

## **Глава 19. Геохимические аспекты, химический состав Земли.**

В 19-ой главе даются общие представления о химических аспектах Земли (по лекциям А.А. Ярошевского «Проблемы современной геохимии»). Рассмотрены вопросы: Распространенность химических элементов в природе, Космохимические основания геохимии, физико-химические и кристаллохимические основания геохимии, Геохимическая дифференциация Земли. Химическое строение земной коры, принципы поведения химических элементов в магматических процессах. Принципы поведения химических элементов в процессах выветривания и осадкообразования, геохимия процессов метаморфизма, принципы поведения химических элементов в гидротермально-метасоматических процессах, геохимия биосферы.

### **19. 1. Распространенность химических элементов в природе.**

#### ***Основные идеи:***

1. Все доступное для исследования вещество состоит из одних и тех же химических элементов; их количественные соотношения (распространенность), в пределах порядка величины, практически одинаковы (Вернадский, 1926).
2. Распространенность химических элементов в природе подчиняется следующим основным эмпирическим правилам:
  - распространенность уменьшается с ростом заряда ядра;
  - зависимость распространенности элементов от заряда ядра имеет две ветви - крутую для легких элементов (до Cu, Zn) и значительно более пологую для более тяжелых;
  - четные химические элементы распространены больше, чем их нечетные соседи (правило Оддо-Гаркинса) (исключения - H, He, а также Li, Be, B);
  - наблюдаются отчетливые максимумы на кривой распространенности элементов группы Fe (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), а также менее выраженные в области Xe-Ba, Pt и Pb; наблюдается резко пониженная распространенность Li, Be, B.
3. Космическая распространенность химических элементов определяется стабильностью ядер атомов (Вернадский, 1921, Goldschmidt, 1930).
4. Химические элементы образуются в ходе ядерных процессов (процессов нуклеосинтеза), протекающих на разных стадиях эволюции Вселенной (Gamov, 1939, 1946; Alpher, Bethe, Gamov, 1948; Чердынцев, 1956; E.Burbidge, G.Burbidge, Fowler, Hoyle, 1957; Fowler, 1985).
5. Солнце как звезда второго поколения, принадлежащая к Главной последовательности, может служить хорошим представителем основной массы видимого вещества Вселенной.
6. Вещество звезд второго и более поздних поколений, рассеянной материи (газо-пылевых туманностей), планетных систем является, с точки зрения происхождения химических элементов, гетерогенным, представляя собой смесь продуктов ядерных реакций, протекавших на разных стадиях предшествующей истории; последний этап нуклеосинтеза в районе Солнечной системы произошел незадолго (за 200 - 400 млн. лет) до формирования твердой фракции ее вещества (4.55 млрд. лет назад).
7. Процессы смешения продуктов нуклеосинтеза оказываются в высшей степени эффективными и приводят к тому, что в главной своей массе протопланетное вещество Солнечной системы достаточно хорошо перемешено и характеризуется весьма однородным изотопным составом; но при этом некоторая (очень небольшая по массе) фракция метеоритного вещества отличается изотопными <аномалиями>, прямыми <свидетелями> гетерогенности нуклеосинтеза.

Табл. 19. 1. Геохимически значимые естественные радиоактивные элементы.

| Радиоактивный изотоп     | Тип превращения   | Радиогенный изотоп                               | Период полураспада, лет | Процент распада за 4.55 млрд. лет |
|--------------------------|-------------------|--|-------------------------|-----------------------------------|
| ${}_{92}^{235}\text{U}$  | $\alpha, (\beta)$ | ${}_{82}^{207}\text{Pb}, {}_2^4\text{He}$        | $7.038 \cdot 10^8$      | 98.87                             |
| ${}_{19}^{40}\text{K}$   | $\text{K}, \beta$ | ${}_{18}^{40}\text{Ar}, {}_{20}^{40}\text{Ca}$   | $1.251 \cdot 10^9$      | 91.97                             |
| ${}_{92}^{238}\text{U}$  | $\alpha, (\beta)$ | ${}_{82}^{206}\text{Pb}, {}_2^4\text{He}$        | $4.468 \cdot 10^9$      | 50.63                             |
| ${}_{90}^{232}\text{Th}$ | $\alpha, (\beta)$ | ${}_{82}^{208}\text{Pb}, {}_2^4\text{He}$        | $1.401 \cdot 10^{10}$   | 20.16                             |
| ${}_{71}^{176}\text{Lu}$ | $\text{K}, \beta$ | ${}_{70}^{176}\text{Yb}, {}_{72}^{176}\text{Hf}$ | $3.57 \cdot 10^{10}$    | 8.46                              |
| ${}_{75}^{187}\text{Re}$ | $\beta$           | ${}_{76}^{187}\text{Os}$                         | $4.23 \cdot 10^{10}$    | 7.19                              |
| ${}_{37}^{87}\text{Rb}$  | $\beta$           | ${}_{38}^{87}\text{Sr}$                          | $4.88 \cdot 10^{10}$    | 6.26                              |
| ${}_{57}^{138}\text{La}$ | $\text{K}, \beta$ | ${}_{56}^{138}\text{Ba}, {}_{58}^{138}\text{Ce}$ | $9.67 \cdot 10^{10}$    | 3.21                              |
| ${}_{62}^{147}\text{Sm}$ | $\alpha$          | ${}_{60}^{143}\text{Nd}$                         | $1.06 \cdot 10^{11}$    | 2.93                              |
| ${}_{78}^{190}\text{Pt}$ | $\alpha$          | ${}_{76}^{186}\text{Os}$                         | $5.4 \cdot 10^{11}$     | 0.58                              |
| ${}_{52}^{123}\text{Te}$ | $\text{K}$        | ${}_{51}^{123}\text{Sb}$                         | $1.24 \cdot 10^{13}$    | 0.025                             |
| ${}_{73}^{180}\text{Ta}$ | $\beta$           | ${}_{74}^{180}\text{W}$                          | $2 \cdot 10^{13}$       | 0.016                             |

Табл. 19.2. Накопление в веществе Солнечной системы радиогенных изотопов.

| Радиоактивные и радиогенные изотопы | Распространенность, число атомов на $10^6$ атомов Si |                      | Накопление                |         |
|-------------------------------------|--|----------------------|---------------------------|---------|
|                                     | современная  | 4.55 млрд. лет назад | число атомов на $10^6$ Si | %       |
| ${}_{92}^{235}\text{U}$             | 0.0000648  | 0.0057243            | -0.0056595                | -98.87  |
| ${}_{82}^{207}\text{Pb}$            | 0.650  | 0.6443405            | 0.0056595                 | 0.878   |
| ${}_{19}^{40}\text{K}$              | 0.440  | 5.479                | -5.039                    | -91.97  |
| ${}_{18}^{40}\text{Ar}$             | 26   | 25.472               | 0.528                     | 2.07    |
| ${}_{20}^{40}\text{Ca}$             | 59200  | 59195.5              | 4.511                     | 0.008   |
| ${}_{92}^{238}\text{U}$             | 0.00893  | 0.0180875            | -0.0091575                | -50.63  |
| ${}_{82}^{206}\text{Pb}$            | 0.602  | 0.5928425            | 0.0091575                 | 1.545   |
| ${}_{90}^{232}\text{Th}$            | 0.0335   | 0.04196              | -0.00846                  | -20.16  |
| ${}_{82}^{208}\text{Pb}$            | 1.837  | 1.82854              | 0.00846                   | 0.463   |
| ${}_{71}^{176}\text{Lu}$            | 0.000951   | 0.001039             | -0.0000878                | -8.46   |
| ${}_{72}^{176}\text{Hf}$            | 0.00802  | 0.007932             | 0.0000878                 | 1.09    |
| ${}_{75}^{187}\text{Re}$            | 0.0324   | 0.034908             | -0.002508                 | -7.19   |
| ${}_{76}^{187}\text{Os}$            | 0.0108   | 0.008292             | 0.002508                  | 30.25   |
| ${}_{37}^{87}\text{Rb}$             | 1.97   | 2.1015               | -0.1315                   | -6.26   |
| ${}_{38}^{87}\text{Sr}$             | 1.64   | 1.5085               | 0.1315                    | 8.72    |
| ${}_{57}^{138}\text{La}$            | 0.000397   | 0.000410             | -0.0000132                | -3.21   |
| ${}_{56}^{138}\text{Ba}$            | 3.22   | 3.219992             | 0.0000084                 | 0.00026 |
| ${}_{58}^{138}\text{Ce}$            | 0.00284  | 0.002835             | 0.0000048                 | 0.169   |
| ${}_{62}^{147}\text{Sm}$            | 0.0387   | 0.03987              | -0.00117                  | -2.93   |
| ${}_{60}^{143}\text{Nd}$            | 0.101  | 0.09983              | 0.00117                   | 1.17    |

Табл. 19. 3. Некоторые <вымершие> изотопы в Солнечной системе.

| Радиогенный изотоп     | <Вымерший> радиоактивный изотоп | Тип превращения | Период полураспада, лет |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| $^{12}_{26}\text{Mg}$  | $^{13}_{26}\text{Al}$           | $\beta +$       | $0.7 \cdot 10^6$        |
| $^{19}_{41}\text{K}$   | $^{20}_{41}\text{Ca}$           | K               | $0.144 \cdot 10^6$      |
| $^{24}_{53}\text{Cr}$  | $^{25}_{53}\text{Mn}$           | K, $\beta +$    | $3.7 \cdot 10^6$        |
| $^{40}_{92}\text{Zr}$  | $^{41}_{92}\text{Nb}$           | $\beta +$       | $33 \cdot 10^6$         |
| $^{47}_{107}\text{Ag}$ | $^{46}_{107}\text{Pd}$          | $\beta$         | $9.4 \cdot 10^6$        |
| $^{54}_{129}\text{Xe}$ | $^{53}_{129}\text{I}$           | $\beta$         | $16 \cdot 10^6$         |
| $^{56}_{135}\text{Ba}$ | $^{55}_{135}\text{Cs}$          | $\beta$         | $3 \cdot 10^6$          |
| $^{60}_{142}\text{Nd}$ | $^{62}_{146}\text{Sm}$          | $\alpha$        | $103 \cdot 10^6$        |
| $^{74}_{182}\text{W}$  | $^{72}_{182}\text{Hf}$          | $2 \beta$       | $\sim 9 \cdot 10^6$     |
| Изотопы Хе             | $^{94}_{244}\text{Pu}$          | Деление         | $83 \cdot 10^6$         |

Табл. 19.4. Количество естественных изотопов с четными и нечетными числами протонов и нейтронов в ядрах атомов и количество изотопов с массовыми числами кратными (q) четырем.

| Число протонов Z | Число нейтронов N | Количество изотопов | Тип изотопа | Количество изотопов | Распространенность в хондритах |
|------------------|-------------------|---------------------|-------------|---------------------|--------------------------------|
| четное           | четное            | 167                 | 4q          | 90                  | 89.6%                          |
| четное           | нечетное          | 57                  | 4q + 1      | 53                  | 2.9%                           |
| нечетное         | четное            | 53                  | 4q + 2      | 86                  | 5.5%                           |
| нечетное         | нечетное          | 9                   | 4q + 3      | 57                  | 2.5%                           |

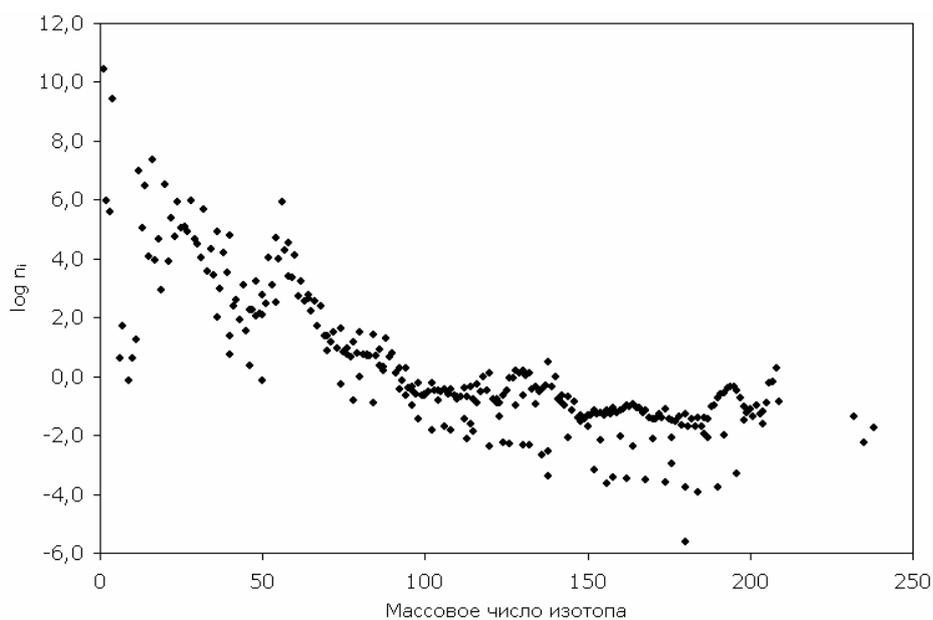


Рис. 19-1. Распространенность нуклидов (изотопов, число атомов  $n_i$  на  $10^6$  атомов  $^{28}\text{Si}$ ) в Солнечной системе в зависимости от массового числа изотопов.

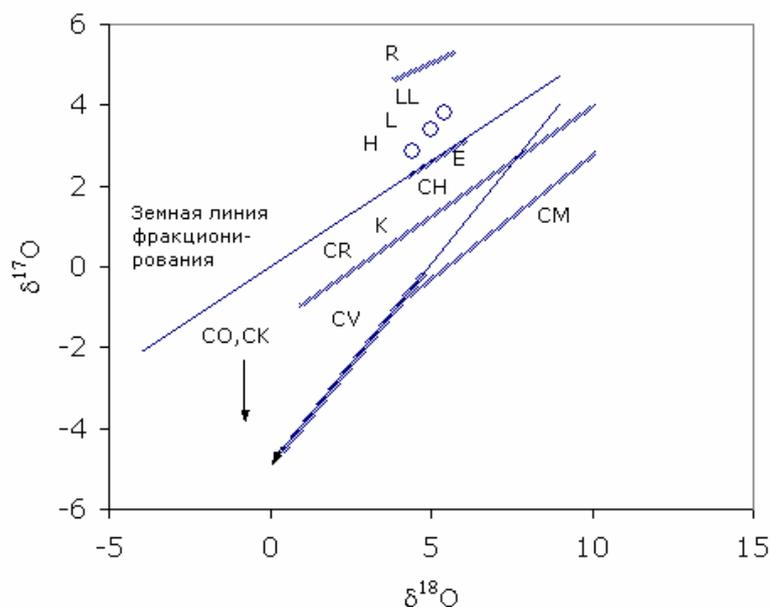


Рис. 19-2. Диаграмма  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{17}\text{O}$  для различных типов хондритов.

### **Проблемы:**

Научная проблематика ушла в область астрофизики; геохимические данные послужили фактологической базой для постановки и решения этих проблем.

1. Расшифровка природы и состава <скрытой массы> Вселенной.
2. Конкретизация эволюции звезд различного типа и различных поколений в связи с их химическим составом.
3. Возможность существования тяжелых трансурановых элементов и их вклад в наблюдаемый состав вещества Вселенной.
4. Конкретизация процессов формирования Li, Be, B.

## **19. 2. Космохимические основания геохимии.**

### **Основные идеи:**

1. Самым распространенным типом метеоритов являются хондриты, которые отличаются комплексом химических и структурных признаков, заставляющих считать их вещество <примитивным>, не прошедшим стадии планетной дифференциации.
2. Особое место среди хондритов занимают CI-хондриты, атомная распространенность всех, кроме сильно летучих (H, He, Ne, Ar, Kr, Xe), элементов в них практически тождественна солнечной; это позволяет рассматривать вещество CI-хондритов представительным образцом нелетучей фракции протопланетного вещества Солнечной системы.
3. Формирование твердых фаз протопланетного вещества Солнечной системы сопровождалось фракционированием химических элементов в соответствии с относительной термодинамической устойчивостью различных типов их соединений [геохимическая классификация элементов Гольдшмидта]; законы распределения химических элементов по принципиальным типам соединений контролируют форму нахождения химических элементов в протопланетном веществе и определяют их поведение в процессах формирования и на начальных стадиях дифференциации планет; распределение химических элементов зависит от строения электронных оболочек атомов.
4. Итогом космохимической эволюции протопланетного вещества является формирование четырех типов фаз - газообразной и трех твердых: кислородных соединений (силикатов и окислов), сульфидов (троилит и некоторые более редкие сульфиды) и металла; их пропорции и химический состав задаются космической распространенностью химических элементов и фундаментальными законами термодинамики, определяющими направленность обменных реакций при буферной роли соединений Fe. Варьируя

пропорции этих фаз в составе планет Солнечной системы, можно построить модели их внутреннего строения, согласующиеся с наблюдаемыми физическими свойствами планет.

5. Классические данные по изотопному составу Pb и новые данные по изотопному составу W, Os в металлической фазе и троилите железных метеоритов показывают, что разделение на фазы произошло уже во время формирования твердой фракции протопланетного вещества 4.55 млрд. лет назад и не имеет никакого отношения ни ко времени, ни к механизму образования ядер планет земной группы.

