

Глава 6

Распространенность элементов в природе

логическая схема главы



Распространенность элементов в космосе изучает космохимия, а их распространенность на Земле – геохимия.

Изучение распространенности элементов в космосе – довольно сложная задача, так как вещество в космическом пространстве находится в различном состоянии (звезды, планеты, пылевые облака, межзвездное пространство и т. д.). Иногда состояние вещества трудно представить. Например, сложно говорить о состоянии вещества и элементов в нейтронных звездах, белых карликах, черных дырах при колоссальных температурах и давлениях. Тем не менее науке достаточно много известно о том, какие элементы и в каких количествах есть в космосе.

В межзвездном пространстве встречаются ионы и атомы различных элементов, а также группы атомов, радикалы и даже молекулы, например молекулы формальдегида, воды, HCN, CH₃CN, CO, SiO₂, CoS и др. Особенно много в межзвездном пространстве ионов кальция. Кроме него, в космосе рассеяны атомы водорода, калия, углерода, ионы натрия, кислорода, титана и другие частицы. Первое место по распространенности во Вселенной принадлежит водороду.

Химический состав звезд

Химический состав звезд зависит от многих факторов, в том числе и от температуры. По мере повышения температуры состав частиц, существующих в атмосфере звезды, упрощается. Так, спектральный анализ звезд с температурой 10 000-50 000°С показывает в их атмосферах линии ионизированных водорода и гелия и ионы металлов. В атмосферах звезд с температурой 5000°С обнаруживаются уже радикалы, а в атмосферах звезд с температурой 3800°С – даже молекулы оксидов. Химический состав некоторых звезд с температурами 20 000-30 000° С приведен в табл. 6.1.

Видно, что, например, в звезде γ -Пегаса на 8700 атомов водорода приходится 1290 атомов гелия, 0,9 атома азота и т. д.

В спектрах звезд первых 4 классов (самых горячих) преобладают линии водорода и гелия, но по мере понижения температуры появляются линии других элементов и даже линии соединений. Это еще простые соединения: оксиды циркония, титана, а также радикалы CH , OH , NH , CH_2 , C_2 , C_3 , CaH и др. Наружные слои звезд состоят главным образом из водорода. В среднем на 10 000 атомов водорода приходится около 1000 атомов гелия, 5 атомов кислорода и менее 1 атома других элементов. Существуют звезды с повышенным содержанием того или иного элемента: кремния, железа, марганца, углерода и др. Звезды с аномальным составом довольно разнообразны. В молодых звездах типа красных гигантов присутствует повышенное количество тяжелых элементов. Так, в одной из подобных звезд содержится в 26 раз больше молибдена, чем в Солнце.

Таблица 6.1

Химический состав некоторых звезд класса В

Элемент	Относительное количество атомов в звезде		
	τ Скорпиона	ξ Персея	ν Пегаса
Водород	8350	8300	8700
Гелий	1450	1700	1290
Углерод	2,0	1,5	3,3
Азот	3,1	1,7	0,9
Кислород	11,0	9,0	3,7
Фтор	-	-	0.023
Неон	4,3	3,4	4,05
Магний	0,46	0,49	0,76
Алюминий	0,032	0,05	0,005
Кремний	0,75	0,77	0,094
Фосфор	-	-	0,0028
Сера	-	0,25	0,55
Хлор	-	-	0,0014
Аргон	-	-	0,07

Химический состав звезды отражает влияние двух факторов: природы межзвездной среды и тех ядерных

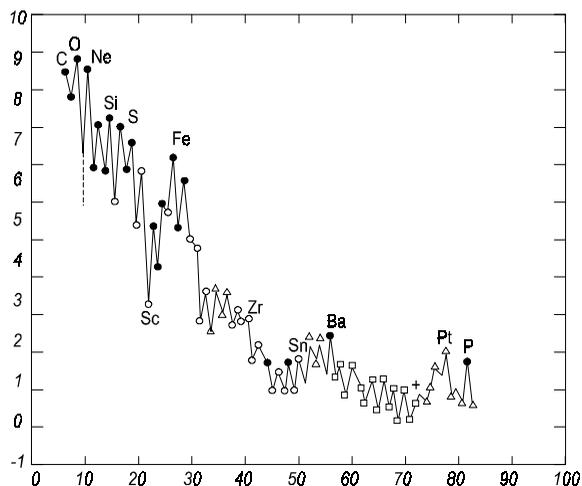


Рис. 6.1. Распространенность элементов в космосе

реакций, которые развиваются в звезде в течение ее жизни. Начальный состав звезды близок к составу межзвездной материи (газопылевого облака), из которой возникла звезда. А состав газопылевых облаков неодинаков, что и могло привести к отличию в составе элементов, содержащихся в звезде.

