

Б. МЕЙСОН

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

PRINCIPLES OF GEOCHEMISTRY

THIRD EDITION

BRIAN MASON

Curator, Department of Mineral Sciences
U. S. National Museum
Washington, D. C.

John Wiley & Sons, Inc. New York London Sydney

БРАЙАН МЕЙСОН

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

Перевод с английского *Т. М. Суцевской*
Под редакцией профессора *В. В. Щербины*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва • 1971

Основы геохимии. Мейсон Б. Пер. с англ. (3-е изд., 1966 г., США). М., «Недра», 1971. 312 стр.

К книге кратко излагается современное состояние геохимии. Последовательно рассматриваются вопросы происхождения и эволюции Земли, геохимия изверженных и осадочных пород, геохимия и эволюция океанов, атмосферы и биосферы. Содержатся сведения по физической химии и кристаллохимии, необходимые для интерпретации геохимических процессов. В заключение приводятся данные по геохимии процессов метаморфизма и рассматриваются общие вопросы химии Земли на основе концепции геохимического цикла.

Таблиц 52, иллюстраций 60, библиография — 184 названия.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу этой книги положены курсы лекций, читавшиеся первоначально в Кентерберийском университете в Новой Зеландии, а затем в Индианском и Колумбийском университетах в США. Эти лекции предназначались не только для студентов-геологов, но и для изучающих другие науки, особенно химию. В лекциях автор ставил своей целью обобщить наиболее важные факты и идеи, касающиеся химии Земли и представить эти данные в виде последовательного изложения физической и химической эволюции Земли. Осуществление этой задачи сопряжено с трудностями, связанными со сбором и обработкой информации из многих областей знаний, с интерпретацией и корреляцией явлений, на первый взгляд не имеющих отношения друг к другу, и, наконец, с изложением материала в логической последовательности. В основу книги положен одноименный курс лекций, рассчитанный на один семестр.

Книга начинается с главы, посвященной определению задач и предмета геохимии, а также краткому рассмотрению развития этой науки. Следующая глава посвящена Земле, как планете, и ее положению в солнечной системе и во Вселенной в целом. Далее рассматривается внутреннее строение Земли и ее состав. В первых двух главах приведены также сведения об относительной распространенности элементов и изотопов как на Земле, так и во Вселенной и сделана попытка обрисовать вероятную предгеологическую историю Земли. Цель первых глав состояла в том, чтобы дать основы для понимания остальной части книги, посвященной веществу и процессам на Земле и около ее поверхности. Поскольку геохимия в значительной степени является приложением физико-химических принципов к процессам, происходящим на Земле, в следующей главе приводится краткое изложение этих принципов, причем особое внимание уделяется химии твердого состояния. Далее рассматривается геохимия изверженных пород, осадкообразования и осадочных пород. Последующие главы касаются вопросов геохимии гидросферы, атмосферы и биосферы. Геохимия гидросферы — это в первую очередь геохимия морской воды, и здесь ставятся такие фундаментальные проблемы, как происхождение и эволюция океана. Природа первичной атмосферы, изменение состава атмосферы в

результате взаимодействия с гидросферой, биосферой и литосферой — главные задачи геохимии атмосферы. В главе о биосфере обсуждаются состав и количество органического вещества и роль организмов в концентрации и отложении отдельных элементов. Далее следует глава о метаморфизме и метаморфических породах. Книга завершается краткой обобщающей главой, в которой суммируется все изложенное ранее на основе концепции геохимического цикла.

В книге, если специально не оговорено, температура выражена в градусах Цельсия, а масса — в метрических тоннах (1000 кг).

Автор стремился давать объяснение явлений, а не только их описание и не боялся затрагивать еще не решенные вопросы. Предполагается, что читатель знаком с главными геологическими концепциями и основами физики и химии, а также с учебной литературой по этим наукам. Хотя книга написана с точки зрения геолога, я надеюсь, что она будет интересна и полезна химикам и физикам, которых привлекают проблемы, связанные с Землей. Эти проблемы могут быть решены только объединенными усилиями различных специалистов. В наших знаниях и представлениях имеется еще много белых пятен. Но даже беглый обзор поможет постановке исследований, направленных на сокращение этих пятен и выявление новых, о существовании которых мы еще не подозреваем. Геохимия остро нуждается в более точных данных о физических и химических свойствах земного вещества, получение которых зависит в основном от физиков и химиков.

Книги, подобные этой, неизбежно являются компиляцией многих источников, причем не только опубликованных книг и статей, но и переписки и бесед со многими людьми. Мне очень помогло обсуждение многих изложенных идей с моими коллегами. Я особенно благодарен проф. Дж. Ферхугену, прочитавшему рукопись первого издания, профессорам Дж. Вассербергу и С. Эпштейну, прочитавшим рукопись второго издания. Их замечания и предложения были очень ценны.

Из-за того что литература по геохимии рассеяна по многим изданиям, к каждой главе приложена избранная библиография. Выбор литературных ссылок, естественно, субъективен. Однако я стремился привести основные монографии, важные новые статьи (особенно напечатанные в журналах, редко просматриваемых геологами) и обзорные статьи с полной библиографией. Даются сокращенные названия журналов и периодических изданий, используемых в Chemical Abstracts. Можно надеяться, что читатель сможет найти здесь наиболее полезную литературу по интересующему его предмету, которой он может руководствоваться в дальнейших библиографических поисках.

В течение восьми лет, истекших после выхода второго издания этой книги, интенсивное развитие геохимических исследований привело к появлению большого числа новых данных, концепций и теорий. Особенно следует отметить совершенствование методов определения абсолютного возраста пород, глубокий интерес к при-

роде и составу внутренних частей Земли (и изучение фазовых превращений при температурах и давлениях, ранее не достижимых в лаборатории), расширение работ по редким и рассеянным элементам в геологических объектах, а также дальнейшее развитие геохимии изотопов. Геохимия и ее приложения получили всеобщее признание. В связи с этим возникла необходимость в переработке «Основ геохимии». Многие данные, приведенные во втором издании, заменены на более надежные, а также внесены изменения в некоторые теоретические построения. Эти изменения не затрагивают первоначального плана книги. Значительно увеличено число таблиц и особенно рисунков, что позволило включить много новой информации в форме, удобной для восприятия. Существенно переработана библиография, в которую включены новые источники и изъятые ссылки на работы, материал которых рассматривается в более поздних публикациях.

Брайан Мейсон

Округ Колумбия,
август, 1966 г.

Глава первая

ВВЕДЕНИЕ

ПРЕДМЕТ ГЕОХИМИИ

Простейшим образом геохимию можно определить как науку, изучающую химию Земли в целом и отдельных ее структурных единиц. Геохимия одновременно и более ограниченная и более широкая наука, чем геология. Она изучает распределение и миграцию химических элементов на Земле в пространстве и во времени. Наука о нахождении и распределении элементов во Вселенной в целом называется космохимией.

Ф. Кларк в своей работе «Данные геохимии» определил предмет геохимии более узко: «Каждую породу с развиваемой здесь точки зрения можно рассматривать как химическую систему, в которой под действием различных агентов могут происходить химические изменения. Каждое такое изменение означает нарушение равновесия с образованием в конце концов новой системы, которая, находясь в новых условиях, будет в свою очередь стабильной. Исследование этих изменений является предметом геохимии. Определить, какие изменения возможны, как и где они происходят, наблюдать явления, которые сопровождают их, и отметить их окончательный результат — вот задача геохимика... С геологической точки зрения твердая кора земли является основным объектом исследования; реакции, происходящие в ней, удобно подразделить на три типа: первый, реакции между главными компонентами самой коры; второй, реакции, связанные с взаимодействием с водной оболочкой, и третий, реакций, вызванные действием атмосферы».

В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954) характеризует геохимию следующим образом:

«Основной задачей геохимии является, с одной стороны, количественное определение состава Земли и ее частей и, с другой — установление законов, которые контролируют распределение отдельных элементов. Чтобы решить эти вопросы, геохимику необходимы в значительном количестве аналитические данные, характеризующие земные объекты, такие как породы, воды и атмосфера; он использует также анализы метеоритов, астрофизические данные о составе

иных космических тел и геофизические данные о природе глубин Земли. Очень полезную информацию можно получить также на основе лабораторного синтеза минералов и исследования способа их образования и условий стабильности»*.

Основные задачи геохимии могут быть сформулированы следующим образом.

1. Определение относительной и абсолютной распространенности элементов и их разновидностей (изотопов) на Земле.

2. Изучение распределения и миграции отдельных элементов в различных оболочках Земли (атмосфере, гидросфере, коре и т. д.), в минералах и породах с целью открыть принципы, управляющие этим распределением и миграцией.

ИСТОРИЯ ГЕОХИМИИ

Геохимия как наука наибольшее развитие получила в текущем столетии, однако, представление об автономной дисциплине, изучающей химию Земли, существует давно, и термин «геохимия» был введен в науку швейцарским химиком Шенбейном (открывшим азот) в 1838 г. История геохимии, естественно, во многом связана с историей химии и геологии. Поскольку геохимия в основе своей имеет дело с химическими элементами, их открытие является поворотным моментом в истории этой науки. Можно считать, что современные представления об элементе ведут свое начало от определения элемента, данного Лавуазье в его «Элементарном трактате по химии» (1789 г.), хотя некоторые ученые семнадцатого и восемнадцатого столетий, несомненно, понимали различие между элементами и соединениями. Лавуазье выделил тридцать один элемент: O, N, H, S, P, C, Cl, F, B, Sb, Ag, As, Bi, Co, Cu, Sn, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Au, Pt, Pb, W, Zn, Ca, Mg, Ba, Al, Si. Из них Au, Ag, Cu, Fe, Pb, Sn, Hg, S и C были известны уже в древнем мире. В последнем десятилетии XVIII в. были открыты U, Zr, Sr, Ti, Y, Be, Cr и Te. В XIX в. были открыты или выделены в чистом виде следующие элементы:

В 1800—1809 гг.: Na, K, Nb, Rb, Pd, Ce, Ta, Os, Ir.

В 1810—1819 гг.: Li, Se, Cd, J.

В 1820—1829 гг.: Br, Th.

В 1830—1839 гг.: V, La.

В 1840—1849 гг.: Ru, Tb, Er.

* Уместно привести здесь определения геохимии, данные в трудах В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана. В «Очерках геохимии» (изб. соч., т. I. Изд. АН СССР, 1954) В. И. Вернадский писал: «Геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве — времени, их генетические на нашей планете соотношения». А. Е. Ферсман считал, что (избр. труды, т. 3. Изд. АН СССР, М., 1956): «Геохимия изучает историю химических элементов-атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических физико-химических условиях природы». (При м. переводчика).

В 1850—1859 гг.:

В 1860—1869 гг.: Rb, In, Cs, Tl.

В 1870—1879 гг.: Sc, Ga, Sm, Ho, Tu, Yb.

В 1880—1889 гг.: Ge, Pr, Nd, Gd, Dy.

В 1890—1899 гг.: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Po, Ra, Ac.

Эти данные показывают интересную картину. В течение первого десятилетия было открыто или впервые выделено в чистом виде значительное количество элементов, что отражало соответствующее развитие теории благодаря трудам главным образом Лавуазье и Дальтона. В дальнейшем количество открываемых элементов падает, вплоть до 1850—1859 гг., в течение которых не было открыто ни одного нового элемента. В 1860 г. Бунзен и Кирхгофф показали, что спектроскопия позволяет определять и отличать друг от друга химические элементы, и сразу же с использованием этого нового метода были открыты Cs, Rb, Tl и In. Семидесятые и восьмидесятые годы были отмечены открытием нескольких новых лантанидов и элементов, предсказанных Менделеевым на основе периодического закона: экаалюминий (Ga), экабор (Sc) и экасилиций (Ge). В 1894 г. был открыт аргон, первый из инертных газов, а затем последовало быстрое открытие остальных членов этой группы — Ne, He, Kr, Xe. Открытие Беккерелем радиоактивности в 1896 г. привело к выделению полония и радия супругами Кюри в 1898 г. и актиния Дебиерном в 1899 г.

Таким образом, к 1900 г. периодическая таблица была по существу заполнена, за исключением некоторых короткоживущих радиоактивных элементов и Eu (1901 г.)*, Lu (1907 г.), Hf (1923 г.) и Re (1925 г.). Крупным вкладом в дальнейшее обоснование периодической таблицы явилось открытие Мозли, установившего в 1914 г. корреляцию между рентгеновскими спектрами и атомными номерами элементов.

В течение XIX в. геохимические данные накапливались главным образом в связи с общими геологическими и минералогическими исследованиями и заключались в накоплении все большего числа и лучшего качества анализов различных объектов — минералов, пород, природных вод и газов, — слагающих доступные для исследования участки Земли. В течение многих лет эта работа велась в основном в европейских лабораториях, но с организацией Геологической Службы США и назначением на должность главного химика в 1884 г. Ф. У. Кларка химические исследования Земли стали проводиться и на американском континенте.

Ф. У. Кларк был главным химиком Службы в течение 41 года, до 1925 г., когда он покинул этот пост. По его инициативе было выполнено очень большое число анализов минералов, пород и руд, специально собранных в поле геологами или предоставленных для исследования в лабораторию. Он считал, что собранный фактический материал имеет большое теоретическое значение. В 1899 г. он опу-

бликовал классическую статью под названием «Относительная распространенность химических элементов», в которой была предпринята первая попытка использовать накопившиеся анализы пород для определения среднего состава земной коры и относительной распространенности элементов. Интересно отметить, что располагая в общем недостаточными данными, Кларк уже в этой работе высказал ряд общих и смелых для того времени предположений. Он писал: «Если... мы примем, что элементы образовались из единой первичной формы материи, то их относительная распространенность позволяет предположить, что... процесс образования шел довольно медленно вплоть до образования кислорода. В этой точке процесс характеризовался максимальной энергией, и элементы, следующие за кислородом и дающие стабильные соединения с этим элементом, образовывались наиболее быстро и в наибольших количествах. На основе этого предположения становится отчасти понятной редкость элементов тяжелее железа; но эта теория не объясняет всего и должна считаться в значительной степени качественной». Однако в своей фундаментальной работе «Данные геохимии», впервые опубликованной в Бюллетене № 330 Геологической службы Соединенных Штатов в 1908 г. и переиздаваемой пять раз за период менее чем двадцать лет, Кларк не упоминал об этой теории происхождения элементов.

Во многих отношениях появление пятого издания «Данных геохимии» в 1924 г. знаменует собой конец целой эпохи. В течение предшествовавших ста лет геохимические исследования в значительной степени исчерпывались анализом доступных для наблюдений и химического изучения объектов земной поверхности. По сути дела большего требовать и не приходилось, поскольку интерпретация геохимических данных, т. е. создание научного мировоззрения, охватывающего всю массу фактического материала, обусловлена соответствующим развитием фундаментальных наук, особенно физики и химии. Для пояснения этого положения достаточно сослаться на один пример: хорошо известна безрезультатность всех попыток объяснить геохимические особенности силикатов до открытия дифракции рентгеновских лучей как способа определения атомной структуры твердых тел*.

Развитие геохимии в новых направлениях началось с создания Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне в 1904 г. Общая направленность работ лаборатории, заключавшаяся в постановке тщательных экспериментов в контролируемых условиях, а также в применении принципов физической химии к пониманию геологических процессов, была громадным шагом вперед. До этого геологи и химики весьма скептически относились к возможности применения принципов и методов физики и химии к минералам

* Здесь необходимо указать, что почти за двадцать лет до открытия дифракции рентгеновских лучей В. И. Вернадский высказал замечательную и правильную в своей основе идею о «каолиновом ядре» как алюмокремнекислородном анионе, лежащем в основе строения алюмосиликатов. (Прим. переводчика).

* Год открытия.

и таким сложным процессам, какие протекают в естественных условиях на Земле.

К тому времени, когда первый сотрудник Геофизической лаборатории начал свою работу в Вашингтоне, в Норвегии выросла новая геохимическая школа, возглавляемая Дж. Х. Л. Фогтом и В. К. Брёггером. Она получила всемирную славу благодаря работам В. М. Гольдшмидта и его сотрудников. Гольдшмидт окончил университет в Осло в 1911 г., получив докторскую степень, и его диссертация «Контактный метаморфизм в районе Христиании (Осло)» стала основополагающей в геохимии. Этот ученый использовал правило фаз, незадолго до этого сформулированное Бахусом Розебумом, при анализе минеральных превращений, сопровождающих контактный метаморфизм сланцев, мраморов и известняков, и показал, что эти изменения можно интерпретировать с позиций принципов химических равновесий. В течение последующих десяти лет Гольдшмидт в основном продолжал исследования метаморфизма горных пород. Эти работы стимулировали аналогичные исследования в других скандинавских странах. В конце концов они привели к установлению принципа минеральных фаций, сформулированного впервые в статье Эскола, вышедшей из лаборатории Гольдшмидта.

Во многом отношении 1912 г. можно считать поворотным пунктом в истории геохимии. В этом году М. Лауэ показал, что правильное расположение атомов в кристаллах приводит к тому, что кристаллы могут служить диффракционными решетками для рентгеновских лучей; это явилось открытием, которое позволило определить атомную структуру твердых веществ. Поскольку геохимик в основном имеет дело с химией твердых фаз, значение этого открытия трудно переоценить. Однако прошло несколько лет, прежде чем влияние этого нового направления стало чувствоваться в геохимии. В пятом издании «Данных геохимии» Кларка, опубликованном в 1924 г., нет никакого упоминания об этих исследованиях. Надо отдать должное проницательности Гольдшмидта, который не только оценил важность определения кристаллической структуры веществ для геохимии, но и разработал план исследований, которые привели к максимальному результату за минимальный отрезок времени. В течение 1922—1926 гг. он и его сотрудники в университете в Осло определили структуры многих соединений и тем самым создали основу для установления законов, управляющих распределением элементов в кристаллическом веществе. Эти результаты были опубликованы в серии статей под общим заголовком «Геохимические законы распределения элементов», в которых, несмотря на название, в основном обсуждались кристаллические структуры неорганических соединений. В этих публикациях вместе с Гольдшмидтом приняли участие Т. Барт, В. Х. Захариазен, Л. Томассен, Г. Лунде, И. Офтедаль и др.; все эти сотрудники Гольдшмидта впоследствии стали известными учеными.

В 1929 г. Гольдшмидт переехал из Осло в Гёттинген, где он начал исследования по геохимии отдельных элементов, используя

принципы, установленные им в предыдущие годы, и применяя современный метод количественного спектрографического анализа для определения малых количеств элементов с достаточно высокой точностью. Эти результаты были изложены Гольдшмидтом в 1937 г. в седьмой лекции, посвященной памяти Гуго Мюллера, в Лондонском химическом обществе под названием «Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах». Из-за осложнения условий в Германии Гольдшмидт вернулся в 1935 г. в Осло. К несчастью, после вторжения немцев в Норвегию в 1940 г. он не смог плодотворно продолжать работать. Гольдшмидт вынужден был в 1942 г. покинуть Норвегию, чтобы избежать высылки в Польшу, и бежал в Швецию, а оттуда в Англию. Его здоровье было серьезно подорвано в результате пребывания в концентрационном лагере в Норвегии, и в 1947 г. он скончался в возрасте 59 лет.

Благодаря главным образом личным исследованиям и инициативе Гольдшмидта за последние 30 лет геохимия превратилась из собрания относительно несвязанных фактических сведений в стройную науку, основанную на концепции геохимического цикла, в котором в соответствии с установленными принципами отдельные химические элементы характеризуются собственной геохимической судьбой. Геохимическими представлениями оказались охвачены не только участки земной поверхности, доступной непосредственному наблюдению, но и глубины планеты, эволюция Земли в течение геологического времени и, наконец, ее догеологическая история и история солнечной системы в целом.

Важные геохимические исследования, приведшие к формированию самостоятельной геохимической школы, были проведены в России, особенно после 1917 г. Крупнейшими исследователями были В. И. Вернадский и его более молодой коллега А. Е. Ферсман. Вклад этих ученых в геохимию огромен: особенно необходимо отметить работу по геохимии Ферсмана, изданную в четырех томах в 1933—1939 гг. К сожалению, практически вся эта литература опубликована на русском языке, и большая часть ее почти недоступна читателям в других странах. Однако за последние годы эта ситуация изменилась благодаря более широкому реферированию и переводам работ советских ученых. Геохимические исследования в Советском Союзе были направлены особенно на поиски и исследования минеральных ресурсов и, очевидно, имели значительный успех*.

* Сказанное о советской геохимии ни в коей мере не достаточно даже для краткой ее характеристики. В примечании невозможно дать в полной мере обзор всех достижений советской геохимии, поэтому назовем только основные идеи и исследования советских ученых, явившихся фундаментальным вкладом в мировую науку. В. И. Вернадский впервые показал громадное значение живого вещества в геохимии и разработал очень важные представления о биосфере как специфической оболочке Земли, определяющей весь стиль процессов, развивающихся в пределах земной коры. В. И. Вернадский одним из первых обратил внимание на большое значение радиоактивности и радиоактивных атомов в геологии как для энергетики геологических процессов, так и для

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

Геохимические факты, теории и различные построения разрознены в научной литературе. Основным источником этих данных, естественно, являются различные геологические издания, но их количество огромно, а геохимические статьи можно найти в любом из них. Несомненно, многое, имеющее значение для геохимии, содержится в химических публикациях, в которых иногда появляются классические материалы, как, например, симпозиум под названием «Физическая химия процесса формирования магматических пород», труды которого были опубликованы Фарадеевским обществом в 1925 г. К счастью, химическая литература относительно легко доступна благодаря существованию соответствующих реферативных журналов. Сведения, важные для геохимиков, встречаются также в литературе по астрономии, биологии и физике.

Специально геохимии посвящены два журнала: «*Geochimica et Cosmochimica Acta*», который начал выходить в 1950 г. под редакцией ученых из различных стран мира, и «Геохимия», публикуемый с 1956 г. Академией наук СССР. Второй журнал выходил в переводе на английский язык, который осуществляло Геохимическое общество США, под названием «*Geochemistry*» до 1963 г., а после 1963 г. журнал был переименован в «*Geochemistry International*», в котором печатались избранные статьи из «Геохимии» и других журналов и статьи, переведенные с других языков. Хотя большинство геохимических работ публикуется в этих журналах, многие данные геохимического характера продолжают появляться время от времени в изданиях, посвященных минералогии, петрологии, геологии

оценки реальной длительности событий на Земле. Им впервые еще в начале девятисотых годов были поставлены систематические исследования по пространенности рассеянных элементов и сформулированы эмпирические закономерности парагенезиса элементов в земной коре. Ученику и соратнику В. И. Вернадского А. Е. Ферсману принадлежат фундаментальные труды по геохимии, основным из которых, несомненно, является упоминавшаяся выше четырехтомная «Геохимия». В этом произведении А. Е. Ферсман обобщил громадный накопленный к сороковым годам нашего столетия фактический материал на основе единой точки зрения, рассмотрев все закономерности поведения элементов в свете энергетического закона, им открытого и сформулированного. Другой ученик В. И. Вернадского А. П. Виноградов выполнил основополагающие исследования химического состава организмов, почв, природных вод. С именем А. П. Виноградова связано, особенно в послевоенные годы, широкое внедрение в отечественную геохимию методов точных наук — физики и химии. В этом направлении им самим и его учениками были получены, по многим вопросам впервые в мире, данные по распространению изотопов различных элементов в природе. Обобщение этих данных, а также выявленных закономерностей распределения химических элементов в оболочках Земли и метеоритах позволило А. П. Виноградову выработать представления о химической эволюции Земли и механизме ее дифференциации. Необходимо отметить и практическую направленность исследований советских геохимиков, выраженную в трудах А. Е. Ферсмана, А. А. Саукова, И. И. Гинзбурга, В. В. Щербины и других ученых. Эти работы привели к разработке геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых, имеющих в настоящее время перво-степенное значение. (Прим. переводчика).

рудных месторождений, неорганической и физической химии и другим наукам.

Основы геохимии изложены в трех прекрасных книгах, одна из которых — «Данные геохимии» Кларка, изданная в 1924 г. — до сих пор является превосходной сводкой аналитических данных, характеризующих геологические объекты, чем определяется ее непреходящее значение. Кроме того, в этой работе дан обзор и анализ огромной литературы, большая часть которой не потеряла значения до настоящего времени. Второй является «Геохимия» Ранкамы и Сахамы, опубликованная в 1950 г. В этой исчерпывающей работе рассматриваются не только общие вопросы геохимии, но и детально обсуждаются вопросы геохимии отдельных элементов. Третья книга — «Геохимия» В. М. Гольдшмидта. Гольдшмидт сам не успел опубликовать рукопись этой работы и только благодаря кропотливому труду доктора А. Мюира по редактированию рукописи и помощи других лиц, восполнивших недостающие разделы книги, она увидела наконец свет в 1954 г. По общему замыслу эта книга близка к монографии Ранкамы и Сахамы, но ее широкие обобщения, связывающие воедино большое количество разрозненных наблюдений, несут печать гольдшмидтовского гения.*

ЛИТЕРАТУРА

- Clarke F. W. (1924). The data of geochemistry (fifth edition). 841 pp., U. S. Geol. Survey Bull. 770.
Fleischer M. (ed.) (1962). The data of geochemistry (sixth edition). U. S. Geol. Survey Prof. Paper 440.
Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry, 730 pp., Clarendon Press, Oxford.
Green J. (1959). Geochemical table of the elements for 1959. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 70, pp. 1127—1184.
Hawkes H. E., and J. S. Webb (1962). Geochemistry in mineral exploration. 415 pp., Harper & Row, New York.
Rankama K., and Th. G. Sahama (1950). Geochemistry, 912 pp. University of Chicago Press, Chicago.
Smales A. A., and L. R. Wager (ed.) (1960). Methods in geochemistry, 464 pp., Interscience Publishers, New York.
Weeks M. E. (1956). Discovery of the elements (sixth edition). 910 pp. J. Chem. Educ., Easton, Pa.

* К упомянутым трем монографиям необходимо добавить книги советских геохимиков: В. И. Вернадского «Очерки геохимии», впервые изданные на французском языке в 1924 г. и на русском языке в 1927 г., и А. Е. Ферсмана «Геохимия» в четырех томах, опубликованная в 1933—1939 гг., в которых можно найти неисчерпаемый запас мыслей и идей. (Прим. переводчика).

Глава вторая

ЗЕМЛЯ ВО ВСЕЛЕННОЙ

ПРИРОДА ВСЕЛЕННОЙ

Земля является членом солнечной системы, состоящей из Солнца, планет и их спутников, астероидов, комет и метеоритов. Солнце в свою очередь является лишь одной из звезд нашей Галактики, которая заключает в себе, вероятно, более 10^{11} звезд и имеет линзообразную форму с диаметром около 70 тыс. световых лет (1 световой год $\approx 10^{13}$ км). Помимо нашей Галактики имеется очень большое число звездных систем приблизительно такого же размера. Эти системы, внегалактические туманности, довольно равномерно рассеяны в космическом пространстве; ближайшая к нам туманность Андромеды находится на расстоянии около 1 млн. световых лет. Спектры этих внегалактических туманностей показывают смещение линий по направлению к красному концу спектра, причем это красное смещение приблизительно пропорционально расстоянию их от нашей Галактики. Считают, что красное смещение связано с эффектом Доплера, вызванным удалением туманностей со скоростями, приблизительно пропорциональными расстояниям до них, что приводит к представлениям о расширяющейся Вселенной. Основные положения теории расширяющейся Вселенной остаются все еще в высшей степени спекулятивными; поэтому и заключения, основанные на этой теории, имеют спекулятивный характер.

ВОЗРАСТ ВСЕЛЕННОЙ

Теория расширяющейся, динамической Вселенной предполагает, что Вселенная была и находится в настоящее время в состоянии эволюции. Если экстраполировать в прошлое, то получим состояние, в котором Вселенная была «стянута в точку» или в котором все вещество Вселенной было сконцентрировано в пределах очень маленькой области. Стало обычным считать это состояние Вселенной первичным (исходным) и отсчитывать ее астрономический возраст от этого момента (от этой эпохи). С некоторыми допущениями, касающимися скорости расширения, рассчитано, что астрономиче-

ский возраст Вселенной составляет приблизительно $11 \cdot 10^9$ лет. Согласно альтернативным представлениям — теории стационарного состояния — полагают, что Вселенная всегда была такой громадной, как и в настоящее время, а между разбегающимися галактиками непрерывно возникает новое вещество (материя).

ВОЗРАСТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

Вопрос о том, какая из теорий — расширяющейся Вселенной или Вселенной, находящейся в стационарном состоянии, — лучше объясняет факты, остается до сих пор не решенным. Однако солнечную систему можно рассматривать как изолированную единицу и считать ее возраст независимо от остальной части Галактики и Вселенной в целом. Солнечная система является по существу закрытой системой, и распространенность химических элементов в ней соответствует распространенности их во время ее образования, за исключением, конечно, изменений, связанных с переходом водорода в гелий на Солнце и с распадом радиоактивных элементов. При оценке возраста солнечной системы принимается основное допущение, что вещество ее было сформировано в некоторый определенный момент времени (точка нуля в данной шкале времени) и что первичный состав впоследствии изменился в результате радиоактивного распада. Возраст элементов, таким образом, отсчитывается от того времени, когда естественные радиоактивные ряды состояли только из материнских элементов (могли присутствовать также нерадиоактивные «дочерние» элементы). Естественные радиоактивные ряды, используемые для датирования этих событий, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые естественные радиоактивные ряды, используемые для геологического датирования

Материнские элементы	Период полураспада, лет	Конечные продукты
U ²³⁸	$4,5 \cdot 10^9$	Pb ²⁰⁶ + 8He ⁴
U ²³⁵	$7,1 \cdot 10^8$	Pb ²⁰⁷ + 7He ⁴
Th ²³²	$1,4 \cdot 10^{10}$	Pb ²⁰⁸ + 6He ⁴
Rb ⁸⁷	$5,1 \cdot 10^{10}$	Sr ⁸⁷
K ⁴⁰	$1,3 \cdot 10^9$	Ar ⁴⁰ , Ca ⁴⁰

Данные о распространенности элементов показали, что элементы с атомным номером более 40 обладают приблизительно равной распространенностью. Это указывает, что в каком бы процессе элементы не формировались, ядра примерно одинаковой сложности образовывались в приблизительно равных количествах. Так как первоначальная распространенность U²³⁸ с периодом полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет должна быть близкой к распространенности стабильных элементов висмута и

ртути, элементы не могли образоваться раньше, чем пять миллиардов лет назад, поскольку в противном случае U^{238} должен был бы почти полностью исчезнуть в процессе распада. С другой стороны, низкая распространенность естественного радиоактивного изотопа K^{40} со средним периодом полураспада $1,3 \cdot 10^9$ лет указывает на то, что это ядро образовалось по крайней мере пять миллиардов лет назад, если не раньше, так как необходимо достаточно длительное время, чтобы распад этого изотопа прошел в значительной степени. Подобные соображения объясняют почти полное отсутствие Np^{237} и Pu^{239} , периоды полураспада которых составляют $2,25 \cdot 10^6$ и $2,4 \cdot 10^4$ лет. Независимую оценку можно получить, рассматривая относительные распространенности U^{235} и U^{238} . Если эти два изотопа первоначально образовались в приблизительно равных количествах, то современное отношение $U^{235} : U^{238}$ ($1 : 140$) должно быть обусловлено более коротким периодом полураспада U^{235} , что приводит к значительно более быстрому его исчезновению, чем U^{238} . Период полураспада U^{235} составляет $7,1 \cdot 10^8$ лет, поэтому чтобы получить отношение его количества к количеству U^{238} равное $1 : 140$, необходимо приблизительно $5 \cdot 10^9$ лет. Расчеты такого рода, хотя их точность ограничена неопределенностью в оценках первичной распространенности элементов, показывают, что возрасту солнечной системы можно приписать в общем одно значение — порядка $5 \cdot 10^9$ лет.

Другие аргументы также подтверждают мнение, что солнечная система ведет свое начало от момента времени в несколько миллиардов лет назад. Так, из изотопов свинца (Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208}) только Pb^{204} не радиоактивного происхождения, и его количество должно быть теперь таким же, как и в момент образования; другие изотопы, вероятно, отчасти первичные, а частично произошли в результате распада U^{238} , U^{235} и Th^{232} . В веществе, содержащем уран и свинец, изотопный состав свинца непрерывно изменяется в течение геологического времени; количество радиогенных изотопов возрастают относительно нерадиогенного Pb^{204} . Особенно яркой иллюстрацией этого факта могут служить метеориты. Железные метеориты не содержат урана, и небольшие количества присутствующего в них свинца имеют наивысшее относительное содержание Pb^{204} из всех природных материалов. Каменные метеориты содержат измеримые количества урана, и присутствующий в них свинец имеет значительно более высокие отношения $Pb^{206} : Pb^{204}$ и $Pb^{207} : Pb^{204}$, чем свинец, выделенный из железных метеоритов, что указывает на непрерывное добавление радиогенного свинца в каменных метеоритах. Математический анализ данных приводит к выводу, что возраст метеоритов $4,5 \cdot 10^9$ лет; эта величина подтверждается независимыми определениями возраста каменных метеоритов калий-аргоновым и рубидий-стронциевым методами. Эта цифра соответствует времени дифференциации метеоритов на железные и каменные и, по-видимому, времени образования планет в солнечной системе.

Другой подход к этой общей проблеме возраста солнечной системы основан на рассмотрении возраста земных материалов. Изменение изотопного состава свинца со временем исследовалось для свинцовых руд известного геологического возраста. Как и ожидалось, эти исследования показали, что распространенность Pb^{204} относительно других изотопов свинца в рудах прогрессивно уменьшается с уменьшением их возраста. Статистические исследования данных приводят к получению большого числа независимых оценок момента времени, соответствующего началу изменения изотопного состава первичного свинца в результате добавления изотопов, возникающих в процессе распада урана и тория. Полученные результаты показывают, что большая часть цифр группируется около величины $3,5 \cdot 10^9$ лет. Так как эти данные были получены на образцах, являющихся представителями вещества земной коры, то эта цифра соответствует времени выделения вещества коры из мантии. Очевидно, это случилось после образования Земли как самостоятельного тела солнечной системы, сформировавшейся приблизительно $4,5$ млрд. лет назад, что следует из возраста метеоритов. Процессы, происходившие в течение миллиарда лет со времени образования Земли и формирования земной коры, будут обсуждаться в следующей главе.

Возраст консолидации земной коры в $3,5 \cdot 10^9$ лет подтверждается результатами датирования различных пород коры, полученными теми или иными методами абсолютной геохронологии. На всех континентах, за исключением Антарктиды, достоверно установлен возраст пород около 2700 млн. лет. Значительно труднее было получить возраст более древних образований, но в настоящее время известны самые древние породы в Африке, имеющие возраст от 3000 до 3300 млн. лет, в Северной Америке — от 3100 до 3500 млн. лет, в Европе — 3500 млн. лет, в Австралии — 3000 млн. лет. Представляется невероятным, чтобы встретились образцы пород земной коры с возрастом более 3500 млн. лет. Конечно, время формирования первичной коры и возраст Земли как индивидуального тела должны быть больше, чем эти величины. В течение 1000 млн. лет между вероятным временем формирования Земли и образованием древнейших пород коры, очевидно, шло формирование стабильной коры.

ПРИРОДА СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

В геохимических исследованиях солнечная система имеет первостепенное значение, хотя она и является лишь незначительным членом нашей Галактики и представляется вообще малой пылинкой по отношению всей Вселенной. Данные о солнечной системе приведены в табл. 2. Любая удовлетворительная теория происхождения солнечной системы должна объяснить ее закономерности, наиболее важными из которых являются следующие.

1. Солнце составляет свыше 99,8% массы системы.
2. Все планеты вращаются в одном и том же направлении вокруг Солнца по эллиптическим орбитам, и все эти орбиты практически лежат в одной плоскости.

Таблица 2

Данные, характеризующие солнечную систему

Показатели	Солнце	Меркурий	Венера	Земля	Марс	Юпитер	Сатурн	Уран	Нептун	Плутон
Масса \bar{V} (масса Земли = 1)	332 000	0,05	0,81	1,00	0,11	318	95,3	14,5	17,2	0,03?
Радиус, км	695 000	2400	6100	6371	3400	69 900	57 500	23 700	21 500	2900
Объем (объем Земли = 1)	1 300 000	0,05	0,87	1,00	0,15	1320	736	51	39	0,1
Плотность, г/см ³	1,41	5,33	5,15	5,52	3,97	1,35	0,71	1,56	2,47	2?
Максимальная температура поверхности, °С	5500	350	600?	60	30	—138	—153	—184	—200	—220
Газы атмосферы *	Много	Нет	CO ₂	Много	CO ₂ , H ₂ O	CH ₄ , NH ₃	CH ₄ , NH ₃	CH ₄	CH ₄	?

* Азот, водород и гелий, вероятно, присутствуют в значительных количествах в атмосферах планет-гигантов, однако их невозможно определить современными методами.

3. Планеты вращаются вокруг своих осей в том же направлении, что и вокруг Солнца (за исключением Урана, который имеет обратное вращение)*; большинство спутников планет вращается в том же направлении, что и планеты.

4. Планеты довольно закономерно расположены в пространстве в соответствии с так называемым законом Боде**. Они образуют две группы: внутренняя группа малых планет (Меркурий, Венера, Земля и Марс), которые называются планетами земной группы, и внешняя группа планет-гигантов (Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун).

5. Основная часть углового момента (количества движения) солнечной системы приходится на планеты, а не на Солнце, хотя основная масса сосредоточена на Солнце.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

Любая теория происхождения солнечной системы должна объяснить выше обсуждавшиеся закономерности. Известны две главные школы представлений, связанных с происхождением солнечной системы, каждая из которых имела знаменитых основателей. Главное их различие заключается в том, что одна из них связывает образование планет из Солнца с действием внешней силы, а другая отвергает идею о внешней силе и видит энергию, необходимую для формирования планет, в самой первичной солнечной туманности. Первая школа представлений ведет свое начало от французского философа Бюффона, который в работе, опубликованной в 1749 г., высказал предположение о том, что планеты были исторгнуты

* По результатам радиолокационных наблюдений обратное вращение имеет и Венера (с периодом обращения 250 суток). (Прим. переводчика).

** Закон Боде представляет собой эмпирический ряд чисел, который достаточно точно описывает относительную удаленность планет от Солнца. Этот ряд чисел может быть представлен в виде уравнения $R = 3 \cdot 2^{n-2} + 4$, в котором n — порядковый номер планеты, R — расстояние от Солнца (R для Земли равно 10).

	Меркурий	Венера	Земля	Марс	Ванксия	Юпитер	Сатурн	Уран	Нептун	Плутон
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R по формуле Боде	4,5	7	10	16	28	52	100	196		388
$R_{\text{ист}}$	3,9	7,2	10	15,2		52	95	192	301	395

Таким образом, закон Боде хорошо согласуется с измеренными величинами расстояний, за исключением Нептуна; пространство между Марсом и Юпитером занято астероидами со средним расстоянием до Солнца, равным 29.

из тела Солнца при соударении с другой звездой. Основоположником другой школы считается Кант, выступивший со своей гипотезой в 1755 г. Кант предположил, что в пределах самой околосолнечной туманности сгущения, обладающие плотностью, несколько превышающей среднюю, должны действовать на окружающее вещество как центры притяжения, и в результате оседания вещества в центрах этих сгущений растут планеты. В 1796 г. Лаплас выступил со своими представлениями, согласно которым первичным состоянием солнечного вещества была вращающаяся масса разреженного газа, занимавшая весь объем современной солнечной системы, сжатие которой, сопровождавшееся увеличением скорости вращения, привело к отделению серии газовых колец под действием центробежных сил. Впоследствии эти газовые кольца конденсировались с образованием планет.

Гипотеза Лапласа владела умами в течение почти шестидесяти лет, до тех пор, когда физик К. Максвелл показал, что физика солнечной системы противоречит построениям Лапласа. Основные сложности заключаются в объяснении сосредоточения углового момента на планетах, а не на Солнце, и механизма, который мог привести к конденсации газового кольца в планеты. Выводы Максвелла значительно снизили популярность теории Лапласа и возродили теорию Бюффона, которая приобрела более строгую форму благодаря исследованиям Чемберлена и Мультона в Соединенных Штатах, а затем Джинса и Джеффриса в Англии. Согласно теориям этих ученых Земля и другие планеты формировались из вещества, исторгнутого из Солнца в результате соударения его с другой звездой или близкого ее прохождения. Гипотеза Чемберлена — Мультона рассматривает образование планет как процесс агрегации небольших твердых частиц (планетезималей); по гипотезе Джинса — Джеффриса планеты формировались в результате конденсации масс раскаленного газа. Эти теории соударения многие годы пользовались популярностью, но затем были оставлены после того, как было показано, что вещество, исторгнутое из Солнца при встрече с другим телом, ни при каких обстоятельствах не может конденсироваться с образованием планет, а должно за очень короткое время полностью диссипировать в окружающее пространство.

В последние годы проблема происхождения Земли и солнечной системы в целом была предметом интенсивных исканий. Многими астрономами были предложены различные варианты небулярной теории. Лучшее всего соответствующей фактам представляется гипотеза, предложенная Вайцзеккером. Согласно этой гипотезе, первичное Солнце представляло собой быстро вращающуюся массу, окруженную обширным линзообразным образованием, состоящим из твердых частиц и газа, находящихся в турбулентном движении. В таком линзообразном теле должны возникать завихрения, которые приведут к локальной аккумуляции вещества и с последующей агрегацией его в планеты. Вайцзеккер указывает на закономерное расположение таких вихрей в пространстве, что может объяснить закон

Боде, а также значительное различие размеров и плотности внутренних и внешних планет. В линзообразном облаке, из которого конденсировались планеты, температура должна уменьшаться с увеличением расстояния от центра, в соответствии с универсальным законом квадратов (обратно пропорционально квадрату расстояния). Из-за падения температуры во внешних частях должно конденсироваться больше вещества, чем во внутренних. В области внутренних планет конденсировались только малолетучие соединения, тогда как во внешних частях продукты конденсации содержали значительные количества вещества с низкой критической температурой. Вследствие этого различия в количестве конденсирующегося вещества внешние планеты росли быстрее и достигли больших размеров, чем внутренние. Поэтому внутренние планеты небольшие и плотные, тогда как внешние — крупные и с низким удельным весом (Плутон является исключением). Теория Вайцзеккера включает некоторые положения гипотезы Чемберлена — Мультона, а именно их идею о росте планет в результате агрегации твердых частиц — планетезималей, а не вследствие конденсации раскаленного газа. Эта теория, особенно ее химические аспекты, была успешно развита Юри (Уrey, 1952).

Другие идеи о механизме образования солнечной системы связаны с представлениями о природе двойных звезд. Все наблюдаемые двойные звезды имеют значительный угловой момент. Большинство единичных звезд, таких как наше Солнце, насколько в настоящее время известно, имеют очень небольшой угловой момент. Поэтому естественно предположить, что двойная звезда может перейти в более устойчивое состояние, превращаясь в единичную звезду с планетной системой, вращающейся вокруг нее и несущей основную часть углового момента. Хойл предположил, что эволюция двойной звезды в единичную звезду с планетной системой может привести к разрушению одной компоненты двойной системы, сопровождающемуся взрывом Сверхновой. Большая часть материала Сверхновой должна рассеяться в окружающее пространство, но достаточное для образования планет количество вещества оставалось внутри сферы влияния солнца и конденсировалось в планеты.

СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ

Наши знания химического состава Вселенной получены в результате спектроскопических исследований излучений Солнца и звезд, анализа метеоритов и на основании того, что мы знаем о составе Земли и других планет. Спектроскопические наблюдения позволяют установить элементы, ответственные за излучения, а на основании тщательного анализа интенсивностей спектральных линий можно сделать грубые оценки относительных количеств различных элементов, присутствующих во внешних частях излучающего тела. Полученные таким образом данные подтверждают предположение, что Вселенная состоит из одних и тех же элементов, и, несмотря на

локальные вариации, которые могут быть легко объяснены, относительная распространенность различных элементов везде исключительно постоянна. Только один элемент, ранее не известный на Земле, был открыт на другом объекте; это гелий, впервые найденный в солнечном спектре Локайером в 1868 г.*. Почти через 30 лет, в 1895 г., гелий был обнаружен на Земле Рамзеем в виде газа, выделяющегося при нагревании уранинита с минеральными кислотами (Гиллебранд за несколько лет до этого отметил выделение инертного газа из уранинита, но полагал, что это азот).

СОСТАВ СОЛНЦА

Спектроскопические исследования Солнца проводились в течение многих лет, и к настоящему времени накопилось большое количество данных. Ограничения в применении этого метода заключаются в том, что некоторые элементы либо не дают определенных спектров, либо их сильные линии имеют длины волн менее 2900 Å и они поглощаются атмосферой Земли и не могут наблюдаться (это ограничение можно преодолеть, если вести спектроскопические исследования на больших высотах с помощью ракет). Спектры соответствуют излучению элементов наружной части Солнца и дают состав солнечной атмосферы. Насколько этот состав реально отражает состав Солнца в целом, зависит от эффективности конвекции, гомогенизирующей вещество Солнца.

Эти ограничения необходимо иметь в виду при обсуждении следующих данных. В солнечном спектре обнаружено 66 (из 92) элементов, и нет никаких оснований делать вывод, что некоторые эле-

Таблица 3

Распространенности элементов в солнечной атмосфере *

Элемент	Атомный номер	Распространенность (число атомов на 10^4 атомов Si)	Элемент	Атомный номер	Распространенность (число атомов на 10^4 атомов Si)
H	1	$3,2 \cdot 10^8$	Ca	20	450
He	2	$0,5 \cdot 10^8$	Sc	21	0,2
C	6	166 000	Ti	22	15
N	7	30 000	V	23	1,6
O	8	290 000	Cr	24	33
Na	11	630	Mn	25	25
Mg	12	7900	Fe	26	1200
Al	13	500	Co	27	14
Si	14	10 000	Ni	28	260
S	16	6300	Cu	29	35
K	19	16	Zn	30	8

* Aller. The abundance of the elements, 1961.

* Технеций, не встречающийся в природных объектах на Земле, был также обнаружен в спектрах звезд.

менты действительно отсутствуют на Солнце; невозможность их наблюдать, несмотря на присутствие, может быть связана с их малой распространенностью или с ограничениями метода, указанными выше. Относительная распространенность некоторых («более обычных») элементов в солнечной атмосфере приведена в табл. 3. Наиболее яркая особенность состава солнечной атмосферы заключается в исключительной распространенности водорода и гелия; это, по-видимому, характерно также для больших планет — Юпитера, Сатурна, Нептуна и Урана.

СОСТАВ ПЛАНЕТ

Визуальные наблюдения и спектроскопические исследования поверхности планет могут мало что сказать нам об их валовом составе, так как они неоднородны и состав их на глубине, несомненно, отличается от состава поверхности. Однако данные о плотностях планет и аналогии с Землей могут пролить некоторый свет на эту проблему. Меркурий является единственной из внутренних планет, не имеющей атмосферы, а его плотность указывает, что он, вероятно, подобен по составу Земле *. Венера является нашей ближайшей соседкой, она имеет очень плотную атмосферу, состоящую почти исключительно из двуокиси углерода и азота ** и закрывающую от наблюдателей ее поверхность. Размер и масса Венеры указывают, что ее состав, вероятно, очень близок к земному. Марс, следующая за Землей планета, имеет атмосферу, не затрудняющую наблюдений поверхности и, следовательно, весьма разреженную; однако на поверхности Марса наблюдались облака и пылевые бури. Кроме того, на Марсе зимой образуются полярные ледяные шапки, которые тают летом. Это показывает, что атмосфера должна содержать некоторое количество паров воды. Степень отражения, или альbedo, Марса позволяет считать, что его поверхность в значительной степени сложена красноватой породой, которую, как полагает Койпер, вероятно, можно отождествить с веществом риолитов. Размер и масса Марса таковы, что его состав, вероятно, близок к составу Земли. Однако сплюснутость Марса указывает, что он имеет однородный химический состав по всему радиусу и не дифференцирован на железное ядро и силикатную мантию, как это наблюдается в Земле.

Планеты-гиганты — Юпитер, Сатурн, Нептун и Уран — имеют многие общие свойства, особенно низкие плотности и мощные

* По современным данным вещество Меркурия более плотное, чем вещество Земли, и состав его, по-видимому, несколько иной (Б. Ю. Левин. Тр. Геофиз. ин-та АН СССР, № 26, 1955). (Прим. переводчика).

** По данным советской автоматической станции Венера-4 (А. П. Виноградов и др. Докл. АН СССР, т. 179, № 1, 1968) атмосфера Венеры состоит главным образом из CO_2 ($90 \pm 10\%$); N_2 в ней содержится менее 7% (вероятно, даже менее 2—4%), содержание кислорода превышает 0,4%, но не достигает 1,5%, содержание H_2O составляет 1—8 мг/л. (Прим. переводчика).

атмосферы, которые полностью закрывают от наблюдателей их поверхности. Эти низкие плотности и мощные атмосферы объясняются обилием водорода и гелия на них, возможно, сравнимым с распространенностью их на Солнце. Значительная часть водорода находится, по-видимому, в форме метана и аммиака. Было показано, что кольца Сатурна, вероятно, состоят из частичек льда, а альbedo и плотности некоторых спутников этих планет указывают, что они также в значительной степени состоят из льда. Данные, имеющиеся в нашем распоряжении о планетах-гигантах, позволяют сделать заключение, что эти планеты имеют центральные ядра, подобные Земле, но покрыты слоем льда и конденсированных газов большой толщины, а также имеют атмосферы, состоящие из водорода, гелия, азота, метана и аммиака.

Плутон, самая далекая планета, по размеру близкая к Меркурию, является загадочным телом, о котором мы знаем очень мало. По-видимому, он не имеет атмосферы, и его альbedo приблизительно соответствует альbedo Луны, что может указывать на то, что породы, слагающие поверхность планеты, имеют темную окраску; возможно, они напоминают базальты. Плутон мог быть спутником Нептуна или инородным телом, впоследствии захваченным солнечной системой.

СОСТАВ МЕТЕОРИТОВ

Спектроскопические данные ничего не могут сказать о составе глубин планет. Нам приходится обращаться к аналогии с нашей собственной планетой и к данным, которые можно получить при изучении метеоритов, являющихся членами солнечной системы (возможно, обломками разрушенных астероидов) и иногда выпадающих на Землю. Полагают, что в солнечной системе находятся миллионы метеоритов всевозможных размеров — от мельчайших пылевых частичек до тел, имеющих в диаметре километры (если включать в эту группу и астероиды, во многих отношениях, по-видимому, близкие к метеоритам). Вещество метеоритов непрерывно выпадает на Землю главным образом в форме пыли, которую можно определить только с помощью специальных методов; подсчитано, что скорость выпадения метеоритного материала на Землю составляет от 1000 до 10 000 *т* ежегодно *. Наши знания состава метеоритов основаны на исследовании крупных и уникальных образцов, которые либо непосредственно наблюдались в падении, либо являются объектами, которые определены как метеориты по характерным для них признакам, отличающим их от земных пород.

Метеориты в значительной своей части состоят из железо-никелевого сплава, кристаллических силикатов, главным образом оливина и пироксена, и их смеси; найдены также стеклянные тела, называемые тектитами, которые также могут быть метеоритами.

* По современным данным количество выпадающего метеоритного материала оценивается от 10^5 до 10^7 *т* в год. (Прим. ред.).

Никакие образования, напоминающие осадочные или метаморфические породы, не были найдены в метеоритах. Для метеоритов были предложены многие системы классификации; для наших целей они могут быть сгруппированы следующим образом.

1. Сидериты, или железные метеориты (в среднем 98% металла).
2. Сидеролиты, или железо-каменные метеориты (в среднем 50% металла и 50% силиката).
3. Аэролиты, или каменные метеориты.
4. Тектиты.

Сидериты, или железные метеориты, состоят в значительной степени из железо-никелевого сплава (содержание Ni обычно колеблется от 4 до 20%, редко больше), обычно имеют примесь троилита — FeS ; шрейберзита — $\text{Fe, Ni, Co}_3\text{P}$ и графита. Реже встречаются такие акцессорные минералы, как добреелит (FeCr_2S_4), когенит (Fe_3C) и лавренсит (FeCl_2). Эти второстепенные минералы образуют небольшие округлые или пластинчатые выделения, рассеянные в металле. В металлической фазе обычно наблюдаются определенные структуры, известные как Видманштеттовы фигуры, которые проявляются при травлении полированной поверхности спиртовым раствором HNO_3 . Эта структура состоит из пластинок камасита (железо-никелевый сплав, содержащий приблизительно 6% Ni), окруженных тенитом (железо-никелевый сплав с содержанием Ni около 30%). Пластины параллельны граням октаэдра первоначально гомогенного монокристалла никелистого железа; поэтому метеориты, в которых наблюдаются Видманштеттовы фигуры, называются октаэдритами. Эта структура является типичной структурой распада сплава, который очень медленно охлаждался, имея высокую начальную температуру.

Гексаэдритами называются железные метеориты, состоящие целиком из камасита; богатые никелем атакситы представляют собой железные метеориты, содержащие более 14% Ni и сложенные главным образом тенитом.

Сидеролиты, или железо-каменные метеориты, сложены железо-никелевым сплавом и силикатами приблизительно в равных количествах. Выделяют две группы этих метеоритов, имеющих различный химический и минералогический состав, — палласиты и мезосидериты. Палласиты представляют собой сплошную массу железо-никелевого сплава, в которую включены отдельные зерна оливина, часто имеющие хорошие кристаллографические формы. В мезосидеритах металлическая фаза не образует сплошной массы, а силикаты представлены главным образом плагиоклазом и пироксеном, иногда с акцессорным оливином.

Аэролиты, или каменные метеориты, по своим структурным признакам делятся на две группы — хондриты и ахондриты. Свое название хондриты получили вследствие наличия в них хондрулей, или хондр, которые представляют собой маленькие круглые образования (в среднем около 1 мм в диаметре), состоящие из оливина и (или) пироксена. Присутствие хондр является, по-видимому,

уникальным свойством метеоритов (они никогда не наблюдались в земных породах), поэтому хондры, очевидно, имеют большое значение для понимания происхождения таких метеоритов. Средний состав хондритов следующий: около 40% оливина, 30% пироксена, 10—20% железо-никелевого сплава, 10% плагиоклаза и 6% троилита. Одна группа хондритов — углистые хондриты — является уникальной среди метеоритов в том отношении, что эти метеориты состоят в значительной степени из гидратированных железо-магnezияльных силикатов (серпентина или хлорита) и содержат до 10% сложных органических соединений. Проблема происхождения этих соединений, а именно, вопрос о том, являются ли они остатками внеземных организмов или же продуктами абиогенного синтеза, обсуждается уже целое столетие и до сих пор остается предметом активных дискуссий.

Ахондриты — группа разнообразных каменных метеоритов, которые не содержат хондр и обычно значительно более грубозернистые по своей структуре, чем хондриты. Многие ахондриты по составу и структуре напоминают земные магматические породы; поэтому можно полагать, что они кристаллизовались из расплава.

Тектиты представляют собой богатые кремнеземом стекла (в среднем около 75% SiO_2), напоминающие обсидианы, но отличающиеся от них по составу и структуре. Они имеют необычный химический состав, который характеризуется одновременно и высоким содержанием кремнезема, и относительно высоким содержанием глинозема, окиси калия и окиси кальция при низком содержании окисей магния и натрия. Этот состав напоминает составы некоторых гранитов и риолитов, а также некоторых богатых кремнеземом осадочных пород. Тектиты встречаются обычно в виде небольших (до 200—300 г) округлых масс в районах, где исключено нахождение объектов вулканического происхождения. В отличие от других типов метеоритов тектиты не наблюдались в падении, и их идентификация как метеоритов иногда оспаривается; некоторые авторитеты считают их продуктами, образовавшимися в результате удара комет или гигантских метеоритов о Землю. Ввиду загадочности их происхождения и необычного состава тектиты здесь не рассматриваются. Полный обзор соответствующих материалов можно найти в книге, изданной под редакцией О'Кифа (O'Keefe, 1963 г.).

Выполнено большое число химических анализов метеоритов. Железные метеориты образуют довольно однородную группу и отличаются друг от друга практически только по содержанию никеля. Средний состав этих метеоритов легко может быть вычислен. Железо-каменные метеориты и ахондриты представляют собой очень разнородные группы. Кроме того, они достаточно редки, поэтому подсчет их среднего состава не имеет большого смысла. Наиболее распространенным типом метеоритов являются хондриты. Их химический состав отличается замечательным постоянством. Отдельные вычисленные значения среднего состава различных групп метеоритов приведены в табл. 4. Близость среднего химического состава

железных метеоритов и среднего состава металлической фазы хондритов позволяет предполагать для них общий источник. Железные метеориты, вероятно, представляют собой продукт сегрегации металла в результате частичного или полного плавления материала хондритового состава.

Таблица 4

Состав метеоритного вещества

Элементы	Металлическая фаза * железных метеоритов	Металлическая фаза ** хондритов	Силикатная ** фаза хондритов	Средний состав хондритов **
O			43,7	33,24
Fe	90,78	90,72	9,88	27,24
Si			22,5	17,10
Mg			18,8	14,29
S				1,93
Ni	8,59	8,80		1,64
Ca			1,67	1,27
Al			1,60	1,22
Na			0,84	0,64
Cr			0,38	0,29
Mn			0,33	0,25
P			0,14	0,11
Co	0,63	0,48		0,09
K			0,11	0,08
Ti			0,08	0,06

* Brown and Patterson, J. Geol., v. 56, p. 86, 1948.

** Mason, Amer. Museum Novitates, no. 2223, 1965.

Все едины во мнении, что метеориты представляют собой наилучший объект, позволяющий получить данные по абсолютной распространенности нелетучих элементов. Поэтому на основании аналитических данных по метеоритам было составлено несколько таблиц распространенности элементов. Основная трудность при составлении таких сводок заключается в отборе представительных аналитических данных, так как метеориты значительно отличаются друг от друга по химическому составу. Это отражено в табл. 5, где метеориты подразделены на две группы: находки (метеориты, найденные, но не наблюдавшиеся в падении) и падения (найденные метеориты, падение которых наблюдалось). Данные табл. 5 демонстрируют значительное различие пропорции разных групп метеоритов между находками и падениями. Причины этого достаточно понятны. Относительное преобладание железных метеоритов в находках обусловлено легким их обнаружением и отличием от земных объектов, тогда как каменные метеориты, если их падение не наблюдалось, могут быть легко пропущены. Более правильные оценки относительной распространенности различных типов метеоритов дает, по-видимому, относительная пропорция метеоритов, падение которых наблюдалось. Эти данные полностью меняют ситуацию и указывают, что хондриты значительно более распространены в природе, чем

все остальные типы. Состав и структура хондритов свидетельствуют в пользу гипотезы, что они могут представлять собой планетезимали, агрегация которых привела к формированию планет; другие типы метеоритов могут, по всей вероятности, быть образованы из материала хондритового состава в результате его частичного или полного плавления и дифференциации. По этим соображениям химический состав хондритов имеет первостепенное значение как источник информации об абсолютной, или космической, распространенности элементов.

Таблица 5

Частота метеоритных находок и падений *

Тип метеорита	Находки		Падения	
	Число	%	Число	%
Железные	545	58,1	33	4,6
Железо-каменные	53	5,7	11	1,5
Ахондриты	7	0,7	56	7,8
Хондриты	333	35,5	621	86,1
Всего	938	100,0	721	100,0

* Mason, 1962.

Определение возраста метеоритов $Rb^{87} - Sr^{87}$, $K^{40} - Ar^{40}$ и $Pb^{206} - Pb^{207}$ методами дает результаты, показывающие, что и железные и каменные метеориты кристаллизовались приблизительно $4,5 \cdot 10^9$ лет назад. Таким образом, метеориты значительно древнее, чем любые земные породы. Ранее полученные цифры, основанные на содержании гелия в железных метеоритах, дают сильно колеблющиеся оценки возраста, вплоть до $7 \cdot 10^9$ лет. Но в настоящее время ясно, что эти цифры слишком высоки и ошибочны. Бомбардировка метеоритов космическими лучами вызывает разрушение ядер слагающих их элементов, что сопровождается образованием гелия; это дополнительное образование гелия приводит к ошибочным, завышенным значениям возраста, полученным этим методом.

КОСМИЧЕСКАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

На основе данных о составе метеоритов и вещества Солнца и звезд Гольдшмидт в 1937 г. составил первую полную таблицу космической распространенности элементов и изотопов. Данные для водорода и гелия были получены главным образом в результате исследования Солнца и звезд, а цифры для большинства других элементов были основаны на их относительной распространенности в веществе метеоритов. Зюсс и Юри (Suess, Urey, 1956 г.) опубликовали новую таблицу (табл. 6), основанную на более полных и точных данных,

Таблица 6

Космическая распространенность элементов
(число атомов на 10 000 атомов Si) *

Z	Элемент	Распространенность	Z	Элемент	Распространенность
1	H	$4,0 \cdot 10^8$	44	Ru	0,015
2	He	$3,1 \cdot 10^7$	45	Rh	0,002
3	Li	1,0	46	Pd	0,007
4	Be	0,20	47	Ag	0,003
5	B	0,24	48	Cd	0,009
6	C	35 000	49	In	0,001
7	N	66 000	50	Sn	0,013
8	O	215 000	51	Sb	0,002
9	F	16	52	Te	0,047
10	Ne	86 000	53	J	0,008
11	Na	440	54	Xe	0,040
12	Mg	9 100	55	Cs	0,005
13	Al	950	56	Ba	0,037
14	Si	10 000	57	La	0,020
15	P	100	58	Ce	0,023
16	S	3 750	59	Pr	0,004
17	Cl	90	60	Nd	0,014
18	Ar	1 500	61	Pm	—
19	K	32	62	Sm	0,007
20	Ca	490	63	Eu	0,002
21	Sc	0,28	64	Gd	0,007
22	Ti	24	65	Tb	0,001
23	V	2,2	66	Dy	0,006
24	Cr	78	67	Ho	0,001
25	Mn	69	68	Er	0,003
26	Fe	6 000	69	Tm	0,0003
27	Co	18	70	Yb	0,002
28	Ni	270	71	Lu	0,0005
29	Cu	2,1	72	Hf	0,004
30	Zn	4,9	73	Ta	0,0007
31	Ga	0,11	74	W	0,005
32	Ge	0,51	75	Re	0,001
33	As	0,04	76	Os	0,010
34	Se	0,68	77	Ir	0,008
35	Br	0,13	78	Pt	0,016
36	Kr	0,51	79	Au	0,001
37	Rb	0,07	80	Hg	0,003
38	Sr	0,19	81	Tl	0,001
39	Y	0,09	82	Pb	0,005
40	Zr	0,55	83	Bi	0,001
41	Nb	0,01	90	Th	0,0004
42	Mo	0,02	92	U	0,0001
43	Tc	—			

* Suess and Urey, Rev. Mod. Phys., 28, 53—74, 1956.

накопившихся после 1937 г.; основные закономерности гольдшмидтовских цифр распространенности не изменились, хотя и наблюдаются многочисленные расхождения в деталях.

Вообще наблюдается достаточно хорошее соответствие данных по распространенности элементов, определенных для различных объектов Вселенной. Большая часть наблюдающихся различий объясняется некоторыми локальными отличиями физических условий как в прошлом, так и в настоящее время. Например, вещество метеоритов и Земли отличается от вещества звезд относительной редкостью газообразных элементов, но эти различия можно легко объяснить, исходя из физических условий эволюции солнечной системы. Наиболее вероятно, что вариации в распространенности водорода, гелия, лития, бериллия, бора, углерода и азота в различных космических объектах обусловлены участием этих элементов в термоядерных превращениях, являющихся источником энергии звезд. В последние годы было найдено, что распространенность тяжелых элементов в различных звездах несколько различна и связана с возрастом звезды. Эти открытия позволяют предположить, что тяжелые элементы синтезируются в глубинах звезд и выбрасываются из них при взрывах.

Данные табл. 6 и рис. 1 показывают, что относительная распространенность различных элементов, особенно более легких, колеблется весьма значительно. Элемент может быть в сотни и тысячи раз более или менее распространенным, чем его непосредственный сосед по периодической системе. Несмотря на это, если тщательно проанализировать все данные, можно найти целый ряд закономерностей. Их можно суммировать следующим образом.

1. Распространенность быстро (экспоненциально) падает от элементов с низкими атомными номерами (приблизительно до атомного номера 30), а затем для более тяжелых элементов остается приблизительно постоянной.

2. Элементы с четным атомным номером более распространены, чем их соседи с нечетными номерами.

3. Относительная распространенность элементов с более высоким атомным номером, чем у никеля, колеблется меньше, чем у элементов с низким атомным номером.

4. Только десять элементов — H, He, C, N, O, Ne, Mg, Si, S и Fe, атомные номера которых меньше 27, характеризуются высокой распространенностью; из них водород и гелий резко преобладают над остальными.

Эти закономерности, вытекающие из данных, приведенных в табл. 6, показывают, что абсолютная распространенность элементов зависит в большей степени от свойств ядра, чем от химических свойств элемента, и связана со стабильностью ядер. Элемент однозначно характеризуется числом протонов (Z) в ядре, но число нейтронов (N), связанных с этими протонами, может колебаться. В результате элемент может иметь несколько изотопов, отличающихся по массовому числу или атомному весу, A ($A = N + Z$) и стабильностью

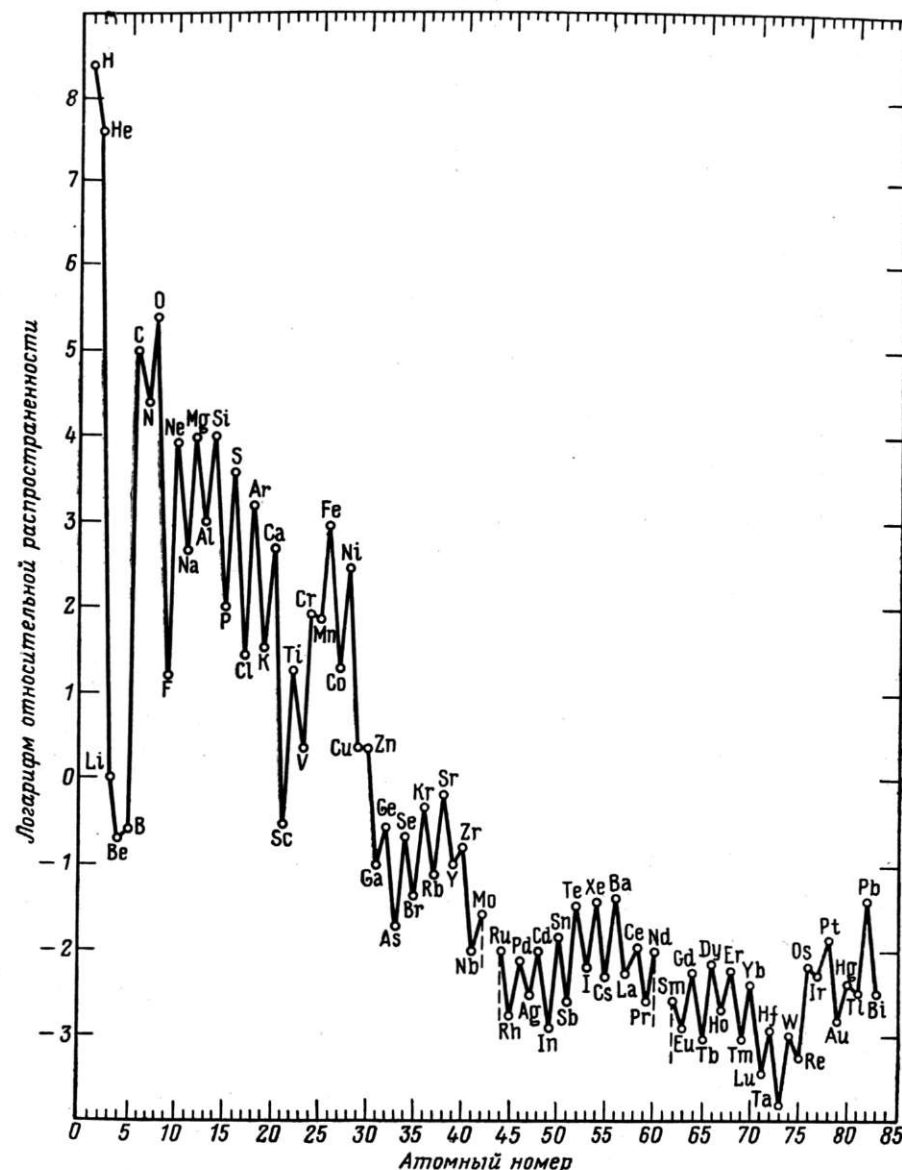


Рис. 1. Относительная распространенность элементов (число атомов на 10 000 атомов кремния) в зависимости от атомного номера (Ahrens, Distribution of the elements in our planet. 1965, McGraw-Hill Book Co.)

но практически неотличимых по химическим свойствам. С другой стороны, существуют изобары, которые принадлежат к разным элементам, но имеют одинаковое A при различных значениях N и Z , и изотоны, которые относятся к различным элементам, имеют разные значения A и Z , но одинаковое число нейтронов N (табл. 7).

Таблица 7

Иллюстрация к распространенности изотопов, изобар и изотон

Изотопы $Z=20$ (кальций)

Изотоны $N=20$

N	A	Распространенность относительно всех ядер данного элемента, %	Элемент	Z	A	Распространенность относительно всех ядер данного элемента, %
20	40	96,97	Сера	16	36	0,0136
22	42	0,64	Хлор	17	37	24,471
23	43	0,145	Аргон	18	38	0,063
24	44	2,06	Калий	19	39	93,10
26	46	0,0033	Кальций	20	40	96,97
28	48	0,185				

Изобары $A=40$

Элемент	Z	N	Распространенность относительно всех ядер данного элемента, %
Аргон	18	22	99,61
Калий	19	21	0,0119
Кальций	20	20	96,97

У каждого элемента устойчивыми являются относительно немногие из всех возможных изотопов; из известных к настоящему времени тысячи и даже более изотопов нерадиоактивны только приблизительно 270. Отсюда вытекает, что в значительных количествах встречаются лишь те изотопы, в ядрах которых комбинация протонов и нейтронов является особенно стабильной. Но этом основании можно легко объяснить понижение относительной распространенности элементов с увеличением сложности ядра. Отсутствие на Земле элементов 43, 61, 85 и 87 обусловлено почти полной нестабильностью всех ядер этих атомных номеров (подчеркнем, что все эти четыре элемента имеют нечетные номера). Также вряд ли можно считать простым совпадением, что ядра лития, бериллия и бора, которые исключительно редки среди элементов с низкими атомными номерами, являются именно такими ядрами, которые наиболее легко разрушаются при бомбардировке протонами, альфа-частицами и нейтронами. Как можно было бы ожидать, анализ относительной распространенности изотопов элементов должен привести к важным результатам.

Ядра типа четное N (число нейтронов) — четное Z (число протонов) и более многочисленны и имеют большую распространенность, чем ядра любого другого типа. Ядер типа четное N — нечетное Z и нечетное N — четное Z приблизительно одинаковое количество, и они обладают близкой распространенностью. Ядер типа нечетное N — нечетное Z очень мало (известно только четыре таких нерадиоактивных изотопа — H^2 , Li^6 , B^{10} , N^{14}) и распространенность их низкая. Очевидно, что эти закономерности отражают энергию образования ядер, которая максимальна для ядер типа четное N — четное Z .

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотрение структуры ядер элементов как соединений протонов и нейтронов позволило построить теории, объясняющие их происхождение и относительную распространенность особенностями процесса синтеза, или постройки, начиная с одного или обоих «строительных блоков».

Предложено несколько теорий, описывающих процесс образования химических элементов. Согласно одной, которую можно назвать равновесной теорией, предполагается, что относительная распространенность элементов является результатом «закалки» («замораживания») термодинамического равновесия между атомными ядрами при некоторых (высоких) значениях температуры и плотности. При соответствующих значениях температуры, давления и плотности получается хорошее совпадение с наблюдаемыми значениями для элементов с атомным номером до 40. Для элементов с большими атомными номерами эти допущения приводят к слишком низким распространенностям. Поэтому были предложены теории, согласно которым относительная распространенность элементов обусловлена закономерностями неравновесных процессов. Согласно этим представлениям легкие ядра образовались при термоядерных процессах; а остальные — в результате последовательного нейтронного захвата с сопровождающими реакциями β -распада. Эта теория верно предсказывает общую тенденцию в распространенности элементов, но не может объяснить некоторые детали. Особенно трудным для объяснения с этих позиций является разрыв, связанный с отсутствием ядер с атомными весами 5 и 8. Эту трудность можно преодолеть, если постулировать слияние трех ядер He^4 с образованием Si^{12} , что позволяет перескочить через промежуточные элементы: литий, бериллий и бор. В таком случае эти элементы должны возникать в побочных процессах.

Однако реальные соотношения распространенности элементов, установленные Зюссом и Юри, достаточно сложны, и никакой единый процесс не может удовлетворительно объяснить эти сложности. На эту проблему проливает некоторый свет исследование Е. М. Барбиджа, Дж. Р. Барбиджа, Фаулера и Хойла (Е. М. Burbidge, G. R. Burbidge, Fowler, Hoyle, 1957), в котором они показали, что при синтезе элементов реально идут следующие восемь процессов,

и оценили их относительную роль в объяснении наблюдаемой распространенности элементов:

1. Водород «сгорает» с образованием гелия.
2. Гелий «сгорает» с образованием C^{12} , O^{16} , Ne^{20} и, возможно, Mg^{24} .
3. Процессы с α -частицами, при которых образуются Mg^{24} , Si^{28} , S^{32} , Ar^{36} и Ca^{40} , в результате последовательного захвата α -частиц ядрами O^{16} и Ne^{20} .
4. Равновесный e -процесс, статистическое равновесие между ядрами, протонами и нейтронами, объясняющее пик распространенности для железа.
5. s -процесс, при котором происходит захват медленных нейтронов с образованием элементов вплоть до Bi^{209} включительно.
6. r -процесс, при котором захватываются быстрые нейтроны с образованием элементов до Cf^{254} (Калифорния).
7. p -процесс, при котором образуются богатые протонами ядра.
8. x -процесс, ответственный за образование Li , Be и B .

Эти процессы коррелируются с наблюдаемыми закономерностями эволюции звезд. Во всех звездах водород переходит в гелий, но только в наиболее массивных звездах образуются элементы верхней части периодической системы. Некоторые более тяжелые ядра, по-видимому, образуются только в катастрофических условиях, таких как образование Сверхновой. Вспышка Сверхновой является по существу взрывом звезды, катастрофическим ее разрушением. Взрыв приводит к светимостям порядка 10^8 светимости Солнца, а затем эта светимость падает экспоненциально с полупериодом около 56 дней. Трудно предположить, что это является простым совпадением с полупериодом спонтанного деления Cf^{254} , который также равен 56 дням. Очевидно, вспышка Сверхновой приводит к развитию x -процесса. Можно воспроизвести r -процесс в уменьшенном масштабе: существенное количество калифорния образуется при взрывах водородной бомбы, когда U^{238} , находящийся в бомбе, подвергается в момент взрыва действию мощного потока нейтронов.