6. Основным процесс, который привел к формированию твердой фракции протопланетного вещества, сопровождался фракционированием химических элементов по летучести; ничтожная распространенность на Земле и других телах земного типа сильно летучих тяжелых (Ne-Xe) благородных газов служит доказательством формирования планет земной группы в результате аккреции твердой компоненты протопланетного облака.

7. Главными продуктами планетной дифференциации рассматриваются базальты кор планет земной группы; все известные базальты Земли, Луны, Марса, родительского тела базальтических метеоритов обогащены относительно примитивного вещества так называемыми "легкоплавкими" элементами, что является доказательством формирования базальтов в результате частичного или зонного плавления первичного вещества планет (Goldschmidt, Виноградов). Однако по ряду геохимических параметров базальты разных тел земной группы отличаются друг от друга и не могут быть получены как продукты выплавления глубинного вещества одного и того же состава; это является основанием предполагать вариации состава протопланетного вещества, оказывающимся несколько различным для разных планет, и лишает возможности использовать конкретно состав того или иного типа хондритов как представителя вещества Земли; различные типы хондритов, а также гипотетическое протопланетное вещество планет земной группы представляют собой некоторые фракции протопланетного вещества Солнечной системы, но средний его состав, т. е. состав того примитивного материала Солнечной системы, продуктами дифференциации которого являются эти фракции, может быть принят тождественным среднему составу CI-хондритов; распространенность химических элементов в CI-хондритах целесообразно принять в качестве начальной точки геохимической эволюции планет земной группы в ходе их формирования и дальнейшей геологической истории.

Табл. 19. 5. Геохимическая классификация химических элементов Гольдшмидта.

| Сидерофильные       | Халькофильные       | Литофильные        | Атмофильные     | Биофильные      |
|---------------------|---------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| Fe                  | Fe                  | Fe                 | H, C, N, O      | C, H, O, N, P   |
| Ni, Co              | S, Se, (Te)         | O, (S), (P), (C),  | Cl, Br, I       | S, Cl, I, (B)   |
| Ru, Rh, Pd, Os, Ir, | Cu, Ag, Zn, Cd, Hg  | (H)                | He, Ne, Ar, Kr, | (Ca, Mg, K, Na) |
| Pt, Au              | (Ga), In, Tl, (Ge)  | Li, Na, K, Rb, Cs  | Xe              | (V, Mn, Fe, Cu) |
| (Ga), Ge, Sn        | (P), As, (Sb), (Bi) | Be, Mg, Ca, Sr,    |                 |                 |
| (Nb), Ta, Mo, (W)   | Mo                  | Ba                 |                 |                 |
| P, C                | (Ti), (V), (Cr),    | B, Al, (Ga), Sc, Y |                 |                 |
| (N), (As), (Sb), Bi | (Mn), (Ca)          | La, Ce, Pr, Nd,    |                 |                 |
| (Se), (Te)          |                     | Sm                 |                 |                 |
|                     |                     | Eu, Gd, Tb, Dy,    |                 |                 |
|                     |                     | Ho                 |                 |                 |
|                     |                     | Er, Tm, Yb, Lu     |                 |                 |
|                     |                     | Th, U              |                 |                 |
|                     |                     | Si, Ti, Zr, Hf     |                 |                 |
|                     |                     | V, Nb, Ta, Cr, W   |                 |                 |
|                     |                     | Mn, F, Cl, Br, I   |                 |                 |
|                     |                     | (Sn), (Ni), (Co)   |                 |                 |

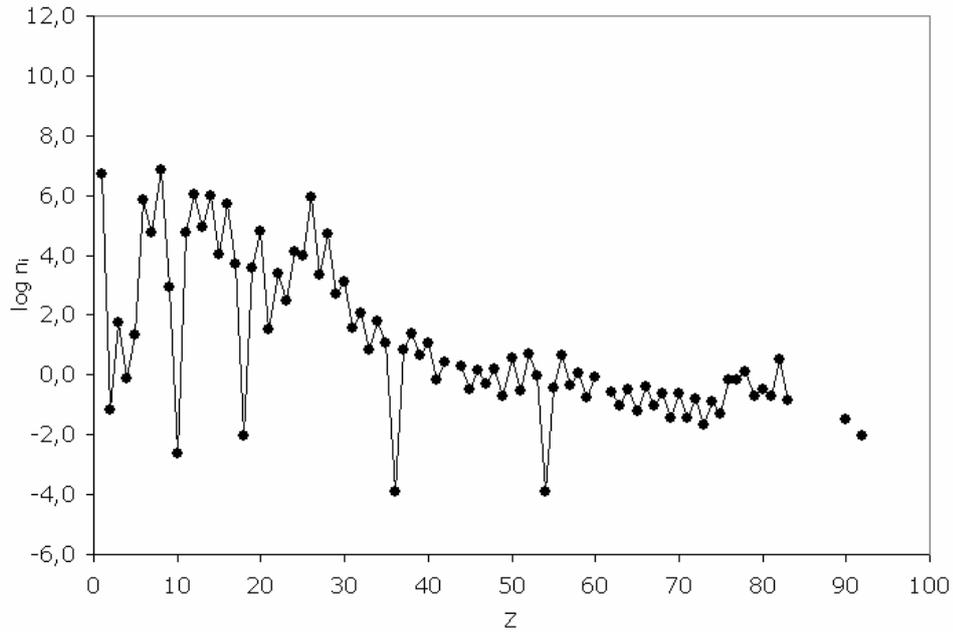


Рис. 19-3. Распространенность химических элементов (число атомов  $n_i$  на  $10^6$  атомов Si) в CI-хондритах.

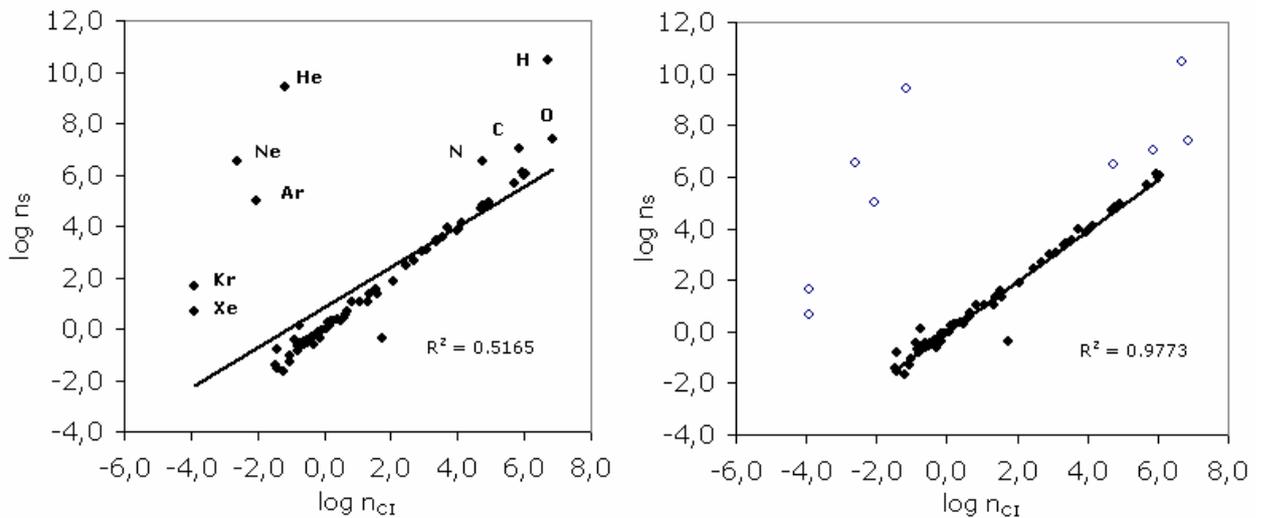


Рис. 19-4. Соотношения распространенности химических элементов (число атомов  $n_i$  на  $10^6$  атомов Si) на Солнце ( $n_s$ ) и в углистых (CI) хондритах ( $n_{CI}$ ).

Табл. 19. 6. Геохимические особенности базальтов Земли, Луны и родительских тел шерггитов и эвкритов.

| Компонент<br>и<br>отношение<br>элементов | CI-<br>хондриты | Океанические<br>толеиты | Базальты<br>Земли<br><br>Базальты<br>островных<br>дуг | Траппы | Shergotty<br><br>(базальты<br>Марса) | Морские<br>базальты<br>Луны | Эвкриты |
|--|-----------------|-------------------------|---|--------|--------------------------------------|-----------------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 22.76           | 50.65                   | 51.01   | 49.98  | 50.96                                | 45.65                       | 49.31   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 1.64            | 15.10                   | 17.58   | 15.26  | 7.01                                 | 12.07                       | 12.26   |

|                               |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FeO                           | 24.48 | 10.47 | 9.62  | 12.37 | 19.26 | 19.10 | 18.88 |
| MgO                           | 16.40 | 7.60  | 6.50  | 6.44  | 9.21  | 8.57  | 7.20  |
| CaO                           | 1.30  | 11.83 | 10.17 | 10.75 | 9.91  | 11.26 | 10.17 |
| Na <sub>2</sub> O             | 0.69  | 2.43  | 2.78  | 2.45  | 1.29  | 0.38  | 0.46  |
| K <sub>2</sub> O              | 0.067 | 0.19  | 1.00  | 0.76  | 0.16  | 0.10  | 0.04  |
| TiO <sub>2</sub>              | 0.073 | 1.41  | 0.97  | 1.57  | 0.87  | 2.53  | 0.76  |
| MnO                           | 0.26  | 0.18  | 0.18  | 0.21  | 0.53  | 0.25  | 0.54  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.28  | 0.14  | 0.19  | 0.21  | 0.80  | 0.09  | 0.04  |

### ***Проблемы:***

1. Понимание обстановки и условий формирования твердой фракции протопланетного вещества (вещества-предшественника хондр и хондритов) и оценка ее первичной и вторичности химической и изотопной гетерогенности.
2. Понимание генетической связи разных типов хондритов как представителей "примитивного" вещества Солнечной системы и их отношения к веществу CI-хондритов.
3. Понимание природы связи разных типов дифференцированных метеоритов и их изотопной гетерогенности как основа понимания причин и механизмов, которые привели к вариациям среднего состава вещества планет земной группы и родительских тел метеоритов, и как путь к корректной оценке среднего химического состава Земли.
4. Обоснование возможности (или невозможности) систематической дифференциации протопланетного вещества в процессах аккреции как путь к оценке возможной неоднородности (локальной и глобальной) вещества первичной Земли.

### **19. 3. Физико-химические и кристаллохимические основания геохимии.**

#### ***Основные идеи:***

1. Формы нахождения химических элементов в природе: кристаллические фазы (минералы), структурные (изоморфные) примеси в минералах, неструктурные примеси в минералах; расплавы; мало плотные (флюидные) растворы, газы; живое вещество.
2. Минеральная форма нахождения химических элементов в природе основная; типы химических соединений в природе и число минералов химических элементов ограничено термодинамическими законами фазовых равновесий и явлениями изоморфизма; способность химических элементов к минералообразованию прежде всего определяется их распространенностью в земной коре и закономерностями фракционирования в геологических процессах.
3. Перераспределение химических элементов в геологических процессах практически всегда сопровождается их разделением (фракционированием).
4. Существует два механизма переноса химических элементов в геологических процессах - молекулярная диффузия и конвективное перераспределение фаз в пространстве геологических систем. Исследование динамики перераспределения химических элементов в геологических процессах возможно только методами ЭВМ-моделирования.
5. Диффузионный перенос химических элементов является механизмом, контролирующим локальные процессы, практически сводящиеся к росту минеральных зерен и узких зон в диффузионных метасоматических колонках; этот механизм переноса может быть ответственным только за перераспределение химических элементов в масштабах миллиметров-сантиметров, максимум первых десятков сантиметров.
6. Основными механизмами геохимической дифференциации в геологически значимых масштабах являются процессы переноса, осуществляемые относительным перераспределением фаз в гетерогенных системах жидкость-твердые фазы, жидкость-жидкость, жидкость-газ, газ-твердые фазы.

7. Основной вклад в перераспределение химических элементов в магматических процессах вносит разделение твердых и жидкой фаз, т. е. механизм кристаллизационной дифференциации; разделение сосуществующих жидких фаз в пространстве магматических камер имеет резко ограниченное значение, поскольку в области реальных составов магматических пород явления ликвации экспериментально не установлены, за исключением силикатно-сульфидной ликвации, которая имеет определяющее значение в магматической геохимии халькофильных и сидерофильных элементов; разделение расплава и газовой фазы не может иметь практического значения для магматической эволюции из-за малого количества, малой плотности и малой растворимости соединений породообразующих элементов в магматических флюидах. Магматизм является основным процессом перераспределения и дифференциации земного вещества в эндогенных условиях.

8. В гидротермально-метасоматических процессах основной вклад в перераспределение химических элементов вносит фильтрация флюидной фазы сквозь пористый каркас твердых пород, сопровождающаяся взаимодействием раствора и пород и глубокой дифференциацией химических элементов, но малая плотность флюидной фазы и ограниченная растворимость породообразующих и рудных минералов в водных растворах ограничивают масштабы перераспределения вещества земной коры в этих процессах - они носят локальный характер, а масса вещества, вовлеченная в эти процессы, весьма мала по сравнению с массой пород земной коры (контролирующим масштабы массопереноса является отношение вода / порода, которое в земной коре в целом сдвинуто в пользу пород).

9. В процессах, протекающих на поверхности Земли в биосфере, основной транспорт вещества, сопровождающийся геохимической дифференциацией, связан с поверхностным гидрологическим циклом; эоловый перенос имеет резко подчиненное значение; главный массоперенос осуществляется в форме взвешенного материала, но, несмотря на малую минерализацию вод, взаимодействующих с породами, геохимический эффект, обусловленный разделением химических элементов по принципу их миграционной способности в водных растворах, может быть значителен из-за многократно повторяющейся циркуляции водной фазы гидросферы (результатирующее отношение вода / порода может быть сдвинутым в пользу воды).

Табл. 19.7. Энергия кристаллической решетки.

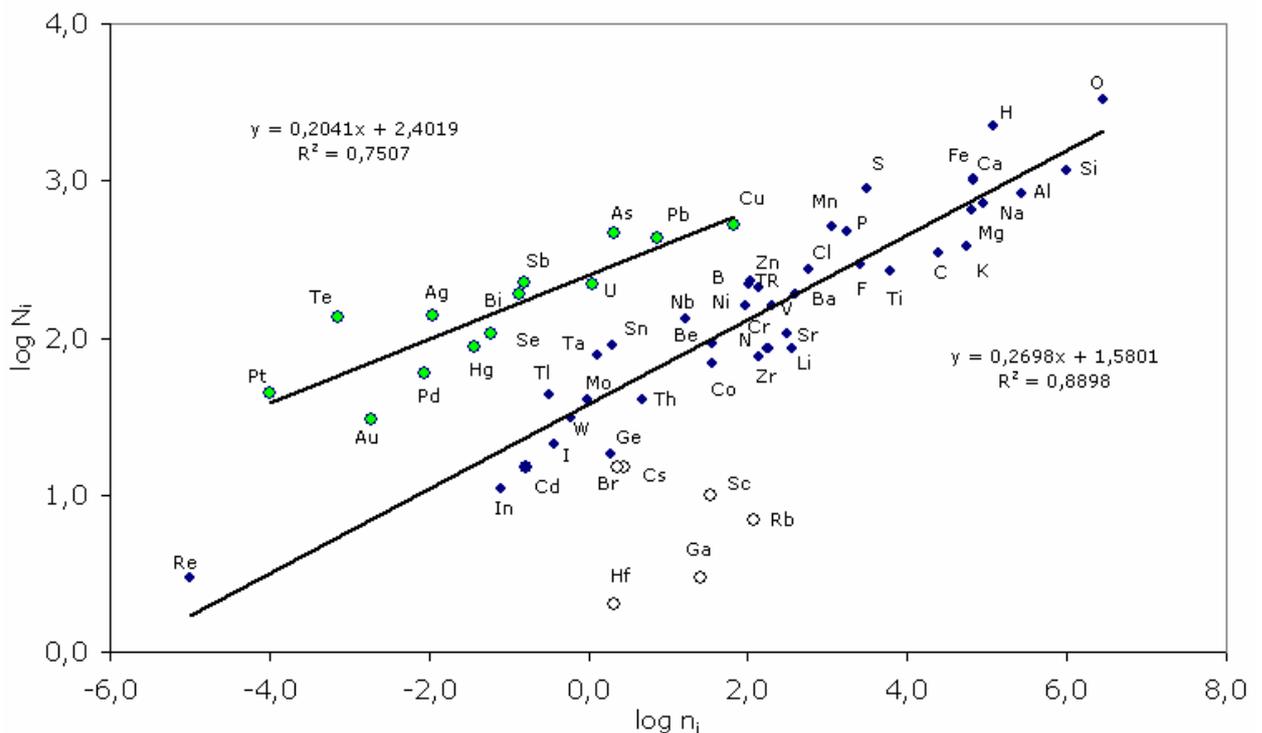
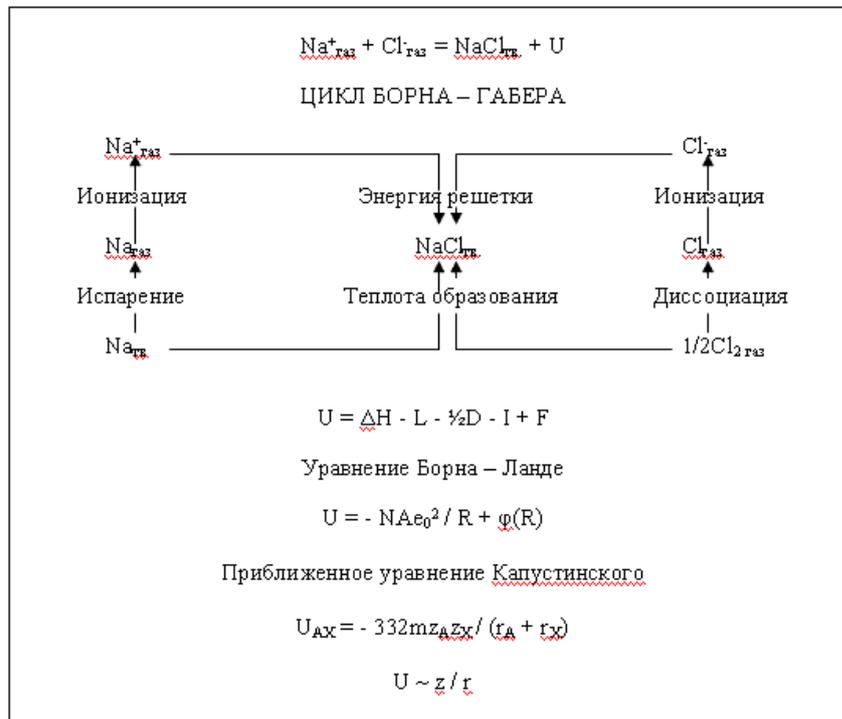


Рис. 19-5. Корреляция числа минералов ( $N_i$ ) химических элементов и их распространенности в верхней части континентальной коры ( $n_i$ ).