Спектральный анализ показывает, что наличие многих элементов в составе звезд может быть обусловлено только ядерными реакциями, протекающими в них (барий, цирконий, технеций). Существуют звезды, в которых водород превратился в гелий. Их атмосфера состоит из гелия. В таких гелиевых звездах обнаружены углерод, неон, титан, азот, кислород, кремний, магний. Известны гелиевые звезды, практически не содержащие водорода, который выгорел в результате ядерных реакций.

Очень интересными являются углеродные звезды. Это относительно холодные звезды (гиганты и сверхгиганты), их поверхностные температуры лежат в пределах 2500-6000° С. При температуре ниже 3500° С при равном количестве

алюминия	0,0040 атома;
углерода	0,37 атома;
кремния	0,037 атома;
азота	0,76 атома;
серы	0,016 атома;
магния	0,062 атома;
калия	0,00029 атома;
натрия	0,0035 атома;
кальция	0,0031 атома.

Химический анализ планет, окружающих Солнце, еще более труден, так как планеты светят только отраженным солнечным светом, и о их составе приходится судить по спектрам отражения. Эти спектры сложны для расшифровки и часто не дают однозначных ответов. Расширили возможности изучения состава планет, их атмосфер межпланетные космические станции.

Таблица 6.2
Плотности планет Солнечной системы

Планета	d , г/см ³	Планета	d , г/см ³	Планета	d , г/см ³
Меркурий	5,62	Луна	3,35	Нептун	2,43
Венера	5,15	Юпитер	1,35	Плутон	-
Земля	5,517	Сатурн	0,71		
Марс	4,00	Уран	1,60		

Сначала высказывались мнения о том, что все планеты Солнечной системы имеют одинаковый состав, но уже сравнение плотностей показало, что состав различается (см. табл. 6.2).

Меркурий, Венера, Земля, Марс, Луна – твердые тела. Они образованы силикатными, алюмосиликатными, карбонатными и другими минералами, составляющими их поверхностные слои. Внутри этих планет находится ядро, образованное более тяжелыми породами, содержащими элементы с большой атомной массой. Меркурий содержит ферромагнитное ядро и обладает сильным магнитным полем. Общее количество металлического железа, по некоторым данным, в Меркурии составляет около 58%. Венера и Марс,

как и Земля, имеют железные ядра, окруженные минеральной, преимущественно силикатной, оболочкой. На Венере много карбонатов, термическое разложение которых привело к накоплению диоксида углерода в атмосфере этой планеты. По данным советских космических станций "Венера-4" – "Венера-7", атмосфера Венеры на 97% состоит из диоксида углерода, содержит около 2% азота, 1% водяного пара и не более 0,1% кислорода. Температура на поверхности планеты около 500° С, а давление около 100 атм.

Планета Марс имеет атмосферу значительно более разреженную, чем земная. Атмосферное давление на Марсе составляет всего 0,08 земного. Основными составными частями его атмосферы являются азот и диоксид углерода. Кислорода и водяных паров приблизительно в 1000 раз меньше, чем в земной атмосфере. Вполне возможно, что химический состав соединений, образующих поверхность Марса, похож на земной. Это находит подтверждение в многочисленных экспериментах по моделированию марсианских условий. Это же подтверждают снимки, сделанные с достаточно близкого расстояния с космических станций "Марс" и "Маринер".

Гигантские планеты Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун образованы менее плотными веществами. Основу их составляют водород, гелий, метан, аммиак и другие газы. Существование твердого ядра у этих планет нельзя считать доказанным. Спектральные исследования Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна показали наличие в их атмосферах метана. В атмосферах Юпитера и Сатурна обнаружен также аммиак, который, возможно, есть на Уране и Нептуне, но уже в твердом состоянии. Исследование показало также наличие водорода (около 60%), гелия (36%), неона (около 3%). Кроме того, в атмосфере содержатся сложные молекулы: циановодород, диоксид азота в форме N_2O_4 , вода, сероводород, высокомолекулярные молекулы (пирен, коронен, хризен и др.). Тем не менее, несмотря на многие годы исследований, химический состав планет-гигантов изучен недостаточно.