ЛИТЕРАТУРА

- Aller L. H. (1961). The abundance of the elements. 283 pp., Interscience Publishers, New York.
- Burbridge E. M., G. R. Burbridge, W. A. Fowler, F. Hoyle. (1957). Synthesis of the elements in stars. Rev. Mod. Phys., v. 29, pp. 547—650.
- Faul H. (ed.) (1954). Nuclear geology. 414 pp. J. Wiley & Sons, N. Y.
- Fowler W. A. (1964). The origin of the elements. Proc. Nat. Acad. Sci., v. 52, pp. 524—548.
- Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry. Chapter 5.
- Jastrow R., A. W. G. Cameron (ed.) (1963). Origin of the solar system. 176 pp. Academic Press, New York.
- Kuiper G. P. (ed.) (1953—1963). The solar system. 4 vols. University of Chicago Press, Chicago.
- Levin B. Y. (1958). The origin of the earth and the planets. 167 pp. Foreign Languages Publishing House, Moscow.

- Mason B. (1962). Meteorites. 274 pp. J. Wiley & Sons, New York.
- O'Keefe J. A. (ed.) (1963). Tektites. 228 pp. University of Chicago Press, Chicago.
- Rankama K., Th. G. Sahama (1950). Geochemistry. Chapters 1, 2 and 9.
- Ringwood A. E. (1966). Chemical evolution of the terrestrial planets. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 30, pp. 41—104.
- Tilton G. R., S. R. Hart (1963). Geochronology. Science, v. 140, pp. 357—366.
- Urey H. C. (1952). The planets. 245 pp. Yale University Press, Cambridge, Mass.
- Watson F. G. (1956). Between the planets. 188 pp. Harvard University Press, Cambridge, Mass.
- Weizsäcker C. F. von (1949). The history of nature. 192 pp. University of Chicago Press, Chicago.
- Whipple F. L. (1963). Earth, moon, and planets. 278 pp. Harvard University Press, Cambridge, Mass.

Глава третья

СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЗЕМЛИ

ВВЕДЕНИЕ

Логической предпосылкой геохимических представлений являются знания состава и состояния недр Земли. Очевидно, эти проблемы нельзя решить прямыми наблюдениями. Самая глубокая скважина, пробуренная до настоящего времени, имеет глубину около 7 км, шахты — и того менее, а кроме скважин и шахт единственными доступными для исследования являются участки земной коры, непосредственно обнажающиеся на земной поверхности. Некоторые сведения может дать вещество, выносимое к поверхности при магматической деятельности, но так как мы весьма смутно представляем себе глубины, откуда поступает магма, на основе этих данных можно сделать лишь ограниченное число выводов.

Таким образом, для получения определенных сведений о внутренней структуре Земли нам приходится использовать косвенные методы. Здесь мы обращаемся к геофизике, т. е. науке, которая при исследовании свойств Земли и отдельных ее частей использует физические законы, описывающие явления гравитации, прохождения волн, теплопроводность и др. Основными источниками информации являются: а) ускорение силы тяжести на земной поверхности и гравитационная постоянная, которые позволяют определить среднюю плотность Земли; б) постоянная прецессии равноденствия, позволяющая рассчитать момент инерции Земли, что в свою очередь дает возможность вывести важные следствия, касающиеся распределения плотности в Земле; в) сейсмические данные, которые указывают на скачкообразные изменения свойств с глубиной и позволяют получить информацию об упругих постоянных вещества в недрах Земли; г) данные по тепловому потоку, который отражает распространенность и распределение радиоактивных элементов в коре и мантии.

Эти факты вместе с лабораторными определениями упругих констант различных пород, а также данные о вероятной распространенности элементов и тому подобные сведения представляют основу теории о внутренней структуре и составе Земли. Любая достоверная теория должна быть совместима с имеющимися данными. Однако

эти данные допускают несколько интерпретаций, ни одна из которых формально не будет противоречить тому, что мы знаем о Земле. Современные идеи о строении земных глубин, конечно, должны измениться при открытии новых фактов и усовершенствовании существующих знаний.

СЕЙСМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ГЛУБИН ЗЕМЛИ

Анализ распространения волн землетрясений позволяет получить много сведений о земных глубинах. Землетрясения генерируют волны различного рода, из которых для наших целей наиболее важными являются волны двух типов, проходящих через все тело Земли. Эти два типа волн распространяются с неодинаковыми скоростями

даже в одной и той же среде. Бóльшей скоростью обладают волны, которые соответствуют колебаниям в направлении распространения волн (аналогично звуковым волнам в воздухе). Они первыми регистрируются сейсмографами на заметных расстояниях от эпицентра землетрясений и названы первичными, или Р-волнами. Более медленные волны распространяются в результате колебаний, поперечных к направлению распространения волн (аналогично световым волнам), и называются вторичными, или S-волнами. Скорости Р- и S-волн изменяются в зависимости от плотности и упругих

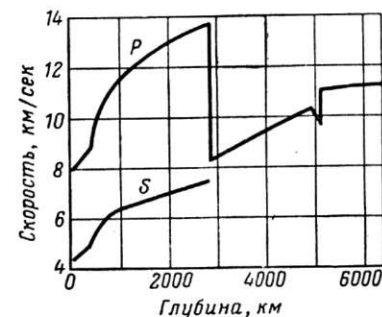


Рис. 2. Скорости Р и S волн в глубинах Земли (Bullen, An introduction to the theory of seismology)

констант вещества на всем пути их прохождения; эти волны испытывают отражение и преломление на поверхностях разрыва. По результатам сравнения времени пробега Р- и S-волн от одного источника до различных станций можно построить таблицы, которые позволяют рассчитать скорость этих волн как функцию глубины. На рис. 2 графически показаны данные, полученные таким образом. Они показывают, что недра Земли явно гетерогенны в том смысле, что на различных глубинах вещество имеет различные упругие свойства. Эта неоднородность распределена по глубине не случайно — зоны с различными свойствами отделены друг от друга поверхностями разрыва большей или меньшей резкости. Геофизики выделяют два главных разрыва, или разрывы первого порядка (разрывом первого порядка называют нарушение непрерывности свойств, которое приводит к разрыву кривой, изображающей зависимость скорости от глубины). Таким образом, Земля подразделяется на три зоны: кора от поверхности до первой резкой границы (раздел Мохоровичича), мантия от основания коры до второй резкой границы (раздел Вихерта — Гутенберга) и ядро от границы Вихерта —

Гутенберга до центра Земли. Крайне важно, что в основании мантии S -волны поглощаются, что позволяет считать, что вещество нижележащего ядра лишено жесткости и ведет себя как жидкость. В пределах коры, мантии и ядра выделяются разрывы второго порядка (разрыв второго порядка связан с резким изменением скорости, с которой увеличивается или уменьшается скорость волн, и отмечается изменением наклона кривой скорости — глубина). В настоящее время нет общего согласия относительно числа и положения этих разрывов, а их интерпретация в значительной степени неопределенная.

ПЛОТНОСТЬ ВНУТРИ ЗЕМЛИ

Можно сказать, что Исаак Ньютон был основателем геофизики, так как сформулированный им закон гравитации дал возможность определить массу Земли и ее среднюю плотность. Ньютон в следующем утверждении по существу предсказал плотность Земли: «Вероятно, что количество вещества Земли в целом может быть в пять или шесть раз больше, чем если бы оно состояло из воды». Еще до конца восемнадцатого столетия блестящее предсказание Ньютона было подтверждено экспериментально. В 1798 г. Кэвендиш определил гравитационную постоянную при сравнении притяжения между двумя свинцовыми сферами с притяжением между ними и Землей, используя чувствительные крутильные весы. Эти результаты позволили ему получить для средней плотности Земли цифру 5,48. Принимаемое в настоящее время значение составляет $5,517 \pm 0,004$. Поскольку средняя плотность поверхностных пород равна 2,8, то из этих цифр следует, что по крайней мере часть недр Земли должна иметь плотность большую, чем 5,5. Высокую плотность можно объяснить двумя способами.

1. Изменением физического состояния, при котором увеличение плотности обусловлено сжатием вещества коры до значительно меньшего объема при высоких давлениях.

2. Изменением химического состава, при котором увеличение плотности обусловлено присутствием некоторых самих по себе более плотных веществ, таких, как, например, тяжелые металлы.

Следующим шагом является выяснение распределения плотности в Земле. В предыдущем разделе было отмечено, что скорости P - и S -волн изменяются в зависимости от плотности и упругих констант вещества, в котором они распространяются. Следующие уравнения связывают скорости с этими величинами:

$$v_p^2 = \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(k + \frac{4}{3} \mu \right);$$

$$v_s^2 = \frac{\mu}{\rho},$$

где v_p и v_s — скорости соответственно P - и S -волн;

ρ — плотность вещества;

k — модуль объемного сжатия;

μ — модуль сдвига.

Из переменных, входящих в эти уравнения, только скорости известны достаточно точно для условий земных недр и, таким образом, невозможно однозначное решение этих уравнений относительно ρ , k , и μ только на основании сейсмических данных. Однако распределение плотности в Земле должно подчиняться двум обязательным условиям: интегральная плотность должна согласовываться с известной плотностью Земли в целом и, кроме того, она должна давать также правильный момент инерции, определенный из прецессии равноденствия. Принимая некоторые разумные предположения об интерпретации сейсмических данных, Буллен рассчитал распределение плотности в глубинах Земли, которое совместимо с независимыми данными

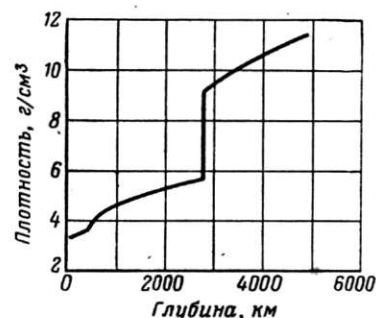


Рис. 3. Изменение плотности в глубинах Земли (Bullen, An introduction to the theory of seismology)

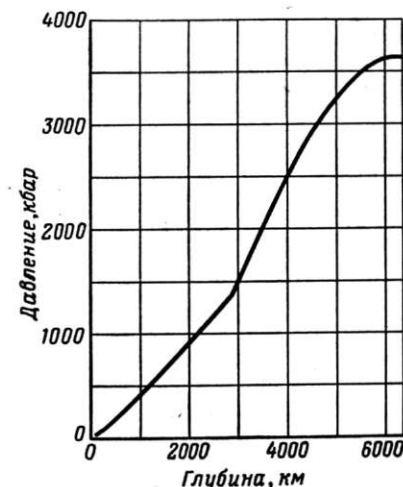


Рис. 4. Распределение давления в глубинах Земли (Bullen, An introduction to the theory of seismology)

о средней плотности и моменте инерции (рис. 3) *. Опираясь на эти результаты, Буллен рассчитал также распределение давления в Земле (рис. 4). Было найдено, что давление в центре Земли составляет 3640 кбар, или несколько более 3 000 000 атм.

ТЕМПЕРАТУРА ВНУТРИ ЗЕМЛИ

Мы знаем о изменении плотности и давления внутри Земли со значительной степенью точности, но оценки глубинных температур основываются лишь на разумных догадках. Непосредственные наблюдения в шахтах и скважинах показывают, что температура возрастает с глубиной, хотя скорость возрастания заметно меняется от места к месту. Эти вариации характерны для земной коры, но

* Необходимо указать на принципиальную работу М. С. Молоденского (Тр. Геофизич. ин-та АН СССР, № 26 (153), 1955), в которой рассчитаны пределы значений плотности в глубинах Земли. (Прим. переводчика).

уже на умеренных глубинах температурный градиент, вероятно, становится более однородным. Измеренные температурные градиенты в коре колеблются от 10 до 50°/км, обычно принимается среднее значение, равное 30°/км. Имея данные о температурном градиенте и теплопроводности пород, можно рассчитать тепловой поток, направленный к поверхности Земли. Среднее значение этого теплового потока равно $1,4 \cdot 10^{-6}$ кал/см²/сек. Ежегодно это составляет около 50 кал/см², что достаточно для плавления слоя льда толщиной 6 мм (скрытая теплота плавления льда 80 кал/г). Это показывает, насколько незначительно влияние внутреннего тепла Земли на климатические условия; 6 мм льда могут легко за несколько часов растаять на солнечном свете или намерзнуть за одну морозную ночь. Однако в рас-

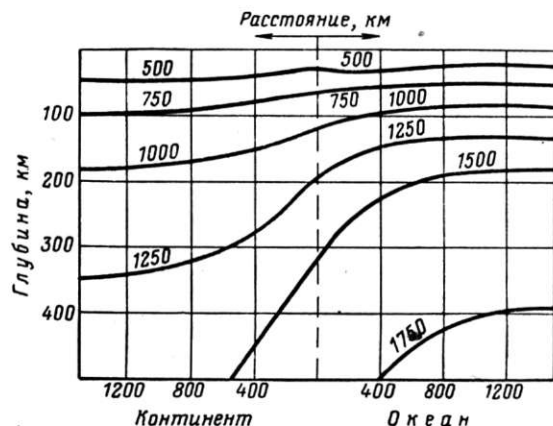


Рис. 5. Распределение температуры мантии под океанами и континентами при средней концентрации урана 0,033 г/т (MacDonald, 1964)

чете на всю поверхность Земли общее количество тепла, поступающего к поверхности за счет теплового потока, будет значительно больше, чем количество тепла, выносимого на поверхность столь эффективной деятельностью вулканов.

Очень важно, что средний тепловой поток, поступающий к поверхности дна океана, приблизительно равен среднему тепловому потоку, выносимому к поверхности континента. Это оказалось неожиданным открытием, так как значительная доля теплового потока на континентах обусловлена радиоактивными элементами, концентрирующимися в континентальной коре, тогда как океаническая кора тонкая, содержит значительно меньшие количества радиоактивных атомов, которые могут обеспечить не более чем 10% океанического теплового потока. Поэтому тепловой поток в океане должен определяться главным образом потоком тепла из мантии, а континентальный поток в значительной своей части за счет генерации тепла в коре. Следовательно, верхняя мантия под океанами должна

отличаться по химическому составу от верхней мантии под континентами, по крайней мере в отношении содержания радиоактивных элементов. Верхняя мантия под континентами, очевидно, обеднена элементами, генерирующими тепло. Распределение температуры в верхней мантии под различными блоками земной коры также должно быть неодинаковым, как показано на рис. 5. Температурный градиент довольно быстро уменьшается с глубиной. Глубже, в области переходного слоя и ниже он должен быть очень небольшим, так как в противном случае тепловой поток к поверхности был бы больше, чем наблюдаемый. Сейсмические данные показывают, что мантия вся твердая и, следовательно, температура нигде не может превышать температурный интервал плавления вещества на глубине. Данных по изменению температур плавления с давлением для силикатов крайне мало, но для диоксида (рис. 6) градиент температуры плавления составляет 10°/кбар, или 3°/км. Опираясь на эти оценки, можно полагать, что температура в самых низах мантии не может превышать 10 000°. Однако кривые температур плавления для силикатов на рис. 6 имеют явно выраженную кривизну, и их наклоны заметно уменьшаются с увеличением давления, поэтому температуры плавления на больших глубинах будут значительно ниже, чем дает такая экстраполяция. Температура плавления в основании мантии оценивается в 7500° с неопределенностью порядка 2000°. Эта оценка совместима с существованием расплавленного железного ядра, так как температура плавления железа при давлениях, характерных для границы ядро — мантия, как полагают, равна приблизительно 5500°.

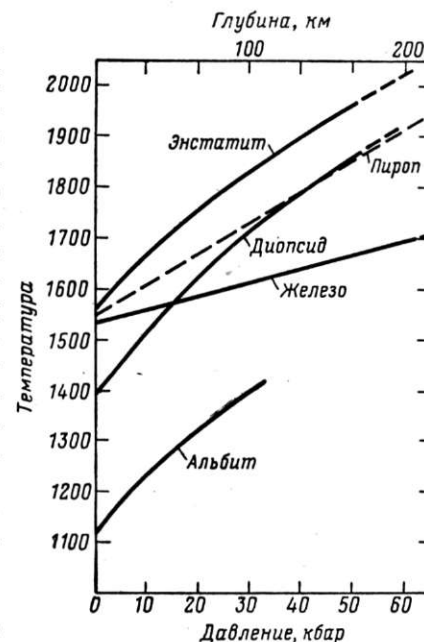


Рис. 6. Зависимость температуры плавления от давления (Boyd, 1964)

ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА ЗЕМЛИ

Интерпретация сейсмических данных позволяет прежде всего провести трехчленное деление Земли на кору, мантию и ядро (рис. 7). Вместе с другими геофизическими сведениями эти данные дают также некоторые указания на физические свойства вещества, составляющего эти три части. Теперь остается высказать правдоподобные предположения о реальном составе земных недр, используя и выше-

упомянутые данные, и другую необходимую информацию — относительную распространенность элементов и состав метеоритов.

Кора непосредственно доступна для наших наблюдений, по крайней мере в своей верхней части, и существует общее согласованное мнение о ее главных особенностях. Кора гетерогенна и имеет различную мощность в разных участках земной поверхности. Наблюдаются заметные различия, особенно между континентальными и океаническими бассейнами. В различных геологических условиях раздел Мохоровичича залегает на разных глубинах. На всех исследованных участках океанического бассейна он залегает на глубинах между 10

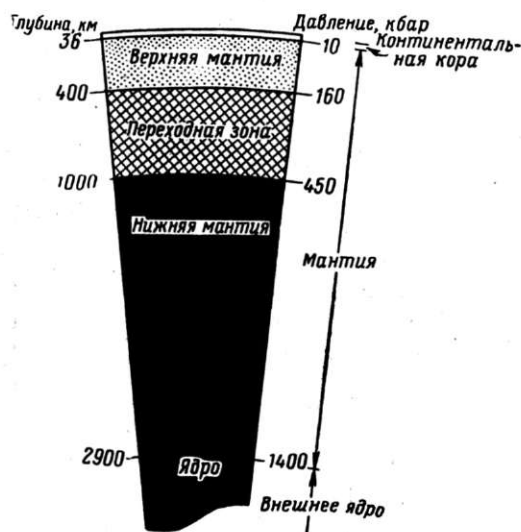


Рис. 7. Внутренняя структура Земли

и 13 км ниже уровня моря; под континентами глубина раздела Мохоровичича обычно около 35 км ниже уровня моря, достигая максимальных глубин (вплоть до 60 км) под активными горными поясами. Данные показывают, что в океаническом бассейне слой морской воды около 4 км, подстилается неконсолированными осадками мощностью 0,5—2 км, под которыми вплоть до раздела Мохоровичича (5—8 км) залегает вещество базальтового состава*.

Сейсмические свойства континентальной коры обычно интерпретируются следующим образом. Кора состоит из двух основных слоев: верхнего, гранитного или гранодиоритового по составу, и нижнего, базальтового. Эти два слоя соответствуют сиалю (т. е. веществу, богатому кремнием и алюминием) и симе (богатому кремнием и магнием)**.

Однако более строгие сейсмические исследования, а также данные о геологической гетерогенности обнажающихся площадей континентов в значительной степени поколебали эту концепцию слоистого строения коры. Континентальная кора представ-

ляет собой мозаику из осадков, метаморфизованных осадочных пород, магматических интрузий различного рода и вулканических пород, смятых в складки и разбитых на блоки различной формы и размеров. Тем не менее существует, вероятно, постепенное изменение среднего состава вещества, от гранитного вблизи поверхности до габбрового на глубине. Земная кора изостатически уравновешена, причем неровности поверхности компенсированы распределением материала различной плотности в пределах коры и, возможно, верхней мантии.

Раздел Мохоровичича отделяет неоднородную кору от более однородной мантии и соответствует резкому увеличению скоростей сейсмических волн. Геофизические данные указывают, что мантия имеет слоистую структуру: верхняя мантия до глубины приблизительно 400 км отделена от нижней мантии переходной зоной мощностью приблизительно 600 км. Верхняя мантия и переходная зона в последние годы интенсивно исследовались, и по поводу их природы высказывались различные соображения. В настоящее время считают, что ключ к пониманию многих геологических и геохимических проблем (например, происхождения магм, механизма глубоководных землетрясений, возможности дрейфа континентов) лежит в верхней мантии и переходной зоне.

Наши знания о природе верхней мантии в значительной степени возросли в результате применения усовершенствованной аппаратуры и методики исследования минералов пород при высоких температурах и давлениях. Теперь возможно воспроизведение в лаборатории физических условий, соответствующих глубине 400 км и даже более в Земле. Современные сведения о составе вещества, слагающего мантию, основаны главным образом на исследовании образцов включений в вулканических трубках, рассматриваемых как возможные представители мантийного вещества, вынесенного к поверхности, на результатах лабораторных экспериментов по поведению минералов и пород при высоких температурах и давлениях и на знании распространенности элементов. Эксперименты показывают, что только три типа пород: дунит (оливин), перидотит (оливин и пироксен) и эклогиты (гранат и пироксен) имеют упругие свойства того же порядка, какой дают наблюдения скоростей волн в верхней мантии. Сюда же можно отнести и вещество хондритового состава, близкое к перидотиту с небольшим содержанием плагиоклаза. Эти породы состоят главным образом из силикатов магния и железа. Включения дунита и перидотита иногда встречаются в значительных количествах в вулканических породах (базальтах и алмазосодержащих кимберлитах); эклогитовые включения менее распространены. Базальтовые магмы Гавайских островов образуются, по-видимому, на глубинах около 60 км, тогда как присутствие алмазов в кимберлитах указывает на большие глубины формирования кимберлитового вещества — свыше 100 км.

Природа раздела Мохоровичича была предметом больших споров. Представители одной школы считают его физической границей,

следствием фазового перехода от пород нижней части коры габбрового состава в эклогит, который является более плотной породой по существу такого же состава. Согласно противоположным взглядам, раздел имеет химическую природу, причем верхняя мантия имеет ультраосновной состав (дунит или перидотит). Эта проблема недавно вновь обсуждалась Кларком и Рингвудом (Clark and Ringwood, 1964), которые попытались привести в соответствие геохимические, геофизические и петрологические данные. Они отдают предпочтение ультраосновной модели для верхней мантии, с валовым составом, соответствующим смеси одной части базальта и трех частей дунита, которую они называли пиролитом (пироксен-оливиновая порода). Фракционное плавление этого материала может дать базальтовую магму, которая активно внедряется в кору и изливается на поверхность в течение геологического времени, и остаток состава дунита или перидотита. Минералогия пиролита изменяется как функция температуры и давления. Рингвуд показал, что вещество такого химического состава кристаллизуется в четырех различных минеральных ассоциациях:

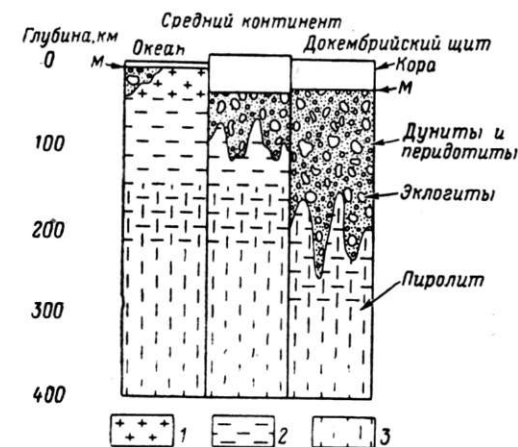


Рис. 8. Петрологическая модель верхней мантии, предложенная Кларком и Рингвудом (Clark and Ringwood, 1964)

1 — амфиболиты; 2 — пироксеновые пиролиты; 3 — гранатовые пиролиты. М — поверхность Мохоровичича

в) оливин + богатый алюминием пироксен + шпинель — пироксеновый пиролит;

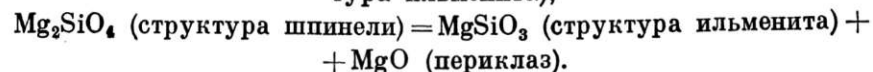
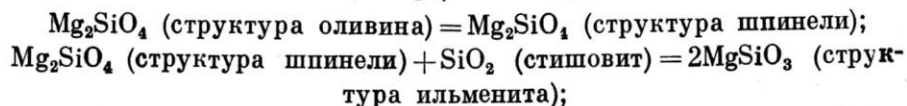
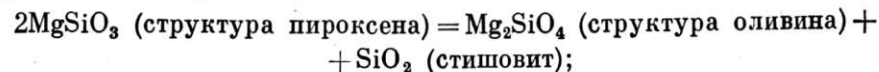
г) оливин + бедный алюминием пироксен + гранат — гранатовый пиролит.

Поскольку расположение геоизотерм в верхней мантии под континентами и океанами заметно различается (см. рис. 5), должны существовать региональные различия в минералогическом составе пиролита. Вытекающий из этих соображений состав верхней мантии под докембрийскими щитами, континентальной областью и океанической корой иллюстрирует рис. 8. Под докембрийскими щитами мантия сложена вплоть до значительных глубин дунитом или перидотитом с небольшим количеством участков эклогитового состава. Этот слой имеет несколько меньшую мощность под средней континен-

тальной областью. Его мощность под океанами совсем невелика или он даже может полностью отсутствовать, будучи замещенным здесь амфиболитом.

Важнейшим шагом вперед в нашем понимании строения переходной зоны в мантии было выяснение важной роли полиморфных превращений соответствующего вещества при высоких температурах и давлениях. Эта идея была первоначально высказана Берналом, который в 1936 г. предположил, что скачок свойств между верхней мантией и переходной зоной обусловлен переходом оливина в модификацию со структурой типа шпинели, устойчивую при высоком давлении. Он указал, что аналогичное соединение Mg_2GeO_4 существует в двух формах, одна из которых имеет структуру оливина, а другая — кубическая фаза со структурой типа шпинели, имеющая плотность на 9% больше оливиновой фазы. Берч (Birch, 1952) считает, что в мантии можно ожидать и другие превращения, такие как переход $MgSiO_3$ из структурного типа пироксена к структурному типу ильменита и SiO_2 в структуру типа рутила. Некоторые из этих предсказанных полиморфных превращений были подтверждены недавно лабораторными исследованиями. SiO_2 с рутилоподобной структурой был получен Стишовым и Поповой в 1961 г. и позже эта модификация была названа стишовитом. Эта фаза устойчива приблизительно при давлении 130 кбар и температуре 1600°. Экстраполяция экспериментальных данных по превращению твердых растворов в системе $(Mg, Fe)_2SiO_4$ показывает, что переход оливин-шпинель для Mg_2SiO_4 должен наблюдаться приблизительно при 130 кбар и 600°. Некоторые соединения с пироксеновой структурой при высоких давлениях переходят в модификацию со структурой типа ильменита, но лабораторные исследования показывают, что $MgSiO_3$, вероятно, распадается на Mg_2SiO_4 и SiO_2 (стишовит) в температурном интервале 500—2000° при давлениях около 120 кбар. Все эти превращения можно ожидать в переходной зоне.

Кларк и Рингвуд использовали эти данные для выяснения природы переходной зоны. В качестве первого приближения они приняли, что переходная зона сложена MgO и SiO_2 в пропорции, отвечающей смеси оливина (Mg_2SiO_4) и пироксена ($MgSiO_3$). Эти фазы должны быть устойчивыми до глубины около 400 км. Ниже должна наблюдаться серия превращений в более плотно упакованные фазы. В свете имеющихся данных они постулировали следующие переходы при увеличении глубины:



Эта серия превращений должна завершиться на глубинах около 1000 км. В результате плотность вещества возрастет от 3,2 до 3,9 (плотности приведены к нулевому давлению). Важно отметить, что достижению этого предельного плотноупакованного состояния предшествует серия последовательных превращений, включающих несколько промежуточных состояний, что должно приводить к значительной мощности переходной зоны. Кроме того, состав мантии сложнее, чем эта модельная смесь, и в ней присутствует целый ряд элементов и прежде всего железо, кальций, алюминий и натрий, которые изоморфно замещают основные элементы в указанных (принципиальных) фазах. Их присутствие до некоторой степени влияет на проходящие реакции, «размазывая» переходы, в результате чего переходы не имеют характера резких скачков, а становятся постепенными.

Нижняя мантия, между глубиной 1000 и 2900 км, по-видимому, гомогенная и, по всей вероятности, состоит из смеси $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ со структурой типа ильменита и $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ со структурой периклаза. Отношение $\text{FeO} : (\text{FeO} + \text{MgO})$ молекулярное оценивается между 0,1 и 0,2. Рингвуд предположил возможность существования зоны более плотных структур в нижней мантии: структура ильменита переходит в структуру перовскита (CaTiO_3), а структура периклаза — в структуру типа CaCl_2 . Однако экспериментальные доказательства этих переходов отсутствуют.

Представление о том, что Земля имеет железное ядро, появилось еще до того, как были получены сейсмические доказательства его существования. Эта идея, очевидно, была впервые высказана Дебрэ в 1866 г. и основана на составе метеоритов. Концепция железного ядра основательно укоренилась в геофизических и геохимических представлениях, хотя Кун и Риттман в 1941 г. и Рамзай в 1948 г. высказывали предположение, что ядро состоит из того же вещества, что и мантия, но в сильно сжатой форме*. Однако химическое различие между мантией и ядром было подтверждено экспериментами, при которых давление, соответствующее давлению в ядре, достигалось в результате взрывного удара. Результаты показывают, что невозможно получить вещества со свойствами ядра, если предполагать, что оно сложено легкими элементами или их кислородными соединениями. Физические свойства ядра требуют элементов переходной группы, из которой необходимой распространенностью обладает только железо. Свойства железа близки к наблюдаемым свойствам земного ядра, а некоторые различия могут быть объяснены незначительными добавками более легких элементов.

Сейсмическая граница между мантией и ядром резкая, и ее положение известно с достаточной точностью (+2,5 км, согласно Джеффрису). Прохождения S-волн через ядро не наблюдалось (несколько сообщавшихся примеров обычно считают ошибочными), и это ин-

терпретируется как указание на то, что ядро жидкое по крайней мере в своей верхней части. Дополнительные данные о свойствах ядра как жидкого тела получены из анализа приливных явлений на Земле. Буллен предположил, что разрыв второго порядка на глубине около 5000 км обусловлен изменением жесткости и ниже этой глубины ядро твердое.

Как показал Эльзассер, наличие жидкого ядра позволяет правдоподобно объяснить происхождение магнитного поля Земли и его вековых вариаций. Он предполагает, что земное магнитное поле является результатом электрических токов в глубинах планеты, и что такие токи необходимо ожидать скорее в металлическом ядре, обладающем значительной проводимостью, чем в силикатной мантии. Вековые вариации геомагнитного поля в таком случае рассматриваются как следствие термической конвекции в жидком ядре. Буллен указывает, что если внутреннее ядро твердое, то оно, возможно, ферромагнитное и может, таким образом, вызывать существование земного магнитного поля. Однако этой идее о ферромагнитности ядра могут быть выдвинуты серьезные возражения, так как железо теряет свои ферромагнитные свойства уже при относительно низкой температуре — в точке Кюри, и точка Кюри крайне мало изменяется с давлением.

ЗОНАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ

Таким образом, Земля состоит из железного ядра, довольно однородной силикатной мантии и неоднородной силикатной коры. Эта картина внутреннего строения и состава Земли вполне совместима с данными о ее массе, моменте инерции и соответствует найденным по сейсмическим данным положениям поверхностей разрыва физических свойств. Понижение содержания кремнезема в веществе при переходе от коры к мантии согласуется с петрологическими данными. Вероятный состав Земли в этом случае также вполне соответствует данным об относительной распространенности элементов. Ни все эти аргументы вместе, ни каждый из них в отдельности, конечно, не доказывает, что эта картина является истинной, но по крайней мере она согласуется с имеющимися данными. Чтобы завершить описание, мы должны добавить к коре, мантии и ядру еще три зоны (оболочки): атмосферу, гидросферу и биосферу. Атмосфера представляет собой газовое образование, обволакивающее всю Землю. Гидросфера — прерывная водная оболочка, пресная и соленая, образованная океанами, озерами и реками. Биосфера объединяет в себе всю массу органического вещества, находящегося в гидросфере, атмосфере и на земной поверхности. В табл. 8 приведены важнейшие характеристики этих зон (оболочек), а в табл. 9 — данные о мощностях, средней плотности и массе каждой из них.

Атмосфера, гидросфера и биосфера, хотя и имеют важное геохимическое значение, составляют менее 0,03% всей массы Земли. Поэтому при расчете среднего состава Земли эти оболочки игнори-

* Аналогичная точка зрения была еще раньше (1939 г.) высказана В. Н. Лодчиновым. (Прим. переводчика).

Таблица 8

Структура Земли

Зона	Основные химические особенности	Агрегатное состояние
Атмосфера	N ₂ , O ₂ , H ₂ O, CO ₂ , инертные газы	Газ
Биосфера	H ₂ O, органическое вещество, вещество скелетов	Твердое и жидкость, нередко коллоидальное
Гидросфера	Соленая и пресная вода, снег и лед	Жидкость (частично твердое)
Кора	Обычные силикатные породы	Твердое
Мантия	Силикаты, вероятно, главным образом оливины и пироксены или их эквиваленты, устойчивые при высоких давлениях	»
Ядро, или сидеросфера	Железо-никелевый сплав	Верхняя часть жидкость, нижняя, возможно, твердое

Таблица 9

Объемы и массы земных оболочек *

Зона	Мощность, км	Объем, 10 ²⁷ см ³	Средняя плотность, г/см ³	Масса 10 ²⁷ г	Масса, %
Атмосфера	—	—	—	0,000005	0,00009
Гидросфера	3,80 (средняя)	0,00137	1,03	0,00141	0,024
Кора	17 (средняя)	0,008	2,8	0,024	0,4
Мантия	2883	0,899	4,5	4,016	67,2
Ядро	3471	0,175	11,0	1,936	32,4
Земля в целом	6371	1,083	5,52	5,976	100,00

* Данные по биосфере не включены из-за ее относительно малой массы и отсутствия точных цифр.

руются. Даже земная кора занимает менее 1% массы планеты. Поэтому валовой состав Земли по существу определяется составом мантии и ядра. Однако ввиду большого значения коры в геологии и геохимии состав ее необходимо рассмотреть детально.

СОСТАВ КОРЫ

Средний состав коры определяется составом магматических пород, так как общее количество осадочных и метаморфических пород невелико по сравнению с массой пород изверженных * и в любом

* По оценкам А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского (1967) масса изверженных пород составляет не более 50% массы земной коры, масса осадочных пород — около 7%, остальная масса (не менее 40%) приходится на метаморфические породы. (Прим. переводчика).

случае их средний состав не должен заметно отличаться. По оценкам Кларка и Вашингтона (Clarke and Washington, 1924), верхние 10 миль (16 км) земной коры состоят из изверженных пород (95%), глинистых сланцев (4%), песчаников (0,75%) и известняков (0,25%). Осадочные породы там, где они есть, покрывают относительно тонким слоем основание, сложенное изверженными породами, за исключением орогенных поясов, в которых локально происходит накопление мощных толщ осадков.

Кларк и Вашингтон провели обширные исследования, на основании которых оказалось возможным рассчитать средний состав магматических пород. Основой для таких расчетов явилась сводка 5159 надежных анализов, составленная Вашингтоном. Анализы были сгруппированы по географическому признаку, и средние составы этих групп достаточно хорошо сходятся. Иными словами, можно считать, что состав земной коры приблизительно одинаков в различных районах при условии, если выбирать для сравнения достаточно крупные площади, чтобы избежать влияния локальных вариаций. Однако содержание SiO₂ заметно ниже для пород океанических областей, таких как острова Атлантического и Тихого океанов. Этот факт является дополнительным доказательством в пользу мнения, что сиалическая оболочка тонкая или даже совсем отсутствует под океаническими бассейнами. Оценка среднего состава магматических пород, полученная Кларком и Вашингтоном, иногда используемая при рассмотрении среднего состава коры, в действительности характеризует состав лишь континентальной коры, а не коры в целом, как она была определена выше.

Средние цифры из 5159 анализов, пересчитанные на 100 (не учитывая воду и второстепенные компоненты), следующие:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
60,18	15,61	3,14	3,88	3,56	5,17	3,91	3,19	1,06	0,30

Этот состав не соответствует никакой обычной породе и является промежуточным между составами гранита и базальта, которые, между прочим, составляют основную массу магматических пород.

Метод расчета среднего состава магматических пород, основанный просто на усреднении известных анализов, вызвал многочисленные возражения, но более удовлетворительного способа до сих пор не предложено *. Основные возражения следующие:

- 1) использованные анализы имеют неравномерное географическое распределение;
- 2) анализы статистически неrepresentative для различных типов пород;
- 3) этот метод не принимает во внимание реальные количества пород, представленных анализами.

* Более удовлетворительным является расчет среднего состава с учетом реальной распространенности различных типов пород. Такой метод был использован в работах С. П. Соловьева (1936, 1952 гг.), Поддербарта (Polderbart, 1955) и А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского (1967 г.). (Прим. переводчика).

Основой для первого возражения является, конечно, то, что Европа и Северная Америка были исследованы более полно и представлены значительно большим числом анализов на единицу площади, чем остальные части света. Однако Кларк показал, что средние составы, вычисленные для отдельных групп территорий континентов, хорошо согласуются несмотря на резко различный объем данных; это позволяет считать, что полученный результат можно, по-видимому, принять как разумное приближение.

Суть второго возражения в том, что на среднее значение, вычисленное из опубликованных анализов пород, должно неизбежно влиять то, что среди них в большей мере, чем это следует из распространенности, представлены анализы редких и необычных типов пород и, наоборот, более низкую долю составляют распространенные и однородные типы, такие как граниты и базальты. Это возражение, вероятно, не так серьезно, как часто указывается, поскольку при значительном числе использованных анализов необычные типы будут представлять породы, связанные с целой серией пород различного состава, и при усреднении они будут иметь тенденцию давать цифры, близкие к истинным (будут взаимно компенсировать друг друга). Кроме того, как указали Кларк и Вашингтон, данные, опубликованные ими в 1924 г., получены только на основе анализов свежих, неизмененных пород, а при таком отборе многие необычные породы исключаются.

Третье возражение, заключающееся в том, что все анализы при таком подходе имеют одинаковый статистический вес независимо от площадей и, следовательно, от их относительных количеств, можно опровергнуть, если показать, что в среднем вариации, обусловленные этой причиной, взаимно компенсируют друг друга. Несомненно, что одна порода, скажем, например, базальт, исключительно широко распространена, тогда как другая может встречаться только в виде маломощных даек. Эти различия могут не влиять заметно на среднее значение, так как относительно мало распространенные породы имеют широкий диапазон составов от пересыщенных кремнекислотой до недосыщенных, также как и более распространенные типы пород. Более того, обнажающаяся на поверхности земли площадь пород не является строгой мерой их реальных объемов и масс, поскольку небольшое обнажение может быть выходом на дневную поверхность отдельного пика или гряды, отходящих от крупного, нескрытого полностью тела и, наоборот, большая площадь обнажения может соответствовать лишь тонкому слою.

Интересное подтверждение реальности цифр Кларка и Вашингтона получил Гольдшмидт. Он предположил, что если бы можно было получить средний образец пород крупного участка земной коры, сложенной главным образом кристаллическими породами, то анализ этого образца должен дать истинную характеристику состава коры в целом. Таким средним образцом, как указал Гольдшмидт, может служить ледниковая глина, широко распространенная в северной Норвегии. Эта глина представляет собой тонкозернистые

обломочные флювиогляциальные отложения ледяного покрова Фенноскандии. Гольдшмидт рассчитал средний состав этой глины, используя 77 анализов различных образцов:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
59,12	15,82	6,99	3,30	3,07	2,05	3,93	3,02	0,79	0,22

Эти цифры замечательно согласуются с цифрами Кларка и Вашингтона, особенно, если принять во внимание влияние гидратации и частичного выщелачивания натрия и кальция.

По-другому подошел к этой проблеме Полдерварт (Polderwaard, 1955). Он исследовал состав коры, подразделив ее на четыре основных геологических типа: глубинная океаническая область, континентальные щиты, молодые складчатые пояса и континентальные платформы и шельфы. Для каждого из этих типов он определил средний состав, используя оценки состава и количества главных типов пород. Из этих данных он в конечном итоге вывел средний состав коры, т. е. вещества пород, залегающих выше раздела Моховичича. Этот средний состав, пересчитанный на безводную основу, следующий:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
55,2	15,3	2,8	5,8	0,2	5,2	8,8	2,9	1,9	1,6	,3

Эти средние значения лучше, чем цифры Кларка и Вашингтона, отображают состав коры в целом, так как они учитывают состав коры океанических областей. Сравнение со средним составом, полученным Кларком и Вашингтоном, показывает несколько меньшее содержание кремнезема и щелочей и более высокую концентрацию железа, магния и кальция, что отражает ферромагнезиальную природу океанической коры.

До сих пор мы рассматривали только главные элементы, те, которые обычно определяются при анализе пород, и опустили элементы, присутствующие в меньших количествах. Очевидно, определение среднего содержания второстепенных элементов является более трудной задачей. Однако за последние 30 лет наши знания относительно и абсолютной распространенности менее обычных элементов значительно пополнились в основном в результате внедрения в практику геохимических исследований количественного спектрального анализа, колориметрических определений, нейтронно-активационных методов и метода изотопного разбавления. При выведении цифр распространенности второстепенных и рассеянных элементов использовались три различных способа: а) расчет среднего значения из многих индивидуальных определений; б) анализ смесей многих различных типов пород и в) определение отношений рассеянного элемента к определенному главному элементу, с которым он геохимически связан (например, распространенность рубидия может быть оценена по распространенности калия и среднему значению отношения Rb:K). В табл. 10 приведены данные о средней распространенности элементов в земной коре (графически

иллюстрируется на рис. 9) и о распространенности в стандартном граните и диабазе *. Данные о средней распространенности в коре относятся к коре континентального типа (океаническая кора, вероятно, близка к составу среднего базальта **); данные для элементов, распространенность которых выше 1000 г/т, взяты по Кларку и Вашингтону; для второстепенных и рассеянных элементов большинство цифр заимствовано из критической компиляции Тэйлора (Taylor, 1964), который рассчитал средний состав коры, исходя из пропорции гранит : базальт, равной 1 : 1. Стандартные пробы гранита G-1 и диабаз W-1 были впервые приготовлены в 1948 г. из гранита Вестерли, остров Род, и диабаз из Сентервилла, Виргиния; они имеют отличия от наиболее обычных, неоднократно анализированных пород земного шара. Эти породы были выбраны в качестве геохимических стандартов; они были проанализированы на главные компоненты во многих лабораториях всех частей света, а практически все второстепенные и рассеянные элементы были определены в них самыми разнообразными методами. Цифры, указанные для отдельных элементов, являются наиболее надежными из всех имеющихся; отдельные определения для некоторых элементов нередко значительно колеблются. Сравнение данных по этим двум породам со средними значениями для коры, составленной как смесь равных количеств гранита и базальта (вулканический эквивалент диабаз), приводит к некоторым полезным заключениям. Так, сравнение показывает, что для многих элементов цифры получаются вполне совместимые. Для нескольких элементов наблюдаются заметные расхождения; некоторые из них легко объяснимы: например, гранит G-1 имеет необычно высокое содержание тория, что является специфической чертой гранитов Вестерли. В значительной мере благодаря доступности стандартов G-1 и W-1 за последние годы заметно выросли качество и количество данных по содержанию второстепенных и рассеянных элементов в породах. Можно уверенно утверждать, что цифры, приведенные в табл. 10, являются хорошим стандартом для большинства элементов; это позволяет выделить аномально высокие и низкие содержания элемента в какой-либо породе. Цифры для G-1 и W-1 показывают также, что некоторые элементы (такие, как Be, Rb, Ba) заметно концентрируются в граните, другие (например, В, Sc, Ni) имеют повышенные концентрации в диабазе, тогда как третьи (например, Zn, Ga, Ge) характеризуются довольно близкой распространенностью в этих контрастных типах пород.

* Необходимо подчеркнуть, что эти стандартные образцы гранита и диабаз представляют собой просто межлабораторный стандарт и не отвечают истинному среднему составу кислых и основных пород. (Прим. переводчика).

** Как показали исследования последних лет (А. Энгель и Ф. Энгель, 1968), состав базальтов дна океана существенно отличается от состава континентальных базальтов. Океанические базальты представлены океаническими толитами, характерным для которых является резкое обеднение щелочными элементами (особенно калием) и всеми редкими литофильными элементами. Они рассматриваются как наиболее примитивные магматические породы, выплавленные из мантии метеоритного состава. (Прим. переводчика).

Таблица 10
Среднее содержание элементов в породах коры в (г/т)
(за исключением инертных газов и короткоживущих радиоактивных элементов)

Атомный номер	Элемент	Среднее содержание в коре	Содержание в граните (G-1)	Содержание в диабазе (W-1)
1	H	1 400	400	600
3	Li	20	24	12
4	Be	2,8	3	0,8
5	B	10	2	17
6	C	200	200	100
7	N	20	8	14
8	O	466 000	485 000	449 000
9	F	625	700	250
11	Na	28 300	24 600	15 400
12	Mg	20 900	2 400	39 900
13	Al	81 300	74 300	78 600
14	Si	277 200	339 600	246 100
15	P	1 050	390	650
16	S	260	175	135
17	Cl	130	50	
19	K	25 900	45 100	5 300
20	Ca	36 300	9 900	78 300
21	Sc	22	3	34
22	Ti	4 400	1 500	6 400
23	V	135	16	240
24	Cr	100	22	120
25	Mn	950	230	1 320
26	Fe	50 000	13 700	77 600
27	Co	25	2,4	50
28	Ni	75	2	78
29	Cu	55	13	110
30	Zn	70	45	82
31	Ga	15	18	16
32	Ge	1,5	1,0	1,6
33	As	1,8	0,8	2,2
34	Se	0,05		
35	Br	2,5	0,5	0,5
37	Rb	90	220	22
38	Sr	375	250	180
39	Y	33	13	25
40	Zr	165	210	100
41	Nb	20	20	10
42	Mo	1,5	7	0,05
44	Ru	0,01		
45	Rh	0,005		
46	Pd	0,01	0,01	0,02
47	Ag	0,07	0,04	0,06
48	Cd	0,2	0,06	0,3
49	In	0,1	0,03	0,08
50	Sn	2	4	3
51	Sb	0,2	0,4	1,1
52	Te	0,01		
53	J	0,5		
55	Cs	3	1,5	1,1

Продолжение табл. 10

Атомный номер	Элемент	Среднее содержание в коре	Содержание в граните (G-1)	Содержание в диабазе (W-1)
56	Ba	425	1220	180
57	La	30	120	30
58	Ce	60	230	30
59	Pr	8,2	20	2
60	Nd	28	55	15
62	Sm	6,0	11	5
63	Eu	1,2	1,0	1,1
64	Gd	5,4	5	4
65	Tb	0,9	1,1	0,6
66	Dy	3,0	2	4
67	Ho	1,2	0,5	1,3
68	Er	2,8	2	3
69	Tm	0,5	0,2	0,3
70	Yb	3,4	1	3
71	Lu	0,5	0,1	0,3
72	Hf	3	5,2	1,5
73	Ta	2	1,6	0,7
74	W	1,5	0,4	0,45
75	Re	0,001	0,0006	0,0004
76	Os	0,005	0,0001	0,0004
77	Ir	0,001	0,006	
78	Pt	0,01	0,008	0,009
79	Au	0,004	0,002	0,005
80	Hg	0,08	0,2	0,2
81	Tl	0,5	1,3	0,13
82	Pb	13	49	8
83	Bi	0,2	0,1	0,2
90	Th	9,6	52	2,4
92	U	2,7	3,7	0,52

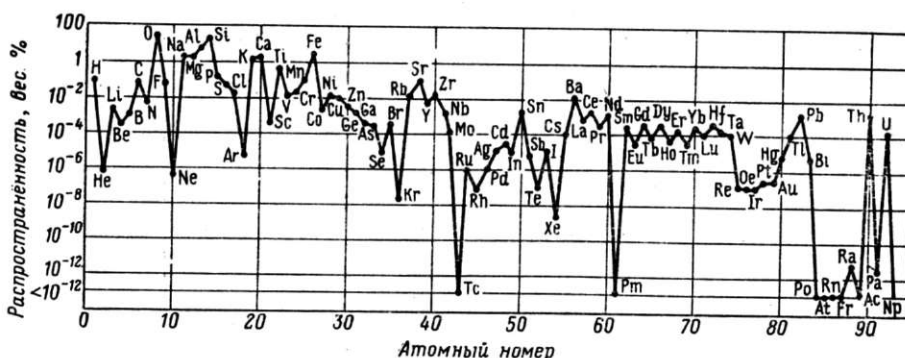


Рис. 9. Распространённость элементов в земной коре

Можно отметить некоторые интересные особенности данных табл. 10.

Восемь элементов — O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K и Mg — составляют почти 99% всей массы коры. Из них кислород является абсолютно преобладающим. Как впервые отметил Гольдшмидт, это преобладание еще более эффектно, если эти цифры пересчитать на атомные и объемные проценты (табл. 11). Земная кора состоит почти исключительно из кислородных соединений, в особенности из силикатов алюминия, кальция, магния, натрия, калия и железа. Если же пересчитать на объемы различных атомов или ионов, то кислород составит более 90% общего объема.

Таблица 11

Наиболее обычные химические элементы в земной коре

Элемент	Вес. %	Атомн. %	Ионный радиус, Å	Объемн. %
O	46,60	62,55	1,40	93,77
Si	27,72	21,22	0,42	0,86
Al	8,13	6,47	0,51	0,47
Fe	5,00	1,92	0,74	0,43
Mg	2,09	1,84	0,66	0,29
Ca	3,63	1,94	0,99	1,03
Na	2,83	2,64	0,97	1,32
K	2,59	1,42	1,33	1,83

Таким образом, кора Земли по существу является упаковкой анионов кислорода, связанных друг с другом кремнием и ионами обычных металлов. Как отметил Гольдшмидт, литосфера может быть названа оксисферой.

Из данных табл. 10 видно, что некоторые элементы, которые играют важную роль в нашей экономике и уже давно известны и используются человеком, в действительности являются очень редкими. Например, медь имеет меньшую распространённость, чем цирконий, распространённость свинца сравнима с распространённостью галлия, а ртуть более редкая, чем любой из так называемых редкоземельных элементов. Вместе с этим, относительно распространенными оказываются многие необычные элементы: рубидий находится в природе в количествах, сравнимых с никелем, ванадий значительно более распространенный элемент, чем олово, скандий — чем мышьяк, а гафний, один из последних открытых элементов, более распространен в природе, чем йод. Очевидно, необходимо проводить четкое различие между распространённостью элемента и его «доступностью». Некоторые элементы, хотя и находятся в коре в заметных количествах, оказываются рассеянными в обычных минералах и никогда не встречаются в высоких концентрациях. В. И. Вернадский назвал их рассеянными элементами; примерами могут быть рубидий,

рассеянный в калиевых минералах, и галлий — в минералах алюминия. Другие элементы, например титан и цирконий, образуют собственные минералы, которые в свою очередь рассеяны в незначительных количествах в некоторых самых «обычных» породах. Известны с глубокой древности и наиболее «обычные» элементы, которые являются главными компонентами легко находимых и определенных минералов, относительно просто переводимых в необходимые человеку материалы.

А. Е. Ферсман ввел понятие кларк, определив его как среднее содержание элемента в земной коре, выраженное в процентах. Так, кларк кислорода равен 46,60, кремния 27,72. При рассмотрении явления рассеяния и концентрации элементов В. И. Вернадский ввел термин кларк концентрации, который представляет собой показатель степени концентрации элемента в отдельном месторождении или даже в отдельном минерале. Так, если кларк марганца 0,1, то его кларк концентрации в пиролюзите составит 632, в родоните 419, в псиломелане с 50% Mn 500. Этот показатель полезен при обсуждении миграции и отложения элементов и при анализе рудных месторождений. Руду можно определить просто как отложение, в котором кларк концентрации некоторого элемента достигает цифры, достаточной для рентабельного его извлечения. В табл. 12 приведены минимальные оценки кларков концентрации обычных металлов. Эти величины характеризуют скопление элементов, достаточное, чтобы его называть рудным телом.

Таблица 12

Кларки концентрации обычных металлов в рудных телах

Металл	Кларк	Минимальная концентрация, рентабельная для извлечения, %	Минимальный кларк концентрации в рудном теле
Al	8,13	30	4
Fe	5,00	30	6
Mn	0,10	35	350
Cr	0,02	30	1500
Cu	0,007	1	140
Ni	0,008	1,5	175
Zn	0,013	4	300
Sn	0,004	1	250
Pb	0,0016	4	2500
U	0,0002	0,1	500

Доступность элемента зависит в значительной степени от его способности образовывать индивидуальные минералы, в которых он является основным компонентом; наиболее трудно извлекаются элементы, которые не образуют собственных минералов, а встречаются в количествах, обычно значительно меньших 1%, в минералах

других элементов. Примерами таких элементов могут служить индий, рубидий, галлий, гафний, рений и др.

Однако даже для «обычных» элементов количество их, находящееся в рассеянном состоянии, во много раз превышает количество, концентрирующееся в так называемых рудных месторождениях; глинистые минералы являются значительно более распространенным источником алюминия, чем боксит, но технология извлечения алюминия из глинистых минералов до сих пор является нерешенной проблемой. Магний извлекают из морской воды, в которой он находится в количестве 0,13%, хотя имеются громадные по запасам месторождения оливина, содержащего около 30% магния. То, что в технике используются определенные редкие элементы, обусловлено не только их полезными свойствами, но и возможностью их попутного получения при добыче более распространенных элементов. Пример первого рода — бериллий, который, хотя и является абсолютно и относительно редким металлом (он извлекается из единственного минерала — берилла, весьма неравномерно рассеянного в некоторых гранитных пегматитах), образует сплавы со столь ценными свойствами, что он стал важным промышленным материалом. С другой стороны, многие чрезвычайно редкие элементы могли бы извлекаться в качестве побочных продуктов. Например, при электролитической очистке меди можно получать в достаточных количествах теллур, поощряя тем самым развитие промышленного использования этого элемента. Гольдшмидт указывал также, что любой спрос на галлий или германий можно удовлетворить, извлекая значительные количества этих элементов (порядка 1000 т ежегодно) из золы некоторых углей. Применение германия в промышленных целях явилось результатом использования предложения Гольдшмидта получать таким способом значительные количества этого элемента. Годовое мировое потребление элементов и их соединений приведено ниже (более подробные сведения даны в приложении III).

$10^9 - 10^{10}$	C
$10^8 - 10^9$	Na, Fe
$10^7 - 10^8$	N, O, S, K, Ca
$10^6 - 10^7$	H, F, Mg, Al, P, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb
$10^5 - 10^6$	B, Ti, Ni, Zr, Sn
$10^4 - 10^5$	Ar, Co, As, Mo, Sb, W, U
$10^3 - 10^4$	Li, V, Se, Sr, Nb, Ag, Cd, J, TR, Au, Hg, Bi
$10^2 - 10^3$	He, Be, Te, Ta

СОСТАВ ЗЕМЛИ В ЦЕЛОМ

Валовой состав Земли по существу определяется составом и относительными количествами мантии и ядра, так как они составляют 99% ее массы. На основе соображений об определенном строении земных недр, рассмотренных выше, можно рассчитать состав Земли в целом. Примем следующие допущения о составе ядра и мантии.

1. Сплав железа, слагающий ядро, имеет состав, отвечающий среднему составу железо-никелевой фазы хондритов, и содержит

количество FeS, соответствующее его среднему содержанию в этих метеоритах (5,3%).

2. Состав мантии вместе с корой аналогичен составу окисной фазы (силикаты плюс небольшие количества фосфатов и окислов) среднего хондрита.

Эти допущения, несомненно, являются значительным упрощением. Например, при таком подходе весь никель оказывается находящимся в ядре, тогда как оливин земных пород обычно содержит никель, причем его концентрация в оливинах из перидотитовых включений в базальтах достигает 0,2—0,3%. Некоторое количество никеля, несомненно, входит в мантийные силикаты. Точно так же допущение, что все количество сульфида железа заключено в ядре, не совсем отвечает действительности, так как некоторое его количество определено находится в мантии и коре. Но с другой стороны, присутствие сульфида железа в ядре удовлетворяет геофизическим данным, которые показывают, что плотность внешнего ядра должна быть меньше плотности железа на 10%. Если принять, что ядро из железо-никелевого сплава (плотность 7,9) и троилита (плотность 4,8) составляет соответственно 27,1 и 5,3% от Земли в целом, то его плотность, приведенная к нулевому давлению, будет равна 7,15, что очень хорошо отвечает геофизическим требованиям. Это исключает необходимость привлекать соображения о присутствии кремния в ядре, как было предположено Рингвудом и др. Железо-никелевое ядро со свободным кремнием, кроме того, не может находиться в химическом равновесии с мантией, содержащей заметные количества FeO*.

Масса ядра составляет 32,4% массы Земли, а масса мантии и коры, вместе взятых, — 67,6%. Примем, что ядро состоит из железо-никелевого сплава, имеющего состав металлической фазы хондритов, плюс 5,3% троилита, а мантия и кора имеют состав силикатной фазы хондритов.

Результат расчета на этой основе среднего состава Земли приведен в табл. 13. Полученные значения (округленные до двух значимых цифр) в табл. 14 сравниваются с опубликованными оценками Вашингтона (Washington, 1925 г.) и Ниггли (Niggli, 1928 г.). Ранее опубликованные оценки (Фаррингтона, Линка, Кларка) основаны на неверных моделях Земли и дают значения, слишком завышенные для железа и никеля вследствие принятия значительно больших размеров ядра, чем считают в настоящее время. Вашингтон основывал свои расчеты на следующей схеме строения Земли.

1. Центральное ядро — состав соответствует среднему составу железных метеоритов (27,30%).

* А. Ф. Капустинским (1956) было показано, что при давлениях выше 600—900 кбар атомы лишаются всех своих внешних электронов, переходя в «металлизированные» более плотные атомы, что освобождает от необходимости применения аналогий с физическими и химическими свойствами тел на поверхности Земли. (Прим. ред.).

Таблица 13

Рассчитанный валовой состав Земли (%)

Элемент	Металл	Троилит	Силикат	Сумма
Fe	24,58	3,37	6,68	34,63
Ni	2,39			2,39
Co	0,13			0,13
S		1,93		1,93
O			29,53	29,53
Si			15,20	15,20
Mg			12,70	12,70
Ca			1,13	1,13
Al			1,09	1,09
Na			0,57	0,57
Cr			0,26	0,26
Mn			0,22	0,22
P			0,10	0,10
K			0,07	0,07
Ti			0,05	0,05
	27,10	5,30	67,60	100,00

Таблица 14

Химический состав Земли (%)

Элемент	Атомный номер	Данные табл. 13	Оценка Вашингтона *	Оценка Ниггли **
Fe	26	35	39,76	36,9
O	8	30	27,71	29,3
Si	14	15	14,53	14,9
Mg	12	13	8,69	6,73
Ni	28	2,4	3,16	2,94
S	16	1,9	0,64	0,73
Ca	20	1,1	2,52	2,99
Al	13	1,1	1,79	3,01
Na	11	0,57	0,39	0,90
Cr	24	0,26	0,20	0,13
Co	27	0,13	0,23	0,18
P	15	0,10	0,11	0,15
K	19	0,07	0,14	0,29
Ti	22	0,05	0,02	0,54
Mn	25	0,22	0,07	0,14

* Amer. J. Sci., ser. 5, vol. 9, p. 361, 1925.

** Fennia, vol. 50, no. 6, 1928.

2. Литоспорическая оболочка — состав соответствует смеси равных количеств (по весу) метеоритного железо-никелевого сплава и оливина палласитов (8,51%).

3. Ферроспорическая оболочка — состав соответствует среднему составу каменных метеоритов (22,55%).

4. Перидотитовая оболочка — состав соответствует среднему составу ахондритовых метеоритов (40,08%).

5. Базальтовая оболочка — состав соответствует среднему составу базальта по Дэли (1,08%).

6. Гранитная оболочка — состав соответствует составу «средней магматической породы» (Кларк и Вашингтон) (0,48%).

Ниггли принял, что в глубинах Земли существует эклогитовая оболочка, что привело к некоторому увеличению цифры для алюминия; несмотря на это его модель Земли достаточно близка к модели Вашингтона. Как можно видеть, все три оценки (см. табл. 14) для главных элементов в разумных пределах согласуются друг с другом.

Ввиду неопределенностей и многих допущений, на которых основаны расчеты такого рода, не следует придавать слишком большого значения численным результатам. Несмотря на это, некоторые важные заключения, вытекающие из таких полуколичественных данных, по-видимому, можно считать оправданными. Эти результаты показывают, что около 90% массы Земли составляют четыре элемента: Fe, O, Si и Mg. В количествах, превышающих 1%, находятся только Ni, Ca, Al и S. Семь элементов — Na, K, Cr, Co, P, Mn и Ti — могут присутствовать в количествах от 0,1 до 1%. Таким образом, Земля практически полностью построена из 15 элементов, а доля всех других пренебрежимо мала, составляя, вероятно, 0,1% или даже меньше от всей массы планеты.

Теперь сравним порядок понижения распространенности главных элементов в Земле с их относительной распространенностью на других объектах солнечной системы. В табл. 15 собраны соответствующие данные для Земли в целом, земной коры, средний состав метеоритов и Солнца. Наиболее ярко выраженная особенность в общем одинакова для всех этих групп; во всех колонках можно встретить одни и те же элементы, хотя и в различном порядке. Редкость водорода и гелия на Земле и в метеоритах, конечно, легко объяснить. Если же мы будем рассматривать нелетучие элементы, то сразу можно обратить внимание, что железо, кремний и магний обычно стоят во главе списка, а за ними следуют никель, натрий, кальций и алюминий. Ничего нет необычного и в том, что наиболее распространенные элементы имеют низкие атомные номера; ни один элемент с номером более 30 не появляется ни в одном списке, за исключением Ba в земной коре.

Относительная распространенность элементов в коре включена в табл. 15 для сравнения с валовым составом Земли. Основные их различия сводятся к тому, что железо и магний являются менее распространенными в коре, из списка исчезли никель и сера и увеличилось значение для алюминия, кальция и натрия. Это позволяет предположить, что дифференциация Земли привела к концентрации относительно легких и легкоплавких алюмосиликатов щелочных металлов на поверхности.

Сравнение распространенности элементов в мантии и коре, вместе взятых (см. состав силиката в табл. 13) с их распространенностью в коре (см. табл. 10) позволяет обратить внимание на интересное фракционирование. Масса коры (твердого вещества выше раздела

Относительная последовательность понижения
распространенности элементов (вес. %)

Кора *	Земля в целом **	Метеориты ***	Солнце ****
O	Fe	O	H
Si	O	Fe	He
Al	Si	Si	O
Fe	Mg	Mg	C
Ca	Ni	S	N
Na	S	Ni	Si
K	Ca	Ca	Mg
Mg	Al	Al	S
Ti	Na	Na	Fe
H	Cr	Cr	Ca
P	Mn	Mn	Ni
Mn	Co	P	Na
F	P	Co	Al
Ba	K	K	Cu

* Из табл. 10.

** Из табл. 14.

*** Из табл. 4.

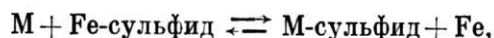
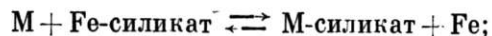
**** Из табл. 3.

Мохоровичича) составляет $0,024 \cdot 10^{27}$ г, масса мантии $4,016 \cdot 10^{27}$ г, так что масса коры составляет только 0,6% от массы мантии. Al и K значительно концентрируются в коре, Na и Ca — в меньшей степени. На языке минералогии отличие коры от мантии в основном заключается в накоплении в коре полевых шпатов. Содержание таких главных элементов, как O и Si, и таких второстепенных, как Mn и P, в коре и в мантии примерно одинаково. По сравнению с мантией кора заметно обеднена такими элементами, как Mg и Cr (содержание в коре около 0,02%). С другой стороны, концентрация Fe в коре лишь незначительно ниже, чем в мантии.

ПЕРВИЧНАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Представляется вероятным, что Земля образовалась в результате постепенного слипания твердых планетезималей, а хондритовые метеориты можно рассматривать как планетезимали, сохранившиеся еще со времен допланетной стадии существования солнечной системы. Хондритовые метеориты состоят из трех различных фаз или групп фаз: металла (никелистого железа), сульфида (сульфида железа) и силикатов (главным образом, оливин и пироксен). Элементы распределяются между этими фазами в соответствии с их относительным сродством к металлу, сульфиду или силикату. Состав этих фаз в метеоритах по существу определяется равновесием в системе Fe—Mg—Si—O—S, в которой кислорода обычно больше, чем серы,

по этих элементов вместе недостаточно, чтобы полностью связать электроположительные элементы. Поскольку Fe имеет большую распространенность, чем Mg и Si, легче восстанавливается до металла и обладает большим сродством к сере, то система сводится по существу к равновесию несмешивающихся фаз — железо-магниевого силиката, сульфида железа и свободного железа, и количество связанного железа зависит от количества кислорода и серы. Распределение остальных электроположительных элементов контролируется реакциями типа:



т. е. соотношениями свободных энергий соответствующих силикатов и сульфидов со свободной энергией сульфида железа и силиката железа.

В самых общих чертах можно понять факторы, контролирующие распределение элементов в системе такого типа. Железо из-за его большой распространенности присутствует во всех конденсированных фазах — в металлической фазе, богатой свободными электронами, в силикатной фазе, в которой преобладают связи ионного типа, и в сульфидной фазе с полуметаллическими или ковалентными связями. Элементы более электроположительные, чем железо, вытесняют его из силикатов, в которых они концентрируются. Наоборот, менее электроположительные элементы концентрируются в металлической фазе, будучи вытесненными железом из ионных соединений. Сульфидная фаза «привлекает» к себе элементы, которые образуют существенно гомеополлярные соединения с серой и неметаллами и неустойчивы в ионных соединениях в присутствии заметных количеств ионов неметаллов; в аналитической химии такие элементы составляют главную часть металлов сульфидной группы.

Крайне важно, что распределение элементов в гравитационном поле такого типа, как у Земли, контролируется не их плотностями или атомными весами, как можно было бы ожидать, а их сродством с основными фазами, которые образуются в системе. Это сродство в свою очередь контролируется строением электронных оболочек атомов. Например, уран и торий, хотя и имеют высокую плотность, являются сильно электроположительными элементами и концентрируются в земной коре в форме окислов и силикатов. Золото и платиновые металлы, с другой стороны, не имеют тенденции образовывать окислы и силикаты, и легко дают сплавы с железом; поэтому они преимущественно концентрируются в земном ядре. Распределение элементов, таким образом, лишь косвенно контролируется гравитацией, которая определяет только относительное положение фаз; распределение элементов по этим фазам зависит от их химических потенциалов.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Гольдшмидт был первым, указавшим на роль первичной геохимической дифференциации элементов. Он ввел термины «сидерофильные», «халькофильные», «литофильные» и «атмофильные» элементы для описания их сродства, тенденции концентрироваться соответственно в металлическом железе, сульфиде железа, силикатной фазе и в атмосфере. Когда в 1923 г. Гольдшмидт выдвинул эту концепцию, имелось очень небольшое число подтверждающих ее фактов. Конечно, можно было установить геохимический характер элемента при изучении распределения его между тремя жидкими фазами: металлом, сульфидом и силикатом. Гольдшмидт сознавал трудности подобного эксперимента в лаборатории и обратил внимание на то, что такой эксперимент давно прошел в природе и продукты его сохранились до наших дней в виде метеоритов. Многие метеориты состоят из железо-никелевого сплава, троилита и силиката, образовавшихся, как полагают, при затвердевании из жидкого состояния. Если система находилась когда-то в жидком состоянии, распределение элементов между этими тремя фазами могло стать равновесным и его можно тогда определить, механически разделив фазы и проанализировав каждую из них в отдельности. По результатам таких анализов можно легко рассчитать распределение элементов между металлом, силикатом и сульфидом.

В более поздние годы Гольдшмидт и его сотрудники провели обширные исследования содержания различных элементов в железо-никелевом сплаве, троилите и силикатной фазе метеоритов. Большая работа в этом направлении была выполнена также Идой и Вальтером Ноддаками в Берлине. Эти определения в последние годы были значительно уточнены и расширены благодаря использованию новых методов, особенно нейтронно-активационного анализа. Информация, полученная по метеоритным данным, была дополнена результатами исследований процессов плавки металлов, например распределения элементов при плавке мансфельдских медистых сланцев в Германии. Плавление этих сланцев дает силикатный шлак, штейн, содержащий значительные количества сульфидов железа и меди, и металлическое железо. Спектрографические определения концентрации многочисленных редких элементов в этих фазах позволило получить оценки коэффициентов распределения, которые согласуются в целом с результатами, полученными при исследовании метеоритов.

На основе этих данных можно классифицировать элементы в соответствии с их геохимическим сродством на четыре группы: сидерофильные, халькофильные, литофильные и атмофильные (табл. 16). Некоторые элементы проявляют сродство более чем с одной группой, поскольку распределение любого элемента зависит в некоторой степени от температуры, давления и химических условий, при которых находится вся система. Например, хром является сильно литофильным элементом в земной коре, но если кислорода недостаточно, как в некоторых метеоритах, хром несомненно проявляет халько-

фильные свойства, концентрируясь в основной своей массе в шпинелеподобном сульфиде добреелита (FeCr_2S_4). Точно так же в сильно восстановительных условиях углерод и фосфор сидерофильны. Минералогия элемента, хотя и позволяет заметить общую тенденцию, может не являться однозначным показателем его геохимического характера. Например, хотя все минералы таллия — сульфиды, большая его часть в земной коре рассеяна в калиевых минералах, в которых ион Tl^+ замещает ион K^+ . Вообще, классификация элементов на литофильные, халькофильные или сидерофильные относится к их поведению в системах жидкость — жидкость (равновесия расплавов). Если элемент проявляет сродство более чем с одной группой, в табл. 16 он указан в скобках в группе, которую для него можно считать второстепенной.

Таблица 16

Геохимическая классификация элементов
(основанная на распределении в метеоритах)

Сидерофильные	Халькофильные	Литофильные	Атмофильные
Fe^* , Co^* , Ni^* Ru , Rh , Pd Os , Ir , Pt Au , Re^{**} , Mo^{**} Ge^* , Sn^* , W^* C^{***} , Cu^* , Ga^* Ge^* , As^{**} , Sb^{**}	(Cu) , Ag Zn , Cd , Hg Ga , In , Tl (Ge) , (Sn) , Pb (As) , (Sb) , Bi S , Se , Te (Fe) , Mo , (Os) (Ru) , (Rh) , (Pd)	Li , Na , K , Rb , Cs Be , Mg , Ca , Sr , Ba B , Al , Sc , Y , La-Lu Si , Ti , Zr , Hf , Th P , V , Nb , Ta O , Cr , U H , F , Cl , Br , J (Fe) , Mn , (Zn) , (Ga)	(H) , N , (O) He , Ne , Ar , Kr , Xe

* Халькофильные и литофильные в земной коре.
 ** Халькофильные в земной коре.
 *** Литофильные в земной коре.

Геохимический характер элемента в значительной степени определяется строением электронных оболочек его атомов и поэтому тесно связан с систематическим положением элемента в периодической таблице (табл. 17). Литофильные элементы легко образуют ионы с внешней 8-электронной оболочкой; халькофильными свойствами обладают элементы В-подгрупп, чьи ионы имеют 18-электронные внешние оболочки; к сидерофильным относятся элементы VIII группы и некоторые соседние элементы, у которых внешние электронные оболочки в значительной степени не заполнены. Эти факторы отражаются также и в других свойствах элементов. Гольдшмидт указал замечательную корреляцию между геохимическим характером элементов и его атомным объемом. Если построить кривую зависимости атомных объемов элементов от их атомных номеров, на ней будут характерные максимумы и минимумы. Все сидерофильные элементы находятся в минимумах; халькофильные — на участках, на которых атомные объемы возрастают с ростом атомного

Таблица 17

Геохимическая классификация элементов в связи с их положением
в периодической системе

H																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															</
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

номера; за ними следуют атмосферные элементы, а литофильные расположены в максимумах кривых и на участках понижения атомных объемов.

Браун и Паттерсон показали, что если теплота образования окисла больше, чем теплота образования FeO, то этот элемент литофильный; разница между значениями этих теплот образования является мерой интенсивности литофильного характера элемента. Элементы с теплотой образования окислов, меньшей чем у FeO, халькофильные или сидерофильные. Полуколичественной мерой литофильного, сидерофильного и халькофильного характера может быть также электродный потенциал. Элементы с высоким положительным потенциалом (1—3 в), такие как щелочные и щелочноземельные металлы, — литофильные; благородные металлы с высокими отрицательными значениями потенциалов сидерофильные; элементы, потенциалы которых имеют промежуточное значение, халькофильные.

ДОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ЗЕМЛИ

Догеологическая история Земли — это последовательность событий, которые имели место на планете до того, как физические условия на поверхности стали близки к современным. На дневную поверхность выходят твердые породы, местами покрытые водой, и средняя температура по существу определяется солнечной радиацией. Этот момент принят за начальную дату при отсчете геологического времени, после которой земная поверхность была ареной обычных процессов выветривания и эрозии. Догеологическая история началась после того, как Земля сформировалась в виде индивидуального тела во Вселенной. Мы не знаем длительности этого периода с достаточной точностью; земная кора существовала по крайней мере 3000 млн. лет назад, а возраст Земли как отдельного космического тела, вероятно, порядка 4500—5000 млн. лет.

Как рассматривалось в главе второй, полагают, что Земля формировалась из того же материала, что Солнце и другие планеты. Гипотезы отличаются по механизму формирования планетных тел; согласно одним Земля конденсировалась из раскаленного газа, согласно другим она росла в результате постепенного слипания (аккреции) твердых частичек в облаке космической пыли. Имея это в виду, интересно сравнить состав Земли с составом Солнца. Основные различия — большая распространенность на Солнце водорода и гелия и в меньшей степени углерода и азота. Эти различия можно объяснить в рамках любой гипотезы, так как эти элементы либо газообразные, либо образуют стабильные газообразные соединения. Если Земля росла в результате слипания твердых частичек, легко представить себе, что водород и гелий должны иметь низкую распространенность на Земле; если же Земля формировалась в результате конденсации массы раскаленного вещества, легкие газы должны были иметь тенденцию ускользать из гравитационного поля Земли при охлаждении нагретого сгустка. Однако можно привести

целый ряд доказательств в пользу гипотезы слипания: на Земле низкую распространенность имеют не только легкие газы, но и тяжелые. Криптон и ксенон содержатся на Земле приблизительно в миллион раз меньших количествах, чем их непосредственные соседи по периодической таблице, и это, несомненно, значительно меньше, чем их вероятная распространенность во Вселенной. Если бы Земля конденсировалась из раскаленного вещества, эти газы должны были значительно более распространены; если же Земля формировалась в процессе слипания твердых частичек, они должны практически полностью отсутствовать в веществе планеты. Согласно гипотезе аккреции атмосфера Земли образовалась в результате выделения на поверхность газов, окклюдируемых и химически связанных с веществом этих твердых частичек.

Какую бы теорию происхождения мы не приняли, для объяснения внутренней структуры планеты с заметной стратификацией по плотности, по-видимому, требуется, чтобы в ранний период истории Земля была достаточно горячей для того, чтобы металлическое железо расплавилось и в результате гравитационных сил скопилось в центре планеты с образованием ее ядра. Если, как кажется вероятным, Земля формировалась в процессе слипания планетезималей, состав которых напоминал состав хондритовых метеоритов, начальное состояние нашей планеты представляется в виде смеси железо-никелевого сплава, троилита и силикатных минералов, достаточно гомогенной по всему объему. Время формирования Земли в этом процессе аккреции планетезималей обычно датируется $4,5 \cdot 10^9$ лет назад; эта цифра соответствует моменту перераспределения U и Th между веществом каменных и железных метеоритов, моменту дифференциации их вещества. Однако не обязательно, чтобы этот процесс и формирование Земли были одновременными, и в настоящее время имеется тенденция считать время аккреции Земли более древним, вплоть до $5 \cdot 10^9$ лет.

