весьма разумно предъявляют определенные требования, выполнение которых необходимо для признания вновь описываемого природного соединения минералом. В своих подсчетах в качестве фактологической основы я использовал списки только утвержденных минералогическим сообществом видов и разновидностей, причем в подсчеты не включены минералы, описанные в текущей литературе в 2002—2004 гг., но не вошедшие в официальные каталоги [14].

Другая трудность — это конкретный способ отнесения того или иного соединения к минералу данного элемента. В качестве первого шага принят следующий принцип: в список минералов каждого элемента включены все минералы, в химической формуле которых он указан. Однако первое же знакомство с систематическим материалом показало, что он совершенно не упорядочен. С одной стороны (особенно в старых работах), в справочниках приводятся упрощенные формулы, в их написание не включаются элементы, которые могут содержаться в количестве нескольких процентов. С другой стороны, при современных возможностях рентгеноструктурного анализа, позволяющего фиксировать конкретную структурную позицию элементов, содержание которых не превышает процента, появилась тенденция в стандартную формулу минерала вводить чуть ли не весь список элементов, определенных

аналитиком. Возникает неопределенность, которая может полностью дискредитировать задачу составления каталогов минералов химических элементов. Ведь еще В.И.Вернадский в 1910 г., вводя представления о всеобщем рассеянии химических элементов, писал о том, что в каждой капле, каждой пылинке природного вещества находятся все химические элементы, проблема лишь в чувствительности наших аналитических методов [15]. Таким образом, эта «техническая» трудность перерастает в проблему принципиальную — что считать минералом данного элемента и какие использовать критерии при его выделении.

Еще один вопрос — как поступать с минералами переменного состава с широкими пределами изоморфной смесимости, тем более, что это самый распространенный случай? Специалисты поступают по-разному. Иногда выделяют разновидности или даже виды в пределах изоморфных серий на основании формальных критериев, используя двух- или трехчленное деление, причем границы задаются «по договоренности». Однако опыт работы с минералами переменного состава вызывает скептическое отношение к таким формальным способам [16]. Причина скепсиса заключается в том, что подобные границы в большинстве случаев никак не согласуются с реальными геохимическими закономерностями. Пояню примерами.

В минеральном виде оливинов в настоящее время обычно выделяют форстерит  $Mg_2[SiO_4]$ , оливин  $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$  и фаялит  $Fe_2[SiO_4]$  (или даже форстерит и фаялит). Форстерит — минерал, типоморфный для магнезиальных скарнов и практически никогда не встречающийся в магматических породах. Для парагенезиса ультраосновных и основных магматических пород характерны оливины, состав которых варьирует от 90 до 60—50 мольных процентов форстери-

тового компонента. Более железистые разновидности редки, но появляются в некоторых, весьма специфических обстановках — в обогащенных железом производных габброидных комплексов или в сиенитах и некоторых гранитах. Свообразие (но не случайное, а закономерное) условий появления таких железистых оливинов, с моей точки зрения, делает целесообразным выделять в качестве самостоятельной разновидности гортонолит  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$ , т.е. в данном случае имеет смысл обратиться к четырехчленному делению.

Еще более наглядный пример — плагиоклазы. Границы между минералами этого ряда приняты по договоренности. Но введение разных названий при описании минералов в свое время было оправдано систематическими различиями обстановок их появления в магматических породах. Анортит\* — вообще редкий минерал — оказался типоморфным, например, в метеоритах и лунных базальтах; битовнит и, главным образом, лабрадор — типоморфные минералы основных магматических пород; андезин — средних; олигоклаз и альбит — кислых. Причем и среди кислых пород появление олигоклаза или альбита устойчиво коррелирует с петрохимическим типом гранитов. Таким образом, такое традиционное шестичленное деление данного минерального вида вполне разумно и с геохимической точки зрения.

Эти примеры показывают, что использование при разработке систематики минеральных видов дополнительной информации, например, типов минеральных ассоциаций (лучше парагенезисов), для которых данная разновидность характерна, позволяет перейти от формальной к естественной группировке. Такой подход делает саму номенклатуру минеральных видов и разновидностей более со-

держательной и более геохимически осмысленной.

Можно привести и отрицательные примеры. Бессмысленно, с такой точки зрения, подлинное нашествие новых минеральных разновидностей в группах амфиболов, эвдиалита, лабунцовита. Конечно, появление обогащенных К или Na, Mn или Zn и даже W (в эвдиалитах — для геохимика совершенно неожиданное) таких соединений геохимически очень интересно и важно, но важно и другое — эти разновидности встречаются в пределах одного объекта, даже одного парагенезиса, и скорее свидетельствуют о локальной химической неоднородности среды минералообразования, чем о ее систематическом характере, имеющим геохимический смысл.