**Проблемы:**

1. Расширение экспериментальной базы в области фазовых равновесий в системах и условиях, близких к природным.
2. Разработка проблемы состояния химических элементов в природе - развитие экспериментальных методов определения структурной позиции и эффективного заряда атомов химических элементов в минералах, формы нахождения элементов в подвижных фазах (расплавах, водных и других растворах и т. п.).

3. Расширение экспериментальной базы и разработка теоретических принципов распределения химических элементов между сосуществующими фазами (твердыми, жидкими, газообразными), в том числе с учетом сорбционных явлений.
4. Дальнейшая разработка методологии, методов и программных комплексов для численного моделирования равновесий в многокомпонентных гетерогенных системах в широком диапазоне составов и условий, приближенных к природным.
5. Разработка методологии, методов и программных комплексов для численного моделирования процессов перераспределения химических элементов и энергии в геологических процессах и прямого моделирования геохимической структуры геологических объектов.
6. Разработка методологии, методов и программных комплексов для решения обратной задачи: на основе данных о распределении химических элементов в геологических объектах идентифицировать механизмы и оценить условия процессов, приведших к формированию эмпирически наблюдаемой геохимической структуры геологических объектов.

#### **19. 4. Геохимическая дифференциация Земли.**

##### ***Основные идеи:***

1. Значение средней плотности Земли (5.517 г/см<sup>3</sup>) в сопоставлении со средней плотностью вещества земной коры (2.6 - 2.7 г/см<sup>3</sup>) и момент инерции (0.334 г•R<sup>2</sup>) однозначно указывают на расслоение земного вещества по плотности.
2. Рост плотности вещества Земли с глубиной определяется двумя явлениями - сжатием и полиморфизмом под действием давления с переходом к фазам большей плотности и изменением химического состава. Экстраполяция плотности глубинного вещества к нормальному давлению показывает, что она (кроме вещества верхней мантии) не соответствует ни одному известному в составе земной коры типу пород и предполагает либо глубокий полиморфизм вещества <обычных> пород, либо принципиальное изменение их химического состава; геофизические данные не позволяют решить эту альтернативу.
3. Предположение А. Добре об аналогии каменной оболочки (мантии) и ядра Земли силикатной и металлической фазам метеоритов (хондритов) можно считать полностью выдержавшей проверку временем; современные данные о составах этих фаз метеоритов могут служить граничными условиями при оценке состава мантии и ядра Земли.
4. Альтернатива - формирование Земли в результате аккреции недифференцированной <примитивной> твердой фракции протопланетного вещества типа углистых хондритов или в результате аккреции уже <готовых> силикатных фаз и металла - решается в пользу последнего; основанием этого предположения является отсутствие химического равновесия между веществом мантии и ядра Земли - существенно более высокие содержания в мантии Земли сидерофильных и халькофильных элементов по сравнению с силикатной фазой обыкновенных хондритов. Таким образом, дифференциация вещества Земли на силикатную фракцию (мантию) и металлическую фракцию (ядро) и распределение по этим типам вещества всех химических элементов предопределено космохимической историей протопланетного вещества и при формировании Земли эти две фазы не переуравновешивались. Такие данные исключают возможность формирования земного ядра в ходе геологической истории Земли в результате отделения металлического железа, рассеянного или образующегося в примитивном веществе Земли с последующей сегрегацией в центре планеты.
5. Экспериментальные данные о плотности Fe, Ni-сплава при давлениях, отвечающих земному ядру, показывают, что для корректного согласия с геофизическими данными необходимо предположить вхождение в состав ядра некоторого количества легких элементов; наиболее вероятными кандидатами являются распространенные в составе

Земли элементы - сера и кислород; данные о растворимости этих элементов в расплаве металла не противоречат такому предположению.

6. Физические свойства мантии Земли непротиворечиво интерпретируются на основании экспериментальных данных о полиморфизме и физических свойствах породообразующих силикатов и не вступают в противоречие с космохимическими данными о составе силикатной фракции хондритов, подтверждая допустимость такой аналогии.

7. Распространенность химических элементов в верхней мантии Земли, оцениваемая на основании данных о их распространенности в примитивном веществе Солнечной системы с поправкой, учитывающей химический и изотопный состав магматических пород мантийного происхождения (базальтов разных формационных типов), свидетельствует о невозможности прямого использования какого-либо известного вещества хондритов в качестве конкретной модели состава Земли. Очевидно, что вещество Земли, родительских тел различных типов метеоритов, других планет земной группы претерпело дифференциацию на протопланетной стадии эволюции Солнечной системы, что привело к разной степени фракционирования. Очевидными механизмами этого фракционирования были процессы разделения химических элементов в зависимости от их летучести (распределение между твердой и газовой фазой) и окислительно-восстановительным свойствам и сродством к сере (распределение между силикатной, сульфидной и металлической фазам). Наблюдаемый состав мантии Земли (пониженная распространенность летучих элементов, существенное обеднение сидерофильными и халькофильными элементами) свидетельствует о том, что главным компонентом ее протовещества является вещество типа силикатной фракции обыкновенных хондритов, к которому должна быть добавлена некоторая доля примитивного вещества типа углистых хондритов, не потерявшего основную массу сидерофильных и халькофильных элементов.

8. Изотопные данные заставляют предполагать, что геохимическая гетерогенность верхней мантии (силикатной фракции) Земли не является наследием протопланетного вещества, а возникла в ходе геологической истории. Единственным допустимым с физико-химической точки зрения механизмом такой дифференциации может быть фракционирование химических элементов в процессах плавления и перераспределения в гравитационном поле Земли остаточных твердых и жидкой фаз.

9. Распределение химических элементов между веществом мантии и земной коры свидетельствует о накоплении в земной коре <легкоплавких> элементов и является обоснованием идеи А.П. Виноградова о выплавлении вещества земной коры из мантии. Очевидный геологический процесс, в котором реализуется принцип выплавления - мантийный магматизм. Геологические данные показывают, что процесс выплавления и формирования земной коры идет в течение всей геологической истории.

10. Малая масса гидросферы и атмосферы Земли, их состав (вода, азот, углекислота, аргон) и ничтожная распространенность тяжелых благородных газов являются геохимическим доказательством формирования этих оболочек в результате выделения на поверхность планеты в ходе дегазации химически связанных или сорбированных летучих элементов, захваченных в небольшом количестве твердой фракцией протопланетного вещества и вовлеченных в аккрецию. Ход дегазации глубинного вещества Земли во времени остается неясным.

11. Таким образом, из рассмотренного материала можно прийти к следующим заключениям:

- в состав Земли при ее формировании в ходе аккреции твердой компоненты протопланетного облака должна была войти силикатная фаза типа силикатной фазы хондритов (с некоторой добавкой примитивного материала) и металлическая фаза типа Fe, Ni-сплава хондритов или железных метеоритов; сильно летучие компоненты, находящиеся в протопланетном облаке в составе газовой фазы и льдов, в состав Земли в существенных количествах вовлечены не были;

- геохимическая направленность дифференциации Земли на силикатную оболочку и металлическое ядро задана разделением химических элементов в ходе формирования минерального (фазового) состава протопланетного вещества - образования металлической фазы, концентрирующей сидерофильные элементы, и силикатной фазы, резко обедненной сидерофильными элементами и концентрирующей в своем составе литофильные элементы; роль сульфидной фазы в составе планетного вещества второстепенна (ее содержание не высоко), но в земной истории халькофильных элементов она оказывается определяющей; в ходе геологической истории Земли силикатная фракция, с одной стороны, и металлическая и сульфидная фазы - с другой, не вовлекались в глубокое взаимодействие и оставались геохимически независимыми;
- единственным механизмом, способным объяснить фракционирование химических элементов в ходе расслоения силикатной оболочки Земли (мантии) на современную мантию, земную кору, гидросферу и атмосферу, является плавление и разделение в пространстве Земли расплавов и остаточных твердых фаз, сопровождающееся отделением газовой фазы; химический состав остаточного вещества мантии, вещества земной коры, гидросферы и атмосферы контролируется законами распределения химических элементов между твердой, жидкой и газовой фазами; следует подчеркнуть, что это распределение химических элементов не имеет никакого отношения к гравитационным свойствам (плотностям) элементов и их соединений.

Табл. 19. 7. Масса Земли, ее ядра и оболочек.

| Структурные единицы Земли | Масса, $10^{25}$ г | Доля общей массы Земли, % |
|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| Атмосфера                 | 0.00052            | 0.000087                  |
| Гидросфера                | 0.141              | 0.024                     |
| Земная кора               | 2.85               | 0.48                      |
| Мантия                    | 406.8              | 68.1                      |
| Ядро                      | 187.6              | 31.4                      |
| Земля в целом             | 597.4              | 100.0                     |

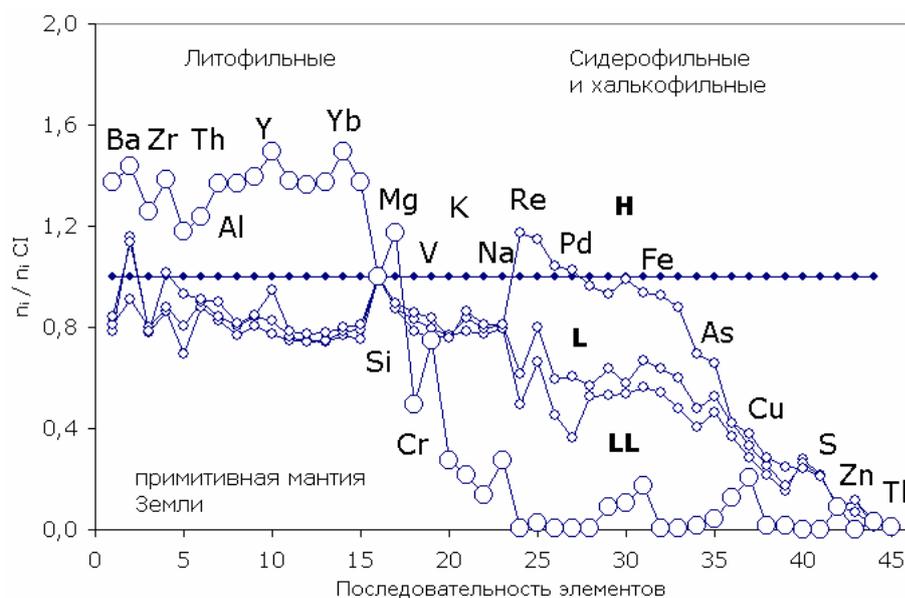


Рис. 19-6. Распространенность химических элементов ( $n_i/10^6$  Si) в H-, L-, LL-хондритах (Wasson, Kallemeyn, 1988) и примитивной мантии Земли (McDonough, Sun, 1995), нормированная по CI-хондритам (символами отмечены наиболее характерные элементы).

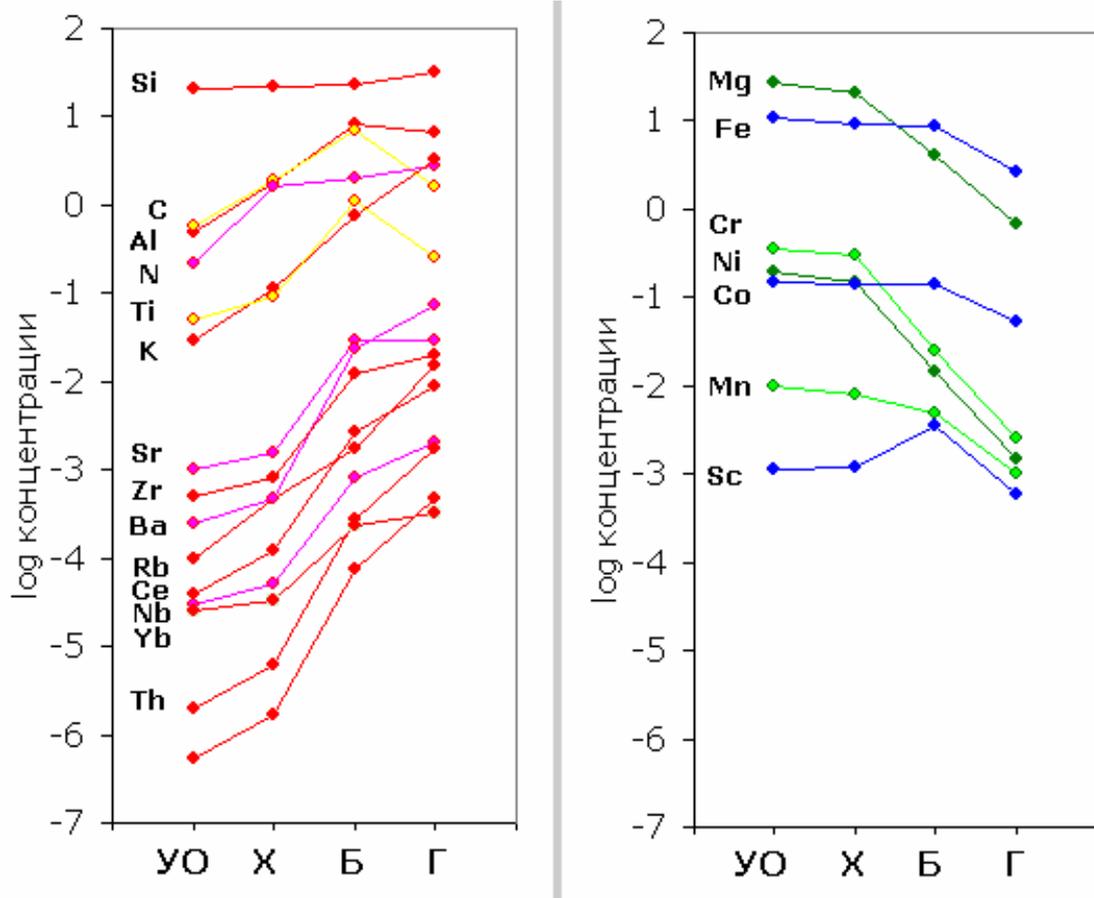


Рис. 19-7. Распределение химических элементов в системе хондриты (X) - дуниты мантии (YO) - базальты (Б) и граниты (Г) коры (Виноградов, 1959).

**Проблемы:**

1. Оценка распространенности химических элементов в протовеществе Земли и его космохимическая квалификация.
2. Обоснование такой модели аккреции Земли, которая объяснила бы геохимическую изоляцию ядра и мантии в ходе формирования и дальнейшей истории планеты.
3. Решение вопроса о геохимической расслоенности мантии Земли в рамках центрально-симметричного приближения.
4. Выяснение времени и геодинамической обстановки формирования геохимической гетерогенности мантии Земли.
5. Обоснование закономерностей корреляции геохимической гетерогенности современной мантии с геодинамической обстановкой и геофизическими данными, свидетельствующими о современной структуре мантии и движений в ней.
6. Разработка модели формирования геохимической гетерогенности мантии в результате перераспределения химических элементов в ходе частичного плавления при малой доли расплава.
7. Выяснение геодинамических условий геохимической дихотомии процессов формирования земной коры - океанической и континентальной; обоснование представлений о геохимических особенностях мантийного субстрата и условиях магмообразования, контролирующих состав мантийных магматических расплавов, формирующих континентальную и океаническую кору.