Следующая стадия после аккреции была стадией разогревания главным образом за счет радиоактивности. Необходимо иметь в виду, что вклад более короткоживущих радиоактивных ядер был тем больше, чем меньший возраст имела Земля. Это графически иллюстрировано на рис. 10, который основан на нашем знании скорости

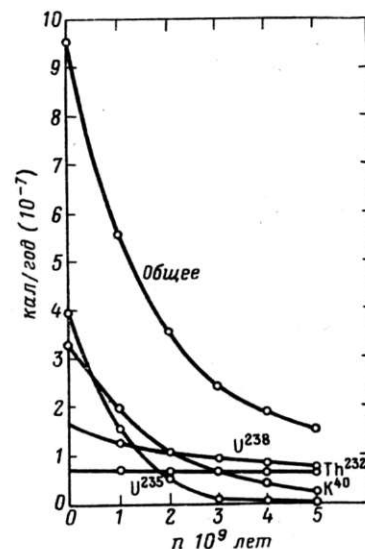


Рис. 10. Зависимость генерации радиоактивного тепла, выделяемого при распаде U, Th и K^{40} , и общей генерации радиоактивного тепла от времени (по А. П. Виноградову)

генерации тепла радиоактивными ядрами и их распространенности в Земле. Этот рисунок показывает, что около $5 \cdot 10^9$ лет назад генерация радиогенного тепла в Земле должна была быть приблизительно в шесть раз больше, чем сегодня, и большая часть этого тепла генерировалась за счет распада K^{40} и U^{235} , тогда как к настоящему времени количество этих ядер значительно упало и основным источником тепла являются U^{238} и Th^{232} .

В силу этих обстоятельств в целом гомогенная недифференцированная Земля должна была нагреться относительно быстро. Принимая распространенность радиоактивных элементов в Земле по аналогии с хондритами, можно показать, что температура Земли должна была расти так, как это показано на рис. 11. Температура

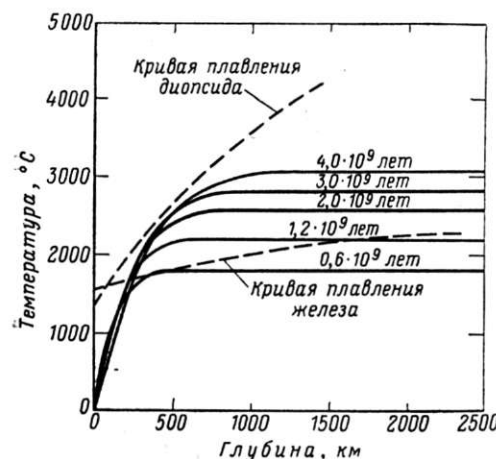


Рис. 11. Температуры гомогенной Земли, разогреваемой в результате распада радиоактивных элементов с суммарной активностью, соответствующей хондритам (MacDonald, 1964)

плавления железа в таком случае была уже достигнута через 600 млн. лет на глубине нескольких сотен километров. На этой стадии должно было произойти изменение режима, и кривая для более позднего времени не реализовалась.

Эльзассер (Elsasser, 1963) убедительно связал эту термическую эволюцию с

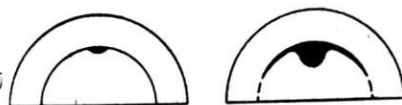


Рис. 12. Стадии образования капли для слоя тяжелой жидкости (Elsasser, 1963)

образованием железного ядра. Он указывает, что термическая эволюция, которая отражена на рис. 11, приведет к плавлению металлического железа в зоне на глубине нескольких сотен километров и к аккумуляции металла в слой расплавленного железа. Этот единый слой расплавленного железа внутри мантии, в основном состоящий из силикатов, очевидно, нестабилен, так как вещество с более высокой плотностью оказывается расположенным выше вещества с низкой плотностью. Эльзассер показал, что это приводит к формированию громадной «капли» (рис. 12), которая затем погружается по направлению к центру Земли, замещая там более легкие силикаты. По существу описанный механизм аналогичен механизму образования соляных куполов или интрузий, только этот процесс протекал в гигантских масштабах и в противоположном направлении. Погружение этой громадной массы расплавленного железа

к центру должно привести к преобразованию значительного количества гравитационной энергии в тепло, которого достаточно, чтобы повысить температуру глубинных частей Земли почти на 2000° . Таким образом, описанный процесс формирования ядра является сильно экзотермическим и самоускоряющимся, и Эльзассер полагает, что время, требуемое для того, чтобы «капля» образовалась и «упала», было порядка 100 000 лет.

В результате этого перемещения металлического железа, т. е. приблизительно одной трети всей массы Земли, по направлению к центру планета в целом глубоко преобразовывается. Так как согласно этим представлениям процесс погружения железа не симметричный, то несимметричным является и подъем легких фракций силикатного материала, подвергающегося селективному плавлению, смешиванию и расслоению. Первичная поверхность, вероятно, поглощается и перерабатывается. Учитывая это, не должно казаться неожиданным, что породы коры, имеющие возраст более $3,5 \cdot 10^9$ лет, не встречены. Формирование мощных, устойчивых блоков коры могло начаться только после накопления достаточного количества тепла в результате радиоактивного распада, плавления и последующего затвердевания большей части мантии.

Следующей проблемой является формирование коры, процесс, имеющий особое значение в геохимии. По этому поводу существует много различных мнений. Согласно одной школе представлений кора Земли целиком образовалась в результате затвердевания базальтов. Никакой дифференциации на континенты и океанические бассейны тогда не существовало. По локальным разломам в этой первичной тонкой базальтовой коре на поверхность могли поступать лавы, раскаленные газы и растворы из более нагретых подкорковых слоев, и эти разломы могли стать ядрами (до некоторой степени подобными современным островным дугам) для рождающихся континентов. Воздействие растворов, несущих кремнезем и щелочи, приводило к уменьшению основности коровых пород. Эрозия и седиментация, сначала в малом масштабе, должна была ускорить химическую дифференциацию материала коры. По этой концепции континенты постепенно разрастались в течение догеологического (и геологического) времени в результате последовательного присоединения к первичным континентальным ядрам областей с мощными осадочными отложениями и новых островных дуг.

Согласно другой школе первичные континенты рассматриваются как остаточный продукт затвердевания коры. Представители этой школы развивают гипотезу о кристаллизационной дифференциации, которая освещалась выше на примере отделения базальтовой коры из перидотитовой мантии, и рассматривают континентальные ядра как скопления по существу кварц-полевошпатовой массы (например, гранитного или гранодиоритового состава). Эльзассер предполагает, что асимметричное распределение континентов и океанов с концентрацией областей суши в северном полушарии может быть результатом асимметрии процесса образования гигантской железной «капли».

Первые протоконтиненты должны были образоваться в областях, расположенных над местом скопления первой крупной «капли», а в областях-антиподах должны были сохраниться океанические бассейны.

Современные данные приводят к предположению, что формирование устойчивой коры не было быстрым, раз и навсегда прошедшим процессом. Интервал между возрастом Земли и возрастом самых древних датированных пород превышает миллиард лет. Есть указания на значительную неустойчивость коры в течение этого периода. Первичные континентальные ядра могли быть переплавлены и перестроены много раз, прежде чем они достигли достаточного размера и мощности, чтобы противостоять дальнейшему поглощению. Однако около $3,5 \cdot 10^9$ лет назад разделение континентальных ядер и океанических бассейнов, вероятно, стало стабильным, поскольку породы, возраст которых приближается к этой цифре, известны почти на всех континентах.

Происхождение атмосферы и гидросферы обсуждается детально в последующих главах. Идея о росте Земли в результате аккреции в околосолнечном пылевом облаке предполагает, что первичная атмосфера, богатая водородом и лишенная кислорода, состояла, вероятно, в значительной части из водорода, гелия, азота, паров воды, метана и аммиака (метан и аммиак содержатся в атмосферах планет-гигантов). Гравитационное притяжение Земли недостаточно, чтобы удерживать водород и гелий, и эти газы постепенно диффундировали в окружающее космическое пространство. Считают, что эволюция первичной атмосферы до современной, которая состоит в основном из азота и кислорода, началась с фотохимической диссоциации водяных паров под действием солнечной радиации, что привело к выделению свободного кислорода. Метан должен был затем окислиться до двуокиси углерода и воды. Другие фотохимические реакции должны были бы дать более сложные органические соединения, что в конечном счете привело бы к формированию самовоспроизводящихся систем, т. е. к живому веществу. Вероятность таких реакций была продемонстрирована в лаборатории Миллером (Miller, 1957), который пропускал электрический разряд через смесь метана, аммиака, паров воды и водорода и смог продемонстрировать присутствие в конечных продуктах нескольких карбоксильных кислот и аминокислот.

Различные предположения об условиях возникновения жизни подробно обсуждаются в работах Опарина (1957) и Бэргхорна (Barghohn, 1957). Эти авторы показали, что появлению живой материи должен был предшествовать синтез некоторых органических молекул, таких как аминокислоты. Далее с появлением клетки становится возможным фотосинтез. Начало фотосинтеза было революционным событием в земной истории. Этот процесс дал возможность организмам концентрировать и использовать солнечную радиацию непосредственно, и как следствие этого использовать углекислоту для синтеза более сложных соединений. Этот процесс привел также к по-

степенному накоплению свободного кислорода в атмосфере. Фотосинтез мог начаться в результате появления некоторых окрашенных соединений, способных действовать как катализатор в фотохимических реакциях. Такими свойствами, возможно, обладали порфирины, которые легко синтезируются и являются исключительно устойчивыми по сравнению с другими органическими соединениями. Порфирины образуются в процессе конденсации четырех пироловых групп вокруг атома металла [пирол — это пятичленное кольцо с эмпирической формулой $(CH)_4NH$]. Представляется правдоподобным, что порфирины действовали как приемники света в хлорофилл-содержащих растениях, как носители кислорода во многих животных и как дыхательные пигменты в клетках. С началом фотосинтеза для организмов оказался доступным громадный по запасам источник энергии — солнечный свет, который организмы используют либо непосредственно, либо поедая других, живущих за счет этой энергии.

Длительность периода между формированием земной коры и появлением жизни трудно оценить. Самые древние уверенно датированные находки остатков организмов — микрофлора гантфлинтских кремнистых сланцев, относящихся к докембрийским формациям северного побережья Верхнего озера, возраст которых достаточно хорошо установлен и равен $1,9 \cdot 10^9$ лет. Строматолиты, пластинчатые известковые структуры, которые рассматриваются как остатки водорослей, известны из системы Булабаян, Южная Родезия; эта система, по-видимому, имеет возраст более $2,6 \cdot 10^9$ лет. Однако ни интерпретацию, ни возраст этих образований нельзя считать однозначными. Большинство древнейших осадочных пород представлены конгломератами, песчаниками и сланцами, имеющими некоторые особенности, указывающие, что условия в атмосфере и гидросфере во время их формирования сильно отличались от современных. Клод (Cloud, 1965) и другие авторы указывали на целый ряд показательных в этом отношении особенностей таких пород. В древнейших породах значительно меньшее участие принимают известняки, которые впервые становятся существенным членом осадочных формаций лишь в более молодых докембрийских отложениях, имеющих возраст менее $1,2 \times 10^9$ лет; это свидетельствует скорее всего о высоком парциальном давлении CO_2 в атмосфере и гидросфере, удерживающем $CaCO_3$ в растворе. Красноцветные отложения, окрашенные окислами железа и образующиеся в условиях окислительного выветривания, появляются приблизительно в это же время, что указывает на концентрацию кислорода в атмосфере. Наиболее характерными докембрийскими отложениями, которые, по-видимому, встречаются только в этой системе и никогда не повторяются в более поздние эпохи, является формация железистых кварцитов типа Верхнего озера. Ни один член этой формации не имеет возраста менее $1,7 \cdot 10^9$ лет. Подобные формации железистых кварцитов встречаются на всех континентах. Они образовались, по-видимому, в условиях восстановительной, богатой CO_2 атмосферы, когда значительные массы

железа могли переноситься до места отложения в хорошо растворимом двухвалентном состоянии. Весь комплекс данных геохимии, палеонтологии и стратиграфии указывает, что фотосинтез зелеными растениями, вероятно, начался по крайней мере $2,0 \cdot 10^9$ лет назад, но относительно большие запасы свободного атмосферного кислорода накопились только ко времени порядка $1,2 \cdot 10^9$ лет назад. В конце докембрия органическая эволюция привела к появлению многоклеточных организмов. И, вероятно, в это время атмосфера и гидросфера в геохимическом отношении уже не отличались от современных.

ЛИТЕРАТУРА

- Barghoorn E. S. (1957). Origin of life. Geol. Soc. Amer. Mem. 67, pp. 75—86.
- Birch F. (1952). Elasticity and constitution of the earth's interior. J. Geophys. Res., vol. 57, pp. 227—286.
- Birch F. (1965). Speculations on the earth's thermal history. Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 76, pp. 133—154.
- Boyd F. R. (1964). Geological aspects of high-pressure research. Science, vol. 145, pp. 13—20.
- Bullen K. E. (1963). An introduction to the theory of seismology. (Third edition), 381 pp., Cambridge University Press, England.
- Clark S. P. and Ringwood A. E. (1964). Density distribution and constitution of the mantle. Rev. Geophysics, vol. 2, pp. 33—88.
- Clarke F. W. (1924). The data of geochemistry, Chapter 1.
- Clarke F. W. and Washington H. S. (1924). The composition of the earth's crust. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 127, 117 pp.
- Cloud P. E. (1965). Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora. Science, vol. 148, pp. 27—35.
- Day F. H. (1960). The chemical elements in nature. 372 pp. Harper and Co., London, England.
- Donn W. L., Donn B. D., Valentine W. G. (1965). On the early history of the earth. Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 76, pp. 287—306.
- Elsasser W. M. (1963). Early history of the Earth. Earth Science and Meteoritics, pp. 1—30. John Wiley and Sons, New York.
- Fleischer M. (1965). Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 29, pp. 1263—1283. U. S. Geol. Survey Bull. 1113 (1960) и 980 (1951) и Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 26, pp. 25—543 (1962).
- Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry, Chapter 2.
- Jeffreys H. (1959). The Earth (fourth edition), 420 pp. Cambridge University Press, England.
- Kuiper G. P. (ed.) (1954). The earth as a planet, 751 pp. University of Chicago Press, Chicago.
- MacDonald G. J. F. (1964). Dependence of the surface heat flow on radioactivity of the earth. J. Geophys. Res., vol. 69, pp. 2933—2946.
- Miller S. R. (1957). The formation of organic compounds on the primitive earth. Ann. New York Acad. Sci., vol. 69, pp. 260—275.
- Poldervaart A. (ed.) (1955). Crust of the earth. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper 62, 762 pp.
- Rankama K. and Sahama Th. G. (1950). Geochemistry, Chapters 2, 3, 4, 10.
- Taylor S. R. (1964). Abundance of chemical elements in continental crust: a new table. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 28, pp. 1273—1285.

Глава четвертая

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

В вводной главе геохимия была определена как наука о распространении, распределении и миграции химических элементов на Земле. Основными объектами геохимических исследований, таким образом, являются элементы либо в форме атомов, либо чаще в форме заряженных частиц или ионов. Атомы и ионы несут определенную энергию, которая изменяется в различных физических и химических превращениях. При перераспределении и образовании новых соединений химических элементов в минералах и породах атомы или ионы теряют часть своей энергии и образуют более устойчивые системы. Каждая порода может быть примером действия законов, которые характеризуют устойчивость кристаллических решеток и следуют из общих принципов строения вещества и термодинамики. Научно обоснованные геохимические представления должны учитывать соотношения между атомами, ионами и кристаллическими структурами и факторами, определяющими условия их равновесия. Эти соотношения в узком смысле относятся к области химии, но ввиду их значения для геохимии мы кратко их рассмотрим.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Идеи термодинамики легче всего можно выразить в форме уравнений. Здесь будет дан лишь краткий их обзор; желающие расширить свои знания должны обратиться к учебникам по химической термодинамике и к обсуждению этих вопросов в работах Тернера и Ферхугена (Turner and Verhoogen, 1960) и Рамберга (Ramberg, 1955), посвященных приложению принципов термодинамики к геологическим процессам.

Термодинамическая система характеризуется определенными фундаментальными свойствами, которые можно подразделить на два типа: а) экстенсивные, или емкостные, свойства, такие как масса, объем и энтропия, которые зависят от количества вещества в системе, б) интенсивные свойства, такие как температура, давление и хими-

ческий потенциал, которые не зависят от количества вещества в системе. Полная сумма всех видов энергии системы называется ее внутренней энергией (E). Она зависит только от состояния системы, и ее абсолютное значение определить невозможно. Важнейшим параметром является изменение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое.

Первый закон термодинамики утверждает, что энергия не может ни возникнуть, ни уничтожиться. Если система изменяет свое состояние и E_1 — внутренняя энергия в первом состоянии, а E_2 — внутренняя энергия во втором состоянии, то ΔE — изменение внутренней энергии равно

$$\Delta E = E_2 - E_1.$$

Если при этом изменении количество энергии, поглощенное системой в виде тепла, обозначить q , а количество энергии, отданной системой в виде механической работы, w , то

$$\Delta E = q - w$$

и для бесконечно малого изменения

$$dE = dq - dw^*.$$

Механическая работа (dw) обычно выражается через изменение объема (dV) за счет сил, действующих против гидростатического давления (P), и в этом случае

$$dw = P dV$$

и

$$dE = dq - P dV.$$

Второй закон термодинамики может быть сформулирован в следующей форме: «В любом обратимом процессе изменение энтропии (dS) системы равно количеству тепла (dq), поглощенного системой, деленному на абсолютную температуру (T), т. е. $dS = dq/T$; для любого необратимого процесса $dS > dq/T$. Таким образом, для обратимого процесса последнее уравнение можно записать в иной форме

$$dE = T dS - P dV.$$

Так как многие процессы идут при постоянном давлении и сопровождаются только обменом тепла с внешней средой и производят только механическую работу и поскольку в этом случае количество тепла, поглощенного системой из окружающей среды, равно приращению функции ($E + PV$), было признано удобным ввести функцию H , называемую энтальпией

$$H = E + PV.$$

* В отечественной литературе бесконечно малые количества тепла и работы, зависящие от характера процесса и не являющиеся функциями состояния, принято обозначать через δ , отличая тем самым их от полного дифференциала — изменения функции состояния d . (Прим. переводчика).

Тогда для любого бесконечно малого изменения

$$dH = dE + P dV + V dP.$$

Если превращение происходит при постоянном давлении (т. е. $dP = 0$), то

$$dH = dq,$$

т. е. изменение энтальпии в любом процессе при постоянном давлении равно количеству тепла, полученного системой; поэтому изменение энтальпии нередко рассматривается просто как теплота той или иной реакции.*

Свободная энергия Гельмгольца (A) и свободная энергия Гиббса (G) определяются следующими уравнениями:

$$A = E - TS,$$

$$G = E - TS + PV.$$

Если реакция обратима, то

$$dE = T dS - P dV$$

и

$$dG = 0.$$

Понятие «обратимая реакция» равнозначно понятию «состояние равновесия», и в нашем распоряжении имеется критерий равновесия при постоянном давлении: свободная энергия Гиббса (далее будет обозначаться как свободная энергия) реагирующих веществ должна быть равной свободной энергии продуктов реакции.

Все геохимические процессы можно рассматривать как стремящиеся к равновесию. Приближение к этому состоянию может быть достаточно близким, если состав, температура и давление остаются приблизительно постоянными в течении длительного времени. Однако равновесие, если оно и достигается, редко сохраняется, так как физические условия, в которых система находится, обычно изменяются. Например, если в сланцах, подвергшихся термальному метаморфизму, достигаются равновесия в условиях метаморфизма, то в условиях обычных температур они, по всей вероятности, оказываются неравновесными. Тем не менее исследования равновесий в лабораторных экспериментах, а также более широкое применение методов термодинамики имели определяющее значение для понимания геохимических реакций, например, сопровождающих образование пород и минералов, процессы выветривания и разложения и других типов превращений, происходящих в земных условиях.

Любое превращение, химическое или физическое, можно характеризовать уравнением, описывающим переход из одного состояния в другое. Если реагирующие вещества находятся в равновесии с продуктами реакции, ΔG превращения равно нулю. Большие отрицательные значения ΔG означают, что написанная реакция имеет тенденцию проходить почти полностью, а большие положительные

значения указывают, что реакция должна идти в противоположном направлении. В качестве простого примера рассмотрим растворение твердой фазы в жидкости. Если реакцию представить уравнением $S \rightarrow L$, то при насыщении ΔG равно нулю; большое отрицательное значение ΔG указывает на ненасыщенный характер раствора, т. е. в этом случае твердая фаза должна легко растворяться, а положительное значение ΔG означает пересыщенность раствора.

В термодинамике получены уравнения, выражающие влияние на равновесие температуры и давления. Зависимость равновесия от температуры выражается следующим уравнением:

$$\frac{d(-\Delta G/T)}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2}.$$

Это уравнение означает, что если ΔH положительно, увеличение температуры уменьшает ΔG , т. е. если теплота поглощается в реакции, то повышение температуры сдвигает реакцию в сторону более полного ее завершения. С другой стороны, если ΔH отрицательно, увеличение температуры имеет тенденцию препятствовать течению реакции. Влияние давления можно характеризовать уравнением

$$d(\Delta G)/dP = \Delta V,$$

где ΔV — изменение объема агрегата при полном прохождении реакции в указанном направлении.

Таким образом, если ΔV отрицательно, увеличение давления будет уменьшать ΔG и сдвигать реакцию в сторону большего завершения. Иными словами, высокое давление благоприятствует существованию минералов с небольшим удельным объемом, т. е. с высокой плотностью. Эти два уравнения являются количественным выражением принципа Ле-Шателье, который можно сформулировать так: если система находится в равновесии, то изменение любого фактора, определяющего это равновесие, будет вызывать смещение последнего в направлении, компенсирующем это изменение. Отсюда можно сделать интересное заключение, что в общем повышение температуры вызывает превращения того же типа, что и понижение давления. Объем вещества увеличивается с повышением температуры и с понижением давления. Растворимость твердых фаз в жидкости, как правило, увеличивается с повышением температуры, но обычно уменьшается при возрастании давления.

Для того чтобы химические реакции протекали направленно и необратимо, необходимо, чтобы сумма свободных энергий продуктов реакции была меньше, чем сумма свободных энергий реагирующих веществ, т. е. $\Delta G < 0$. Значение ΔG является мерой движущей силы реакции. Поэтому, чтобы предсказать, может идти данная реакция или нет, необходимо определить изменение свободной энергии этой реакции. На изменение свободной энергии влияют: а) природа реагирующих веществ и продуктов реакции, б) их агрегатное состояние, в) относительное количество веществ и г) давление и температура. Непосредственное экспериментальное определение

изменения свободной энергии химической реакции часто исключительно сложно. Тем не менее, если ограничиться рассмотрением стандартных состояний реагирующих веществ и продуктов реакции и если имеются данные по теплоемкостям, то проблему нередко можно значительно упростить, так как молярные свободные энергии образования многих химических соединений в их стандартных состояниях в настоящее время известны. В этом случае изменение свободной энергии равно сумме свободных энергий продуктов реакции минус сумма свободных энергий реагирующих веществ. Эти значения свободных энергий получают путем умножения значения стандартной молярной свободной энергии образования каждого вещества на число его молей, участвующих в реакции. К сожалению, определений значений свободной энергии силикатов до сих пор мало, но эти сведения постепенно накапливаются.

Основное значение термодинамики в геохимии заключается в том, что она дает общий подход к проблемам устойчивости, равновесия и химических превращений. Даже имея лишь качественные данные, можно предсказать вероятное направление всех типов превращений. Для любой реакции, для которой известны значения свободных энергий для всех возможных фаз в определенных условиях, термодинамические уравнения позволяют рассчитать относительные равновесные количества реагирующих веществ и продуктов реакции. Если найдено, что количество продуктов реакции в равновесии очень мало, то данные условия неблагоприятны для протекания этой реакции. Если же количество продуктов велико, то можно ожидать, что предполагаемая реакция должна идти в данных условиях. Для геохимических процессов, которые невозможно воспроизвести в лаборатории, термодинамика дает нам способ предсказать, несмотря на отсутствие экспериментальных данных, условия, при которых рассматриваемые реакции могут идти. Однако с помощью термодинамики нельзя предсказать скорость, с которой реакция будет протекать, и понять механизм реакции.

Одним из первых практических приложений термодинамики к решению геохимических проблем было исследование устойчивости жадеита (Kracek, Neuvonen and Burley, 1951). Жадеит ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) встречается в метаморфических породах, но его никогда не могли получить в лаборатории. Сравнительно высокая плотность жадеита позволила предположить, что он мог бы быть стабильным только при высоких давлениях. Крачек и его сотрудники исследовали термодинамику следующих реакций, в которых может образовываться жадеит:



В результате измерения теплот растворения (в HF) альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), нефелина (NaAlSiO_4), жадеита и кварца они смогли

определить значения ΔH для каждой из приведенных реакций. Были измерены энтропии этих веществ, так что можно было оценить ΔG по уравнению $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Полученные цифры показали, что при температуре 25° и давлении 1 атм первая реакция имеет тенденцию идти справа налево (т. е. жадеит не должен образовываться), тогда как другие две реакции должны протекать слева направо, с образованием жадеита. Из этих результатов следует, что жадеит более устойчив при обычных температурах и давлениях, чем смесь альбита и нефелина * или нефелина и кварца, и что его устойчивость не требует высокого давления. Трудность получения жадеита в лаборатории, следовательно, возникает из-за кинетических факторов, к которым относятся энергия активации и скорость реакции.

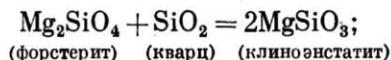
Мияширо (Miyashiro, 1960) обратил внимание на то, что если невозможно получение всех необходимых термодинамических данных, нередко можно получить полезные сведения, используя лишь теплоты реакций, если в реакциях участвуют только твердые фазы, что именно характерно для геологических условий. Если все реагирующие вещества и продукты реакции находятся в твердом состоянии, то изменение теплоемкости мало, и им можно пренебречь. Тогда свободная энергия $\Delta G_{T,P}$ реакции при температуре $T^\circ \text{K}$ и давлении $P \text{ атм}$ выражается следующим уравнением:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + P \Delta V,$$

где H_{298}^0 — теплота реакции при 298,16° K, т. е. 25° C, и 1 атм;

S_{298}^0 — энтропия реакции при 298,16° K и 1 атм.

В случае реакции между одними твердыми фазами ΔS_{298}^0 и ΔV обычно малы по сравнению с ΔH_{298}^0 . Тогда тепловой эффект такой реакции при 25° C и 1 атм (ΔG_{298}^0) приблизительно равен свободной энергии этой реакции при любой температуре и давлении ($\Delta G_{T,P}$). Иными словами, свободная энергия реакций, в которых участвуют только твердые фазы, обычно приблизительно постоянна в широком интервале температур и давлений **. Это можно иллюстрировать реакцией



Теплота реакции $\Delta H_{298}^0 = -2300 \text{ кал/моль}$;

* Тем не менее в нефелиновых сиенитах ассоциация нефелин + альбит очень типична, а жадеит — это минерал глубинных зон метаморфизма. (Прим. ред.).

** Практика подобных расчетов показывает, что такое приближение является слишком грубым и часто приводит к неверным результатам. Достаточно отметить, что при подобном подходе совершенно не поддаются расчету превращения, наблюдаемые в породах, подвергшихся действию высоких температур и давлений (обычный метаморфизм). Очевидно, такой грубый подход оправдан лишь для метасоматических процессов, в которых факторы, связанные с изменением концентрации компонентов, перекрывают по своему значению все остальные. (Прим. переводчика).

энтропия реакции $\Delta S_{298}^0 = -0,35 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$;

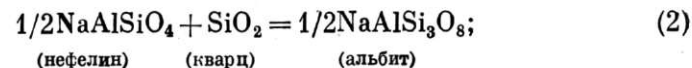
изменение объема $\Delta V = -4,0 \text{ см}^3/\text{моль}$;

свободная энергия реакции $\Delta G_{T,P} = -2300 + 0,35T - 0,097P$.

(значение ΔV следует разделить на 41,3 для перевода в кал/моль).

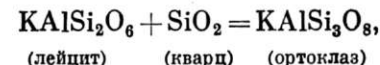
Ясно, что влияние температуры и давления на свободную энергию этой реакции очень мало. Изменение температуры на 500° изменит свободную энергию на 175 кал, а изменение давления на 1000 атм — меньше, чем на 100 кал.

Точно так же для реакции



$$\Delta G_{T,P} = -2500 - 0,05T + 0,016P.$$

Для реакции



$\Delta H_{298}^0 = -4800 \text{ кал/моль}$, $\Delta V = -2,2 \text{ см}^3/\text{моль}$; но ΔS_{298}^0 неизвестно; поэтому $\Delta G_{T,P}$ рассчитать невозможно. Тем не менее из приведенного выше ясно, что $\Delta G_{T,P}$ не может сильно отличаться от ΔH_{298}^0 . Мы можем использовать имеющиеся в настоящее время данные, чтобы сделать ряд выводов, имеющих практическое значение. Если содержание SiO_2 в породе, сложенной клиноэнстатитом, альбитом и ортоклазом, будет постепенно уменьшаться, то, используя приведенные выше данные, можно ожидать, что первой должна пройти реакция разложения клиноэнстатита с образованием форстерита, так как из всех возможных реакций она имеет наименьшее значение свободной энергии. Далее должно начаться разложение альбита с образованием нефелина и, наконец, переход ортоклаза в лейцит. Этот предсказываемый порядок реакций согласуется с петрологическим опытом. В породах, несколько недосыщенных SiO_2 , вместо пироксена $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ становится устойчивым оливин $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. При большей степени недосыщенности появляется нефелин вместо альбита, а при еще более высокой степени недосыщенности вместо ортоклаза образуется лейцит. Это объясняет, почему нефелин находится в ассоциации с оливином, но не с $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (гиперстеном); соотношение свободных энергий свидетельствует о том, что нефелин должен взаимодействовать с гиперстеном с образованием альбита и оливина.

Однако различие свободных энергий реакции (1) и реакции (2) не велико, и при высоких давлениях, таких, как например, на глубинах 100—200 км, можно ожидать обратных соотношений свободных энергий. Поэтому ненасыщенность кремнеземом в этих условиях может привести к переходу альбита в нефелин прежде, чем пироксена в оливин. Эти соображения показывают, что вещество базальтового

состава, которое кристаллизуется в коре в плагиоклаз-оливиновую породу, могло бы кристаллизоваться в верхней мантии с образованием нефелин-пироксеновой породы. Таким образом, термодинамические данные облегчают экстраполяцию результатов лабораторных экспериментов на более экстремальные условия, которые можно ожидать в геологических процессах. В этом смысле термодинамика дает в руки геолога уникальный метод познания природных процессов.

СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Геохимия в значительной степени затрагивает вопросы перехода вещества из одного состояния в другое, например кристаллизация магм, выветривание пород, отложение солей из растворов и, вообще, образование минералов в широком интервале температур, давлений и химических условий минералообразования. Эти процессы связаны с изменением состояния всех или части участвующих в них веществ. Известно три состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное. Это подразделение полезно, но оно до некоторой степени произвольно. В условиях, в которых мы обычно их наблюдаем, эти состояния резко отличаются по свойствам, но при некоторых условиях границы делаются неопределенными и переход твердое \rightleftharpoons жидкое \rightleftharpoons газ может стать не резким, а постепенным.

С точки зрения атомной теории состояние вещества изменяется от полностью неупорядоченного расположения атомов в газах до полного их порядка в кристаллах. Однако представление о полном порядке является абстрактной концепцией; он существует только в идеальных кристаллах при абсолютном нуле. При любой температуре выше абсолютного нуля кинетическая энергия атомов отлична от нуля, и они колеблются вокруг некоторого среднего положения. Если кинетическая энергия атомов становится достаточно большой, то кристалл лишается своей жесткости, т. е. он плавится или разлагается. Обычно плавление происходит при определенной температуре, но теоретически можно показать, что «точка» плавления имеет температурный интервал, возможно, слишком малый, чтобы его можно было найти экспериментально, но тем не менее теоретически имеющий конечную величину. В отдельных случаях этот интервал наблюдался экспериментально. Особый случай такого явления наблюдался для некоторых сложных органических веществ, которые плавятся с образованием жидкости, в которой молекулы еще сохраняют одно- или двумерную ориентацию, исчезающую только при несколько более высоких температурах.

Жидкости первоначально рассматривались более похожими на газы, чем на твердые тела, и, действительно, выше критической точки различие между жидкостью и газом практически исчезает. При температурах и давлениях ниже критических, однако, жидкости напоминают в определенном отношении твердые тела. Они дают дифракционную картину в рентгеновских лучах, и эти дифракционные эффекты показывают, что взаимное расположение атомов и моле-

кул в жидкости в значительной степени упорядочено. Например, структура стекла, представляющего собой просто переохлажденную жидкость, сохранившую свою структуру благодаря прочности межатомных связей, в значительной мере близка к структуре кристаллической формы того же вещества. Существенное различие между ними заключается в том, что в кристаллической форме атомы расположены в узлах бесконечно повторяющейся в трех измерениях решетки, тогда как в стеклах степень ориентации и периодичность значительно ниже.

Все вещества стремятся к равновесию с окружающей средой. Для его достижения атомы «стараятся» расположиться в пространстве так, чтобы свободная энергия системы была минимальной. В твердом состоянии такой постройкой обычно является одна или несколько упорядоченных кристаллических структур. Выражая это на геологическом языке, можно сказать, что образуются те минералы, которые находятся в наибольшей гармонии с физическими условиями и валовым химическим составом системы. Стекла являются метастабильными фазами, и даже хотя они и могут сохраняться в течение почти бесконечно долгого времени, они всегда имеют тенденцию перейти в кристаллическую форму. Поэтому стекла редко встречаются в горных породах, а их нахождение указывает на необычные условия образования и особый состав.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Наиболее очевидным свойством кристаллов, известным с давних времен, является их внешняя форма. Морфологическая кристаллография, т. е. исследование геометрических соотношений граней кристаллов, позволила классифицировать кристаллы в 32 класса, отличающихся по симметрии. В начале XIX в. Гауи понял, что геометрический комплекс граней кристалла, характерный для однородного вещества, должен определяться его внутренним строением, взаимным расположением молекул или атомов. В 1912 г. правильность концепции Гауи была продемонстрирована экспериментально, когда открытие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах позволило показать, что в кристаллическом состоянии наблюдается строго упорядоченное, систематическое взаимное расположение атомов. Эта геометрия расположения атомов в пространстве определяет химические и физические свойства кристаллических соединений и имеет, таким образом, фундаментальное значение.

ПРИНЦИПЫ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

После 1912 г. были определены кристаллические структуры множества веществ. Поскольку минералы представляют собой готовые хорошо образованные кристаллы, во многих ранних работах, естественно, именно они использовались для структурных исследований. В результате относительно быстро были расшифрованы

структуры многих минералов, что крайне благоприятно сказалось на развитии геохимии. Ценная сводка данных по атомной структуре минералов была недавно составлена Брэггом и Кларингбуллом (Bragg and Claringbull, 1965). Гольдшмидт со своими сотрудниками также много сделал в этом направлении. Гольдшмидт сразу оценил значение кристаллической структуры как фактора, контролирующего распределение элементов в земной коре; эта идея явилась одним из важнейших вкладов Гольдшмидта в геохимию.

Основной единицей во всех кристаллических структурах является атом (термин атом в этом обсуждении относится как к нейтральным атомам, так и к заряженным ионам), который может, однако, быть связан с другими атомами в группы, ведущие себя в структурах как единое целое. Можно рассматривать атомы как бы сложенными электрическими зарядами, распределенными в небольшой сфере, эффективный радиус которой порядка 1 \AA (10^{-8} см). Этот радиус можно измерить со значительной точностью; он зависит не только от природы элемента, но и от его степени ионизации и характера связи его с соседними атомами. Например, радиус атома натрия в металлическом состоянии равен $1,86 \text{ \AA}$, а радиус иона натрия в его солях $0,97 \text{ \AA}$.

Обычно выделяют четыре типа межатомной связи: металлическая связь, характерная для металлов; ионная, или полярная, связь, которая обычна в солях, таких как хлорид натрия; гомополярная, или координационная, связь, наблюдаемая, например, в кристаллах алмаза, и остаточная или ван-дер-ваальсова связь, которая связывает атомы, например, в кристаллах инертных газов при низких температурах. Эти четыре типа связи обуславливают характерные свойства веществ и могут служить удобной основой для классификации кристаллических структур. В одном соединении может наблюдаться несколько типов связи. Эванс назвал такие вещества гетеродесмическими, а вещества с одним типом связи — гомодесмическими. В гетеродесмических структурах ряд физических свойств (твердость, механическая прочность и температура плавления) обычно зависит от прочности наиболее слабых связей, которые первыми разрушаются при увеличении механического напряжения или при нагревании.

Следует всегда иметь в виду, что хотя эти четыре типа связи имеют весьма четкие отличительные черты, эта классификация произвольна, так как во многих соединениях связь имеет более или менее промежуточный характер. Связи кремний — кислород в кремнеземе и силикатах по своей природе являются не чисто ионными и не чисто ковалентными, а промежуточными. Структура любой твердой фазы такова, что вся система атомных ядер и электронов стремится создать постройку с минимальной потенциальной энергией. Энергия конфигурации атомов может быть рассчитана на основе принципов квантовой механики, и в соответствующих строгих математических выражениях различия между этими четырьмя типами связи не проявляются.

Почти все обычные минералы можно считать ионными постройками, и мы можем рассматривать их как соединения кислородных

атомов со всеми другими элементами (кроме галогенов), выступающих в роли катионов. Ион кислорода настолько велик по сравнению с большинством катионов, что структуры минералов представляют собой в основном упаковку ионов кислорода с катионами, располагающимися в пустотах между ними. Радиусы обычных ионов приведены в прилож. 1 и показаны на рис. 13. Водород исключен, поскольку

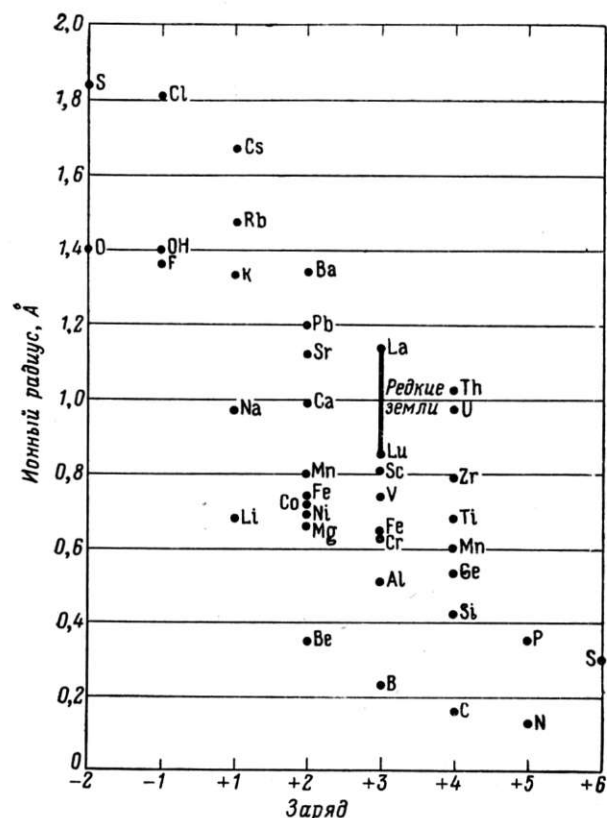


Рис. 13. Соотношение между ионным радиусом и ионным зарядом для некоторых элементов

он обладает уникальными свойствами. Ион водорода, или протон так мал, что ему трудно приписать какие-либо размеры; он ведет себя скорее подобно точечному положительно заряженному центру. Радиус иона OH^- по существу такой же, как и радиус иона O^{2-} ; водород внедряется в кислородный атом, и OH^- -группа фактически остается сферой.

Поскольку радиусы ионов зависят от строения его атома, эти радиусы связаны с положением элемента в периодической таблице. Обычно наблюдаются следующие закономерности.

1. Для элементов одной группы периодической таблицы ионные радиусы увеличиваются при увеличении атомного номера элемента; например, $\text{Be}^{2+} - 0,35$, $\text{Mg}^{2+} - 0,66$, $\text{Ca}^{2+} - 0,99$, $\text{Sr}^{2+} - 1,12$, $\text{Ba}^{2+} - 1,34$. Это и следует ожидать, так как у элементов одной группы периодической таблицы количество электронных орбит вокруг ядра, а потому и эффективный радиус, увеличивается вниз по группе.

2. Радиусы положительных ионов с одинаковым строением электронных оболочек уменьшаются с увеличением заряда. В качестве примера можно взять элементы второго горизонтального ряда (третьего периода) периодической таблицы, которые все имеют по два электрона на внутренней орбите и по восьми на внешней:

Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}
0,97	0,66	0,51	0,42	0,35	0,30

Таким образом, вдоль горизонтального ряда периодической таблицы радиусы ионов уменьшаются. По мере потери части электронов ядра все сильнее притягивают оставшиеся электроны, что и приводит к уменьшению эффективного радиуса иона.

3. Для элементов, которые могут существовать в нескольких валентных состояниях, например образуют ионы с различным зарядом, ион с более высоким зарядом имеет меньший радиус; например, $\text{Mn}^{2+} - 0,80$, $\text{Mn}^{3+} - 0,66$, $\text{Mn}^{4+} - 0,60$. Те же соображения, что были приведены в предыдущем правиле, применимы и здесь: потеря электрона приводит к тому, что оставшиеся электроны значительно сильнее начинают притягиваться к ядру, происходит эффективное сжатие внешних электронных орбит и уменьшение ионного радиуса.

Характер изменения радиусов редкоземельных элементов кажется противоречием первому правилу. Радиусы трехвалентных ионов этих элементов уменьшаются с увеличением атомного номера от 1,14 для La^{3+} до 0,85 для Lu^{3+} . Эта замечательная особенность, известная под названием лантаноидного сжатия, является следствием того, что в группе редкоземельных элементов идет достройка внутренней электронной оболочки без появления новых оболочек, в результате чего увеличение заряда ядра приводит к увеличению притяжения наружных электронов и к эффективному уменьшению ионного радиуса. Лантаноидное сжатие влияет также и на геохимические свойства элементов, следующих за лютецием: гафний и тантал имеют ионные радиусы, идентичные радиусам элементов, расположенных выше их в периодической таблице — циркония и ниобия, и поэтому кристаллохимические свойства элементов этих пар почти одинаковы.

В ионной постройке каждый ион, как правило, окружен ионами противоположного знака; число этих окружающих центральный ион атомов зависит от отношения их радиусов. На рис. 14 эти соотношения показаны для плоской модели. Принимая, что ионы ведут себя как жесткие сферы, можно рассчитать это отношение радиусов на основе чисто геометрических соображений (табл. 18). В табл. 19

приведены отношения радиусов и предсказываемая по ним координация относительно кислорода часто встречающихся в минералах катионов, а также их реальные координационные числа, наблюдаемые в структурах минералов. Соответствие наблюдаемых и предсказанных координационных чисел подтверждает допущение, что ионы ведут себя как сферы определенного радиуса. Однако для катионов, имеющих радиус больше радиуса иона кислорода, координационное число менее определено, так как их координационные полиэдры более сложные и менее симметричные.

Многие катионы встречаются в структурах в строго определенных для них координационных положениях; другие (например, алюминий, который имеет отношение радиусов, лежащее вблизи теоретической границы между двумя типами координации) могут иметь два характерных координационных числа. В таких случаях координация до некоторой степени контролируется температурой и давлением, при которых происходит кристаллизация. Высокие температуры и низкие давления благоприятствуют низкой координации, а низкие температуры и высокие давления — более высокой. Высокие координационные числа, очевидно, приводят к большей экономии пространства; алюминий является хорошим примером. В типично высокотемпературных минералах он имеет тенденцию находиться в четверной координации и замещать кремний, тогда как в минералах, образующихся при низких температурах, он преимущественно входит в шестерную координацию. Влияние высокого давления на координацию было блестяще продемонстрировано при синтезе стишовита, полиморфной разновидности SiO_2 , в которой кремний

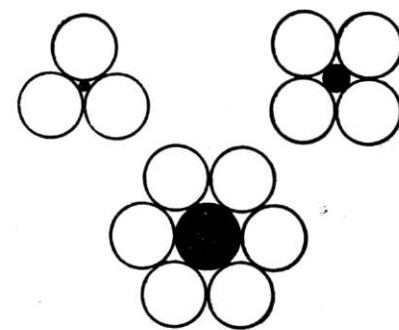


Рис. 14. Соотношение между ионным радиусом и координационным числом на плоскости

Таблица 18
Связь отношения радиусов и координационного числа для ионов, если их считать жесткими сферами

Отношение радиусов ($R_{\text{катион}} : R_{\text{анион}}$)	Расположение анионов вокруг катиона	Координационное число катиона
0,15—0,22	По вершинам равностороннего треугольника	3
0,22—0,41	По вершинам тетраэдра	4
0,41—0,73	По вершинам октаэдра	6
0,73—1	По вершинам куба	8
1	Плотнейшая упаковка	12

Таблица 19

Соотношение между размерами ионов и координационным числом относительно кислорода для обычных катионов

Ион	Радиус (R)	R/R_0^{2+}	Предсказанное координационное число	Наблюдаемое координационное число
Cs ⁺	1,67	1,19	12	12
Rb ⁺	1,47	1,05	12	8—12
Ba ²⁺	1,34	0,96	8	8—12
K ⁺	1,33	0,95	8	8—12
Sr ²⁺	1,12	0,80	8	8
Ca ²⁺	0,98	0,71	6	6,8
Na ⁺	0,97	0,69	6	6,8
Mn ²⁺	0,80	0,57	6	6
Fe ²⁺	0,74	0,53	6	6
V ³⁺	0,74	0,53	6	6
Li ⁺	0,68	0,49	6	6
Ti ⁴⁺	0,68	0,49	6	6
Mg ²⁺	0,66	0,47	6	6
Fe ³⁺	0,64	0,46	6	6
Cr ³⁺	0,63	0,45	6	6
Al ³⁺	0,51	0,36	4	4,6
Si ⁴⁺	0,42	0,30	4	4
P ⁵⁺	0,35	0,25	4	4
Be ²⁺	0,35	0,25	4	4
S ⁶⁺	0,30	0,21	4	4
B ³⁺	0,23	0,16	3	3,4

находится в шестерной координации, вместо четверной, столь универсальной для него в силикатах.

Структура ионных соединений определяется прежде всего требованием геометрической и электрической стабильности. Относительные размеры ионов и способ их упаковки должны быть таковы, чтобы ионы были более или менее прочно связаны в структуре, точно так же, как в доме, построенном из кирпичей, каждый кирпич должен поддерживать своих «соседей». Этим требованиям может отвечать более чем одна структура, но наиболее устойчивой будет та, в которой потенциальная энергия ионов минимальна. Требование электронейтральности означает, что сумма отрицательных и положительных зарядов ионов должна быть равна нулю. Это не реализуется простой группировкой катионов и анионов в пары; необходимо полагать, что положительный заряд катиона равномерно поделен между окружающими его анионами, число которых определяется относительными размерами ионов, а не их валентностями. Полинг сформулировал это в виде следующего правила: «В устойчивой структуре общее усилие валентных связей, действующих между анионом и всеми окружающими его катионами, равно заряду аниона». Это правило выражает тенденцию любой структуры принять такую схему расположения атомов в пространстве, чтобы она имела минимум потенциальной энергии вследствие стремления ионов насколько возможно нейтрализовать свой заряд за счет непосредственных соседей.

Это правило может показаться более или менее самоочевидным, но оно имеет огромное значение, будучи строгим условием, накладываемым на геотермию структур, особенно таких сложных веществ, как силикаты. Его можно назвать кардинальным принципом химии минералов. Это правило часто позволяет объяснить невозможность существования определенных типов соединений, хотя их формулы весьма легко согласуются с требованиями валентности. Например, полевые шпаты имеют в своей структуре связанные друг с другом кремнекислородные и алюмокислородные группы с Si и Al в четверной координации. Кислород, связанный с Si и Al, имеет нескомпенсированный заряд, равный только одной четверти. Его не могут сбалансировать ни Mg, ни Fe в шестерной координации, так как на каждую связь тогда будет приходиться по меньшей мере одна треть заряда. Но этот заряд ($1/4$) можно компенсировать крупными одновалентными или двухвалентными катионами, координационные числа которых равны восьми или больше, поскольку в этом случае можно получить требуемый заряд на один атом кислорода. Поэтому мы и находим в группе полевых шпатов соединения Ca, Na и K, но не Mg или Fe.

Рассмотренные принципы являются основой кристаллохимии минералов. Они выражают условия, выполнение которых необходимо для того, чтобы потенциальная энергия была минимальной и соединение тем самым стабильным. В природе встречаются только достаточно устойчивые соединения; менее устойчивые либо не образуются, либо быстро разлагаются. Можно получить искусственные соединения, в которых эти принципы не выполняются строго, но в природе такие вещества не обнаруживаются.

СТРУКТУРА СИЛИКАТОВ

Во всех структурах исследованных силикатов (за исключением силикатов, образующихся при очень высоких давлениях) кремний находится в окружении четырех атомов кислорода. Такая группа, по-видимому, является универсальной для этого класса соединений. Связь между кремнием и кислородом настолько сильна, что эти четыре атома кислорода всегда находятся в вершинах тетраэдра почти неизменных размеров и правильной формы, независимо от характера остальной части структуры. Различия типов силикатов обусловлены различием способов соединения кремнекислородных тетраэдров друг с другом; они могут существовать в виде отдельных групп или быть связанными через общие вершины (т. е. через атомы кислорода). Классификация силикатов основана на типах этих связей. Выделяются следующие типы связей.

1. Независимые тетраэдрические группы. В этом типе кремнекислородные тетраэдры присутствуют в виде отдельных, не связанных друг с другом групп. Формула кремнекислородного аниона — SiO_4 ; типичный минерал — форстерит (Mg_2SiO_4). Эта группа

силикатов известна под названием *незосиликаты* (островные силикаты с изолированной группой SiO_4^*).

2. Тетраэдры, связанные в конечные группы. В этом типе каждая пара кремнекислородных тетраэдров связана через один общий атом кислорода. Если, таким образом, связано два тетраэдра, то формула кремнекислородного аниона будет Si_2O_7 ; типичный пример — окерманит ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$); такие соединения называются *соросиликатами* (островные с диортогруппой Si_2O_7). Если аналогичным образом связано несколько тетраэдров, образуются замкнутые кольцеобразные структуры, имеющие состав Si_nO_{3n} . Известны кольца, содержащие до шести атомов кремния. Типичным примером является бенитоит ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$), с трехчленными кольцами тетраэдров, и берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), с шестичленными. Эта группа силикатов известна под названием *цикросиликаты* (кольцевые силикаты).

3. Цепочечные структуры. Связанные тетраэдры образуют бесконечно протяженные цепи. Имеются две основные модификации этих структур с несколько различными формулами анионов: а) одиночные цепи, в которых отношение $\text{Si} : \text{O}$ равно $1 : 3$, что типично для пироксенов, и б) вдвоенные цепи (ленты), в которых противоположно ориентированные тетраэдры двух параллельных одиночных цепей связаны через общие вершины; отношение $\text{Si} : \text{O}$ равно $4 : 11$, что характерно для амфиболов. Эти цепи и ленты бесконечны в одном направлении, вытянуты вдоль оси с кристаллов и связаны друг с другом ионами металлов. Эта группа силикатов называется *иносиликатами* (цепочечные и ленточные силикаты).

4. Слоистые структуры. Три кислородные вершины каждого тетраэдра являются общими для соседних тетраэдров, которые образуют плоские сетки. Они представляют собой вдвоенные ленты, характерные для иносиликатов, сцепленные между собой и распространяющиеся бесконечно в двух направлениях. Этот тип связи тетраэдров дает отношение $\text{Si} : \text{O}$, равное $2 : 5$; он является основной структурной единицей во всех структурах слюд и глин. Эти слои имеют в своей основе гексагональные кольца, определяющие основные характерные особенности минералов этого типа: их резко выраженный псевдогексагональный габитус и совершенную спайность в направлении, параллельном плоскости слоя. Эта группа силикатов известна под названием *филосиликаты* (слоистые силикаты).

5. Трехмерные каркасы. Каждый тетраэдр SiO_4 всеми своими четырьмя вершинами связан с другими тетраэдрами, что приводит к формированию трехмерного каркаса с отношением $\text{Si} : \text{O}$, равным $1 : 2$. Такую структуру имеют различные формы кремнезема: кварц, тридимит, кристобалит. Четыре заряда иона кремния полностью балансируются двумя двухвалентными атомами кислорода. В силикатах этого типа кремний частично замещается алюминием, поэтому анион имеет состав $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$. Замещение Si^{4+} на Al^{3+} требует вхо-

ждения в структуры дополнительных положительно заряженных ионов для восстановления электронейтральности. Примерами минералов, относящихся к этой группе силикатов, являются полевые шпаты и цеолиты. Силикаты, относящиеся к этой группе, получили название *тектоосиликаты* (каркасные силикаты).

Все силикатные минералы могут быть отнесены к тому или иному типу из сведенных в табл. 20 (небольшое число минералов имеет в своей структуре более чем один тип связи кремнекислородных тетраэдров)*.

Структурная классификация силикатов Таблица 20

Классификационная группа	Тип структуры	Отношение кремний: кислород	Примеры
Незосиликаты	Изолированные тетраэдры	1 : 4	Форстерит Mg_2SiO_4
Соросиликаты	Два соединенных через общую вершину тетраэдра	2 : 7	Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
Цикросиликаты	Замкнутые кольца тетраэдров, две вершины каждого из которых являются общими для соседних тетраэдров	1 : 3	Бенитоит $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Иносиликаты	Бесконечные одиночные цепи тетраэдров, две вершины каждого из которых являются общими для соседних тетраэдров	1 : 3	Пироксены, например энстатит, MgSiO_3
	Бесконечные вдвоенные цепи (ленты) тетраэдров; общими для соседних тетраэдров являются две и три вершины (для разных типов тетраэдров в ленте)	4 : 11	Амфиболы, например антофиллит, $\text{Mg}_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$
Филосиликаты	Бесконечные слои тетраэдров три вершины каждого из которых являются общими для соседних тетраэдров	2 : 5	Тальк, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Флогопит, $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Тектоосиликаты	Бесконечный трехмерный каркас, состоящий из тетраэдров со всеми четырьмя вершинами, общими для соседних тетраэдров	1 : 2	Кварц, SiO_2 ; нефелин, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

* Фундаментальное значение для понимания структур силикатов имеет идея Н. В. Белова о первостепенной роли катионов в определении типа структур силикатов. Эта идея позволила Н. В. Белову принципиально противопоставить (по типу связи кремнекислородных тетраэдров в цепи, ленты, слои и каркасы) структуры, основанные на относительно небольших октаэдрах Mg, Fe и близких к ним по размеру катионов (структуры «первой главы кристаллохимии силикатов»), и структуры, построенные на основе относительно крупных (искаженных) октаэдров (и восьмивершинников) Ca (Na) и их геометрических эквивалентов (структуры «второй главы кристаллохимии силикатов»). Анализ структур силикатов с этих позиций позволил понять основные принципы, лежащие в основе кристаллохимии силикатов (см. книгу Н. В. Белова «Кристаллохимия силикатов с крупными катионами», 2-е чтение им. В. И. Вернадского. Изд-во АН СССР, М., 1961. (Прим. переводчика).

* Здесь и ниже в скобках приведены более употребительные в советской литературе названия. (Прим. переводчика).

Эти силикатные группы совместно с другими компонентами силикатных структур — добавочными атомами кислорода, гидроксильными группами, молекулами воды и катионами — образуют механически устойчивые и электрически нейтральные структуры. Алюминий, наиболее распространенный (после кремния) в земной коре катион, играет уникальную роль. Как указывалось выше, алюминий стабилен как в четверной, так и в шестерной координации. Он может замещать кремний в группах SiO_4 , а также обычные катионы в шестерной координации: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Заряд, приходящийся на единицу силикатного аниона и определяющий число и заряд других ионов, которые могут входить в структуры, можно легко рассчитать, если учитывать, что каждый ион кремния имеет положительный заряд, равный четырем, а каждый ион кислорода — отрицательный заряд, равный двум. Так, заряд изолированного тетраэдра SiO_4 составляет $4 + 4(-2) = -4$; $\text{Si}_2\text{O}_7 = -6$; $\text{SiO}_3 = -2$; $\text{Si}_4\text{O}_{11} = -6$; $\text{Si}_2\text{O}_5 = -2$ и $\text{SiO}_2 = 0$.

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Выше указывалось, что структура кристалла определяется тенденцией составляющих ее атомов занять положения, соответствующие минимуму их общей потенциальной энергии. Эту тенденцию можно выразить посредством введения энергии решетки. Энергия решетки ионного кристалла, обозначаемая обычно U , представляет собой энергию, которая поглощается одним молем кристалла при его испарении и разложении до бесконечно удаленных друг от друга ионов. Энергия решетки зависит от баланса следующих факторов: а) электростатических сил, действующих между ионами противоположного заряда и приводящих к их взаимному притяжению, сила которого падает пропорционально квадрату расстояния; б) межмолекулярных сил отталкивания, которые очень быстро уменьшаются с расстоянием. Взаимодействие притяжения и отталкивания приводит к тому, что существует равновесное положение с минимальной потенциальной энергией и, если суммировать эту энергию по всем ионам, получим величину, численно равную энергии кристаллической решетки. Чем больше энергия решетки, тем больше необходимо затратить энергии для разложения кристалла на составляющие его ионы.

Для бинарных соединений энергии решетки можно непосредственно рассчитать, исходя из свойств ионов, по следующему уравнению, полученному впервые Борном и Ланде

$$U = \frac{N A z_c z_a}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

где U — энергия решетки;

N — число Авогадро;

A — константа Маделунга, характерная для каждого типа кристаллической структуры;

z_c , z_a — заряды соответственно катиона и аниона;

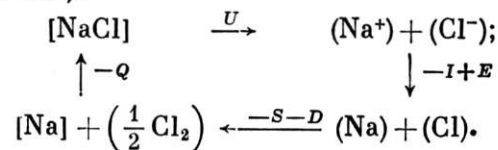
r — кратчайшее расстояние между анионом и катионом;

n — фактор, учитывающий межъядерное отталкивание (n обычно имеет значение, близкое к 10).

Из приведенного уравнения ясно, что U стремится к нулю, если r стремится к бесконечности.

Хотя уравнение Борна — Ланде * было выведено только для бинарных соединений, опираясь на него можно получить качественные результаты, позволяющие высказать некоторые соображения об энергии решетки более сложных соединений. Для определенного структурного типа энергии решеток увеличиваются с ростом заряда ионов, с уменьшением их размеров и увеличением плотности упаковки. В качестве примера влияния первого фактора можно привести два вещества с одинаковой кристаллической структурой: NaCl ($U = 183 \text{ ккал}$) и MgO ($U = 939 \text{ ккал}$).

Энергия U в уравнении Борна — Ланде равна величине работы, которую необходимо затратить на испарение и разложение одного моля кристаллического вещества до достаточно удаленных друг от друга отдельных ионов. Ее нельзя приравнять к какой-либо непосредственно измеримой величине, она не соответствует ни теплоте сублимации, которая является энергией, необходимой для испарения вещества и образования из него молекулярного газа, ни теплоте растворения, которая включает гидратацию ионов, ни теплоте образования, которая является теплотой, выделяющейся при образовании вещества из составляющих его атомов. Борн и Габер предложили для расчета энергии решетки использовать термодинамический цикл (измеримые термические данные). Этот цикл можно представить в следующем виде на примере NaCl (квадратные скобки обозначают кристаллические вещества, круглые скобки — вещества в газообразном состоянии):



* В 1933 г. А. Ф. Капустинский преобразовал уравнение Борна — Ланде применительно к бинарным соединениям в более простую для вычисления форму

$$U = 256,1 \frac{w_k w_a \sum n}{r_k + r_a},$$

где w_k , w_a — валентности катиона и аниона;

r_k , r_a — радиусы катиона и аниона;

$\sum n$ — число атомов в химической молекуле.

В 1943 г. А. Ф. Капустинский уточнил эту формулу, и она приняла вид

$$U = 287,2 \frac{w_k w_a \sum n}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right).$$

(Прим. ред.).

Эта диаграмма соответствует следующему циклу.

1. Один моль кристаллического вещества при испарении и разложении образует ионы в газообразном состоянии.

2. Ионы превращаются в нейтральные атомы.

3. Нейтральные атомы, находящиеся в форме одноатомных газов, переходят в стандартные состояния элементов при температуре 25° и давлении 1 атм.

4. Затем элементы получают возможность прореагировать друг с другом с образованием исходного кристаллического вещества.

Символы, указанные на диаграмме, соответствуют следующим термохимическим уравнениям:

$$[\text{NaCl}] = (\text{Na}^+) + (\text{Cl}^-) \quad \Delta H = U, \text{ энергия решетки}$$

$$(\text{Na}^+) + e = (\text{Na}) \quad \Delta H = I, \text{ энергия ионизации}$$

$$(\text{Cl}^-) = (\text{Cl}) + e \quad \Delta H = E, \text{ сродство к электрону}$$

$$(\text{Na}) = [\text{Na}] \quad \Delta H = S, \text{ теплота сублимации}$$

$$(\text{Cl}) = \left(\frac{1}{2} \text{Cl}_2\right) \quad \Delta H = D, \text{ теплота диссоциации}$$

$$[\text{Na}] + \left(\frac{1}{2} \text{Cl}_2\right) = [\text{NaCl}] \quad \Delta H = Q, \text{ теплота образования}$$

Поскольку конечное состояние системы идентично начальному, общее изменение энтальпии равно нулю, поэтому

$$U = Q + S + I + D - E.$$

Все величины, входящие в это уравнение, и весь цикл в целом необходимо относить к нормальной температуре (25°) и рассматривать цикл изотермически.

Таким образом, цикл Борна — Габера позволяет нам определить энергии решеток сложных соединений, опираясь на другие термодинамические величины. К сожалению, для обычных силикатных минералов эти термодинамические величины известны плохо. Общая проблема анализа геохимических процессов с использованием энергии кристаллической решетки была объектом специальных исследований А. Е. Ферсмана и других русских геохимиков. Стремясь дать простой метод расчета энергии решетки, А. Е. Ферсман (1935) предложил концепцию ЭКов: ЭК является эмпирической константой, характерной для каждого элемента и представляющей собой вклад этого элемента в энергию решетки его соединений. Так,

$$U_{\text{NaCl}} = K (\text{ЭК}_{\text{Na}} + \text{ЭК}_{\text{Cl}}) \quad (K - \text{независимая константа}).$$

Пользуясь известными величинами энергий решеток, А. Е. Ферсман смог вычислить значения ЭКов для большинства элементов. Однако использование этих значений для расчетов энергии решетки силикатных минералов и для интерпретации геохимических процессов приводило пока к сомнительным результатам. Различия,

например, рассчитанных, таким образом, величин энергии решеток соответствующих амфиболов и пироксенов невелики, меньше экспериментальной ошибки. Одно из серьезных возражений концепции Ферсмана заключается в том, что она учитывает только энергию, связанную с числом ионов различных элементов, входящих в данную кристаллическую постройку, но не принимает во внимание энергию, характеризующую образование кристаллической решетки данного типа. Например, приведенное выше уравнение дает одну и ту же величину энергии решетки для всех полиморфных разновидностей данного вещества.

ИЗОМОРФИЗМ

Под термином изоморфизм понимается существование веществ с аналогичными формулами и близкими кристаллическими структурами. Этот термин был введен в 1819 г. Митчерлихом, который получил кристаллы KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ и нашел, что они имеют одинаковую форму с очень близкими значениями углов между соответствующими гранями. Согласно первоначальному определению Митчерлиха изоморфными назывались вещества, имеющие аналогичные формулы и близкие кристаллографические свойства. Рентгеновские исследования показали, что близкие кристаллографические особенности являются следствием близости внутренней структуры; следовательно, новое определение изоморфизма повторяет по существу определение Митчерлиха. Иногда при описании этого явления используются термины «изо-структурность» или «изотипность».

Изоморфизм широко распространен среди минералов и служит одним из основных факторов их классификации. Описаны многие изоморфные группы, например шпинели, граната, амфиболов. Причина явления изоморфизма заключается в том, что анионы и катионы, имеющие одинаковые относительные размеры (т. е. обладающие одинаковой координацией) и находящиеся в одинаковом количестве, имеют тенденцию образовывать кристаллы одного структурного

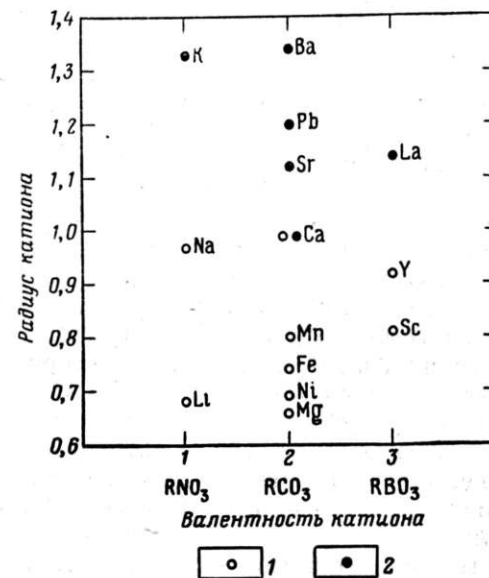


Рис. 15. Влияние радиуса катиона на тип кристаллической структуры (Fleischer, J. Chem. Educ., v. 31, p. 450, 1954)

1 — треугольная; 2 — ромбическая

типа. Хорошим примером этому положению служат карбонатные минералы (рис. 15). Безводные карбонаты двухвалентных элементов образуют две изоморфные группы: ромбическую и тригональную. Обращает на себя внимание тот факт, что характер структуры определяется размером двухвалентного катиона: минералы с катионами, имеющими радиус больше, чем радиус иона кальция, кристаллизуются в ромбической сингонии, тогда как минералы с катионами, радиус которых меньше, чем у кальция, кристаллизуются в тригональной сингонии. Карбонат кальция кристаллизуется в обеих формах; такое явление известно под названием полиморфизма.

Изоморфными с карбонатами оказываются другие вещества с аналогичными формулами. Так, нитрат натрия (NaNO_3) изоморфен с кальцитом, тогда как нитрат калия (KNO_3) изоморфен с арагоном, что связано с близкими размерами нитратной и карбонатной групп и большим размером иона калия по сравнению с ионом натрия. Подобные соотношения характерны и для боратов трехвалентных элементов.

До появления рентгеноструктурного анализа представлялось до некоторой степени загадочным, что такие различные в химическом отношении вещества, как кальцит и нитрат натрия, могут иметь полностью аналогичные формы кристаллов. Другие изоморфные пары на первый взгляд даже не имеют аналогичных формул. Так, редкий минерал берлинит (AlPO_4) изоморфен с кварцем; природа аналогии видна, если формулу кварца написать в виде SiSiO_4 . Как Al, так и P близки по размерам ионов к Si и могут существовать в кристаллической структуре в окружении четырех атомов кислорода. Это является причиной того, что AlPO_4 может иметь кристаллическую структуру, такую же, как и кварц. Танталит (FeTa_2O_6) изоморфен с брукитом, $\text{TiO}_2(\text{TiTi}_2\text{O}_6)$; ионы металлов близки по размерам и для всех них характерна шестерная координация относительно иона кислорода.

В изоморфизме близость соотношений размеров различных ионов является более важным фактором, чем какое-либо химическое подобие. Это позволяет понять многие, на первый взгляд необычные, примеры изоморфизма и его отсутствие между многими химически близкими соединениями. Так, соответствующие соединения кальция и магния редко изоморфны, хотя химические свойства этих элементов во многом сходны. Однако если мы обратимся к размерам ионов Ca^{2+} (радиус 0,99 Å) и Mg^{2+} (радиус 0,66 Å), то станет понятным, что изоморфное замещение между этими катионами невозможно без существенной перестройки структуры.

ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ

После появления надежных методов химического анализа минералов было найдено, что многие соединения имеют весьма переменный состав. Замещение одного элемента другим скорее является правилом, чем исключением. Когда это явление было впервые обна-

ружено, его связали с представлениями о твердых растворах или смешанных кристаллах, согласно которым в простом гомогенном кристалле присутствуют молекулы двух или более веществ. Например, обычный оливин может быть описан как твердый раствор $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$ и $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa})$, а точный состав любого образца оливина может быть представлен в виде пропорции этих конечных членов, например $\text{Fo}_{85}\text{Fa}_{15}$, т. е. $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_2\text{SiO}_4$. Эти представления и терминология используются вплоть до настоящего времени, однако исследования структур кристаллов рентгеновскими методами привели к появлению новой интерпретации. В ионных структурах нет молекул, а сами структуры представляются бесконечными в трех направлениях постройками. Любой ион в структуре может быть замещен другим ионом близкого размера, и это может не вызвать никакого значительного нарушения структуры; точно так же камень, испытывая недостаток красных кирпичей, может заменить их желтыми кирпичами того же размера, поместив их в различных местах стены. Поскольку минералы обычно кристаллизуются из растворов, содержащих помимо основных для данного минерала ионов множество других компонентов, то они нередко захватывают в свою структуру некоторые посторонние ионы.

Твердым раствором (или смешанным кристаллом) можно называть гомогенную кристаллическую твердую фазу переменного состава. Давно было установлено, что многие изоморфные вещества имеют свойство образовывать твердые растворы. Однако существовала тенденция проводить аналогию между терминами «изоморфизм» и «твердые растворы», несмотря на заметные несообразности. Например, многие изоморфные вещества смешиваются в очень незначительной пропорции или даже совершенно не образуют смешанных кристаллов; к таким веществам принадлежат кальцит и смитсонит. С другой стороны, может наблюдаться образование широкой серии твердых растворов между компонентами, не являющихся изоморфными; примером может служить сфалерит, содержащий значительные количества железа, хотя FeS и ZnS имеют совершенно разные кристаллические структуры. Поэтому следует подчеркнуть, что изоморфизм не является ни необходимым, ни достаточным условием образования твердых растворов. Изоморфизм и твердые растворы являются терминами, отражающими различные явления, и их нельзя путать.

При атомных замещениях руководящим фактором является размер атомов или ионов; несущественно, имеют или нет взаимозамещающие ионы одинаковый заряд или валентность при условии, конечно, что электронейтральность сохраняется в результате сопряженного замещения в другой части структуры. Так, при переходе от альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) к анортиту ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) Na^+ замещается Ca^{2+} и электронейтральность достигается за счет параллельного замещения Si^{4+} на Al^{3+} ; в диопсиде ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) пара $\text{Mg}^{2+} - \text{Si}^{4+}$ может замещаться частично парой $\text{Al}^{3+} - \text{Al}^{3+}$. Такой сопряженный изоморфизм особенно часто наблюдается в силикатных минералах; он крайне

затруднял интерпретацию химического состава силикатов, пока это явление не было открыто и понято.

Как правило, при разнице зарядов ионов большей, чем единица, практически не наблюдается атомных замещений, или они очень малы, несмотря на близость ионных размеров (например, Zr^{4+} не замещает Mn^{2+} , а Y^{3+} не замещает Na^{+}). Отчасти это может быть следствием трудности сбалансировать необходимую разницу зарядов за счет других замещений в структуре.

Степень, в какой атомы различных элементов могут замещать друг друга, определяется типом структуры, близким соответствием ионных радиусов и температурой образования вещества. Очевидно, что тип структуры оказывает значительное влияние на степень атомных замещений. Для некоторых структур, например шпинели и апатита, весьма характерны обширные атомные замещения, тогда как для других, таких как кварц, они крайне мало типичны. Отчасти это явление связано с отсутствием посторонних ионов подходящих размеров и зарядов. Несомненно также, что фундаментальное значение для атомных замещений имеет размер иона, поскольку замещающий ион должен занять в кристалле положение, не вызывая заметных нарушений в структуре. При исследовании многих смешанных кристаллов было найдено, что если радиусы замещающего и замещаемого ионов не отличаются более чем на 15%, то они могут в широком диапазоне составов замещать друг друга при комнатной температуре. При повышенных температурах возможности для замещений несколько расширяются; в этом отношении твердые растворы аналогичны растворам солей в воде, растворимость которых возрастает с повышением температуры.

Это свойство повышения возможностей атомных замещений с повышением температуры позволяет использовать данные по содержанию изоморфных элементов в минералах для определения температуры их образования (геологическая термометрия). Если для определенного минерала определена степень атомного замещения при различных температурах, состав найденного в природе минерала может служить индикатором температуры его образования. Так, количество железа в твердом растворе в сфалерите как функция температуры было исследовано в лаборатории. Сфалерит является обычным рудным минералом. При условии, что рудообразующий раствор содержал достаточное для насыщения сфалерита количество сульфида железа, содержание железа в этом минерале может служить индикатором температурных условий в процессе рудоотложения*.

* Описание принципов термометрии дано автором не строго. Содержание примеси может служить индикатором температуры в процессе минералообразования только в том случае, если оно известно для двух равновесно сосуществующих минералов, поскольку однозначной функцией температуры является не содержание примеси в данном минерале (так как оно зависит и от концентрации этой примеси в минералообразующем растворе), а отношение содержаний примеси в любых двух равновесных фазах, т. е. коэффициент распределения

Возможность атомных замещений приводит к тому, что большинство минералов содержит не только элементы, характерные для данного соединения, но и многие другие, которые могут входить в его кристаллическую структуру. Например, теоретически доломит представляет собой просто карбонат магния и кальция, но найдены доломиты, анализы которых свидетельствуют о значительном содержании в них железа и марганца. Традиционно такие минералы описываются как твердые растворы карбонатов всех этих элементов, но более правильно, в соответствии с современным уровнем знания, рассматривать их как продукты замещения магния железом и марганцем. Но мы продолжаем использовать традиционные термины «твердый раствор», «смешанные кристаллы» и «серия твердых растворов», поскольку терминология, связанная с явлением замещения атомов, недостаточно еще разработана. Для описания способности элементов занимать однотипные положения в кристаллах был предложен термин диадохия; так, можно считать, что Mg, Fe, Mn диадохичны в структуре доломита. Концепция диадохии строго применима только к данной конкретной структуре: два элемента могут быть диадохичными в одном минерале и не диадохичными в другом.

Исследования кристаллических структур привели также к выделению двух других типов твердых растворов, образующихся не за счет атомных замещений. Один тип известен как твердые растворы внедрения — атомы или ионы не замещают атомы или ионы в структуре, а занимают свободные пустоты, входя в междоузлия. Этот тип твердых растворов весьма обычен для металлов, которые образуют твердые растворы внедрения с водородом, углеродом, бором и азотом — небольшими по размерам атомами. Если вещество имеет неплотную, с большими пустотами структуру, то в нее могут внедряться даже атомы или ионы значительных размеров. Например, был найден кристобалит, высокотемпературная форма SiO_2 , со значительным содержанием натрия и алюминия; Al^{3+} замещает Si^{4+} , а Na^{+} , необходимый для сохранения электронейтральности*, занимает большие пустоты в структуре кристобалита. Другой тип твердых растворов связан с дефектными структурами, в которых некоторые атомы отсутствуют, и их место в решетке остается вакантным. Этот тип твердых растворов был назван твердыми растворами вычитания. Хорошим примером такого типа раствора служит пирротин, в котором анализы всегда показывают большее содержание серы, чем то, которое соответствует формуле FeS . Длительное время пирротин описывался как твердый раствор серы в FeS . В действительности же, избыток серы, показываемый анализами, обусловлен отсутствием некоторого числа атомов железа в структуре; таким

примеси между этими фазами. В примере с железистым сфалеритом содержание железа в этом минерале может указывать температуру кристаллизации не «при условии, что рудообразующий раствор содержал достаточное для насыщения сфалерита количество сульфида железа», а при условии равновесного паразитизма сфалерита с сульфидом железа — пирротин или пиритом (наиболее популярный геотермометр — пара сфалерит — пирротин). (Прим. переводчика).