Но нет реально никакой возможности пересмотреть огромный материал по химии минералов. Поэтому я применял двойную статистику [13]: проводил (а) подсчет всех утвержденных минеральных разновидностей (структурно-химических разновидностей) и (б) подсчет минеральных видов (структурно-химических типов минералов). Поясню примерами. В группе оливинов:

(а) три разновидности минералов Mg — форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , гортонолит  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ ;

три разновидности минералов Fe — фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , гортонолит  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ , оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ;

четыре разновидности минералов Si и O — форстерит, оливин, гортонолит, фаялит.

(б) И для Mg, и для Fe, Si, O — один минеральный вид — оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ .

В группе плагиоклазов:

(а) пять разновидностей минералов Na — альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , олигоклаз  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , андезин  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , лабрадор  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , битовнит  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ;

пять разновидностей минералов Ca — анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

битовнит  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , лабрадор  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , андезин  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , олигоклаз  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ;

шесть разновидностей минералов Al, Si и O — альбит, олигоклаз, андезин, лабрадор, битовнит, анортит.

(б) И для Na, и для Ca, Al, Si, O — один минеральный вид — плагиоклаз  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Другая проблема связана с минералами так называемых редких элементов, распространенность которых в земной коре находится на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-4}\%$ . Классические примеры — рассеянные элементы рубидий и гафний. Появились, наконец, их собственные минералы — рубиклин и гафнон, в которых, соответственно,  $\text{Rb} > \text{K}$  и  $\text{Hf} > \text{Zr}$ . Но как относиться к некоторым амазонитам, мусковитам, биотитам, флогопитам, лепидолитам, в которых содержится до 3–5%  $\text{Rb}_2\text{O}$ , или цирконам — с 10–15%  $\text{HfO}_2$ ? Ведь такие концентрации Rb и Hf в сотни раз превышают их распространенность в гранитах; это типичные минералы-концентраторы данных элементов. С геохимической точки зрения представляется целесообразным считать их собственными минералами Rb и Hf, но чтобы не вызывать лишних споров, использовать термин «минерал-концентратор».

Или возьмем скандий. Распространенность его в земной коре и метеоритах около  $10^{-3}\%$ . Но в фассаите (Ca, Mg, Al-пироксен) из тугоплавких включений углистых хондритов концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  достигают 10–12%. В тысячи раз выше, чем его распространенность! Есть все основания причислить такой фассаит к минералам Sc.

Другой пример — цирконий. В пироксенах и амфиболах многих щелочных пород постоянно определяются десятые доли процента этого элемента, что само по себе геохимически важно. Но неожиданно в 1988 г. в щелочных риолитах вулкана Варрумбунгл в Австралии был описан щелочной пироксен (аналог

\* Формулы минералов приводятся ниже.

эгирина), в котором концентрация Zr достигала 12.3%, что, несомненно, дает основания выделить эту разновидность пироксенов как минерал Zr.

Ну а как быть в других ситуациях? Если 1–1.5% редких элементов Rb, Hf, Sc, Zr считать достаточным основанием выделения (и подсчета) соответствующих разновидностей, то нужно ли так же поступать в случае, например, содержания 1.5% MgO в мусковите? Наверное, нет, поскольку такая концентрация этого распространенного элемента не превышает его кларк в земной коре и такой мусковит не является концентратом Mg.

Вероятно, можно ввести количественный геохимически значимый критерий, позволяющий формализовать подобную операцию. Но переработка с этих позиций всей минералогической информации не под силу одному человеку.

Таким образом, ясно, что обсуждаемые далее результаты подсчетов требуют многочисленных оговорок. Это, скорее, рабочий материал, чем однозначные количественные характеристики элементов. Однако даже такой сложный материал обнаруживает целый ряд геохимически интересных и важных закономерностей, что, возможно, оправдывает его публикацию.

### Число минеральных видов химических элементов

Приводимые ниже цифры учитывают на конец 2003 г. 4083 минеральных вида (табл.1). Наиболее распространены в земной коре силикаты (1135 минеральных видов и разновидностей); второе место занимают сульфиды (и их аналоги) и сульфосоли (539). Далее следуют фосфаты и сульфаты (408 и 297), затем оксиды, арсенаты, карбонаты, гидрооксиды и бораты (соответственно 272, 265,

206, 200 и 140). Все остальные химические группы минералов представлены несколькими десятками или даже единицами видов и в сумме составляют 621.