## 19. 5. Химическое строение земной коры.

### *Основные идеи:*

1. Средний химический состав земной коры отвечает средневзвешенному составу продуктов выплавления и дегазации мантии - среднему химическому составу вулканических пород мантийного происхождения с добавлением избыточных летучих, входящих в состав пород осадочной оболочки.
2. Различия среднего химического состава континентальной и океанической коры предопределено различием среднего состава корообразующих вулканических пород - островодужных вулканитов и океанических базальтов.
3. В верхней части континентальной коры наблюдается геохимический баланс между составами <первичных> магматических и <вторичных> осадочных пород. Это позволило Ф.Кларку в 1924 г. (Clarke, Washington, 1924) и В.Гольдшмидту в 1933 г. (Goldschmidt, 1933) обосновать первые оценки химического состава верхней части континентальной коры (<земной коры>).
4. Статистика составов магматических пород (более 5000 анализов) позволила оценить относительную распространенность различных их типов в верхней части континентальной коры и количественно подтвердить резкое преобладание среди них эффузивных базальтов и интрузивных гранитоидов. Это дало возможность в дальнейшем свести проблему оценки среднего состава магматического вещества земной коры к оценке состава некоторой смеси этих двух самых распространенных типов пород.
5. Полученные многочисленные данные по составу базальтов и гранитов и оценка баланса распределения химических элементов между этими породами и глинистыми сланцами позволили А. П.Виноградову в 1962 г. (Виноградов, 1962) и С. Тэйлору в 1964 г. (Taylor, 1965) обосновать оценки распространенности подавляющего большинства химических элементов в верхней части континентальной коры (<континентальной коре>). Эти цифры надо считать классическими в геохимии.
6. Альтернативные модели химического состава земной коры основаны на данных о реальной распространенности главнейших типов пород земной коры (магматических, метаморфических, осадочных). Первая такая модель была предложена А. Полдерваартом в 1955 г. (Poldervaart, 1955); однако распространенности горных пород, принятые в этой модели, были оценены весьма приблизительно. Современные оценки распространенности пород осадочной и гранитнометаморфической оболочек основаны на результатах измерений их объемов или площадей распространения по данным специально составленных карт, полученных А. Б. Роновым, А. А. Мигдисовым и их сотрудниками. Эти данные явились основой разработки современной модели химического состава земной коры (Ронов, Ярошевский, 1967, 1976; Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990).
7. Состав гранулитбазитового слоя континентальной коры должен отличаться от состава гранитнометаморфического слоя, по-видимому, более высокой распространенностью пород основного состава, но конкретные данные в настоящее время отсутствуют; оценка среднего состава гранулитбазитового слоя (нижней части континентальной коры) может быть только модельной (см. п. 9).
8. Оценка химического состава континентальной коры в целом остается неопределенной из-за незнания состава гранулитбазитового слоя. В обсуждаемой модели химического строения континентальной коры принято, что ее средний химический состав (за исключением избыточных летучих) равен средневзвешенному составу вулканических пород мантийного происхождения (главная масса - продукты островодужного вулканизма, относительно небольшой вклад дает вулканизм континентальных плит). Существует две модели среднего состава корообразующих вулканических пород - <андезитовая> С. Тэйлора (Taylor, 1967), основанная на предположении о резком преобладании андезитов в качестве типоморфных для островных дуг вулканических пород, и модель <базальт-андезит-(дацит+риолит) = 5.5 : 3.5 : 1>, А. А. Ярошевского (Ярошевский, 1985),

основанная на результатах измерений А.Б.Ронова и принятая в книге А. Б. Ронова с соавторами (Ронов и др., 1990).

9. Средний химический состав гранитно-метаморфического слоя (верхней части континентальной коры) отличается от модельного состава коры в целом. Это предполагает, что наблюдаемая геохимическая расслоенность континентальной коры формируется в ходе ее эволюции. Геологически наиболее вероятным механизмом такого расслоения представляется гранитообразование, сопровождающееся дифференциацией вещества и поднятием гранитоидных масс в верхние горизонты континентальной коры.

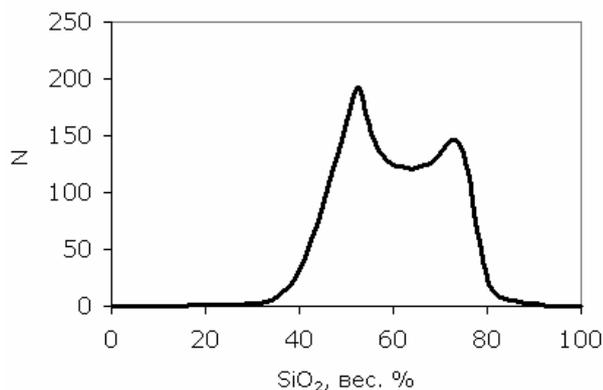


Рис. 19-8. Распределение содержаний  $\text{SiO}_2$  в магматических породах (Richardson, Sneesby 1923).

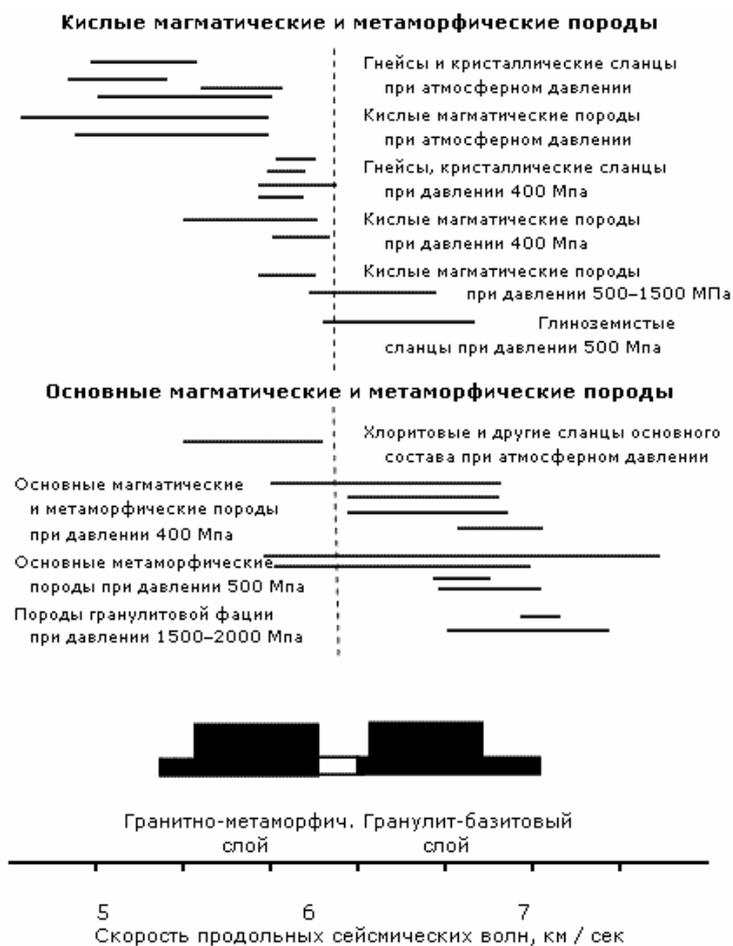


Рис. 19-9. Скорость распространения сейсмических волн в континентальной земной коре и наиболее распространенных горных породах.

Табл. 19. 8. Распространенность горных пород осадочной оболочки континентов и океанов и гранитно-метаморфической оболочки континентов.

| Породы осадочной оболочки континентов | Распространенность, об. % | Отложения осадочной оболочки океанов | Распространенность, об. % |
|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Пески и песчаники                     | 23.6                      | Песчано-глинистые                    | 19.1                      |
| Глины и глинистые                     |                           | Глинистые                            | 32.1                      |
| сланцы                                | 43.9                      | Карбонатно-глинистые                 | 9.6                       |
| Карбонаты                             | 15.9                      | Карбонатные                          | 28.7                      |
| Кремнистые                            | 1.6                       | Кремнистые                           | 6.7                       |
| Соли, гипсы, ангидриты                | 1.1                       | Соли, гипсы, ангидриты               | 0.3                       |
| Вулканические                         | 13.9                      | Вулканомиктовые                      | 1.5                       |
|                                       |                           | Вулканические породы                 | 2.0                       |
| Всего                                 | 100.0                     | Всего                                | 100.0                     |

| Породы гранитно-метаморфической оболочки континентов | Распространенность % площади |
|--|------------------------------|
| Гранитоиды и гранито-гнейсы                          | 46.5                         |
| Габброиды  | 1.9                          |
| Сиениты  | <0.1                         |
| Ультраосновные породы                                | <0.1                         |
| Метапесчаники  | 4.0                          |
| Парагнейсы и кристаллические сланцы                  | 39.0                         |
| Карбонаты  | 1.6                          |
| Железистые породы                                    | 0.4                          |
| Амфиболиты и другие метаморфизованные                |                              |

Табл. 19. 9. Распространенность химических элементов в верхней части континентальной коры,  $10^{-4}$  вес. %.

| Элементы | Ронов и др. (1990) | Wedepohl (1995) | Элементы | Wedepohl (1995) | Элементы | Wedepohl (1995) |
|----------|--------------------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| 1 H      | 1300               |                 | 30 Zn    | 52              | 59 Pr    | 6.3             |
| 3 Li     |                    | 22              | 31 Ga    | 14              | 60 Nd    | 25.9            |
| 4 Be     |                    | 3.1             | 32 Ge    | 1.4             | 62 Sm    | 4.7             |
| 5 B      |                    | 17              | 33 As    | 2.0             | 63 Eu    | 0.95            |
| 6 C      | 2960               | 3240            | 34 Se    | 0.083           | 64 Gd    | 2.8             |
| 7 N      |                    | 83              | 35 Br    | 1.6             | 65 Tb    | 0.50            |
| 8 O      | 479600             |                 | 37 Rb    | 110             | 66 Dy    | 2.9             |

|       |        |        |       |       |       |       |
|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 9 F   | 530    | 611    | 38 Sr | 316   | 67 Ho | 0.62  |
| 11 Na | 22400  | 25670  | 39 Y  | 20.7  | 68 Er |       |
| 12 Mg | 17100  | 13510  | 40 Zr | 237   | 69 Tm |       |
| 13 Al | 79000  | 77440  | 41 Nb | 26    | 70 Yb | 1.5   |
| 14 Si | 298300 | 303480 | 42 Mo | 1.4   | 71 Lu | 0.27  |
| 15 P  | 620    | 665    | 44 Ru |       | 72 Hf | 5.8   |
| 16 S  | 1080   | 953    | 45 Rh |       | 73 Ta | 1.5   |
| 17 Cl | 220    | 640    | 46 Pd |       | 74 W  | 1.4   |
| 19 K  | 23600  | 28650  | 47 Ag | 0.055 | 75 Re |       |
| 20 Ca | 29200  | 29450  | 48 Cd | 0.102 | 76 Os |       |
| 21 Sc |        | 7      | 49 In | 0.061 | 77 Ir |       |
| 22 Ti | 3220   | 3117   | 50 Sn | 2.5   | 78 Pt |       |
| 23 V  |        | 53     | 51 Sb | 0.31  | 79 Au |       |
| 24 Cr |        | 35     | 52 Te |       | 80 Hg | 0.056 |
| 25 Mn | 670    | 527    | 53 I  | 1.4   | 81 Tl | 0.75  |
| 26 Fe | 40800  | 30890  | 55 Cs | 5.8   | 82 Pb | 17    |
| 27 Co |        | 11.6   | 56 Ba | 668   | 83 Bi | 0.123 |
| 28 Ni |        | 18.6   | 57 La | 32.3  | 90 Th | 10.3  |
| 29 Cu |        | 14.3   | 58 Ce | 65.7  | 92 U  | 2.5   |

### **Проблемы:**

1. Уточнение оценок распространенности химических элементов в верхней части континентальной коры и в океанических базальтах (для ряда химических элементов до сих пор не существует приемлемых аналитических методов определения кларковых содержаний, а для многих второстепенных элементов данные остаются достаточно фрагментарными).
2. Корректная оценка распространенности химических элементов в осадочных и метаморфических породах, которые в настоящее время базируются на явно недостаточном геохимическом материале.
3. Оценка распространенности и баланса в континентальной и океанической коре изотопов легких элементов (H, He, Li, B, C, N, O, Mg, S) и радиогенных изотопов систем K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd, Lu-Hf, Th,U-Pb и др. в целях контроля оценок распространенности элементов в земной коре, в том числе в моделях состава гранулит-базитового слоя, и совершенствования моделей формирования и эволюции земной коры.
4. На основании оценок региональной распространенности химических элементов («региональных Кларков») обоснование геохимической неоднородности вещества земной коры и ее возможной связи с геологической историей, в частности рудообразованием.
5. Разработка системы данных, характеризующих распространенность химических элементов в породах земной коры в зависимости от их геологического возраста и геодинамической позиции, которые позволят создать основу для решения проблемы геохимической эволюции земной коры.
6. Поиск путей независимой от модельных разработок оценки химического состава гранулит-базитового слоя континентальной коры.
7. Разработка моделей формирования, геохимического баланса и геохимической эволюции двух типов земной коры (континентальной и океанической), совместимых с геологическими и геофизическими данными

## **19. 6. Принципы поведения химических элементов в магматических процессах.**

### ***Основные идеи:***

1. Магматические горные породы являются главным типом эндогенного вещества земной коры; они составляют почти половину вещества верхней части континентальной коры (48.5 %), являются самыми распространенными породами океанической коры, входят как существенный компонент в состав осадочной оболочки континентов (13.9 %).

2. Вся система магматических пород земной коры является геологически гетерогенной: во-первых, в зависимости от условий формирования они подразделяются на эффузивные и интрузивные, причем геологическая связь этих двух фациальных обстановок не является тривиальной; во-вторых, и эффузивные, и интрузивные магматические породы, внедрившиеся или изливавшиеся на поверхность в различной геодинамической обстановке, систематически различаются по комплексу своих характеристик (конкретным условиям залегания, составом исходных магм и их геохимическими особенностями, набором пород, входящих в состав магматических комплексов или вулканических серий, степени дифференциации, сопутствующим магматическим и магматогенным оруденением). Эта геологическая гетерогенность магматических пород является фундаментальной характеристикой магматического вещества земной коры; она стала основой учения о магматических формациях, разработанного Ю. А. Кузнецовым (1964) и нашедшей наиболее яркое и полное подтверждение всеми современными геохимическими, включая изотопные, данными. В настоящее время геохимическая систематика магматических пород в связи с их геодинамической позицией стала основой петрологии и геодинамики.

3. Геологическая гетерогенность магматических пород делает геологически не интерпретируемой оценку среднего химического состава магматического вещества земной коры в целом, этого классического объекта геохимиков, и требует разработки системы оценок среднего состава магматических пород в зависимости от их геодинамической позиции. В качестве первого приближения можно предложить оценки на основании данных о распространенности главных типов магматических пород в различных геотектонических зонах земной коры, полученных А. Б. Роновым (Ронов, 1985; см. также Ронов и др., 1990; Ярошевский, 1997). Эти количественные оценки, конечно, полностью подтверждают давно ясную всем геологам геологическую дихотомию магматического вещества земной коры - резкое преобладание основных магматических пород в составе эффузивной компоненты и настолько же резкое преобладание гранитоидного вещества в составе интрузивной компоненты континентов (на геологически независимую позицию основного вулканизма и кислого интрузивного магматизма ссылался, например, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (Левинсон-Лессинг, 1934), критикуя идею Дэли-Боуэна о единой первичной базальтовой магме).

4. Распределение химических элементов в дифференцированных интрузивных магматических комплексах и эффузивных сериях: конкретных ассоциациях магматических пород, объединяемых по признакам их единства в геологическом пространстве-времени в состав формаций, подчинено строгим закономерностям. Эти закономерности наиболее отчетливо проявляются в системе корреляций между содержаниями в породах различных химических элементов (параметров вне пространственной геохимической структуры магматических объектов). Такие соотношения, непротиворечиво интерпретируемые на основании экспериментальных данных как результат дифференциации первичных магматических расплавов, позволяют обосновать идею не только о геологической связи пород дифференцированных комплексов и эффузивных серий, но и о генетической их связи, и ввести представления о дифференцированных сериях, эволюция состава которых подчинена законам некоторого механизма фракционирования. Дополнительную информацию о закономерностях

распределения химических элементов в дифференцированных сериях дают параметры пространственной геохимической структуры интрузивных магматических комплексов, геологическая позиция и обнаженность которых позволяет обосновать последовательность формирования пород, входящих в состав таких комплексов.

5. Принципиально важно, что закономерности распределения химических элементов в конкретных дифференцированных сериях (параметры геохимической структуры соответствующих магматических комплексов) не зависят от геодинамической позиции таких комплексов, т. е. являются инвариантными по отношению к геологическим условиям формирования магматических пород. Этот эмпирический факт показывает, что законы поведения химических элементов в магматических процессах, являясь по своему существу законами физико-химическими, более фундаментальны, чем законы геологии; геологическое разнообразие магматических пород отражает лишь варианты реализации действия одних и тех же физико-химических законов, одних и тех же принципов поведения химических элементов. Очевидность этой ситуации и успехи в разработке физико-химических моделей поведения химических элементов в магматических процессах и предопределили глубокое внедрение геохимических принципов и критериев в современную петрологию и геодинамику; появилось широкое и огромное по научной и прикладной значимости поле эксплуатации геохимии в различных областях геологии.