Распространенность химических элементов на Земле

Изучением распространенности химических элементов на Земле занимались многие ученые, начиная еще с алхимиков (Теофраст, Плиний и др.). Но только в XVII-XIX вв. появились опытные данные о химических процессах в земной коре и их стали осмысливать с позиций, которые мы сейчас именуем геохимическими. В XVII в. Р. Бойль, изучая химию атмосферы и природных вод, и голландец Х. Гюйгенс подошли к пониманию жизни как космического явления. В XVII веке М. В. Ломоносов обосновал значение химии для геологии, дал объяснение процессам образования угля, нефти, торфа и других полезных ископаемых в своих знаменитых книгах "О слоях земных" и "О рождении металлов". А. Лавуазье заложил основы геохимии атмосферы, природных вод. Большое значение для накопления фактического материала по геохимии имели работы шведского химика И. Берцелиуса в области химического анализа горных пород, руд, минералов и вод. Он открыл торий, церий, селен, впервые получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал, цирконий и др.

Вплотную подошли к геохимии работы, опубликованные в XIX в. немецкими учеными К. Бишофом и И. Брейтгаупом по химии земной коры. Они рассматривали химический состав земной коры и круговорот веществ в ней. В те же годы стал употребляться термин "геохимия". Его появлением наука обязана швейцарскому химику Х. Шенбейну, который писал в 1842 году, что необходимо, прежде чем вести речь о настоящей геологической науке, иметь геохимию, которая должна исследовать химическую природу и происхождение масс, образующих земной шар. Но настоящее рождение геохимии как науки произошло в первой половине XX в. (1908-1911). Место рождения: кафедра минералогии Московского университета. Сделал ее наукой В. И. Вернадский (1861-1945). Минералогию Вернадский трактовал как химию соединений земной коры. Используя результаты спектрального анализа, он пришел к выводу о всеобщем рассеянии химических элементов. Вернадский говорил:

"В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы. Получается впечатление микрокосмического характера их рассеяния. В песчинке или капле, как в микрокосме, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесных пространствах. Вопрос связан лишь с улучшением и утончением методов исследования. При их улучшении мы находим натрий, литий, стронций там, где их раньше не видели; при их уточнении мы открываем их в меньших пробах, чем делали раньше".

Первый курс геохимии был прочитан в 1912 г. учеником Вернадского А. Е. Ферсманом (1883-1945). В 1933-1939 гг. Ферсман опубликовал четырехтомную "Геохимию" – первое систематическое изложение этой науки.

Большой вклад в геохимию внес В. М. Гольдшмидт (Норвегия). Он указал, что для вхождения химических элементов в кристаллическую решетку решающее значение имеет размер атомов или ионов. Он объяснил совместное нахождение магния и никеля, калия и свинца и тем самым заложил основы геохимии минералов. После его трудов появилась возможность предсказывать скопление элементов в земной коре и вести направленный поиск минералов в природе.

Еще в 1815 г. английский минералог В. Филиппс пытался определить среднее содержание в земной коре 10 химических элементов. Его работы были продолжены французами Эли де Бомоном и А. Добрэ. Но их исследования не привлекли внимания.

В 80-е гг. XIX в. проблемами определения среднего состава земной коры много занимался Ф.У. Кларк – руководитель химической лаборатории американского геологического комитета в Вашингтоне. Отобрав 880 наиболее точных анализов горных пород, он в 1889 г. определил среднее содержание 10 химических элементов в твердой земной коре. Кларк получил следующие результаты:

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Кислород	46,28	Магний	2,77
Кремний	28,02	Калий	2,47
Алюминий	8,14	Натрий	2,43
Железо	5,58	Титан	0,33
Кальций	3,27	Фосфор	0,10

$\Sigma=99,39\%$

Кларк трактовал геохимию как совокупность сведений о химическом составе земной коры. Продолжая исследования, он увеличивал точность определений, количество анализов и число элементов. В сводке среднего содержания элементов в земной коре, опубликованной в 1924 г., были приведены данные уже о 50 элементах.

Учитывая заслуги Кларка в развитии геохимии и исследованиях распространенности элементов, Ферман в 1923 г. предложил обозначить среднее содержание химического элемента в земной коре, на Земле в целом, а также на планетах и в космосе термином **"кларк"**. По предложению Вернадского в таблицах кларков приводятся значения массовых (весовых) и атомных кларков.

Смысл введения атомных кларков состоит в следующем. Пусть имеется геологическая система, состоящая из водорода и фтора, и на один атом водорода приходится один атом фтора. Если определить атомные кларки, то они будут одинаковы для обоих элементов. Но, если определить вклад водорода и фтора в массу системы, то окажется, что в соответствии с величинами атомных масс водорода и фтора от общей суммы $1_{\text{H}} + 19_{\text{F}} = 20_{\text{HF}}$ водород составит только 5%, а фтор – 95%. Таким образом массовые и атомные кларки могут значительно различаться. Для перевода массовых кларков в атомные надо значение массового кларка каждого элемента разделить на атомную массу и сумму этих величин считать за 100%. Тогда доля в этой сумме величины содержания каждого элемента будет соответствовать его атомному кларку.