Число минералов, описанных на Луне и в метеоритах, более чем на порядок ниже. Списки минералов этих внеземных объектов отличаются крайней редкостью карбонатов и водосодержащих минералов, практическим отсутствием таких солей кислородных кислот, как бораты, арсенаты, ванадаты, нитраты, селенаты, теллулаты, иодаты, хроматы. При этом в них относительно повышено количество оксидов, самородных элементов и интерметаллических соединений.

Самые богатые по числу известных минералов в земной коре (табл.2) — кислород (3268 видов), водород (2244), кремний (1177), железо (1037) и кальций (1016).

Вторую группу элементов, число минералов которых попадает в интервал от 1000 до 300, составляют S (883), Al (832), Na (720), Mg (648), Cu (518), Mn (511), P (473), As (468), Pb (430), K (383) и C (346).

Группу от 300 до 100 видов образуют F (293), Cl (275), Ti (263), Zn (228), Sb (226), U (219), B (218), Y+TR (207), Bi (192), Ba (188), V (162), Ni (161), Ag (140), Te (136), Nb (131), Sr (106), Se (105).

От 100 до 30 минералов известно для Be (92), Sn (89), Hg (88), Cr (86), Zr (86), Li (85), Ta (77), N (76), Co (68), Pd (60), Pt (44), Tl (43), Mo (40), Th (40), W (31), Au (30).

Менее 30 минералов установлено для Ir (24), I (21), Ge (18), Rh (18), Br (15), Cd (15), Cs (15), Ru (13), In (11), Sc (10), Os (10), Rb (7), Ga (3), Re (3), Hf (2).

Какие же факторы определяют число минералов данного химического элемента? Уже давно обращалось внимание, что здесь прежде всего проявляется доступность элементов (т.е. их накопление) в минералообразующих системах. В первом прибли-

**Таблица 1**  
**Число минералов на 2003 г.**

Химическая группа	Число минералов
Самородные, сплавы, интерметаллиды	95
Сульфиды, селениды, теллуриды	285
Сульфосоли	254
Арсениды, антимониды, бисмутиды	70
Оксиды	272
Гидроксиды	200
Силикаты	1135
Бораты	140
Карбонаты	206
Сульфаты	297
Фосфаты	408
Арсениты, арсенаты	265
Ванадаты	86
Молибдаты	26
Вольфраматы	13
Хроматы	12
Нитраты	27
Селениты, селенаты	22
Теллуриды, теллулаты	53
Иодаты	11
Фториды	52
Хлориды	80
Бромиды	7
Иодиды	7
Карбиды	7
Нитриды	10
Фосфиды	7
Силициды	5
Органические соединения	41
Общее число минералов	4083

жении мерой этой доступности может быть распространенность элементов. Современные данные показывают, что эта зависимость (хотя и с большим разбросом) действительно выполняется для выборки, представляющей все элементы, — коэффициент корреляции для 60 элементов (Y и все TR учитываются как один; для Ru, Rh, Os, Ir нет данных о распространенности в земной коре) составил 0.69.

Однако эта общая взаимосвязь имеет интересную внутреннюю структуру. Во-первых, отчетливо выделяется группа элементов с систематически повышенным количеством минералов. Эта группа геохимически за-

кономерна. Она представлена большинством халькофильных\* и сидерофильных элементов — Cu, Pb, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te, Ag, Au, Pt, Pd. Характерна и принадлежность к этой группе U. Несомненно, главная причина повышенной способности элементов этой группы к минералообразованию — их структурная (кристаллохимическая) несовместимость с составляющими основную массу вещества земной коры минералами литофильных элементов. Уран в этой группе оказался из-за уникальной геометрии уранил-иона  $UO_2^{2+}$  — практически единственной стабильной формы шестивалентного урана в природе. Кроме того, увеличение числа минералов халькофильных и сидерофильных элементов, по сравнению с литофильными, обусловлено двойственной природой их химических свойств. Они дают многочисленные сульфиды, сульфосоли, арсениды в условиях доста-