образом, здесь наблюдается недостаток Fe, а не избыток S. Как и при строительстве стены можно пропустить кирпич без существенного уменьшения устойчивости всей постройки, так и в FeS может отсутствовать некоторое количество атомов Fe, и это не приведет к разрушению структуры. Среди минералов найдены структуры с большим или меньшим числом дефектов такого рода, что объясняет непонятные с других позиций отклонения химических составов от составов, которые должны вытекать из закона постоянных отношений.

ПОЛИМОРФИЗМ

Элемент или соединение полиморфно, если оно может существовать более чем в одной кристаллической форме. Каждая такая форма характеризуется различными физическими свойствами и обладает отличной кристаллической структурой, т. е. в различных полиморфных модификациях одного и того же вещества атомы или ионы находятся в различных пространственных взаимоотношениях. Полиморфизм отражает тот факт, что кристаллическая структура определяется не только химическим составом; нередко одни и те же атомы или ионы в одинаковой пропорции могут построить кристаллическую структуру более чем одним способом. Различные полиморфные модификации одного вещества образуются при различных давлениях, температурах и химическом составе среды; поэтому присутствие в породе той или иной полиморфной модификации часто указывает на условия, при которых эта порода образовалась. Например, марказит может кристаллизоваться только из кислых растворов при температурах ниже 450° , и нахождение марказита в определенной минеральной ассоциации накладывает, таким образом, некоторые ограничения на возможные условия ее образования.

Выделяют два типа полиморфизма в зависимости от того, является переход из одной формы в другую обратимым и происходящим при определенных давлении и температуре или необратимым и не связанным с определенным давлением и температурой. Первый тип известен как энантиотропия; примером его могут служить взаимно-

отношения между кварцем и тридимитом $\left(\text{кварц} \xrightleftharpoons[1 \text{ атм}]{867^\circ} \text{тридимит} \right)$.

Второй тип называется монотропией; этот тип перехода характерен для взаимоотношений марказит — пирит, в которых марказит может переходить в пирит, но пирит никогда не превращается в марказит. При монотропном переходе одна форма всегда нестабильна, а другая всегда стабильна; нестабильная форма имеет тенденцию переходить в стабильную, но стабильная форма не может превратиться в нестабильную, если только первая не будет предварительно полностью разрушена в процессе плавления, испарения или растворения.

Это различие между энантиотропными и монотропными переходами весьма существенно. Однако выделить монотропные превращения обычно можно только на основании опытных данных, но более

полные исследования, проведенные в широком диапазоне температур и давлений, или определения термодинамических соотношений между различными полиморфными модификациями иногда показывают, что предполагаемые монотропные формы в действительности имеют энантиотропные соотношения в условиях, значительно отличающихся от обычных. Так, исследования соотношений величин свободных энергий между кальцитом и арагонитом показывают, что переход между этими фазами является энантиотропным при температурах около -60° .*

Особый интерес в этом отношении представляет переход графит — алмаз: с одной стороны, обе эти фазы встречаются в геологических образованиях, а с другой стороны, этот переход имеет большое

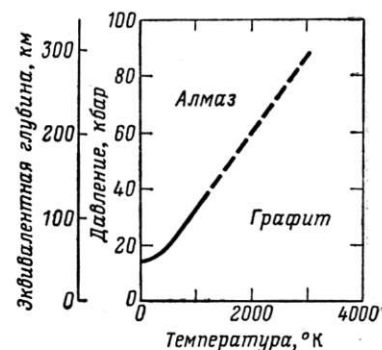


Рис. 16. Кривая равновесия графит — алмаз до температуры 1200°K с экстраполяцией в область более высоких параметров (Nature, v. 176, p. 835, 1955)

значение для искусственного получения алмазов. Длительное время не было известно, являются ли графит и алмаз энантиотропными или монотропными модификациями; в пользу последнего заключения свидетельствовало то, что в лаборатории всегда наблюдался переход алмаз → графит, но никогда наоборот. Однако было установлено, что соотношения между этими фазами энантиотропные, и были определены условия равновесия алмаз \rightleftharpoons графит (рис. 16). Этот рисунок показывает, что практически важная проблема получения синтетического алмаза сводится к возможности достижения давлений, характерных для области устойчивости алмаза при температурах, при которых скорость реакции его образования становится достаточной. Такие условия были достигнуты с помощью специальной аппаратуры, выдерживающей значительные давления при высокой температуре. Эти данные также показывают, что нахождение алмазов в природе в изверженных породах свидетельствует об их образовании на значительных глубинах, температура и давление на которых соответствуют области устойчивости алмаза. В действительности, в физических условиях, в которых алмаз находят в природе, он неустойчив, но не переходит в графит лишь потому, что скорость этого перехода бесконечно мала, несмотря на то, что энергетические соотношения требуют такого перехода.

Скорость перехода одной полиморфной модификации в другую может быть очень малой или очень большой. В некоторых случаях переход не сопровождается разрушением связей между соседними атомами или ионами, а приводит лишь к изменению их взаимного

* И при давлениях выше 9 кбар. (Прим. ред.).

расположения в пространстве, например при превращениях низкотемпературный кварц \rightleftharpoons высокотемпературный кварц, низкотемпературный лейцит \rightleftharpoons высокотемпературный лейцит. Эти переходы почти мгновенны при температурах превращения, и высокотемпературная форма не может сохраниться при более низких температурах (однако первоначальная кристаллизация высокотемпературной формы может быть нередко установлена по формам кристаллов или по характеру двойникования, которое часто является следствием инверсии такого типа). Для переходов типа высокотемпературная форма \rightleftharpoons низкотемпературная форма характерно также, что высокотемпературная форма всегда более симметрична, чем соответствующая низкотемпературная форма. Превращения другого типа требуют разрушения в структуре связей и образования новой системы связей между атомами или ионами. Эти переходы обычно медленные, для них бывает необходимым присутствие какого-нибудь растворителя, который обеспечит достаточную скорость такого превращения. Такие переходы были названы Бюргером реконструктивными превращениями; примерами их могут служить инверсии кварц \rightleftharpoons тридимит \rightleftharpoons кристобалит.

Высокотемпературные формы веществ обычно имеют менее плотно упакованную структуру, чем низкотемпературные. Менее плотный характер структуры при более высокой температуре обусловлен более значительными температурными колебаниями атомов. Стабильность такой структуры может также повышаться за счет захвата посторонних ионов в имеющиеся в такой структуре пустоты. Эти посторонние ионы будут укреплять структуру и препятствовать ее переходу в другую полиморфную модификацию при понижении температуры. Обычно для осуществления перехода в более плотно упакованную форму, устойчивую при низкой температуре, необходимо их полное удаление. Таким образом, загрязненные посторонними примесями высокотемпературные полиморфные модификации могут образовываться и сохраняться в условиях температур, значительно более низких, чем характерные для нормального поля устойчивости чистых соединений. Бюргер отметил, что, вероятно, благодаря действию именно этого фактора в природе в условиях, в которых устойчивой формой SiO_2 является кварц, образуются и сохраняются устойчивыми кристобалит и тридимит. Как указывалось выше, было найдено, что кристобалит содержит значительные количества натрия в форме твердого раствора внедрения, и, вероятно, атомы натрия стабилизируют рыхлую структуру этого минерала. Поэтому нельзя всегда считать, что найденные при обычных температурах высокотемпературные формы метастабильны; они могут быть стабильными за счет присутствия определенных примесей.

Переходы между различными полиморфными модификациями во многих отношениях аналогичны переходам между жидким и твердым состояниями и подчиняются тем же термодинамическим принципам. Бюргер (1951) подробно рассмотрел термодинамику полиморфизма. При данных условиях каждая из полиморфных разно-

видностей характеризуется своей свободной энергией; все возможные полиморфные модификации имеют тенденцию переходить в одну, обладающую минимальной свободной энергией и являющуюся стабильной в этих условиях. Свободная энергия выражается уравнением: $G = E - TS + PV$. При любом изменении, в котором не участвует газовая фаза, член PV мал и может быть опущен. При T равной нулю $G = E$, т. е. свободная энергия вещества равна его внутренней энергии. Поэтому при абсолютном нуле устойчивой будет модификация с самой низкой внутренней энергией. При температурах, отличных от нуля, приобретает значение энтропийный член, и от относительной величины S может зависеть, какая из полиморфных модификаций будет иметь наименьшую свободную энергию. В точке перехода между двумя формами свободные энергии их должны быть равны (рис. 17). Поскольку энтропия высокотемпературной формы выше, чем энтропия низкотемпературной, внутренняя энергия первой должна также быть больше внутренней энергии второй. Энтропия связана также с величиной объема, в пределах которого атомы могут отклоняться от положения в узле решетки; поэтому для форм с большей энтропией обычно характерно большее свободное пространство для термических колебаний атомов. Хотя для этого и не обязательно, чтобы структура была рыхлой, но нередко последнее выполняется; следовательно, для высокотемпературных форм обычно характерны меньшие плотности, чем для низкотемпературных. Поэтому температура и давление по характеру своего действия противоположны: повышение температуры способствует переходу в менее плотно упакованные структуры, а давление — в более компактные структуры.

Любопытным превращением, которое можно рассматривать как разновидность полиморфизма, является переход типа порядок \rightleftharpoons беспорядок. Этот переход лучше всего изучен в сплавах, так как он весьма существенно сказывается на их физических свойствах, но, вероятно, и в минералах он более обычен, чем в настоящее время считается. Простейшим примером является сплав 50% Cu и 50% Zn. Для этого сплава характерны две различные фазы. В неупорядоченной форме атомы меди и цинка занимают случайные положения в структуре, тогда как в упорядоченной форме каждый элемент занимает свою систему точек. Структуры этих двух форм достаточно близки, но упорядоченная форма имеет более низкую симметрию, чем неупорядоченная. Между этими двумя формами не наблюдается определенной точки перехода; полный порядок достигается только

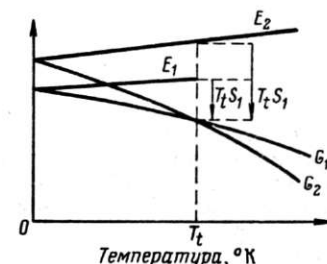


Рис. 17. Энергетические соотношения полиморфных модификаций 1 и 2 с температурой превращения T_t (Buerger, Am. Mineralogist, v. 33, p. 103, 1948)

E — внутренняя энергия; G — свободная энергия; S — энтропия

при абсолютном нуле, и с повышением температуры степень упорядоченности постепенно понижается вплоть до полностью неупорядоченной структуры выше некоторой температуры, характерной для данной структуры и состава кристалла. Подобные соотношения порядок \rightleftharpoons беспорядок считаются характерными для перехода микроклин \rightleftharpoons санидин: один атом алюминия и три атома кремния в KAlSi_3O_8 статистически неупорядоченно распределены по четырем эквивалентным структурным положениям в санидине и упорядоченно в микроклине. Бюргер отметил, что такая природа перехода может объяснить превращение моноклинной структуры в триклинную, а типичное двойникование микроклина очень напоминает двойникование, нередко наблюдаемое в упорядоченных формах.

ЛИТЕРАТУРА

- Bragg W. L. and G. F. Claringbull (1965). The crystal structures of minerals. 409 pp. Bell and Sons, London.
- Buerger M. J. (1951). Crystallographic aspects of phase transformations. Phase transformations in solids, pp. 183—211. John. Wiley and Sons, New York.
- Eitel W. (1952). Thermochemical methods in silicate investigation. 132 pp. Rutgers University Press, New Brunswick.
- Evans R. C. (1964). An introduction to crystal chemistry (third edition). 410 pp. Cambridge University Press, Cambridge.
- Fyfe W. S. (1964). Geochemistry of solids. An introduction. McGraw — Hill Book Co., New York.
- Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry. Chapter 6.
- Kracek F. C., K. J. Neuvonen and G. Burley (1951). Thermochemistry of mineral substances, I: A thermodynamic study of the stability of jadeite. J. Wash. Acad. Sci., v. 41, pp. 373—383.
- Miyashiro A. (1960). Thermodynamics of reactions of rock-forming minerals with silica. Japanese J. Geol. Geogr., v. 31, pp. 71—78.
- Pauling L. (1960). The nature of the chemical bond (third edition). 644 pp. Cornell University Press, New York.
- Ramberg H. (1955). Thermodynamics and kinetics of petrogenesis. Geol. Soc. Amer., Spec. Paper 62, pp. 431—448.
- Turner F. J., and J. Verhoogen (1960). Igneous and metamorphic petrology. 694 pp. McGraw-Hill Book Co., New York.
- Winkler H. G. F. (1955). Struktur und Eigenschaften der Kristalle. 314 SS. Springer — Verlag, Berlin.

Глава пятая

МАГМАТИЗМ И ИЗВЕРЖЕННЫЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

ЧТО ТАКОЕ МАГМА?

Магма представляет собой исходный материал, из которого образуются изверженные горные породы. Лава — это магма, излившаяся через жерла вулканов на поверхность, и поэтому доступная нашему наблюдению. Однако большая часть магмы затвердевает под поверхностью земли и о ее первоначальной природе мы можем судить по конечным продуктам — изверженным горным породам. Обычное определение магмы как расплавленного материала горных пород недостаточно удовлетворительно. Из него не следует, что магма содержит летучие компоненты, которые теряются во время затвердевания, но тем не менее играют важную роль в процессах кристаллизации. Такое определение также не подчеркивает того, что затвердевание магмы не происходит при определенной температуре, как, например, застывание расплавленного свинца, а обычно осуществляется путем фракционной кристаллизации. Конечные продукты такой кристаллизации включают в себя не только изверженную породу, но и газовую фазу и, возможно, водный раствор. Следовательно, история магмы может быть длинной и сложной, и не всегда легко определить ее конец. Когда магма перестает быть магмой? Когда появляется первая твердая фаза или когда застывает четверть, половина, три четверти магмы? Когда остается только водный раствор? Разнообразие ответов на эти вопросы частично объясняют горячие споры о происхождении некоторых плутонических пород, таких как граниты и гранодиориты. Магма характеризуется: а) составом (магма состоит в основном из силикатов); б) температурой, которая в общем высока, хотя интервал температур может быть значительным, например от 500 до 1200° C; в) подвижностью (магма способна течь). Хотя магма текуча, жидкой может быть только небольшая ее часть. В этой книге используются представления о магме, выдвинутые Тэрнером и Ферхугеном (Turner, Verhoogen, 1960, стр. 50). Термин «магма» используется для обозначения любого встречающегося в природе подвижного вещества, состоящего в значительной части из жидкой фазы, имеющей состав силикатного расплава.

До сих пор вопрос о том, существует ли первичная магма, является предметом многочисленных дискуссий. Много лет назад Бунзен предположил, что существуют две первичные магмы — гранитная и базальтовая, и что изверженные породы других составов являются смесями этих двух типов. Утверждение Бунзена подтверждается распространением горных пород различных типов. Изверженные породы земного шара принадлежат в основном к двум типам — гранитному и базальтовому. По оценке Дэли, граниты и гранодиориты составляют по меньшей мере 95% всех интрузивов, а базальты и пироксеновые андезиты составляют 98% всех экструзивов. Последняя цифра, по-видимому, завышена, поскольку богатые кремнеземом риолиты и дациты достаточно распространены. Эти соотношения, очевидно, имеют фундаментальное значение при рассмотрении магматизма. Геологическая мысль развивалась на основе гипотезы о том, что единой первичной магмой мог быть материал базальтового состава, из которого произошло большинство изверженных пород. Главными доказательствами этой точки зрения служат следующие: а) магма базальтового состава неоднократно прорывалась сквозь земную кору и выливалась на поверхность большими потоками, б) дно больших океанических бассейнов почти целиком сложено базальтами, в) при дифференциации базальтовой магмы могут образовываться породы различного химического и минералогического состава, что установлено экспериментально, и продукты подобной дифференциации наблюдались в природных условиях. Признание первичной базальтовой магмы не исключает возможности существования магм других составов, о чем свидетельствует большое разнообразие лав, изливающихся из вулканов. Образование магм различного состава может быть объяснено фракционной кристаллизацией базальтовой магмы, отделением остаточных магм различных типов и ассимиляцией материала различного состава и отделением летучих веществ. Все эти процессы, действуя отдельно и вместе, способны к значительному изменению состава.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАГМ И ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

По расчетам Кларка и Вашингтона, средний состав изверженных пород следующий:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	TiO ₂
59,14	15,34	3,08	3,80	3,49	5,08	3,84	4,13	1,15	1,05

Прочие компоненты составляют менее 0,3% каждый. Необходимо иметь в виду, что эти цифры являются только средними из нескольких тысяч анализов. Они не представляют ни состава исходной первичной магмы, из которой могут быть выведены все изверженные породы, ни состава какой-либо определенной магмы. Опущены малые компоненты, так же как и летучие соединения, постоянно присутствующие во всех магмах. Тем не менее цифры показывают, что в магме преобладают следующие элементы: O, Si, Al, Fe, Mg, Ca,

Na и K, т. е. магмы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из этих и других элементов. Вариации содержания различных компонентов не случайны, а взаимосвязаны. Соотношение частоты встречаемости наиболее распространенных породообразующих окислов было выведено Ричардсоном и Снейзби на основании сводки Вашингтона по 5000 анализам неизмененных пород (рис. 18 и 19). Преобладающим окислом является кремнезем — большинство изверженных пород содержит от 30 до 80% SiO₂. Как хорошо видно на рис. 18, колебания содержания SiO₂ не закономерны, отмечаются два максимума частоты встречаемости — 52,5 и 73,0% SiO₂, т. е. породы с данными содержаниями SiO₂ являются наиболее распространенными. Это соответствует данным полевых наблюдений, согласно которым наиболее распространенными изверженными породами являются гранит и базальт. Содержание окиси алюминия

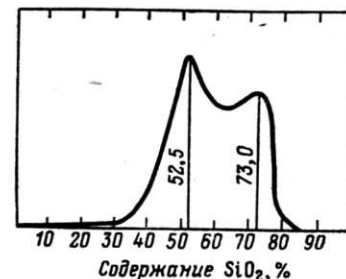


Рис. 18. Частота распространения SiO₂ (в %) в анализах изверженных пород

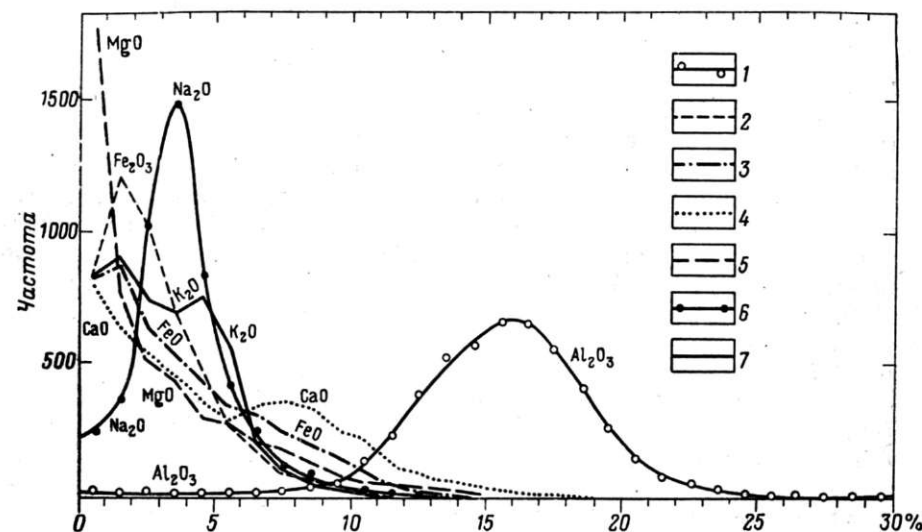


Рис. 19. Частота распространения основных окислов (в %) в анализах изверженных пород (Richardson and Sneeby, Mineralog. Mag. 19, 309, 1922)

1 — глинозем; 2 — окись железа; 3 — закись железа; 4 — окись кальция; 5 — окись магния; 6 — окись натрия; 7 — окись калия

варьирует от 10 до 20%. Низкое содержание Al₂O₃ характерно для пород, бедных калиевым полевым шпатом или фельшпатоидами, т. е. для ультраосновных разностей, высокое содержание — для анортозитов и пород, богатых нефелином. Для натрия характерна

симметричная кривая распределения. Содержание Na_2O редко превышает 15%, а наиболее часто встречаемые значения находятся в интервале от 2 до 5%. Кривая распределения K_2O менее правильна, однако большинство пород содержит менее 6% K_2O и очень редко более 10%. Сумма окислов железа в изверженных породах редко превышает 15%, за исключением магматических железных руд. Кривая частоты встречаемости окиси магния очень несимметрична. Для большинства пород характерно низкое содержание MgO и только ультраосновные типы, богатые пироксеном и (или) оливином, содержат более 20%. Кривая CaO имеет сходство с кривой MgO ; для большинства горных пород характерно содержание CaO менее 10%, хотя в некоторых пироксенитах CaO превышает 20%. Содержание воды может достигать 10% в некоторых вулканических стеклах, но в общем содержание воды, превышающее 2%, является результатом последующего изменения изверженных пород. Три малых компонента — TiO_2 , P_2O_5 и MnO , которые следует определять при полном анализе породы, присутствуют в большинстве изверженных горных пород. В небольших количествах могут быть обнаружены многие другие элементы, что рассмотрено в этой главе ниже.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Хотя известно более тысячи различных минералов, в 99% всех изверженных пород встречается лишь небольшое число минеральных видов. Кроме основных семи минералов или минеральных групп (кремнезем, полевые шпаты, фельдшпатоиды, оливин, пироксены, амфиболы и слюды), обычно обнаруживаются только магнетит, ильменит и апатит и причем в очень небольшом количестве. Статистическое изучение около 700 петрографически описанных разновидностей изверженных пород (Clarke, 1924, стр. 423) позволило наметить следующий средний минералогический состав (в %): кварц 12,0, полевые шпаты 59,5, пироксен и роговая обманка 16,8, биотит 3,8, минералы титана 1,5, апатит 0,6, другие акцессорные минералы 5,8. Интересно сравнить этот средний состав с нормой*, рассчитанной из среднего химического состава изверженных пород (в %): Q 10,02; Or 18,35; Ab 32,49; An 15,29; Di 6,45; Hy 8,64; Mt 4,41; Pl 1,98; Ap 0,67.

Минералогический состав — основной критерий классификации изверженных пород. Несколько сотен типов горных пород получили наименование, но только немногие из них широко распространены. На рис. 20 графически представлены распространенные типы пород с указанием минералогического состава в координатах породе — содержание по объему основных минералов. Диаграмма служит подтверждением того, что типы горных пород переходят из одного

* Имеется в виду виртуальный минералогический состав. См., например, работу А. Н. Заварицкого «Введение в петрохимию изверженных пород». Изд. АН СССР, 1950. (Прим. переводчика).

в другой и что название породы — это скорее удобный ярлык для обозначения пород близкого состава, чем наименование объекта постоянного состава. Перейдем теперь к детальному рассмотрению основных минералов и минеральных групп.

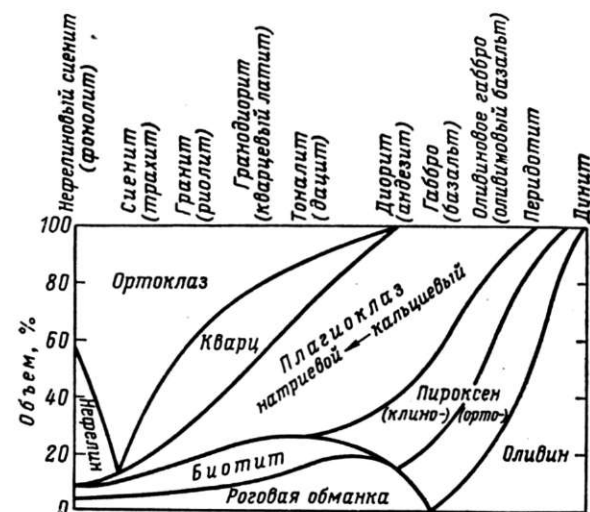


Рис. 20. Приблизительный химический состав наиболее распространенных типов изверженных пород (эффузивные аналоги даны в скобках)

МИНЕРАЛЫ КРЕМНЕЗЕМА

В природе кремнезем встречается в виде различных минералов: кварца (включая халцедон), тридимита, кристобалита, опала, лешательерита, коэсита и стишовита. Наиболее обычным из них является кварц; тридимит и кристобалит широко распространены в вулканических породах и не могут быть названы редкими, опал не столь обычен, а лешательерит (кварцевое стекло) — очень редок. Коэсит и стишовит — формы, образующиеся при высоких давлениях, были впервые получены лабораторным путем, а также обнаружены в измененном песчанике метеоритного кратера в Аризоне. Они, очевидно, образовались под действием внезапного повышения давления при падении метеорита.

Кварц, кристобалит и тридимит — формы кремнезема, которые могут встречаться в изверженных породах, поэтому их взаимоотношения следует обсудить более подробно. Эти три формы иллюстрируют явление энантиотропии. Каждая из них имеет свое поле устойчивости: при атмосферном давлении кварц устойчив до 867°, тридимит в интервале между 867 и 1470°, а кристобалит — от 1470° до точки плавления (1713°); от 1713° до точки кипения стабильной фазой является жидкий кремнезем. Однокомпонентная система SiO_2 хорошо изучена в широком интервале температур и давлений. Диаграмма равновесия приведена на рис. 21.

Добавление небольших количеств воды в системе приводит к интересным результатам. Влияние воды на фазовые равновесия между различными формами SiO_2 было изучено Татлом и Инглэндом при температурах до 1300° и давлениях водяного пара до 2000 кг/см^2 . На рис. 21 результаты этих исследований обозначены пунктирными

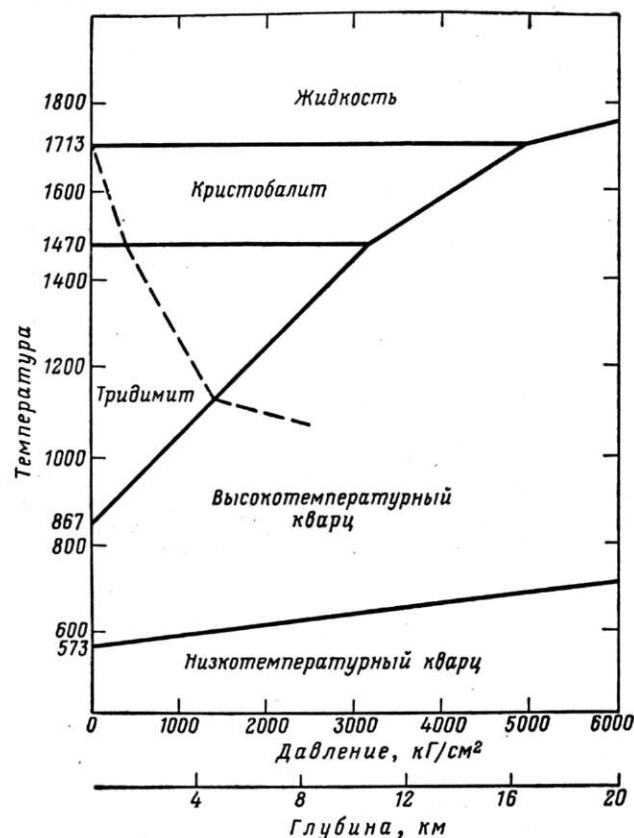


Рис. 21. Поля устойчивости различных форм SiO_2 . Сплошные линии — для сухой системы (Anp. Rep. Geophys. Lab. 1952—1953, 61); пунктирные — линии ликвидуса при давлении водяного пара (Bull. Geol. Soc. Amer., 66, 249, 1955)

линиями. Линия ликвидуса опускается на несколько сотен градусов. Так, при давлениях выше 1400 кг/см^2 кварц плавится при 1125° , т. е. на 600° ниже точки плавления, а образующийся при этом раствор воды в жидком кремнеземе содержит около 2,3% H_2O . Поле устойчивости тридимита значительно сокращается, при этом если в сухой системе он не имеет стабильной точки плавления, то в присутствии водяного пара он плавится при давлениях выше 400 кг/см^2 с образованием водосодержащей жидкости. Таким образом, вода под давле-

нием является очень активным плавнем для кремнезема, что должно сказываться и на переносе кремнезема в флюидной форме. Большой эффект от незначительного весового содержания воды связан с низким молекулярным ее весом, а мольная доля воды в растворе сравнительно велика.

Все три полиморфные модификации построены из тетраэдрических групп, образованных четырьмя атомами кислорода, окружающих центральный атом кремния. Кремнекислородные тетраэдры связаны друг с другом в трехмерный каркас, причем каждой из этих трех форм присущ свой способ соединения кремнекислородных тетраэдров, обуславливающих различие и кристаллической структуры и свойств. Для кристаллита и тридимита характерны довольно рыхлые структуры, в то время как в кварце атомы упакованы более плотно. Это находит свое отражение в значениях плотностей и показателей преломления, значительно более низких для кристаллита и тридимита, чем для кварца.

	Плотность	Средний показатель преломления
Кварц	2,65	1,55
Кристаллит	2,32	1,49
Тридимит	2,26	1,47
Лешательерит	2,20	1,46

Каждая из этих трех полиморфных разновидностей имеет высокую и низкотемпературную модификации. Для кварца, например, превращение низкотемпературной модификации в высокотемпературную происходит при 573° при атмосферном давлении, высокотемпературный тридимит превращается в низкотемпературный между 120 и 160° , а кристаллит — между 200 и 275°C . Превращение высокотемпературных разновидностей в низкотемпературные существенно отличаются от превращений трех основных форм друг в друга. SiO_4 -тетраэдры соединены в структурах трех минералов совершенно различным образом и при превращении одного минерала в другой связи должны быть разорваны и структура полностью перестроена. Переход из низкотемпературной в высокотемпературную форму не изменяет способа соединения тетраэдров. Происходит смещение и поворот тетраэдров, в результате чего изменяется симметрия структуры, но не происходит разрыва связей. Высокотемпературные модификации всегда более симметричны, чем низкотемпературные. Превращение высокотемпературной модификации в низкотемпературную у каждого минерала осуществляется при температуре перехода быстро и обратимо. Превращение одного минерала в другой совершается крайне медленно. Существование минералов тридимита и кристаллита показывает, что они могут оставаться неизменными неопределенно долгое время при обычных температурах. Способ соединения тетраэдров, характерный для тридимита и кристаллита, однажды образованный, трудно разрушить и поэтому можно изучать превращение тридимита и кристаллита из одной формы в другую

при температурах, при которых эти минералы метастабильны. Как указывается в главе четвертой, присутствие посторонних элементов в структуре может оказывать стабилизирующее действие на тридимит и кристобалит. Небольшое количество полных анализов этих минералов указывает на присутствие Na и Al; что, по-видимому, связано с замещением Na и Al на Si в рыхлых структурах. Кварц в свою очередь обычно очень чист. Необходимо отметить два очень важных явления.

1. Даже при температурах ниже 867°C , особенно если кристаллизация происходит очень быстро (например, в присутствии минерализаторов, таких как горячие газы), могут кристаллизоваться кристобалит и (или) тридимит, несмотря на то, что стабильной фазой является кварц.

2. Высокотемпературные и низкотемпературные кварцы образуются только в пределах своих полей устойчивости и никогда не образуются при более высоких температурах.

Из этих фактов можно сделать следующие заключения: присутствие кварца в изверженной породе свидетельствует о том, что она кристаллизовалась из магмы при температуре ниже 867° (принимая во внимание влияние давления); присутствие кристобалита или тридимита, с другой стороны, ничего не говорит о температуре кристаллизации.

Как указывалось выше, при обычной температуре кварц всегда находится в низкотемпературной модификации. По форме кристалла, характеру двойникования и другим менее важным с точки зрения диагностики признакам часто можно определить, в какой форме кварц существовал при своем возникновении. Таким путем было показано, что почти во всех кварцсодержащих породах кварц первоначально кристаллизовывался в высокотемпературной форме, т. е. при температуре выше 573° . В кварцевых жилах и некоторых пегматитах он кристаллизуется сразу как низкотемпературный кварц. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация магмы, соответствующей наиболее распространенным кварцсодержащим породам, происходит при температуре выше 573° , а остаточная кристаллизация частично при более низкой температуре.

ГРУППА ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Большое значение полевых шпатов обусловлено тем, что они самые распространенные минералы. Все полевые шпаты близки по форме и физическим свойствам и разделяются на две группы: 1) калиевые и бариевые полевые шпаты — моноклинные или псевдомоноклинные и 2) натриевые и кальциевые полевые шпаты (плагноклазы) — триклинные. В 1964 г. был описан моноклинный аммониевый полевой шпат — баддингтонит в отложениях горячих источников Калифорнии. Большой интерес представляет твердый раствор альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) — анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Впервые точка зрения о том, что кристаллы состава промежуточного между этими двумя

компонентами являются твердыми растворами, была высказана Чермаком в 1869 г. Сейчас известно, что NaSi часто замещает CaAl , но теория Чермака имеет большое историческое значение как первое предположение о возможности столь радикального замещения.

Общая формула полевых шпатов может быть записана как WZ_4O_8 , где W — Na, K, Ca, Ba; Z — Si или Al, причем отношение Si : Al может изменяться от 3 : 1 до 1 : 1. Поскольку все полевые шпаты содержат некоторое минимальное количество Al, можно уточнить общую формулу, написав $\text{WAl}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$. Изменяющийся заряд (Al, Si) уравнивается изменением отношения содержания одновалентных катионов к двухвалентным.

Структура полевых шпатов представляет собой трехмерный каркас, построенный из SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдров. В пустотах этого отрицательно заряженного каркаса размещаются положительные ионы калия, натрия, кальция, бария. Постройка из SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдров достаточно эластична и может приспосабливаться к размерам катионов. Когда катионы сравнительно велики, симметрия моноклинная или псевдомоноклинная. Более мелкие катионы (Na, Ca) вызывают небольшое искажение структуры, и симметрия становится триклинной.

Бариевые полевые шпаты встречаются редко, не имеют никакого значения, как породообразующие минералы, поэтому в дальнейшем они не будут рассматриваться, и полевые шпаты можно представить как трехкомпонентную систему из $\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{Or})$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{Ab})$ и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{An})$. Система осложняется образованием твердых растворов между тремя компонентами и наличием полиморфных модификаций.

Калиевый полевой шпат встречается в виде ряда четко различающихся форм, имеющих различные (но взаимно перекрывающиеся) физические и оптические свойства. В вулканических породах встречается высокотемпературная модификация — санидин. Обычный ортоклаз — другая моноклинная разновидность и триклинный микроклин встречаются в разнообразных изверженных и метаморфических породах, кристаллизовавшихся при средних или низких температурах. Адуляром называется форма (может быть моноклинной или триклинной), характеризующая отчетливым кристаллическим обликом и встречающаяся в низкотемпературных гидротермальных жилах.

В последнее время было выяснено соотношение между этими формами. Микроклин и санидин отличаются друг от друга степенью упорядоченности в распределении кремния и алюминия. В санидине Al и Si распределены совершенно неупорядоченно, в то время как в микроклине наблюдается упорядоченность. Неупорядоченная форма является более стабильной модификацией при температурах выше 700° . Микроклин можно превратить в санидин гидротермальным путем. Обратное превращение в лабораторных условиях осуществить не удалось, по-видимому, из-за высокой энергии активации упорядочения атомов кремния и алюминия. Ортоклаз и адуляр

по своей структуре промежуточно между санидином и микроклином. Возможно, что большая часть ортоклаза первоначально была закристаллизована как санидин. Адуляр, по-видимому, является метастабильной формой, возникающей при быстрой кристаллизации в поле устойчивости микроклина; быстрая кристаллизация препятствует достижению упорядоченного распределения кремния и алюминия.

При высоких температурах $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 образуют непрерывный ряд твердых растворов. Богатые калием члены этого ряда моноклинны и называются натрий-ортоклазами. Большая часть минералов, определяемая в породах как ортоклаз, в действительности является натриевым ортоклазом со значительным преобладанием К над Na. Более богатые натрием члены ряда триклинны и называются анортоклазами. При низких температурах твердые растворы между альбитом и ортоклазом метастабильны и при медленном охлаждении распадаются на ориентированные сростки примерно параллельных прослоек чередующегося состава. Такого рода сростки называются пертитам и антипертитам. Пертиты представляют собой ортоклаз или микроклин, содержащий ориентированные пропластки, прожилки или включения плагиоклазов, для антипертитов характерны обратные взаимоотношения между плагиоклазом и ортоклазом. Во многих внешне однородных образцах субмикроскопические пертитовые структуры могут быть обнаружены только рентгенографически. Если пертит выдерживать при 1000° в течение длительного времени, он снова становится однородным. Не все пертиты образовались в результате распада твердых растворов, некоторые из них, несомненно, являются результатом частичного метасоматического замещения калия в первоначально однородном полевоом шпате на натрий из натрийсодержащих растворов.

Рентгенографическое изучение калиевого полевого шпата и альбита позволяет следующим образом объяснить строение пертитовых сростаний. Каркас, образованный SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдрами, одинаков для моноклинной и триклинной форм и охватывает весь кристалл. При высоких температурах ионы Na и K распределены беспорядочно и кристалл однороден. При низких температурах может происходить упорядочение с образованием чередующихся обогащенных калием (моноклинных или псевдомоноклинных) и богатых натрием (триклинных) прослоек. Параметры a калиевого полевого шпата и альбита существенно различны ($8,45 \text{ \AA}$ и $8,14 \text{ \AA}$), в то время как параметры b и c почти идентичны ($12,90 \text{ \AA}$, $7,14 \text{ \AA}$ и $12,86 \text{ \AA}$, $7,17 \text{ \AA}$). Этим объясняется приблизительная параллельность прослоек плоскости 100, а различие в длине оси, перпендикулярной прослойкам, вызывает уменьшение толщины альбитовых участков и расширение калиевых участков.

Система $\text{Or} - \text{Ab}$ была тщательно исследована Боуэном и Таттлом (рис. 22). Экспериментальное изучение этой системы сопряжено с большими трудностями ввиду большой вязкости расплавов и их крайне плохой способности к кристаллизации. Работа значи-

тельно упрощается, если исследование проводится в присутствии воды, которая ускоряет кристаллизацию и понижает ее температуру, не влияя существенно на фазовые равновесия. Вода при давлении 2000 кг/см^2 понижает температуру кристаллизации на 300° , что подтверждает мнение, разделяемое многими петрологами, о влиянии содержания воды на температуру кристаллизации магмы. Система $\text{Or} - \text{Ab}$ по существу не является бинарной, так как ортоклаз плавится инконгруэнтно, образуя лейцит, однако поле устойчивости лейцита почти полностью исчезает при давлении в 2000 атм .

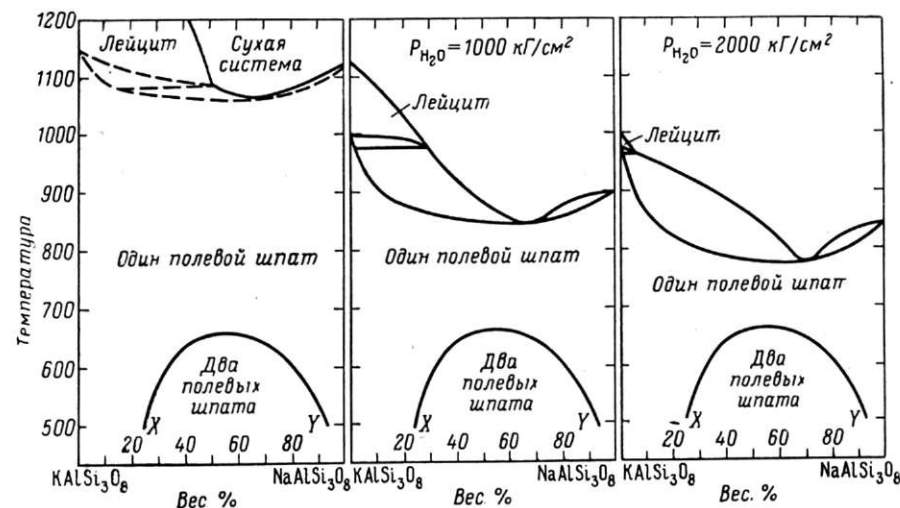


Рис. 22. Диаграмма состояния системы $\text{Or} - \text{Ab}$ для сухого расплава и для расплава под давлением ($\text{H}_2\text{O} - 1000$ и 2000 кг/см^2) (Bowen and Tuttle, J. Geol. 58, 497, 1950)

Была получена также форма кривой распада твердых растворов XY (см. рис. 22). Вид и положение этой кривой практически не зависят от присутствия или отсутствия воды, поскольку равновесие осуществляется между твердыми телами, и вода не входит в состав ни одной из фаз. Эта кривая разделяет область устойчивости двух полевых шпатов, т. е. поле пертитов, и область устойчивости одного полевого шпата. Максимум этой кривой отвечает $55\% \text{ Ab}$ и температуре $660 \pm 10^\circ$. Таким образом, при кристаллизации в системе $\text{Or} - \text{Ab}$, происходящей при температуре выше 660° , при любом исходном составе образуется один полевой шпат. Каждая точка на кривой XY соответствует минимальной температуре, при которой может стабильно существовать полевой шпат данного состава. Если равновесие поддерживается при более низкой температуре, полевой шпат начинает распадаться.

Картина осложняется существованием низкотемпературных форм как калиевых, так и натриевых полевых шпатов. На рис. 22

изображены отношения между высокотемпературными формами этих соединений. Боуэн и Татл обнаружили, что во многих случаях природные пертиты являются срастаниями низкотемпературных полевых шпатов. Можно выделить различные типы природных пертитов в зависимости от того, какая конкретная форма натриевого и калиевого полевого шпата участвует в образовании срастаний.

Система $Ab-An$, часто приводившаяся в качестве примера идеального твердого раствора, также оказалась неожиданно сложной. Кривые ликвидуса и солидуса этой системы — один из первых результатов исследований Геофизической лаборатории — не нуждаются в уточнении. Полная смешимость альбита и анортита, наблюдаемая при высоких температурах, осложняется переходом альбита в низкотемпературную форму, происходящем около $700^\circ C$. Этот переход, по-видимому, связан с упорядочением, и отношения между высокотемпературной и низкотемпературной формой альбита подобны отношению между микроклином и санидином. Параметр с элементарной ячейки анортита увеличен вдвое по сравнению с ячейкой альбита. В системе $Ab-An$ обнаружены две различные структуры, имеющие примитивную и объемно-центрированную элементарные ячейки. Впервые предположения о существовании этих осложнений были высказаны в связи с тем, что было обнаружено различие оптических свойств плагиоклазов одинакового состава из вулканических и плутонических пород. Это указывает на существование двух четко различающихся рядов плагиоклазов — высокотемпературного и низкотемпературного. Низкотемпературный ряд не непрерывный и может быть разделен на шесть участков. Приблизительные границы этих участков по составу следующие (в %):

Структура низкотемпературного альбита An_0	1—5
Перистеритовая структура	21—25
Переходная структура	70—75
Объемно-центрированная анортитовая структура	80—85
Переходная анортитовая структура	90—95
Примитивная анортитовая структура	100

В структуру низкотемпературного альбита может войти лишь небольшое количество кальция вместо натрия, и кристаллы плагиоклазов состава An_3-An_{23} обычно представляют собой субмикроскопические прорастания богатых натрием и кальцием кристаллов, называемые перистеритом. Кристаллы, содержащие больше 23% анортитовой компоненты, обладают структурой, представляющей собой вариант структуры анортита. Они также могут являться микропрорастаниями богатых натрием и кальцием кристалликов. Так, многие оптические однородные плагиоклазы при рентгенографическом исследовании оказываются такими прорастаниями.

Взаимная растворимость ортоклаза и анортита близка к нулю при всех температурах, и разновидности промежуточные между этими двумя компонентами, не встречаются. Тщательный анализ

однородных плагиоклазов показал, что содержание K в них обычно очень низко — нормальное количество $KAlSi_3O_8$ в твердом растворе около 1% и редко превышает 5%.

Состав любого полевого шпата удобно выражать, используя символы Or , Ab и An для чистых компонентов. Например, $Ab_{32}An_{68}$ означает плагиоклаз, относящийся к лабрадору, а $Or_{26}Ab_{66}An_8$ — возможный состав анортклаза.

ФЕЛЬДШПАТОИДЫ

К фельдшпатоидам относятся щелочные алюмосиликаты, которые появляются вместо полевых шпатов, если магма обогащена щелочными элементами и бедна кремнием. Они никогда не встречаются совместно с первичным кварцем. Наиболее важны следующие представители этой группы:

Лейцит	$KAlSi_3O_8$
Калиофилит	$KAlSiO_4$
Кальсилит	$KAlSiO_4$
Нефелин	$NaAlSi_3O_8$
Содалит	$Na_8Al_6Si_6O_{24} (Cl_2)$
Нозеан	$Na_8Al_6Si_6O_{24} (SO_4)$
Канкринит	$Na_8Al_6Si_6O_{24} (NCO_3)_2$

Иногда в число фельдшпатоидов включается и анальцит — $NaAlSi_3O_8 \cdot H_2O$. Он изредка встречается как первичный минерал в изверженных породах, бедных кремнеземом. Фельдшпатоиды не образуют однородных рядов в отличие от полевых шпатов и пироксенов. Они объединены в одну группу больше по петрографическому, чем минералогическому сходству; со структурной точки зрения фельдшпатоиды относятся к каркасным силикатам, в которых SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдры соединяются друг с другом вершинами, как и в структурах полевых шпатов, а ионы металлов, а также ионы Cl , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , если они есть, размещаются в пустотах алюмокремнекислородного каркаса. Фельдшпатоиды легко разлагаются кислотами. Это свойство, по-видимому, связано с высоким отношением Al к Si . Алюминий легко переходит в раствор и кристаллы разрушаются, часто с образованием гелеобразного кремнезема. Лейцит — наиболее распространенный калиевый фельдшпатоид. Он обнаружен в больших количествах в вулканических породах ряда регионов. Лейцит не встречается в плутонических породах, а экспериментальными исследованиями установлено, что он не является стабильной фазой в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ при высоких давлениях. Анализы лейцитов показали, что калий может частично замещаться на натрий. Калиофилит и кальсилит являются минералогическими редкостями. Калиофилит был обнаружен в лавах Везувия, а кальсилит — в лавах Восточной Африки. По оптическим свойствам они так похожи на нефелин, что их очень легко с ним спутать. Поэтому, возможно, они распространены шире, чем это принято считать в настоящее время.

Нефелин — самый распространенный из фельдшпатоидов, встречается как в вулканических, так и в плутонических породах. Он

изоморфен с высокотемпературным тридимитом (ср. формулы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и SiSiO_3). Аналогия между $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и SiSiO_3 подчеркивается способностью нефелина превращаться при 1248°C в карнегиит — форму изоморфную с высокотемпературным кристобалитом. Карнегиит не был встречен в природе. Анализы нефелина обычно обнаруживают некоторый избыток кремния по сравнению с теоретическим количеством (отношение Si к Al достигает 1,4) и соответственно недостаток натрия. Следовательно, Si может замещать Al, и для сохранения электронейтральности необходимо меньшее количество натрия. Нефелин всегда содержит некоторое количество калия, замещающего Na, причем отношение Na : K часто близко к 3 : 1. Это связано с кристаллической структурой, в которой одно из четырех положений, занимаемых ионами щелочных металлов, может быть заполнено ионом большего размера и это положение предпочтительно занимает ионом калия.

ГРУППА ПИРОКСЕНОВ

Пироксены составляют группу минералов, близких друг к другу по своим кристаллографическим и другим свойствам, а также по химическому составу, хотя они кристаллизуются в двух различных сингониях — ромбической и моноклинной. Близость свойств минералов этой группы является внешним выражением общности атомной структуры. Тетраэдрические группы SiO_4 объединяются в цепочки таким образом, что один атом кислорода является общим для двух соседних групп, т. е. отношение Si : O равно 1 : 3. Кремнекислородные цепи параллельны кристаллографической оси c и связаны друг с другом ионами металлов. Отчетливый призматический облик кристаллов пироксена является следствием такой внутренней структуры, так же как и характерная спайность. Кремнекислородные цепи лежат в плоскостях спайности.

Химический состав пироксенов может быть выражен общей формулой $(W)_{1-p} (X, Y)_{1+p} Z_2\text{O}_6$, где W, X, Y, Z — элементы, обладающие близкими ионными радиусами, способными замещать друг друга в структуре. В пироксенах такими элементами могут быть следующие: W — Na; Ca; X — Mg, Fe^{2+} , Li, Mn; Y — Al, Fe^{3+} , Ti; Z — Si, Al (в небольших количествах).

По химическому составу и сингонии выделяют следующие разновидности.

Ромбические пироксены

Энстатит — MgSiO_3
Гиперстен — $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$

Моноклинные пироксены

Клиноэнстатит — MgSiO_3
Клиногиперстен — $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$
Диопсид — $\text{Ca}, \text{MgSi}_2\text{O}_6$
Геденбергит — $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$

Авгит — промежуточный между диопсидом и геденбергитом с небольшим количеством Al.

Пижонит — промежуточный между авгитом и клиноэнстатит-клиногиперстеном

Эгирин (акмит) — $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$

Жадит — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

Сподумен — $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Иоганнсенит — $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$

Сподумен, хотя и является членом ряда моноклиновых пироксенов, стоит особняком в этой группе. Соединений, промежуточных между сподуменом и другими моноклиновыми пироксенами, неизвестно. Он не является важным породообразующим минералом и характерен лишь для дифференцированных гранитных пегматитов. Жадит — редкий минерал метаморфических пород, иоганнсенит встречается только в жилах. Эти минеральные виды здесь не рассматриваются.

Пироксены распадаются на две группы: ромбические и моноклинные. Состав ромбических пироксенов колеблется от чистого MgSiO_3 до состава 90% FeSiO_3 . Соединение FeSiO_3 неустойчиво при высоких температурах. Из расплава этого состава кристаллизуется кремнезем и фаялит (Fe_2SiO_4). FeSiO_3 был обнаружен в моноклинной форме в обсидиановых литофизах, где, возможно, он образовался при умеренных температурах, хотя идентификация FeSiO_3 в данном случае вызывает сомнения. Обычные ортопироксены изверженных пород обогащены магнием. Ромбические пироксены разделяются на ряд подвидов, аналогично плагиоклазам. Полезность такого подразделения сомнительна. Названия подвидов лишь усложняют номенклатуру и являются тяжелым бременем для памяти. Лучше употреблять общее обозначение гиперстен (En_x), так же как удобнее писать плагиоклаз (An_{25}), чем менее определенное олигоклаз.

После нагрева до температуры выше 985° чистый MgSiO_3 превращается в протозенстатит, другую ромбическую фазу с особой структурой, устойчивую до 1557°C — температуры ее инконгруэнтного плавления, при которой она распадается на форстерит и жидкость. Протозенстатит не обнаружен в природе, при быстром охлаждении он превращается в клиноэнстатит, моноклинную фазу. Моноклиновая форма, соответствующая гиперстену, называется клиногиперстеном. Клиноэнстатит и клиногиперстен исключительно редко встречаются на земле, но обнаружены в некоторых метеоритах. Соединения, промежуточные между клиноэнстатитом, клиногиперстеном и авгитом, встречаются в основных вулканических гипабиссальных породах и называются пижонитами. Из немногих надежных анализов пижонитов следует, что они могут содержать не более 10 атомн. % Ca в положениях (W + X + Y). В ряду диопсид — геденбергит обнаружены члены любого промежуточного состава. Члены этого ряда включают ограниченное количество алюминия, и такие алюминийсодержащие пироксены называются авгитами. При вхождении алюминия в диопсиды он должен распределяться между положениями Y и Z, чтобы были удовлетворены валентные требования.

Может существовать непрерывный ряд между эгирином и авгитом от чисто железистых до чисто алюминиевых членов. Эгирин связан с рядом диопсид — геденбергит и авгитом членами промежуточного состава, объединяемыми под названием эгирин — авгит.

Составы природных пироксенов чрезвычайно разнообразны из-за широких возможностей атомного замещения. В общей формуле p равно или близко к нулю у диопсид-геденбергита и эгирин-жадеитов

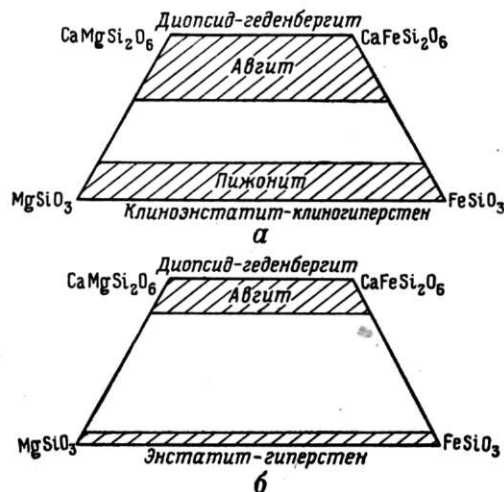


Рис. 23. Способность к образованию твердых растворов и минералогия группы пироксенов
а — при высоких температурах, б — при умеренных температурах. Заштрихованные участки — поля твердых растворов, незаштрихованные — области несмешиваемости

рыв смесимости между авгитом и клиногиперстеном $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ значительно менее ярко выражен при высоких, чем умеренных, температурах. В вулканических породах могут встречаться малокальциевые авгиты (иногда называемые субкальциевыми) и пижониты, в то время как в глубинных породах встречаются нормальные авгиты и (или) ромбические пироксены, почти полностью свободные от кальция (рис. 23).

ГРУППА АМФИБОЛОВ

В группу амфиболов включается ряд минеральных видов, которые, хотя и разделяются на ромбические и моноклинные, близки по кристаллографическим и другим физическим свойствам, а также по химическому составу. Они образуют изоморфные серии, а широкие возможности замещения одних ионов другими ионами близкого размера приводят к очень сложным химическим составам. Минеральные виды амфиболов образуют серии, параллельные родственным

группам пироксенов. Первоначально их рассматривали как комплексные метасиликаты, диморфные с соответствующими пироксенами. Однако это неверно, так как амфиболы непременно содержат в структуре (OH) -группы и отношение $\text{Si} : \text{O}$ в них равно 4 : 11, а не 1 : 3 как в пироксенах. Истинная природа амфиболов была выявлена рентгеноструктурными исследованиями, которые показали, что основной структурной единицей в амфиболах является двойная цепочка, образованная соединенными кремнекислородными тетраэдрами. Эта цепочка построена из двух простых цепочек, в которых тетраэдры соединены через один общий атомом кислорода, что дает отношение $\text{Si} : \text{O}$, равное 4 : 11, вместо 1 : 3, характерного для простых цепочек. В структуре амфиболов эти двойные цепочки идут параллельно кристаллографической оси и соединены друг с другом через ионы металлов. Связи между цепочками не столь сильны как связи $\text{Si}-\text{O}$ внутри цепочки. Это находит свое отражение в хорошо известном волокнистом или призматическом облике амфиболов (волокна вдоль оси c) и в совершенной спайности по призме. Другой интересной чертой структуры амфиболов является наличие свободного пространства, в котором могут разместиться дополнительные атомы, по одному на каждые две группы Si_4O_{11} .

Различие в химическом составе между амфиболами и соответствующими пироксенами невелико, поэтому неудивительно, что оно не замечалось в течение многих лет, и пироксены и амфиболы близкого состава рассматривались как полиморфные модификации одного и того же соединения. Это можно проиллюстрировать сравнением теоретических составов MgSiO_3 и $\text{Mg}_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$.

	MgO	SiO ₂	H ₂ O
MgSiO_3	40,0	60,0	—
$\text{Mg}_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$	36,2	61,5	2,3

Общая формула для всех ионов группы амфиболов может быть записана как $(\text{WXY})_{7-8} (\text{Z}_4\text{O}_{11})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$, в которой символы W, X, Y, Z обозначают элементы, обладающие сходными ионными радиусами и способные замещать друг друга в структуре: через W — крупные катионы Ca и Na; иногда в небольших количествах присутствует калий, через X — более мелкие катионы Mg и Fe^{2+} , иногда Mn; через Y — Ti, Al, Fe^{3+} ; через Z — Si и Al. Ниже показана способность этих элементов замещать друг друга.

1. Al может замещать Si в Si_4O_{11} -цепочках вплоть до $\text{AlSi}_3\text{O}_{11}$ (способность к замене не зависит от условий образования, высокотемпературные амфиболы могут быть более алюминиевыми, чем низкотемпературные).

2. Fe^{2+} и Mg полностью взаимозамещаемы.

3. Сумма Ca, Na, K может быть равна нулю или варьировать от 2 до 3, однако индекс при кальции никогда не превышает 2, а калий может присутствовать лишь в незначительных количествах.

4. OH и F полностью взаимозамещаемы, максимальный индекс 2, но он может быть меньше в основном за счет замещения OH и F на кислород.

Широкие возможности замещения объясняют сложность состава амфиболов. Однако по химическому составу и кристаллической структуре можно четко выделить пять рядов.

Ромбические

Ряд антофиллита $(\text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ (Mg превалирует над Fe)

Моноклинные

Ряд куммингтонита $(\text{Fe}, \text{Mg})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ (Fe превалирует над Mg)

Ряд тремолита — $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_2$

Ряд роговой обманки — $\text{Ca}_2\text{Na}_{0-1}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$

Ряд щелочных амфиболов ($\text{Na} > \text{Ca}$), например,

Глаукофан — $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

Рибекит — $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

Арфведсонит — $\text{Na}_3\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

Ряд антофиллита соответствует ряду энстатита — гиперстена в группе пироксенов. Отношение $\text{Mg} : \text{Fe}$ варьирует от 7 : 0 до 1 : 1. Часто присутствует Al, замещающий Si в $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$ вплоть до $(\text{AlSi}_3\text{O}_{11})$, одновременно с соответствующими заменами в группе W, X, Y. Остальные замены незначительны. Члены антофиллитового ряда обнаружены только в метаморфических породах.

Ряд куммингтонита соответствует ряду клиногиперстена в группе пироксенов. Отношение $\text{Fe} : \text{Mg}$ варьирует от 7 : 0 до 1 : 2, т. е. ряды куммингтонита и антофиллита перекрываются в интервале промежуточных составов. Описаны породы, содержащие одновременно амфиболы этих двух рядов. Члены ряда куммингтонита также встречаются и в метаморфических породах.

Ряд тремолита соответствует ряду диопсид — геденбергит в группе пироксенов. В тремолите Mg замещается закисным железом, а также частично алюминием и окисным железом, кремний — частично алюминием. Могут также присутствовать титан и фтор, а на каждые две группы Si_4O_{11} может входить по одному добавочному атому натрия. В результате этих замещений образуется ряд роговых обманок, аналогичных авгиту в группе пироксенов, но значительно более сложных по составу. Так, минерал, известный под названием роговая обманка, обладает переменным составом и соответственно переменными оптическими свойствами. Большая часть роговых обманок зеленого цвета, но встречаются темно-коричневые разновидности, обычно называемые базальтическими роговыми обманками, которые иногда выделяются в отдельный ряд из-за своих особых свойств.

Щелочные амфиболы можно рассматривать как производные роговые обманки, возникшие в результате полного или частичного замещения Ca на Na. Наиболее известным натриевым амфиболом является глаукофан и родственные ему рибекит и арфведсонит и др.

В виду сходства состава между амфиболами и пироксенами условия кристаллизации их из магмы были предметом тщательного рассмотрения. Амфиболы чаще встречаются в plutonic, чем в вулканических породах, очевидно, вследствие того, что вхождение OH-группы в структуру облегчается при кристаллизации под давлением. В то же время может иметь значение и состав магмы. Отношения $\text{Ca} : \text{Fe}^{2+} : \text{Mg}$ для магматических роговых обманок и пироксенов существенно различны. Составы многих роговых обманок попадают в область разрыва смешимости между авгитом, пижонитом и ромбическими пироксенами.

ГРУППА ОЛИВИНА

К группе оливина относятся силикаты двухвалентных металлов, кристаллизующиеся в ромбической сингонии. Известен ряд минеральных видов:

Форстерит — Mg_2SiO_4

Фаялит — Fe_2SiO_4

Оливин — $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$

Тефрит — Mn_2SiO_4

Монтчеллит — CaMgSiO_4

Глаукохронит — CaMnSiO_4

Из них распространенными породообразующими минералами являются только магнезиально-железистые соединения, хотя монтчеллит обнаружен в метаморфизованных известняках и основных изверженных породах. Другие минеральные виды были найдены в рудных месторождениях среди метаморфизованных известняков. Рентгеноструктурное изучение оливина показало, что его структура построена из изолированных SiO_4 -тетраэдров и что ионы магния и железа расположены внутри неправильных групп из шести атомов кислорода и принадлежат двум структурно-неидентичным положениям. В соответствии с такой структурой, в которой нельзя выделить непрерывные цепи или кольца из SiO_4 -тетраэдров, минералы группы оливина не образуют игольчатых или пластинчатых кристаллов и обычно встречаются в виде изометрических кристаллов. Плотная упакованная структура оливина объясняет сравнительно высокую плотность (форстерит 3,22; сравни энстатит 3,18; антофиллит 2,96; тальк 2,82) и высокие показатели преломления.

Состав оливинов обычно близок к $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Количество других замещающих элементов невелико. Тщательно отобранные и проанализированные ряды оливинов из Скаергаардской интрузии (Wager a. Deer, 1939, стр. 72—73) показали присутствие марганца, количество которого возрастает в более поздних оливинах (MnO от 0,22 до 1,01%). В этом же ряду обнаружен кальций (CaO 2,18%) в самых поздних оливинах. Оливины из дунитов обычно содержат некоторое количество никеля, чаще всего около 0,3%. Характерной

чертой оливинов является практически полное отсутствие алюминия. По-видимому, Al не может замещать Mg и Si в структуре оливина *.

ГРУППА СЛЮД

Минералы группы слюд легко отличить по характерной для них совершенной базальной спайности. Состав отдельных образцов может быть очень сложным, но общую формулу для группы в целом можно записать следующим образом: $W(X,Y)_{2-3}Z_4O_{10}(OH,F)_2$. В этой формуле W — обычно K (Na в парагоните), X, Y — Al, Li, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Z — Si, Al причем отношение Si к Al обычно 3 : 1. Отдельные разновидности образуют типичную изоморфную группу, однако фазовые взаимоотношения еще окончательно не выяснены. Часто два минерала этой группы кристаллизуются совместно. Например, биотит кристаллизуется с мусковитом, мусковит — с лепидолитом и т. д. В приведенном ниже списке формулы упрощены и идеализированы в соответствии со структурой, установленной рентгенографически.

Мусковит — $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
 Парагонит — $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
 Флогопит — $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
 Биотит — $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
 Лепидолит — $KLi_2Al(Si_4O_{10})(OH)_2$

Слюды имеют следующее строение. Основные структурные единицы (SiO_4 -тетраэдр) соединены друг с другом таким образом, что каждый тетраэдр делит по три вершины с соседними, образуя слой. Каждый тетраэдр, таким образом, имеет по три разделенных и одному свободному кислороду, откуда состав слоя ($Si_4O_{10}^{4-}$). Два слоя из кремнекислородных тетраэдров соединяются вместе таким образом, что свободные вершины направлены внутрь. Эти слои связываются Al в мусковите и Mg и Fe во флогопите и биотите. Кроме того, к Mg, Al или Fe присоединяются гидроксильные группы. Так возникает двойной слой, внешние стороны которого образованы основаниями тетраэдров. В структуре слюд можно выделить последовательность таких двойных слоев, разделенных ионами калия.

Наиболее распространенной слюдой в изверженных породах является биотит. Мусковит присутствует в некоторых гранитах. Очень редко в гранитах обнаруживается лепидолит, столь типичный для гранитных пегматитов. Флогопит иногда обнаруживают в изверженных породах, богатых магнием и бедных железом, например в перидотитах, но более характерен он для метаморфизованных известняков и некоторых пегматитов. Парагонит является редким минералом сланцев.

* Это объясняется кристаллохимическими свойствами алюминия. Для соблюдения электронейтральности структуры при замещении в Mg_2SiO_4 одного атома Mg на атом Al необходима и замена Si на Al, что приведет к образованию шпинели — $MgAl_2O_4$, которая имеет не ромбическую, как оливин, а кубическую структуру. (Прим. ред.).

В работах Йодера и Ойгстера (рис. 24) нашел объяснение тот факт, что биотит более распространен в магматических породах, чем мусковит, который приурочен в основном к пегматитам и некоторым гранитам.

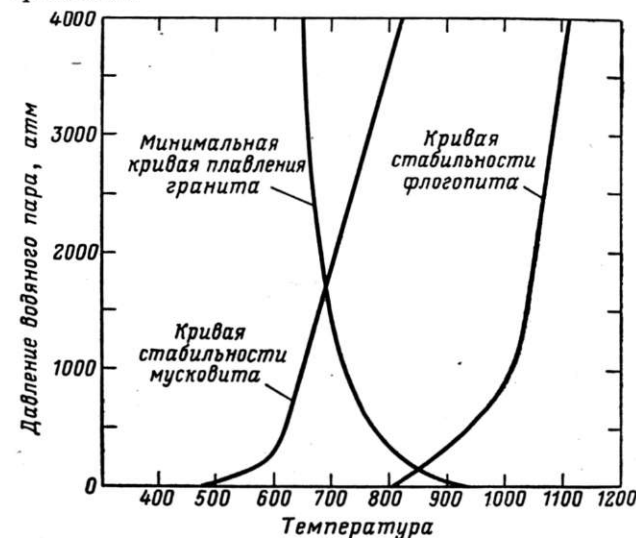


Рис. 24. Соотношение между кривыми устойчивости мусковита и флогопита и минимальной кривой плавления гранита (Yoder and Eugster, *Geochem et Cosmochim. Acta*, 6, 195, 1954)

Установлено, что кривая устойчивости флогопита лежит на 300° выше, чем мусковита, и выше минимальной кривой плавления гранита. Это означает, что биотит и флогопит могут образовываться непосредственно из магмы при нормальных температурах кристаллизации. Кривая устойчивости мусковита, с другой стороны, лежит ниже минимальной кривой плавления гранита при низких давлениях, пересекая ее при температуре 700° и давлении водяного пара 1500 атм. Следовательно, для кристаллизации мусковита в граните необходимо высокое давление водяного пара, т. е. значительная глубина, либо мусковит может образовываться в уже закристаллизованной породе.

Состав биотитов из изверженных пород очень изменчив. Магний и закисное железо могут свободно замещать друг друга, и известны все члены ряда от чисто магниевых, т. е. флогопита, до почти чисто железистых

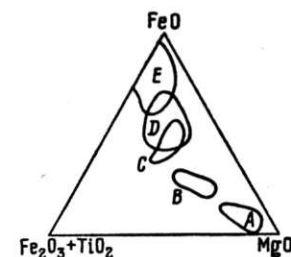


Рис. 25. Вариации химического состава биотита в породах разных типов

A — в ультраосновных породах; B — в габбро, C — в диоритах, D — в гранитах, E — в пегматитах (Heinrich, *Am. J. Sci.* 244, 836, 1946)

разновидностей. Половина и даже более шестикоординационного алюминия может замещаться на окисное железо. Гидроксил может частично замещаться фтором, хотя большая часть анализов биотитов изверженных пород показывает низкое содержание этого элемента. В биотитах также обнаружены небольшие количества Mn, Ti, Li, Na, Ca и реже Ba, Cr, Ni, Rb, Cs. Наблюдается общая тенденция обогащения биотитов железом и обеднения магнием при переходе от ультраосновных пород к гранитам и нефелиновым сиенитам (рис. 25). Наиболее богаты Al биотиты из гранитов и пегматитов, а наименее — из ультраосновных пород. В отношении кремния наблюдается обратная картина.

ПРИРОДА СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА

Термодинамика силикатных расплавов была рассмотрена в работах Барта и Розенквиста (1949) и Вассербурга (1957) *. Поскольку энтропия плавления силикатов невелика, степень упорядоченности атомов в расплаве, по-видимому, не очень отличается от упорядоченности в твердых телах. Представляется, что структурные особенности силикатов в значительной степени сохраняются в расплавах. Так как взаимодействие между кремнием и кислородом значительно сильнее взаимодействий между другими атомами кристаллов силикатов, естественно предположить, что связи кремния с кислородом в какой-то мере сохраняются и в жидкости. Другими словами, анионы в расплаве в основном представлены полимерными одно-, двух- или трехмерными постройками из кремнекислородных тетраэдров, связанных через атомы кислорода. Такие полимерные образования в расплаве аналогичны встречающимся в кристаллах, но менее регулярны. Высокая вязкость силикатных расплавов, по-видимому, обусловлена присутствием таких комплексных кремнекислородных группировок.

На степень полимеризации силикатных анионов заметно влияет величина отношения Si (и Al) к O в расплаве. Степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров максимальна при отношении Si : O, равном 1 : 2, и уменьшается с уменьшением содержания кремния. Это проявляется в увеличении вязкости силикатных расплавов по мере роста содержания SiO₂. Присутствие и других ионов также существенно. В расплавах силикатов щелочных металлов вязкость уменьшается в ряду K > Na > Li. По-видимому, натрий разрывает связи Si—O более эффективно, чем калий, и, следовательно, разбивает полимеризованные анионы на более мелкие единицы. Действие лития еще более эффективно. Двухвалентные катионы, видимо, разрушают полимерные анионы в еще большей степени — вязкость расплавов, обогащенных железом, удивительно мала даже

* Этому же вопросу посвящена статья В. В. Щербины «К геохимии силикатных расплавов». Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 93, № 5, 1964, стр. 537—544. (Прим. ред.).

при высоких содержаниях SiO₂. Лабораторные эксперименты показали, что даже небольшие количества воды очень сильно понижают вязкость, очевидно, вследствие реакции $H_2O + O^{2-} = 2(OH)^-$, приводящей к разрыву связей Si—O—Si и распаду полимерных анионов на более простые постройку. Поскольку «молекулярный вес» OH мал, низкое весовое содержание H₂O в расплаве вызывает разрыв большого числа связей между кремнекислородными тетраэдрами.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Изучение кристаллизации искусственных силикатных расплавов известного состава явилось основой значительного прогресса наших знаний о геохимии изверженных пород. Кристаллизация из жидкости подчиняется правилам гетерогенных равновесий. Эти правила определяют условия, при которых можно ожидать образования только одного из возможных твердых продуктов, и условия, при которых возможно выделение нескольких продуктов одновременно. Основным, разумеется, является правило фаз, согласно которому в любой системе число фаз (Φ) плюс число степеней свободы (C) равно числу компонентов (K) плюс 2, или $\Phi + C = K + 2$. Правило фаз можно сформулировать следующим образом. Число фаз в системе максимально, если число степеней свободы минимально. Это состояние реализуется, если мы фиксируем температуру и давление. Однако маловероятно, что это могло осуществиться при кристаллизации магмы, поскольку она происходит в определенном интервале температур и давлений, т. е. эти факторы переменны и число степеней свободы равно двум. В таком случае правило фаз может быть записано следующим образом: $\Phi = K$, т. е. в системе, состоящей из n компонентов при любых температурах и давлениях не могут быть устойчивыми более n фаз (минералов). Автором этого варианта формулировки правила фаз, иногда называемого минералогическим правилом фаз, является Гольдшмидт *.

Выше в этой главе было отмечено, что, несмотря на значительные колебания химического состава, минералогический состав изверженных пород весьма прост и они на 99 % состоят из семи минералов или минеральных групп. Ограниченное число фаз легко можно понять исходя из правила фаз. Магму можно рассматривать как восьмикокомпонентную систему, содержащую O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na и K*, однако маловероятно, что из нее кристаллизовалось восемь фаз, поскольку компоненты неполностью независимы друг от друга, некоторые из них могут взаимозамещаться в минералах.

Значительная часть экспериментальных исследований равновесий в силикатных расплавах была проведена в Геофизической

* «Основные идеи геохимии». Химиздат, Л., 1933. (Прим. ред.).

** Поскольку в магме ни один из указанных элементов не встречается в свободном состоянии, правильнее восемью ее компонентами считать: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, Na₂O, K₂O. (Прим. ред.).

лаборатории*. Это учреждение, начиная с 1905 г., непрерывно публикует результаты исследований все более и более сложных систем. Поскольку эти работы подробно излагаются в руководствах по петрологии, здесь не дается исчерпывающего обзора данных по изучению равновесий в системах, содержащих магматические компоненты. Ниже описаны только некоторые наиболее характерные системы для иллюстрации ранее изложенных основных принципов.

СИСТЕМА ПИРОКСЕН — ПЛАГИОКЛАЗ

Эта система играет особенно важную роль в петрогенезисе, так как она включает в себя составы, близкие к составам габбро и базальтов, часто являющихся преимущественно пироксен-плаггиоклазовыми.

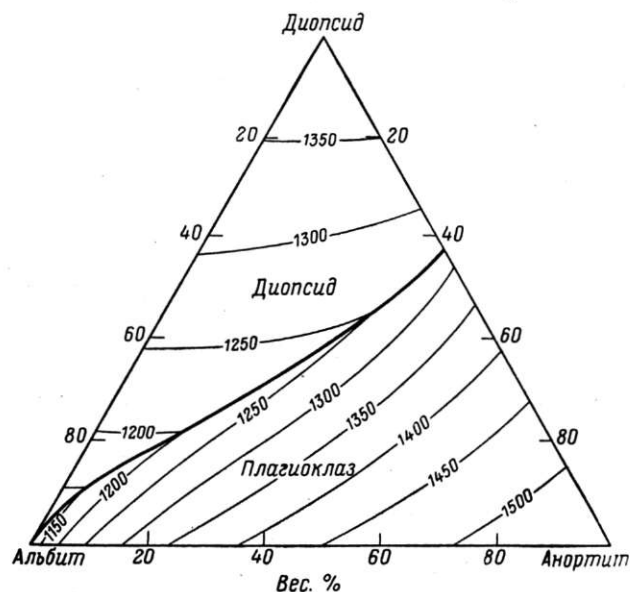


Рис. 26. Система альбит-диопсид — анортит (Bowen, Am. J. Sci. 190, 167, 1915)

выми породами. Начнем с рассмотрения трехкомпонентной системы диопсид (Di) — анортит (An) — альбит (Ab). Фазовые отношения, определенные Боуэном (1915), показаны на рис. 26. В настоящее время известно, что эта система не является строго тройной, поскольку некоторая часть Al_2O_3 плаггиоклаза входит в диопсид. Тем не менее ценность фазовых отношений, установленных Боуэном, очень велика.

Диаграмма состояния разделяется на поле плаггиоклазов и поле диопсида линией, соединяющей эвтектические точки систем Di—An и Di—Ab. Эта границная линия называется реакционной кривой

* Институт Карнеги в Вашингтоне. (Прим. ред.).

или линией котектики. Она проходит по «дну долины» на поверхности ликвидуса, что можно видеть по контурам изотермических сечений. Из любого расплава, состав которого лежит в поле плаггиоклаза, первым кристаллизуется плаггиоклаз, а состав жидкости постепенно сдвигается в сторону реакционной кривой; когда он достигает реакционной кривой, начинает выпадать диопсид. Далее диопсид и плаггиоклаз кристаллизуются совместно и состав расплава изменяется вдоль реакционной кривой по направлению к эвтектике диопсид — альбит. Полное затвердевание достигается в точке, положение которой варьирует в зависимости из исходного состава расплава и степени изменения состава полевого шпата по мере кристаллизации. Затвердевание расплава, исходный состав которого лежит в поле диопсида, происходит аналогичным образом, с той лишь разницей, что первым кристаллизуется диопсид.