6. Инвариантность закономерностей распределения химических элементов в магматических комплексах различной геологической позиции позволяет в известном смысле вернуться к классической проблеме геохимии - анализу общих закономерностей распределения элементов во всей системе магматических пород (Гольдшмидт, Виноградов и др.), Эти закономерности уже давно явились основанием сгруппировать химические элементы в соответствии с их особенностями распределения в магматических породах. Во-первых, выделяется основная группа элементов, в состав которой входят самые распространенные элементы (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K); их количественные соотношения, собственно, лежат в основе петрохимической систематики магматических пород, а взаимные корреляции (обычно положительные для Si с Na и K и отрицательные для Si с Mg и Fe, но положительные для Si с отношением  $Fe / Mg$ ) определяют закономерности эволюции дифференцированных серий и коррелируют с температурами кристаллизации. Во-вторых, выделяется большая группа преимущественно литофильных элементов, распадающаяся на ряд подгрупп: 1) Li, Rb, Cs, Be, Ba, Y, TR, Th, U, Zr, Hf, Nb, Ta, а также Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Bi, W, F; 2) Sc, Cr, Mn, а также Co, Ni, Zn; 3) Sr, Ti, P, V, распределение содержаний и отношений содержаний которых по-разному, но для всех устойчиво коррелирует с распределением главных элементов; это совершенно определенно указывает на то, что поведение и главных, и этих второстепенных элементов обусловлено проявлением единого механизма. Закономерности распределения содержаний в магматических породах элементов первой и второй групп полностью соответствуют законам их поведения в ходе фракционной кристаллизации систем породообразующих силикатов, что является доказательством определяющей роли кристаллизационной дифференциации как механизма магматической эволюции. В третьих, от этих закономерностей резко отличаются закономерности распределения большинства халькофильных и сидерофильных элементов (Cu, Ag, Au, Cd, Hg, In, As, Sb, S, Se, Te, Mo, Re, элементов группы Pt), содержание которых в магматических породах в общей системе вообще не коррелирует с главными элементами (за исключением элементов группы Pt, повышенным содержанием которых отличаются ультраосновные породы); лишь в отдельных дифференцированных сериях иногда наблюдаются разные варианты локальной корреляции, например Cu и Fe, платиноидов с Cr и т. п. Для этих элементов характерны свои связи - между собой и, что наиболее важно, с S, в особенности в тех объектах, в которых наблюдается сульфидная минерализация. Очевидно, что поведение этих элементов в ходе магматического процесса, подчиняясь общим законам эволюции, локально контролируется поведением сульфидной компоненты магматических

систем. Наконец, такие элементы, как H, B, C, N, Cl, Br, I, а также He, Ne, Ar, Kr, Xe образуют отдельную группу; их распределение в системе магматических пород также обычно не коррелировано с содержаниями главных элементов и, очевидно, отражает проявление дополнительного механизма - их перераспределения в составе газовой фазы, возможность которого обусловлена летучестью их соединений.

7. Эмпирические закономерности распределения химических элементов в сопоставлении с физическими и физико-химическими законами поведения элементов в различного типа возможных (разрешенных законами физики и химии) механизмах перераспределения и дифференциации многокомпонентных систем позволяют в настоящее время сделать определенный выбор в пользу наиболее реалистичного в природной обстановке механизма дифференциации:

- все предполагаемые механизмы дифференциации в гомогенных (расплавных) системах - гравитационная диффузия, термодиффузия, бародиффузия - не могут быть эффективными в геологических масштабах времени и пространства из-за исключительно низкой скорости диффузионного массопереноса; поэтому геологическое значение могут иметь только механизмы дифференциации в гетерогенных системах;

- модели жидкостного расслоения (ликвации) магматических расплавов остаются до сих пор ни экспериментально, ни теоретически не разработанными; не известно ни одной публикации, в которой была бы предпринята попытка конкретно сопоставить закономерности геохимической структуры магматических комплексов с ожидаемым распределением химических элементов в соответствии с (неизвестными пока) законами ликвации; поэтому доказательств геологической реалистичности механизма жидкостного расщепления нет, а практически давно ясное полное согласие этих эмпирических закономерностей с законами поведения химических элементов в ходе кристаллизационной дифференциации делает идею ликвации в приложении к проблемам магматизма бесперспективной; исключением является, конечно, сульфидно-силикатная ликвация, которая хорошо изучена экспериментально и закономерности которой согласуются с природной картиной распределения халькофильных и сидерофильных элементов;

- вклад в дифференциацию магматической системы возможного перераспределения в пределах магматической камеры газовой фазы или обмена газовой фазой магматической камеры и вмещающей рамы а priori можно считать незначительным по трем причинам: ограниченное содержание летучих компонентов, малая плотность газовой фазы и малая растворимость породообразующих компонентов в геохимически допустимых флюидных фазах не может обеспечить плотностей потоков массопереноса, которые могли бы объяснить наблюдаемые масштабы разделения элементов в ходе магматической эволюции; идея о том, что магматические системы могут обмениваться с массами флюидов, многократно превышающими массы самих магматических систем, не имеет ни эмпирических геологических, ни физических доказательств;

- согласующимся со всем комплексом геохимических данных является механизм кристаллизационной дифференциации; это утверждение опирается на разработанные и экспериментально исследованные модели кристаллизационной дифференциации, в рамках которых со времен Боуэна и Гольдшмидта качественно, а в настоящее время количественно удается воспроизвести практически все закономерности распределения химических элементов как в конкретных дифференцированных комплексах (за исключением ритмической расслоенности интрузивных комплексов ультраосновных, основных и щелочных пород), так и в системе магматических пород земной коры в целом.

8. Современные физико-химические модели поведения химических элементов в ходе формирования и эволюции магматических систем и интерпретация на этой основе указанных эмпирических закономерностей базируются на следующих физических и физико-химических принципах:

- зарождение магматической системы (формирование первичных расплавов) в рамках стандартной модели тепловой истории Земли (с первоначально равномерно распределенными источниками тепла) начинается в результате пересечения геотермы с кривой зависимости температуры солидуса (начала плавления) вещества; реализуются два крайних варианта: 1) пересечение геотермы с кривой безводного солидуса базальтов, что возможно на глубинах, соответствующих низам верхней мантии и глубже, 2) пересечение геотермы с кривой водонасыщенного солидуса основных и кислых магматических и соответствующих им метаморфических пород в пределах нижних горизонтов континентальной коры и в верхней мантии; как показывают геологические данные (дискретность магматизма в геологическом пространстве-времени), такое пересечение вероятнее всего реализуется или при подъеме восходящих струй (диапиров) в условиях движения вещества в мантии, или при погружения водонасыщенных блоков пород земной коры; роль локальных источников тепла (трение движущихся относительно друг друга блоков пород, локальное концентрирование специфического теплоносителя, например флюидного потока) количественно не обоснована; если они и действуют, то только как дополнительные, не способные объяснить глобальный характер магматизма на Земле и планетах земной группы;

- развитие плавления, разделение остаточных твердых фаз и расплава и концентрирование последнего в самостоятельные массы, способные к интрузии или излиянию на поверхность, осуществляются за счет неустойчивости гетерогенной системы (расплав-твердые фазы) в гравитационном поле и «эффекта зонного плавления», совместное проявление которых в пределах магмогенерирующей системы ведет к подплавлению гетерогенной смеси в потоках, движущихся вверх, и кристаллизации в потоках, движущихся вниз; по-видимому, пространственное разделение остаточных твердых фаз и расплава может начаться при незначительной доли жидкой фазы с момента формирования в области плавления системы связанных пор, заполненных расплавом;

- формирующиеся магмы представляют собой динамическую систему, состав которой непрерывно эволюционирует; эту эволюцию, протекающую по законам частичного плавления, можно считать фиксированной в условный момент физического отделения расплава от остаточных фаз, и соответствующий расплав можно было бы называть первичным для последующей дифференцированной серии, но надо иметь в виду, что перегретых расплавов в природе практически не бывает, внедряющиеся магмы или изливающиеся на поверхность лавы почти всегда содержат интрателлурические фазы, реакция с которыми в ходе адиабатического подъема продолжает изменять состав расплава; эта ситуация, а также вариации содержаний химических элементов в веществе, вовлекаемом в плавление, являются основанием предполагать множественность составов первичных расплавов, но существование ограниченного числа геодинамически различных магматических формаций и корреляция составов первичных магм с геодинамической позицией предполагает существование определенных закономерностей вариаций условий магмогенерации, ограничивающих и, возможно, дискретизирующих допустимое с общих позиций такое разнообразие;

- затвердевание и сопровождающая этот процесс кристаллизационная дифференциация ведут к формированию дифференцированных интрузивных комплексов и вулканических серий; основной механизм перераспределения и разделения химических элементов в объеме магматической камеры или питающего вулканического очага - перемещение в гравитационном поле твердых и жидких фаз разной плотности; факторами, количественно определяющими масштабы дифференциации и пространственное строение расслоенных комплексов, являются: содержание интрателлурической твердой фазы, относительные скорости перемещения твердых фаз и сульфидной жидкости в конвектирующем расплаве и фундаментальные физико-химические параметры, индивидуальные для каждого элемента в каждой фазе, коэффициенты распределения между твердыми фазами и расплавом в зависимости от состава расплава и температуры; такой механизм

кристаллизационной дифференциации имеет все свойства фракционной кристаллизации, но количественно при его описание рэлеевское уравнение не применимо из-за невыполнения одного из его ограничений - объем твердой фазы, находящейся в равновесии со всем объемом расплава на каждой стадии затвердевания не является бесконечно малым, а составляет конечную, обычно существенную часть уже выделившихся кристаллов; механизмы направленной кристаллизации с диффузионным контролем перераспределения компонентов между кристаллизующимися фазами и остальным объемом застойного или конвектирующего расплава не способны количественно объяснить наблюдаемые масштабы дифференциации и строение расслоенных магматических комплексов;

- эффективная ассимиляция вмещающих пород и смешение вещества различной предшествующей, в частности изотопной истории, требуют разработки соответствующей модели массопереноса в магматической камере, ведущего к эффективной гомогенизации; в настоящее время не известно ни одной публикации в этой области, а опыт изучения обстановки формирования магматических комплексов в рамках модели затвердевания рождает определенный скепсис относительно возможности реализации так называемых АF-моделей; это означает, что большое число изотопных данных в области магматических пород остается пока не интерпретируемыми на основе физически реалистичных принципов;

- возникновение локальных рудных концентраций ряда элементов в дифференцированных магматических комплексах (Сг и элементы группы Pt в ультраосновных породах, Cu-Ni-сульфидные руды в основных и ультраосновных породах, Fe-Ti-V-руды в дифференцированных комплексах основных пород и анортозитов, месторождение Р в Хибинском массиве, редкометальные месторождения в кислых или щелочных магматических породах) подчинено общим закономерностям поведения элементов в ходе магматической эволюции; основным условием формирования таких локальных концентраций является появление на ликвидусе эволюционирующего магматического расплава собственных (рудных) фаз элементов (принцип котектической насыщенности, сформулированный Л.Н.Когарко).

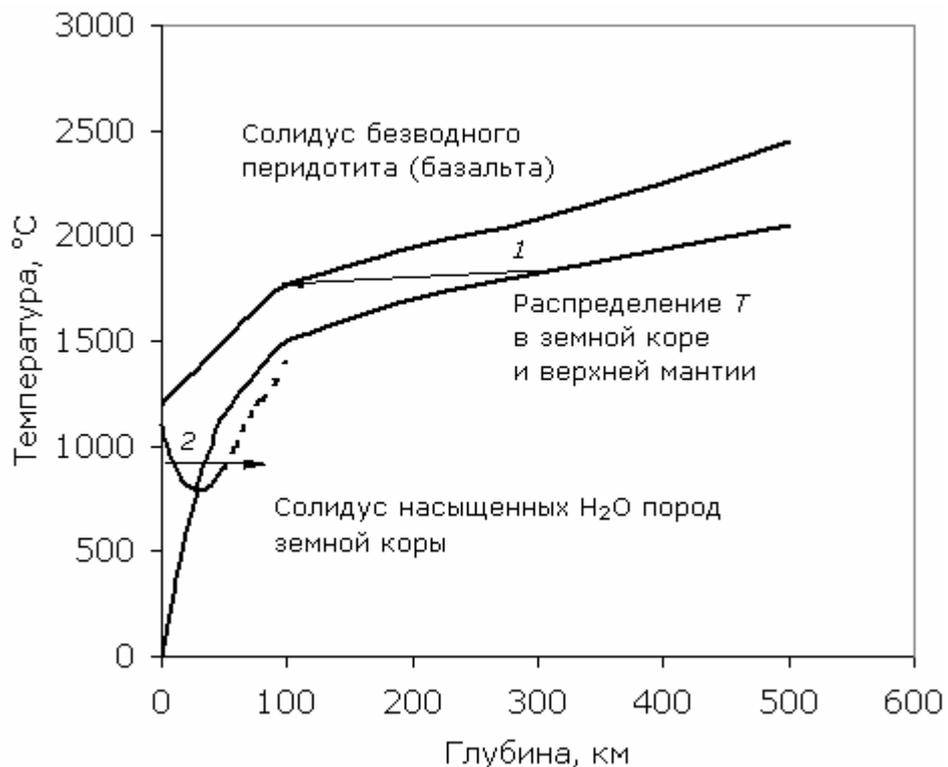


Рис. 19-10. Принципиальные соотношения температур безводного солидуса перидотитов или базальтов, солидуса водонасыщенных пород земной коры и распределения температуры в стандартной модели земной коры и верхней мантии и условия появления расплавов в ходе адиабатического подъема диапира (1) и адиабатического погружения блоков земной коры (2).

**Проблемы:**

1. Завершение разработки системы кларков всех химических элементов в магматических породах в зависимости от их формационной принадлежности (геодинамической позиции) и геологического возраста.
2. Дальнейшее накопление экспериментальных данных, необходимых для разработки системы термодинамических параметров, определяющих состояния многокомпонентных системы при составах и условиях, отвечающих природным, и на этой основе создание серии компьютерных моделей термодинамики магматических систем типа и класса СОМАГМАТ (по-видимому, ставить задачу построения единой общей термодинамической модели магматической системы в настоящее время не реально из-за далекого от решения состояния проблемы термодинамики силикатных и более сложных расплавов).
3. Дальнейшее развитие модели физико-химической динамики магматической эволюции на базе теоретических принципов, реализованных при разработке в ГЕОХИ РАН и на кафедре геохимии МГУ. ЭВМ-модели динамики затвердевания пластовых интрузивов.
4. Необходим поиск идеи, которая могла бы объяснить столь характерную черту строения дифференцированных магматических комплексов, как ритмическая расслоенность, тем более что, по сути дела, центральным моментом в проблеме формирования магматического оруденения является именно механизм формирования такой расслоенности: рудные прослои всегда являются закономерными членами ритмически расслоенных пачек.
5. Не ясны с физико-химической позиции остаются особенности поведения химических элементов на экстремальных стадиях магматической эволюции - в ходе формировании первичных расплавов при малой доле расплава и на заключительных стадиях затвердевания, когда существенными компонентами расплавов могут стать обычно второстепенные элементы магматических систем (CO<sub>2</sub>, S, Cl, F, некоторые редкие элементы) - это может быть причиной весьма сложных фазовых отношений, в том числе, и с появлением жидкостной несмесимости.
6. Необходимы целенаправленные исследования и, главное, разработка моделей термодинамики и физико-химической динамики поведения сложных магматических систем с количественным учетом дополнительных к кристаллизационной дифференциации механизмов - ликвации и газового переноса, на основе которых можно было бы среди эмпирических закономерностей распределения элементов в магматических комплексах найти признаки и оценить реальный вклад этих механизмов в магматическую эволюцию и, в частности, формирование магматического оруденения.
7. Необходимо найти, если это вообще возможно, физически ясные и непротиворечивые условия, которые могли бы способствовать эффективному массопереносу и гомогенизации магматического расплава на всех стадиях его формирования, подъема, взаимодействия с вмещающими породами и затвердевания с учетом того, что выравнивание состава реально осуществляется диффузионным переносом, т. е. действует лишь на малых расстояниях, и гомогенизация всего объема магмы требует мощной турбулентной конвекции - кто же в природе может обеспечить такое перемешивание гетерогенной, со взвешенными кристаллами магматической массы?
8. Проблемой является обоснование систематической геохимической неоднородности вещества-источника магматических систем; для корового магматизма это очевидно и в этой области можно привлекать конкретные геологические наблюдения, но для

мантийного магматизма представления о геохимической гетерогенности источника остаются модельными и для их обоснования необходим комплексный (геологический, геофизический и геохимический, включая изотопный) материал.

9. Особой проблемой является понимание условий и механизма формирования геохимически крайних дифференциатов, многократно обогащенных относительно возможного источника всеми элементами, накапливающимися в ходе магматической эволюции; острота этой проблемы усиливается в связи с тем, что в земной коре известны огромные, буквально гигантские объекты этого типа, что требует допущения вовлечения в процесс дифференциации колоссальных масс гипотетического вещества источника.

10. Несомненно, большое значение имеет продолжение накопления геохимических, в том числе, изотопных данных, характеризующих конкретные магматические комплексы разного возраста и различной геодинамической позиции, но это, скорее, не собственно геохимические проблемы (хотя мы и можем столкнуться с ранее неизвестными, новыми геохимическими закономерностями), а уже проблемы использования геохимической информации и знания законов поведения химических элементов в магматических процессах для решения проблем геологии, геофизики, петрологии - геохимия все-таки геологическая наука.