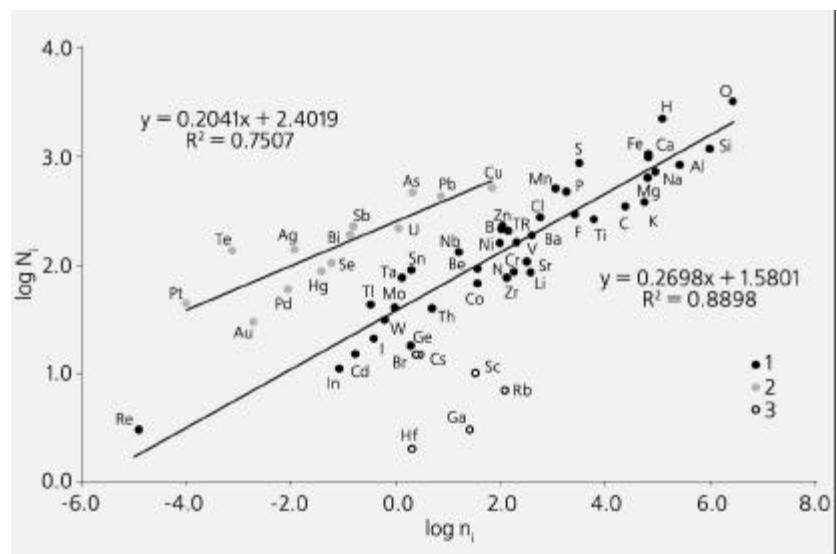
\* К халькофильным, согласно геохимической классификации Гольдшмидта, относятся элементы, которые в условиях равновесия кислородные соединения — сульфиды — металлическая фаза концентрируются в сульфидной форме, к сидерофильным — устойчивые в форме свободных металлов, а к литофильным — образующие окислы, силикаты, карбонаты и другие соединения с кислородом.

Таблица 2

**Число минеральных видов и структурно-химических разновидностей минералов химических элементов на 2003 г.**

Элемент	Число минеральных видов	Число структурно-химических разновидностей	Элемент	Число минеральных видов	Число структурно-химических разновидностей
1 H		2244	28 Ni	107	161
3 Li	44	85	44 Ru	9	13
11 Na	418	720	45 Rh	10	18
19 K	206	383	46 Pd	49	60
37 Rb	5	8	76 Os	6	10
55 Cs	12	16	77 Ir	13	24
4 Be	64	92	78 Pt	25	44
12 Mg	333	648	29 Cu	412	518
20 Ca	598	1016	47 Ag	101	140
38 Sr	71	106	79 Au	25	30
56 Ba	133	188	30 Zn	182	228
5 B	152	218	48 Cd	11	15
13 Al	415	832	80 Hg	70	88
21 Sc	8	10	31 Ga	3	3
39 Y+TR	129	207	49 In	10	11
90 Th	24	40	81 Tl	40	43
92 U	154	219	32 Ge	15	18
6 C	245	346	50 Sn	63	89
14 Si		1177	82 Pb	333	430
22 Ti	140	263	7 N	62	76
40 Zr	55	86	15 P	307	473
72 Hf	1	2	33 As	307	468
23 V	133	162	51 Sb	175	226
41 Nb	59	131	83 Bi	139	192
73 Ta	35	77	8 O		3268
24 Cr	61	86	16 S	554	883
42 Mo	35	40	34 Se	83	105
74 W	23	31	52 Te	108	136
25 Mn	344	511	9 F	201	293
75 Re	3	3	17 Cl	197	275
26 Fe	565	1037	35 Br	10	15
27 Co	43	68	53 I	16	21

Корреляция числа минералов ( $N_i$ ) химических элементов и их распространенности ( $n_i$ ) в верхней части континентальной земной коры. На графике показаны уравнения регрессии и значения коэффициентов корреляции для двух групп элементов. 1 — минералы основной группы, 2 — халькофильные, 3 — редкие.



точной активности сульфидной серы и пониженного потенциала кислорода, что характерно для эндогенных условий и восстановительных обстановок в биосфере. При этом в окислительной среде они способны образовывать многочисленные соли кислородных кислот.

Во-вторых, несомненно, выпадают из общей зависимости классические (по В.И.Вернадскому) рассеянные элементы — Rb, Ga, Hf, Sc, Cs и Br. И здесь причина кажется очевидной — изоморфное рассеяние в распространенных пороодообразующих минералах.

Интересно подчеркнуть, что считающиеся рассеянными халькофильные Ge, In, Tl, Cd, благодаря своей халькофильности образующие собственные соединения в обстановках с повышенным потенциалом сульфидной серы, попали в основную группу элементов. Напротив, обычно халькофильный Zn и сидерфильные Ni, Co отличаются пониженной представительностью минералов. И здесь причина ясна. Несмотря на свою халькофильность и сидерофильность, эти три элемента сохраняют возможность в значительной степени входить в виде примесей в минералы Fe и Mg.

Коэффициенты корреляции числа минералов и распространенности данного элемента в земной коре, рассчитанные отдельно для группы из 13 элементов с повышенным числом минералов и основной группы (41 элемент), оказались более значимыми — соответственно 0.86 и 0.94.