Со дня опубликования первой таблицы Кларка прошло более 100 лет. За это время была проделана гигантская работа, и общая картина распространенности элементов в земной коре выявилась достаточно отчетливо. Прежде всего

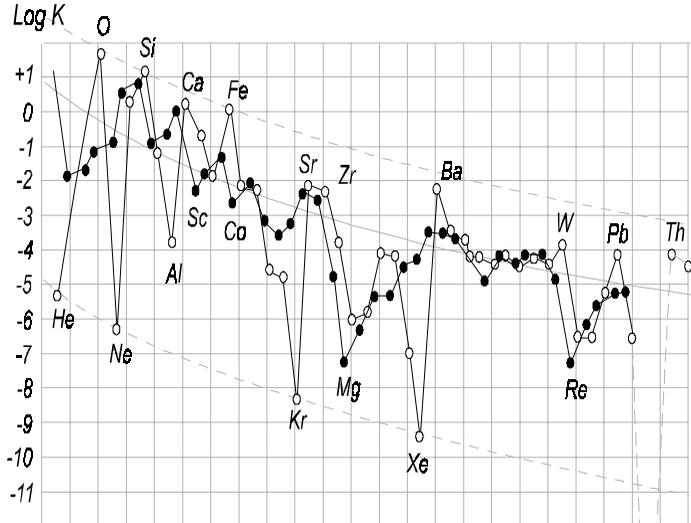
подтвердилось гениальное предположение Вернадского о рассеянном состоянии всех химических элементов. Для иода, гафния, скандия, рубидия, индия, цезия, радия и некоторых других редких элементов рассеянное состояние является основным, так как они не образуют или почти не образуют собственных минералов. Только для кислорода, кремния, алюминия, железа, натрия, калия, магния главная форма нахождения – собственные минералы. **Положение о всеобщем рассеянии химических элементов советский геохимик Н.И. Сафронов предложил именовать законом Кларка-Вернадского.**

Современные методы анализа и приборы позволили уточнить содержание элементов в земной коре (табл. 1.3). Как видно из таблицы, половина земной коры состоит из кислорода. Таким образом, земная кора – это "кислородная сфера". На втором месте стоит кремний (кларк 29,5), на третьем – алюминий (8,05). Если к ним добавить железо (4,65), кальций (2,96), калий (2,50), натрий (2,50), магний (1,87), титан (0,45), то получится 99,48%, т. е. практически вся земная кора. На остальные 80 элементов приходится менее 1%. **Элементы, содержание которых не превышает 0,01-0,0001%, называют редкими. Если редкие элементы не образуют собственных минералов, то их называют "редкими рассеянными" (Br, In, Ra, U, Re, Hf, Se и др.).** Так, у урана и брома кларки почти одинаковы ($2,5 \cdot 10^{-4}$ и $2,1 \cdot 10^{-4}$), но уран – редкий элемент, т. к. известно 104 урановых минерала и урановые месторождения, а бром – рассеянный (имеет лишь один минерал).

В геохимии есть еще понятие "микроэлементы", которое означает элементы, содержащиеся в малых количествах (>0,01%) в данной системе. Так, алюминий – микроэлемент в живом организме и макроэлемент в силикатных породах.

Установлено, что кларки в основном не зависят от химических свойств элементов. А как влияет на распространенность ядро элемента? Еще в 1923 г.

В. М. Гольдшмидт сформулировал основной закон геохимии: **общая распространенность элемента зависит от свойств его атомного ядра, а характер распространения – от свойств наружной электронной оболочки его атома.**



0 4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72 76 80 84 88 92

Ферсман получил график зависимости атомных кларков от заряда ядра для четных и нечетных элементов периодической системы Д. И. Менделеева (рис. 6.2). Он выяснил, что с усложнением атомного ядра, увеличением его

Рис. 6.2. Логарифмы атомных кларков
(по А.И. Ферсману)

массы кларки элементов уменьшаются, но эти кривые оказались немонотонными. Легкие атомы (занимающие места в начале периодической системы) более распространены. Их ядра содержат небольшое число нуклонов (протонов и нейтронов). Действительно, после железа ($Z = 26$) нет ни одного распространенного элемента. На это указывал еще Д. И. Менделеев. В 1869 г. одновременно с периодическим законом он сформулировал правило: **элементы с малыми атомными весами в общем более распространены, чем тяжелые элементы.**