Если добавить $FeSiO_3$ (Fs) в качестве четвертого компонента, составы расплавов будут соответствовать составам базальтов и габбро. Эта система не была полностью исследована экспериментально, но имеются данные для ее построения. Барт предпринял попытку представить диаграмму равновесия в форме тетраэдра, каждая из вершин которого соответствует одному из компонентов (рис. 27). На этой диаграмме A соответствует Ab, B—An, C—Di и D—Fs, точка p — эвтектика Di — Ab, g — эвтектика Di — An, а r и s — вероятные точки эвтектик Fs — An и Fs — Ab. Система состоит из двух рядов двойных твердых растворов: ряда плаггиоклазов AB и ряда пироксенов CD; из четырех двойных эвтектических систем, каждая из которых разделена на два поля котектическими линиями pq, pr, rs и sp. Четверная система разделена на две части реакционной поверхностью.

Из расплава состава, лежащего между AB и реакционной поверхностью, первым кристаллизуется плаггиоклаз. Расплав обогащается компонентами C и D, и его состав стремится к реакционной поверхности pqr. При достижении этой поверхности начинает кристаллизоваться пироксен одновременно с плаггиоклазом. После этого состав раствора движется по реакционной поверхности в сторону более низких температур. Кристаллы как плаггиоклаза, так и пироксена реагируют с расплавом, и их состав непрерывно изменяется вплоть

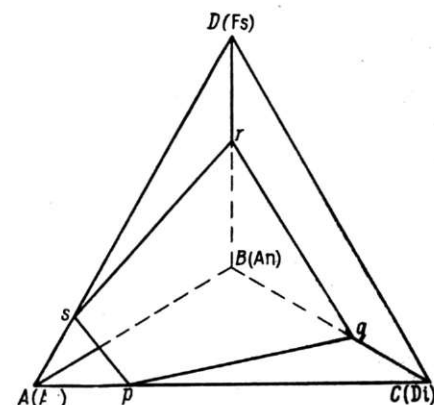


Рис. 27. Тетраэдр, иллюстрирующий приблизительный состав базальтовых лав. Плоскость pgrs — границная поверхность, разделяющая лавы, из которых первым выпадает пироксен, и лавы, из которых первым выпадает плаггиоклаз

до полного затвердевания. В этой системе возможна фракционная кристаллизация, так же как и в более простых системах. Если фракционная кристаллизация происходит, твердая фаза, выделившаяся ранее, будет обогащена Di и An, а позднее — Ab и Fs. Барт изучил состав и последовательность кристаллизации различных базальтов и показал, что идеи, вытекающие из рассмотрения описанной четверной системы, подтверждаются петрографическими данными. Ему удалось оценить координаты реакционной поверхности, нанеся на тетраэдр составы базальтов, для которых можно предполагать одновременную кристаллизацию плагиоклаза и пироксена. Полученные, таким образом, точки ограничивают реакционную поверхность. Барт нашел, что они лежат почти точно в одной плоскости и положение этой плоскости совпадает с положением, предполагаемым на основе рассмотрения результатов неполного экспериментального изучения этой системы.

Экспериментальное изучение кристаллизации естественных и синтетических расплавов базальтового или близкого к нему состава значительно продвинулось после первых работ Боуэна и Барта. Основные положения, изложенные выше, сохранили свою ценность, но получена более подробная информация и выяснены различные детали. Исчерпывающий обзор этих работ приведен в монографии Йодера и Тилли (1962).

СИСТЕМА $KAlSiO_4$ — $NaAlSi_3O_8$ — SiO_2

Эта система включает в себя составы, близкие к некоторым изверженным горным породам — гранитам, сиенитам, нефелиновым сиенитам и к соответствующим им риолитам, трахитам и фонолитам. Экспериментальное изучение расплавов показало, что фракционная кристаллизация сложных силикатных систем, содержащих натрий, калий и алюминий, всегда приводит к образованию остаточной жидкости, обогащенной щелочным алюмосиликатом.

Вследствие этого Боуэн называет систему $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 системой «петрогенного остатка». На диаграмме равновесия (рис. 28) линия, соединяющая $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$, разделяет систему на две части. Составы, лежащие выше этой прямой, отвечают гранитам, ниже — приближаются к щелочным магмам, которые при кристаллизации образуют щелочной полевой шпат + нефелин + лейцит. Наиболее важной особенностью является существование низкотемпературной впадины, ограниченной изотермой $1100^\circ C$. Фракционная кристаллизация любого расплава в этой системе приведет к образованию остаточной жидкости, состав которой лежит в области этой впадины. Боуэн отметил, что если фракционная кристаллизация играет существенную роль при дифференциации магмы, то изверженные породы, являющиеся продуктом кристаллизации остаточного расплава, должны содержать калийные компоненты в пропорциях, соответствующих составу этой низкотемпературной впадины. Боуэну удалось найти много примеров среди риолитов, трахитов

и фонолитов, подтверждающих эту точку зрения. Составы калийной части среднего гранита, риолита, сиенита и т. п. также попадают в эту область, как и показано на рис. 28.

Дальнейшее исследование верхней части системы (т. е. $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2) под давлением водяного пара еще более ярко

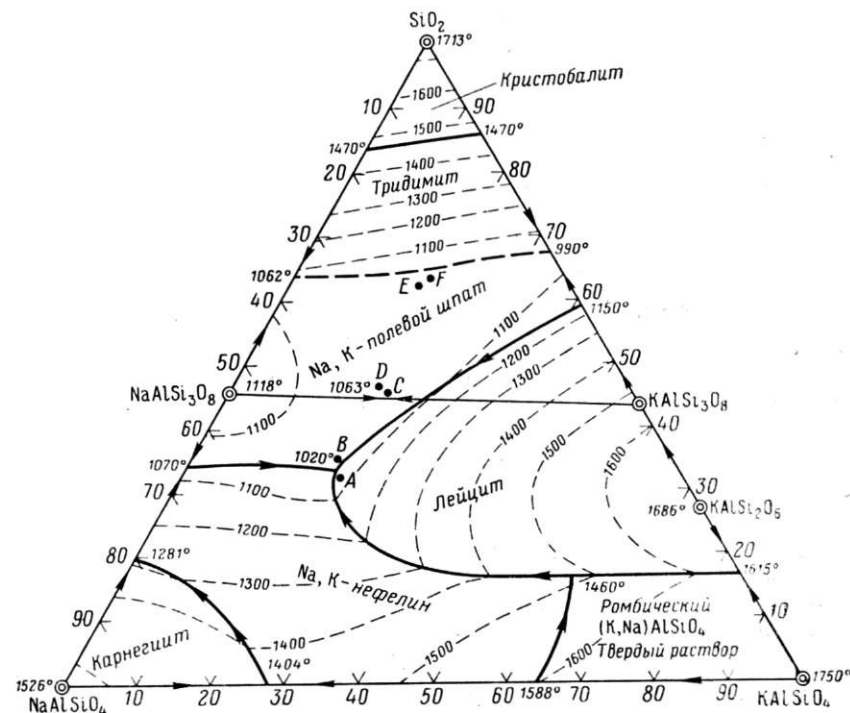


Рис. 28. Фазовая диаграмма системы $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 . Черные точки — нормативные составы (за исключением анортита) средних из 15 тингуаитов (A), из 25 фонолитов (B), из 32 щелочных сиенитов (C), 19 щелочных трахитов (D), 546 гранитов (E) и из 102 риолитов (F), (Bowen, Am. J. Sci. 233, 20, 1937 и Schairer, J. Geol. 58, 514, 1950)

продемонстрировало фазовые отношения в этой системе (рис. 29), напоминающей систему Ab — An — Di . Она также распадается на два поля составов, в одном из которых первым кристаллизуется кварц, а в другом — щелочной полевой шпат. Эти два поля разделяются реакционной кривой AB . Под давлением водяного пара процесс кристаллизации в конечном итоге приводит в низкотемпературную впадину, расположенную вокруг средней части кривой AB . Если состав гранитов пересчитать на нормативные SiO_2 , $NaAlSi_3O_8$ и $KAlSi_3O_8$, полученные фигуративные точки нанести на диаграмму, то плотность этих точек четко обрисует положение впадины. Это свидетельствует о том, что фельзитическая часть большинства

гранитов отвечает по составу поздней жидкой фракции, образованной при кристаллизации в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — SiO_2 . Это еще раз подтверждает, что большая часть гранитов образуется

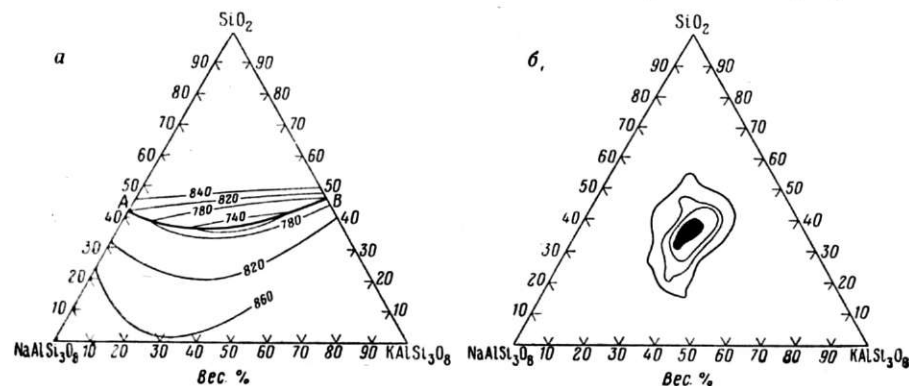


Рис. 29. Составы природных гранитов и их соотношение с низкотемпературной областью системы SiO_2 — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8

а — система под давлением водяного пара в 1000 кг/см^2 (AB — реакционная кривая, разделяющая поле кварца и полевого шпата); б — диаграмма изолиний равной плотности точек нормативного состава более 500 проанализированных гранитов, содержащих 80% или более указанных на диаграмме компонентов (более 90% анализов попадает в сплошную затемненную область) (Tuttle and Bowen, Geol. Geol. Soc. Amer. Mem. 74, 1958)

при фракционной кристаллизации и, кроме того, является доказательством их магматического происхождения. Наблюдения также показывают, что в результате фракционного плавления пород соответствующего состава первая порция расплава отвечает гранитам.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАГМЫ

На основании данных по изучению кристаллизации искусственных силикатных расплавов и корреляции этих экспериментальных результатов с петрологическими исследованиями можно сделать важные выводы относительно кристаллизации магмы. Простая эвтектическая кристаллизация, ранее считавшаяся обычной и распространенной в магмах, по-видимому, никогда не происходит. Почти все породообразующие минералы представляют собой ряды твердых растворов. Кристаллизация систем, содержащих вещества, способные к образованию твердых растворов, происходит в широком интервале температур, а выделяющиеся фазы могут менять состав. Эвтектическая кристаллизация в этих условиях невозможна. Протекание процесса кристаллизации зависит от скорости охлаждения и от того, удаляются или нет ранее образующиеся кристаллы, в то время как при эвтектической кристаллизации результат не зависит от этих факторов.

Другой важной особенностью силикатных систем является инконгруентное плавление, при котором ранее образованная твердая

фаза реагирует с жидкостью и превращается в другую фазу. Таким образом, кристаллизация в магме сопровождается реакциями двух типов: непрерывной реакцией в твердом растворе, когда ранее образованные кристаллы постепенно меняют свой состав, реагируя с расплавом, и скачкообразным изменением состава и структуры при реакции ранее образованной фазы с расплавом. Это представление о реакциях как об основном явлении при кристаллизации магмы

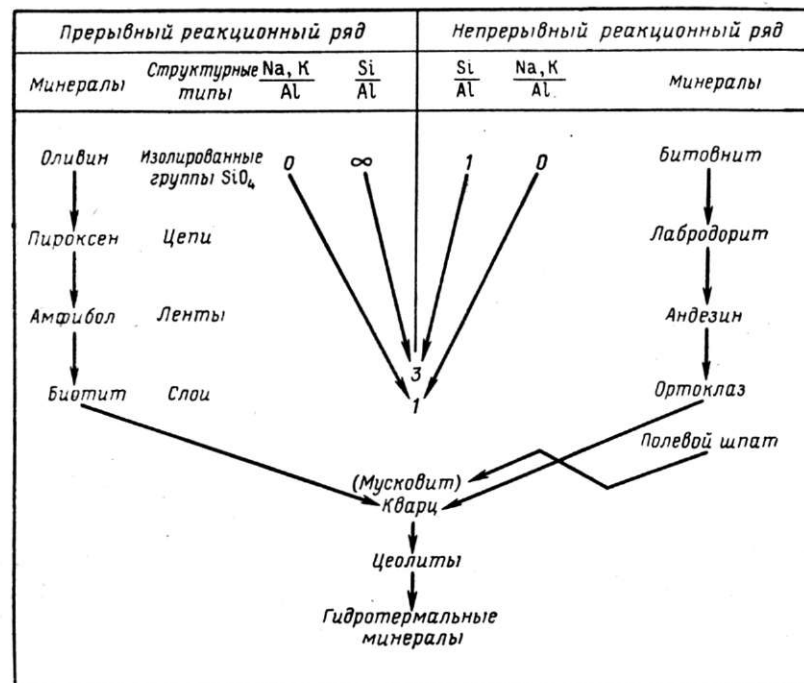


Рис. 30. Реакционные ряды (von Eckermann, Geol. Fören i Stockholm Förk, 66, 286, 1944)

было выдвинуто и развито Боуэном и названо им реакционным принципом.

Боуэн показал, что обычные минералы изверженных пород могут быть разделены на два ряда: прерывный реакционный ряд, включающий ферромагнезиальные минералы, и непрерывный реакционный ряд, включающий полевые шпаты (рис. 30). В действительности, каждый из ферромагнезиальных минералов сам является непрерывным реакционным рядом, поскольку все они представляют собой твердые растворы. Реакционные ряды, установленные Боуэном на основании как лабораторных, так и петрологических наблюдений, согласуются с обычной последовательностью магматической кристаллизации, указываемой петрологами.

Петрологическое значение реакционного принципа может быть проиллюстрировано кратким рассмотрением кристаллизации базальтовой магмы такого состава, в котором первыми возникающими фазами являются битовнит и оливин. По мере падения температуры они более или менее полностью реагируют с расплавом и превращаются в пироксен и лабрадорит и, если не происходит фракционирования, расплав затвердевает в пироксен-лабрадоритовую породу, базальт или габбро. Если происходит фракционирование и часть оливина и битовнита удаляется из системы, реакционный процесс пойдет дальше и оставшийся расплав будет реагировать с пироксеном и лабрадоритом с образованием роговой обманки и андезина. Чем интенсивнее происходит фракционирование, тем дальше заходит реакционный процесс. При достаточно полном фракционировании процесс может дойти до конца реакционных рядов и получается расплав, богатый водой и кремнеземом.

Представляет интерес рассмотреть некоторые аспекты прерывного и непрерывного реакционных рядов, представленных на рис. 30. Во-первых, прерывный реакционный ряд характеризуется постепенным усложнением кремнекислородных построек, от изолированных тетраэдров через простые и двойные цепочки к слоям. Параллельно наблюдается увеличение объема элементарных ячеек:

Форстерит	294 Å ³
Диопсид	434 Å ³
Роговая обманка	925 Å ³
Биотит	979 Å ³

Для последних членов ряда характерно вхождение в структуру фтора и гидроксидов, что является следствием повышения концентрации летучих компонентов по мере фракционирования. Так как биотит содержит много калия, его кристаллизация (вместо роговой обманки) частично обусловлена возрастанием концентрации калия в жидкости.

Уменьшение сложности кремнекислородных построек от биотита к оливину связано с увеличением термической устойчивости в этом ряду. Полимеризованные структуры, характерные для низкотемпературных членов ряда, могут при нагревании разрушаться на фрагменты и превращаться в структуры, свойственные более высокотемпературным членам. Так, с повышением температуры слоистые структуры могут последовательно распадаться на двойные цепи амфиболов, простые пироксеновые цепочки и, наконец, одиночные тетраэдры, причем каждая из этих стадий сопровождается образованием жидкого остатка. При плавлении роговой обманки возникает пироксен и жидкая фаза, а пироксен в свою очередь распадается на оливин и жидкий остаток, что было подтверждено экспериментально.

Другой заслуживающей внимание особенностью прерывного реакционного ряда является увеличение степени замещения кремния алюминием. Нет данных о том, что такое замещение может про-

исходить в оливине. Для большинства магматических пироксенов характерно незначительное замещение кремния на алюминий, в магматических амфиболах замещение более значительно, а в биотитах по крайней мере одна четвертая часть кремния всегда замещается алюминием (отношение Si : Al в магматических биотитах колеблется от 6 : 2 до 5 : 3). В непрерывном реакционном ряду плагиоклазов, напротив, наблюдается постоянное уменьшение отношения Si : Al от 1 : 1 в анортите до 1 : 3 в альбите и калиевом полевошпате. Отношение Na + K : Al изменяется от 0 до 1 в обоих реакционных рядах. Структурное значение замещения кремния на алюминий, очевидно, заключается в распределении энергии связи. Если алюминий оказывается в центре кислородного тетраэдра, то обладая меньшим зарядом, он слабее, чем кремний, нейтрализует отрицательные заряды атомов кислорода, а увеличение отрицательных зарядов ведет к увеличению взаимодействия между тетраэдрами. Замещение алюминием кремния, таким образом, приводит к увеличению температуры дезинтеграции * и, следовательно, повышает положение минерала в реакционном ряду. Это справедливо не только для непрерывного реакционного ряда, но и для индивидуальных минералов прерывного ряда. Замещение кремния на алюминий в амфиболах и пироксенах, очевидно, приводит к увеличению их термической устойчивости.

Реакционные ряды позволяют понять разделение основных породообразующих элементов в процессе магматической кристаллизации. Минералы, образующиеся первыми — оливин и кальциевый плагиоклаз, — бедны кремнием и, следовательно, расплав обогащается этим компонентом. Оливин богат магнием, плагиоклаз — кальцием, следовательно, жидкость обедняется этими компонентами. Кристаллизация оливина приводит также к изменению величины отношения Mg : Fe в расплаве **, поскольку это отношение в кристаллах всегда выше, чем в жидкости, из которой они выделились. Действительно, оливины и другие ферромагнезиальные минералы являются изоморфными рядами, в которых магнезиальные члены обладают более высокой температурой плавления и выпадают первыми. Постепенно в процессе кристаллизации вместо оливина стабильной твердой фазой становится пироксен, и кальций начинает удаляться из расплава как в форме плагиоклаза, так и в форме авгита, а жидкость обогащается Na, K, Si. По мере падения концентрации кальция в расплаве растет содержание калия в плагиоклазе.

С появлением роговой обманки в качестве стабильной фазы в прерывном реакционном ряду некоторая часть натрия может входить и в этот минерал. Калий остается в жидкости вплоть до самой

* Имеется в виду инконгруэнтное плавление. (Прим. переводчика).

** О соотношениях Mg : Fe в оливинах и находящихся в парегенезе пироксенах см. в работе Рамберга и де Вора (H. Ramberg a. G. De Vore The distribution of Fe²⁺ and Mg²⁺ coexisting olivines and pyroxenes: Journ. Geol., 59, 1951, 193—210). (Прим. ред.).

поздней стадии, поскольку он может связываться в заметных количествах только в биотите и калиевом полевоом шпате. Следовательно, в соответствии с реакционным принципом фракционная кристаллизация базальтовой магмы в определенных условиях может приводить к последовательному образованию все более богатых кремнеземом пород, вплоть до достижения гранитного состава. Эта последовательность подтверждается многочисленными наблюдениями массивов изверженных пород, например массива в районе Осло, каледонских плутонических пород в Западной Шотландии и батолита Южной Калифорнии. Тем не менее, как отмечал Боуэн, фракционная кристаллизация — это очень гибкий процесс и две магмы приблизительно одинакового состава могут привести к образованию пород различных типов. Одним из наиболее хорошо изученных примеров фракционной кристаллизации базальтовой магмы является Скаергаардская интрузия (Wager a. Deer, 1939). В этой интрузии дифференциация привела к поздней кристаллизации богатой железом породы, состоящей в основном из плагиоклаза (Al_{30}), оливина (Fe_{97}) и клинопироксена, близкого к геденбергиту. Здесь дифференциация развивалась в сторону обогащения железом вместо обогащения кремнеземом. Осборн (Osborn, 1962) показал, что можно различать два вида реакционных рядов. Первый ведет к образованию остаточного расплава, богатого кремнием (по Боуэну), и характерен для изверженных пород орогенных зон. Второй ведет к образованию жидкости, богатой FeO , и типичен для слоистых интрузий, таких как Скаергаард, Бушвельд и комплекса Стилл Уотер.

Каждый из этих дифференционных рядов является продуктом фракционной кристаллизации и реакций, а различные результаты являются отражением разницы в парциальном давлении кислорода в процессе кристаллизации. Реакционные ряды Боуэна описывают, что происходит с базальтовой магмой в процессе фракционной кристаллизации при сравнительно высоком давлении кислорода. В этих условиях большая часть железа выделяется в виде магнетита, что приводит к повышению содержания кремнезема в жидкости, и остаточный расплав оказывается богатым кремнеземом. При сравнительно низком парциальном давлении кислорода в магме не содержится или содержится мало окисного железа, что препятствует образованию магнетита, и FeO накапливается в жидкости, пока, наконец, не выпадает на поздних стадиях кристаллизации в виде богатых железом оливина и пироксена.

Новые работы по кристаллизации естественных и искусственных расплавов при высоких давлениях значительно углубили наше понимание масштаба и разнообразия магматической дифференциации. Например, инконгруэнтное плавление $MgSiO_3$ с образованием $MgSiO_4$ и богатой кремнеземом жидкости не происходит уже при умеренных давлениях; это указывает на то, что, хотя реакционные отношения между оливином, ортопироксеном и расплавом могут играть важную роль в близповерхностной дифференциации, они существенно изменяются в более глубоких зонах коры. Грин и Рингвуд

(Green a. Ringwood, 1964) экспериментально показали (табл. 21), что поле первичной кристаллизации ортопироксена из базальтовой магмы расширяется при высоких давлениях. При увеличении давления количество оливина уменьшается, а количество ортопироксена возрастает.

Таблица 21

Кристаллизация базальтового расплава при различных температурах и давлениях *

P, кбар	T° C	Присутствующие фазы	Примечания
10	1250	Ol + Orx + liq	Ol \gg Orx
12,5	1250	Ol + Orx + ? Cpx + Liq	Orx $>$ Ol
15	1300	Ol + Orx + Cpx + liq	Orx $>$ Cpx + Ol
20	1300	Orx = liq	Orx \gg Cpx $>$ Ol

* Green a. Ringwood. Nature, 201, 1964, 1276.

Примечание. Ol — оливин, Orx — ромбический пироксен, Cpx — клинопироксен, liq — жидкость.

С увеличением давления ортопироксен обогащается алюминием. Грин и Рингвуд также изучали кристаллизацию базальтового стекла при $1100^\circ C$ и различных давлениях. В процессе кристаллизации стекла при давлении до 15 кбар образуется пироксен и плагиоклаз, причем с ростом давления количество плагиоклаза уменьшается, он становится более натриевым, по-видимому, вследствие включения кальция и алюминия в пироксен из анортитовой составляющей. При давлении выше 15 кбар появляется гранат (пироп, альмандин), количество которого возрастает с увеличением давления. Гранат, по-видимому, образуется при распаде алюминиевого пироксена. При давлении выше 20 кбар исчезает плагиоклаз и появляется кварц, образующийся, по-видимому, в результате распада альбитовой составляющей на жадеит и SiO_2 . Жадеит образует твердый раствор с пироксеном. Этот ряд петрологически эквивалентен последовательности: габбро — гранатовый гранулит (гранат, пироксен, натриевый плагиоклаз) — эклэгит.

Здесь следует особо отметить различное поведение при высоких давлениях анортитовой и альбитовой составляющих плагиоклазов. В этой связи интересно своеобразное поведение калиевого полевого шпата. Калий не образует соединения, соответствующего жадеиту ($KAlSi_2O_8$ лейцит — фельдшпатоид и не устойчив при давлении выше 2 кбар) и не может входить в структуру пироксена. При высоких давлениях в нижних частях коры и в верхней мантии калий, возможно, содержится в роговой обманке или флогопите.

Таким образом, затвердевание магмы хотя и управляется простейшими принципами фазовых равновесий и фракционной кристаллизации, однако способно замечательным образом видоизменяться

в различных условиях, существующих в коре и верхней мантии. Распределение главных элементов определяется последовательностью выделения минералов по мере понижения температуры и изменения состава расплава после перехода некоторых элементов в твердую фазу. С помощью изложенных принципов, управляющих магматической кристаллизацией, можно лишь описать, а не объяснить, как основные элементы распределяются по различным минералам и почему это происходит; нельзя также объяснить поведение редких элементов. Объяснение должно в конечном итоге основываться на термодинамических соображениях, изменениях энергии, происходящих при агрегировании ионов различных размеров и зарядов в конкретные кристаллические структуры.

ТЕРМОДИНАМИКА МАГМАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Термодинамика магматической кристаллизации определяется природой присутствующих ионов, их концентрацией, температурой, давлением и структурой образующихся твердых фаз. По существу вопрос состоит в том, как изменение состава и физического состояния магмы влияет на растворимость различных соединений. Согласно термодинамике твердое вещество A будет кристаллизоваться из жидкости, содержащей A , если химический потенциал A в твердом теле меньше, чем в жидкости. Однако мы можем сформулировать вопрос, но не можем ответить на него, поскольку нам не известны соответствующие термодинамические величины.

Кристаллизация в значительной степени сводится к упорядочению. В кристалле степень упорядочения велика, и ионы образуют правильную трехмерную структуру, в то время как в расплаве расположение ионов, хотя и не полностью беспорядочно, но степень порядка значительно ниже, чем в твердом теле. С точки зрения термодинамики магматическая кристаллизация характеризуется изменением энергии и энтропии, сопровождающей удаление ионов из расплава и их упаковку в упорядоченный кристалл. Поведение элемента в процессе магматической кристаллизации зависит от его концентрации в магме и структуры кристаллов, в которые он может войти. Содержание кремния и алюминия в магме и температура — основные факторы, определяющие последовательность образующихся структур. Эти структуры играют роль своеобразных сортировочных механизмов для катионов. Катион может войти в кристалл только в том случае, если его размеры позволяют ему это сделать и он может окружить себя анионами в соответствии со своим координационным числом. Поскольку в общем случае ряд различных ионов удовлетворяет этому требованию, тот из них преимущественно входит в кристалл, который сильнее взаимодействует с решеткой. На основании изучения кристаллических структур, а также энергетических соображений Гольдшмидт сформулировал следующие эмпирические правила, которыми можно руководствоваться при рассмотрении распределения элементов между жидкостью и кристаллом при кристаллизации многокомпонентных систем.

1. Два иона, обладающие одинаковыми зарядами и радиусами, одинаково легко входят в кристалл данной структуры.

2. Из двух ионов близкого радиуса и одинакового заряда легче входит меньший по размерам ион.

3. Из двух ионов близкого радиуса, но разного заряда, ион с большим зарядом входит лучше.

Эти правила находят широкое применение в геохимии изверженных пород. Мы уже приводили примеры при рассмотрении реакционного принципа. Так, кальций легче, чем натрий, входит в полевой шпат, поскольку он обладает большим зарядом и поэтому концентрируется в ранних плагиоклазах. Ион магния несколько меньше иона закисного железа, и магний всегда концентрируется в ранних ферромагнезиальных минералах, будь то оливин, пироксен, амфибол или биотит. Правила Гольдшмидта очень полезны в предсказании порядка выделения из магмы не только главных, но и редких элементов.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Когда редкий элемент обладает таким же зарядом и радиусом, как и главный, происходит так называемый «камуфляж» (маскировка) этого элемента в кристалле, содержащем главный элемент. Так, наблюдается «камуфляж» Ga^{3+} ($0,62 \text{ \AA}$) в минералах алюминия и Hf^{4+} ($0,78 \text{ \AA}$) в минералах циркония. Когда редкий элемент обладает близким ионным радиусом и более высоким зарядом, чем главный элемент (или таким же зарядом, но меньшим радиусом), происходит захват этого редкого элемента кристаллом. Так, Ba^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$) захватывается минералами калия ($1,33 \text{ \AA}$). Наконец, когда редкий элемент обладает близким ионным радиусом, но меньшим зарядом, чем главный элемент (или таким же зарядом, но большим радиусом), говорят, что он допускается в кристалл, содержащий главный элемент. Так, Li^{+} ($0,68 \text{ \AA}$) допускается в минералы магния. При вхождении ионов, заряд которых отличен от заряда основного элемента, сохранение электронейтральности обеспечивается одновременным замещением в кристалле других ионов.

Правила Гольдшмидта очень полезны при рассмотрении элементов во время кристаллизации, но они не универсальны, за что неоднократно критиковались. Основной причиной отсутствия универсальности, по-видимому, является тот факт, что межатомные взаимодействия в большинстве минералов не являются чисто ионными, в то время как правила исходят из предположения о существовании чисто ионных связей. Этот вопрос был тщательно рассмотрен Рингвудом (Ringwood), который показал, что электроотрицательность элемента, т. е. мера его стремления образовывать ковалентные связи, существенно влияет на его способность замещать другие элементы, близкие по размеру ионов. Электроотрицательность элементов Б-подгрупп периодической системы значительно выше электроотрицательности соответствующих элементов А-подгрупп, и это

необходимо учитывать при рассмотрении взаимозамещений (диадохии) элементов, принадлежащих разным подгруппам (табл. 22). Рингвуд сформулировал роль электроотрицательности в виде следующего правила: если возможно взаимозамещение двух элементов, обладающих заметно различными величинами электроотрицательности, предпочтительно захватывается тот ион, электроотрицательность которого меньше, так как он образует связи более прочные и более ионные. На практике это правило применимо к замещениям элементов, различающихся более чем на 0,1 единицы электроотрицательности. Значение характера связи для распределения элементов рассмотрено в очень полном обзоре Аренса (Arens, 1964).

Таблица 22

Электроотрицательности наиболее распространенных элементов

Катион	Электроотрицательность	Катион	Электроотрицательность
Rb ⁺	0,8	Mn ²⁺	1,4
K ⁺	0,8	Cr ³⁺	1,6
Ba ²⁺	0,85	Pb ²⁺	1,6
Na ⁺	0,9	Fe ²⁺	1,65
Sr ²⁺	1,0	Ni ²⁺	1,7
Ca ²⁺	1,0	Co ²⁺	1,7
Li ⁺	1,0	Zn ²⁺	1,7
Редкие земли	1,05—1,2	Fe ³⁺	1,8
Mg ²⁺	1,2	Cu ⁺	1,8
Sc ³⁺	1,3	Cu ²⁺	2,0
V ³⁺	1,35		

Кратко рассмотрим теперь поведение некоторых отдельных элементов в процессе магматической кристаллизации (табл. 23, 24).

Рубидий. Из основных элементов Rb может замещать только K, что было подтверждено. Не известно ни одного собственного минерала Rb, он всегда входит в минералы калия. В изверженных породах он присутствует в биотите и калиевом полевом шпате. Поскольку ион Rb⁺ значительно больше иона K⁺, он допускается в минералы калия и, следовательно, отношение Rb : K возрастает по мере развития дифференциации (оно максимально в полевых шпатах и слюдах пегматитов).

Барий. Ион Ba слишком велик, чтобы замещать кальций или натрий. Калий является единственным из главных элементов, размер иона которого допускает замещение на барий, следовательно, барий должен находиться в биотите и калиевом полевом шпате. Ввиду большего заряда иона бария он должен захватываться (курсив переводчика) соединениями калия. Имеющиеся в нашем распоряжении данные указывают на справедливость этого положения, поскольку обычно барием обогащены ранние калиевые минералы.

Таблица 23

Содержание рассеянных элементов (в г/т) в минералах гиперстен-оливинового габбро (Скаергаардская интрузия) *

Элемент	Плагноклаз	Гиперстен	Оливин
Ga	55	3	3
Cr	<1	350	<1
V	10	250	<5
Mo	<1	2	10
Li	4	2	3
Ni	<2	150	350
Co	<2	50	125
Cu	40	35	20
Sc	<10	30	<10
Zr	<10	50	<10
Mn	<10	2100	1700
Sr	2000	<10	10
Ba	110	5	5

* Mitchell. «Geochemistry of the Soil».

Таблица 24

Содержание редких и рассеянных элементов (в г/т) в минералах гранита (массив Рубидо, Калифорния) *

Элемент	Плагноклаз или кварц	Калиевый полевой шпат	Гиперстен	Роговая обманка	Биотит	Магнетит
	64% **	32%	0,5%	1%	2%	0,5%
Ga	15	10	5	20	25	100
Cr	X ***	X	4	30	5	250
V	X	X	X	175	55	1100
Mo	X	X	X	3	—	100
Li	15	10	7	15	260	—
Ni	X	X	10	5	<5	20
Co	X	X	12	10	15	40
Sc	X	X	30	200	15	X
Zr	X	X	X	250	45	X
Y	X	X	X	2000	X	X
La	X	X	X	300	X	X
Sr	75	130	X	10	X	—
Ba	125	2500	X	60	2000	—
Rb	X	600	X	10	1750	—

* Sen; Nockolds, Allen. Geochem. et Cosmochem. Acta, 16, 77, 1959.

** Содержание минерала в породе.

*** Содержание элементов ниже предела чувствительности.

Свинец. Следы свинца находятся в силикатном материале многих изверженных пород, особенно гранитов. Очевидно, он присутствует в виде иона Pb^{2+} (1,20 Å), способного замещать K^+ . Если исходить из величины заряда, можно ожидать, что свинец должен захватываться минералами калия, но значительно большая электроотрицательность свинца, очевидно, ослабляет эту тенденцию и свинец скорее допускается, чем захватывается минералами калия.

Стронций. Размеры иона стронция указывают на возможность замещения им кальция или калия, причем он может допускаться в минералы кальция (большой радиус) или захватываться минералами калия (большой заряд). В изверженных породах стронций в основном встречается в плагиоклазах и калиевом полево шпате, причем его концентрация возрастает в процессе кристаллизации; это указывает на то, что основным способом удаления Sr из магмы является его вхождение вместо кальция. Однако стронций может входить не во все минералы кальция. Его содержание в авгитах ничтожно, по-видимому, структура пироксенов не подходит для включения иона стронция.

Редкоземельные элементы (включая Y). Заряд и сравнительно большой радиус (Lu 0,85 Å и La 1,14 Å) ионов редкоземельных элементов, а также их низкая концентрация обуславливают слабую тенденцию к замещению главных элементов в процессе магматической кристаллизации и образование самостоятельных минералов этих элементов в пегматитах. Тем не менее эти элементы могут замещать кальций в апатите и роговой обманке. Часто редкоземельные элементы обнаруживаются и в сфене. При низких температурах, когда структура эпидота становится стабильной, в гранитах и пегматитах может образовываться минерал алланит, представляющий собой эпидот, в котором часть кальция замещена на редкоземельные элементы.

Марганец. В магме марганец присутствует в виде иона Mn^{2+} и можно предполагать, что в этой форме он способен замещать Ca^{2+} и Fe^{2+} . Однако Mn значительно более электроотрицателен, чем Ca, и по этой причине он довольно редко замещает его (исключение составляет апатит из пегматитов). В изверженных породах марганец замещает ион закисного железа, причем наблюдается повышение отношения Mn : Fe в поздних дифференциатах; это указывает на то, что марганец допускается в ферромагнезиальные минералы. Из данных табл. 23 видно, что Mn практически отсутствует в кальциевом плагиоклазе и равномерно распределен между ферромагнезиальными минералами — гиперстеном и оливином.

Цирконий. Сочетание высокого заряда и большого радиуса (0,79 Å) резко отличает цирконий от всех главных элементов изверженных пород. Цирконий не входит в порообразующие минералы и появляется в виде самостоятельной фазы, обычно циркона. Циркон наиболее обилен в поздних дифференциатах, очевидно, вследствие того, что первоначальная концентрация циркония в магме ниже растворимости циркона.

Гафний. Поскольку заряды ионов циркония и гафния равны, а радиусы очень близки, гафний всегда маскируется в минералах циркония, а отношение Zr : Hf остается почти постоянным на всем протяжении процесса фракционной кристаллизации.

Скандий. Скандий обладает радиусом (0,81 Å), близким к радиусу иона Fe^{2+} . Учитывая несколько более высокий заряд скандия, можно предполагать, что он захватывается железо-магнезиальными минералами. Это оказывается справедливым для пироксенов магматических пород, в которых обнаруживаются некоторые количества скандия (см. табл. 23). Кроме того, он может также присутствовать в роговой обманке и биотите *. В оливинах, которые образуются раньше, скандий не концентрируется. Очевидно, это является следствием трудности компенсации избыточного положительного заряда, поскольку необходимы дополнительные замещения.

Кобальт. Ион двухвалентного кобальта имеет практически тот же размер (0,72 Å), что и ион двухвалентного железа, поэтому кобальт должен маскироваться соединениями железа. Однако установлено, что отношение Co : Fe является наиболее высоким в ранних минералах и явно уменьшается по мере фракционирования. Следовательно, эффективный радиус кобальта несколько меньше, чем выше приведенный, и, возможно, почти идентичен радиусу магния, поскольку Ноккольдс и Аллен обнаружили, что в сериях горных пород отношение Co : Mg является почти постоянным. Основная часть кобальта из магмы удаляется с ранними магнезиальными минералами, особенно с оливином.

Никель. Никель имеет практически тот же радиус (0,69 Å) и тот же заряд, что и магний, и, следовательно, маскируется магнезиальными минералами. Тем не менее отношение Ni : Mg является наиболее высоким в ранее образованных кристаллах (особенно в оливине) и заметно отклоняется в минералах и породах, сформировавшихся позднее. Никель ведет себя так, как если бы его радиус был меньше радиуса магния, что приводит к захвату Mg минералами, и, действительно, это можно заметить при сравнении объемов элементарных ячеек Ni_2SiO_4 (281 Å³) и Mg_2SiO_4 (292 Å³).

Литий. Основываясь на химических свойствах, можно было бы ожидать, что литий будет следовать за другими щелочными элементами в процессе магматической кристаллизации. Однако ионные размеры, а не химические свойства являются решающими при кристаллизации. Ион лития значительно меньше, чем любой из других щелочных ионов (Li^+ — 0,68 Å, Na^+ — 0,97 Å, K^+ — 1,33 Å). Следовательно, литий следует за магнием, поскольку их ионные размеры практически идентичны, а поскольку ион лития имеет более низкий заряд, чем ион магния, он должен допускаться в магнезиальные минералы, что соответствует наблюдениям. Отношение Li : Mg устойчиво возрастает в поздних минералах и породах.

* Скандий «предпочитает» накапливаться в мусковите и альмандине, а из аксессуарных — в цирконе и касситерите. (Прим. ред.).

Шток, проводивший тщательные определения отношения $Li : Mg$ в различных изверженных породах, высказал предположение, что оно может быть использовано как индикатор стадии дифференциации, которой достигла данная порода. Литий обнаруживается в пироксенах, амфиболах и особенно характерен для слюд. При этом значительные количества лития остаются в расплаве до самых поздних стадий дифференциации, так как повышение концентрации лития наблюдаются в пегматитах, в которых при практически полном отсутствии магниевых минералов он образует индивидуальные минералы, такие как лепидолит, сподумен, амблигонит и петалит.

Ванадий. В магмах ванадий, вероятно, присутствует в виде иона V^{3+} . В значительной степени он связывается в магнетите, в котором замещает Fe^{3+} . Ионный радиус V^{3+} больше радиуса иона Fe^{3+} , но электроотрицательность ниже, и это, очевидно, является причиной обогащения ванадием раннего магнетита. Ванадий встречается также в пироксенах, амфиболах и биотите *, а в значительных концентрациях отмечен в эгирине, минерале с высоким содержанием Fe^{3+} .

Хром. В магмах хром также присутствует в виде иона Cr^{3+} . Его радиус очень близок к радиусу Fe^{3+} , но для хрома характерна более высокая степень предпочтительной концентрации относительно иона трехвалентного железа.

Германий. По сравнению с кремнием ион германия обладает несколько большим радиусом, но тем же зарядом ($Ge^{4+} - 0,53 \text{ \AA}$, $Si^{4+} + 0,42 \text{ \AA}$). Германий замещает кремний. Величины отношения $Ge : Si$ в силикатах обычно характеризуются незначительными вариациями, что указывает на эффективную маскировку Ge в этих минералах. Однако имеется доказательство некоторого концентрирования германия в поздних дифференциатах.

Остальные литофильные элементы не замещают порообразующих элементов из-за большого различия ионных радиусов и ионных зарядов. Ввиду низкой концентрации их в исходной магме они остаются в растворе и обогащают остаточный расплав. Этими элементами являются B^{3+} ($0,23 \text{ \AA}$), Be^{2+} ($0,35 \text{ \AA}$), W^{6+} ($0,62 \text{ \AA}$), Nb^{5+} ($0,69 \text{ \AA}$), Ta^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$), Sn^{4+} ($0,71 \text{ \AA}$), Th^{4+} ($1,02 \text{ \AA}$), U^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$), Cs^{+} ($1,67 \text{ \AA}$), а также редкие земли ($0,85-1,14 \text{ \AA}$), Li^{+} ($0,68 \text{ \AA}$) и Rb^{+} ($1,47 \text{ \AA}$). Они концентрируются в пегматитах, которые являются единственным промышленным источником многих из них.

В течение заключительной кристаллизации остаточного расплава эти элементы могут входить в структуру порообразующих минералов (Rb в микроклине) или более редких минералов (Mn в апатите). Они могут входить или захватываться казалось бы неподходящими структурами (например, Sn в мусковите), вслед за чем в некоторых случаях происходит выпадение этой примеси в виде собственного минерала. Эти элементы способны концентрироваться в остаточном расплаве вплоть до образования самостоятельных минералов

* Кроме того, в железистых гранатах и в железистых эпидотах. (Прим. ред.).

(Cs в поллците и Be в берилле). Они также могут адсорбироваться на поверхности некоторых минералов. Этот процесс, очевидно, происходит при кристаллизации гранитных пород и приводит к связыванию ионов редких и рассеянных элементов поверхностями кристаллов обычных силикатов. Связь при адсорбции сравнительно слабая, на что указывает удаление значительных количеств редких и рассеянных элементов при выщелачивании гранитов разбавленными кислотами.

Можно предполагать, что в магме халькофильные элементы ассоциируются с серой и в меньшей степени с мышьяком, сурьмой, висмутом, селеном и теллуром, образуя сульфиды и другие соответствующие соединения. В то же время единственными сульфидами, обычно присутствующими в нормальных изверженных породах, являются пирит и пирротин. Содержание серы в магмах сравнительно низко и почти вся сера связывается с железом, присутствующим в избытке, поэтому многие халькофильные элементы входят в силикаты, а не образуют сульфиды. Частично это можно объяснить низкой термической устойчивостью большинства сульфидов, которые в основном выделяются на поздних стадиях (за исключением пирита и пирротина) и осаждаются в относительно низкотемпературных жилах. Концентрация серы и некоторых халькофильных элементов, возможно, увеличивается в поздней жидкой фракции кристаллизующейся магмы в результате удаления из нее литофильных элементов, входящих в силикатные минералы.

Таблица 25
Содержание редких элементов в дифференциатах Скаергаардской интрузии в сравнении с исходной магмой (в г/т) *

Исходная магма	Габбро, пикрит и эвкрит (самый ранний)	Оливиновое габбро	Безоливиновое габбро	Железистое габбро (две разновидности)	Геденбергитовый гранофир	Гранофир (самый поздний)
Rb —	—	—	—	—	30	200
Ba 40	25	25	45	50	450	1700
Sr 300	200	700	450	700	500	300
La —	—	—	—	—	25	150
Y —	—	—	—	—	175	200
Zr 40	40	35	25	20	500	700
Sc 15	7	20	15	10	—	—
Cu 130	70	80	175	400	500	20
Co 50	80	55	40	40	5	4
Ni 200	600	135	40	—	5	5
Li 3	3	2	3	3	25	12
V 150	170	225	400	15	—	12
Cr 300	700	175	—	—	—	3
Ga 15	12	23	15	20	40	30
Соотношение пород (в %)	65	14	10	7,5	2,5	0,5

* Wager. Observatory, 67, 103, 1947.

Работа Уэджера и Митчелла (Wager a. Mitchell, 1951) по Скаергаардской интрузии дает полезный материал по распределению редких элементов в различных породах, который увязывается с полевыми и петрологическими наблюдениями.

Последовательность дифференциации выражается рядом от габбро до гранофира. Содержания редких элементов в различных породах этого ряда приведены в табл. 25. Содержания, принятые для исходной магмы, получены на основании анализов вещества из закаленной краевой зоны интрузии.

Корреляция между данными табл. 25 и теми, которые можно предсказать на основании правил Гольдшмидта, очень хорошая. Это свидетельствует о том, что порода Скаергаардской интрузии есть результат дифференциации путем фракционной кристаллизации.

ОСТАТОЧНЫЕ РАСТВОРЫ И ПЕГМАТИТЫ

Данные предыдущих разделов показывают, что остаточный расплав, образующийся при фракционной кристаллизации магмы, представляет собой в общем случае силикатную жидкость, богатую щелочами и алюминием, содержащую воду и другие летучие, а также те редкие элементы, которые не входят в решетки породообразующих минералов изверженных пород. Давление летучих компонентов является движущей силой, обеспечивающей внедрение их вдоль ослабленных зон окружающих пород, которые могут быть представлены или уже застывшей частью того же интрузивного тела или вмещающими породами. Таким образом, могут быть сформированы гидротермальные жилы и пегматиты. По пегматитам имеется обширная литература *. Она критически рассмотрена в работе Джанса (Jahns, 1956).

Пегматиты сопровождают большинство магматических пород, но чаще они бывают связаны с гранитами, как можно было ожидать на основании того, что граниты действительно являются конечными продуктами фракционной кристаллизации магмы. Гранитные пегматиты состоят в основном из кварца и щелочного полевого шпата, а также содержат обычно мусковит и биотит, т. е. по своему составу они близки к гранитам. От гранитов пегматиты отличаются в основном структурой — размеры кристаллов пегматитов очень сильно колеблются. Пегматиты обычно грубозернисты, и в них были обнаружены многие из самых больших известных нам кристаллов. Это, по-видимому, связано с низкой вязкостью и высокой концентрацией летучих, что и способствует образованию крупных кристаллов.

Большинство пегматитов очень просты по своему химическому и минералогическому составу, но встречаются и сложные, которые поражают высоким содержанием редких элементов и необычными

* Наиболее капитальной работой по пегматитам, не потерявшей своего значения и до настоящего времени, является труд А. Е. Ферсмана «Пегматиты» (III изд., изд-во АН СССР, 1940. (Прим. ред.).

минералами. Неудивительно, что эти пегматиты интенсивно изучались. Такие комплексные пегматиты имеют промышленное значение и могут быть источником сырья для получения лития, бериллия, скандия, рубидия, иттрия, циркония, молибдена, олова, цезия, редких земель, ниобия, тантала, вольфрама, тория, урана. Из пегматитов добывают такие промышленно важные минералы, как полевой шпат, мусковит, флогопит, кварц. Часто пегматиты имеют зональное строение и различные редкие минералы приурочиваются к определенным зонам. Для зональных пегматитов характерно наличие ядра, почти полностью состоящего из массивного кварца. В геохимии пегматитов много интересного и увлекательного. Основные факторы, вызывающие концентрирование в них определенных элементов, были уже рассмотрены. Многие интересные особенности, например обогащение одним или несколькими элементами данного пегматита или группы пегматитов, до сих пор не находят удовлетворительного объяснения. Так, пегматиты Южной Норвегии известны повышенным содержанием редких земель, а олово, литий и редкие щелочные элементы в них отсутствуют. В пегматитах Блэк Хиллз (Южная Дакота) очень много лития, присутствует олово и отсутствуют редкие земли. Пегматиты Техаса содержат редкоземельные минералы, но других необычных элементов в них нет. Для пегматитов острова Хонсю в Японии характерно присутствие редких земель и бериллия. Эти региональные различия, разумеется, могут отражать первоначальный состав магм, из которых образовались пегматиты, но причины такой разницы составов в настоящее время не объяснены. Другим любопытным фактом является то, что лишь относительно небольшое число пегматитов содержит необычные элементы. Более 90% из них состоят в основном из полевого шпата и кварца и совершенно лишены редких минералов. Многие геологи, изучающие комплексные пегматиты, убеждены, что необычные минералы, образовались в результате однофазного или многофазного воздействия гидротермальных растворов на ранее сформированный простой кварц-полевой шпат-слюдистый пегматит. Эта идея помогает объяснить, почему часто редкометалльный пегматит можно встретить среди целого поля простых. Простоту большинства пегматитов можно объяснить, предположив, что многие из них, особенно расположенные в зонах сильно метаморфизованных пород, могли образоваться путем дифференциального плавления (анатексиса) ранее существующих пород. Если пегматит является последней фракцией кристаллизующейся магмы, естественно, ожидать, что и первая плавящаяся фракция (при условии наличия соответствующих летучих) будет также пегматитового состава. Температура образования пегматитов (по-видимому, не выше 500—700° С), разумеется, часто достигается при региональном метаморфизме.

Пегматиты часто содержат небольшие количества сульфидов и арсенидов. В некоторых из них отмечено золото. Они обладают многими признаками гидротермальных жил, причем описаны примеры перехода пегматитов в кварц-сульфидные жилы. Чаще, однако,

гидротермальные жилы моложе генетически связанных с ними пегматитов. По поводу связи гидротермальных растворов с последними стадиями кристаллизации магмы имеется большое разнообразие мнений. Некоторые геологи считают, что гидротермальные растворы образуются как особая фаза позже пегматитов и ссылаются при этом на эксперименты, подтверждающие образование при охлаждении остаточной магмы гранитного состава двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых представляет собой гидротермальный раствор. С другой стороны, было обнаружено, что при кристаллизации систем, содержащих избыток щелочных металлов по сравнению с количеством, необходимым для образования полевого шпата, состав жидкой фазы непрерывно изменяется от силикатного расплава, содержащего небольшое количество воды, до жидкости, состоящей в основном из воды (т. е. наблюдается непрерывный переход от магматического расплава к гидротермальному раствору). Но, как отмечает Ферхуген (Verhooogen, 1949) при обсуждении термодинамики магматической газовой фазы магмы, количество факторов, определяющих протекание любого магматического процесса, значительно больше, чем это обычно признается. Каждый случай необходимо рассматривать отдельно, и нужно постоянно иметь в виду, что то, что справедливо для одной магмы при определенных обстоятельствах необязательно справедливо для другой при тех же обстоятельствах или для той же магмы при других обстоятельствах.

ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ В МАГМЕ

Все магмы содержат летучие компоненты, однако относительно их состава и содержания известны мало, поскольку до сих пор не созданы методы прямого их изучения. Результаты, получаемые при исследовании летучих компонентов, крайне противоречивы. Одно время считалось, что магмы содержат мало воды. Однако эта точка зрения была подвергнута сомнению, когда было обнаружено, что вода постоянно присутствует как в вулканических экстациях, так и в газах, выделяющихся из свежих вулканических пород при нагревании в вакууме. Тем не менее даже это доказательство некоторым представляется неубедительным. Было высказано предположение, что первичная магма богата водородом, который при окислении вблизи поверхности образует всю или значительную часть содержащейся в магме воды. Это совершенно невероятно, поскольку если бы магма была богата водородом, то из нее кристаллизовались бы породы, содержащие металлическое железо и не содержащие окисного железа, а таких пород не обнаружено даже в глубинах земной коры (металлическое железо найдено в базальте с острова Диско в Гренландии, но оно образовалось при естественной выплавке в результате ассимиляции каменного угля). Краускопф (Krauskopf, 1959) на основе термодинамических данных рассчитал возможный состав магматических газов и показал, что наблюдаемые составы газов можно объяснить исходя из того, что первичная магма содержит H_2O ,

CO_2 , H_2S и в меньшем количестве HCl , N_2 , HF . По его оценке средний состав магматического газа (в объемн. %) следующий: H_2O — 1000; CO_2 — 50; H_2S — 30; HCl — 10; N_2 — 10; HF — 0,1.

Относительно количества летучего вещества в магмах также существуют различные мнения. Здесь наши выводы в значительной мере основываются на косвенных доказательствах, таких как наблюдения вулканов, петрографические исследования, химические анализы изверженных пород и экспериментальное определение растворимости воды и других летучих в силикатных расплавах. Эти данные частично противоречат друг другу. Некоторые вулканологи утверждают, что при извержениях масса выделяющихся газов превышает массу твердого изливающегося материала (например, извержение Везувия в 1906 г.), а при других извержениях доля газов в извергнутом материале не превышает 0,3%. Различные вулканы или одни и те же вулканы в разное время могут проявлять себя различно. Данные по растворимости воды в искусственных силикатах расплавах показали, что расплав гранитного состава может растворить до 6% воды; это позволяет предположить, что магма содержит не более этого количества воды. Все изверженные породы содержат летучий материал, в основном воду, которую можно извлечь нагреванием в вакууме. Среднее содержание воды (по Кларку) в свежих изверженных породах около 1,15%. Это значение можно принять за нижний предел содержания H_2O в магме. Современные оценки колеблются от 0,5 до 8% H_2O для магм.

Как упоминалось выше, состав летучих компонентов не может быть определен непосредственно. Снова мы вынуждены вернуться к анализам газов, освобождающихся при нагревании изверженных горных пород, исследованиям вещества, отлагающегося в фумаролах, и к анализам газов, собранных около вулканов. Последняя процедура хотя и является наиболее прямой, технически трудна, сложна и опасна для исследователя. Наиболее удовлетворительными до настоящего времени являются данные по газам, выделенным вулканом Килауэа (табл. 26). При столь значительных вариациях средние величины носят лишь качественный характер.

Данные табл. 26 показывают, что основными летучими компонентами в данном случае являются H_2O , CO_2 , сернистые соединения и что H_2O преобладает. Наблюдения по другим вулканам подтверждают эту общую картину. Вода всегда является основным компонентом, составляющим более 80% по объему. CO_2 , H_2S , S , SO_2 , HCl , и NH_4Cl устанавливаются часто в значительных концентрациях, а HF , N_2 , H_2 , CH_4 , H_3BO_3 и CO обнаружены в значительно меньших количествах. Кроме того, газовые эманации магм накапливают, переносят и отлагают многие другие элементы. Такие минералы, как магнетит, гематит, молибденит, пирит, реальгар, галенит, сфалерит, ковеллин, NH_4Cl , хлорид железа и многие другие найдены в жерлах фумарол, где они отложились непосредственно из газов. Долина Десяти Тысяч Дымов представляет собой один из наиболее изученных примеров роли вулканических эманаций. Работа Аллена

Газы	Пределы содержаний (в мольных процентах)	Пределы содержаний (в мольных процентах), пересчитанные без O ₂ , N ₂ и Ar
H ₂ O	4,7—99,8	97,2—99,1
H ₂	0,0—0,43	0,00001—0,43
CO ₂	0,00023—3,8	0,80—2,30
CO	0,0—0,086	0,0—0,087
CH ₄	0,0—0,047	0,0—0,23
H ₂ S	0,0—0,12	0,0004—0,67
SO ₂	0,0—0,16	0,001—0,43
CS ₂	0,0—0,026	0,0—0,026
O ₂	0,0—21	
N ₂	0,0—78	
Ar	0,0—0,064	

* Heald, Naughton, Barnes, J. Geophys. Res., 68, 546, 1963.

и Зайса показывает, что основным газом всех фумарол является водяной пар, составляющий от 98,8 до 99,99% по объему. Другими установленными газами являются CO₂, O₂, CO, CH₄, H₂S, H₂, N₂, HCl и HF. Несмотря на то, что процент их содержания невелик, общий объем их выделения громадный. Так, средняя концентрация HCl 0,117%, а HF 0,032%, тогда как общее количество HCl, выделившееся в течение 1919 г., оценивается в 1250 000 т, а HF в 200 000 т. При обсуждении геохимического значения этих цифр существует одна трудность. Она состоит в определении того, в какой мере и в каком количестве эманации являются первичными, содержащимися в исходной магме, и в какой мере вторичными, ассимилированными магмой из окружающих пород на пути поднятия ее к поверхности. Аллен и Зайс полагают, что значительная часть водяного пара, выделяемая в Долине Десяти Тысяч Дымов, является грунтовой водой, нагретой под действием магматического вещества. Аналогичные трудности возникают при оценке баланса вещества минеральных источников магматического происхождения. Дей и Аллен полагают, что, вероятно, на 90% вода Йеллоустонских гейзеров и горячих источников является грунтовой. Точная информация по этим вопросам значительно бы расширила наши знания по геохимическому значению магматических эманаций. Одно является очевидным: в течение геологического времени при магматической деятельности на поверхность земли были вынесены колоссальные количества воды и других летучих компонентов.

МАГМАТИЗМ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

Существует много доказательств того, что рудные месторождения генетически связаны с магмами. Некоторые из этих доказательств основываются на геологических данных по ассоциации рудных

тел с изверженными породами, часто с определенными этапами изверженных пород (например, месторождения олова с гранитами). Иногда можно проследить постепенные переходы от пегматитов к рудным жилам и к безрудным кварцевым жилам, а примеры прямого выделения рудных минералов из магмы хорошо известны. Тем не менее существуют разногласия относительно процессов, посредством которых рудное вещество отделялось от магмы, переносилось и отлагалось. В какой фазе — жидкой или газообразной — происходило отделение рудного вещества от магмы? Кислым или щелочным был первичный рудообразующий флюид? Какими были условия температуры и давления? Все эти вопросы и многие другие требуют ответа *.

Не существует четких критериев для того, чтобы сказать, образовалось ли месторождение из жидкой или из газовой фазы. Для этого можно использовать следующие положения:

а) если температура выше критической, перенос и отложение происходит в газовой фазе в независимости от того, как велико давление;

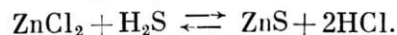
б) если температура ниже критической, наиболее вероятно, что рудоносные растворы были жидкими до давлений, которые на сравнительно умеренных глубинах, как правило, выше критического давления для сравнительно разбавленных растворов.

По мере удаления от интрузивного тела температура понижается и можно ожидать, что вещество, удаляющееся из магмы в газовой фазе, конденсируется в жидкость, когда охлаждается до температуры ниже критической. Предполагается, что породы, непосредственно окружающие остывающую интрузию, насыщены газовыми эманациями, а дальше они окружены ореолом водных растворов.

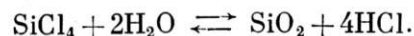
Необходимо подчеркнуть, что газовая фаза, ассоциированная с магмой на глубине, имеет величину плотности того же порядка что и жидкая вода на поверхности земли. Возможно, этот плотный флюид способен растворять и переносить многие вещества, сами по себе нелетучие, что подтверждают экспериментальные работы. Таким образом, данные по фумаролам показывают, что перенос и отложение легко происходит в геологических условиях. Защитники гипотезы газового переноса отдают предпочтение идеи о возможности растворения и переноса соединений в присутствии соединений хлора. Так как хлориды наиболее распространенных металлов обладают высокими давлениями паров, а также потому, что непосредственные наблюдения вулканических сублиматов свидетельствуют об их присутствии, считается вероятным, что хлориды являются наиболее важной формой, в которой металлы выносятся из магмы. Физико-химические принципы, управляющие условиями существования

* В значительной мере ответ на эти вопросы получен в исследованиях по газовой-жидким включениям в минералах. Исследования суммированы в сборниках «Минералогическая термометрия и барометрия», изд-во «Наука», 1965, 1968 гг., а также в ряде обзорных работ Д. Н. Хитарова, И. Л. Ходаковского и В. Ф. Лесняка. (Прим. переводчика).

хлоридов металлов в газовой фазе совместно с такими осаждающими агентами, как H_2O и H_2S , выражаются законом действия масс. Рассмотрим конкретный пример:



Этот закон устанавливает, что $(P_{\text{ZnS}} \cdot P_{\text{HCl}})^2 : (P_{\text{ZnCl}_2}) \cdot (P_{\text{H}_2\text{S}})$ постоянно для данной температуры (p — парциальное давление). Это означает, что отношение ZnCl_2 к ZnS возрастает прямо пропорционально квадрату концентрации HCl и обратно концентрации H_2S . Следовательно, возрастание концентрации HCl имеет большее значение для протекания реакции, чем возрастание концентрации H_2S . Подобно этому для реакции



HCl сдвигает равновесие влево пропорционально четвертой степени своей концентрации, в то время как H_2O сдвигает равновесие вправо пропорционально квадрату концентрации.

На основании рассуждений такого рода можно предположить, что сильно сжатые, обогащенные водой магматические газы, содержащие галоидные кислоты, способны быть средой переноса многих элементов. Охлаждение и нейтрализация кислой среды при взаимодействии с вмещающими породами может вызвать осаждение различных сульфидов и окислов. Это может происходить до или после конденсации газа в жидкий водяной раствор. Переход газа в жидкость (который, вероятно, происходит всегда, когда охлаждение рудного флюида протекает при температуре ниже критической) не будет сопровождаться значительным изменением физических и химических свойств. Если газы или жидкости первоначально были кислыми, то при известных обстоятельствах они, возможно, станут слабощелочными в результате взаимодействия щелочей, извлеченных из боковых пород со слабыми кислотами, такими как H_2S , H_2CO_3 и H_3BO_3 , вынесенными из магмы. По мере следования растворов по рудоподводящим каналам вполне вероятны и другие типы химических реакций с растворением ранее отложенных рудных минералов.

В этой связи очень интересными представляются данные, полученные в 1962 г. в Калифорнии, в районе Солтэн-Си, при бурении геотермальных скважин. На глубине порядка 5000 футов был подсечен горячий рассол с аномально высоким содержанием калия, а также лития и тяжелых металлов (причем для Li и тяжелых металлов эти концентрации, очевидно, самые высокие из известных). При испытаниях на продуктивность из этого рассола отложился материал с удивительно высоким содержанием серебра, меди и других элементов, обычно концентрирующихся в рудных месторождениях (мышьяка, висмута, свинца и сурьмы). Возможно, этот рассол является первой находкой «активного» рудоносного раствора того типа, из которого в геологическом прошлом были образованы многие промышленно важные концентрации металлов. Вероятно, он пред-

ставляет собой богатый водой флюидный остаток магмы, с которой связаны риолитовые вулканы этого района.

И снова мы сталкиваемся с неразрешенными вопросами в столь многочисленных геологических проблемах. Вообще, можно исследовать лишь конечные продукты, а не пути их формирования. До сих пор не установлены четкие критерии, которые бы дали однозначный ответ на вопросы, которые были поставлены в начале этого обсуждения. Без сомнения, ответы будут различными для различных рудных тел, а также и для различных участков одного и того же рудного тела. Рудное вещество может переноситься газовыми и водными растворами, оно может отлагаться вследствие изменения температуры, давления, химических условий или комбинации всех трех факторов и может быть подвергнуто дальнейшим изменениям после отложения. И только в редких случаях какой-либо из этих многочисленных определяющих факторов может быть выделен особо. В общем случае, вопрос состоит в том, до какой степени важен каждый из факторов.

ЛИТЕРАТУРА

- A h r e n s L. H. (1964). The significance of the chemical bond for controlling the geochemical distribution of the elements. *Phys. Chem. Earth* 5, 1—54. An extensive study of the effect of varying degrees of covalency on the distribution of the elements in rocks and minerals.
- B a r t h T. F. W. (1962). *Theoretical petrology*. 416 pp. John. Wiley and Sons, New York. A concise account of the interpretation of igneous rocks in terms of the physicochemical factors involved in their formation.
- B a r t h T. F. W., and T. R o s e n q u i s t (1949). Thermodynamic relations of immiscibility and crystallization of molten silicates. *Am. J. Sci.* 247, 316—323. A discussion of the physicochemical nature of a silicate melt.
- B o w e n N. L. (1928). *The evolution of the igneous rocks*. 334 pp. Princeton University Press, Princeton, N. J. (reprinted 1956 by Dover Publications Inc., New York.) A classic work correlating the results of laboratory investigations on the crystallization of silicate melts with the data of igneous petrology.
- C l a r k e F. W. (1924). *The data of geochemistry*. Chapters 8, 10, and 11.
- D e e r W. A., R. A. H o w i e, and J. Z u s s m a n (1962—1963). *Rock-forming minerals*. 1788 pp. (5 vols.). John Wiley and Sons, New York. A comprehensive treatise, with excellent coverage on chemistry, crystal structure, and paragenesis.
- G o l d s c h m i d t V. M. (1954). *Geochemistry*. Chapter 3.
- J a h n s R. H. (1956). The study of pegmatites. *Econ. Geol.*, 50th Ann. Vol., 1025—1130. A comprehensive account of the geology and geochemistry of pegmatites; 698 references.
- K r a u s k o p f K. B. (1959). The use of equilibrium calculations in finding the composition of a magmatic gas phase. *Researches in Geochemistry*, pp. 260—278. John Wiley and Sons, New York. The application of thermodynamic data to the problem of the composition of magmatic gases.
- M o r e y G. W. (1964). Phase-equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 440-L, 159 pp. [Data of Geochemistry (sixth edition), chapter L.]. A comprehensive account of the phase relations of the common rock-forming oxides and the binary, ternary, quaternary, and quinary systems formed by them.
- N o c k o l d s S. R., and R. A l l e n (1953—6). The geochemistry of some igneous rock series. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 105—142, 5, 245—285, 9, 34—77.

A series of papers describing the distribution of minor and trace elements in a considerable number of igneous rock series.

Osborn E. F. (1962). Reaction series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions. *Am. Mineral.* 47, 211—226. The paper establishes the important effect of oxygen pressure in modifying the classic reaction series for the evolution of igneous rocks.

Rankama K., and Th. G. Saha (1950). *Geochemistry*, pp. 94—189.

Ringwood A. E. (1955). The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 189—202, 242—254. A discussion of trace element distribution in igneous rocks, emphasizing the importance both of ionic size and of electronegativity.

Roedder E. (1965). Report on S. E. G. symposium on the chemistry of the ore-forming fluids. *Econ. Geol.* 60, 1380—1403. A summary of current thinking and experimentation on the geochemistry of ore deposits.

Shaw D. M. (1964). *Interpretation geochemique des elements en traces dans les roches cristallines*. 237 pp. Masson et Cie., Paris. An interesting account of the determination of abundances of trace elements, their distribution in igneous (and metamorphic) rocks, and the geochemical significance of these data.

Smith F. G. (1963). *Physical geochemistry*. 624. pp. Addison — Wesley Publishing Co., Mass. This book includes an extensive review of phase diagrams and their application to magmatic and hydrothermal processes.

Taylor S. R. (1965). The application of trace element data to problems in petrology. *Phys. Chem. Earth* 6, 133—213. An extensive review article on the interpretation of trace element abundances in rocks and minerals; excellent bibliography.

Turner F. J., and J. Verhoogen (1960). *Igneous and metamorphic petrology*. 694 pp. McGraw-Hill Book Co., New York. A comprehensive account of igneous and metamorphic petrology, with careful evaluation of both laboratory and field data.

Verhoogen J. (1949). Thermodynamics of a magmatic gas phase. *Univ. Calif. Pub. Bull. Dept. Geol. Sci.* 28, 91—136. a precise discussion of the factors governing equilibrium in magmatic processes.

Wager L. R. and W. A. Deer (1939). The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuag, East Greenland. *Medd Greenland* 105, no. 4, 352 pp. A comprehensive account of an excellently exposed intrusion showing a remarkable sequence of differentiated rocks.

Wager L. R., and R. L. Mitchell (1951). The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma — a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1, 129—208. An extensive study of the content of minor and trace elements in a strongly differentiated intrusive body.

Wasserburg G. J. (1967). The effects of H₂O in silicate melts. *J. Geol.* 65, 15—23. A thermodynamic analysis of the role of water in silicate melts.

Yoder H. S., and C. E. Tilley (1962). Origin of basaltic magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrology* 3, 342—532. A thoroughly documented account correlating the results of laboratory studies on silicate melts with petrological experience.

Глава шестая

СЕДИМЕНТАЦИЯ И ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

СЕДИМЕНТАЦИЯ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Седиментация по существу является результатом взаимодействия атмосферы и гидросферы с земной корой. Выделяются различные седиментационные процессы, называемые выветриванием, эрозией, отложением и диагенезом, но ни один из них не действует изолированно. Первичные составляющие земной коры, минералы изверженных горных пород, в значительной степени неустойчивы по отношению к атмосфере и гидросфере. Они образовались как при высоких температурах, так и при высоких давлениях, и неправильно было бы предполагать, что они останутся устойчивыми в существенно различных условиях земной поверхности. Из наиболее распространенных минералов изверженных пород только кварц очень устойчив к процессам выветривания. Все остальные минералы стремятся к изменению под действием кислорода, углекислоты и воды. Образуются новые минералы, которые более стабильны в новых условиях. Измененные породы легко разрушаются механически эрозией, а их составляющие либо разносятся ветром, водой, льдом и переотлагаются, либо остаются в растворе.

Главной проблемой геохимии осадкообразования является химическое разрушение одних минералов и образование других, из которых наиболее важны силикаты (включая кварц), поскольку они составляют более 90% земной коры. Относительно процессов химического разрушения силикатных минералов с давних пор высказывались различные предположения. Давно установлено, что одновалентные и двухвалентные катионы легко переходят в раствор, в то время как судьба алюминия и кремния значительно менее понятна. Ранее предполагалось, что происходит гидролиз алюмосиликатов с образованием коллоидных гидроокисей кремния и алюминия, которые позже реагируют с образованием глинистых минералов. Однако современные исследования показали, что на первых этапах разрушения происходит переход силикатного минерала в раствор и что даже кремнезем и глинозем по крайней мере короткое время находятся в истинном растворе. На поверхности кристалла существуют

некомпенсированные валентные связи, которые и являются точками взаимодействия с молекулами воды. Затем происходит гидратация и гидролиз вследствие того, что удаляются сильные основания, такие как калий, кальций и магний, и становится возможным частичное замещение кислородных анионов кристаллической решетки на гидроксил. ОН-ионы энергично взаимодействуют с кремнием и алюминием. Так как алюминий предпочитает шестерную координацию, можно полагать, что он окружает себя шестью группами ОН, в то время как кремний сохраняет четверную координацию. После разрушения исходного материала эти элементы переходят в ионный раствор, но стремятся к агрегированию и образованию частиц коллоидных размеров. Сразу после образования этих коллоидных частиц, они, вероятно, аморфны, но при старении происходит раскристаллизация с образованием определенных кристаллических структур, например глинистых минералов. Структуры некоторых силикатных минералов, возможно, не подвергаются полному разрушению при выветривании. Например, биотит и мусковит, вероятно, могут непосредственно переходить в глинистые минералы путем ионного замещения, при этом фрагменты слоистых структур могут прямо встраиваться в новые минералы. Следовательно, окончательная судьба различных элементов в значительной степени зависит от относительной устойчивости ионов этих элементов в воде. Наиболее устойчивыми являются ионы щелочных металлов, за ними идут щелочноземельные, большая часть которых выносится растворами. Кремний, алюминий и железо, с другой стороны, обычно вскоре переотлагаются в виде нерастворимых соединений. На ранних стадиях выветривания из них формируются новые минералы.

ГЕОХИМИЯ ПОЧВ

Выветривание и осадкообразование являются процессами, очень важными для человека, поскольку они приводят к формированию почвы, экономическое значение которой очень велико. Развитие человеческой культуры и цивилизации тесно связано с распространением плодородных почв. Таким образом, мы снова возвращаемся к геохимическим процессам, ответственным за образование почвы из исходного материала горных пород.

Типичной характеристикой почвы является ее слоистость; слои различаются по составу и свойствам, зависящим от глубины по отношению к современной дневной поверхности. Отдельные слои, называемые почвенными горизонтами, могут варьировать по мощности от нескольких дюймов до нескольких футов; последовательность всех слоев образует почвенный профиль. Большая часть почвенных профилей включает три основных горизонта, обозначаемых вниз от земной поверхности А, В, С. Горизонт А первоначально развивается в результате частичной потери исходного материала под действием вымывания и механического удаления (eluviation), происходящих при проникновении дождевой воды. Глинистый материал,

вымываемый потоком дождевой воды, скапливается в горизонте В, который, таким образом, является зоной аккумуляции. Для горизонта В характерно обогащение глиной и часто окислами железа, из-за чего он имеет красно-коричневый или желто-коричневый цвет. В горизонте В часто скапливаются малые и редкие элементы. Горизонт С представлен материалом, исходным для вышележащих слоев А и В. Это может быть горная порода, аллювиальный или гляциальный материал или даже почва предшествующего цикла.

Поскольку почва является продуктом выветривания горных пород, ее состав должен зависеть от состава породы, из которой почва образовалась. Это утверждение очевидно, но оно может быть неверно понято. Несмотря на то, что почвы действительно отличаются по составу, в целом они достаточно единообразны, а первичной причиной их различия являются условия среды. Одни и те же материнские породы могут дать в различных условиях существенно различные почвы. К факторам условий образования относятся климат, биологическая деятельность, топография и время, но самым важным из них является климат. Это можно видеть при сравнении продуктивности почв, сформированных из одних и тех же по типу пород в условиях нормальных температур и в зоне гумидных тропиков. В общем, почва в гумидных тропиках будет значительно менее плодородна вследствие интенсивного выщелачивания большим количеством дождей, вследствие высокой температуры и почти полного удаления органического вещества микроорганизмами.

В состав почв, кроме присутствующих минералов, входят также органическое вещество, вода и воздух. Обычно эти компоненты не находятся в состоянии равновесия с окружающей обстановкой и, следовательно, непрерывно изменяются. Превращение материнской породы в почву чаще всего сопровождается заметным уменьшением содержания Са, Mg, Na и K, относительно меньшей потерей Al и Fe и возрастанием Si. Наиболее активной частью почв является коллоидная фракция, которая в значительной степени состоит из глинистых минералов и органического вещества. Многие, хотя и не все, наиболее важные агрономические характеристики почв зависят от количества и типа присутствующих коллоидов и от состояния их агрегации. Настоящая почва не может быть образована без органического вещества. Простое физическое и химическое выветривание не может само собой привести к образованию почвы, как это показано на примерах отсутствия почв в настоящих пустынях, в тропических или арктических зонах. По своей природе большинство почвенных процессов прямо или косвенно является биологическими. Организмы — это эффективные агенты растворения и экстракции многих элементов. Ввиду громадной скорости воспроизводства микроорганизмов их суммарное влияние должно быть велико, что, вероятно, особенно важно при миграции редких и рассеянных элементов в почвах.

Данные по главным и второстепенным элементам материнских пород могут быть использованы при определении фонового состава

почвы, который, однако, подвержен значительным вариациям в зависимости от типа и горизонта почвы. Это особенно свойственно хорошо дифференцированным профилям, характеризующимся заметным обогащением окислами железа и органическим веществом. На рис. 31 приводятся данные о пределах содержаний некоторых элементов в нормальных почвах.