Эти соотношения с несомненностью демонстрируют тот факт, что именно распространенность химических элементов в земной коре определяет их способность к минералообразованию. Второй по важности оказывается кристаллохимическая несовместимость (или наоборот, совместимость) с основными (распространенными) минеральными компонентами земной коры.

## Некоторые закономерности

Интересен детальный анализ соотношений распространенности элементов в земной коре и числа их собственных минералов. Особенно показательное такое сравнение для пар элементов, по химическим или кристаллохимическим причинам связанных друг с другом в своей геохимической истории. Рассмотрим некоторые примеры.

Отношение атомных распространенностей в земной коре Na и K около 1.6, отношение же числа их минералов — 2.0. Для Ca и Mg эти величины — соответственно 1.0 и 1.6, Fe и Mg — 1.0 и 1.6.

Можно отметить повышенную способность к минералообразованию Zr относительно Ti (отношение атомных распространенностей 0.029, числа минералов 0.33), Th относительно редкоземельных элементов (0.035 и 0.20), Cl относительно F (0.22 и 1.0).

При сравнении установленных минералов для пар редких элементов видно, что более распространенный оказывается кристаллохимически более близким к выше расположенному в таблице Менделеева «хозяйину» и способен широко рассеиваться в виде изоморфной примеси. Например, Rb и Cs (отношение атомных распространенностей 43, числа минералов 0.50), Sr и Ba (0.79 и 0.56), Ga и In (310 и 0.27), Ge и Sn (0.98 и 0.19), Se и Te (81 и 0.74), Br и I (6.4 и 0.67)

Эти соотношения определенно свидетельствуют о проявлении кристаллохимических ограничений. Возможности изоморфного рассеяния Zr, Th, Cl, Cs, Ba, In, Sn, Te и I в пороодообразующих минералах земной коры существенно ниже, чем соответственно Ti, TR, F, Rb, Sr, Ga, Ge, Se и Br.

В качестве общей закономерности можно отметить повышенную способность к минералообразованию редких элементов по сравнению с их распространенными аналогами:

Sr — Ca (0.0046 и 0.10), Ni — Fe (0.0014 и 0.15), Co — Fe (0.00054 и 0.061), Cd — Zn (0.0015 и 0.064), Sb — As (0.072 и 0.50), Se — S (0.000019 и 0.12). Интересно, что геохимически близкие редкие элементы Ni и Co ведут себя одинаково: отношение распространенностей Co и Ni равно 0.39, отношение числа минералов — 0.40. По-видимому, причины этой зависимости могут быть разными. Например, появление заметного числа собственных минералов Sr в пегматитах щелочных магм может отражать, с одной стороны, низкую активность Ca в данных магматических системах, а с другой — больший радиус  $Sr^{2+}$ , что позволяет ему входить в межслоевую позицию листовых силикатов, которая нестабильна для Ca. Снова причина — состав среды минералообразования и кристаллохимические свойства. Самостоятельные минералы сульфидов Ni, Co и Cd могут быть следствием связывания Fe и Zn в кислородные соединения при относительно низком потенциале сульфидной S (или относительно повышенном потенциале кислорода). Разделение Se и S, как давно подчеркивали геохимики, прежде всего обусловлено трудностью окисления Se и высвобождением его при окислении сульфидной серы.

Вообще, анализ приводимых статистических характеристик химических элементов выявляет много зависимостей и связей. Весьма интересна связь числа различных химических соединений элементов (сульфидов, их аналогов, солей кислородных кислот, силикатов и алюмосиликатов, окислов и гидроксидов) с общими их химическими особенностями (положением в таблице Менделеева или в Гольдшмидтовской классификации элементов) или статистика структурных типов соединений. Но рассмотреть эти вопро-



При искусственном освещении розовая окраска апатита из гранитных пегматитов Акжайляу обусловлена примесью Nd. Размер образца 9 см. Восточный Казахстан. Из коллекции Минералогического музея им.А.Е.Ферсмана РАН.



Ярко-зеленый апатит из Ловозера содержит 10% Sr и легких лантаноидов. Кристалл размером 2 см. Кольский п-ов.



Крайний натриевый член ряда плагиоклазов — альбит вместе с черным эгирином характерны для щелочных пегматитов. Размер кристаллов 2 см. Ловозеро, гора Аллуайв, Кольский п-ов.



Золотисто-коричневый циркон с горы Вавыбед из Ловозера содержит очень мало элементов-примесей. Размер образца 5 см. Кольский п-ов.