Другая закономерность была установлена в 1914 г. Г. Оддо (Италия) и В. Гаркинсоном (США) в 1915-1928 гг. Они заметили, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четными атомными массами. Среди соседних элементов у четных кларки всегда выше, чем у нечетных (рис. 6.2). Для первых 9 элементов по распространенности четные кларки составляют 86,43%, а нечетные – 13,03%. Особенно велики кларки элементов, атомная масса которых делится на 4. Среди атомов одного и

того же элемента преобладают изотопы с массовым числом, кратным 4. Такое строение Ферсман обозначил как $4q$, где q – целое число. Ниже приведено соотношение распространенности различных изотопов кислорода и серы:

^{16}O - 99,76	^{32}S – 55,01
^{17}O – 0,04	^{33}S – 0,75
^{18}O – 0,20	^{34}S – 4,22
	^{36}S – 0,02.

По Ферсману, ядра типа $4q$ составляют 83,39% земной коры. Менее распространены ядра $4q+3$ (12,7%). Совсем мало ядер $4q+1$ и $4q+2$ (1%). Было отмечено также, что среди четных элементов, начиная с гелия, наибольшими кларками обладает каждый шестой: кислород (№ 8), кремний (№ 14), кальций (№ 20), железо (№ 26). Для нечетных элементов существует аналогичное правило (начиная с водорода, № 1): азот (№ 7); алюминий (№ 13); калий (№ 19); марганец (№ 25). Ядра, содержащие 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 протонов или нейтронов, особенно устойчивы. Эти числа называются **магическими**. Наиболее устойчивы дважды магические ядра, содержащие магические числа протонов и нейтронов (^{208}Pb).

Таким образом, распространенность элементов в земной коре связана преимущественно со строением атомного ядра. В земной коре преобладают ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов. Причина этого лежит в звездной стадии существования земной материи. Свыше 4,5 млрд лет назад вещество нашей планеты было нагрето до десятков миллионов градусов. При таких температурах ни атомы, ни молекулы существовать не могут, и вещество представляло собой раскаленную плазму со свободными электронами и ядрами. В плазме протекали ядерные реакции – из протонов и нейтронов образовывались ядра химических элементов. Вероятнее всего образование наиболее устойчивых ядер, а такими являются ядра, содержащие небольшое и четное количество протонов и нейтронов. Ядра же, переполненные протонами и нейтронами, неустойчивы и распадаются. Таковы уран, торий, радий и другие

радиоактивные элементы, распадающиеся с образованием свинца и гелия. Но и среди легких элементов не все обладают высокими кларками. Например, бериллий имеет порядковый номер 4, а его кларк $3,8 \cdot 10^{-4}\%$. Еще меньше кларк гелия, хотя в космосе он занимает второе место по распространенности (после водорода). Мало лития ($3,2 \cdot 10^{-3}\%$), бора ($1,2 \cdot 10^{-3}\%$), углерода ($2,3 \cdot 10^{-2}\%$). Это объясняется тем, что названные атомы в центральных частях звезд являются ядерным горючим и уничтожаются в ходе ядерных реакций.

Контрольные вопросы

1. Какие элементы наиболее распространены в космическом пространстве?
2. Какие реакции служат источником тяжелых элементов в космосе?
3. Какие методы используют для изучения химического состава звезд?
4. Сколько химических элементов обнаружено на Солнце?
5. Что служит доказательством различного химического состава планет Солнечной системы?
6. Какие элементы обнаружены в атмосферах планет-гигантов?
7. Что определяет предмет геохимии?
8. Кто из ученых внес наибольший вклад в развитие геохимии?
9. Дайте определение кларка.
10. Каковы наиболее распространенные элементы в земной коре?
11. Какие элементы называют редкими, а какие рассеянными?
12. Какие числа называют магическими?
13. Что определяет распространенность элементов в земной коре?
14. Сформулируйте основные законы геохимии?
15. Почему некоторые элементы, имеющие небольшие атомные массы и четные номера, являются широко распространенными?

Дополнительная литература

1. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химии. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1991. С. 378-391.
2. Гарусевич Г. А. Основы общей геохимии. М.: Высшая школа, 1968. 363 с.
3. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высшая школа. 1979. 423 с.
4. Лутц Б. Г. Химический состав континентальной коры и верхней мантии Земли. М.: Недра, 1976. 152 с.
5. Лаврухина А.К. Ядерные реакции в космических телах. М.: Наука, 1972. 187 с.
6. Сафронов В. С. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Недра, 1969. 264 с.
7. Аллер Л. Распространенность химических элементов. М.: Недра, 1963. 254 с.
8. Николаев Л. А. Химия космоса. М.: Просвещение, 1974. 152 с.