В последние годы многое выяснено относительно значения редких элементов в питании растений, а через растения и животных. Так, хорошие урожаи, а также здоровье людей и состояние домашних

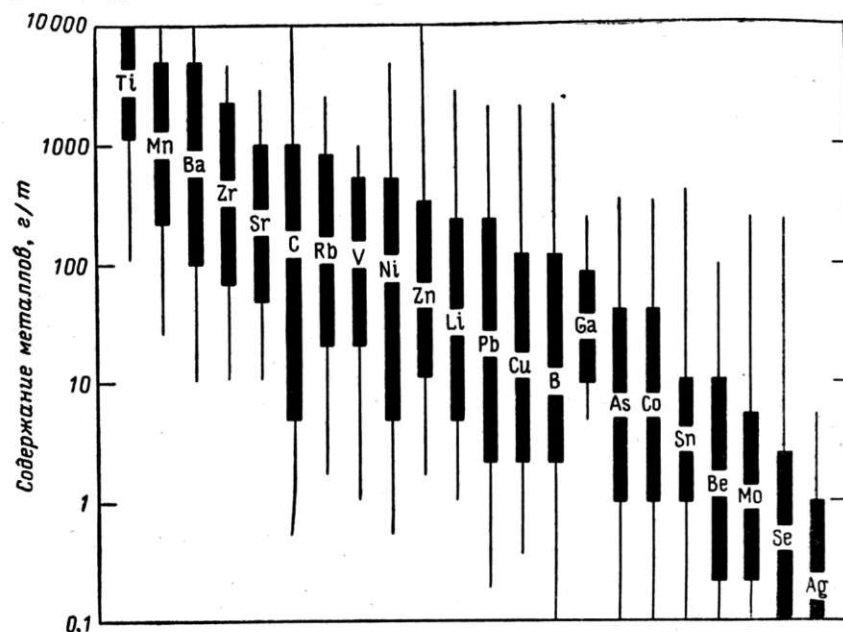


Рис. 31. Вариации содержаний некоторых малых элементов в нормальных почвах (Mitchell. in Bear — Chemistry of the Soil)

животных тесно связано с присутствием в почвах ряда редких и рассеянных элементов. Очень малые добавки некоторых элементов значительно увеличили продуктивность многих районов. По существу данный раздел является частью геохимии почв, так как растения заимствуют редкие элементы из почв, а не прямо из пород. Интересно отметить, что в некоторых элементах, необходимых для животных, растения, видимо, не нуждаются. На почве, обедненной кобальтом, трава растет так же хорошо, как и на почве с нормальным содержанием кобальта, в то время как у животных развивается болезнь, связанная с недостаточностью кобальта в траве. Она может быть устранена либо непосредственным введением малых количеств кобальта в пищу, либо внесением кобальтсодержащих удобрений в почву. Возможная корреляция географического распространения заболеваний с геохимией почв представляется важной, до сих пор

недостаточно изученной областью*, что объясняется большой сложностью проблемы и трудностью выделения отдельных факторов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Химический состав осадочных пород варьирует более значительно, чем состав изверженных пород, вследствие того, что седиментация приводит к его усложнению. Выражая состав в виде окислов, мы обнаруживаем, что в некоторых песчаниках содержание SiO_2 может превышать 99%, в бокситах Al_2O_3 может достигать почти 70%, в лимоните Fe_2O_3 до 75%, в сидерите содержание FeO поднимается до 60%, в доломите MgO до 20% в чистых известняках CaO до 56%. Такие вариации являются причиной того, что определение среднего химического состава осадочных пород представляет собой непростую задачу. Из-за недостатка анализов осадочных пород и неравномерного их опробования здесь едва ли применим метод Кларка и Вашингтона, используемый для изверженных пород. Обычно осадочные породы анализируются только в тех случаях, когда они имеют промышленное значение, а такие породы обладают необычным составом.

Кларк оценил средний состав наиболее распространенных осадочных пород — глинистых сланцев, песчаников, известняков — путем анализа смесей из большого количества отдельных образцов (табл. 27). Затем, зная относительное количество этих наиболее распространенных осадочных пород, можно рассчитать среднее значение для осадочных пород в целом. На основании значений, предложенных Лейтом и Мидом для среднего осадка (глинистые сланцы 82%, песчаники 12%, известняки 6%), получены величины, приведенные в табл. 27. Эти величины в известной степени сомнительны, поскольку данные по количеству известняков нуждаются в переоценке. Полдеваарт пересчитал средний состав всех осадков на основании того, что известно по их распространению и среднему составу (см. табл. 27). Сравнение этих цифр с оценками Лейта и Мида показывает, что различия обусловлены в основном большими количествами карбоната кальция, которые были приняты Полдеваартом.

Предполагается, что средний состав осадочных пород должен соответствовать составу изверженных пород, так как в конечном счете все осадочные породы произошли из магматических под действием процессов выветривания. Единственным постоянным отличием должна быть потеря ряда элементов, в основном натрия, которые стремятся к накоплению в океане, а также добавление некоторых компонентов из атмосферы и гидросферы, таких как кислород, двуокись углерода и вода. Однако если цифры Полдеваарта надежны,

* Интересными по этой проблеме являются работы А. П. Виноградова «Биогеохимические провинции» (в кн. «Труды юбилейной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 59—84) и «О генезисе биогеохимических провинций» (Тр. лабор. биогеохимии, 1960). (Прим. переводчика).

Химический состав пород (в %)

Таблица 27

Основные компоненты	Средняя изверженная порода	Средний глинистый сланец	Средний песчаник	Средний известняк	Средний осадок *	Средний осадок **
SiO ₂	59,14	58,10	78,33	5,19	57,95	44,5
TiO ₂	1,05	0,65	0,25	0,06	0,57	0,6
Al ₂ O ₃	15,34	15,40	4,77	0,81	13,39	10,9
Fe ₂ O ₃	3,08	4,02	1,07	0,54	3,47	4,0
FeO	3,80	2,45	0,30		2,08	0,9
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89	2,65	2,6
CaO	5,08	3,11	5,50	42,57	5,89	19,7
Na ₂ O	3,84	1,30	0,45	0,05	1,13	1,1
K ₂ O	3,13	3,24	1,31	0,33	2,86	1,9
H ₂ O	1,15	5,00	1,63	0,77	3,23	
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,04	0,13		0,1
CO ₂	0,10	2,63	5,03	41,54	5,38	13,4
SO ₃		0,64	0,07	0,05	0,54	
BaO	0,06	0,05	0,05			
C		0,80			0,66	
MnO						0,3
Сумма	99,56	100,00	100,00	99,84	99,93	100,0

99,96

* Глинистые, сланцы 82%, известняки 6%, песчаники 12%, по Лейту и Миду.
 ** Полдеваарт (Poldevaart. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 62, 132, 1955).

состав средней осадочной породы не соответствует составу средней изверженной породы. Это кажущееся противоречие в геохимическом балансе, особенно для кальция, составляет важную проблему. Возможно, оно связано хотя бы отчасти с заметным увеличением пелагических фораминифер в третичный период и современную эпоху, что и привело к более интенсивному образованию карбоната кальция в молодых осадках и осадочных породах.

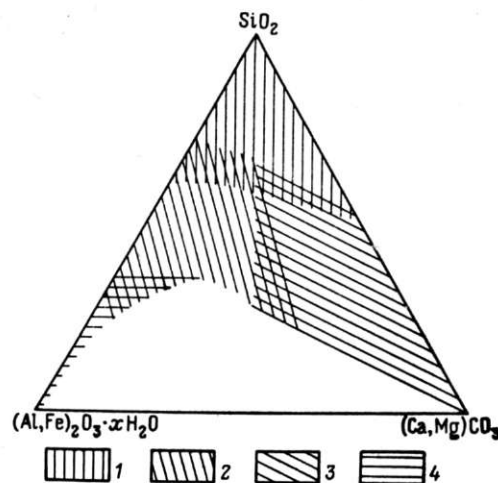


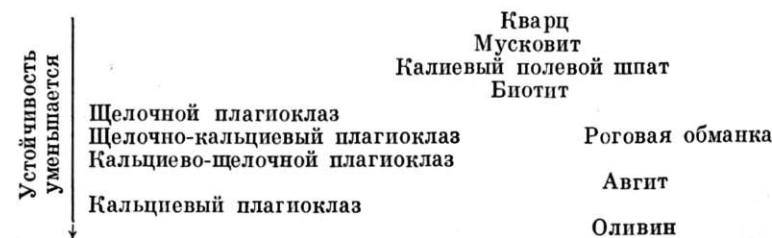
Рис. 32. Химический состав наиболее распространенных осадков. Осадочные породы, составы которых попадают в незатрихованную область, либо редки, либо не существуют.

1 — песчаники и кремнистые породы; 2 — глинистые породы; 3 — известняки и глинистые породы; 4 — латериты и бокситы

Важными чертами химического состава осадочных пород являются следующие: преобладание калия над натрием, более высокое, чем 1 : 1, отношение глинозема к сумме щелочей и кальция; высокое содержание кремнезема в песчаных и кремнистых породах, высокое содержание CaO и MgO в карбонатах; присутствие железа в основном в трехвалентном состоянии. В то же время можно найти многочисленные отклонения от этих общих законов. Соотношение между химическим составом и типом осадочной породы довольно грубо может быть изображено треугольной диаграммой состава, в которой углы обозначают SiO₂ — (Al, Fe)₂O₃ · xH₂O — (Ca, Mg)CO₃ (рис. 32). В такую диаграмму не входят щелочи, но обычно их содержание низко, кроме некоторых глинистых пород. Очень трудно, почти невозможно, определить тип осадочной породы только по химическому анализу, подобно тому, как проводят сравнение с нормой для изверженных пород. Как показано на рис. 32, по составу основные группы осадочных пород перекрываются. Могут быть установлены некоторые пределы: так, глинистые породы, в которых SiO₂ более 50%, обычно содержат свободный кремнезем, а при содержании Al₂O₃ более 40% — свободный глинозем. Называя породу известняком или доломитом, следует подразумевать, что карбонат является преобладающим компонентом, подобно этому, как в песчаниках или кремнистых породах кремнезем преобладает над любым другим компонентом. Имбри и Полдеваарт разработали метод расчета минералогического состава из химических анализов осадочных пород.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Минералы, входящие в состав осадочных пород, четко разделяются на два типа: устойчивые, сохранившиеся при разрушении материнских пород, и минералы, образованные вновь из продуктов химического разложения. Как и следовало ожидать, последние обычно представляют собой гидратные соединения, поскольку они образуются в условиях, богатых водой. Голдич (Goldich, 1938) обнаружил, что порядок устойчивости минералов изверженных пород по отношению к выветриванию обратный ряду Боуэна.



Конечно, такой порядок расположения минералов не означает, что это обратные реакционные ряды: при выветривании минералы не переходят друг в друга, а распадаются на составляющие их

компоненты. Идентичность расположения минералов в реакционных рядах Боуэна и в рядах устойчивости Голдича указывает на то, что минералы, образованные в более поздние стадии кристаллизации в изверженных горных породах, являются более устойчивыми в условиях нормальных температур, чем ранние минералы. Другими словами, отличие в условиях, существовавших во время образования породы и на поверхности, отражает порядок устойчивости основных силикатов магматических пород. Филдс и Свиндейл составили

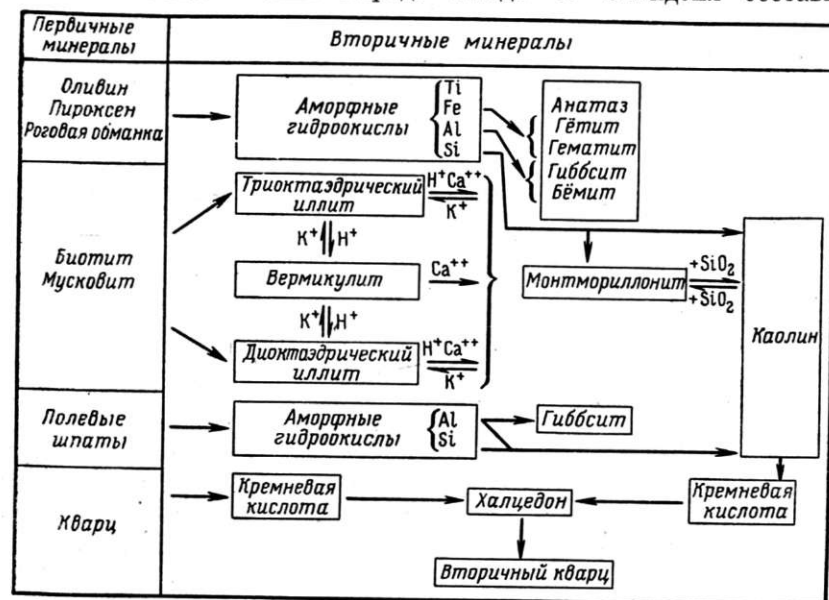


Рис. 33. Выветривание первичных породообразующих минералов (По Fieldes and Swindale, New Zealand J. Sci. Tech 36 B, 140, 1954)

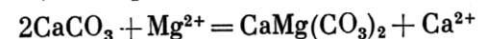
схему (рис. 33), показывающую как первичные минералы последовательно переходят во вторичные при выветривании. Первичные минералы расположены в соответствии с возрастанием их устойчивости к выветриванию, вторичные — в соответствии с теми минералами, по которым они образуются.

Общее число минералов, отмеченных в осадочных породах, очень велико, потому что почти любой минерал магматического или метаморфического происхождения переходит в осадок хотя бы на некоторое время. Тем не менее число обычных, распространенных минералов осадочных пород незначительно: кварц, полевой шпат, кальцит, доломит и глинистые минералы. Распространение некоторых других минералов, таких как глауконит, лимонит (гётит и гематит), боксит (гипс и бёмит) и коллофан (осадочный апатит) ограничено. Возможно присутствие коллоидного материала, например аллофана.

Широко распространенными обломочными минералами, т. е. образующимися при механическом разрушении ранее существовав-

ших пород, являются кварц и полевые шпаты. В поверхностных условиях кварц очень устойчив по отношению к химическому воздействию. Полевые шпаты менее устойчивы: хотя они могут сохраняться в осадочных породах сколь угодно долго, при длительном выветривании они химически разлагаются. С другой стороны, щелочные полевые шпаты могут, без сомнения, образовываться в осадках. В поверхностных и близповерхностных условиях зафиксированы аутигенный альбит, ортоклаз и микроклин. Такая изменчивость в поведении, по-видимому, объясняется условиями образования: в кислой среде, очевидно, происходит растворение, в то время как в щелочной — возможно формирование аутигенного полевого шпата. Анортит при выветривании легко разлагается. Интересно отметить, что аутигенные кальциевые цеолиты (гейландит, шабазит, ломонтит и др.) установлены в некоторых отложениях и осадочных породах.

Кальций осаждается из раствора либо при изменениях физико-химических условий, либо в результате жизнедеятельности организмов. Иногда формой отложения карбоната кальция является арагонит, который, однако, неустойчив и переходит рано или поздно в более стабильную форму — кальцит. Происхождение доломита является предметом обширной дискуссии, в результате которой еще не достигнуто единого мнения. Тем не менее геологические данные свидетельствуют о том, что многие доломиты образовались из известняков при метасоматическом воздействии магнийсодержащих вод. Во многих случаях это происходило при действии морской воды на карбонат кальция в процессе диагенеза. Для реакции



по закону действия масс равновесие будет целиком определяться соотношением концентраций кальция и магния в растворе. Термодинамическое изучение этой реакции показало, что в условиях температуры и концентраций, преобладающих в море, изменение свободной энергии вышеприведенной реакции отрицательно, поэтому доломитизация будет протекать самопроизвольно.

Каолинит, монтмориллонит, иллит, хлорит и ряд других менее распространенных минералов составляют группу глинистых минералов осадков и осадочных пород. В последние годы минералогия глин была объектом интенсивного изучения. Детальное рассмотрение проведено Гримом (Grim, 1953). Глинистые минералы являются устойчивыми вторичными продуктами, образовавшимися вследствие разложения других алюмосиликатов. Важно то, что все эти новообразованные минералы обладают слоистой структурой, которая в поверхностных условиях является более устойчивой, чем другие типы структур. Кроме таких характерных структурных свойств, глинистым минералам присущ и ряд других общих черт. Они являются водными алюмосиликатами. В большинстве осадков средний размер зерен этих минералов очень мал, обычно менее 0,005 мм в диаметре, вплоть до размеров коллоидных частиц. Уменьшение размеров частиц приводит к уменьшению степени совершенства

кристаллов. Видимо, не существует резкой границы между несовершенными кристаллами глинистых минералов и аморфным веществом, которое, очевидно, является алюмосиликатным гелем. Очень часто в осадках присутствует не один, а несколько глинистых минералов.

Глинистые минералы могут образовывать не только механические смеси, но и «смешанные» кристаллы, в структуре которых чередуются молекулярные слои, характерные для различных глинистых минералов. Таким образом, глинистая фракция осадочных пород является весьма сложной системой и определение ее фазового состава — одна из труднейших задач, с которыми приходится сталкиваться минералогу.

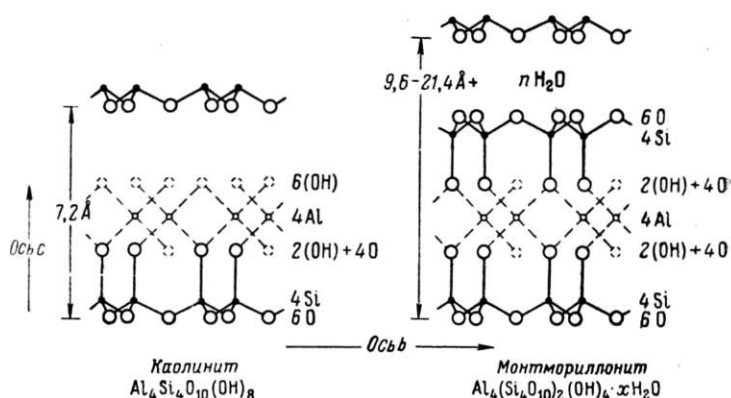


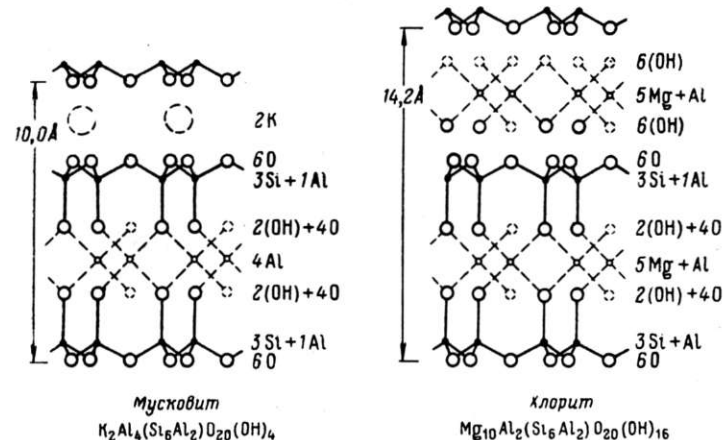
Рис. 34. Схематическое изображение структур основных

Рассмотрение кристаллических структур глинистых минералов помогает лучше понять черты их сходства и различия (рис. 34). Все они являются слоистыми силикатами, и их структуры можно рассматривать как результат наложения друг на друга слоев двух различных типов. Кристаллографическая ось *c* проходит перпендикулярно плоскости этих слоев. Первый тип слоев (а) образован сочлененными тетраэдрами SiO_4 , в каждом из которых по три атома кислорода являются общими для двух тетраэдров. Состав такого слоя Si_4O_{10} . Второй тип слоев (б) образован ионами алюминия, расположенными между двумя плотно упакованными «листами» из ионов гидроксидов или кислорода. Каждый атом алюминия окружен шестью атомами кислорода или гидроксидов, т. е. его координационное число равно шести. Эти два типа слоев в глинистых минералах накладываются один на другой и соединяются через общие атомы кислорода. Глинистые минералы отличаются друг от друга отношением числа слоев этих двух типов и количеством кремния и алюминия, замещенных на другие элементы.

В структуре каолинита один слой Si_4O_{10} соединен с одним алюмогидроксильным слоем, т. е. в ней можно выделить двухслойные

пакеты. В каолините ни алюминий, ни кремний не могут замещаться на другие элементы, и состав чистого каолинита всегда очень близок к идеальному. Каолинит — это одна из четырех полиморфных разновидностей $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Другие полиморфные модификации называются диккитом, накритом и галлуазитом. Диккит и накрит очень редко встречаются в осадочных породах, происхождение их чаще всего гидротермальное. Галлуазит также обычно образуется гидротермальным путем, но встречается и в осадочных породах, в которых он осаждается из кислых растворов, богатых алюминием и кремнием.

Структура монтмориллонита характеризуется наличием трехслойных пакетов, образованных алюмогидроксильными слоями,



минералов глины (Grim, J. Geol. 50, 225—227, 1942)

зажатыми между двумя слоями Si_4O_{10} . Между этими пакетами расположены молекулы воды. Количество межслоевой воды в монтмориллоните может изменяться в широких пределах. Параметр *c* зависит от количества воды и варьирует от 9,6 Å для дегидратированного монтмориллонита до 21,4 Å для минерала, насыщенного водой. Способность бентонитовых глин набухать в воде связана с содержанием в них монтмориллонита, обладающего «набухающей» решеткой. Монтмориллонит может набухать не только в воде, но и в других полярных жидкостях, например в глицерине и этиленгликоле. В монтмориллоните возможно разнообразное атомное замещение: алюминий может замещаться на окисное железо (нантронит), магний (сапонит), цинк (сауконит) и в меньшей степени на литий, хром, марганец и никель. Кремний может частично замещаться на алюминий (бейделлит). Таким образом, химический состав минералов группы монтмориллонитов может сильно варьировать.

Состав монтмориллонитов всегда отличается от теоретического, поскольку упомянутые замещения приводят к тому, что трехслойные пакеты оказываются заряженными отрицательно. Отрицательный заряд обычно составляет около двух третей заряда электрона на

элементарную ячейку. Этот заряд компенсируется обменными катионами, размещающимися между пакетами и на их ребрах. Обычно этими катионами являются кальций и натрий, часто обнаруживаемые при анализах монтмориллонитов, хотя в идеальной структуре нет позиций, которые они могли бы занимать.

Важным и распространенным компонентом глин и глинистых сланцев является материал, называемый иллитом или гидрослюдой («глиммертон» — по-немецки слюдяная глина). Присутствие в глинах слюдистого минерала, содержащего меньше калия и больше воды по сравнению с теоретическим составом мусковита, известно уже давно. Природа иллита была выяснена Йодером и Ойгстером (Yoder, Eugster, 1955), которые показали, что иллит не является индивидуальным глинистым минералом.

Иллиты являются либо просто мелкодисперсным мусковитом, либо «смешанными» кристаллами, в которых мусковитовые слои чередуются с монтмориллонитовыми, либо представляют собой механическую смесь мусковита и монтмориллонита, часто с некоторым количеством мелкодисперсного кварца. Из работ Йодера и Ойгстера следует, что мусковит может быть аутигенным минералом во многих осадочных породах.

Сравнительно недавно было обнаружено, что хлорит может быть важной составной частью глинистого материала. Небольшие количества хлорита в смеси с другими минералами очень трудно определять. Структура хлорита может быть выведена из структуры монтмориллонита путем внедрения слоя $(Mg, Al)(OH)$ между трехслойными монтмориллонитовыми пакетами точно так же, как структура мусковита выводится из структуры монтмориллонита путем внедрения слоя ионов калия. По-видимому, связь между хлоритом и монтмориллонитом не только структурная, но и парагенетическая, так как имеются доказательства того, что хлорит образуется из монтмориллонита под действием морской воды, богатой ионами магния, образующими в структуре слои $(Mg, Al)(OH)$.

Наши знания о взаимоотношениях между глинистыми минералами и об условиях, способствующих образованию тех или иных глинистых минералов, еще неполны. Главными факторами, определяющими природу образующейся глины, является, во-первых, химический состав исходной породы и, во-вторых, физико-химические условия среды, в которой происходит изменение этой породы. Структура каолинита не может включать в себя катионы, за исключением кремния и алюминия и, следовательно, образованию каолинита способствует кислая среда, переводящая в раствор катионы. Кроме того, отношение $Al:Si$ в каолините имеет наибольшее значение среди всех глинистых минералов и образование каолинита облегчается в том случае, если процессы выветривания приводят к переходу кремния в раствор и обогащению твердого остатка алюминием.

Имеются геологические доказательства того, что каолинит обычно образуется при изменении полевых шпатов в кислой среде, а освобождающиеся ионы Na и K облегчают переход кремнезема в раствор.

Отношение Si к Al в монтмориллоните около $2:1$, и для его образования необходимы другие катионы, например магний или железо. По-видимому, монтмориллонит легче всего образуется из железомagneзиальных минералов, кальциевых полевых шпатов и особенно вулканического пепла в нейтральной и слабощелочной среде. По своей структуре он тесно связан с иллитом, мусковитом и хлоритом и может часто превращаться в эти минералы, особенно под действием морской воды. Сравнительно высокая концентрация калия и магния в морской воде способствует этому переходу. Иллит — наиболее распространенный глинистый минерал в морских осадках. Фиксация калия в иллите и магния в хлорите, по-видимому, играет большую роль в регуляции состава морской воды. Вообще, в процессе диагенеза происходит образование иллита и хлорита и исчезновение монтмориллонита и каолинита, поэтому сланцы и аргиллиты состоят в основном из первых двух минералов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ СЕДИМЕНТАЦИИ

Геохимия процесса осадкообразования — это прежде всего геохимия реакций, происходящих в присутствии воды. Вода никоим образом не может быть отнесена к типичным жидкостям. В этой связи необходимо подчеркнуть ее необычные свойства как растворителя — вода не имеет себе равных. Никакая другая жидкость не может сравниться с водой ни по числу веществ, которые могут в ней растворяться, ни по количеству вещества, которое она может удерживать в растворе. Объяснение этих замечательных свойств следует искать в структуре молекул воды. Атомы водорода в молекуле воды глубоко внедрены в электронные оболочки атомов кислорода, поэтому форма молекул приблизительно сферическая. Ее радиус только немногим больше радиуса иона кислорода. Угол между линиями, соединяющими протоны с центром атома кислорода, равен 105° . Такая структура объясняет крайне неравномерное распределение зарядов в молекуле. В районе протонов или между ними появляется избыток положительного заряда, а противоположный конец молекул заряжен отрицательно, т. е. молекула воды является диполем. Взаимное притяжение этих диполей приводит к тому, что взаимодействие между молекулами воды значительно сильнее, чем взаимодействие между молекулами нормальных жидкостей, обусловленное слабыми вандерваальсовыми силами. Температуры кипения и плавления воды необычайно высоки для жидкостей с таким маленьким молекулярным весом. Широкий температурный интервал существования воды в жидком состоянии ($100^\circ C$ при 1 атм) также объясняется тем, что межмолекулярные взаимодействия в воде очень сильны. Энергия, необходимая для разрыва связей между молекулами в точке кипения, аномально велика — теплота испарения равна 9720 кал/моль . Силы притяжения между молекулами воды объясняют также ее высокое поверхностное натяжение, равное $72,75\text{ дин/см}$ при $20^\circ C$ (например, для CCl_4 $26,74\text{ дин/см}$ и для C_6H_6 $28,88\text{ дин/см}$).

Другим важным следствием дипольной природы молекул воды является ее очень высокая диэлектрическая постоянная — 80. Высокая диэлектрическая проницаемость объясняет активность воды как растворителя ионных соединений, так как силы притяжения ионов друг к другу уменьшаются пропорционально диэлектрической проницаемости среды, а растворение ионных соединений является фактически диспергированием ионов молекулами растворителя*.

ИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

В растворе ионы притягивают к себе молекулы воды. Катионы притягивают отрицательные полюсы ближайших диполей молекул воды, анионы — положительные полюсы диполей. Число молекул H_2O , окружающих ион, зависит от его размера. Чем крупнее поле, тем больше вокруг него может разместиться молекул воды. Однако степень гидратации зависит не только от размера иона, но и от плотности заряда на его поверхности. Например, ион лития, радиус которого 0,68 Å, значительно сильнее притягивает молекулы воды, чем ион цезия с радиусом 1,67 Å, хотя заряд этих двух ионов одинаковый**. В результате ион лития гидратируется, несмотря на свой маленький радиус, в то время как ион цезия не гидратируется. Гидратация иона возрастает с увеличением его заряда (Z) и убывает с увеличением его радиуса (r). Величина Z/r , называемая ионным потенциалом, определяет не только гидратацию иона, но и многие другие его свойства в водных растворах.

Значения ионных потенциалов для осадочных процессов, как меры сродства иона к воде, было впервые отмечено Гольдшмидтом. Ионные потенциалы некоторых ионов приведены в табл. 28. По существу ионные потенциалы являются мерой электроотрицательности, так как чем меньше радиус положительного иона и чем больше его заряд, тем более ярко выражены кислотные свойства соответству-

ющего окисла. И, наоборот, чем больше радиус и чем меньше заряд, тем сильнее соответствующее основание. С электростатической точки зрения ионный потенциал является мерой поверхностной плотности заряда иона. Положительный заряд поверхности иона отталкивает протоны, входящие в состав молекул воды, координированных вокруг нее. Если это отталкивание достаточно сильно, некоторые из протонов могут отрываться от молекул воды, в результате чего заряд центрального иона нейтрализуется образовавшимися гидроксильными группами и может осаждаться нерастворимая гидроокись. Если силы отталкивания очень велики (высоки ионные потенциалы), молекулы воды теряют все свои протоны и образуется анион оксикислоты.

Таблица 28

Ионные потенциалы

Cs ⁺	0,60	Th ⁴⁺	3,9
Rb ⁺	0,68	Ce ⁴⁺	4,3
K ⁺	0,75	Fe ³⁺	4,7
Na ⁺	1,0	Zr ⁴⁺	5,1
Li ⁺	1,5	Be ²⁺	5,7
Ba ²⁺	1,5	Al ³⁺	5,9
Sr ²⁺	1,8	Ti ⁴⁺	5,9
Ca ²⁺	2,0	Mn ⁴⁺	6,7
Mn ²⁺	2,5	Nb ⁵⁺	7,5
La ³⁺	2,6	Si ⁴⁺	9,5
Fe ²⁺	2,7	Mo ⁶⁺	9,7
Co ²⁺	2,8	B ³⁺	13
Mg ²⁺	3,0	P ⁵⁺	14
Y ³⁺	3,3	S ⁶⁺	20
Lu ³⁺	3,5	C ⁴⁺	25
Sc ³⁺	3,7	N ⁵⁺	38

* Вода отличается от других растворителей не столько высоким дипольным моментом своих молекул (известны молекулы с большими дипольными моментами: H_2O 1,83; глицерин — 56,2, ацетон — 2,73) и высокой диэлектрической проницаемостью, сколько способностью их образовывать по четыре направленных так называемых водородных связи. Эта особенность молекул воды приводит к ассоциации их в трехмерные тетраэдрические полимерные постройки, геометрически напоминающие постройки из кремнекислородных тетраэдров в структурах модификаций кремнезема и каркасных силикатов. Многие аномальные свойства воды объясняются именно тем, что вода не просто «ассоциированная» жидкость, каких много (спирты, плавиковая кислота и т. п.), а трехмерно полимеризованная жидкость. Высокая растворимость и хорошая диссоциация электролитов в воде действительно связана в основном с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) и в этом смысле вода вполне подобна другим жидкостям с высоким значением ϵ . (Прим. переводчика).

** Точнее можно сказать, что литий «гидратирован положительно», а цезий «отрицательно». Термин «положительная гидратация» означает, что тепловое движение молекул воды вблизи иона менее интенсивно, чем в чистой воде, т. е. молекулы воды пребывают вблизи иона дольше, чем вблизи молекул воды в отсутствие иона. При «отрицательной гидратации» отношение обратное. (Прим. переводчика).

Ионный потенциал* элемента в значительной степени определяет его поведение при образовании осадочных пород и вообще при любых процессах минералообразования в водной среде; становится понятным, почему казалось бы непохожие элементы ведут себя сходным образом. Например, почему двухвалентный бериллий, трехвалентный алюминий и четырехвалентный титан осаждаются совместно. Элементы, обладающие низкими ионными потенциалами, такие как Na, Ca и Mg, остаются в растворе при выветривании и переносе. Элементы с промежуточными значениями ионного потенциала осаждаются при гидролизе, поскольку их ионы легко ассоциируют с гидроксильными группами в водном растворе. Элементы, чьи ионные потенциалы еще выше, образуют обычно хорошо растворимые

* Понятие «ионные потенциалы» (и «кислотнощелочные свойства», обусловленные ионными потенциалами) впервые дано в 1928 г. Картледжем G. H. Cartledge. Studies on the periodic system I. The ionic potential as a periodic function. II. The ionic potential and related properties. Journ. Amer. Chem. Soc., 50, N 11, 2863—2872, 1928. (Прим. ред.).

Можно привести несколько характерных примеров для иллюстрации роли ионных потенциалов в поведении элементов при осадкообразовании. Закисное железо в растворе устойчиво ($Z/r = 2,7$), поэтому осаждению железа должно предшествовать его окисление до Fe^{3+} ($Z/r = 4,7$). Аналогично этому ион Mn^{2+} не гидролизруется

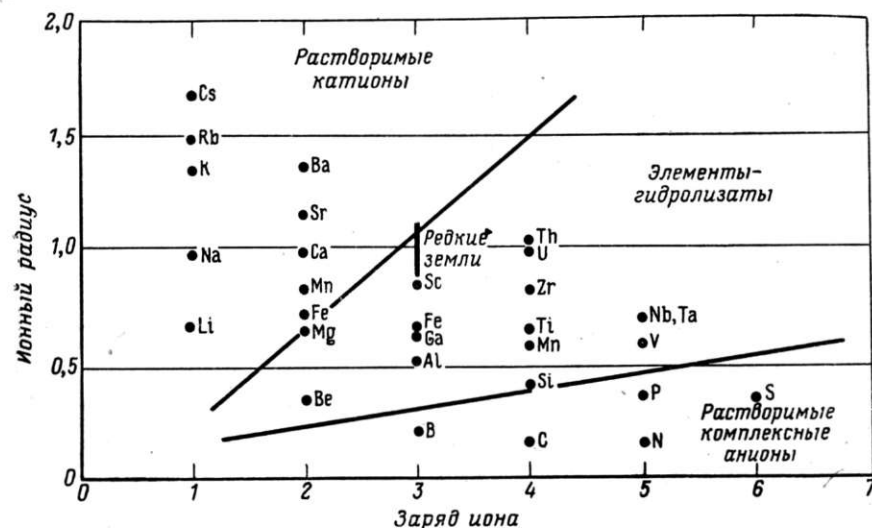


Рис. 35. Геохимическое разделение некоторых важных элементов по их ионным потенциалам

($Z/r = 2,5$), а марганец осаждается в форме гидрата окиси четырехвалентного марганца ($Z/r = 6,7$). Таким образом, во многих осадочных породах совместно присутствуют продукты гидролиза и окисления. Целый ряд менее распространенных и редких четырехвалентных элементов концентрируется в гидролизатных осадках, поскольку значение их ионных потенциалов укладывается в соответствующий интервал. Например, не только бериллий и галлий, химически близкие к алюминию, но и титан, цирконий и ниобий могут концентрироваться в бокситах, причем их содержание может превышать в четыре раза содержание в первичной породе.

Концентрация водородных ионов в природных водах очень важна для протекания химических реакций, сопровождающих процессы осадкообразования. В чистой воде при 20° С концентрация водород-

Особенно важна роль рН среды при осаждении гидроокисей из растворов. Это отражено в табл. 29, где даны рН начала осаждения гидроокисей из разбавленных растворов (около 0,02 М) и рН некоторых природных систем. Следует отметить, что морская вода является слабощелочной, в то время как большинство вод суши попадают в слабокислую область. Величина рН многих вод суши регулируется буферной системой $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Насыщенный раствор CO_2 , если его парциальное давление такое, как в атмосфере, имеет рН 5,2, а рН раствора кальцита в воде, насыщенного воздухом, около 8 **

Для переноса и отложения железа очень важное значение имеет растворимость гидроокиси трехвалентного железа и равновесия, в которых оно принимает участие. Произведение растворимости гидроокиси железа (S) задается уравнением:

$$S = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3,$$

Т а б л и ц а 29

Величины рН природных сред по сравнению с рН осаждения гидроокисей

pH	Осаждение гидроокисей	Природная среда	pH
11	Магний		11
10		Щелочные почвы	10
9	Двухвалентный марганец	Морская вода	9
8			8
7	Цинк	Речная вода	7
6	Медь	Дождевая вода	6
5	Двухвалентное железо		5
4	Алюминий	Воды торфяников	4
3	Трехвалентное железо	Рудничные воды	3
2			2
1		Кислые термальные воды	1

* С повышением температуры концентрация ОН-ионов возрастает строго в соответствии с числом Н-ионов, и если в какой-то степени вода становится «кислее», то только за счет большей подвижности Н-ионов. (Прим. ред.).

**** Согласно измерениям Л. И. Игнатовой и В. В. Щербины (1948) рН насыщенной CaCO_3 дистиллированной воды, находящейся в равновесии с воздухом, равен 8,35, т. е. тот же, что и у морской воды. (Прим. ред.).**

следовательно

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{S}{[\text{OH}^-]^3}.$$

Но в воде $[\text{OH}^-] = K/[\text{H}^+]$, где K — ионное произведение воды. Отсюда:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{S [\text{H}^+]^3}{K^3}.$$

При фиксированной температуре S и K — константы, а концентрация иона трехвалентного железа в растворе пропорциональна кубу концентрации водородного иона. Например, при 18°C $S = 10^{-38,6}$, $K = 10^{-14,2}$, следовательно, $S/K^3 = 10^4$ и при $\text{pH} = 7$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-17}$ моль/л, а при $\text{pH} = 6$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-14}$ моль/л. В природных

водах железо присутствует не только как Fe^{3+} , но и как Fe^{2+} и FeOH^{2+} ионы. Купер (Соопер, 1937) определил суммарное количество железа в растворе при различных значениях pH и получил следующие результаты

pH	Содержание, мг/м ³
8,5	$3 \cdot 10^{-8}$
8	$4 \cdot 10^{-7}$
7	$4 \cdot 10^{-5}$
6	$5 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, растворимость железа при $\text{pH} = 6$ в 10^5 раз больше, чем при $\text{pH} = 8,5$. Слабокислые воды суши, несущие железо, должны

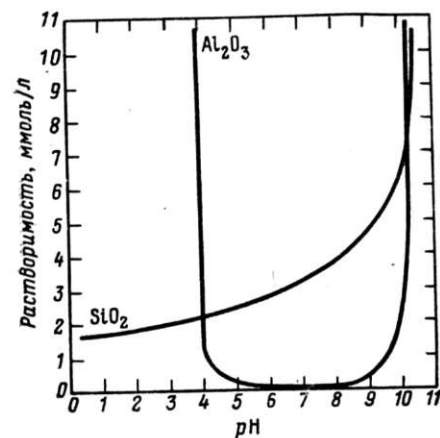


Рис. 36. Растворимость кремнезема и глинозема как функция pH

осаждать большую его часть при попадании в слабощелочные условия моря. Это подтверждается реальными цифрами, которые показывают, что среднее содержание железа в речных водах близко к 1 мг/л, в то время как содержание в морской воде существенно ниже — около 0,008 мг/л.

Особенно важен pH среды для переноса алюминия и кремния в растворе и для их окончательного отложения. Для иллюстрации этого положения на рис. 36 показана зависимость растворимости гидроокиси алюминия и кремнезема в зависимости от pH. При $\text{pH} < 4$ глинозем легко растворим, в то время как растворимость кремнезема крайне незначительна. При такой величине pH глинозем должен выноситься растворами, а кремнезем оставаться в исходном материале. Однако столь низкие величины pH редки в нормальных условиях осадкообразования. Начиная с $\text{pH} = 5$ до $\text{pH} = 9$, растворимость кремнезема сильно возрастает, в то время как глинозем становится практически нерастворимым. В таких условиях должен выноситься кремнезем, а глинозем оставаться на месте. Предпола-

гается, что именно так происходит образование латеритов и бокситов. Рассмотрение рис. 36 также помогает объяснить формирование каолинита или монтмориллонита из одних и тех же пород, но в различных условиях. Вероятно, эти глинистые минералы образуются в природных водах, в которых находятся одновременно и кремний, и алюминий. В кислых растворах (pH около 4) величины растворимости глинозема и кремнезема таковы, что в растворе находится сравнительно много глинозема и сравнительно мало кремнезема, что благоприятно для образования вещества каолинитового состава ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$). В щелочных растворах ($\text{pH} = 8-9$) присутствует значительно больше кремнезема, что способствует формированию монтмориллонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В земной коре многие элементы присутствуют в состояниях различных степеней окисления. Из них наиболее распространенным является железо, встречающееся в виде самородного металла (степень окисления 0), соединения закисного железа (степень окисления 2) и окисного железа (степень окисления 3). Среди других элементов можно назвать марганец (2, 3, 4), серу (—2, 0, 6), ванадий (3, 4, 5), медь (0, 1, 2), кобальт (2, 3), азот (—3, 0, 5) и многие другие.

Устойчивость данной степени окисления элемента зависит от изменения энергии, сопровождающей добавление или удаление электрона. Количественной мерой этого изменения энергии может служить величина, называемая окислительно-восстановительным потенциалом или редокс-потенциалом. В дальнейшем она будет называться окислительным потенциалом. Окислительный потенциал любой реакции — это относительная величина. За стандартную реакцию принята реакция удаления электронов от атомов водорода в молекуле H_2 , т. е. окисление водорода до ионов H^+ : $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$ (e — электрон). Окислительный потенциал этой реакции при активностях реагирующих веществ, равных 1 (активность — функция концентрации, учитывающая отклонения от законов идеальных растворов), условно принимается за 0 в. Окислительные потенциалы могут быть как положительными, так и отрицательными. Значение окислительных потенциалов различных реакций обозначается E^0 , если реакция протекает в стандартных условиях при активностях, равных 1. Если реакция происходит в других условиях, эта величина обозначается E_h . В табл. 30 приведены значения окислительных потенциалов некоторых реакций в порядке убывания окислительного потенциала, т. е. возрастания восстановительной способности. Восстановленная форма в любой из приведенных реакций способна восстановить окисленную форму в любой реакции, обладающей более высоким потенциалом. Например, Fe^{2+} восстанавливает Mn^{3+} , а H_2 восстанавливает Fe^{3+} .

Окислительный потенциал зависит от концентрации реагирующих веществ. Эта зависимость особо важна в случае реакций, включающих

Таблица 30

Окислительные потенциалы некоторых геохимически важных реакций

Реакции	E^0 , в
$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e$	1,84
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,75
$\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + e$	1,51
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,46
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	1,23
$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e$	0,84
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	0,77
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2(\text{OH})^- = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0,49
$4(\text{OH})^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	0,40
$\text{PbO} + 2(\text{OH})^- = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,25
$\text{Co}(\text{OH})_2 + (\text{OH})^- = \text{Co}(\text{OH})_3 + e$	0,2
$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e$	0,14
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$\text{NH}_3 + 9(\text{OH})^- = \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e$	-0,12
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + (\text{OH})^- = \text{Mn}(\text{OH})_3 + e$	-0,40
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{OH})^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$	-0,56

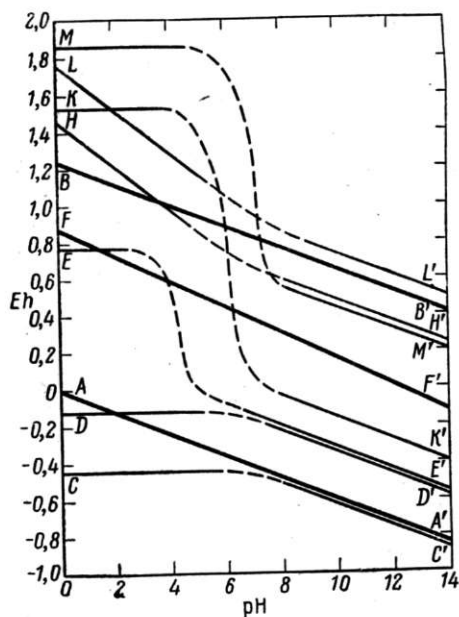


Рис. 37. Вариации окислительных потенциалов в зависимости от pH для некоторых реакций

- A. $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$
 B. $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$
 C. $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$
 D. $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e$
 E. $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$
 F. $\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e$
 H. $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$
 K. $\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + e$
 L. $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$
 M. $\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e$
 A'. $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2e$
 B'. $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$
 C'. $\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e$
 D'. $\text{Pb} + 2\text{OH}^- = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$
 E'. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$
 F'. $\text{NH}_3 + 9\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e$
 H'. $\text{PbO} + 2\text{OH}^- = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$
 K'. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_3 + e$
 L'. $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$
 M'. $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_3 + e$

ионы водорода и гидроксила, а таких реакций много (см. табл. 30). Измерение pH сильно влияет на окислительный потенциал реакций, в которых участвуют ионы водорода и гидроксила и это необходимо учитывать при применении величин E^0 к реальным реакциям. Влияние pH на окислительные потенциалы некоторых реакций, приведенных в табл. 30, графически показано на рис. 37.

Пределы изменения окислительных потенциалов природных сред определяются реакциями, которые могут в них происходить. Окислительные потенциалы химических реакций в водной среде теоретически ограничиваются потенциалами следующих двух реакций:

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e, \quad E^0 = 1,23 \text{ в}; \quad (\text{I})$$

$$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2, \quad E^0 = 0. \quad (\text{II})$$

Окислительная форма любой окислительно-восстановительной пары с потенциалом более высоким чем 1, теоретически должна разрушать воду с образованием кислорода. Восстановленная форма любой окислительно-восстановительной пары с потенциалом меньше нуля теоретически должна разрушать воду с выделением водорода. Эти ограничения не всегда выполняются вследствие возможности перенапряжения. Явление перенапряжения заключается в том, что выделение водорода или кислорода происходит с измеримой скоростью при потенциалах, превышающих теоретические. Однако все данные химии осадконакопления указывают на то, что эти две реакции действительно регулируют процессы окисления и восстановления в природе.

В обеих реакциях участвуют ионы водорода и, следовательно, изменение pH влияет на их потенциал. Выше приведены значения E^0 для концентрации иона водорода, равной 1, т. е. для pH, равной 0. При 25° С увеличение pH на единицу вызывает уменьшение потенциала на 0,06 в. pH природных вод сильно варьирует: от 0 в сильно-кислых водах вулканических районов до 10 и выше в щелочных водах, богатых карбонатом натрия. Однако pH природных вод обычно редко выходит за пределы 4—9, причем pH большинства вод отклоняется не более чем на 1 в ту и другую сторону от pH чистой воды (pH = 7). При pH = 7 потенциал реакции I равен 0,82 в, а реакции II — 0,41 в [потенциал 0,82 в — это потенциал реакции I при pH = 7 и парциальном давлении кислорода 760 мм; если парциальное давление кислорода такое, как в атмосфере (160 мм), то потенциал уменьшается до 0,81 в]. Эти цифры показывают, что окислительные потенциалы в природных средах с pH, близкими к 7, должны находиться в пределах между -0,41 и +0,82. Измерения окислительных потенциалов природных вод согласуются с этим утверждением (рис. 38), хотя в морских донных отложениях, богатых органическим материалом, могут наблюдаться крайне низкие потенциалы до -10,5 в. В этих средах может выделяться водород.

Растворение, перенос и отложение элемента, который может существовать в двух или более состояниях окисления, непосредственно зависит от окислительного потенциала среды. Например, для превращения двухвалентного кобальта в трехвалентный или двухвалентного свинца в PbO_2 в кислом растворе требуется очень высокий окислительный потенциал. Отсюда следует, что такие минералы, как стайнерит (CoOOH) и платтнерит (PbO_2), осаждаются из щелочных растворов,

в которых окислительный потенциал значительно ниже (см. рис. 37) *. Из этого рисунка видно также, что окислительные потенциалы многих реакций резко уменьшаются с возрастанием рН. Следовательно, в общем, чем более щелочным является раствор, тем легче протекают

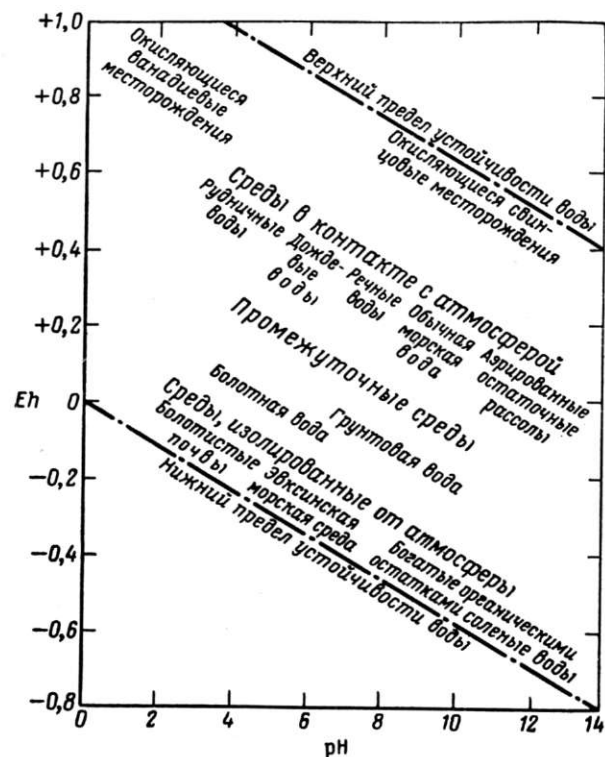


Рис. 38. Приближенное положение некоторых природных сред на диаграмме Eh—рН (по Гаррелсу и Крайсту. Растворы, минералы и равновесия. Русск. перевод. Изд-во «Мир», М., 1968)

в нем процессы окисления. Потенциалы некоторых процессов окисления в щелочных растворах, особенно приводящих к осаждению малорастворимых соединений, гораздо ниже потенциалов соответствующих процессов в кислых растворах. Особенно ярко это проявляется в отношении окисления закисного железа в окисное. В кислом растворе потенциал этой реакции равен 0,77 в и мало зависит

* Даже значительно более распространенный в природе пиролюзит-вад (MnO_2) также требует щелочной среды, так как при реакции $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e$ окислительный потенциал выше ($E^0 = 1,35$ в), чем при реакции $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ ($E^0 = 1,23$ в). (Прим. ред.).

от рН. По мере приближения рН к значению, при котором начинает осажаться $Fe(OH)_3$, окислительный потенциал резко падает до отрицательного значения. Соли закисного железа сравнительно устойчивы в кислых растворах и очень медленно окисляются воздухом, но в достаточно слабых растворах, в которых может осажаться $Fe(OH)_3$, окисление происходит быстро и полностью. Отложение соединений закисного железа в природе, следовательно, может происходить или в очень кислых средах или в средах с отрицательными окислительными потенциалами *.

Диаграммы Eh—рН являются удобным методом изображения полей устойчивости различных минералов в водных средах. Гаррелс и Крайст (1965) эти диаграммы подробно рассматривают и приводят многочисленные примеры. Одним из наиболее наглядных примеров является диаграмма системы $Mn-H_2O$ (рис. 39), из которой ясно видно, почему Mn не встречается в самородном состоянии. В восстановительных условиях в природных средах присутствуют двухвалентные соединения марганца, в кислых растворах он осаждается в виде $Mn(OH)_2$, если $pH > 8$. (При активности Mn, равной 1, в более разбавленных растворах в соответствии с законом действующих масс он осаждается при больших значениях рН). В более окислительных условиях граница поля устойчивости двухвалентного марганца сдвигается в сторону более кислых растворов. В щелочной области вместо $Mn(OH)_2$ (пирохроит) устойчивыми становятся последовательно Mn_3O_4 (гаусманит), $MnOOH$ (манганит) и MnO_2 (пиролюзит). В сильно окислительных условиях MnO_2 — стабильная фаза при всех значениях рН. Диаграмма объясняет также, почему в природе не встречаются перманганаты: водные растворы перманганатов неустойчивы и медленно разлагаются с освобождением кислорода и осаждением MnO_2 .

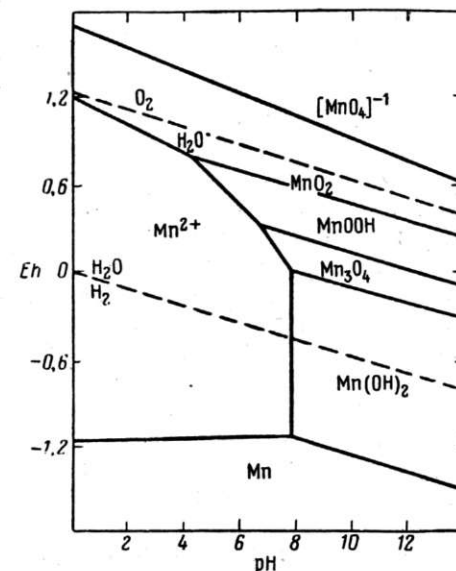


Рис. 39. Диаграмма Eh—рН системы $Mn-H_2O$ при активности Mn, равной единице. Пунктирные линии проведены для реакций, протекающих с разложением воды (см. линии AA' и BB' на рис. 37)

* Точнее — с потенциалами ниже +0,77 в, характерными для реакции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$. (Прим. ред.).

Разделение близких элементов в верхней зоне литосферы под действием растворения и переосаждения часто происходит вследствие их различной способности к окислению и восстановлению. Так, три элемента — железо, никель, кобальт — часто встречаются вместе в первичных месторождениях, тогда как гипергенные процессы приводят к их разделению. Эти элементы сильно различаются по величине потенциалов, необходимых для реакции окисления их из двухвалентного состояния. Железо легко окисляется до трехвалентной формы в щелочных и умереннокислых средах. Для окисления кобальта требуется значительно более высокий потенциал даже в щелочных растворах, а в кислых — необходимый потенциал существенно выше того, при котором происходит выделение кислорода из воды. Никель не образует трехвалентных соединений, однако известна двуокись, образование которой даже в щелочных растворах возможно при потенциале также более высоком, чем при разложении воды с выделением кислорода. Все это проявляется в природных условиях: наиболее распространенной формой железа в гипергенных месторождениях является гидрат окисного железа; гидрат трехвалентного кобальта (стениерит) обнаруживается только в сильно окислительных условиях, окись никеля высшей степени окисления как минерал неизвестна. Разделение этих трех элементов при гипергенезе хорошо иллюстрируется процессами, происходящими при интенсивном выветривании ультрабазитов, в результате которых возникает латеритный материал, обогащенный Fe_2O_3 , никелем в форме гарниерита и кобальтом в виде гидрата трехвалентного кобальта или в виде кобальтсодержащего вада.

Окислительные процессы приводят к аналогичному разделению марганца и железа. Марганец часто присутствует в виде твердого раствора в первичных железосодержащих минералах, при этом ионы двухвалентного железа и двухвалентного марганца замещают друг друга. Гипергенные процессы, однако, приводят к почти полному разделению железа и марганца, поскольку потенциал, необходимый для превращения железа в трехвалентное, значительно ниже потенциала перехода марганца в двуокись. В то время как железо легко осаждается в форме гидрата окиси, марганец дольше остается в растворе и осаждается в сильно окислительной обстановке в виде сравнительно бедной железом двуокиси марганца.

Окислительные потенциалы и pH являются основными параметрами, определяющими происхождение большинства осадков. Крамбейн и Гаррелс (1952) предложили оригинальный вариант диаграммы, иллюстрирующей связь между этими факторами и геологическим материалом, на который они действуют (рис. 40). В этой диаграмме они развивают концепцию «геохимического барьера», границы, определяемой присутствием данного вещества или минерала, с одной стороны, и отсутствием его, с другой стороны. В действительности, геохимический барьер связан с протеканием некоторой химической реакции.

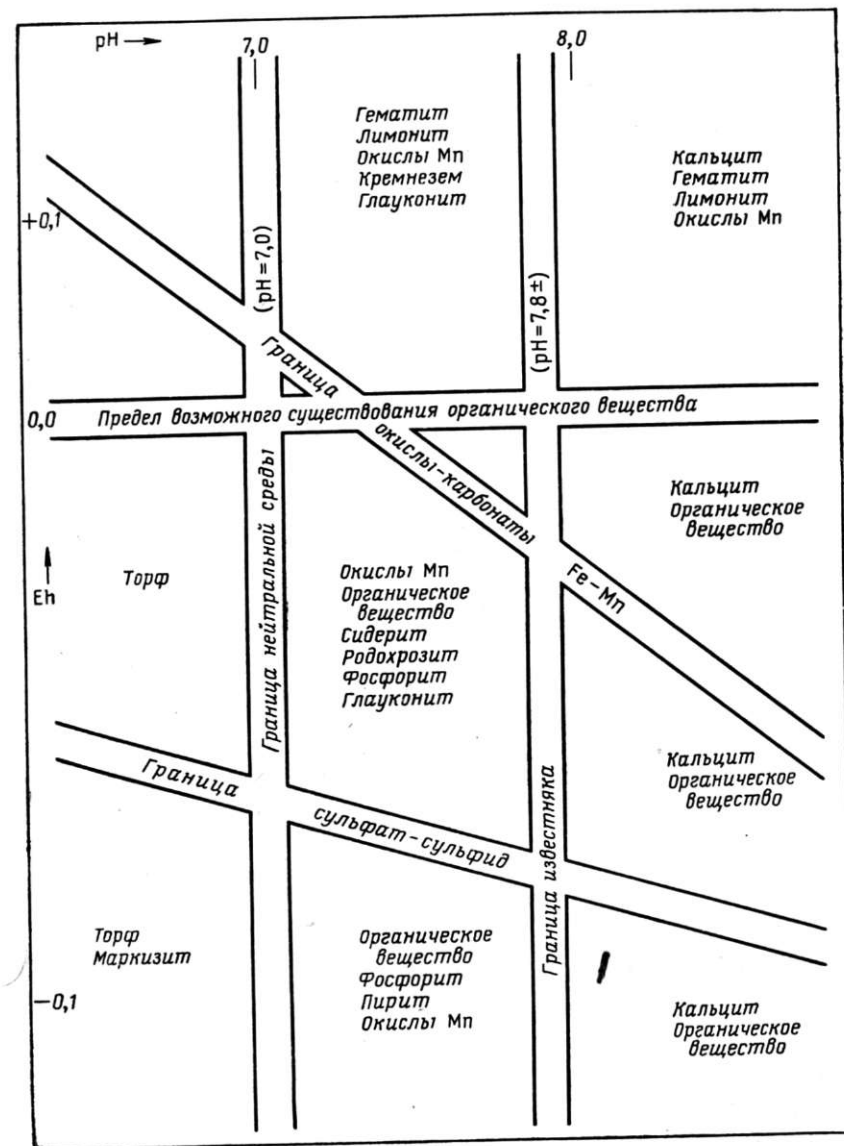


Рис. 40. Зависимость состава осадочных ассоциаций от окислительного потенциала и pH среды (Krumbein and Garrels, J. Geol. 60, 26, 1952)

Каждый конкретный геохимический барьер может определяться характерной величиной pH или окислительного потенциала, или комбинацией этих двух факторов. Можно выделить большое количество геохимических барьеров, однако Крамбейн и Гаррелс показали, что обычно при рассмотрении осадочных процессов наиболее общее значение имеют «нейтральный барьер» при $\text{pH} = 7$; «известняковый барьер» при $\text{pH} = 7,8$ (при более высоких pH легко отлагается кальцит, при более низких pH он стремится перейти в раствор); сульфат-сульфидный барьер, определяемый окислительным потенциалом сульфат-сульфидного равновесия; железо- и марганец-окисно-карбонатный барьер, определяемый окислительным потенциалом, при котором соединения двухвалентных Fe и Mn (в основном, карбонатов в осадочных условиях) окисляются до высших окислов и «органический барьер», ниже которого устойчиво органическое вещество, а выше оно окисляется до двуокиси углерода. В результате, мы получаем классификацию условий осадкообразования, основанную на двух важнейших параметрах, — pH и окислительном потенциале. Тщательное изучение минералогии осадочных отложений может пролить свет на физико-химические условия, при которых они образовывались.

КОЛЛОИДЫ И КОЛЛОИДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Коллоидным является состояние дисперсной системы, в которой размер диспергированных частиц колеблется приблизительно от 10^{-3} до 10^{-6} м.м. Нельзя провести четкой границы между коллоидными растворами и истинными: коллоидные растворы, с одной стороны, переходят в истинные, а с другой, — в суспензии. Степень их дисперсности такова, что частицы нельзя различить в световом микроскопе, но они крупнее молекул, т. е. коллоидные частицы обычно мульти-молекулярны (состоят из многих молекул). Коллоидные частицы дисперсной фазы разделены дисперсионной средой и в целом составляют дисперсную систему. Существует большое число разнообразных типов дисперсных, или коллоидных, систем — твердое — газ (дымы), жидкость — газ (туманы), жидкость — жидкость (эмульсия), но в осадочных процессах наиболее важным типом являются системы твердое — жидкость (золи, гели и пасты), в которых жидкость представлена водой. Золи представляют собой системы, похожие по своим физическим свойствам на жидкости: они обладают большой текучестью и не обладают твердостью. Для гелей, с другой стороны, в некоторой степени характерна механическая твердость. Пасты представляют собой системы, в которых твердая часть находится в форме отдельных частиц, но концентрация их столь высока, что они заполняют весь объем системы (например, пластичная глина).

Водные золи разделяются на два типа: гидрофильные и гидрофобные. В первом типе между частицами и молекулами воды существует сильное взаимодействие, стабилизирующее коллоидный раствор. Во втором типе такого взаимодействия нет. Эти растворы значительно

менее устойчивы, чем гидрофильные золи и легче осаждаются. В общем случае частицы гидрофобных зелей больше частиц в гидрофильных золях. Более того, когда гидрофобный золь осаждается вследствие какого-либо физического воздействия, его нельзя легко получить вновь при возвращении к тем же условиям, тогда как гидрофильные золи обычно обратимы. Между этими двумя типами зелей не существует резкой границы, однако такое разделение полезно. Примером вещества, образующего гидрофильный золь, является кремнезем. Гидроокись алюминия в противоположность ему образует гидрофобный золь.

Коллоидные частицы электрически заряжены. Происхождение заряда двояко: либо адсорбция ионов из раствора, либо прямая ионизация вещества частицы. Некоторые коллоиды, например гидроокись железа, заряжаются положительно или отрицательно в зависимости от среды, в которой они образуются. Для наиболее важных коллоидов характерен заряд:

Положительные коллоиды	Отрицательные коллоиды
Гидроокись алюминия	Кремнезем
Гидроокись трехвалентного железа *	Гидроокись двухвалентного железа
Гидроокись хрома	Гидрат пятиокиси ванадия
Гидрат двуокиси тория	Гидрат двуокиси марганца
Гидрат двуокиси титана	Гуминовые коллоиды
Гидрат двуокиси циркония	Сульфидные золи

* $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может нести и отрицательный заряд, если на поверхности частицы преобладают OH^- -ионы или сорбированы посторонние анионы SiO_3^{2-} и т. п. (Прим. ред.).

Коллоидные частицы могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Большинство неорганических коллоидов — кристаллические. Установление этого факта является важным вкладом рентгенографической методики в изучение коллоидов.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя способами: при дроблении более грубых частиц до коллоидных размеров и, напротив, путем ассоциации более мелких частиц, например атомов, молекул или ионов, в коллоидные частицы. Большинство природных коллоидов, по-видимому, образуется вторым способом.

Коллоидное состояние всегда метастабильно. Увеличение размера частиц приводит к уменьшению площади общей поверхности, а следовательно, к уменьшению свободной энергии системы, поэтому теоретически все коллоиды неустойчивы, хотя они могут сохраняться неизменными в течение длительного времени. Заряд частиц является важным фактором стабильности коллоидов и для сохранения коллоидного раствора обычно необходимо присутствие небольшого количества электролитов. При высокой концентрации электролита коллоиды осаждаются. Вследствие этого значительная часть коллоидов быстро коагулирует в морской воде. Коллоиды существенно

различны по относительной устойчивости: некоторые стабильны в широком интервале химических и физических условий, для других требуются строго контролируемые условия, позволяющие им существовать в коллоидной форме. Ясно, что для геологических процессов важны те вещества, которые образуют стабильные коллоиды. Однако неустойчивые коллоиды могут быть стабилизированы добавками других веществ, из которых наиболее важными являются органические соединения. При рассмотрении геологических условий эти вещества обычно объединяются под названием гумусовых коллоидов ввиду недостаточности сведений относительно их природы. Вероятно, они являются альбуминами. Представляется, что присутствие гумусовых коллоидов играет важную роль в стабилизации осадкообразования. Этим они способствуют переносу неорганических веществ на более значительные расстояния, чем было бы возможно в их отсутствии.

Поскольку кремнезем является наиболее распространенным веществом земной коры, а также потому, что он легко переходит в коллоидное состояние, роли коллоидного кремнезема в процессах осадкообразования уделяется большое внимание. Различными исследователями единогласно признавалось, что кремнезем находится в растворе в коллоидном состоянии. Однако только тогда, когда с развитием колориметрического метода стало возможно различать коллоидный кремнезем от кремнезема, находящегося в ионном растворе, выяснилось, что этот вывод недостаточно обоснован. Колориметрическое определение свидетельствует о том, что большая часть кремнезема в природных водах находится в состоянии истинного раствора. Значение этих данных для рассмотрения условий растворения и осаждения кремнезема в процессе седиментации детально обсуждалось Краускопфом (1956). Он показал, что происхождение кремнистых сланцев может быть удовлетворительно объяснено растворением остатков кремнистых организмов и переотложением кремнезема (первоначально находившегося в аморфном состоянии), а не прямым неорганическим осаждением.

Важным свойством коллоидных частиц является способность связывать и концентрировать некоторые вещества путем адсорбции. Различают два типа адсорбции:

- а) физическая, или вандерваальсова и
- б) химическая адсорбция. Возможно проявление обоих типов адсорбции одновременно, причем между ними существуют постепенные переходы. Физическая адсорбция характеризуется низкими теплотами адсорбции и слабой связью адсорбата и адсорбента. Химическая адсорбция, или хемосорбция, наоборот, характеризуется высокими теплотами адсорбции и прочной химической связью (например, валентной связью) адсорбата. При этом может происходить связывание как посторонних катионов, так и анионов, а также и тех и других одновременно при помощи свободных связей, находящихся на поверхности адсорбента, или может происходить обмен или заме-

щение поверхностных катионов и анионов на посторонние. Ионный обмен, особенно характерный для глин, в которых катионы могут обмениваться на катионы раствора, контактирующего с минералами глин, может рассматриваться как особый тип адсорбции. Перечислим некоторые принципы, характерные для адсорбции.

1. Интенсивность адсорбции возрастает с уменьшением размеров частиц адсорбента и, следовательно, с возрастанием общей поверхности.

2. Адсорбция способствует образованию плохо растворимого соединения адсорбата и адсорбента (например, адсорбция фосфат-ионов гидроокисью трехвалентного железа).

3. Количество вещества, адсорбированного из раствора, возрастает по мере увеличения его концентрации в растворе.

4. Многозарядные ионы адсорбируются легче, чем ионы низкой валентности.

Адсорбционные процессы могут приводить к удалению многих ионов из природных вод. Адсорбирующая способность глинистых минералов, особенно монтмориллонитов, очень высока. Химическая адсорбция ионов калия монтмориллонитом может приводить к образованию иллита. Многие комплексные ионы (например, содержащие мышьяк и молибден) и ионы тяжелых металлов также адсорбируются на коллоидных частицах и удаляются из раствора. Эти элементы часто накапливаются в осадочных железных и марганцевых рудах. Так происходит систематическое обезвреживание гидросферы (аналогичное действию свежесаживаемой гидроокиси железа, как противоядия, используемого в медицине). Если бы не было этого явления, целый ряд биологически вредных элементов накапливался бы в воде океанов. Значительное количество таких элементов, как медь, селен, * мышьяк, свинец, освобождаются в процессах выветривания и эрозии и привносятся в океан, где они должны были бы накапливаться, если бы не существовало процессов их элиминации.

ПРОДУКТЫ СЕДИМЕНТАЦИИ

На первый взгляд процессы седиментации приводят к образованию усредненной смеси компонентов, присутствующих в материнских породах и, таким образом, препятствуют любой химической дифференциации. Однако это не так. Выветривание, эрозия и седиментация обычно вызывают заметное разделение основных компонентов. Как указывал Гольдшмидт, круговорот вещества на поверхности земли может быть уподоблен количественному химическому анализу. Химическая дифференциация, которая является результатом круговорота, значительна. Можно выделить следующие этапы в этом химическом разделении.

1. Минералы, особо стойкие к химическому и механическому разрушению, накапливаются в виде зернистого материала. Наиболее

* Селен задерживается бурными железняками зоны окисления сульфидных месторождений и обычно в океан не выносятся. (Прим. ред.).

распространенным из таких минералов является кварц, а продуктами его механического разрушения — кварцевый песок и песчаник. Эти породы значительно обогащены кремнеземом по сравнению с исходным материалом. Данный этап можно сравнить с отделением кремнекислоты на первой стадии силикатного анализа.

2. Накопление продуктов химического разрушения алюмосиликатов приводит к образованию глины, состоящей в основном из слоистых силикатов и гидроокислов алюминия. Это приводит к накоплению алюминия, а также калия (путем адсорбции). Такой процесс соответствует второй стадии силикатного анализа — отделению гидроокиси алюминия и других малорастворимых оснований.

3. Наряду с образованием глинистых осадков, но часто не одновременно с ним, осаждается железо в виде гидрата окиси. При этом сначала происходит окисление двухвалентного железа в трехвалентное, которое затем гидролизует и осаждается. Таким путем может происходить значительное концентрирование железа, вплоть до образования железных руд.

4. Кальций осаждается в виде карбоната как чисто неорганическим путем, так и при содействии живых организмов. В результате образуются известняки и концентрируется кальций. Этот процесс может приводить к практически количественному осаждению кальция, так же как при химическом анализе известняк может частично или полностью превращаться в доломит при метасоматическом действии растворов, богатых магнием. Данный этап приводит к накоплению магния в осадках.

5. Элементы, оставшиеся в растворе, накапливаются в океане, из которого они могут быть удалены в значительном количестве только путем выпаривания. При этом возникают отложения солей. Среди этих элементов наиболее важным является, разумеется, натрий, но в меньшей степени в морской воде могут накапливаться также калий и магний.

Химическое разрушение горной породы при выветривании можно представить следующей схемой.

↓ Si	↓ Al, Si, (K)	↓ Fe	↓ Ca, (Mg)	↓ (Ca), Na, (K), (Mg)
Остаточные SiO ₂	Гидролизаты, глинистые минералы	Оксидаты Fe(OH) ₃	Карбонаты CaCO ₃ CaMg(CO ₃) ₂	Эвапориты NaCl CaSO ₄ MgSO ₄ и другие соли

Схема показывает поведение основных элементов в процессах осадкообразования и дает удобную геохимическую классификацию осадков, позволяющую разделять их на остаточные, гидролизаты, оксидаты, карбонаты, эвапориты. Гольдшмидт выделял также осадки, образованные в восстановительных условиях, — уголь, нефть, осадочные сульфиды и сера (редуцаты). Нефть и уголь имеют органическое происхождение и они будут описаны в главе, посвященной

геохимии биосферы. Осадочные сульфиды и сера часто также бывают связаны с биологической деятельностью, но не всегда непосредственно.

История основных элементов в процессах осадкообразования очень хорошо изучена. Кремнезем концентрируется в остаточных осадках, глинозем — в гидролизатах, железо и марганец в оксидатах, кальций и магний — в карбонатах. Значительная часть натрия остается в растворе и в конечном итоге накапливается в океане. Калий адсорбируется глинами и может образовать такие минералы, как иллит и глауконит. Судьба редких элементов в процессах седиментации изучена не до конца; об их поведении в этих условиях известно значительно меньше*, чем в магматических условиях. Частично это объясняется меньшим интересом к химизму осадочных пород, частично недостатком руководящих принципов, аналогичных эмпирическим правилам Гольдшмидта о захвате и допуске ионов в кристаллические структуры минералов изверженных пород. В этом отношении осадочные процессы более сложны: перенос и отложение любого элемента определяется многими факторами, в том числе ионным потенциалом, pH, окислительно-восстановительным потенциалом, коллоидными и адсорбционными свойствами. Следовательно, в настоящее время еще невозможно окончательно составить представление о том, какова история редких элементов в процессах седиментации.

Турекьян и Ведеполь опубликовали критическую компиляцию имеющихся данных по трем основным группам осадочных пород — сланцам, песчаникам и карбонатам (табл. 31). В этой таблице для сравнения приведены средние значения по изверженным породам. Из них следует, что в обычных осадочных породах заметное обогащение по сравнению с изверженными породами редкими и рассеянными элементами редко наблюдается; песчаники и карбонаты обычно обеднены в отношении этих элементов.

Большинство рассеянных элементов концентрируется в глинистых сланцах в несколько большей степени по сравнению с другими типами осадочных пород, однако их содержание в глинистых сланцах редко превышает среднее для изверженных пород.

Остаточные осадки образуют важную группу песков и песчаников. Кварц является распространенным и наиболее обычным среди остаточных минералов, поэтому пески и песчаники являются источником кремния для промышленных целей. В песках и песчаниках могут появляться в небольших количествах многие другие минералы, но большая их часть при интенсивном выветривании разлагается и удаляется. Одним из наиболее устойчивых минералов является циркон.

Основные рудные залежи циркона представлены песками, из которых возможна выгодная его добыча. Магнетит и ильменит очень

* Этому вопросу посвящены работы А. П. Виноградова и его сотрудников Г. Шнейдерхена, К. Краускофа, Н. М. Страхова, В. Н. Холодова, а также сборники «Металлы в осадочных толщах». Изд-во «Наука», 1964, 1965, 1966 и «Геохимия редких элементов». Изд-во иностр. лит., 1959. (Прим. ред.).

Таблица 31

Распространенность элементов (в г/т) в основных типах осадочных пород *

Элемент	Глинистые сланцы	Песчаники	Карбонаты	Изверженные породы
Li	66	15	5	20
Be	3	0, X	0, X	2,8
B	100	35	20	10
F	740	270	330	625
Na	9 600	3 300	400	28 300
Mg	15 000	7 000	47 000	20 900
Al	80 000	25 000	4 200	81 300
Si	73 000	368 000	24 000	277 200
P	700	170	400	1 050
S	2 400	240	1 200	260
Cl	180	10	150	130
K	26 600	10 700	2 700	25 900
Ca	22 100	39 100	302 300	36 300
Sc	13	1	1	22
Ti	4 600	1 500	400	4 400
V	130	20	20	135
Cr	90	35	11	100
Mn	850	X 0	1 100	950
Fe	47 200	9 800	3 800	50 000
Co	19	0,3	0,1	25
Ni	68	2	20	75
Cu	45	X	4	55
Zn	95	16	20	70
Ga	19	12	4	15
Ge	1,6	0,8	0,2	1,5
As	13	1	1	1,8
Se	0,6	0,05	0,08	0,05
Br	4	1	6,2	2,5
Rb	140	60	3	90
Sr	300	20	610	375
Y	26	40	30	33
Lr	160	220	19	165
Nb	11	0,0X	0,3	20
Mo	2,6	0,2	0,4	1,5
Ag	0,07	0,0X	0,0X	0,07
Cd	0,3	0,0X	0,035	0,2
Jn	0,1	0,0X	0,0X	0,1
Sn	6,0	0, X	0, X	2
Sb	1,5	0,0X	0,2	0,2
I	2,2	1,7	1,2	0,5
Cs	5	0, X	0, X	3
Ba	550	X 0	10	425
La	92	30	X	30
Ce	59	92	11,5	60
Pr	5,6	8,8	1,1	8,2
Nd	24	37	4,7	28
Sm	6,4	10	1,3	6,0
Eu	1,0	1,6	0,2	1,2

* Турекьян и Велеполь, Bull. Geol. Soc. Am., 72, 175, 1961.

Продолж. табл. 31

Элемент	Глинистые сланцы	Песчаники	Карбонаты	Изверженные породы
Gd	6,4	10	1,3	5,4
Tb	1,0	1,6	0,2	0,9
Dy	4,6	7,2	0,9	3,0
Ho	1,2	2,0	0,3	1,2
Er	2,5	4,0	0,5	2,8
Tm	0,2	0,3	0,04	0,5
Yb	2,6	4,0	0,5	3,4
Lu	0,7	1,2	0,2	0,5
Hf	2,8	3,9	0,3	3
Ta	0,8	0,0X	0,0X	2
W	1,8	1,6	0,6	1,5
Hg	0,4	0,03	0,04	0,08
Tl	1,4	0,8	0,0X	0,5
Pb	20	7	9	13
Th	12	1,7	1,7	9,6
U	3,7	0,45	2,2	2,7

Примечание. Для некоторых элементов установлен лишь порядок величин, обозначенный символом X.