Фото Н.А.Пековой

сы подробно в одной статье невозможно. Можно только заключить, что само существование отмеченных (и других) закономерностей подтверждает правомерность использования в качестве обобщенной геохимической характеристики элементов число установленных для них минералов (хотя, конечно, оно непрерывно растет, и может по-

явиться много неожиданного). Большинство описанных закономерностей оказываются инвариантными по отношению к объему известной информации, т.е. они отражают природные взаимосвязи, а не представляют собой случайно оказавшийся в нашем распоряжении материал с неизвестной предсказательностью.

Но есть другая сторона проблемы. При первом же знакомстве с минералогией обычно возникает вопрос — почему число химических соединений (минералов) в природе существенно меньше числа химически возможных соединений? На него неоднократно отвечали минералоги и геохимики [3, 7, 10, 12]. Назывались в качестве глав-



нейших причин закон действия масс, термодинамика обменных реакций, изоморфизм и другие факторы, определяющие условия равновесия природной системы, состав которой в целом ограничен независимой от процессов минералообразования распространенностью химических элементов. Вообще говоря, растущее разнообразие открываемых минеральных форм, появление, казалось бы совершенно необычных соединений (например, сульфидов щелочных металлов, включая Cs в земной обстановке или кислородных соединений Re в тугоплавких включениях метеоритов), по-видимому, делает правомерной и противоположную постановку вопроса — в чем причина существования в природе термодинамически несовместимых минеральных фаз или, еще шире, в чем причина столь большого числа природных химических соединений элементов?

Лежащие на поверхности ответы на этот вопрос достаточно тривиальны: широкий диапазон температур и давлений природных процессов минералообразования, особенности состава геохимических систем (важнейшие примеры — высокая распространенность воды и углекислоты на Земле в противоположность, например, практическому отсутствию их на Луне и родительских телах большинства хондритов и ахондритов), сосуществование в биосфере двух планетарного масштаба несовместимых геохимических обстановок — окислительной (аэробной), в условиях контакта с резервуаром свободного кислорода в атмосфере, и восстановительной (анаэробной), в условиях довлеющей роли органического вещества, — которые постоянно и закономерно связаны между собой в ходе биогеохимического круговорота химических элементов. Несомненный фактор, ведущий к существенному росту стабильных минералов, — геохимичес-

кая дифференциация элементов в геологических процессах. Ее результатом стало формирование, например, геохимических остаточных систем (как их назвал Гольдшмидт) в ходе магматической эволюции — гранитов, щелочных магматических пород, пегматитов, в которых многократно возрастает концентрация большинства редких элементов и появляются их минералы. Или образование соленодных морских бассейнов, в рапе которых собираются все максимально подвижные в водных растворах химические элементы.

Это все достаточно просто, но можно привести некоторые примеры, показывающие неожиданные стороны этих явлений. Так, особую, с моей точки зрения, проблему составляет понимание условий, ведущих к возникновению необычных, даже уникальных минералов.

Хорошо известно низкое содержание в силикатах изоморфной примеси фосфора, что послужило основанием говорить о кристаллохимической индивидуальности тетраэдров Si и P в структурах минералов. Но находка в трех железозаменных метеоритах (палласитах) оливина, содержащего до 4.5%  $P_2O_5$  в виде твердого раствора, заставила по-новому представить эту проблему. Особенность минеральной ассоциации палласитов — полное отсутствие минералов Ca, в том числе и апатита  $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$ , вместо которого появляются уникальные фосфаты Fe и Mg — фаррингтонит и саркопсид. Эта особенность позволяет сделать вывод о том, что низкое содержание фосфора практически во всех силикатах — следствие исключительной термодинамической стабильности апатита, который присутствует в составе почти всех природных минеральных ассоциаций. Позже фосфорсодержащий пироксен был описан в ассоциации с металлическим Fe в базальтах о.Диско. Причины те же — формирование локаль-

ной обстановки, практически лишенной Ca.

Другим примером может служить появление в щелочных риолитах и других щелочных магматических породах натриевых пироксенов, содержащих до 12%  $ZrO_2$ . В подавляющем большинстве магматических пород содержание Zr в пироксенах (и других силикатах), находящихся, как правило, в ассоциации с акцессорным цирконом  $Zr[SiO_4]$ , составляет не более нескольких сотых единиц процента. Несомненно, и в этом случае исключительная термодинамическая устойчивость циркона резко ограничивает возможность изоморфного вхождения циркония в силикаты. Но стабильность циркона (растворимость его в силикатном расплаве) весьма чувствительна к щелочности магматических систем. В условиях избытка щелочей в агпайтовых породах циркон становится неустойчивым и замещается цирконосиликатами (например, эвдиалитом), растворимость которых в силикатных расплавах существенно выше. Очевидно, что нестабильность циркона в равновесии с такими щелочными расплавами и стала причиной вхождения значительных количеств Zr в пироксены и амфиболы.