Разделы: Принципы поведения химических элементов в процессах выветривания и осадкообразования, Геохимия процессов метаморфизма, Принципы поведения элементов в гидротермально-метасоматических процессах и список литературы - опущены. Желаящие познакомиться с ними, а так же более подробно с изложенными в этой главе, могут обратиться на сайт: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1177057&uri=lecture6.htm>

## **19. 7. Геохимия биосферы.**

### ***Основные идеи:***

1. В состав биосферы в соответствии с пониманием В.И. Вернадского входит гидросфера, атмосфера, живое вещество и верхняя часть земной коры с весьма неопределенным положением нижней границы; здесь в состав биосферы включены только почвы континентов и илы океанов.

2. При таком понимании объема биосферы ее средний химический состав близок к составу резко преобладающей по массе гидросферы и предопределен геохимическими законами дегазации земных недр и взаимодействия избыточных летучих с породами земной коры.

3. Наблюдаются значимые корреляции содержаний большинства химических элементов (за исключением избыточных летучих) во всех резервуарах биосферы с их распространенностью в верхней части континентальной коры; таким образом, главным фактором, определяющим распространенность большинства элементов в резервуарах биосферы и биосфере в целом, является состав земной коры, который, в свою очередь, предопределен законами выплавки вещества земной коры из мантии и космической распространенностью химических элементов.

4. Основная прямая геохимическая функция живого вещества в биосфере заключается в создании новых, вне влияния жизни не образующихся в существенных количествах форм соединений химических элементов, прежде всего, огромной гаммы органических соединений и свободного молекулярного кислорода, биогеохимические потоки которых строго количественно связаны стехиометрией реакции фотосинтеза ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ ), а также некоторых соединений S, N, молекулярного водорода и др.; такие вещества и соединения надо считать биогенными в прямом смысле этого слова.

5. Косвенное влияние живого вещества заключается в создании в биосфере ее основной геохимической структуры - расщепления на аэробную ( $\text{O}_2$ ) и анаэробную ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) обстановки; разнонаправленные термодинамически обусловленные геохимические реакции в этих обстановках, идущие нередко при участии микроорганизмов,

предопределяют многообразие несовместимых форм нахождения химических элементов в биосфере, а циклический характер биогеохимических процессов обеспечивает постоянное воспроизводство этих обстановок в течение всей геологической истории биосферы.

6. Важным фактором влияния деятельности живого вещества на геохимические процессы в биосфере является огромная скорость биохимических реакций, обусловленная специфическим ферментативным катализом, что ведет к легкости достижения термодинамического равновесия продуктов биогеохимических реакций в среде жизни и в значительной степени определяет равновесный характер аутигенного минералообразования.

7. Биосферу можно представить как динамическую систему, в которой резервуары связаны между собой потоками вещества (и энергии), а система в целом является открытой по отношению к земной коре и поступлению мантийного материала. Модель такой системы относится к классу динамических систем с обратными отрицательными связями. Это означает, что при постоянных граничных условиях такая система, представленная самой себе, подчиненная действию собственных законов, приходит к стационарному, неизменному во времени состоянию; временной масштаб достижения стационарного состояния по порядку величины соответствует среднему времени пребывания вещества в резервуаре живого вещества, которое очень мало по сравнению с геологической длительностью существования биосферы. Таким образом, основной геохимический закон биосферы - стационарность, постоянство биогеохимических процессов в течение всей геологической истории; этот вывод является теоретическим основанием одного из важнейших положений концепции биосферы Вернадского - постоянства геохимических функций живого вещества.

8. В стационарном состоянии составы взаимодействующих резервуаров биосферы определяются балансом потоков, питающих и покидающих резервуары. Малая масса живого вещества и небольшой временной масштаб (первые годы) биогеохимического круговорота ведут к тому, что собственно биогеохимические процессы (потоки вещества) контролируют лишь локальные обстановки (например, в почвах или в формирующихся осадках на ранних стадиях диагенеза); в глобальном масштабе состав подвижных резервуаров - гидросферы и атмосферы - контролируется балансом геохимических потоков - взаимодействием с твердыми породами земной коры в процессах выветривания и осадкообразования.

9. Законы биогеохимического и геохимического круговоротов и временные масштабы достижения стационарного состояния (первые миллионы - первые сотни миллионов лет) позволяют предполагать, что состояние биосферы, близкое к современному, должно было сформироваться в течение первых сотен миллионов лет геологической истории и не подвергалось в дальнейшем никакой существенной геохимической перестройке.

Табл. 19. 10. Массы резервуаров биосферы.

| Резервуары        | Масса       |         |
|-------------------|-------------|---------|
|                   | $10^{21}$ г | %       |
| Гидросфера        | 1410        | 99.62   |
| Атмосфера         | 5.2         | 0.367   |
| Илы океанов       | 0.1         | 0.00707 |
| Почвы континентов | 0.05        | 0.00353 |
| Живое вещество    | 0.0041      | 0.00029 |
| Биосфера в целом  | 1415.3541   | 100.00  |
| Земная кора       | 28 460      |         |

Табл. 19. 11. Распространенность химических элементов в биосфере,  $10^{-4}$  вес. %.

| Элемент | Распространенность | Элемент | Распространенность |
|---------|--------------------|---------|--------------------|
| 1 Н     | 107200             | 22 Ti   | 0.36               |
| 2 He    | 0.0027             | 23 V    | 0.012              |
| 3 Li    | 0.18               | 24 Cr   | 0.0066             |
| 4 Be    | 0.00016            | 25 Mn   | 0.214              |
| 5 B     | 4.4                | 26 Fe   | 3.92               |
| 6 C     | 30.5               | 27 Co   | 0.0049             |
| 7 N     | 2770               | 28 Ni   | 0.008              |
| 8 O     | 853900             | 29 Cu   | 0.018              |

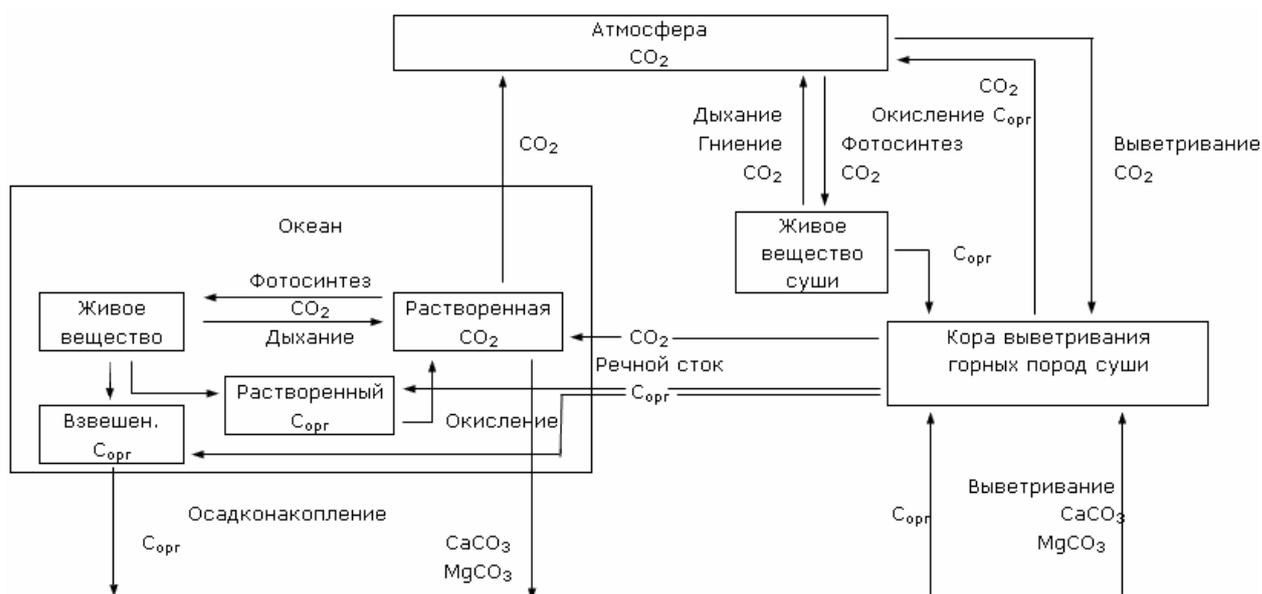


Рис. 19-11. Замкнутая часть круговорота углерода в биосфере

### Проблемы:

- Для создания глобальной резервуарной модели биосферы требуется:
  - обоснование схемы резервуарной модели, адекватно отражающей крупномасштабную структуру биосферы;
  - уточнение оценок распространенности химических элементов в резервуарах биосферы и разработка соответствующих оценок с учетом крупномасштабной ее неоднородности;
  - количественная оценка потоков химических элементов между резервуарами биосферы с учетом крупномасштабной ее неоднородности.
- Создание геохимической карты биосферы и разработка методологии ее биогеохимического районирования (например, на основе принципов геохимии ландшафтов) и количественной характеристики крупномасштабной неоднородности, что позволит начать построение пространственно распределенных моделей геохимической структуры и динамики биосферы.
- Систематика геохимических функций живого вещества, конкретизация биогеохимических реакций, протекающих при прямом участии живого вещества и ведущих к геохимически значимым следствиям, оценки соответствующих потоков химических элементов, их соединений и связи этих функций с определенными носителями в ходе геологической истории биосферы.

4. Оценка на основе резервуарной модели биосферы системы факторов, определяющих устойчивость биосферы как системы и ее чувствительности к внешним воздействиям.

### 19. 8. Кратко о минералогии.

#### *Эволюция магматических пород в верхней мантии Земли*

Л.Л. Перчук (<http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1153699&uri=page3.htm>)

Табл. 19. 12. Содержание кремнезема - SiO<sub>2</sub> в магматических горных породах - основа их классификации:

| Группа пород   |                                     | Содержание SiO <sub>2</sub> мас. % |
|----------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| кислые         | граниты, гранодиориты, дациты и др. | ~ 62                               |
| средние        | диориты, андезиты                   | ~ 58                               |
| основные       | габбро, долериты, базальты и др.    | ~ 52                               |
| ультраосновные | дуниты, лерцолиты, коматииты и др.  | ~ 42                               |

Имеются сведения о реологии различных магматических расплавов, из которых эти породы образовались. Продуктами кристаллизации силикатных расплавов сложена почти вся земная кора под океанами и значительная часть континентальной коры. Широкая распространенность магматических пород на поверхности Земли позволяет собрать практически любое количество образцов горных пород, которое необходимо для достаточно точной диагностики условий их кристаллизации. В этом разделе, однако, мы рассмотрим эволюцию пород, раскристаллизованных в верхней мантии Земли. Этот объект исследования наиболее полно раскрывает возможности минералогической термобарометрии для познания истории формирования глубинных магматических пород. Напомним лишь, что большинство расплавов основного и ультраосновного состава зарождается в верхней мантии Земли.

В отличие от коровых, интрузивные породы верхней мантии менее доступны для непосредственного изучения. Кроме того они содержат слабо зональные минералы, затрудняющие анализ изменения РТ-параметров в каждом конкретном образце. Однако сами минеральные ассоциации весьма точно отражают термодинамическую обстановку, характерную для того участка верхней мантии, из которого образец этой породы был "отобран". Это слово заключено в кавычки, поскольку не существует возможности отбирать образцы непосредственно из верхней мантии. Но они попадают на дневную поверхность благодаря излияниям мантийных магм. В таких магмах могут содержаться ксенолиты - твердые мантийные породы, захваченные и вынесенные на земную поверхность более поздними и более глубинными мантийными расплавами. С другой стороны, в самих мантийных магмах кристаллизация минералов могла начаться в условиях верхней мантии, а завершиться уже в земной коре (для таких магм применяется термин "интрателлурическая кристаллизация") или же на ее поверхности. В обоих случаях эволюция РТ-параметров "записывается" равновесиями минералов, слагающих эти горные породы.

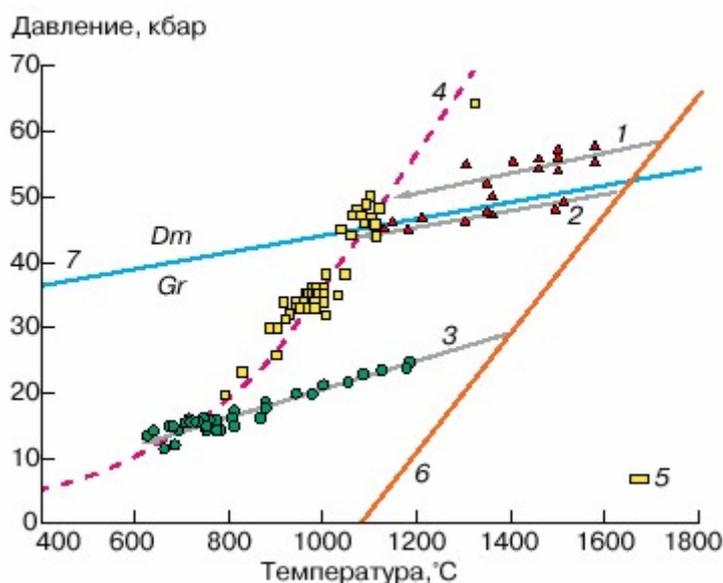


Рис. 19-12. P-T - тренды остывания глубинных магматических расплавов и твердых горных пород в верхней мантии Земли и земной коре. 1 и 2 - катаклазированные (деформированные) гранатовые лерцолиты из ксенолитов в кимберлитовых трубках Южной Африки; 3 - условия метаморфизма магматических пород ультраосновного и основного состава в верхней мантии, на границе с нижней частью земной коры (северный Казахстан и восточный Китай). Усредненный геотермический градиент под континентами: 4 - по геофизическим расчетам и 5 - по результатам, полученным с помощью минеральных термометров и барометров; 6 - граница затвердевания (солидус) ультраосновной мантийной магмы по экспериментальным данным; 7 - линия фазового перехода графита в алмаз.

**Эволюция метаморфических комплексов в земной коре.** На основе принципа фазового соответствия можно решать задачи об эволюции термодинамических параметров кристаллических пород. Здесь мы рассмотрим реализацию этой возможности на примере метаморфических комплексов. Чтобы корректно решить задачу о P-T-трендах метаморфической эволюции такого комплекса, необходимо произвести его детальную геологическую съемку и отобрать систематическую коллекцию образцов горных пород. Среди них необходимо выбрать наиболее информативные минеральные ассоциации с зональными минералами, т.е. образцы, пригодные для определения температуры и давления. Это очень важный момент: нужно быть уверенным в точности отбора необходимого для геотермобарометрии материала. Поэтому обычно я рекомендую изготавливать прозрачные шлифы (их толщина составляет около 20-30 микрон) горных пород прямо в поле и внимательно изучить их на предмет равновесности минералов, наличия реакционных кайм, достаточности фаз для протекания барометрических реакций. После обнаружения информативных минеральных ассоциаций, эти шлифы можно отполировать в лаборатории для последующего изучения с помощью электронного микроанализатора (микросонда). Наконец, когда определен P-T-тренд метаморфической эволюции того или иного комплекса, можно приступить к созданию модели его погружения на установленные термобарометрически глубины и последующего его подъема к поверхности.

В начальный момент времени, т.е. в самом начале P-T-тренда, составы ядер сосуществующих минералов в метаморфической породе находились в равновесии, тогда как их края достигают равновесия на конечной стадии процесса. Приведя в фазовое соответствие составы контактирующих краев кристаллов и их центров в любом из отобранных образцов, с помощью геотермометров можно определить температуру

начального и конечного этапов метаморфизма. Более того, используя зональность сосуществующих минералов и принцип фазового соответствия можно рассчитать промежуточные значения температуры.

Несколько сложнее обстоит дело с оценкой давления. Из предыдущего обзора ясно, что двух контактирующих минералов для его расчета не достаточно. В петрографических шлифах нужно найти следы реакций между минералами - реакционные структуры, возникшие в результате спада или возрастания давления и содержащие зональные минералы - участники этих реакций.

Зональные минералы распространены во всех метаморфических породах. Более того, каждой зоне крупного минерала в том же прослое породы соответствует несколько очень мелких гомогенных зернышек данного минерала. Это значит: что практически каждый образец несет информацию о закономерном изменении  $P$  и  $T$ . Для многих глубокометаморфизованных комплексов корреляция между  $P$ - $T$ -параметрами оказалась линейной:  $P, \text{ кбар} = 0.02(3.7 \cdot 10^{-3})T^{\circ}\text{C} + 6.8$ . Это доказывает сопряженность их изменения за геологически короткий промежуток времени. К этому мы еще вернемся. Заметим лишь, что с помощью геологических термометров и барометров удалось вывести  $P$ - $T$ -тренды для большого числа метаморфических комплексов нашей планеты. По условиям геологического залегания и метаморфической эволюции они четко подразделяются на три большие группы.

1. Относительно низкотемпературные комплексы повышенного давления из складчатых зон древних островных дуг. На рис. 19-13 им соответствуют  $P$ - $T$ -тренды с индексом 1. Восходящая в область высоких значений  $P$  и  $T$  ветвь этих трендов соответствует прогрессивному этапу метаморфизма ( $P$ - $T$ -параметры возрастают), а нисходящая - регрессивному ( $P$ - $T$ -параметры снижаются). Обе ветви прекрасно выражены в так называемой инверсионной химической зональности минералов. Например, гранаты из глаукофановых сланцев и развитых по ним амфиболитов имеют типичную инверсионную зональность: в одном и том же зерне граната  $X_{\text{Mg}}$  сначала возрастает, а затем снижается. Эта зональность отражает погружение и последующее всплывание породы в пределах земной коры в виде  $P$ - $T$ -петли (группа 1 на рис. 19-13), вдоль которой максимум давления достигается при 12 кбар, т.е. на глубине около 35 км. Сохранность инверсионной зональности обусловлена относительно низкотемпературными условиями метаморфизма, при которых скорости диффузионного выравнивания концентраций в силикатных минералах ничтожны.