устойчивы и также накапливаются в песках. Другими промышленно важными компонентами некоторых песков являются рутил, монацит, касситерит и, конечно, золото и платиноиды.

Гидролизатные осадки состоят в основном из глинистых минералов. Тропическое выветривание приводит чаще к образованию гидратов алюминия, чем водных силикатов алюминия. Так, образуются бокситы и глины с высоким его содержанием. Содержание алюминия в конечных продуктах любого из подобных процессов выше среднего содержания его в земной коре. Как указывалось при обсуждении ионного потенциала, для многих элементов, особенно III и IV групп периодической таблицы, можно ожидать образование гидролизатных осадков, что и подтверждается немногочисленными данными по редким элементам в осадочных породах. Для глинистых сланцев характерны концентрации элементов со средним ионным потенциалом и таких элементов, как калий, которые легко адсорбируются коллоидными частицами. Иногда они обогащены халькофильными элементами, которые, вероятно, осаждаются в виде сульфидов под действием сероводорода, часто выделяющегося из морских илов.

С геохимической точки зрения наиболее интересными осадками типа гидролизатов являются черные битуминозные глинистые сланцы и бокситы, сформированные в специфических условиях. Черные сланцы отлагались медленно в сильно восстановительной обстановке в море, богатом органическим веществом. Очевидно, присутствовали и сульфид-ионы, образовавшиеся в результате восстановления сульфатных ионов, так как для анализов черных сланцев характерны не только значительные содержания органического углерода, но

обычно и серы, присутствующей в основном в виде FeS_2 . Установлено обогащение следующими редкими элементами: V, U, As, Sb, Mo, Cu, Ni, Cd, Ag, Au и металлами платиновой группы. Из черных сланцев промышленно извлекается ванадий, и как потенциальный источник значительных количеств урана они оказываются более важными, чем все первичные месторождения.

Считалось, что аккумуляция редких элементов происходит в результате жизнедеятельности организмов, которые в настоящее время представлены битуминозным веществом, но это далеко не так. На основании халькофильной природы многих этих элементов, представляется, что более обоснованным будет объяснение осаждения их из раствора в форме сульфидов. Для некоторых разновидностей черных сланцев показано, что содержание урана линейно возрастает по мере увеличения содержания углерода, но это не обязательно означает, что уран находился в организмах, являющихся источником углерода. Содержание урана также прекрасно коррелируется с пространственностью в осадках частиц коллоидных размеров: можно предположить, что уран находится в глинистом минерале, который в таких черных сланцах обычно представлен иллитом. Эти доказательства свидетельствуют о том, что концентрирование урана не являются результатом биологической деятельности, и что поздние химические процессы, вероятно, связаны, хотя бы отчасти с органическим веществом осадков. Аналогичные геохимические особенности характеризуют некоторые фосфатсодержащие сланцы, например сланцы фосфорной формации Вайоминга, Айдахо и Монтаны, которые особенно обогащены ванадием и ураном. Вероятно, они сформировались в сходных условиях — в обстановке моря, обедненного кислородом, где происходило накопление органического материала и скорость седиментации была очень низка. Для бокситов характерна иная картина обогащения редкими элементами — часто наблюдаются повышенные концентрации бериллия, галлия, ниобия и титана (галлий извлекается из них как вторичный продукт при разработках на алюминий).

Наиболее важным оксидатом является гидроокись железа. Если осаждается чистая гидроокись Fe, то образуются осадочные железные руды. Марганец также отлагается в форме оксидатного осадка в виде гидрата двуокиси. Подобные отложения и их метаморфизованные аналоги являются важными источниками промышленных руд. Осажденные гидроокись трехвалентного железа и гидрат двуокиси марганца обладают сильными адсорбционными свойствами, вследствие чего в осадках такого типа обнаруживаются многие редкие элементы. Картина обогащения различна: гидрат двуокиси марганца отрицательно заряженный коллоид, адсорбирует катионы, в то время, как гидроокись железа, обычно положительно заряженный коллоид, адсорбирует анионы. Адсорбированные элементы, обнаруживаемые в значительных концентрациях, являются промышленно важными либо как полезные побочные продукты (например, Ni в некоторых осадочных железных рудах, W — в некоторых марган-

цевых рудах), либо как вредные примеси (например, As в некоторых железных рудах). Известно, что содержание ванадия, фосфора, мышьяка, сурьмы и селена в осадочных железных рудах выше среднего содержания в земной коре. Показано, что в марганцевых рудах в заметных концентрациях встречаются Li, K, Ba, B, Ti, Co, Ni, Cu, Mo, As, V, Zn, Pb и W.

Наиболее распространенным карбонатным осадком, безусловно, является известняк, состоящий в основном из кальцита. Карбонат кальция может также отлагаться в форме арагонита, однако нет уверенности в том, будет ли он долго сохраняться в геологических формациях, поскольку арагонит стремится перейти в кальцит. Вопрос о том, осаждался ли карбонат кальция в виде кальцита или арагонита, имеет большое геохимическое значение.

Структура арагонита легко допускает замещение на более крупные (но не на более мелкие) катионы, такие как стронций и свинец, в то время как для кальцита справедливо обратное. Следовательно, содержание и набор редких элементов в известняках будут, вероятно, меняться в зависимости от природы карбоната кальция в первичных отложениях.

Эвапориты как осадочные отложения с количественной стороны интереса не представляют, но очень важны для интерпретации геологической истории. Геохимически они интересны тем, что представляют собой тип отложений, условия образования которых легко воспроизвести в лаборатории. Они хорошо описаны Стюартом (1963). Еще в 1849 г. Узилио поставил опыты, целью которых было выяснение условий образования отложений солей. Однако его результаты неудовлетворительны из-за того, что он проводил исследования с морской водой, очень сложный состав которой не давал возможности получить воспроизводимые результаты. Позже к этой проблеме с другой стороны подошел Вант-Гофф с сотрудниками, который начал с изучения соотношений растворимостей всех возможных соединений, образующихся при выпаривании морской воды. Сначала были установлены равновесные отношения в простой двухкомпонентной системе вода — соль при 25°C , а затем рассмотрены и многокомпонентные системы. Подобная работа была проведена и при 83°C . При этой температуре были изучены специфические реакции, включая появление и исчезновение отдельных соединений. Успех Вант-Гоффа в выяснении фазовых отношений и приложении этих результатов к природным эвапоритам (особенно к страссфуртским отложениям) явился одним из первых плодов применения физико-химических принципов (в данном случае правила фаз) к геологическим проблемам.

При выпаривании морской воды в естественных условиях первым в твердую фазу выделяется карбонат кальция, вслед за ним может осаждаться доломит, тем не менее не доказано, что таким путем образовались протяженные залежи доломитов.

Действительно, выпаривание морской воды в замкнутом бассейне не может привести к возникновению мощных карбонатных

отложений: слой морской воды в 1000 м мог бы дать лишь несколько сантиметров известняка.

При последующем испарении выпадает сульфат кальция, причем в зависимости от температуры и солености может образоваться либо гипс, либо ангидрит. Из солевых растворов, по составу близких к составу морской воды, при 30° С гипс начнет выделяться, когда соленость увеличится в 3,35 раза по сравнению с нормальной. После того как осадится примерно половина всего количества сульфата кальция, устойчивой фазой становится ангидрит. Когда раствор сконцентрируется до одной трети первоначального объема, начинает выделяться галит. Ангидрит и галит затем выделяются вместе, пока не будет достигнуто поле устойчивости полигалита, $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Наиболее выпаренные осадки содержат карбонат кальция, сульфат кальция и хлорид натрия. Очевидно, трудно достичь условий, при которых образуются другие соли. Только тогда, когда выпаривающаяся система морской воды уменьшится до 1,54% первоначального объема, начинают кристаллизоваться соли калия и магния. Крупные отложения таких солей разрабатываются в Германии, в районе штатов Техас и Нью-Мексико в США, в Пермской области СССР, в провинции Саскачеван в Канаде.

Дальнейшее протекание кристаллизации можно рассмотреть, используя треугольную диаграмму с углами K_2 , Mg и SO_4 , в которой показаны соединения, находящиеся в равновесии с галитом и насыщенным раствором при данной температуре. На рис. 41 приведена такая диаграмма для 25° С. Показано, что продолжительное изотермическое испарение морской воды приводит к кристаллизации астраханита, $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Состав раствора изменяется, удаляясь от точки, соответствующей астраханиту и вскоре пересекает границу поля устойчивости эпсомита, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Далее начинается кристаллизоваться эпсомит. Последующее течение кристаллизации зависит от того, может ли ранее выделившийся астраханит реагировать с раствором. Если да, он будет замещен на другой минерал, хотя в природных условиях он может быть покрыт защитной коркой, и, таким образом, выведен из системы. В любом случае путь кристаллизации в конце концов достигает границы полей устойчивости эпсомита и каинита $KMgSO_4Cl \cdot 3H_2O$, затем следует по этой граничной кривой и обе соли кристаллизуются совместно. Последовательность кристаллизации такова: гексагидрит, каинит, кизерит — каинит, кизерит — карналлит и, наконец, три соли — кизерит — карналлит — бишофит выделяются вместе до полного выпаривания. В течение всего этого времени продолжают отлагаться галит и небольшие количества кальциевых солей. Выделение полигалита, который начинает кристаллизоваться почти одновременно с галитом, прекращается когда происходит кристаллизация каинита.

Данные табл. 32 иллюстрируют теоретический вертикальный профиль, который, как можно было бы ожидать, образуется при выпаривании морской воды при 25°. Теоретический профиль, в общем,

показывает совпадение с последовательностью солей в природных отложениях во многих районах. Обычно наблюдаются известняки и доломиты, переходящие вверх по разрезу в сульфаты кальция и галит, иногда сопровождаемые полигалитом.

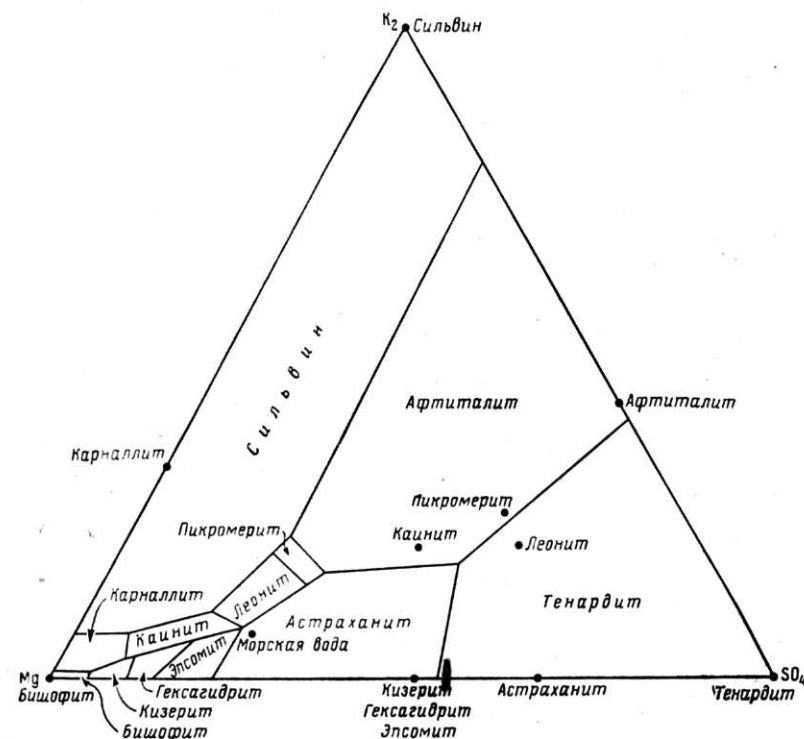


Рис. 41. Поля устойчивости минералов эвапоритов при температуре 25° (Stewart, 1963)

Таблица 32

Теоретический профиль, характеризующий выпаривание морской воды при температуре 25°

Кизерит, карналлит бишофит	Ангидрит	Галит	Бишофитовая зона
Кизерит, карналлит			Карналлитовая зона
Кизерит, каинит			Каинитовая зона
Гексагидрит, каинит			
Эпсомит, каинит	Полигалит		Зона сульфата магния, свободная от калия
Эпсомит			Полигалитовая зона
Астраханит			Ангидритовая зона
Полигалит			Зона гипса
Ангидрит			Известняки и доломиты
Гипс			
Карбонаты			

В природных отложениях обычной формой нахождения сульфата кальция чаще является ангидрит, чем гипс. В верхних частях совпадение с теоретическим профилем меньше. Например, сильвин, который здесь не должен появляться, представляет собой важную калийную соль многих месторождений. Эпсомит и гексагидрит обычно теряют кристаллизационную воду и превращаются в кизерит.

Бишофитовая зона редко развивается, вероятно, из-за того, что полное испарение вряд ли достигается в природе. Исследования Вант-Гоффа при повышенных температурах показали, что большая часть минералогических особенностей природных отложений можно объяснить, полагая, что или температура испарения была значительно выше 25°C , или происходила перекристаллизация при несколько более высоких температурах после захоронения (умеренный термометаморфизм). Последнее предположение в высшей степени вероятно.

ОБЩИЙ ОБЪЕМ СЕДИМЕНТАЦИИ

Суммарный объем осадконакопления за все геологическое время — величина, безусловно, представляющая для количественной геохимии большой интерес, в связи с чем было предпринято большое число попыток рассчитать ее. Обычно эти расчеты основываются на данных по объему и составу океанической воды и по среднему составу изверженных и осадочных пород. Если мы допустим, что выветривание и эрозия изверженных и осадочных пород явились источником всего натрия морской воды, эта величина будет пропорциональна общему количеству осадков. Кларк использовал следующие данные.

Содержание натрия в океане	1,14%
Среднее содержание натрия в изверженных породах	2,83%
Состав земной коры мощностью 10 миль	93% литосфера, 7% гидросфера

На основании этих цифр соотношение между океаническим натрием и натрием пород равно 1 : 30. Отсюда вытекает, что весь натрий океана эквивалентен содержанию в $1/30$ изверженных пород земной коры до глубины в 10 миль, что составляет около $54,8 \cdot 10^6$ кубических миль. Этот расчет требует исправления, поскольку он основан на допущении, что весь натрий скапливается в море. Это не так: осадочные породы содержат натрий, хотя и в несколько меньших количествах, чем материнские изверженные породы. Кларк принял среднее содержание натрия в осадочных породах равным 0,90%, что составляет 35% от среднего содержания для изверженных пород. Таким образом, из первичного натрия только около 65% остается в море. Следовательно, величина объема изверженных пород, необходимых для создания всего содержания натрия в океане, должна быть умножена на $100/65$, что изменяет ее с $54,8 \cdot 10^6$ до $84,3 \cdot 10^6$ кубических миль. При допущении 10%-го увеличения объема осадочных пород относительно объема материнских изверженных пород вслед-

ствие окисления, карбонатизации и гидратизации получается примерно $93 \cdot 10^6$ кубических миль, или $3,7 \cdot 10^8 \text{ км}^3$, для суммарного объема осадков, отложившихся в течение геологического времени. Это соответствует оболочке породы мощностью 2500 футов. Если же этот материал отнести только к платформам континентов, составляющих грубо одну треть поверхности земного шара, толщина слоя будет около 7300 футов.

Гольдшмидт использовал несколько отличный вариант расчета общего количества изверженных пород, выветрившихся за геологическое время и количеств различных осадочных отложений. На каждый квадратный сантиметр земной поверхности приходится 278 кг морской воды. Поскольку морская вода содержит 1,07% натрия (более поздние данные, чем у Кларка, 1,14%), в 278 кг содержится 2,975 кг натрия. Среднее содержание натрия в изверженных горных породах 2,83%, а в осадочных — приблизительно 1%. В процессе выветривания некоторая часть вещества вымывается, таким образом по оценкам Гольдшмидта масса осадочных отложений составляет 0,97 от массы исходных изверженных пород.

Пусть X будет объем эродированных изверженных пород на каждый квадратный сантиметр земной поверхности; Y — объем отлагающихся обломочных осадков на каждый квадратный сантиметр поверхности. Тогда $Y = 0,97X$.

$$\text{Содержание натрия в изверженной породе на } 1 \text{ см}^2 = \frac{2,83}{100} \cdot X;$$

$$\text{Содержание натрия в обломочных породах на } 1 \text{ см}^2 = \frac{1}{100} \cdot Y;$$

$$\text{Содержание натрия в океанической воде на } 1 \text{ см}^2 = 2,975 \text{ кг.}$$

$$\text{Следовательно: } \frac{2,83}{100} X - \frac{Y}{100} = 2,975,$$

$$X = 160 \text{ кг/см}^2,$$

$$Y = 155 \text{ кг/см}^2.$$

Величина 160 кг/см^2 дает приблизительно $3 \cdot 10^8 \text{ км}^3$ для общего объема изверженных пород, подвергшихся выветриванию за геологическое время, что близко к данным, полученным Кларком.

С одной стороны, в этих расчетах не учитывается, что в течение геологического времени происходит удаление натрия, осаждающегося в соляных отложениях, а, с другой стороны, натрий привносится вулканическими эксталиями и магматическими водами. Масштаб обоих этих явлений, вероятно, невелик в сравнении с циклом натрия в целом, к тому же они действуют в противоположных направлениях. Кроме того, в этих расчетах, безусловно, невозможно учесть то содержание натрия, которое, возможно, было в первичном океане. Любое значение концентрации первичного натрия должно понизить величину объема выветривания, необходимого для создания современного содержания натрия в морской воде.

Гольдшмидт также рассчитал количество карбонатов кальция и магния в осадочных породах. Он оценил среднее содержание некарбонатной CaO в песчаниках и глинистых сланцах в 0,6% и сделал

вывод, что остальная часть CaO присутствует в форме карбоната кальция. Подобно этому было рассчитано среднее содержание некарбонатной MgO, равное 2,6%. Он вывел баланс для цикла кальция и магния в осадочном процессе.

$$\begin{aligned} \text{В океане Ca } 0,00042 \cdot 278 &= 0,117 \text{ кг/см}^2 \\ \text{Mg } 0,00130 \cdot 278 &= 0,361 \text{ кг/см}^2 \end{aligned}$$

	CaO	MO
В изверженных породах	5,08%	3,49%
В бескарбонатных осадках	0,6%	2,6%
160 кг изверженных пород содержит	8,128 кг	5,584 кг
155 кг бескарбонатных осадков содержит	0,930 кг	4,030 кг
278 кг морской воды содержат, что соответствует	0,117 кг Ca	0,361 кг Mg
278 кг морской воды содержат, что соответствует	0,164 кг Ca	0,598 кг MgO
	0,117 кг Ca	0,361 кг Mg
	0,164 кг CaO	0,598 кг MgO

Следовательно, в осадках находится следующее количество карбонатов кальция и магния (на 1 см²):

7,034 кг CaO	0,956 кг MgO
5,519 кг CO ₂	1,043 кг CO ₂
12,553 кг CaCO ₃	1,999 кг MgCO ₃

Полагая, что весь карбонат магния в осадках входит в доломит CaMg(CO₃)₂, получаем следующие цифры: 10,170 кг CaCO₃, 4,372 кг CaMg(CO₃)₂. Отсюда, суммарное количество осадочных пород на 1 см² земной поверхности составляет: 155 кг оболочных пород, 10,2 кг известняка, 4,4 кг доломита, CO₂ во всех формах 6,562 кг. Из этих цифр и плотностей горных пород можно рассчитать суммарную среднюю мощность осадков (табл. 33).

Суммарная средняя мощность осадков Таблица 33

Осадки	Масса на 1 см ² , кг	Плотность, г/см ³	Объем, см ³	Мощность, м
Обломочные (песчаники и сланцы)	155	2,65	58,491	585
Известняки	10,2	2,7	3,777	38
Доломиты	4,4	2,9	1,517	15
	169,6			639

Из расчета суммарного количества осадочных пород земного шара, выполненного Кларком, приблизительная мощность равна 2500 футам или 762 м. Принимая во внимание сделанные допущения, можно отметить, что величины Кларка и Гольдшмидта хорошо согласуются.

Вычисления Гольдшмидта были расширены и уточнены во многих современных работах, однако полученные результаты отличаются от них незначительно. Важность подобных расчетов состоит не в точном определении объема осадков всех типов, а в выяснении общих особенностей осадочного цикла. Полученные цифры не являются бесспорными. Результаты геохимических вычислений не согласуются с полевыми измерениями относительного распространения различных типов осадочных пород. Барт полагает, что предположения, на которых строятся расчеты, не обоснованы. Кюнен на основании ряда доказательств пришел к выводу, что суммарный объем осадков значительно выше того, что оценено по геохимическим данным. Он считает, что основным источником ошибки в предыдущих расчетах является значение среднего содержания натрия в осадочных породах, которое, он полагает, слишком низко. Кюнен оценивает общий объем осадков как $7 \cdot 10^8 \text{ см}^3$, из которых $5 \cdot 10^8 \text{ км}^3$ приходится на глубоководные отложения, в основном красные глины. Он особенно подчеркивает важность глубоководных океанических бассейнов как коллекторов огромных количеств осадков за геологическое время и полагает, что средняя мощность таких осадков составляет около 3 км. Однако это предположение не подтверждено современными сейсмическими исследованиями дна Тихого океана, которые показали, что мощность осадков дна глубоких участков океана почти везде меньше 0,5 км. Если же это характеризует суммарное накопление за геологическое время, то скорость аккумуляции была значительно ниже того, что предполагал Кюнен.

Результаты оценки относительных количеств наиболее распространенных осадков сведены в табл. 34.

Таблица 34
Относительные количества наиболее распространенных осадков

Осадки	1	2	3	4	5
Глинистые сланцы	91	80	82	46	57
Песчаники		15	12	32	14
Известняки (и доломиты)	9	5	6	22	29

1. Goldschmidt, 1933.
2. Clarke, 1924.
3. Leith a. Mead, 1915.
4. Leith a. Mead, 1915 (осадки с глубины 708 000 футов в Северной Америке, Европе, Азии).
5. Kuenen, Am. J. Sci, 239, 168, 1941 (осадочные породы Восточных Анд).

Недостаточная сходимость данных табл. 34 объясняется несколькими причинами. Оценки, полученные из стратиграфических разрезов, дают соотношения осадков для континентального шельфа, которые не выдерживаются для земной поверхности в целом. Кюнен указывает, что отложения глубоких морей, которые почти не появляются в континентальных обнажениях, без сомнения, неважны.

Поскольку известные отложения составляют большую часть осадков шельфа, а красные глины — глубоководных зон, осадочные породы содержат больше известнякового материала и меньше глинистого, чем в среднем для всей земли. Разделение формаций на известняки, песчаники или глинистые сланцы, вероятно, слишком грубо: глинистые сланцы обычно содержат значительное количество песка, в песчаниках возможна большая примесь глины, а термин известняк относят к многим породам с содержанием карбоната всего 50% или около этой величины. Следовательно, несоответствие в различных оценках неудивительно. Удивительным является то, что они не слишком противоречат друг другу. Тем не менее ясно, что известняки занимают в геологической колонке более значительное место, чем это можно ожидать на основании геохимических расчетов. Это, несомненно, важно и подтверждает представление о том, что мелко-водные условия являются основным местом отложения карбонатов, тогда как большое количество глинистого материала постоянно отлагается в океанических глубинах.

ЛИТЕРАТУРА

- Barth, T. F. W. (1962). Theoretical petrology. Parts II and V.
 Bear F. E. (ed.) (1964). Chemistry of the soil (second edition) 515 pp. Reinhold Publishing Corp., New York. A comprehensive monograph by several authors on the different aspects of soil geochemistry; the article on trace elements by R. L. Mitchell is very informative.
 Braitsch O. (1962). Entstehung und Stoffbestand der Salzlagertstätten. 232 pp. Springer Verlag, Berlin. A comprehensive discussion of salt deposits and the physical chemistry of their formation.
 Clarke F. W. (1924). The data of geochemistry. Chapters 7, 12 a and 13.
 Cooper L. H. N. (1937). Some conditions governing the solubility of iron. Proc. Roy. Soc. (London) B124, 229—307. A presentation of the physicochemical factors controlling the solubility of iron in sea water, natural waters, and in many physiological fluids.
 Degens E. T. (1965). Geochemistry of sediments. 342 pp. Prentice — Hall, Inc., Englewood Cliffs N. J. A survey of the applications of low-temperature geochemistry to the study of sediments and sedimentary processes.
 Garrels R. M., and C. L. Christ (1965). Solutions, minerals, and equilibria. 450 pp. Harper and Row, New York. A comprehensive account of the principles of solution chemistry and thermodynamics as applied to mineral equilibria in sediments and sedimentary rocks.
 Goldich S. S. (1938). A study in rock weathering. J. Geol. 46, 17—58. A carefully documented account of the chemical and mineralogical changes produced by weathering on a granite gneiss, two diabases, and an amphibolite.
 Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry. Chapter 4.
 Grim R. E. (1953). Clay mineralogy. 384 pp. McGraw-Hill Book Co., New York. An authoritative work on the structure, composition properties, occurrence, and mode of origin of the various clay minerals.
 Horn M. K., and J. A. S. Adams (1966). Computer—derived geochemical balances and element abundances. Geochim. Cosmochim. Acta 30, 279—298. A new approach to the determination of elemental abundances in the crust and in major sedimentary rock types, using a computer program.
 Imbrie J., and Polderwaard (1959). Mineral compositions calculated from chemical analyses of sedimentary rocks. J. Sed. Petrol. 29, 588—595. This paper provides a carefully reasoned procedure for obtaining a quantitative mineralogical composition from the chemical analyses of sedimentary rocks. J. S.

- James H. L. (1966). Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-W, 61 pp. (Data of Geochemistry, (sixth edition), chapter W). A comprehensive account of the composition, distribution, and geochemistry of ironstones and iron-formations.
 Keller W. D. (1955). The principles of chemical weathering. 88 pp. Lucas Bros., Columbia, Missouri. An integrated review of the principles of chemical weathering and the significance of weathering in geology and pedology; excellent bibliography.
 Krauskopf K. B. (1955). Sedimentary deposits of rare metals. Econ. Geol. 50th Ann. Vol., 413—463. An exhaustive compilation of the data on the occurrence and amounts of rare metals in different kinds of sediments and sedimentary rocks and a discussion of the physicochemical factors involved.
 Krauskopf K. B. (1956). Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 10, 1—26. An account of experimental work on the solubility of silica at low temperatures and the geological applications of this work.
 Krumbein W. C., and R. M. Garrels (1952). Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. J. Geol. 60, 1—33. A careful study of the pH and oxidation potentials of the common sedimentary environments and the resultant mineralogy.
 Kuenen Ph. H. (1950). Marine geology. 568 pp. John Wiley and Sons, New York. A detailed account of the interpretation of sedimentary rocks in the light of sedimentary rocks in the light of conditions and processes in the marine environment.
 Leith C. K., and W. J. Mead (1915). Metamorphic geology. 357 pp. Henry Holt & Company, New York. In spite of the title, the first part of this book gives a careful account with many quantitative data on the chemical and mineralogical changes accompanying rock alteration under surface and near-surface conditions.
 Niggli P. (1952). Gesteine und Minerallagerstätten, zweiter Band: Exogene Gesteine und Minerallagerstätten. 557 pp. Verlag Birkhäuser, Basel. A comprehensive account of sedimentation and sedimentary rocks and of the associated mineral deposits.
 Pettijohn F. J. (1957). Sedimentary rocks (second edition). 718 pp. Harper & Brothers, New York. An excellent source of information on all aspects of sedimentary rocks, especially useful on account of the carefully chosen groups of analyses of different rock types.
 Rankama K., and Th. G. Sahama (1950). Geochemistry. Pp. 189—242.
 Stewart F. H. (1963). Marine evaporites. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-Y, 53 pp. [Data of Geochemistry (sixth edition), chapter Y]. A brief but comprehensive account, both physicochemical and geological, of marine salt deposits.
 Yoder H. S., and H. P. Eugster (1955). Synthetic and natural muscovites. Geochim. Cosmochim. Acta 8, 225—280. An extensive study of the synthesis and stability of muscovite and the application of the data to the natural occurrence of this mineral; illite is shown to consist largely of clay-size muscovite or mixed-layer muscovite-montmorillonite.

Глава седьмая

ГИДРОСФЕРА

ПРИРОДА ГИДРОСФЕРЫ

Гидросфера представляет собой прерывистую оболочку, образованную пресной, соленой и твердой водой на поверхности Земли. Она включает в себя океаны с морями и заливами, озера, воды рек и ручьев, грунтовые воды, а также снег и лед. Ясно, что главная роль принадлежит океанам, поскольку они покрывают площадь $361 \cdot 10^6 \text{ км}^2$, что составляет 70,8% земной поверхности. При средней глубине 3800 м объем океанской воды равен $1372 \cdot 10^6 \text{ км}^3$. Плотность морской воды нормальной солености у поверхности при 0° составляет 1,028. С глубиной она увеличивается вследствие сжатости при возрастании давления. Кларк принял среднюю плотность равной 1,03, которая будучи умножена на объем дает $1413 \cdot 10^{21} \text{ г}$ для общей массы океана.

Значительно более трудно достигнуть такой точности в измерениях количества воды в других частях гидросферы. По оценке Гольдшмидта, на каждый квадратный сантиметр поверхности земли приходится 273 л воды во всех ее формах, что распределяется следующим образом.

Морская вода	268,45 л	278,11 кг
Пресная вода	0,1 »	0,1 »
Континентальный лед	4,5 »	4,5 »
Водяные пары	0,003 »	0,003 »

На основании этих величин можно считать, что масса пресной воды и континентального льда составляет соответственно $0,5 \cdot 10^{21}$ и $22,8 \cdot 10^{21} \text{ г}$. (Уточненные данные по льду Антарктиды повысили цифру для континентального льда приблизительно до $33 \cdot 10^{21} \text{ г}$).

Морская вода, таким образом, включает около 98% массы гидросферы и, следовательно, без особой ошибки состав морской воды может быть принят как средний состав гидросферы, поскольку незначительные количества пресной воды и континентального льда не могут заметно повлиять на результаты.

СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

Две произвольно определенных величины — хлорность и соленость — наиболее употребительны при рассмотрении состава морской воды. Хлорность устанавливается осаждением галогенов солями серебра и является по существу суммарным количеством в граммах хлорида, бромида и йодида, содержащихся в 1 кг морской воды (при допущении, что бромид и йодид замещены на хлорид). Соленость по определению является величиной несколько меньшей общего веса растворенных (твердых) веществ в 1 кг воды. Она может быть получена при пересчете хлорности либо определена из измерения плотности. И хлорность, и соленость обычно принято выражать в граммах на килограмм (г/кг) морской воды или в частях на тысячу (‰). В открытом океане соленость колеблется в среднем около 35‰, поднимаясь до 40‰ в Красном море и Персидском заливе, где выпаривание интенсивно, а приток и осаждение незначительны. Однако во всех пробах морской воды соотношения основных ионов практически постоянны, поэтому определение одного компонента обеспечивает получение данных по другим. Гомогенность морской воды является причиной того, что наиболее достоверные данные в геохимии получены по океану.

Точные сведения относительно среднего состава морской воды были получены Диттмаром, который в 1884 г. продолжил тщательный анализ 77 проб воды. Эти пробы были отобраны с различных глубин всех океанов во время кругосветного путешествия корабля «Челленджер» в 1872—1876 гг. В анализах Диттмара были определены галогиды, сульфат-ион, магний, кальций и калий, а в ряде образцов было установлено хлор-бромное отношение и карбонат-ион. Натрий был рассчитан по разности сумм эквивалентов отрицательных и положительных ионов ввиду отсутствия удовлетворительного прямого метода определения. Работа Диттмара показала, что в относительном составе морской воды нет значительных региональных колебаний. Полученные им средние величины могут быть использованы для получения отношений основных растворенных компонентов. Несмотря на то, что с 1884 г. большое количество исследований было посвящено химическому составу морской воды, и произошли значительные сдвиги в области аналитической химии, цифры, полученные Диттмаром, очень хорошо согласуются с наиболее надежными современными данными, что является большим достоинством его работы.

В табл. 35 приведены значения по основным компонентам при хлорности 19‰, которая принята в качестве стандартной для морской воды. Из-за постоянства соотношений основных компонентов любой из них может быть использован для получения данных по другим, причем наиболее быстро определяется хлорность. Из-за сложности состава морской воды определение общего количества растворенных веществ невозможно при помощи прямого химического анализа. Более того, воспроизводимые результаты нельзя получить

и при выпаривании морской воды и взвешивании сухого остатка, так как некоторые вещества, в частности хлориды, теряются на последних этапах высушивания. Поэтому наиболее надежным является использование косвенных методов, основанных на пересчете данных по хлорности.

Таблица 35

Основные растворенные вещества морской воды

Ион	Cl = 19‰	Проценты
Cl	18,980	55,05
Br	0,065	0,19
SO ₄	2,649	7,68
HCO ₃	0,140	0,41
F	0,001	0,00
H ₃ BO ₃	0,026	0,07
Mg	1,272	3,69
Ca	0,400	1,16
Sr	0,008	0,03
K	0,380	1,10
Na	10,556	30,61
Сумма . . .	34,477	99,99

Пока мы касались только основных компонентов. Однако в морской воде обнаружено около семидесяти элементов. Очевидно, присутствуют и другие, которые не определены существующими аналитическими методами. В табл. 36 приведены данные по содержаниям малых и редких элементов. Следует учитывать, что качество этих цифр не во всех случаях удовлетворительно, так как некоторые из них основываются на единичных анализах, а ряд проб был взят из прибрежных поверхностных вод, которые не могут быть представительными для океана в целом. Для некоторых элементов концентрации изменяются от места к месту вследствие биологической деятельности. Часто эти флуктуации связаны с глубиной, на которой отбирается проба, поскольку биологическая деятельность наиболее интенсивна в поверхностных и близповерхностных водах. Так, в поверхностных слоях содержание кальция, возможно, несколько понижено вследствие захвата его организмами.

Таким же образом из поверхностных вод удаляется кремний, поэтому его содержание в морской воде, в общем, систематически возрастает с глубиной. На распределение фосфора большое влияние оказывают органические агенты. Этот элемент заметно накапливается в наиболее глубоких частях океана в результате растворения омертвевшего органического вещества.

Морская вода также содержит в растворенном состоянии газы. Поскольку атмосфера и гидросфера находятся в контакте, должно

Таблица 36

Элементы, находящиеся в растворе в морской воде, включая растворенные газы *

Элемент	Содержание, мг/л	Основные формы нахождения	Время пребывания в растворе, годы
Li	0,17	+Li ⁺	2,0 · 10 ⁷
Be	0,0000006		1,5 · 10 ²
B	4,6	B(OH) ₃ ; B(OH) ₂ O ⁻	
C	28	HCO ₃ ⁻ ; H ₂ CO ₃ ; CO ₃ ²⁻ ; органические соединения	
N	0,5	NO ₃ ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; NH ₄ ⁺ ; N ₂ (газ); органические соединения	
F	1,3	F ⁻	2,6 · 10 ⁸
Na	10 500	Na ⁺	4,5 · 10 ⁷
Mg	1350	Mg ²⁺ ; MgSO ₄	1,0 · 10 ²
Al	0,01		8,0 · 10 ³
Si	3,0	Si(OH) ₄ ; Si(OH) ₃ O ⁻	
P	0,07	HPO ₄ ²⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻ ; PO ₄ ³⁻	
S	885	SO ₄ ²⁻ ; H ₂ SO ₄	
Cl	19 000	Cl ⁻	
K	380	K ⁺	1,1 · 10 ⁴
Ca	400	Ca ²⁺ ; CaSO ₄	8,0 · 10 ⁶
Sc	0,00004		5,6 · 10 ³
Ti	0,001		1,6 · 10 ²
V	0,002	VO ₂ (OH) ₂ ⁻	1,0 · 10 ⁴
Cr	0,00005		3,5 · 10 ²
Mn	0,002	Mn ²⁺ ; MnSO ₄	1,4 · 10 ³
Fe	0,01	Fe(OH) ₃ (взвесь)	1,4 · 10 ²
Co	0,0001	CO ₃ ²⁻ ; CoSO ₄	1,8 · 10 ⁴
Ni	0,002	Ni ²⁺ ; NiSO ₄	1,8 · 10 ⁴
Cu	0,003	Cu ²⁺ ; CuSO ₄	5,0 · 10 ⁴
Zn	0,01	Zn ²⁺ ; ZnSO ₄	1,8 · 10 ⁵
Ga	0,00003		1,4 · 10 ³
Ge	0,00007	Ge(OH) ₄ ; Ge(OH) ₃ O ⁻	7,0 · 10 ³
As	0,003	HAsO ₄ ²⁻ ; H ₂ SO ₄ ⁻ ; H ₃ AsO ₄ ; H ₃ AsO ₃	
Se	0,0004	SeO ₄ ²⁻	
Br	65	Br ⁻	
Rb	0,12	Rb ⁺	2,7 · 10 ⁵
Sr	8,0	Sr ²⁺ ; SrSO ₄ *	1,9 · 10 ⁷
Y	0,0003		7,5 · 10 ³
Zr			
Nb	0,00001		3,0 · 10 ²
Mo	0,01	MoO ₄ ²⁻	5,0 · 10 ⁵
Ru			
Rh			
Pd			
Ag	0,00004	AgCl ₂ ⁻ ; AgCl ₂ ²⁻	2,1 · 10 ⁶
Cd	0,00011	Cd ²⁺ ; CdCl ⁺	5,0 · 10 ⁵
Jn	< 0,02		5,0 · 10 ⁵
Sn	0,0008		5,0 · 10 ⁵
Sb	0,0005		3,5 · 10 ⁵
Te			
J	0,06	J ₃ , J ⁻	

* В основном по E. D. Goldberg, The Sea 2,4.

** Если автор допускает существование SrSO₄, то можно было принять такое допущение в отношении и TlCl. (Прим. ред.)

Элемент	Содержание, мг/л	Основные формы нахождения	Время пребывания в растворе, годы
Cs	0,0005	Cs ⁺ Ba ²⁺ , BaSO ₄	4,0 · 10 ⁴
Ba	0,03		8,4 · 10 ⁴
La	0,0000029		0,44 · 10 ³
Ce	0,0000013		0,08 · 10 ³
Pr	0,00000064		0,32 · 10 ³
Nd	0,0000023		0,27 · 10 ³
Sm	0,00000042		0,18 · 10 ³
Eu	0,00000011		0,30 · 10 ³
Gd	0,00000060		0,26 · 10 ³
Tb			
Dy	0,00000073		0,46 · 10 ³
Ho	0,00000022		0,53 · 10 ³
Er	0,00000061		0,69 · 10 ³
Tm	0,00000013		1,8 · 10 ³
Yb	0,00000052		0,53 · 10 ³
Lu	0,00000012		0,45 · 10 ³
Hf		AuCl ₄ ⁻ HgCl ₂ ; HgCl ₄ ²⁻ Tl ⁺ Pb ²⁺ ; PbSO ₄	
Ta			
W	0,0001		1,0 · 10 ³
Re			
Os			
Ir			
Pt			
Au	0,000004		5,6 · 10 ⁵
Hg	0,00003		4,2 · 10 ⁴
Tl	< 0,00001		
Pb	0,00003		
Bi	0,00002		4,5 · 10 ⁵
Th	0,00005		3,5 · 10 ²
U	0,003		5,7 · 10 ⁵

существовать определенное соотношение между количеством газов в растворе и их парциальным давлением в атмосфере. Поверхностные воды находятся в равновесии или близки к равновесию с кислородом и азотом воздуха. Обычно принимается, что азот, растворенный в морской воде, не вступает в химические реакции и, следовательно, его концентрация не должна заметно колебаться. Кислород, с другой стороны, играет активную роль в обмене веществ и в распаде органического вещества, поэтому его содержание сильно варьирует от места к месту. Атмосфера также регулирует содержание двуокиси углерода в морской воде, но соотношение в данном случае является сложным, поскольку углекислота присутствует в морской воде в четырех различных формах — свободная двуокись углерода, карбонатные ионы, бикарбонатные ионы и недиссоциированная H₂CO₃. Содержание двуокиси углерода в морской воде, являющееся наиболее важным фактором, контролирующим растворимость CaCO₃, зависит от характера и интенсивности биологической деятельности. В морской воде определены аммоний, аргон, гелий и неон. Сероводород

часто встречается в ряде мест (вероятно, скорее в форме сульфидных ионов, чем в виде H₂S) и может быть широко распространен в стоячих донных водах. Ниже приведены некоторые данные по газам, растворенным в морской воде.

Газы, растворенные в морской воде *	Концентрация (мг/л)
Кислород	0—9
Азот	8,4—14,5
Суммарная углекислота	34—56
Аргон (остаток после удаления N ₂)	0,2—0,4
Гелий и неон	1,7 · 10 ⁻⁴
Сероводород	0—22 и более

* При хлорности 19‰ и 0° С морская вода в равновесии с нормальной сухой атмосферой будет содержать 8,08 мг/л кислорода и 14,40 мг/л азота.

СОСТАВ НАЗЕМНЫХ ВОД

Несмотря на то, что общее количество наземных вод незначительно по сравнению с массой гидросферы, геохимически они важны, поскольку принимают активное участие в процессах выветривания и эрозии. Для понимания эволюции океана важно знать количество этих вод и их состав. Основным источником большинства наземных вод является дождь, хотя, без сомнения, некоторая доля магматической воды приносится горячими источниками. Из общей массы выпадающего дождя часть попадает непосредственно в потоки, часть уходит в грунтовые воды и может в конечном счете появиться вновь в наземных источниках, часть задерживается в результате формирования гидратных соединений, некоторая же часть возвращается в атмосферу. Вода является хорошим растворителем для многих веществ и поэтому наземные воды всегда содержат растворенные вещества. Количество же растворенного материала существенно изменяется в зависимости от времени и места.

Установлено, что суммарное годовое количество дождя, выпадающего на участки земной суши, составляет до 123,4 · 10¹⁸ г, из которых 27,4 · 10¹⁸ г стекает в море. По оценке Кларка, эта вода выносит 27,35 · 10¹⁴ г растворенного материала, что и обеспечивает среднюю соленость речных вод, равную приблизительно 100 мг/л. Реальные величины солености сильно варьируют: по анализам речных вод наблюдаются колебания от 13 до 9185 мг/л, однако цифры, превышающие 1000 мг/л, очень редки. В 1942 г. Конвей критически пересмотрел данные Кларка и показал, что концентрации карбоната, кальция и магния быстро увеличиваются с увеличением солености, достигая предельных величин порядка 200 мг/л. Более высокие величины минерализации достигаются в следствие увеличения концентрации натрия, сульфата и хлорида. Конвей указал, что воды, соленость которых не превышает 50 мг/л, дренируют области преимущественно развития изверженных и метаморфических пород при солености от 50 до 200 мг/л в основном области осадочных пород.

Более высокие величины солености свидетельствуют либо о заражении вод продуктами деятельности человека, либо о дренировании аридных районов, где широко распространены засоленные почвы.

Кларк вычислил средний состав растворенного вещества в речной воде путем усреднения состава вод различных речных систем в соответствии с общим привносом растворенного вещества. В табл. 37 приведены данные Ливингстона (Livingstone, 1963), основанные на более современном материале. Эти данные характеризуют лишь основные растворенные компоненты, которые присутствуют в концентрациях выше 1 мг/л. Значительно меньше данных относительно малых элементов. Дарум и Хаффи проделали многочисленные определения их содержаний в водах больших рек Северной Америки (рис. 42). Цифры на рис. 42 даны в микрограммах на литр, что соответствует частям на миллиард.

Таблица 37

Состав растворенных твердых веществ в морской и речной воде

Компонент	Речная вода		Морская вода, %	Речная вода за вычетом циклических солей, %
	мг/л	%		
HCO ₃	58,5	48,6	0,41	54,6
SO ₄	11,2	9,3	7,68	9,6
Cl	7,8	6,6	55,04	0,0
NO ₃	1	0,8	—	0,9
Ca	15	12,5	1,15	13,9
Mg	4,1	3,4	3,69	3,4
Na	6,5	5,3	30,62	2,5
K	2,3	2,0	1,10	2,1
Fe	0,7	0,6	—	0,7
SiO ₂	13,1	11,0	—	12,3
Sr, H ₃ BO ₃ , Br	—	—	0,31	—
Сумма . . .	120,0	100,0	100	100,0

ПРИВНОС И ВЫНОС В ОКЕАНЕ (ЧТО ТЕРЯЕТ И ЧТО ПРИОБРЕТАЕТ ОКЕАН)

Сравнение показывает, что по химической природе морская вода противоположна речной: в морской воде Na > Mg > Ca и Cl > SO₄ > CO₃, тогда как в среднем для речной воды Ca > Na > Mg и CO₃ > SO₄ > Cl. Кроме того, как убедительно было показано Конвеем, более 90% хлорида и значительная часть сульфата речных вод цикличны и попадают в реки из океана через атмосферу. Отсюда следует, что при рассмотрении влияния речных вод на состав океана, средний состав океана должен быть поправлен на эти циклические соли. Эта поправка учтена в табл. 37, причем принято, что весь хлор речной воды цикличен. Содержание всех остальных компонен-

тов пересчитано в соответствии с теми соотношениями, в которых они встречаются в морской воде. Это допущение несколько произвольно, но полученные цифры, несомненно, лучше отражают чистый вклад в состав морской воды веществ, растворенных в водах суши.

Состав морской воды регулируется не только привносом растворенного материала при стоке вод суши, но, очевидно, и другими факторами. В море происходит большое количество реакций, влияющих на баланс растворенных веществ. Вследствие адсорбции и ионного обмена на частицах осадков из раствора удаляются некоторые ионы. Другие ионы вступают в реакцию с веществом осадков и образуют новые минералы, например глауконит и филлипсит. В значительной степени экстракция растворенного вещества суши происходит также в результате биологической деятельности. Это особенно относится к карбонату кальция, из которого формируются твердые части морских организмов, и к кремнекислоте, которая захватывается диатомеями и радиоляриями.

Достоверно неизвестно, вызывал ли привнос растворенного вещества последовательные изменения состава морской воды в течение геологического времени. По крайней мере, такие изменения должны были быть очень медленными. Суммарное количество растворенных веществ в океане равно $49,5 \cdot 10^{21}$ г при средней солености 35‰ и общей массе $1413 \cdot 10^{21}$ г. Общее количество растворенного материала, ежегодно привносимого за счет стока с суши ($27,35 \cdot 10^{14}$ г), составляет ничтожную долю, всего $5,5 \cdot 10^{-8}$ г от общего количества, что тем не менее может быть значительным в условиях геологического времени.

БАЛАНС РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Обычно предполагается, что океан в значительной степени находится в условиях неизменной стабильности вследствие того, что количество любого элемента, вносимого в единицу времени, компенсируется осаждением равного количества. Принимая гипотезу неизменности состава океанической воды, можно определить время пребывания (в годах) каждого элемента путем деления общего

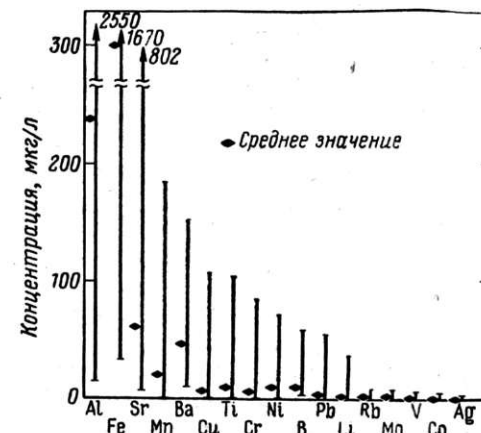


Рис. 42. Редкие и рассеянные элементы в водах рек Северной Америки (Durum and Hufftiy, Geochim. et Cosmochim. Acta 27, 3, 1963)

количества элемента в растворе океанической воды на количество этого элемента, вносимого реками за год. Ввиду недостатка данных по содержанию большинства малых и редких элементов в речных водах приходится принять их количества, попадающие в океан, пропорциональными их кларкам в земной коре. В табл. 36 приведены величины времени пребывания в растворе для многих элементов.

Несмотря на то, что в расчетах использованы различные независимые допущения, большая часть величин пребывания элементов в растворе как абсолютных, так и относительных, представляется приемлемой. Наиболее длительное время пребывания имеет натрий. По порядку величины оно близко к возрасту самого океана, что является отражением пониженной реакционной способности натрия в условиях моря. Натрий не захватывается наиболее распространенными осадочными минералами и, с другой стороны, не удаляется вследствие протекания биологических реакций. Такие распространенные элементы, как К, Са и Mg, имеют время пребывания порядка 10^7 лет. Менее распространенные в морской воде элементы, особенно те, которые могут поступать в большом количестве, имеют короткое время пребывания. Очень короткое время пребывания марганца (1400 лет), очевидно, объясняется удалением его из раствора при окислении до четырехвалентного состояния и осаждением в виде стяхжений двуокиси марганца, которыми изобилуют обширные площади океанического дна. Кремний и алюминий находятся среди элементов с наиболее коротким временем пребывания. Большое количество кремния выводится из раствора под действием организмов. Алюминий хотя и не несет биологических функций, но также быстро удаляется из раствора, очевидно, в виде новообразований глинистых минералов.

Большое значение знания времени пребывания для решения практических геохимических задач иллюстрируется возможностью предсказания поведения искусственных радиоактивных изотопов, вносимых в океан в результате ядерных взрывов или захоронения отходов реактора. Радиоизотопы стронция и цезия, опасные для живых организмов, обладают очень высокими величинами времени пребывания по сравнению с периодом полураспада. Следовательно, радиоизотопы этих элементов, попадающих в океан, быстро не осаждаются, а остаются в растворе и доступны для морских организмов.

Гольдшмидт провел интересное исследование баланса привноса и выноса некоторых элементов в морской воде. Это сравнение основано на величинах суммарного количества различных элементов, привносимых в течение геологического времени за счет выветривания разрушения и седиментации. Согласно Гольдшмидту, на каждый квадратный сантиметр земной поверхности было разрушено около 160 кг изверженных горных пород. Поскольку на каждый квадратный сантиметр поверхности приходится 278 кг океанической воды, то на каждый килограмм океанической воды выветривается 600 г пород. Они являются потенциальным источником растворенного вещества, привносимого за счет выветривания на каждый кило-

грамм морской воды. Разумеется, в действительности растворяются и остаются в растворе не все 600 г вещества, а только некоторая часть. Гольдшмидт подвел баланс, отнеся возможный привнос некоторых элементов, содержащихся в 600 г изверженных пород, к количеству, присутствующему в растворе в 1 кг морской воды. Содержание в растворе получено путем деления концентрации элемента в морской воде на величину возможного привноса. Наиболее удивительным представляется тот факт, что концентрации некоторых элементов значительно превышают то количество, которое могло бы быть привнесено за счет выветривания. Это относится к самым распространенным анионам морской воды — хлориду, сульфату, борату и бромид-иону, которые либо присутствовали в больших концентрациях в первичном океане, либо были в значительной степени привнесены вулканическими газами и термальными источниками в течение геологического времени. Если судить по имеющимся данным о количествах и составе магматических эффузий, последняя альтернатива может объяснить присутствие, по крайней мере, основной части таких «избыточных» элементов в морской воде.

В главе шестой показано, в какой мере ионный потенциал определяет поведение элемента в водном растворе. Сравнение содержания различных элементов, находящихся в морской воде, показывает, что для океана важны и другие факторы. Так, из щелочных элементов, характеризующихся низкими величинами ионных потенциалов, только натрий сохраняется в море в значительных концентрациях, калий присутствует в небольших количествах, рубидий и цезий удаляются еще более эффективно, по-видимому, вследствие адсорбции этих ионов коллоидными частицами гидролизатных осадков. Щелочноземельные элементы также легко удаляются из морской воды. Большая часть кальция выводится в результате биологической деятельности. Количество стронция, удерживаемого в морской воде, в четыре раза больше, чем кальция. Очень низкие содержания в морской воде трех-, четырех- и пятивалентных элементов, очевидно, объясняются их высокими ионными потенциалами, приводящими к почти количественному их осаждению. В этой связи необходимо упомянуть ранние спектрографические исследования, проведенные В. Круксом, который обнаружил присутствие малых количеств редкоземельных элементов в карбонате кальция морских организмов. Это наблюдение было позднее подтверждено Гольдшмидтом и его сотрудниками. Замещение кальция на редкоземельные металлы, возможно, сопровождается вхождением бора вместо углерода в кислотный остаток.

Обращает на себя внимание крайне низкое содержание некоторых ядовитых металлов и неметаллов в морской воде, в том числе таких, которые могут образовывать растворимые комплексные анионы (например, селен и мышьяк) и накапливаться в растворе. Потенциальный привнос этих элементов столь велик, что они могли бы производить сильное отравляющее действие, если бы не существовало некоторого процесса их удаляющего.

Краускофф (1956) подробно изучил факторы, регулирующие содержание Zn, Cu, Pb, Bi, Cd, Ni, Co, Hg, Ag, Cr, Mo, W и V в морской воде. Он тщательно исследовал четыре процесса, в результате которых эти элементы могут удаляться: осаждение в виде нерастворимых соединений с ионами, постоянно присутствующими в морской воде; осаждение сульфид-ионом в областях с низким окислительным потенциалом; адсорбция на таких материалах, как сульфид железа, гидроокись железа, гидратированная двуокись марганца и глины; удаление в результате деятельности организмов. Он показал как путем расчетов, так и экспериментально, что морская вода недосыщена относительно всех этих ионов и что осаждение в виде нерастворимых соединений не может объяснить их наблюдаемые концентрации. Локальное осаждение в виде сульфидов может приводить к изменению концентрации этих элементов, но вряд ли является основным механизмом, регулирующим их содержания, поскольку они никак не коррелируют с растворимостью сульфидов. Адсорбция является основным возможным механизмом для всех элементов, кроме V, W, Ni, Co и Cr. Если принять, что Cr удаляется в результате локального восстановления и осаждения в виде гидроокиси, а остальные четыре элемента — в результате биологических процессов, то существующие величины концентрации легко могут быть интерпретированы. Адсорбционные процессы и биологическая деятельность объясняют также распределение редких и рассеянных металлов в осадочных породах.

Таким образом, за редким исключением все элементы могли бы присутствовать в значительно больших количествах, чем их в действительности содержится в морской воде. Они удаляются из раствора в результате осаждения малорастворимых соединений, адсорбции и соосаждения, а также биологической деятельности; некоторые ионы, содержащиеся в речной воде, возможно, осаждаются сразу же после попадания в море вследствие различия химического состава моря и рек. Некоторые элементы выводятся из раствора в результате сложных реакций между растворенными ионами и твердым материалом, взвешенными частицами или донными осадками. Такие процессы называются гальмиролизом.

Интересным примером гальмиролиза служит накопление радиоактивного материала в верхних слоях глубоководных осадков. Распад U^{238} в морской воде приводит к образованию Th^{230} (иония), который осаждается почти количественно и накапливается в донных отложениях, из-за чего они обладают аномально высокой радиоактивностью. Период полураспада иония 83 000 лет, следовательно, количество иония уменьшается по мере старения осадка, иными словами, содержания иония максимальны в верхних слоях и уменьшаются сверху вниз. Таким образом, можно рассчитать возраст образцов различных слоев дна океана. Этим методом были получены ценные данные о скорости образования глубоководных отложений. В частности, было показано, что красная глина центральной части Тихого океана накапливается со скоростью 1 мм в 1000 лет, в то время

как красная глина в Атлантическом океане обычно осаждается быстрее.

Биологическая деятельность, несомненно, играет огромную роль в регулировании концентрации многих элементов в морской воде, причем не только для таких распространенных элементов, как кальций и углерод, но и для более редких, например меди, ванадия и фосфора. Содержание меди и железа в морской воде крайне низко, но они являются важным компонентом крови многих морских животных. Живые организмы удаляют из раствора элементы, которые не могут быть осаждены другим способом и если условия таковы, что органогенный материал может составлять постоянную часть морских осадков, этот процесс должен влиять на состав морской воды.

Для многих элементов, содержащихся в растворенном виде в океане, по-видимому, наблюдается динамическое равновесие между привносом и выносом. В этом случае количество элемента, извлекаемое из морской воды в результате различных процессов, компенсируется количеством, привносимым с суши. Океан, таким образом, выступает как саморегулирующаяся система, в которой большинство элементов достигло равновесной концентрации.

ИСТОРИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ ОКЕАНА

Различными исследователями высказываются разнообразные и противоречащие друг другу мнения относительно истории и эволюции океана. Некоторые геологи предполагают, что вплоть до конца палеозойской эры на Земле не существовало глубоких морей и она не обладала значительной гидросферой на протяжении большей части своей истории, а нарастание объема морской воды происходило очень быстрыми темпами на поздних этапах геологической истории. Твенховел высказывал близкие, но менее категоричские взгляды и предполагал, что увеличение объема океанов происходило, начиная с девона. Кюнел, в свою очередь, считает, что объем постоянен с докембрийских времен. Эти идеи удобно проиллюстрировать графиком, откладывая предполагаемый объем океана против геологического времени (рис. 43). Независимо от того, возрастал ли объем океанов, большинство исследований склоняется к мнению, что их состав существенно не изменялся в течение геологического времени. Могло происходить постоянное добавление воды и растворенных материалов, но различные реакции, происходящие в море, поддерживали относительное постоянство состава. В наиболее категорической форме такая точка зрения высказывалась Руби (1951). Тщательно сопоставив большое количество различных данных, он показал, что состав океанов и атмосферы с архейских времен изменился лишь незначительно.

Конвей (Conway, 1943) рассматривает следующие возможные пути эволюции океанов.

1. Вода сконденсировалась из первичной атмосферы, а хлориды добавлялись в течение геологического времени (гипотеза постоянного объема и вулканических хлоридов).

2. Как вода, так и хлориды являются результатом первичной конденсации (гипотеза постоянного объема и постоянства хлоридов).

3. Оба компонента добавлялись постепенно (гипотеза вулканической воды океанов и вулканических хлоридов).

4. Хлориды присутствовали на земной поверхности, а вода добавлялась в течение геологического времени в результате вулканической деятельности (гипотеза вулканической воды океанов и постоянства хлоридов).

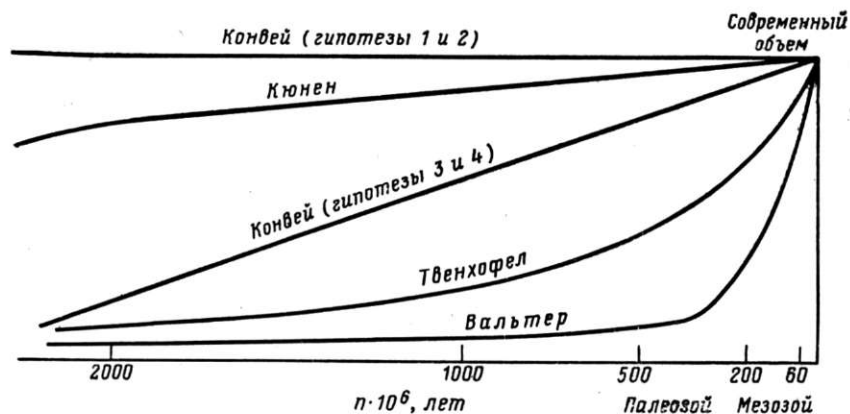


Рис. 43. Вариации количества океанической воды в течение геологического времени согласно воззрениям Вальтера, Твенхофела, Кюнени и Конвея

Конвей считает, что наилучшим образом согласуется с известными данными первая гипотеза. Он полагает, что четвертая гипотеза наименее отвечает известным фактам, хотя по его мнению, эволюция океана в посткембрийское время должна была происходить согласно четвертой и второй гипотезам почти одинаково. По третьей гипотезе процессы приводят к результатам промежуточным между первой и второй гипотезами.

Униформистская точка зрения, заключающаяся в том, что состав океана в настоящее время и в архейскую эру был аналогичен, подтверждается всеми имеющимися данными. Мы знаем, что магмы содержат водные пары и такие газы, как двуокись углерода, хлористый водород, фтористый водород и сероводород. Эти вещества могут постоянно добавляться к гидросфере. Значительная часть воды и некоторые газы могут быть циклическими. В целом представляется, что ни один из тезисов Конвея не отражает историю океана. Согласно современным взглядам на происхождение Земли океан образовался сразу же, как только поверхность Земли стала доста-

точно холодной, чтобы вода могла конденсироваться. Объем и соленость первичного океана неизвестны. В течение геологической истории объем океанов увеличивался в результате добавления первичной магматогенной воды. Это увеличение объема могло быть значительно более быстрым на ранних этапах геологической истории, когда кора была наиболее тонкой, а освобождение большего количества радиогенного тепла вызывало более интенсивную вулканическую деятельность. Эта точка зрения на увеличения объема океанов совпадает со взглядами Кюнени (см. 43). Характер осадочных пород и окаменелостей указывает, что содержание растворенных веществ, по-видимому, оставалось практически постоянным за счет сложных химических процессов, описанных в предыдущем разделе.

До сих пор неизвестно, могла ли вулканическая деятельность быть источником всей или значительной части гидросферы. Ферхуген (1946) считает, что начиная с кембрийского периода, на поверхность земли излилось не более $3 \cdot 10^{22}$ см³ лавы или, принимая ее среднюю плотность 3,3, не более $1 \cdot 10^{23}$ г. Если даже эта лава содержала 10% воды по массе, она не могла дать более 0,7% воды океана с начала палеозойской эры и менее 5% за всю геологическую историю. Однако Ферхуген, по-видимому, не включает в свои оценки подводную вулканическую деятельность, которая, возможно, столь же значительна, как и наземный вулканизм. Учет подводного вулканизма приведет к увеличению цифры Ферхугена втрое. Кроме того, значительная часть магматической воды достигает поверхности в виде горячих источников. Руби подробно рассматривает этот вопрос и приходит к выводу, что и на поверхность земли и в океаны поступает $66 \cdot 10^{15}$ г воды горячих источников в год. При таком темпе выделения воды за период $3 \cdot 10^9$ лет должно выделиться $2 \cdot 10^{26}$ г воды. Общее количество воды в атмосфере, гидросфере, биосфере и погребенной в древних осадочных породах достигает $16\,700 \cdot 10^{20}$ г, что составляет 0,8% от количества вынесенного горячими источниками. Другими словами, если вода горячих источников содержит только 0,8% ювенильной воды, произошедшей из первичной магмы (а остальные 99,2% являются нагретыми подземными водами), вся вода океана могла образоваться за счет горячих источников за геологическую историю.

Если объем океанов постоянно увеличивался, мы сталкиваемся с проблемой «примирения» этого факта с геологически достаточно обоснованным мнением о постоянстве континентов и океанических бассейнов. Однако геологические доказательства в основном базируются на изучении пород, содержащих органические остатки и образовавшихся только в течение последней шестой части геологического времени. Возрастание количества морской воды должно было привести к увеличению или площади, или глубины океанов, или и того и другого. Соотношение между континентами и океаническими бассейнами, характерное для докембрийского времени, известно очень плохо. Поскольку большая часть древнейших пород сосредоточена в кристаллических щитах, окруженных более молодыми породами,

предполагалось, что современные континенты образовались в результате увеличения поверхности щитов. Принимая это, можно предположить, что происходило значительное сокращение площади, занятой океаном, и понижение уровня дна океанов по сравнению с поверхностью континентов. Ревелл (Revelle, 1955) принял, что значительная часть, возможно, до одной четвертой воды океана появилась после конца мезозойской эры, т. е. в течение последней тридцатой или сороковой части геологической истории. Эта гипотеза основана на находках коралловых атоллов и подводных плоскогорий в Тихом океане, что указывает на увеличение глубины океана. Остатки рифовых кораллов и мелководных моллюсков среднемолового возраста были подняты с подводных плоскогорий центральной части Тихого океана, вершины которых ныне расположены на глубине 5—6 тыс. футов. Однако до сих пор неясно, объясняется ли это всеобщим повышением уровня океана или региональным опусканием морского дна.

ЛИТЕРАТУРА

- Clarke F. W. (1924). The data of geochemistry. Chapters 3, 4, 5, and 6.
 Conway E. J. (1924). Mean geochemical data in relation to oceanic evolution. *Proc. Roy. Irish Acad.* B48, 119—159.
 Conway E. J. (1943). The chemical evolution of the ocean. *Proc. Roy. Irish Acad.* B48, 161—212.
 The two papers above present a careful analysis of the data of marine geochemistry, based largely on Clarke's figures, and the possible deductions therefrom regarding the development of the ocean during geological time.
 Goldschmidt V. M. (1945). *Geochemistry*. Chapter 4.
 Harvey H. W. (1955). The chemistry and fertility of sea waters. 224 pp. Cambridge University Press, Cambridge, England. An interesting and well-documented account of the chemistry and the biochemistry of the ocean.
 Hess H. H. (1962). History of ocean basins. *Geol. Soc. Amer., Bulletin* Vol., 599—620. A comprehensive discussion of the geophysical and geochemical data pertinent to the origin and evolution of the continents and oceans.
 Krauskopf K. B. (1956). Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 9, 1—32. A critical discussion of the factors controlling the concentration of minor and rare elements in the ocean, supported by laboratory experiments.
 Kuennen Ph. H. (1950). *Marine geology*. 568 pp. John Wiley and Sons, New York. A valuable source of information and ideas on the ocean, written from the geological viewpoint.
 Livigstone D. A. (1963). Chemical composition of rivers and lakes. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 440-G, 64 pp. [Data of Geochemistry (sixth edition), chapter G.]. An excellent source of data on the composition of natural waters, with estimates for the rate of chemical denudation for the different continents.
 Rankama K., and Th. G. Sahlman (1950). *Geochemistry*. Chapter 6.
 Revelle R. (1955). On the history of the oceans. *J. Marine Res.* 14, 446—461. A discussion of the evolution of the oceans, with special reference to the evidence for a general sinking of the ocean floor.
 Riley J. P., and G. Skirrow (eds.) (1965). *Chemical oceanography*. 1452 pp. (2 vols.). Academic Press, New York. A series of articles on all aspects of the geochemistry of sea water and marine sediments.
 Rubey W. W. (1951). Geologic history of sea water. *Bull. Geol. Soc.*

Amer. 62, 1111—1147. A critical discussion of the evolution of the oceans, based on a careful evaluation of the geochemical data.

Sears M. (ed.) (1961). *Oceanography*. 654 pp. Publication 67 of the Amer. Assoc. Adv. Sci., Washington, D. C. A compendium of 30 invited lectures given at the International Oceanographic Congress, 1959, many of which are of geochemical significance.

Sverdrup H. U., M. W. Johnson, and R. H. Fleming (1942). *The oceans, their physics, chemistry, and general biology*. 1087 pp. Prentice-Hill, New York. The standard work on the subject. Chapters 6, 7, and 20 are especially concerned with the geochemistry of the ocean.

Verhoogen J. (1946). Volcanic heat. *Am. J. Sci.* 244, 745—751. An examination of the fundamentals of igneous activity in which the reasoning is based as far as possible on the thermodynamics involved; makes a tentative evaluation of the amount of lava extruded during geological time and the amount of water thereby added to the hydrosphere.

Средний состав атмосферы

Газ	Состав по объему, г/м	Состав по весу, г/м	Общая масса, н·10 ²⁰ г
N ₂	780 900	755 100	38,648
O ₂	209 500	231 500	11,841
Ar	9300	12 800	0,655
CO ₂	300	460	0,0233
Ne	18	12,5	0,000636
He	5,2	0,72	0,000037
CH ₄	1,5	0,94	0,000043
Kr	1	2,9	0,000146
N ₂ O	0,5	0,8	0,000040
H ₂	0,5	0,035	0,000002
O ₃	0,4	0,7	0,000035
Хе	0,08	0,36	0,000018

* Содержание переменнo — возрастает с высотой.

Глава восьмая

АТМОСФЕРА

СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

Состав атмосферы довольно прост: она состоит почти целиком из трех элементов — азота, кислорода и аргона. Другие элементы присутствуют в атмосфере в незначительных количествах, но тем не менее важны для ее геохимии. Средний состав атмосферы приведен в табл. 38. Согласно закону Авогадро объемные концентрации выражают непосредственно относительные содержания соответствующих молекул и атомов. Конвекционные потоки поддерживают постоянство относительных содержаний компонентов вплоть до высоты 60 км, но выше может происходить гравитационное разделение по молекулярным весам, хотя оно не играет существенной роли ниже 100 км. Наблюдения за полярными сияниями показывают, что даже на больших высотах преобладают кислород и азот. По мере удаления от поверхности земли атмосфера становится все более и более разреженной, постепенно переходя в межпланетное пространство. Выше 600 км атомы и молекулы движутся по эллиптическим орбитам в гравитационном поле земли. Хотя с точки зрения химического состава атмосферу можно рассматривать как однородную оболочку, плотность которой монотонно убывает с высотой, в ней можно выделить структуры, существенно различающиеся по физическим свойствам. Нижняя часть атмосферы, в которой конвекция происходит особенно интенсивно, называется тропосферой. Выше расположена стратосфера, названная так потому, что она распадается на ряд слоев, между которыми не происходит сильной вертикальной циркуляции (stratum — слой). Граница между тропосферой и стратосферой изменяется в зависимости от времени года и широты, но в среднем ее можно провести на высоте 10—15 км. В тропосфере температура убывает с высотой, в то время как в стратосфере она от высоты не зависит. На высоте около 80 км стратосфера переходит в ионосферу. На этих высотах атмосфера становится проводящей вследствие ионизации молекул под действием ультрафиолетового излучения солнца. В ионосфере можно выделить по крайней мере три слоя: слой E (слой Хэвисайда) и слои F₁ и F₂. Эти слои различаются способностью отражать и поглощать радиоволны.

Значение второстепенных компонентов велико. Двуокись углерода, концентрация которой всего несколько сотых процента, является источником питания для жизни растений. Озон, большая часть которого сосредоточена в диффузном слое (озоносфере) в пределах стратосферы, играет жизненно важную роль, так как он поглощает ультрафиолетовое излучение. Если бы этого поглощения не происходило, избыточная ультрафиолетовая радиация на поверхности земли была бы губительной для большинства форм жизни. Озоносфера также несколько препятствует рассеянию земного тепла в пространстве.

Масса атмосферы равна произведению среднего давления, выраженного в сантиметрах ртутного столба, на плотность ртути и на площадь земной поверхности в квадратных сантиметрах. Различные авторы оценивают массу атмосферы около $50 \cdot 10^{20}$ г. Последние наиболее тщательные определения дают величину $51,17 \cdot 10^{20}$ г для массы сухой атмосферы, т. е. без учета водяных паров.

ЭВОЛЮЦИЯ АТМОСФЕРЫ

Для описания эволюции атмосферы необходимо выяснить: 1) каков был состав первичной атмосферы, 2) что поступило в атмосферу в течение геологического времени и 3) что атмосфера потеряла. Несмотря на трудности оценки количественного вклада каждого из этих факторов в современный состав атмосферы по этому вопросу накоплен большой материал. Имеющиеся данные кратко рассматриваются в последующих разделах.

СОСТАВ ПЕРВИЧНОЙ АТМОСФЕРЫ

Предположение о составе первичной атмосферы значительно зависит от того, какой гипотезы о происхождении Земли придерживаться. Согласно планетоземальной гипотезе, частицы, из которых образовалась Земля, не обладали своей собственной атмосферой. Первичная атмосфера образовалась из газов, содержащихся в планетоземалях и освободившихся в результате нагревания и химических реакций, происходивших при агрегации и после нее.

В настоящее время, по-видимому, не вызывает сомнения, что почти все или все составные части атмосферы выделились из глубин земли и наиболее убедительным доказательством этого является сравнение распространенности элементов в земле и космосе. Такое сравнение проведено в табл. 39. Различие между распространенностью элементов на Земле и в космосе выражено через показатель дефицита, рассчитанного из предположения, что относительная распространенность кремния как элемента, образующего устойчивые нелетучие соединения, одинаковы на Земле и в космосе. Значения фактора дефицита приведены в логарифмической шкале. Если фактор дефицита близок к нулю, то относительная распространенность этого элемента почти одинакова на Земле и в космосе, т. е. не происходило ни обогащения, ни потери. Правомерность выбора кремния как элемента, имеющего одинаковую распространенность на Земле и во вселенной, подтверждается тем, что и для других близких элементов этот фактор равен нулю, т. е. их распространенность на Земле и в космосе одного порядка. Точность определения факторов дефицита невелика, но как качественные характеристики они несомненно важны. Фактор дефицита для гелия значительно больше, чем для водорода, что можно объяснить тем, что водород удерживался в виде соединений с другими элементами. Гелий, будучи инертным газом, не может удерживаться таким образом. Аналогичные отношения выявляются при сравнении факторов дефицита кислорода, азота и неона. Совершенно очевидно, что для удержания газообразного элемента важна его химическая активность. Дефицит этих легких элементов земли хорошо объясняется с точки зрения как небулярной, так и планетоземальной гипотез. Однако, как видно из табл. 39, тяжелых инертных газов также не хватает. Криптона и ксенона почти в миллион раз меньше на Земле, чем их ближайших соседей по периодической таблице. Поскольку свойства ядер инертных газов мало отличаются от свойств ядер их соседей, естественно предположить, что их распространенности должны быть близки по порядку величины. Если бы Земля образовалась непосредственно путем конденсации вещества Солнца, криптон и ксенон в отличие от более легких элементов должны были бы сохраниться полностью вследствие своих больших атомных весов. Дефицит этих элементов является важным доводом в пользу планетоземальной гипотезы в любой ее форме.

Таблица 39

Распространенность некоторых элементов в Земле и во Вселенной
(количество атомов на 10 000 атомов Si)

Элемент	Атомный вес	Земля в целом (а)	Космос (в)	Фактор дефицита log (в/а)
H	1	84	$3,5 \cdot 10^8$	6,6
He	2	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^7$	14
C	6	71	80 000	4,0
N	7	0,21	160 000	5,9
O	8	35 000	220 000	0,8
F	9	2,7	90	1,5
Ne	10	$1,2 \cdot 10^{-6}$	50 000	10,6
Na	11	460	462	0
Mg	12	8900	8870	0
Al	13	940	882	0
Si	14	10 000	10 000	0
P	15	100	130	0,1
S	16	1000	3500	0,5
Cl	17	32	170	0,7
Ar	18	$5,9 \cdot 10^{-4}$	1200	6,3
Kr	36	$6 \cdot 10^{-8}$	0,87	7,2
Xe	54	$5 \cdot 10^{-9}$	0,015	6,5

Эволюция атмосферы на Земле, образовавшейся путем агрегации планетоземалей, подробно обсуждается Холландом (Holland, 1962). Этот автор выделяет три стадии (табл. 40). Образование Земли было экзотермическим процессом, и выделявшееся тепло в совокупности с радиогенным теплом вызвало вулканизм. Холланд отмечает, что химический состав вулканических газов, выделявшихся на первых стадиях атмосферы, сильно отличается от современного (рис. 44). До образования земного ядра в верхней части мантии могло присутствовать металлическое железо (если планетоземали по составу были аналогичны современным хондритам, то металл должен был входить в состав агрегирующегося материала; если они напоминали углистые хондриты, никелистое железо должно было образоваться по мере нагревания). Вулканические газы в равновесии с чистым железом должны в основном состоять из H_2 , H_2O и CO с небольшими примесями N_2 , CO_2 и H_2S . Основным компонентом, по-видимому, был водород. По мере охлаждения газов CO и CO_2 реагировали с H_2 с образованием CH_4 . Из азота мог образовываться NH_3 , если скорость удаления водорода с планеты была достаточно низка, чтобы давление водорода могло поддерживаться на высоком уровне. Если поверхность Земли была достаточно холодной и почти вся вода находилась в конденсированном состоянии, то основными составными частями атмосферы должны были быть CH_4 и H_2 . Длительность первой стадии определялась промежутком времени, между агрегацией Земли и образованием ядра путем выделения металлического железа из мантии.