Важное следствие низкой активности сульфидной S в некоторых геохимических обстановках (например, в щелочных магматических породах) и нестабильности сульфидов ряда халькофильных элементов — это их вынужденное изоморфное вхождение в порообразующие минералы.

Самый яркий пример — Zn. В большинстве магматических пород в качестве второстепенного минерала (в небольших количествах, конечно) встречается  $ZnS$  (сфалерит, вюртцит). Но в щелочных породах и их пегматитах описаны обогащенные Zn разновидности ильменита  $FeTiO_3$ , сложных титаноцирконосилкатов (например, минералов группы лабунцови-

та), бериллосиликата — гентельвин. Интересно и появление в гидротермально измененных породах гринокита —  $CdS$ . Это соединение обычно находится в виде примеси в вюртците, но в условиях пониженной активности сульфидной  $S$ , когда его «хозяин»  $Zn$  переходит в шпинелевую фазу (типа  $ZnAl_2O_4$ ), сульфид более халькофильного, по сравнению с цинком,  $Cd$  появляется в качестве самостоятельного минерала (наблюдение Э.М.Спиридонова). По этой же причине (пониженной активности сульфидной  $S$ ) гринокит образуется как промежуточный минерал и в зоне окисления сфалеритсодержащих сульфидных руд.

Данные примеры показывают, что так называемая «изоморфная емкость» минералов по отношению к элементам-примесям представляет собой не только (а в ряде случаев и не столько) кристаллохимический параметр, а оказывается связанной с геохимической обстановкой минералообразования. Ширина областей распада (неустойчивости) твердых растворов зависит от типа минерального парагенезиса, а изменение парагенезиса становится одной из причин появления необычных по составу минеральных разновидностей. Скорее всего, именно эти особенности составов изоморфных серий в природе имел в виду В.В.Щербина [17], когда писал о зависимости границ изоморфной смесимости от генетических условий.

Подобные обстановки, связанные с изменением парагенезисов минералов, формируются лишь локально, там, где возможна глубокая и достаточно специфическая дифференциация вещества. Но роль локальных обстановок и локальных факторов в процессах минералообразования гораздо шире. Об этом свидетельствует все увеличивающееся число уникальных природных объектов, обилие и разнообразие минера-

лов в которых заставляет считать их минералогическими заповедниками [18]. Эти геологически сложные объекты, как правило, отличаются многостадийностью формирования. В них смена во времени минеральных ассоциаций отражает эволюцию таких факторов, как падение температуры, изменение кислотности или окислительного потенциала минералообразующей среды. Но при этом возникновение новых соединений отчетливо контролируется составом ранних (первичных) минеральных ассоциаций. Такое унаследование свидетельствует о незначительных масштабах пространственного перераспределения химических элементов и о формировании широкого спектра локальных обстановок. Примерами служат гранитные пегматиты с их разнообразной фосфатной и редкометальной минералогией. Или сложнейшая история и поразительное разнообразие минералов щелочных пегматитов Хибин (о чем неоднократно писал А.П.Хомяков). Или минералогически богатейшие месторождения Франклин в США или Тсумб в Африке, в которых встречаются необычные (силикаты цинка, марганца) и весьма редкие (германит, галлит) минералы. Или продукты метаморфизма специфических осадочных пород, локально обогащенных хромом, ванадием, цинком в Прибайкалье, в которых Л.З.Резницкий с соавторами описали такие уникальные минералы, как Cr-V-пироксен — наталиит, Zn-добреелит — калининит ( $ZnCr_2S_4$ ) и Cr-Sb-сульфошпинель — флоренсовит. Или, наконец, зоны окисления рудных месторождений вообще и урановых роллов, в частности. И многие-многие другие геологические объекты.

Яркой иллюстрацией проявления локальных факторов минералообразования могут служить и миниатюрные объекты, встречающиеся в некоторых углистых хондритах, — так назы-

ваемые тугоплавкие включения. Только в них отмечались, да и то в единичных случаях, совершенно необычные для метеоритного парагенезиса минералы: молибденит  $MoS_2$ , тунгстенит  $WS_2$ , лаурит  $RuS_2$  и эрликманит  $OsS_2$ . Причина их возникновения почти прозрачна. Они образуются в результате взаимодействия с газовой фазой с достаточно высокой активностью серы ранних высокотемпературных металлических конденсатов, обогащенных сидерофильными ( $W$ ,  $Mo$ , элементы группы  $Pt$ ) элементами, которые, однако, легче образуют сульфиды, чем захвативший их Fe-Ni сплав.