2. Под номером 2 на диаграмме рис. 19-13 приведена группа  $P$ - $T$ -трендов для метаморфических комплексов складчатых областей, окаймляющих на континентах древние кристаллические щиты. Как правило, это горные системы разного геологического возраста. Как и для пород первой группы, для них характерны обе ветви регионального метаморфизма - прогрессивная и регрессивная. В них также широко распространена инверсионная зональность минералов, сохранение которой обусловлено относительно низкими значениями температуры.

3. Группа трендов 3 на рис. 13-13 относится к комплексам гранулитовой фации - наиболее глубоко метаморфизованным породам. Запись прогрессивного этапа никогда не сохраняется в их минеральных ассоциациях. Вместе с тем среди пород этой фации встречаются такие, которые изначально образовались на поверхности Земли в виде известняков, песчаников, глин, вулканических пород. Накопление мощных вулканогенно-осадочных толщ приводило к постепенному погружению их на глубины порядка 30 км. Они претерпевали прогрессивный метаморфизм в заданном  $P$ - $T$ -режиме. Однако запись этого этапа метаморфизма в виде зональности минералов в породах не сохраняется из-за высоких значений температуры, способствующей достаточно быстрому диффузионному выравниванию составов минералов. Достигнув пика  $P$ - $T$ -параметров, эти породы вновь поднимались к поверхности Земли.

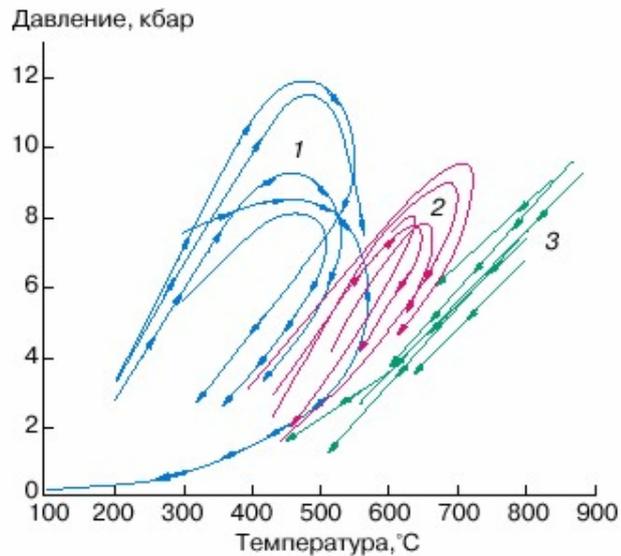


Рис. 19-13. Изменение температуры и давления при метаморфизме некоторых вулканогенно-осадочных комплексов (РТ- тренды эволюции метаморфизма), сформированных на континентальных окраинах и островных дугах (1 - пунктирные петли), в складчатых областях (2 - петли, нарисованные сплошными линиями) и в континентальных плитах (3 - сплошные прямые). Стрелки показывают направление изменения РТ-параметров. Видно, что в гранулитовых комплексах (3), развитых преимущественно на континентах, отсутствуют прогрессивные ветви, т.е. в минеральных ассоциациях не сохранились сведения о возрастании РТ-параметров метаморфизма. Это значит, что при высокой температуре скорости диффузии компонентов в минералах настолько велики, что следы более ранних процессов бесследно исчезают.

### **Некоторые проблемы**

Известны комплексы, сформированные при аномально высоких значениях давления. Например, в последние годы открыты алмазоносные метаморфические комплексы. Причем сложены они обычными регионально метаморфизованными породами с реликтовыми минералами, которые могли возникнуть лишь при очень высоких значениях давления, соответствующих глубинам более 120 км. Среди таких минералов - мелкий алмаз, часто встречающийся в сростках с цирконом ( $Zr_2SiO_4$ ) и Ca-Mg карбонатами, коэсит (высокобарная форма кремнезема), глиноземистые сфен (твердый раствор систем  $Al_2O_3$ - $CaTiO_3$ ) и рутил ( $TiO_2$ - $Al_2O_3$ ), а также калийсодержащий клинопироксен (твердый раствор  $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ ). Такие аномальные явления пока не нашли физического объяснения: нам неизвестен механизм, который позволил бы погрузить крупные массы континентальной коры в верхнюю мантию на глубину более 120 км и вернуть их на дневную поверхность. Петрологи настойчиво работают сейчас над этой и подобными проблемами, стараясь разгадать загадки, задаваемые природой

### **Обозначения**

Dm - алмаз (diamond); Gr - графит; Grt - твердый раствор граната  $(Fe, Mg, Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$ ; Crx - клинопироксен =  $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ ;  $[KAl]Si_2O_6$  = жадеит; Ol - оливин =  $(Fe, Mg)_2SiO_4$ ; Spl - шпинель,  $(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4$ ; XMg =  $Mg / (Mg + Fe)$ ; T - температура, °C; P - давление, кбар;  $h = 3 \cdot P$  (кбар) - глубина протекания процесса в земной коре, км.

### 19. 9. Модели образования месторождений.

**Металлы - при охлаждении горячей Земли за счет гигантских флуктуаций плотности при достижении критических температур.** Как известно, «... любое месторождение полезных ископаемых представляет собой исключительное природное явление, и задача геолога сводится к определению геологических и физико-химических условий, приведших к локальной концентрации минерального сырья на фоне его регионального рассеяния» (Смирнов, 1969, стр. 10). Содержание ценных компонентов в рудных месторождениях всегда больше среднего содержания их в горных породах земной коры (их кларка). Например, для свинца оно выше кларка в 600 раз ( $A = 600$ ), для молибдена и урана в 200-250 раз, для меди и золота в 100 раз, для никеля, ванадия и цинка в 50 раз, для олова в 25 раз, для железа в 8-10 раз ( $A = 10$ ) и т.д. Следовательно, месторождения полезных ископаемых представляют собой местное повышение концентрации тех или иных элементов и их природных химических соединений, на общем фоне их рассеяния в земной коре. Заметим, что общий объем полезных элементов собранных в месторождениях ничтожен по сравнению с их массами, содержащимися в земной коре.

Известно, что флуктуации объема, плотности и концентрации становятся очень большими при приближении к критической точке данного вещества (или его компонента), так как при этом  $\partial\rho/\partial v$  стремится к нулю. Это явление носит название фазового перехода второго рода (ФП-2) «критическая точка равновесия жидкость-пар» (Паташинский, Покровский, 1982). В частности, наличие в системе ФП-2 объясняет очень сильное рассеяние света веществом, находящимся в состоянии, близком к критическому. Это, так называемая, «критическая опалесценция». Для нашей модели это означает, что если образование месторождений имеет флуктуационный характер, то они могли бы возникнуть только при температуре вещества земной коры, приближающейся к критической. По порядку величины, это тысячи градусов, например, критические температуры  $T_{кр}$  и давления  $P_{кр}$  (бар) для некоторых элементов: Pb = 5395 К, 1065 бар; Al = 5445 К, 1920 бар; Cu = 7010 К, 3545 бар и т.д. (рис. 19-14-б) (Кузнецов, 1985; Басин, 2002). В этих работах приведены критические давления, объемы и энтропии ряда химических элементов. Можно считать, что  $T_{кр}$  интересующих нас химических элементов, по порядку величины, около 10 000 К.

Согласно теории флуктуаций, относительные отклонения концентрации уменьшаются с увеличением объема  $V_n$  и концентрации частиц  $N$ . Положим, что  $V_n$  это объем земной коры,  $V_n = \text{const}$ , тогда зависимость  $K^2 \sim 1/N$  показывает, что в системе имеют (или имели раньше) место флуктуации. Выше мы отмечали, что концентрация полезных элементов в породах рудных месторождений тем выше, чем ниже его кларковое содержание. Рисунок 19-14 показывает отношение концентрации некоторых химических элементов  $N$  солнечного вещества к относительной концентрации их  $K$  в земной коре (в log-log координатах). Видно, что для некоторых элементов, таких как, например, Pb, Mo, Cu, Ni, можно записать:  $K^2 \sim N^{-D}$ , где  $D < 1$  ( $D \approx 2/5$ ). Железо и олово не попадают в эту зависимость, однако, если учесть, что мы использовали данные по  $N$  солнечного вещества, а в земных гранитах относительная концентрация железа примерно в 3-4 раза меньше, чем на Солнце, хондритах и базальтах, то и железо «оказывается на этой прямой». Вероятно, можно найти причину, по которой и Sn окажется в общей зависимости с другими элементами. Эти факты служат иллюстрацией того, что распределение полезных элементов в земной коре имеет флуктуационный характер.

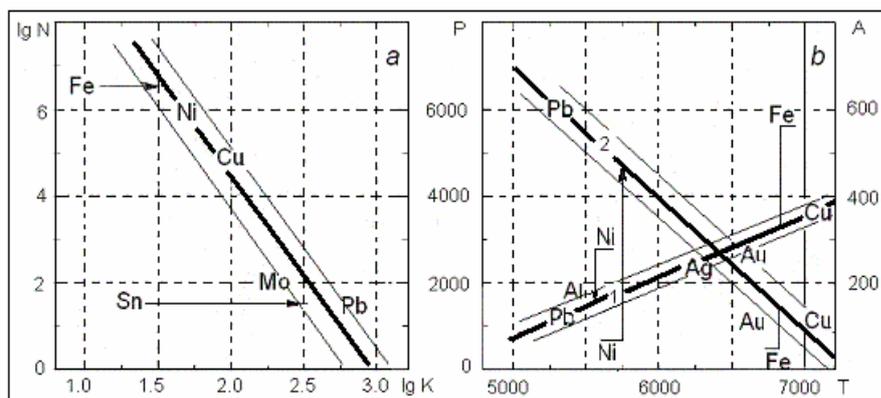


Рис. 19-14. Связь концентрации химических элементов в земной коре  $K$  с концентрацией  $N$  их на Солнце (Смирнов, 1969) – *a*. Критические параметры элементов  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  (1) и  $A$  (2) для тех же элементов – *b*.

Связь между флуктуациями в объеме жидкости при критической температуре обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия, однако, она может действовать на расстояниях, значительно превышающих радиус взаимодействия. Это может происходить потому, что сжимаемость вещества вблизи критической точки очень велика и уже малые силы могут вызывать значительные изменения, как плотности вещества, так и концентрации входящих в него элементов.

Ниже представлены три группы рудных элементов, которые встречаются внутри групп.

Первая группа: рудные элементы месторождения – Au, Ag, Zn, Cu, Pb, Cd, Sb, Bi, As.

Вторая группа: Ba, Sn, Mo. Третья группа: Co, Ni, Mn, V.

При остывании протоземли, представляющей собой нагретый до температуры 30 000 К газовый шар, температура вещества верхнего слоя, охлаждаемого излучением, последовательно проходит критические температуры металлов. При достижении критической температуры вещество резко изменяет свои термодинамические свойства, в частности, резко падает величина поверхностного натяжения и за счет термофлуктуаций вещество, находящееся при критической температуре, способно собираться в огромные образования – прообразы будущих месторождений. Если у химических элементов критические температуры близки по величине, то эти образования могут включать эти элементы (схема и таблица 19.13).

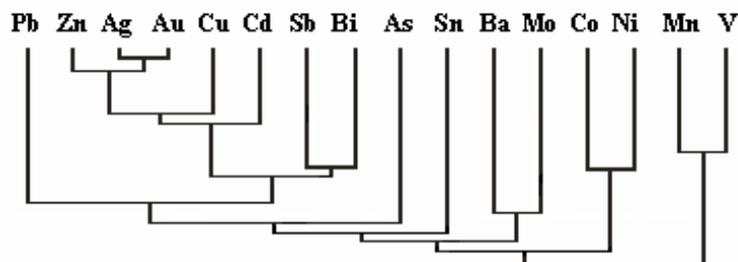


Схема. Группы химических элементов-«соседей» по месторождениям.

Таблица 19.13.

| Ag   | Al   | Au   | Cu   | Ni   | Pb   | Pd   | Fe   | Sm   | Sr   | Li   | Na   | K    |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 6300 | 5445 | 6625 | 7010 | 5640 | 5395 | 5820 | 6686 | 5036 | 5034 | 3210 | 2480 | 2230 |

**Нефть и газ.** Проблема образования нефти и газа обсуждается среди специалистов до сих пор и, несмотря на всю свою значимость для человечества, все еще не имеет однозначного решения. Высказываются разные мнения по поводу органической и неорганической природы месторождений нефти и газа, выдвигаются и обсуждаются те или иные способы синтеза углеводородов в земных недрах, определяется роль водорода и тепла в этом процессе.

Рассмотрим модельную задачу, которая возможно имеет отношение к проблеме образования углеводородов. В любом случае, по своей постановке, эта задача находится в контексте нашей модели. Представим себе, что имеется некая газопроницаемая осадочная толща, в которой произвольным образом распределен углерод. Это может быть, например, графит, или остатки органики. Не будем делать различий, важно, что углерод, либо его соединения, - не летучи. “Продуем” эту среду водородом с одновременным её нагревом тепловым фронтом. Как следует из книг и статей по происхождению нефти и газа и формированию их месторождений, в таком случае могут образовываться углеводороды. Они, в отличие от первичного углерода, в достаточной степени летучи и способны диффундировать вдоль направления продувки и направления теплового фронта. Если на их пути встречается преграда, непроницаемая для углеводородов, то здесь может возникнуть и сформироваться месторождение (такая модель тривиальна и в достаточной степени очевидна). Легко убедиться, что в этой модели присутствуют два взаимозависимых процесса: диффузия (перколяция) и дрейф (массоперенос). Свойство диффундировать углеводороды приобретают при водородной “продувке”, т.е. при массопереносе – дрейфе. В свою очередь, заметная прибавка подвижных частиц углеводородов к массе «продуваемого» водорода, меняют параметры массопереноса. Таким образом, образование углеводородных кластеров-фракталов приводит к прекращению процесса переноса.

Как следует из модели горячей Земли, водород является неотъемлемой частью вещества Земли и чем глубже, тем водорода больше. Водород выбрасывается из Земли при извержении вулканов, в зонах разломов, в зонах подготовки тектонических землетрясений и т.п. Наличие водорода изменяет термодинамические характеристики среды, что способствует более эффективному тепломассопереносу вещества. Поэтому, есть основания считать, что водород принимает участие в образовании углеводородов, например, по хорошо известной схеме Фишера и Тропша - синтеза жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии катализатора.

Как известно, структура, включающая два взаимосвязанных механизма: дрейф и перколяцию, обладает способностью к самоорганизации (Хакен, 1980). Как известно, подобные процессы самоорганизации описываются известным уравнением Фоккера-Планка (ФП). Физический смысл решения уравнения ФП можно представить как зависимость вероятности появления функции с определенным потенциалом от величины этого потенциала. Чем выше потенциал (энергия, площадь поверхности и т.п.), тем меньше вероятность появления этого решения ( $1/f$  фликкер-шум). В нашей задаче это означает, что должна наблюдаться линейная зависимость (в логарифмических координатах) между энергетическим параметром, характеризующим нефтяное или газовое месторождение и частотой встречаемости месторождений подобного типа. В принципе, если формирование месторождений углеводородов (УВ) происходит как процесс самоорганизации (а именно так реализуется преобладающее большинство процессов в Природе), то должна наблюдаться аналогичная зависимость. Показатель угла наклона такой прямой характеризует величину фрактальной размерности (Федер, 1991). Рядом авторов, в том числе и в этой книге, было показано, что по мере того, как система

самоорганизуется все в большей и большей степени, величина фрактальной размерности убывает.

Проиллюстрируем сказанное на таком примере. В начале процесса мы имели некий объем, занятый углеродом. Топологическая размерность объема - тройка. По мере того, как происходила “прокачка” водородом, образование УВ и их диффузия в направлении “продувки”, топологическая размерность области УВ убывала, стремясь к двойке и меньше. В этом случае толщина обогащенного УВ слоя стремится к минимуму, структура становится двумерной и меньше, напоминая известный «ковёр Серпинского». Таким образом, оценивая степень фрактальности ряда месторождений, можно сказать, насколько успешной была самоорганизация в процессе их образования.

Рассмотрим решение уравнения ФП, связанное с пространственным распределением зон повышенной концентрации УВ, т.е. с пространственным распределением месторождений. Примем, что месторождения УВ возникли в процессе самоорганизации некой геологической структуры, тогда они фрактальны. Воспользуемся параметром фрактальности, аналогичным тому, что используется для облаков, т.е. отношению площади поверхности месторождений  $S$  к их периметру  $P$ :  $P = S^{D/2}$ . (Для месторождений УВ это может быть совсем другой параметр, его ещё необходимо найти, но, в любом случае, будет выполняться общее для таких структур правило: больших месторождений - мало, меньших, - больше, ещё меньших, - ещё больше и т.д.). Показатель наклона прямой в координатах log-log определяет величину фрактальной размерности, величина которой, в свою очередь, показывает степень самоорганизации. По-видимому, для геологов-нефтяников особый интерес приобретает проблема cutoff, т.е. проблема ограничения величины и числа крупных месторождений. В последнее время эти проблемы оказались в сфере интересов новой области физики, занимающейся проблемой самоорганизованной критичности.