Локальная неоднородность, геохимическая гетерогенность данных объектов свидетельствует о незначительных пространственных масштабах перераспределения вещества в ходе их длительной геологической истории. Иными словами, именно локализация, ограниченность процессов массопереноса есть одна из основных причин, противодействующая достижению равновесия в протяженных в пространстве геологических системах и обуславливающая сосуществование термодинамически несовместимых минералов (т.е. является фактором, резко увеличивающим число наблюдаемых в природе минеральных видов химических элементов).

\* \* \*

Таким образом, стремление к равновесию и подчинение правилу фаз, существенно ограничивающее число устойчивых соединений, с одной стороны, и геохимическая гетерогенность геологических объектов, локальность геохимических обстановок, обусловленная масштабами транспорта вещества, т.е. динамикой процессов, с другой, — вот две группы конкурирующих факторов, конкретное соотношение которых в геологических системах ответственно за минералогическое разно-

образии природных объектов. Все эти факторы подчиняются своим закономерностям, что и предопределяет, в конце кон-

цов, ограниченность (а не бесконечное разнообразие, как думают некоторые минералоги) числа минералов в Природе. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 01-05-64600.

## Литература

1. Пилипенко П.П. // Изв. Асс. научно-исслед. институтов при физ.-мат. ф-те 1-го Моск. гос. ун-та. 1930. Т.3. №2-А. С.170—179.
2. Сафронов Н.И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Методическое пособие. Ч.1. Некоторые основные закономерности общей геохимии. Л., 1962.
3. Поваренных А.С. О распространенности химических элементов в земной коре и числе минеральных видов // Мин. сб. Льв. ун-та. 1966. Вып.2. №20. С.179—185.
4. Иванов В.В., Юшко-Захарова О.Е. // Докл. АН СССР. 1989. Т.308. №2. С.448—451.
5. Иванов В.В., Юшко-Захарова О.Е. // Докл. АН СССР. 1990. Т.310. №5. С.1213—1216.
6. Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации // Тр.ОИГГиМ СО РАН. 2000. Вып.845.
7. Ферсман А.Е. Избр. труды. Т.1. М., 1952. С.846—849.
8. Сауков А.А. О причинах ограниченного числа минералов // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.; Л., 1946. С.209—218.
9. Квятковский Е.М. // Изв. вузов. Геол. и разв. 1984. №6. С.27—32.
10. Урусов В.С. Почему их только две тысячи? // Природа. 1983. №10. С.82—88.
11. Хомяков А.П. Почему их больше, чем две тысячи? // Природа. 1996. №5. С.62—74.
12. Урусов В.С. // Соросовский образовательный журнал. 1998. №4. С.50—56.
13. Ярошевский А.А. // ЗВМО. 2003. Ч.132. №1. С.3—16.
14. Кудряшова В.И., Смольянинова В.Н. // ЗВМО. 2003. Ч.132. №6. С.21—33.
15. Вернадский В.И. Избр. соч. Т.1. М., 1954. С.395—410.
16. Григорьев Д.П. // ЗВМО. 1992. Ч.121. №6. С.144—145.
17. Щербина В.В. // Геохимия. 1969. №11. С.1302—1305.
18. Пеков И.В. // Соросовский образовательный журнал. 2001. №5. С.65—74.

## Публикации А.А.Ярошевского в журнале «Природа»

1. О геохимической эволюции биосферы (1988. №2. С.59—67).
2. Правила Гольдшмидта (1989. №10. С.93—100).
3. Главное, сохранить научный потенциал (1992. №1. С.20—22).
4. Химический состав биосферы (1993. №7. С.33—40).
5. А.П.Виноградов и современная геохимия (1996. №6. С.107—113).
6. Загадочные тектиты (1998. №4. С.15—16, комментарий к статье Е.В.Дмитриева «Появление тектитов на Земле»).
7. Химический состав земной коры (1997. №6. С.58—66).
8. Вместо послесловия (1997. №8. С.9—10, комментарий к статье С.И.Жмура, А.Ю.Розанова, В.М.Горленко «Следы древнейшей жизни в космических телах Солнечной системы»).
9. Математическое моделирование физико-химической динамики магматических процессов (в соавторстве с Е.В.Коптевым-Дворниковым. 2000. №10. С.48—56).
10. От редакции (2004. №11. С.38, комментарий к статье Г.А.Валуй «Восточное побережье Приморья — провинция расслоенных гранитов»).