Воспользуемся картой месторождений УВ расположенных на севере Тюменской области (см. рис. 19-15-А). В поле нашего зрения попали 150 месторождений, в основном небольших, однако, здесь представлены и такие гиганты как Уренгой. Подсчет периметров и площадей месторождений УВ показал, что в масштабе  $\log P - \log S$  все данные располагаются около общей прямой (рис. 19-15-Б). Число месторождений от их величины в log-log масштабе представлено на средней панели рис. 19-15-Б (tg угла наклона прямой = -1.15), а на нижней панели рисунка изображена зависимость фрактальной размерности  $D = 2 \lg P / \lg S$  от площади  $S$  ( $D = 1.85$ ). Этот рисунок показывает, что чем меньше размер залежи, тем больше размерность  $D$ . Главной причиной этого, по-видимому, является то, что используемая нами карта недостаточно подробна для выявления более мелких деталей залежей.

Анализируя рис. 19-15-Б, можно отметить, что полученный результат по выявлению фрактальности структур залежей углеводородов идентичен результатам численного моделирования с алгоритмом Бака и др. по самоорганизованной критичности на двумерных решетках. По-видимому, идею аналогии между месторождениями УВ и облаками можно признать удачной. Для того чтобы оценить область «обрезания» (cutoff) по всей видимости, мала статистика, это может означать, что-либо в этой области не выявлены более мелкие месторождения, либо крупные представляют собой не самостоятельные образования, а сумму более мелких. Получившаяся у нас фрактальная размерность  $D$  для залежей УВ больше, чем для облаков. Это может означать, что самоорганизация облаков происходит более эффективно, чем УВ. Однако это может означать и то, что на карте не нанесены более подробные детали строения УВ структур.

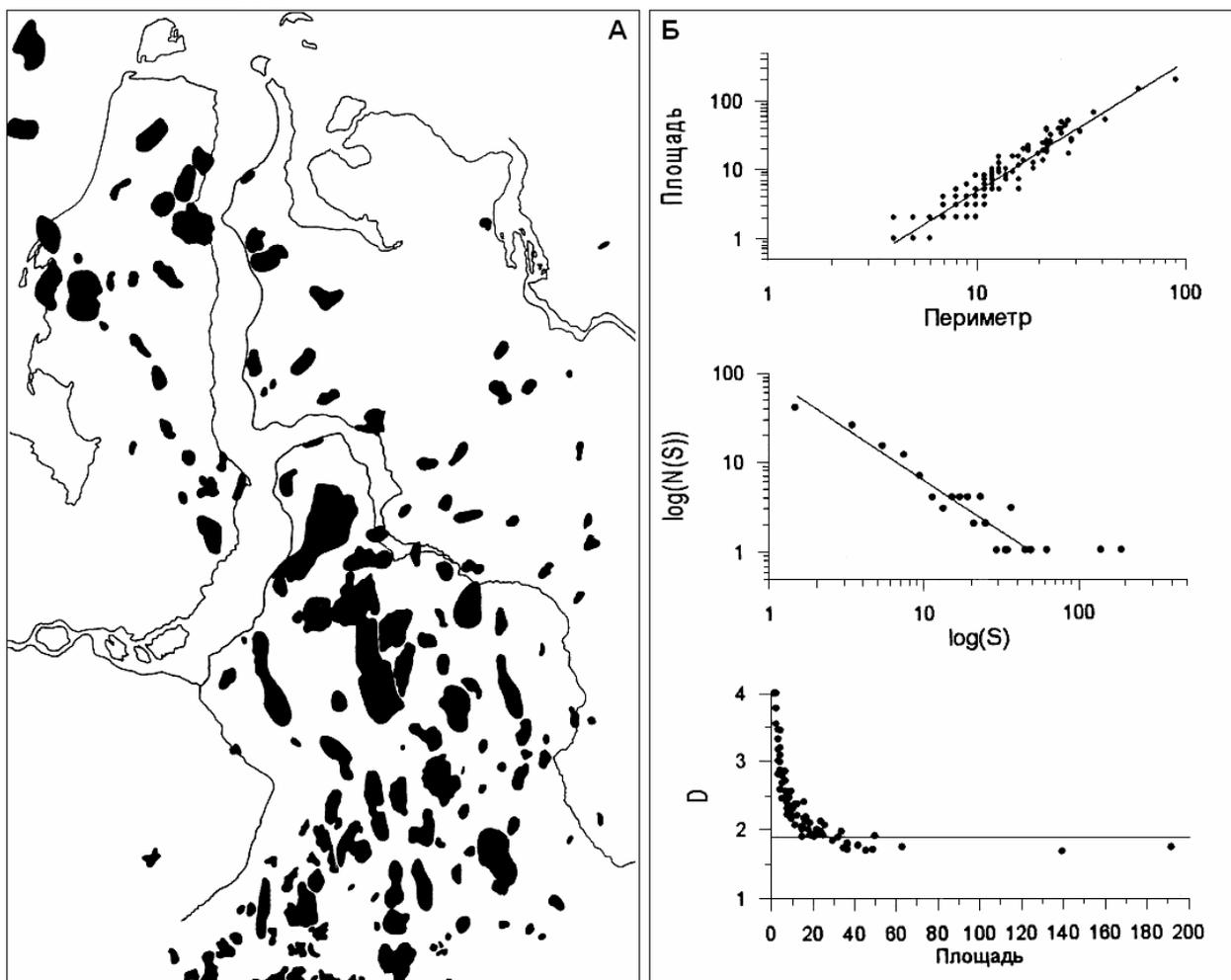


Рис. 19-15. Обзорная карта газовых и нефтяных месторождений севера Тюменской области (А). Фрактальный характер нефтяных месторождений: а) периметр  $P$  - площадь  $S$  в  $\log$ - $\log$  масштабе; б) число месторождений  $N$  - площадь  $S$ ; в) фрактальная размерность  $D = 2 \lg P / \lg S$ , как функция  $S$  (Б).

Предлагаемый подход имеет смысл применить для других нефтяных и газовых регионов и даже внутри них. Возможно, это окажется полезным для понимания природы образования нефтяных и газовых месторождений и для более эффективного их использования.

Приведенный в этом параграфе материал можно рассматривать как ещё один пример фрактальности.

**Алмазы на поверхности Земли.** Алмаз - наиболее изученный минерал. Согласно (Харьков и др. 1997), каждый год публикуется более 1000 статей и монографий, посвященных алмазу. Не раскрывая широко эту очень интересную тему, мы попытаемся ответить на вопрос, могли ли образоваться алмазы на поверхности Земли, или они возникли на очень большой глубине и затем были вынесены на дневную поверхность. Геологи считают, что алмазы сформировались в условиях их термодинамического равновесия, хотя известны алмазы ударного (импактного) происхождения. Считается, что средний возраст алмазов 3.2-3.5 млрд. лет, в то время как возраст пород кимберлитовых трубок «всего лишь» 90 - 170 млн. лет. Имеются данные, что возраст некоторых алмазов сравним с возрастом нашей планеты (Озима, 1990). Месторождения алмазов сосредоточены в пределах древних структур Земли, консолидация которых завершилась 2.5 млрд. лет тому назад. Преобладающее большинство специалистов считают, что алмаз

доставлен на поверхность Земли примерно с глубины 140-280 км. Поэтому мантийный алмаз важен как источник информации о событиях, происходящих на ранних этапах формирования Земли, во-первых, и как источник информации о верхней мантии, во-вторых.

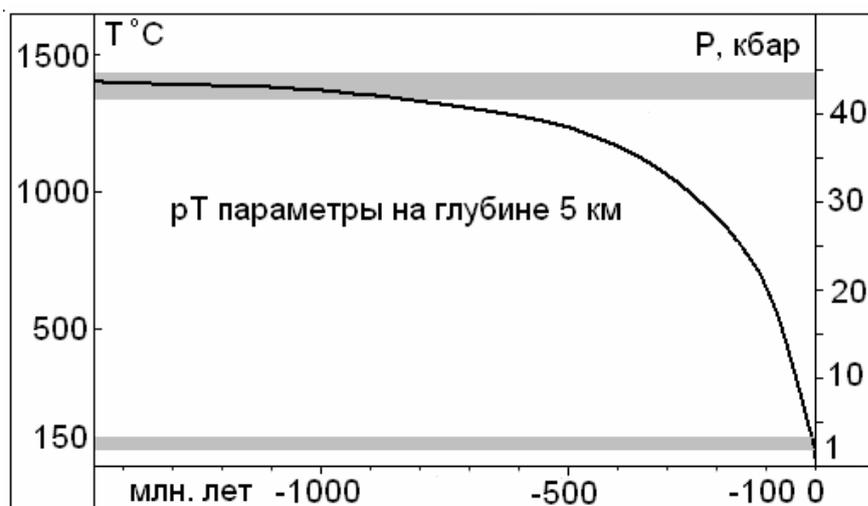


Рис. 19-16. Эволюция  $pT$  параметров Земли на глубине 5 км. Вверху - выделена зона оптимальных для образования алмазов параметров.

Как известно, для алмаза, где бы он ни был образован, - на Земле или лаборатории, необходимо создание определенных  $pT$  условий. Давление  $p$  должно быть не менее 40 кбар, а температура  $T$ , около 1000 °C. На Земле такие условия существуют в мантии на глубине примерно 100 км, что, как принято считать, однозначно определяет место их “производства”. Затем, каким-то способом алмазы “транспортируются” на поверхность Земли, где их обнаруживают в т.н. трубках взрыва - диатремах (Милашев, 1984). Такие трубки напоминают жерла вулканов, что и определило способ их транспортировки - в лаве вулкана. Всё было бы хорошо, но в этой привычной для всех схеме есть небольшой, но неприятный дефект. Дело в том, что при такой транспортировке алмазы из области  $pT$ -условий устойчивого их существования в мантии обязаны перейти в такую область, где они существовать не могут и где углерод существует только в состоянии графита (см., например, Озима, 1990; Кузнецов, 1992).

Алмазы стабильны на глубине ниже 150 км, а на более высоких горизонтах они становятся неравновесными и переходят в графит, причем, этот переход происходит очень быстро при высоких температурах внутри Земли. Следовательно, если алмазы, образовавшиеся в недрах Земли, будут вследствие мантийной конвекции перенесены на глубину менее 100 км, они разрушатся и превратятся в графит (Озима, 1990).

В  $pT$  условиях земной поверхности алмазы устойчивы. Заметим, что буквально все алмазы на Земле образовались раньше одного миллиарда лет назад, т.е. на самой “ранней” стадии эволюции Земли. Более того, совсем недавно Соболевым и Шацким было доказано, что алмазы образовались в породах земной коры (Sobolev, Shatsky, 1990). Напомним, что согласно модели горячей расширяющейся Земли, 1 млрд. лет назад  $pT$ -условия, необходимые для образования алмаза, существовали практически на её поверхности, точнее, на самых малых глубинах земной коры. Продемонстрируем справедливость этого утверждения.

Согласно нашей модели,  $pT$  параметры на поверхности Земли и в её коре на раннем этапе её эволюции значительно отличались от - современных. Там же показано, что резкое изменение термодинамических характеристик Земли началось примерно 160-200 млн. лет назад, т.е. этот период совпадает с периодом образования трубок взрыва.

Наша модель недостаточно точна для того, чтобы однозначно определить глубину земной коры, на которой величины давлений и температур соответствовали условиям, необходимым для синтеза алмазов. Так же сложно определить период времени эволюции Земли, когда эти параметры были именно такими, какие нужны для синтеза. Базируясь на нашей модели, по-видимому, можно утверждать, что на глубине порядка 5-10 км в земной коре примерно 1 млрд. лет тому назад,  $pT$  условия вполне могли соответствовать тем, которые необходимы для синтеза алмазов (рис. 19-16). Как следует из модели горячей Земли, примерно 160-200 млн. лет назад началось довольно резкое охлаждение её оболочек, как внутренних, так и внешних. Термодинамическое равновесие оболочек достигалось путем конвективного тепло- и массопереноса в т.н. астеносферных зонах. В тех местах Земли, где конвекции не удавалось развиться, её вещество сохранялось в перегретом и переуплотненном виде. Переуплотнение вещества, как мы отмечали в начале главы, достигается увеличением количества водородных связей. Таким образом, Земле был необходим некий механизм, с помощью которого можно было бы освободиться от тепловой и гравитационной энергии, возникшей в некоем объеме, где ранее образовались алмазы. Как мы неоднократно отмечали, Земля располагает несколькими способами "сброса" энергии: землетрясения, горные удары, вулканизм, плюмы. Если ни один из этих способов по той или иной причине Земле «не подходил», ей следовало «изобрести» ещё один.

Вполне возможно, что образование трубок взрыва - диатрем, это как раз и есть такой способ, которым Земля «воспользовалась» на одном из этапов своей эволюции. Суть его, в рамках нашей модели, заключается в быстром, взрывном освобождении нагретого до высокой температуры водорода, за счет разрыва водородных связей и выделения теплоты порядка 10 ккал/моль. Экзотермическое выделение энергии (теплоты) связи приводит к ещё большему нагреву водорода. Может развиться тепловой взрыв и дальнейшее истечение горячих газов. Именно такая причина считается Милашевым (1984) как наиболее вероятная для образования диатрем. Явление подобного спонтанного перехода, связанного с разуплотнением, декомпрессией вещества, имеет смысл реологического взрыва (Ярославский, 1982). Он должен отличаться от классического химического или ядерного взрыва, когда имеется взрывчатое вещество (ВВ), а порода дробится и выносятся с помощью газов, выделяющихся при детонации ВВ. В нашей ситуации более вероятен случай объемной детонации, наиболее близкий известный аналог которой, например, детонация газообразных ВВ или пыли. Сделаем необходимые оценки.

Стандартная трубка взрыва согласно данным, приведенным в (Милашев, 1984), представляет собой конус. Радиус основания конуса  $\sim 300$  м, глубина  $\sim 2$  км, радиус «острия» конуса  $\sim 20$  м. Объем типовой диатремы  $\approx 2.5 \cdot 10^7$  м<sup>3</sup>, а энергия, необходимая для дробления горной породы и выноса её из объема трубки, должна быть не менее  $2.5 \cdot 10^{14}$  Дж. Плотность энергии оказывается порядка  $10^7$  Дж/м<sup>3</sup>, или  $10^8$  эрг/см<sup>3</sup>. Если допустить, что разуплотнение вещества в процессе его адиабатического охлаждения порядка самого объема, то «сбрасываемое» в этом процессе давление оказывается порядка 0.1 - 1 кбар. Эта оценка делается таким образом. Предположим, что величина  $g$  изменилась на  $1/2g$ . Давление  $p$  на глубине 10 км  $\approx 2$  кбар, следовательно, разуплотнение соответствует изменению  $p$  на 1 кбар и меньше. Необходимая плотность водорода  $n$  должна быть:  $n = p/kT$ , где  $T = 10^3$  К, а  $k$  – постоянная Больцмана, что после подстановки дает:  $n = 10^{21} - 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Общее количество атомов Si в см<sup>3</sup> примерно равно  $10^{24}$ , отношение H/Si, по нашей модели, должно быть порядка  $10^{-3}$ , что примерно совпадает с нашими оценками. Если принять энергию водородной связи 10 ккал/моль, то на водород приходится примерно 1/30 часть, или около 1 кДж/г, что примерно в 4 раза меньше чем удельная энергия тротила. По оценке Милашева (1984), для создания типовой трубки взрыва необходимо примерно  $2.5 \cdot 10^{14}$  Дж или, в тротиловом (TNT) эквиваленте  $10^{11}$  г TNT. По нашим оценкам, эффективность перегретого вещества диатремы примерно в 4 раза меньше. Примем, что она хуже в 10 раз. Тогда масса ВВ должна быть порядка  $10^{12}$  г, а масса самой

трубки равна  $5 \cdot 10^{13}$  г, что в 50 раз больше, чем масса ВВ. Можно сделать вывод, что идея образования объемного взрыва вещества диатремы, выброса материала на поверхность Земли и охлаждение части вещества её недр вполне правдоподобна. По-видимому, имеет смысл учитывать и этот диссипативный механизм, так же как, дрейф материков, землетрясения, вулканизм, образование плюмов и т.п. Заканчивая этот раздел, на вопрос о том, могли ли образоваться алмазы на поверхности Земли, мы, по-видимому, можем ответить утвердительно.

### *Литература.*

- Басин А.С. Основные параметры критической точки металлов с плотноупакованной кристаллической структурой. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 10. С. 83-88.
- Кузнецов В.В. Эффекты фазовых переходов при воздействии на вещество энергии высокой плотности. Новосибирск: ИГиГ. 1985. 71 с.
- Кузнецов В.В. Физика земных катастрофических явлений. Новосибирск: Наука, 1992. 92 с.
- Милашев В.А. Трубки взрыва. Л.: Недра. 1984. 268 с.
- Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра. 1969. 687 с.
- Озима М. Глобальная эволюция Земли. М.: Мир. 1990. 164 с
- Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1982.
- Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Зуев В.М. История алмаза. М.: Недра. 1997. 600 с.
- Ярославский М.А. Реологический взрыв. М.: Наука. 1982. 193 с.
- Sobolev N.V., Shatsky V.C. Diamond inclusion in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. Nature. 1990. V. 343. P. 742-746.