Холланд предполагает, что этот период не превышал 500 миллионов лет. После удаления железа из мантии она стала по составу напоминать существующую в настоящее время, и последующий вулканизм сопровождался выделением газов, значительно более окисленных, чем на первой стадии, и напоминающих, возможно, современные вулканические газы Гавайских островов. Преобладающим компонентом была вода, присутствовали также CO_2 , CO , H_2 , SO_2 и N_2 . Атмосфера в течение второй стадии состояла в основном из азота с примесью CO_2 и H_2O . Фотохимическое разложение водяного пара в верхних слоях атмосферы приводило к образованию кислорода и водорода, причем водород удалялся во внешнее пространство. Однако свободный кислород не накапливался в атмосфере, а окислял восстановленные компоненты вулканических газов.

Таблица 40
Сводка данных о вероятном химическом составе атмосферы по стадиям ее эволюции

Компонент	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
Основные $P > 10^{-2}$ атм	CH_4 H_2 (?)	N_2	N_2 O_2
Второстепенные $10^{-2} < P < 10^{-4}$ атм	H_2 (?) H_2O N_2 H_2S NH_3 Ar	H_2O CO_2 Ar	Ar H_2O CO_2
Рассеянные $10^{-4} < P < 10^{-6}$ атм	He	Ne He CH_4 HN_3 (?) SO_2 (?) H_2S (?)	Ne He CH_4 Kr

Вторая стадия закончилась, когда образование кислорода начало превышать его использование. Интересным является вопрос о том, когда появился свободный кислород и каким образом он возник. Все увеличившийся объем знаний о докембрийских породах очень способствует решению этого вопроса. Клауд (Claud, 1965) свел воедино доказательства, основанные на данных палеонтологии, стратиграфии, геохимии. Эти данные указывают на то, что фотосинтез осуществлялся зелеными растениями по крайней мере 1,7—2,0 млрд. лет назад и что атмосферный кислород появился в сравнительно больших количествах, по-видимому, около 1,2 млрд. лет назад. Со времени появления первого фотосинтетического кислорода

вплоть до эпохи, существовавшей 1,2 млрд. лет назад, закисное железо, выносимое в большие водные бассейны и океаны с восстановительными поверхностными водами, могло служить мощным потребителем кислорода, препятствуя обогащению свободным кислородом атмосферы. Клауд предполагает, что само существование и фации уникальных докембрийских отложений железа типа Верхнего Озера, отражают начало и природу раннего фотосинтеза. Древнейшие ископаемые, по-видимому водоросли, несколько древнее 2,6 млрд. лет. Согласно Клауду, появление в гидросфере первых организмов, выделяющих кислород, было необходимо для начала

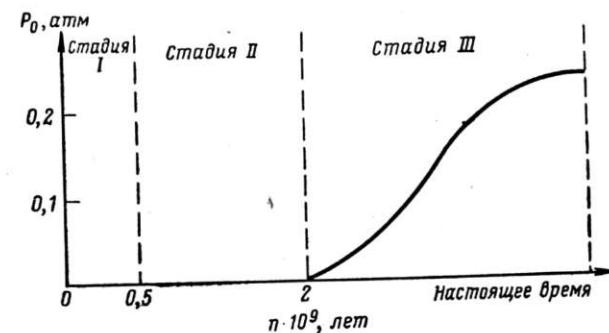


Рис. 44. Вероятное изменение парциального давления кислорода со временем согласно Холланду

отложения этого типа железорудных формаций и оно прекратилось, когда произошла своего рода компенсация в период между 1,7 и 1,2 млрд. лет назад. Уже 1,2 млрд. лет назад в атмосфере было достаточно кислорода, чтобы могли образоваться красноцветные толщи (неморские осадочные породы, окрашенные окислами железа). В начале палеозойской эры в атмосфере накопилось достаточно кислорода, чтобы начали развиваться *Matazoa* (многоклеточные животные). Таким образом, атмосфера обогащалась кислородом постепенно и современная его концентрация была достигнута на сравнительно позднем этапе истории Земли.

ПРИВНОС В АТМОСФЕРУ В ТЕЧЕНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

В течение геологического времени в атмосферу приносились: 1) газы, выделяющиеся при кристаллизации магм; 2) кислород, образованный при фотохимическом разложении водяных паров; 3) кислород, выделившийся при фотосинтезе; 4) гелий, образовавшийся при радиоактивном распаде урана и тория, и 5) аргон, образующийся при радиоактивном распаде калия. В результате деятельности организмов и их разложения в атмосферу поступают небольшие количества двуокиси углерода и метана, но поскольку эти вещества в конечном итоге происходят из атмосферы, их роль рассматривается в следующем разделе.

Вклад вулканической деятельности в состав атмосферы велик. Водяные пары образуют значительную часть вулканических газов, но они быстро конденсируются и вместе с легко растворимыми вулканическими газами, такими как HCl , HF , H_2S и SO_2 , поступают в гидросферу. Следующим по значимости после воды компонентом, поступающим в атмосферу в результате вулканической деятельности является двуокись углерода. Частично этот углекислый газ является вторичным (выделяется из вмещающих пород во время подъема магмы), но большая часть его, по-видимому, ювенильного происхождения (выносится из глубин и является новым поступлением в атмосферу и гидросферу). Продукты вулканической деятельности являются источником CO_2 , необходимого для компенсации убыли углекислого газа, связываемого в карбонаты и уголь в течение геологического времени. Руби (Rubeu, 1951) произвел тщательную оценку поступлений в атмосферу и гидросферу продуктов. Результаты его оценок приведены в табл. 41. Количество летучих, образование которых не связано с выветриванием пород, складывается из присутствовавших в первичной атмосфере и гидросфере плюс добавленные в результате вулканической деятельности в течение геологического времени. Из данных Руби с большой вероятностью следует, что количества последних значительно превышают количества первоначально присутствовавших летучих.

Таблица 41
Рассчитанные количества летучих веществ, присутствующих
вблизи поверхности земли
(за единицу принято 10^{20} г)

	H_2O	С _{общ.} приве- денный к CO_2	Cl	N	S	H, B, Br, Ag, F и др.
В современной атмосфере, гидросфере и биосфере	14 600	1,5	276	39	13	1,7
Захороненные в древних осадочных породах	2 100	920	30	4,0	15	15
Общее количество	16 700	921	306	43	28	16,7
Привнос за счет выветривания кристаллических пород	130	11	5	0,6	6	3,5
Количество летучих за вычетом выделившихся при выветривании	16 600	910	300	42	22	13

Из магматического источника в атмосферу поступает также небольшое количество азота. Обычно азоту, находящему в вулканических газах, приписывают атмосферное происхождение, что справедливо, по-видимому, для большей части этого азота. Однако анализы Рэлей (Rayleigh, 1939) и других обнаруживают присутствие азота в изверженных породах. Следовательно, он, вероятно, входит в состав вулканических газов. Рэлей нашел, что содержание азота

в изверженных породах любого состава, от основных до кислых, удивительно постоянно и в среднем составляет $0,04 \text{ см}^3/\text{г}$, или около 0,005 вес. %. Азот в значительной степени присутствует в виде химических соединений, поскольку при нагревании горных пород с содой выделяется заметное количество аммиака.

Баланс поступления и потребления атмосферного кислорода был подведен Холландом (табл. 42). Фотохимическое разложение водяного пара в верхних слоях атмосферы с последующим удалением водорода во внешнее пространство являлось постоянным источником свободного кислорода в течение всей истории земли. Однако произведенные оценки количеств кислорода, образовавшегося таким путем, показали, что они совершенно незначительны по сравнению с количеством, образовавшимся при фотосинтезе.

Таблица 42

Поступление и потребление кислорода

Поступление	
При фотосинтезе	$181 \cdot 10^{20} \text{ г}$
За счет фотодиссоциации водяного пара и последующего удаления водорода	1
Сумма	$182 \cdot 10^{20} \text{ г}$
Потребление	
Окисление закисного железа в окисное в процессе выветривания	14
Окисление S^{2-} до SO_4^{2-} при выветривании	12
Окисление вулканических газов:	
CO до CO_2	10
SO_2 до SO_3	11
H_2 до H_2O	< 150
Сумма	$< 197 \cdot 10^{20} \text{ г}$
Свободный в атмосфере	$\sim 12 \cdot 10^{20} \text{ г}$

Общее количество кислорода, выделившегося при фотосинтезе, можно рассчитать, зная количество органического углерода, захороненного в осадочных породах. Согласно оценке Руби, количество такого углерода эквивалентно $250 \cdot 10^{20} \text{ г}$ CO_2 , что соответствует выделению $181 \cdot 10^{20} \text{ г}$ фотосинтетического кислорода. Поскольку не было предложено никакого другого разумного объяснения происхождения органического углерода в осадках, можно принять, что при фотосинтезе выделилось $181 \cdot 10^{20} \text{ г}$ кислорода, не превратившегося обратно в двуокись углерода в результате гниения и дыхания.

Скорость выделения гелия из урана равна $1,16 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ урана в год, а из тория — $2,43 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ в год. Простой расчет, основанный на известных количествах урана и тория в земле и ее возрасте в $4 \cdot 10^9$ лет, показывает, что количество гелия, освободившегося

при радиоактивном распаде, во много раз превышает его современное содержание в атмосфере. Это объясняется потерей гелия в межпланетное пространство (см. следующий раздел).

Среди изотопов аргона Ar_{36} , Ar_{38} , Ar_{40} преобладает последний (относительные содержания Ar_{36} , Ar_{38} , Ar_{40} соответственно 0,307; 0,061; 99,632). Количество аргона на земле аномально велико по сравнению с другими инертными газами, что объясняется образованием Ar_{40} при радиоактивном распаде K_{40} в течение геологического времени. Большая часть этого аргона, по-видимому, сохраняется в калиевых минералах, в которых он образовался, но значительные его количества освободились в атмосферу, так что содержание Ar в ней достаточно велико.

ВЫНОС ИЗ АТМОСФЕРЫ В ТЕЧЕНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

В течение геологического времени атмосфера теряла следующие компоненты.

1. Кислород — при окислении водорода до воды, закисного железа до окисного, соединений серы до сульфатов, соединений марганца до двуокиси марганца и других подобных реакциях.

2. Двуокись углерода — при образовании угля, нефти и рассеянии углерода при смерти и захоронении организмов.

3. Двуокись углерода — при образовании карбонатов кальция и магния.

4. Азот — при образовании окислов азота в атмосфере и в результате деятельности азотфиксирующих бактерий в почве.

5. Водород и гелий путем их удаления из гравитационного поля Земли.

Удаление кислорода наблюдается везде, где происходит процесс выветривания. Закисное железо почти всегда легко окисляется до окисного в поверхностных условиях, что подтверждается желтыми и красноватыми оттенками, свойственными многим осадочным породам, что обусловлено присутствием окислов железа. Согласно данным Кларка, для изверженных пород $FeO > Fe_2O_3$, в то время как для осадочных пород соотношение обратное. Железо является основным потребителем кислорода при выветривании, кроме того, происходит окисление двухвалентного марганца до четырехвалентного, окисление сульфидов до сульфатов или свободной серной кислоты, но из табл. 42 ясно видно, что главная часть кислорода расходуется на окисление вулканических газов, в основном водорода.

Согласно оценке Руби, общая потеря двуокиси углерода при осаждении карбонатов и органического углерода в осадочных породах составляет $920 \cdot 10^{20}$ г. Викман (Wickman, 1956), опубликовал некоторые уточненные цифры. Он принял, что на 1 см^2 поверхности приходится $2420 + 560$ г карбонатного углерода и 700 ± 200 г органического углерода. Среднее количество углерода, перенесенного из атмосферы в осадочные породы, составляет 3100 г/см^2 , что соответствует $158 \cdot 10^{20}$ г углерода, или $580 \cdot 10^{20}$ г CO_2 в масштабах всей Земли. Последняя цифра заметно ниже, чем приводимая Руби, хотя

по порядку величин они одинаковы. Обе приведенные оценки ясно показывают, что количество двуокиси углерода, погребенной в осадочных породах, во много раз превышает количество, в настоящее время присутствующее в атмосфере, гидросфере и биосфере (около $1,5 \cdot 10^{20}$ г). Это служит указанием на то, что большие количества двуокиси углерода должны освобождаться из магматических источников для поддержания биологической деятельности. Цифры Викмана показывают, кроме того, что за счет образования известняков и доломитов удалялось значительно больше двуокиси углерода, чем в виде угля и других органических форм углерода.

Азот удаляется из воздуха в результате как органических, так и неорганических процессов. В эти органические процессы включается деятельность азотфиксирующих микроорганизмов, живущих в клубеньках корней некоторых растений, почвенных организмов (как аэробных, так и анаэробных) и некоторых сине-зеленых водорослей. К неорганическим процессам, приводящим к образованию окислов азота, относятся электрические разряды и фотохимические реакции в атмосфере. Количество азота, фиксируемого органическим путем, значительно превышает количество азота, фиксируемого неорганическим путем. Хатчинсон (Hutchinson, 1954) тщательно проанализировал геохимический цикл азота и установил, что биологическим путем фиксируется $0,008 - 0,07 \text{ мг } N_2$ на 1 см^2 суши в год, а небиологическая фиксация не превышает $0,0035 \text{ мг}$ на 1 см^2 в год. Большая часть этого азота возвращается в атмосферу при разложении органического вещества. Однако некоторая его часть остается в осадочных породах и местами может концентрироваться с образованием месторождений соединений азота, например чилийской селитры. По Хатчинсону, $67 - 108 \text{ г/см}^2$ азота захоронено в осадочных породах. Из этого ископаемого азота 8 г/см^2 образовалось при выветривании изверженных пород и $60 - 100 \text{ г/см}^2$ было удалено из атмосферы. Приняв 80 г/см^2 как среднее значение, мы получим, что в течение геологического времени было удалено из атмосферы $4,8 \cdot 10^{20}$ г азота, т. е. очень небольшое его количество по сравнению с двуокисью углерода.

Удаление газов в межпланетное пространство определяется силой гравитационного поля и среднеквадратичной скоростью молекул газа. Средней квадратичной скоростью называется скорость, квадрат которой равен среднему значению квадратов скоростей отдельных молекул. Она обратно пропорциональна корню квадратному из молекулярного веса газа и прямо пропорциональна квадратному корню абсолютной температуры. При 0°C средняя квадратичная скорость молекул водорода $1,84 \text{ км/сек}$, гелия $1,31$, водяного пара $0,62$, азота $0,49$, кислорода $0,46$, углекислого газа $0,39$. При 100°C эти значения скоростей увеличиваются на 17%. Для любого тела существует так называемая скорость отрыва (вторая космическая скорость), определяемая из формулы

$$v^2 = \frac{2GM}{R},$$

где v — скорость; G — гравитационная постоянная; M — масса тела; R — радиус тела.

Гравитационная постоянная равна $6,67 \cdot 10^{-8}$, масса Земли $5,97 \cdot 10^{27}$ г, ее радиус $6,37 \cdot 10^8$ см, откуда скорость отрыва равна $11,2$ км/сек. Несмотря на то, что средние скорости молекул заметно меньше второй космической скорости, атмосфера должна непрерывно терять быстро движущиеся молекулы из своих верхних слоев, где длина свободного пробега молекул столь велика, что имеется вероятность их удаления, которому не препятствуют столкновения с другими молекулами. Джинс показал, что если средняя квадратичная скорость движения молекул составляет менее $1/5$ второй космической скорости, то атмосфера устойчива в течение геологического времени ($> 10^9$ лет). Следовательно, не должно происходить потери газов с того времени, как температура земли достигла современного уровня, поскольку даже водород обладает средней квадратичной скоростью, значительно меньшей, чем скорость отрыва. Однако положение не столь просто, как это может показаться. Во-первых, атомы водорода и гелия, сталкиваясь с метастабильными атомами кислорода в верхних слоях атмосферы, могут приобретать значительный момент количества движения, а их скорость превышать скорость удаления. Кроме того, температура в верхних слоях атмосферы значительно выше, чем у поверхности земли и это приводит к существенному увеличению средних квадратичных скоростей водорода и гелия и позволяет им диссипировать (согласно последним оценкам, температуры на высотах $120-700$ км поднимаются от 200 до 1200°C в результате поглощения ультрафиолетовых лучей). То, что не более одной десятой гелия, выделившегося при радиоактивном распаде в течение геологического времени, сохранилось в атмосфере, указывает на удаление его в пространстве.

ПОСТОЯНСТВО СОСТАВА АТМОСФЕРЫ

Геологические данные указывают на неизменность климатических и биологических условий начиная с раннего палеозоя, что не могло бы осуществляться, если бы происходили какие-либо заметные изменения в составе атмосферы. Тем не менее предполагается, что вследствие незначительных изменений в составе атмосферы происходили колебания климатических условий. Например, наступление ледниковых периодов иногда объясняется уменьшением количества двуокиси углерода, поскольку этот газ является избирательным поглотителем солнечной радиации. С другой стороны, пары воды выполняют подобную роль — их присутствие в атмосфере в больших количествах значительно более важно для климата, чем присутствие CO_2 . Согласно современным представлениям лишь небольшая часть климатических колебаний происходит вследствие изменения содержания CO_2 в атмосфере.

Эскола высказал интересное предположение о связи между периодами быстрой эволюции органического мира и периодами, когда

количество двуокиси углерода было велико. Он обратил внимание, что быстрая эволюция органического мира совпадает с периодами орогенции. Во время орогенных периодов активность вулканической деятельности достигала максимума. Следовательно, максимальным было и поступление углекислого газа в атмосферу. Повышение концентрации двуокиси углерода стимулировало деятельность живых организмов и могло по крайней мере способствовать эволюции высших форм жизни.

Большое внимание привлекла гипотеза о возможности значительного увеличения содержания двуокиси углерода в атмосфере в результате повышения использования ископаемого топлива в последние годы. Согласно последним данным ежегодная добыча каменного угля составляет $1,63 \cdot 10^9$ т. Если принять, что он на 78% состоит из углерода, то это соответствует $4,67 \cdot 10^{15}$ г CO_2 . Ежегодная добыча нефти составляет $3,6 \cdot 10^9$ баррелей (1 баррель = 160 л); при плотности $0,9$ и среднем содержании углерода 85% это должно дать $1,53 \cdot 10^{15}$ г CO_2 . Суммарное количество CO_2 , образующееся при сжигании угля и нефти, составляет $6,2 \cdot 10^{15}$ г в год, или $1/300$ от количества, содержащегося в настоящее время в атмосфере. Отсюда можно предположить, что при современных темпах использования ископаемого топлива количество CO_2 в атмосфере удвоится через триста лет. В этой связи, однако, необходимо подчеркнуть роль гидросферы как резервуара для двуокиси углерода; этот вопрос рассматривался Рэвеллом и Зюссом (Revelle a. Suess, 1957). Морская вода содержит 20 г CO_2 на 1 см^2 земной поверхности против $0,4$ г на 1 см^2 в атмосфере.

Океаническая двуокись углерода и атмосферная взаимосвязаны, причем содержание первой является функцией парциального давления CO_2 в атмосфере. Таким образом, чтобы удвоилось содержание CO_2 в атмосфере, необходимо поступление значительно большего количества этого газа, поскольку большая часть добавленного CO_2 поглотится океаном. Чтобы уменьшилось количество CO_2 в атмосфере в два раза, необходимо удаление в несколько раз большего количества, чем в настоящее время в ней присутствует. Совершенно очевидно, что океаны, регулируя содержание CO_2 в атмосфере, играют жизненно важную роль в поддержании устойчивых условий, необходимых для органической жизни на земле. Плотная атмосфера Венеры, содержащая много углекислого газа, возможно обязана своим существованием полному отсутствию гидросферы — регулятора содержания CO_2 .

ПЕРЕМЕННЫЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ АТМОСФЕРЫ

До сих пор мы рассматривали постоянные компоненты атмосферы, присутствующие в любых образцах воздуха в количествах, мало зависящих от времени и места. Кроме этого, в атмосфере присутствуют и другие компоненты, которые необходимо принимать во внимание. Среди них наибольшее значение имеют пары воды, количество

которых изменяется от 0,02 до 4% по весу. Содержание паров воды зависит от целого ряда факторов, из которых наиболее важным является температура. Средние годовые значения влажности для разных широт следующие (в объемн. %): 0° — 2,63; 50° с. ш. — 0,92; 70° с. ш. — 0,22. Водяной пар в атмосфере играет большую роль, регулируя климатические условия. Он поглощает тепловое излучение, действуя подобно стеклянной крыше в оранжерее. Это поглощение тепла приводит к выравниванию температуры на различных широтах, чего бы не было на планете, лишенной атмосферы.

Количество соединений серы в атмосфере сильно варьирует и их скорее следует рассматривать как загрязнение, чем ее нормальные составные части. Сероводород образуется в результате разложения органических остатков и, кроме того, вместе с двуокисью серы выделяется вулканами. Важным локальным источником соединений серы в воздухе является сжигание угля, поэтому наивысшая концентрация этих соединений обнаруживается в промышленных районах. Соединения серы являются временными составными частями воздуха, так как они хорошо растворимы в воде и удаляются дождем. Общим количеством серы, проходящим через атмосферу, не следует пренебрегать. Тщательные измерения, проведенные в Ротэмстеде в Англии, показали, что ежегодно на каждый акр суши в районе опытной сельскохозяйственной станции выпадает количество серы, эквивалентное 17,26 фунта SO_3 .

Аналогичные измерения были сделаны во многих местах для определения количества связанного азота, привносимого на поверхность земли в виде раствора в дождевой воде. Полученные результаты колеблются от 1—10 фунтов азота на акр в год, в основном в форме нитрата аммония. Основная его часть поступает в атмосферу в результате разложения органического вещества на поверхности земли, но часть образуется неорганическим путем из окислов азота. Окись азота образуется в почве вследствие деятельности бактерий, и незначительную концентрацию этого газа в атмосфере необходимо рассматривать как находящуюся в равновесии между его биогенным выделением и прямым или косвенным разрушением в верхних частях атмосферы. Как указывалось выше, по оценкам Хатчинсона, максимальное количество азота, фиксируемого небиологическим путем, $0,0035 \text{ мг/см}^2$ в год, что составляет $1/7$ количества нитратного азота, выпадающего в год в районах умеренного климата.

Из временных составных частей атмосферы особо важен хлорид натрия, которого ежегодно с дождем выпадает на землю от 20 до 200 фунтов на акр. Большая его часть, если не весь, поступает в атмосферу с водяным паром из океана. Как и следовало ожидать, наибольшее количество хлорида натрия в воздухе наблюдается вблизи морей и резко уменьшается при удалении от побережья. Атмосферной циркуляции соли уделялось большое внимание, поскольку циклическая соль такого рода является важным источником хлорида натрия вод суши.

В атмосфере были также обнаружены другие галогены — фтор, бром и йод. Фтор является, по-видимому, промышленным загрязнением; он выделяется при сжигании топлива или прокаливании веществ, содержащих фтор, а также при производстве фосфатных удобрений из минеральных фосфатов, всегда содержащих некоторое количество фтора (в форме апатита). Это приводит к накоплению фтора на близлежащих пастбищах, что может быть вредным для животных. Бром и йод, по-видимому, повсеместно присутствуют в атмосфере в очень небольших и переменных количествах. Анализы дождевой воды показывают содержание брома $0,03—0,002 \text{ мг/л}$ и йода $0,002—0,0002 \text{ мг/л}$. Основным источником этих элементов является, видимо, океан, хотя некоторая часть может поступать и из промышленных газов. Отношение $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I}$ в морской воде $100 : 0,34 : 0,00021$ и примерно $100 : 5 : 0,5$ в дождевой воде. Это указывает на некоторое обогащение атмосферы бромом и огромное обогащение йодом. Йод легко выделяется из своих соединений и поскольку давление его пара при обычных температурах достаточно велико, может существовать в атмосфере в свободном виде.

В последние годы отмечается все возрастающее влияние продуктов отработки двигателей внутреннего сгорания на геохимию атмосферы, особенно в крупных городах. Автомобиль является основным источником окиси углерода, поступающей в атмосферу. Окись углерода начинает быть опасной для человека при концентрации в воздухе около $10^{-2}\%$, если эта концентрация сохраняется в течение нескольких часов. Такая концентрация может временами возникать в районах с интенсивным автомобильным движением. При сгорании под высоким давлением, что имеет место в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания, образуется окись азота, которая в атмосфере окисляется до двуокиси азота, значительно более ядовитого газа. Следующим источником загрязнения атмосферы являются соединения свинца, используемые в качестве антидетонаторов бензинов. С тех пор как в 1923 г. начали добавляться алкильные соединения свинца в бензин, 2,6 млн. т свинца было превращено в эти соединения и сожжено в автомобильных двигателях. В настоящее время ежегодное производство алкильных соединений свинца соответствует приблизительно 300 000 т свинца. Среднее суммарное загрязнение свинцом в северном полушарии только за счет сжигаемого бензина составляет около 10 мг/м^2 . В районах с развитой промышленностью и интенсивным автомобильным движением количество свинца, поступающего в атмосферу, во много раз превышает это среднее значение.

ЛИТЕРАТУРА

- Abelson P. H. (1966). Chemical events on the primitive earth. Proc. Nat. Acad. Sci., 55, 1365—1372. A review of the nature of the primitive atmosphere and ocean in the light of geological and geophysical information.
- Brancazio P. J., and A. G. W. Cameron (eds.) (1964). The origin and evolution of atmospheres and oceans. 314 pp. John Wiley and Sons, New York. The proceedings of a conference on the processes responsible for the prod-

tion and subsequent development of planetary atmospheres and oceans; also includes a reprint of Rubey's article «Geologic history of sea water» (1951).

Cloud P. E. (1965). Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora. *Science* 148, 27—35. A critical evaluation of the evidence from geochemistry, paleontology, and stratigraphy bearing on the evolution of the atmosphere.

Holland H. D. (1962). Model for the evolution of the earth's atmosphere. *Geol. Soc. Am., Bulletin* Vol., 447—477. A carefully reasoned account of the processes by which the present atmosphere was developed from a primordial reducing atmosphere.

Hutchinson G. E. (1954). The biogeochemistry of the terrestrial atmosphere. The earth as a planet. G. P. Kuiper (ed.) Chapter 8 (pp. 371—433). University of Chicago Press, Chicago. An exhaustive review of the factors which influence the composition of the atmosphere, with evaluations of their quantitative effects.

Kuiper G. P. and others (1952). The atmospheres of the earth and planets. 434 pp. University of Chicago Press, Chicago. A collection of fourteen papers presented at a symposium on planetary atmospheres held at the University of Chicago in 1947. Although most of the book deals with the upper atmosphere of the earth, it contains two general papers by Kuiper, one by R. T. Chamberlin on geological evidence regarding the evolution of the earth's atmosphere, and one by Brown on the formation of the earth's atmosphere.

Rankama K. and Th. G. Saha (1950). *Geochemistry*. Chapter 7. Rayleigh, Lord (1939). Nitrogen, argon, and neon in the earth's crust with applications to cosmology. *Proc. Roy. Soc. (London)* A170, 451—464. Nitrogen, argon, and neon occur in measurable amounts in igneous rocks; most of the nitrogen is present in chemical combination.

Revelle R., and H. E. Suess (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean. *Tellus* 9, 18—32. A quantitative discussion of the carbon dioxide cycle, with special reference to the possibility of increased atmospheric carbon dioxide cycle, with special reference to the possibility of increased atmospheric carbon dioxide as a result of the burning of coal and oil.

Rubey W. W. (1951). Geologic history of sea water. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 62, 1111—1147. This paper contains a great amount of data on the gases contributed to the atmosphere and the hydrosphere by magmatic activity and discusses the geological implications.

Rubey W. W. (1955). Development of the hydrosphere and atmosphere, with special reference to probable composition of the early atmosphere. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* 62, 631—650. The different hypotheses for the origin of the earth's atmosphere and hydrosphere are considered in the light of physicochemical principles and geological evidence.

Urey H. C., (1952). The planets. 245 pp. Yale University Press, New Haven, Conn. One topic discussed in this book is the origin and composition of the earth's primitive atmosphere.

Wickman F. E. (1956). The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9, 136—153. The amounts of carbonate carbon and organic carbon in sedimentary rocks is estimated from measurements of C^{13}/C^{12} fractionation.

Глава девятая

БИОСФЕРА

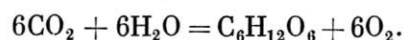
ПРИРОДА БИОСФЕРЫ

Понятие «биосфера» было введено Ламарком. Этот термин используется в двух смыслах: 1) область планеты, в которой существует жизнь и 2) сумма живого вещества (растения, животные и микроорганизмы). Биосфера как область существования жизни представляет собой узкую зону на поверхности гидросферы и литосферы, весьма благоприятную для развития жизни благодаря удачному сочетанию воды, воздуха и солнечной энергии. Однако область существования жизни значительно шире — насекомые и споры были обнаружены на больших высотах, живые организмы были подняты со значительных глубин, с океанического дна, а бактерии были встречены в нефтяных рассолах верхних структурных этажей земной коры.

Очевидно, биосфера возникла позже других геохимических оболочек, поскольку вряд ли жизнь могла появиться прежде, чем условия на поверхности стали весьма близки к современным, т.е. прежде, чем сформировалась гидросфера и атмосфера. Однако время появления биосферы крайне неопределенно. Хорошо сохранившиеся остатки организмов установлены, начиная с кембрийских отложений, но несомненно, что появлению достаточно сложных организмов, способных сохраниться в ископаемом состоянии, должна была предшествовать длительная эволюция. Даже в очень древних архейских формациях найдены глинистые и кристаллические сланцы, содержащие свободный углерод. Вполне допустимо, что этот свободный углерод является остатком некоторых форм жизни. В известняках системы Булаваян в Южной Родезии, одной из древнейших докембрийских систем, с возрастом порядка 2,6 млрд. лет были найдены структуры, которые, как полагают, являются отпечатками простейших водорослей. На северном берегу Верхнего озера в кремнистых сланцах формации Ганфлинт (возраст примерно 1,9 млрд. лет) найдены хорошо сохранившиеся остатки микроорганизмов, идентифицированных как бактерии. Таким образом, представляется вполне вероятным, что жизнь началась около 3 млрд. лет назад, но развивалась сравнительно медленно до появления фотосинтезирующих зеленых бактерий

(по-видимому, 1,5—2 млрд. лет назад). В какой-то период времени количество кислорода в атмосфере достигло уровня достаточно высокого для дыхания (точка Пастера, равная приблизительно 1% современного количества кислорода в атмосфере), вследствие чего смогли появиться более сложные организмы (Metazoa). Это произошло, по-видимому, 1 млрд. лет назад. Отсутствие достоверных ископаемых остатков Metazoa в докембрийских отложениях может означать, что либо до этого времени в атмосфере не накопилось достаточно количества кислорода, необходимого для метаболизма (обмена веществ) Metazoa, либо появлению этих организмов должна была предшествовать цепь событий, которые не могли начаться без достаточного количества свободного кислорода.

В основном вещество биосферы представлено группой сложных органических соединений — спиртами, жирными кислотами, аминокислотами и пуринами, из которых образуются более сложные молекулы углеводов, белков, жиров и нуклеиновых кислот. Для жизни характерно одно общее свойство — присутствие белковых молекул. Синтез органических веществ происходит ступенчато и практически изотермически. Живое вещество можно подразделить на два крупных класса: растения («производители») и животные («потребители»). Поскольку животные полностью зависят в питании от растительного вещества, их следует считать организмами, паразитирующими на растениях. Поглощение углекислого газа хлорофиллом на свету имеет первостепенное значение для жизни на нашей планете. Этот процесс может быть описан следующей реакцией:



ΔG этой реакции 688 000 кал и ΔH 673 000 кал. Поскольку величина ΔG положительна, для того чтобы реакция протекала слева направо, необходимо поглощение энергии. Источником этой энергии является солнечная радиация. Лучистая энергия солнечного света переходит в химическую энергию органических соединений. Противоположным процессом является биологическое окисление (дыхание), а энергия, выделяющаяся в этом процессе, может быть превращена в тепло или в работу. Между фотосинтезом и дыханием, вероятно, существует полный баланс, но в целом за геологическую историю эффект фотосинтеза превысил эффект дыхания, а энергия, поглощенная в этом процессе, накопилась в углях и нефти.

МАССА БИОСФЕРЫ

Рассматривая биосферу как сумму всего живого вещества, мы можем попытаться подсчитать ее массу точно так же, как мы определяли массу других зон. Здесь, однако, мы сталкиваемся со многими трудностями, которых не было в других расчетах этого рода. Вещество биосферы неравномерно в противоположность, например, атмосфере. Биосфера находится в постоянном состоянии, изменения

и цикл его очень короток. Длительность жизни организма — минута в сравнении с геологическим временем. Период жизни различных организмов варьирует очень сильно: сравните, например, продолжительность жизни секвойи с жизнью Protozoa.

Несмотря на все трудности, для количественных исследований в биогеохимии необходимо привлечение данных об общем количестве вещества в биосфере. Борхерт (Borchert, 1951) оценил общее количество живущих организмов в $2,8 \cdot 10^{17}$ г. Важной характерной чертой биосферы является величина полной годовой продукции. Хатчинсон (Hutchinson, 1954) рассмотрел эту проблему и принял данные Рили как наиболее достоверные. Рили выразил свои результаты величиной полной годовой продукции органического углерода на квадратный километр для различных сред. Он получил цифру 160 т/км^2 в среднем для суши (леса, возделанные поля, степи, пустыни) и 340 т/км^2 для вод открытого океана. Общая годовая продукция органического углерода, определенная таким образом, составляет $20 \pm 5 \cdot 10^9 \text{ т}$ для суши и $126 \pm 82 \cdot 10^9 \text{ т}$ для океана, а в целом для земли $146 \pm 87 \cdot 10^9 \text{ т}$.

Сравнение этих цифр заставляет усомниться в правильности представления о суше, как об области преимущественного развития царства жизни. Океан в два раза более плодороден на каждый квадратный километр, чем суша, и большая площадь океанического бассейна еще более увеличивает количественную роль живого вещества гидросферы. По-видимому, жизнь на суше ограничена поверхностью земли, тогда как жизнь в океане распространяется на несколько километров в глубины. Тем не менее основная масса живого вещества в море концентрируется вблизи поверхности в зоне проникновения солнечной радиации.

Основную массу живого вещества в море составляют мельчайшие свободно плавающие организмы — фитопланктон и зоопланктон, населяющие все океаны от поверхности до глубин эффективного проникновения света (~ от 40 до 150 м). Малый размер этих организмов компенсируется громадным числом отдельных индивидуумов. В противоположность значительным колебаниям на суше для различных участков океана характерно сравнительное постоянство величины продуктивности. Большие участки суши, например аридные и полярные области, почти непродуктивны, в то время как в океане таких участков нет. Богатство жизни в полярных морях поражает при сравнении с сушей полярных областей, отличающихся практически стерильностью.

Масса биосферы ничтожна по сравнению с массой других геохимических зон. Согласно данным Сахамы и Ранкамы, относительный вес гидросферы, атмосферы и биосферы можно выразить следующими цифрами.

Гидросфера	69 100
Атмосфера	300
Биосфера	1

Несмотря на исчезающе малую величину массы биосферы, она является зоной высокой геохимической активности, поэтому геохимическое значение биосферы очень велико. Это лучше всего выявляется при анализе масштабов переноса вещества в пределах биосферы. Если масса биосферы была приблизительно постоянна в течение последних 500 млн. лет и если средняя длительность жизни живого организма составляла один год, то общее количество вещества, прошедшего через биосферу за это время, сравнимо с массой земли. Большинство организмов представляется нам неразличимыми частицами органического вещества, которые имеют определенный жизненный цикл, воспроизводят себе подобных, умирают. При этом общая их численность и характер деятельности остаются неизменными. Представление о такой картине, однако, ошибочно. В предыдущей главе мы отмечали, как много свободного кислорода атмосферы производится в результате химических процессов, происходящих в растениях. Индивидуальные организмы, поглощающие карбонат кальция, не изменяются при этом, однако за геологическое время они извлекли огромные количества кальция из разбавленного раствора морской воды и это привело к формированию большей части карбонатных пород. Еще более замечательным примером является накопление радиоляриями и диатомеями кремнезема, который они извлекают из морской воды, содержащей всего 0,02—4,0 г/т кремния. Миллионы квадратных километров океанического дна покрыты кремнистыми осадками, а кремнистые сланцы, образовавшиеся в результате отложения таких организмов в прошлом, весьма обычны в геологических разрезах. Органический углерод осадков извлекался из атмосферы, которая в течение геологического времени, вероятно, никогда не содержала более нескольких сотых процента двуокиси углерода. Кроме того, каждый организм имеет в своем составе еще и некоторое количество металлов. Таким образом, биосфера имеет определяющее значение в миграции и концентрации многих элементов.

СОСТАВ БИОСФЕРЫ

Оценка среднего состава биосферы еще более сложна, чем оценка ее массы, вследствие того, что состав живого вещества очень сильно колеблется, аналитические данные весьма скудны, а наши знания относительных количеств различных организмов в биосфере — немногим более, чем догадки. В большей или меньшей степени вода является основным компонентом всего органического вещества. Древесина содержит около 50% H_2O , позвоночные — около 66%, морские беспозвоночные могут содержать более 99%. Уэбб и Фирон (Webb, Fearon, 1937) привели общий состав биологического вещества. Таблица 43 заимствована из работы этих авторов с небольшими изменениями. Участие в метаболизме (обмене веществ) постоянно присутствующих элементов (invariable) довольно хорошо изучено. Их можно грубо подразделить на следующие группы: элементы, участвующие в энергообмене (C, O, H, N); макрокомпоненты питания

(P, Ca, Mg, K, S, Na, Cl; Na имеет существенное значение для животных, но не для растений) и микрокомпоненты питания (Fe, Cu, Mn; Zn — важен для животных и растений B, Mo и Si — только для растений, Co и Cl — только для животных). Из переменных элементов (variable) важная роль в метаболизме установлена лишь для немногих элементов (V, Br), для большинства же биологическая функция неизвестна. Многие рассеянные элементы независимо от того, важны они для метаболизма или нет, являются вредными при концентрациях выше некоторого, нередко очень низкого уровня. Было высказано предположение, что радиоактивные элементы влияют на процессы деления клеток, структуру генов.

Таблица 43

Распространенность элементов в организмах *

Постоянно встречающиеся			Переменные		
Первичные, 60—1 (вес. %)	Вторичные, 1—0,05 (вес. %)	Микрокомпоненты, <0,05 (вес. %)	Вторичные	Микрокомпоненты	Контаминанты
H	Na	B	Ti	Li	He
C	Mg	Fe	V	Be	Ar
N	S	Si	Br	Al	Se
O	Cl	Mn		Cr	Au
P	K	Cu		F	Hg
	Ca	J		Ni	Bi
		Co		Ge	Tl
		Mo		As	
		Zn		Rb	
				Sr	
				Ag	
				Cd	
				Sn	
				Cs	
				Ba	
				Pb	
				Ra	

* Webb and Fearon 1937, с добавлениями автора. Уэбб и Фирон отмечают, что для некоторых элементов число достоверно проанализированных организмов недостаточно для того, чтобы решить, к какой группе относится тот или иной элемент (постоянно или переменного встречающихся). Кроме того, количественная классификация, хотя и удобна, является в то же время иногда спорной.

Аналитически в организмах установлено более 60 элементов, но большинство из них являются микрокомпонентами. Однако многие опубликованные данные вызывают сомнение, поскольку из-за сложности удаления посторонних неорганических веществ с поверхности и из внутренних органов чрезвычайно трудно подготовить вещество организма к анализу. Очевидно также, что если бы аналитические методы были достаточно чувствительными, то в незагрязненном органическом веществе можно было обнаружить все элементы (при числе атомов элемента не менее нескольких тысяч).

Утверждение, что элемент «присутствует» в одном организме и «отсутствует» в другом, может придать преувеличенное значение относительно небольшим различиям в концентрациях, что в действительности может быть следствием проведения измерений на пределе чувствительности метода.

Таблица 44

**Относительные количества различных элементов
в изверженных породах и в организмах ***

Элемент	(1) Содержание в изверженных породах, %	(2) Содержание в современных растениях суши, %	Отношение (2) : (1)
Li	0,0065	0,00001	0,0015
Na	2,83	0,02	0,007
K	2,59	0,3	0,12
Rb	0,031	0,0002	0,0066
Mg	2,09	0,07	0,034
Ca	3,63	0,5	0,14
Sr	0,015	0,002	0,13
Ba	0,025	0,003	0,12
TR	0,0148	0,00004	0,0027
Al	8,13	0,002	0,00025
Ti	0,64	0,0002	0,00032
Si	27,72	0,15	0,0055
B	0,0003	0,005	1,7
P	0,08	0,07	0,88
S	0,052	0,05	0,96
V	0,015	0,00002	0,0013
Mo	0,0015	0,00005	0,033

* Hutchinson, 1943.

Биогеохимически важными мы называем элементы, принимающие непосредственное участие в жизненном цикле организма или постоянно находящиеся в нем в концентрациях, более высоких, чем в окружающей среде.

Если нанести данные о нахождении различных элементов на периодическую таблицу (рис. 45), делаются очевидными вполне определенные отношения. Все постоянно действующие элементы, кроме йода и молибдена, имеют низкий атомный номер и принадлежат к первым четырем горизонтальным рядам таблицы.

Элемент может играть важную роль в обмене веществ, если имеются условия для его вхождения в коллоидальные системы, из которых построены тела живых организмов. В организмах более вероятно нахождение широко распространенных элементов в сравнении с редкими, а также элементов, хорошо растворимых в водных системах по сравнению с труднорастворимыми. Хатчинсон (Hutchinson, 1943) показал, что большое значение для вхождения эле-

ментов в организмы имеет ионный потенциал. В табл. 44 приведены его сравнительные данные по содержанию некоторых элементов в изверженных породах и в растительном веществе. Из этой таблицы

[illegible]

Постоянно встречающиеся { Первичные (1-60%) =
Вторичные (0,05-1%) = Переменные { Вторичные =
Микрокомпоненты (<0,05%) - Микрокомпоненты -

Рис. 45. Таблица химических элементов, классифицированных в соответствии с их содержанием в организмах (Webb и Fearon, 1937) с добавлением некоторых более новых данных. Группа переменных элементов выделена курсивом

видно, что элементы близкой распространенности находятся в растениях в резко различных концентрациях. Если отношение между содержанием элемента в растениях и его средним содержанием

в породах нанести на диаграмму ионных потенциалов Гольдшмидта (рис. 46), то хорошо заметна корреляция между ними. Элементы с низкими ионными потенциалами, образующие легко растворимые катионы, и элементы с высокими ионными потенциалами, образующие растворимые анионы, легко ассимилируются растениями. Элементы с промежуточными величинами, образующие нерастворимые продукты гидролиза, оказываются недоступными для растений и обычно не принимают участия в метаболизме. Поскольку растения являются пищей травоядных животных, а в конечном счете

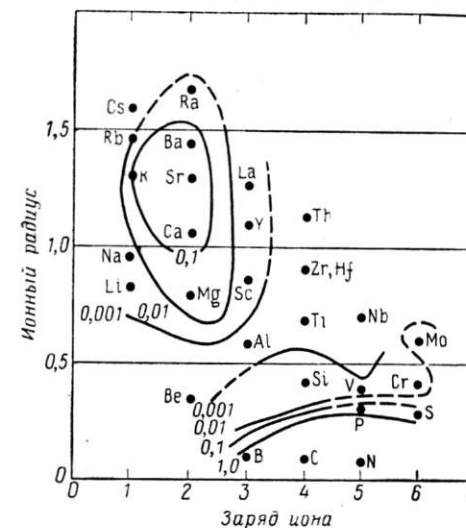


Рис. 46. Связь отношений концентрации элементов в растениях суши и в земной коре от их ионных потенциалов (Hutchinson, 1943, 337)

Таблица 45

Элементарный состав (в вес. %) различных организмов

Calanus finmarchicus *		Alfalfa (lucerne) **		Человек ***	
O	79,9 $n \cdot 10^0$	O	77,90 $n \cdot 10^0$	O	62,81 $n \cdot 10^0$
H	10,21	C	11,34	C	19,37
C	6,10	H	8,72	H	9,31
N	1,52	N	8,25	N	5,14
Cl	1,05			Ca	1,38
Na	5,4 $n \cdot 10^{-1}$	P	7,06 $n \cdot 10^{-1}$	S	6,4 $n \cdot 10^{-1}$
K	2,9	Ca	5,80	P	6,3
S	1,4	K	1,70	Na	2,6
P	1,3	S	1,037	K	2,2
				C	1,8
Ca	4 $n \cdot 10^{-2}$	Mg	8,2 $n \cdot 10^{-2}$	Mg	4 $n \cdot 10^{-2}$
Mg	3	Cl	7,0		
Fe	7 $n \cdot 10^{-3}$	Si	9,3 $n \cdot 10^{-3}$	Fe	5 $n \cdot 10^{-3}$
Si	7	Al	2,5	Si	4
B	1,5	Fe	2,7	Zn	2,5
Br	9 $n \cdot 10^{-4}$	B	7,0 $n \cdot 10^{-4}$	Rb ****	9 $n \cdot 10^{-4}$
J	2	Rb	4,6	Cu	4
Cu	6	Mn	3,6	Sr	4
		Zn	3,5	Br	2
		Cu	2,5	Sn	2
		F	1,5	Mn	1
		Mo *****	1	J	1
V	4 $n \cdot 10^{-5}$	Ti	9 $n \cdot 10^{-5}$	Al	5 $n \cdot 10^{-5}$
Mo	2,4	Ni	5	Pb	5
Ti	2	Br	5	Ba	3
		Ti	4,6	Mo ****	2
		V	1,6	B	2
Co	6 $n \cdot 10^{-6}$	J	2,5 $n \cdot 10^{-6}$	As	5 $n \cdot 10^{-6}$
		Co	2	Co	4
				Li ****	3
				V ****	2,6
				Ni	2,5
		As, Sn, Pb, Sr, Ba	$n \cdot 10^{-n}$		

компонентом организмов является вода. В результате жизнедеятельности животных и растений также накапливаются углерод, азот, фосфор и сера. Если же рассматривать не живое вещество в целом, а золу, то обнаруживается, что обогащение характерно для большого числа элементов: Na, K, Br, J — в морских беспозвоночных, таких как *Calanus finmarchicus*; Ca, K, Cl, Mg и B — в люцерне; P, Na, K, Cl, Br, J — в человеке. В среднем, однако, растения и животные концентрируют сравнительно небольшое число элементов. Известны и исключения, особенно среди растений, которые нередко способны извлекать значительные количества элементов из обогащенных почв. Классическим примером могут служить некоторые растения, произрастающие на обогащенных селеном почвах в западной части Великих Равнин США. В некоторых образцах *Astragalus racemosus* концентрация селена достигает 1,5%. Способность некоторых растений отражать накопление необычно высоких концентраций определенного элемента в почве и подпочве была использована для поисков скрытых рудных тел (один из методов геохимических поисков; см., например, Cannon, 1960).

Однако наиболее яркие примеры концентрирования элементов в биологических процессах можно найти среди морских организмов.

Выше уже упоминалось о способности морских организмов извлекать карбонат кальция из морской воды, а диатомей и радиолярий — кремнезем. В некоторых видах *Murex* концентрируется бром в виде соединения диброминдиг (классическая синяя краска). Ванадий концентрируется асцидиями и некоторыми другими организмами. Некоторые губки и кораллы обогащены йодом. Морские же растения концентрируют этот элемент настолько сильно, что некоторые их виды добывают. Концентрация меди в устрицах обычно в 200 раз превышает ее концентрацию в морской воде. В устрицах, как и во многих других морских животных, переносчиком кислорода, захватываемого при дыхании, служит гемоцианин — соединение, близкое к гемоглобину, но с медью вместо железа.

БИОГЕННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Используя сведения о составе живых организмов, рассмотрим геологические образования, являющиеся результатом биологической деятельности. Такие отложения могут быть названы биолитами. Они подразделены Грабау на две группы: некаустобиолиты (или не-сжигаемые) и каустобиолиты (сжигаемые). Наиболее важным членом первой группы являются известняки, которые уже рассматривались в главе шестой. Кремнистые отложения органического происхождения значительно более редки. Биологическое происхождение не-обломочных кремнистых пород трудно доказать, так как кремнезем в организмах (диатомеях, радиоляриях и губках) находится в форме опала, который легко раскристаллизовывается при диагенезе, что и приводит к уничтожению органических структур. Однако морская вода не насыщена SiO_2 и потому выделение ее из раствора морской

* В. И. Вернадский. Z. Krist. Mineral. Petrog. Abt. B., Mineral Petrog. Mitt. 44, 191, 1933.

** Воды 75,1%, органического вещества 22,45%, золы 2,45%. Bertrand, 1950, стр. 442.

*** Воды 60%, органического вещества 35,7%, золы 4,3% Bertrand, 1950, стр. 442.

**** Средняя величина для млекопитающих.

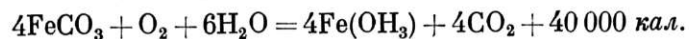
***** Обычное значение для растений ($3 \cdot 10^{-5}$).

и плотоядных животных, для них должны быть характерны те же самые особенности.

Некоторые данные о химическом составе отдельных организмов приведены в табл. 45. Если мы сравним эти цифры со средней распространенностью элементов в земной коре, то обнаружим, что лишь немногие элементы концентрируются в организмах. Во главе этого списка, конечно, стоят кислород и водород, поскольку основным

воды должно быть биогенным. Кремнистый сланец — это общее название для осадочных некластических кремнистых отложений. Кремнистые образования могут встречаться и в рассеянном состоянии (в виде стяжений, обычно в известняках), и как основной составляющий компонент целых геологических формаций, достигающих мощности сотен и тысяч футов. Брамлет (Bramlette, 1946) подробно исследовал одну из таких крупных кремнистых формаций — формацию Монтерей в Калифорнии и сравнил полученные данные с результатами предыдущих исследователей этих и других подобных отложений. Кремнистые отложения формации Монтерей явились удачным объектом для выяснения условий образования таких пород, так как они имеют молодой геологический возраст (миоцен) и слабо изменены. Поэтому можно более определенно судить об их первичной природе, что значительно труднее сделать для древних формаций, в которых диагенез и слабый метаморфизм вызвали растворение и переотложение кремнезема с уничтожением первичных структур. Брамлет пришел к выводу, что кремнезем отлагался первоначально в виде органических остатков, главным образом диатомей. Таким образом, кремнистые отложения Монтерей и, возможно, многие другие подобные отложения имеют первичное органическое происхождение.

В образовании многих биогенных отложений, вероятно, значительную роль играют микроорганизмы. Довольно полный обзор этих данных был составлен Беерштегером (Beerstecher, 1950). Бактерии и водоросли способны проявлять большую химическую активность. Некоторые виды бактерий и водорослей осаждают гидроксид железа, используя энергию реакций следующего типа:



Некоторые геологи полагают, что колоссальные по запасам месторождения железных руд обязаны своим происхождением деятельности этих организмов. Грюнер привел фотографии структур, которые, по его мнению, являются остатками бактерий и водорослей в железистых кварцитах докембрийской железистой формации хребта Мезаби. Однако эта интерпретация подверглась критике. Обычно же такие структуры связывают с неорганическими процессами.

Успешная идентификация ископаемых остатков бактерий крайне затруднена из-за отсутствия прочных скелетов. Тем не менее бактериальное происхождение ряда отложений можно доказать косвенно. Эти вопросы были рассмотрены Фили и Калпом (Feely a. Kulp, 1957). Анаэробные бактерии могут восстанавливать сульфаты до сероводорода, вследствие чего формирование месторождений серы приписывалось их деятельности. Эта гипотеза получила подтверждение в работах по изотопам серы. Бактериальное восстановление сульфата до сульфида приводит к повышению отношения $\text{S}^{32} : \text{S}^{34}$ для сульфидной серы по сравнению с сульфатной. Сульфидная и самородная сера соляных куполов Луизианы и Техаса имеет более высокие отношения $\text{S}^{32} : \text{S}^{34}$ по сравнению с сульфатной, что указывает

на обогащение изотопом S^{32} в процессе формирования. Полагают, что бактериальное восстановление сульфата кальция может привести к образованию сероводорода, который в свою очередь может реагировать с сульфатом кальция с образованием самородной серы этих отложений.

В этой главе мы рассматриваем преимущественно каустобиолиты, которые делятся на две главные группы: уголь и нефть. Геохимически они представляют собой скопления соединений углерода, образовавшиеся вследствие биологической деятельности. Проблема происхождения угля и нефти включает следующие вопросы: природа и состав первичных организмов; способ аккумуляции органического вещества и реакции, которые привели к образованию конечных продуктов.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ УГЛЯ

Геологические данные свидетельствуют о том, что каменный уголь образовался из остатков наземных растений. Главными компонентами вещества растений является целлюлоза и лигнин. В состав растительного вещества входит также большое число второстепенных компонентов: белков, эфирных масел, органических кислот и их солей, танинов и пр. Эмпирическая формула целлюлозы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, а формула лигнина приблизительно $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, поэтому они не очень сильно отличаются по относительному содержанию углерода, водорода и кислорода. Лигнин относится к ароматическим соединениям, его молекулы содержат циклические группы из атомов углерода (подобных бензольным кольцам) в отличие от целлюлозы, являющейся алифатическим соединением. На этом основании многие ученые полагают, что именно лигнин является главным материнским веществом каменных углей, поскольку продукты разложения углей состоят в основном из ароматических соединений. Кроме того, лигнин устойчив к действию микроорганизмов, тогда как целлюлоза легко разлагается и превращается в двуокись углерода, метан, алифатические кислоты. Однако было показано, что целлюлоза может переходить в ароматические соединения в условиях, близких к тем, при которых предполагается образование угля.

Конечно, процесс образования угля заключается не только в переходе лигнина или целлюлозы в вещество угля. Ни целлюлоза, ни лигнин не содержат азота, в то время как соединения азота являются важными компонентами угля. Некоторые составляющие угля могут быть получены из второстепенных компонентов, таких как растительные белки, но содержание азота в углях относительно велико по сравнению с его содержанием в большинстве растений. Поэтому было высказано предположение, что бактерии играют главную роль на первых стадиях образования угля, поскольку содержание азота в бактериях достигает 13%.

Превращение растительного материала в уголь осуществляется в две стадии, одна из которых в основном биохимическая, а вторая метаморфическая. На биохимической стадии происходит образование

Средний состав горючих материалов *

Горючие материалы	C	H	N	O
Древесина	49,65	6,23	0,92	43,20
Торф	55,44	6,28	1,72	36,56
Лигнит	72,95	9,24	1,31	20,50
Битуминозный уголь	84,24	5,55	1,52	8,69
Антрацит	93,50	2,81	0,97	2,72

* По Кларку (Data of Geochemistry, p. 773).

С химической точки зрения переход от древесины к антрациту состоит в увеличении содержания углерода, сопровождающемся уменьшением содержания кислорода. Содержание водорода также уменьшается, но не так быстро. Образование угля является сугубо восстановительным процессом. Отношение $H : O$ (в весовых процентах), составляющее 1 : 8 для целлюлозы и 1 : 7 для древесины, для антрацита 1 : 1. Изменение содержания углерода и водорода в ряду торф — антрацит графически показано на рис. 48.

Выше было приведено эмпирическое описание процессов превращения растительных материалов в каменный уголь. О происходящих при этом химических реакциях известно очень мало. Ван Кревелен (Van Krevelen, 1961) приводит полезную сводку современного состояния знаний по этому важному вопросу. Изучение химического состава углей показало, что углистое вещество состоит в основном из сложных органических соединений с высоким молекулярным весом. Изучение продуктов перегонки каменного угля показывает, что среди этих соединений часто встречаются ароматические, степень ароматизации увеличивается с возрастанием класса угля и полная ароматизация достигается в графите. Кислород, по-видимому, присутствует в виде OH - и $COOH$ -групп и удаляется при метаморфизме в виде воды и углекислого газа. Быстрое падение содержания водорода при переходе от битуминозных углей к антрациту связано с удалением метана на этой стадии метаморфизма. Азот в каменном угле

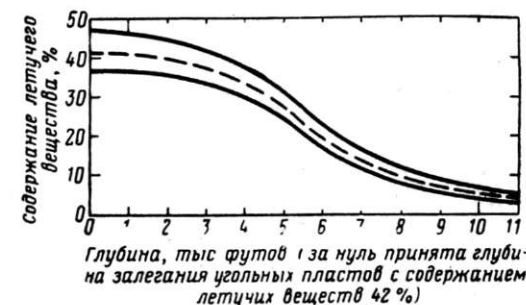


Рис. 47. Зависимость содержания летучих составляющих британских битуминозных углей и антрацитов от глубины. Содержание летучих рассчитано в процентах от сухого обеззоленного угля (Suggate, Geol. Mag., 93, 212, 1956)

торфа из растительного вещества, сопровождающееся разложением органических веществ под действием микроорганизмов. При образовании торфа происходят следующие процессы: а) быстрое разложение водорастворимых веществ; б) медленное разложение целлюлозы (полнота разложения этого соединения определяет свойства торфа); в) постепенное накопление оставшихся компонентов — лигнина, смол и восков; д) накопление веществ, входящих в состав клеток микроорганизмов, сопровождающееся увеличением содержания азота. Биохимическая стадия оканчивается, когда условия для жизнедеятельности бактерий становятся неблагоприятными вследствие погребения под неорганическими осадками или накопления токсических веществ в органическом материале. Дальнейшая углефикация происходит при действии температуры и давления во время метаморфической стадии.

Последовательное превращение древесины в торф и каменный уголь можно легко проследить по данным химических анализов. В табл. 46 приведены средние составы древесины, торфа и каменного угля трех последовательных классов каменного угля — лигнита, битуминозного угля и антрацита. Класс является мерой степени метаморфизма угля. Были высказаны различные предположения относительно того, какие геологические факторы определяют класс угля. Приведем некоторые из них: а) время, истекшее с момента погребения (палеозойские угли обычно высокого класса, третичные — низкого), но известно много исключений, поэтому сейчас установлено, что длительность процесса не оказывает прямого влияния на класс угля; б) действие тепла, выделяющегося при тектонических движениях и интрузивной деятельности; в) давление, развивающееся при складкообразовании, и г) возрастание температуры и давления в результате погружения на большие глубины. Действие последнего фактора оценить проще всего и его можно выразить в виде следующего правила (правила Хилта): в каменном угле содержание углерода возрастает, а летучих веществ уменьшается с глубиной. Применимость правила Хилта исследовалась на многих угольных бассейнах: уменьшение содержания летучих веществ обычно составляет 0,2—0,8% на каждые 100 футов глубины. Саггейт изучал зависимость содержания летучих от глубины в некоторых каменноугольных районах и выяснил общую картину распределения летучих веществ на разных глубинах британских каменных углей — от битуминозных (42% летучих) до антрацитов (5% летучих веществ). Он собрал убедительные доказательства, что глубина захоронения является причиной возрастания класса каменных углей за исключением районов развития контактового метаморфизма (рис. 47). По оценке Саггейта, для превращения торфа в битуминозный уголь необходима глубина 7500 футов (2,5 км), а для превращения в антрацит, содержащий 5% летучих, — 19 000 футов (~6 км). Эти данные могут быть использованы для определения глубины захоронения угольных пластов, современное положение которых зависит от тектонических движений и эрозии.

присутствует в виде аминогрупп или замещает углерод в циклических структурах. Химические свойства угля свидетельствуют о том, что в нем содержатся насыщенные циклические соединения, т. е. соединения нафенового ряда, среди которых преобладают вещества, содержащие шестичленные циклы.

Максимальное изменение углистого вещества приводит к образованию графита. Это изменение подобно метаморфизму горных пород, но температура и давление влияют на органические соединения углей сильнее, чем на минералы. Действительно, состав угля является очень чувствительным индикатором степени изменения не только собственного материала, но и вмещающих пород. Однако даже на стадии

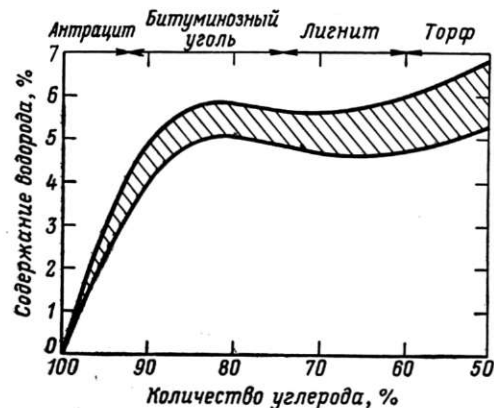


Рис. 48. Изменение химического состава в ряду торф — антрацит. Содержание углерода и водорода дано в процентах к сухому весу органического вещества.

характерные для аморфных веществ, а вмещающие породы перекристаллизованы лишь в незначительной степени. По мере метаморфизации породы превращаются последовательно в хлоритовые сланцы, а затем в биотитовые. Метаантрацит в хлоритовых сланцах дает рентгенограммы с четкими графитовыми рефлексами, а в биотитовых сланцах — является хорошо раскристаллизованным графитом.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Согласно наиболее распространенной точке зрения источником образования нефти было вещество биологического происхождения, отложившееся в условиях осадконакопления, но теория неорганического происхождения нефти очень популярна. В книге, опубликованной в 1950 г., нефти приписывается космическое происхождение. В настоящее время еще нельзя с полной определенностью исключить неморские отложения из числа нефтепроизводящих пород, но среди нефтеносных формаций преобладают морские отложения, что можно

рассматривать как доказательство того, что исходный материал большинства нефтей отлагался в морских условиях.

Изучение состава нефти может явиться важным ключом для понимания ее происхождения. Элементарный состав сырой нефти отличается исключительным постоянством. Обычно нефть содержит углерод 83—87%, водород 11—14%, а другие элементы, в основном азот, кислород и серу — не более 5%. Обычно нефть более чем на 99% состоит из углерода и водорода; содержание золы невысокое — от 0,001 до 0,05%.

Если элементарный состав нефти однообразен и прост, то химические соединения крайне разнообразны и многочисленны. Нефти представляют собой различные смеси большого числа разнообразных углеводородов, принадлежащих к трем гомологическим рядам: а) парафины с общей формулой C_nH_{2n+2} , б) циклопарафины, или нафены — циклические углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} ; в) ароматические углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-6} . Относительное содержание этих трех групп углеводородов различно для разных нефтей. Различаются парафиновые, нафеновые и ароматические разновидности сырой нефти в зависимости от преобладающего в них типа углеводорода.

Если сырую нефть рассматривать как смесь, находящуюся в термодинамическом равновесии, можно было бы рассчитать ее состав, если бы были известны термодинамические характеристики различных углеводородов. Большая работа по определению свободных энергий углеводородов была проделана в последние годы в Бюро Стандартов США и в других местах. Приведем некоторые выводы из этих исследований.

1. Парафины — наиболее устойчивые углеводороды при низких температурах.

2. В гомологическом ряду устойчивость возрастает по мере уменьшения числа атомов углерода; метан — самый устойчивый среди углеводородов.

3. Устойчивость нафенов мало отличается от устойчивости парафинов.

4. В температурном интервале, в котором, вероятно, происходило образование нефти, ароматические углеводороды менее устойчивы, чем соответствующие насыщенные.

Поскольку при одинаковом элементарном составе содержание разных углеводородов в нефтях сильно колеблется, сырая нефть не является термодинамически равновесной смесью. Состав нефти в основном зависит от относительных скоростей, одновременно происходящих при ее образовании реакций. Однако нефть из древних отложений, как правило, содержит больше парафинов и больше летучих углеводородов (т. е. с низким молекулярным весом) по сравнению с нефтью из молодых формаций. Это позволяет предположить, что нефти более древних отложений находятся ближе к термодинамическому равновесию, чем более молодые.

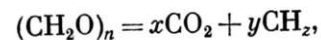
Другим ключом к выяснению происхождения нефти является присутствие соединений, разлагающихся при высоких температурах, например порфиринов и азотзамещенных углеводородов. Такие соединения разрушаются приблизительно при 200°, поэтому при образовании нефти температура, по-видимому, не превышала этот верхний предел, а скорее всего была значительно ниже, что подтверждается наличием общей закономерности между классом угля и вероятностью нахождения нефти в одном районе. Нефть не встречается там, где распространены угли выше определенного класса (класс угля проще всего выражать через содержание углерода; если углерода больше 70%, нефть отсутствует). Однако нефть более чувствительна к метаморфизму или легко разрушается в условиях, способствующих повышению класса угля.

Существуют самые различные мнения о природе органического вещества, из которого образовалась сырая нефть. Практически любой растительный и животный организм может играть определенную роль в образовании нефти, но поскольку наиболее обильным органическим материалом моря является планктон, который к тому же служит пищей для высоко организованных организмов, разумно рассматривать состав планктона как образец состава сырья нефти. Данные по химическому составу планктона обобщены А. П. Виноградовым (1953). Планктон, как и высшие организмы, содержит углеводы, белки и жиры, а в диатомовых водорослях найдено небольшое количество углеводородов. После смерти планктонные организмы или поедаются, или оседают на дно и становятся частью морских осадков. Океанографические исследования выявили условия осадкообразования, при которых органическое вещество может сохраняться, чтобы последующее превращение его в нефть стало возможным.

Совершенно необходимыми являются восстановительные условия, поскольку при окислении органическое вещество превращается в углекислый газ и воду. В связи с этим важно, чтобы среда не была благоприятной для развития животных, питающихся падалью. Эти условия характерны для тех участков морского дна, где придонные воды стоячи, особенно в замкнутых бассейнах и лагунах. В таких местах органическое вещество, осаждающееся на дно, не разрушается обычным способом, а подвергается действию анаэробных бактерий. Происходит гниение и образуется черный ил, называемый сапропелем. В настоящее время такие процессы происходят, например, в Черном море, где циркуляция воды ограничена и донные отложения содержат до 35% органических веществ (среднее содержание органических веществ в обычных морских осадках около 2,5%).

Обычно считается, что сапропель является материнским веществом нефти, так же как торф — материнское вещество каменного угля. Превращение сапропеля в нефть, по-видимому, сопровождается как биохимическими, так и неорганическими процессами, хотя об относительной роли каждого из них высказываются различные мнения. Существуют убедительные доказательства того, что необходима деятельность бактерий для превращения углеводов и белков в соеди-

нения, переходящие в углеводороды. Превращение органического вещества в углеводороды можно схематически представить в виде следующего уравнения:



т. е. происходит одновременное окисление и восстановление органического вещества, когда часть органического материала полностью окисляется до CO_2 , а часть полностью восстанавливается до углеводородов. Ясно, что такая схема является очень упрощенной. По-видимому, биохимические процессы сначала приводят к образованию жирных кислот, которые затем превращаются в углеводороды в результате серии реакций, в том числе расщепления, конденсации, циклизации и дегидратации. Эти реакции могут ускоряться катализаторами, в связи с чем следует особо подчеркнуть роль глин. Частицы глин являются сильными адсорбентами и поэтому способствуют сближению реагирующих молекул. Кроме того, адсорбированные молекулы располагаются на поверхности глины не беспорядочно, а вполне определенным образом по отношению не только к глине, но и друг к другу, что способствует их взаимодействию с образованием новых соединений.

Не существует единого мнения о роли такого очень важного фактора в процессе образования нефти, как фактор времени. Поскольку нефть очень редко обнаруживается в породах моложе плиоценовых (куда она может мигрировать из более древних пород), широко распространено мнение, что образование нефти является очень медленным процессом. Эта точка зрения казалось бы подтверждается неудачными попытками исследователей прошлых лет обнаружить жидкие углеводороды в современных осадках. Однако работы Смита (Smith, 1954) и других исследователей, которым удалось извлечь парафиновые, нафтенные и ароматические углеводороды из современных морских осадков, коренным образом изменили наши представления. Количество свободных углеводородов может достигать 11 700 частей на миллион в расчете на сухой остаток. То что эти углеводороды образовались на месте, а не мигрировали из более древних нефтеносных пластов, доказывают результаты радиоуглеродного анализа — радиоуглеродный возраст углеводородов около 10 000 лет. Экстраполяция данных, полученных для Мексиканского залива Луизианы и Санта-Крус в Калифорнии, дает величины от 4 500 000 до 10 400 000 баррелей на кубическую милю осадков в этих районах (соответственно от $2,5 \cdot 10^5$ до $3,4 \cdot 10^5$ т на 1 км^3). Таким образом, проблема источника нефти, по-видимому, решена. Тем не менее углеводороды в современных отложениях значительно отличаются от углеводородов сырой нефти. Например, среди углеводородов *n*-парафинового ряда преобладают молекулы с четным числом атомов углерода, в то время как для нефти такой закономерности не обнаружено. В современных отложениях отсутствуют углеводороды с низким молекулярным весом, обычно содержащиеся в нефтях в больших

количествах. Очевидно, что органическое вещество после захоронения в осадках претерпевает дальнейшее изменение в процессе образования и накопления нефти.

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

По сравнению с составом коры уголь и нефть сильно обогащены водородом и углеродом, а иногда также азотом и серой. Кроме того, биогенные отложения часто характеризуются повышенными содержаниями редких элементов. В качестве классического примера можно привести открытие Гольдшмидтом 1,6% GeO_2 в золе угля из Ньюкасла в Англии. Кроме того, было обнаружено 7,5% германия в золе лигнита (Колумбия, США). Гольдшмидт провел систематическое геохимическое исследование золы каменных углей. Некоторые его результаты приведены в табл. 47, где цифры соответствуют среднему содержанию элемента в «богатых» золах. Для отдельных образцов, таких, как, например, зола углей Ньюкасла, содержащих до 1,6% GeO_2 , степень обогащения редкими элементами очень высока. Дополнительные данные приводятся в работе Суэйна, в которой сравнивается содержание редких элементов в золе углей из Нового Южного Уэльса с литературными данными (рис. 49). Интересной особенностью геохимии угля является разнородность накапливающихся в нем элементов. Эти элементы сильно различаются по своему геохимическому поведению. В угле накапливаются как литофильные, так и халькофильные элементы, хотя халькофильные преобладают. Ионные и атомные радиусы, по-видимому, не имеют значения, так как в ассоциацию элементов, характерных для угольной золы, входят элементы с малыми, большими и средними радиусами.

Таблица 47

Содержание редких элементов в золе углей и земной коре

Элемент	Среднее содержание в золе углей, г/т	Среднее содержание в земной коре, г/т	Фактор обогащения
B	600	10	60
Ge	500	1,5	330
As	500	2	250
Bi	20	0,2	100
Be	45	2,8	16
Co	300	25	12
Ni	700	75	9
Cd	5	0,2	25
Pb	100	13	8
Ag	2	0,1	20
Sc	60	22	3
Ga	100	15	37
Mo	50	1,5	30
U	400	2,7	150

Можно предложить несколько объяснений обогащения угольного пепла редкими элементами.

1. Элемент накапливается в растениях, из которых образовался уголь во время их жизнедеятельности (возможно, затем происходило избирательное разложение, способствовавшее дальнейшему накоплению редкого элемента).

2. Элемент захватывался из грунтовых вод путем адсорбции или в результате химических реакций, сопровождающих углефикацию.

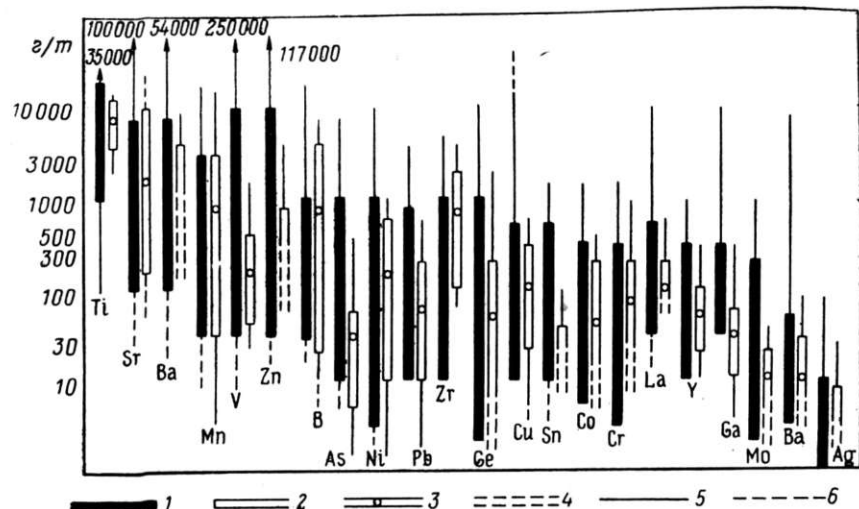


Рис. 49. Колебания содержаний рассеянных элементов в угольной золе. Swaine, Technical Communication 45, Division of Coal Research, C. S. I. R. O Australia, 1962)

1 — область обычно обнаруживаемых значений (литературные данные); 2 — то же (90% данных по Новому Южному Уэльсу); 3 — средние содержания; 4 — значения ниже предела чувствительности (однако имеющие вполне определенную величину); 5 — значения, редко устанавливаемые; 6 — величины, количественное значение которых неизвестно

3. Элемент входит в состав минерального вещества, отложившегося одновременно с органическим материалом.

Третья возможность может быть исключена, так как нет оснований предполагать, что минеральное вещество, отлагающееся одновременно с органическим, должно быть особо обогащено редкими элементами. Кроме того, анализы Гольдшмидта ясно показывают, что редкие элементы присутствуют не в минеральном веществе, поскольку концентрация этих элементов максимальна в углях низкой зольности и мала в каменных углях высокой зольности.

Первый возможный путь может приводить к некоторому обогащению редкими элементами, хотя обычно способность растений накапливать редкие элементы из почвы невелика. Гольдшмидт считал, что основные процессы накопления элементов происходят во время разложения растительных остатков, когда более растворимые элементы

выщелачиваются, а остальные остаются в виде нерастворимых соединений или металлоорганических комплексов.

Особенно благоприятные условия для накопления редких элементов создаются при втором механизме. Низкое значение окислительного потенциала среды приводит к образованию сероводорода из соединений серы и, следовательно, к осаждению халькофильных элементов, многие из которых накапливаются в золе углей. Также большое значение может иметь связывание ионов металлов в комплексы с органическими молекулами. Специальные исследования показали, что гумус хорошо адсорбирует различные катионы из раствора и удерживает их в определенных соотношениях. Считают, что этот процесс объясняет накопление урана в верхних горизонтах в некоторых лигнитах, где уран накопился в результате выщелачивания из вышележащих толщ.

По сравнению с каменным углем нефть (включая асфальты и битумы) концентрирует редкие элементы более избирательно. Особенно ярко тенденция к накоплению в нефти проявлена у ванадия — в золе некоторых нефтей отмечено до 70% V_2O_5 . Некоторые пароходные компании нашли выгодным покупать нефть для топлива из определенных месторождений, так как в этом случае золу можно продавать в качестве ванадиевой руды. В знаменитом месторождении Минсарагра (Перу) ванадий содержится в асфальтитах. Согласно Гольдшмиду типичными элементами, накапливающимися в нефтях и битумах, являются ванадий, молибден и никель. Гольдшмидт считал, что эти элементы присутствуют в виде металлоорганических соединений, способных мигрировать вместе с углеводородами. Он особо подчеркивал, что эти элементы являются эффективными катализаторами синтеза углеводородов. Следовательно, они могут играть активную роль в процессах преобразования органических остатков в нефти. Эти элементы могут извлекаться из морской воды организмами и входить в их состав в виде металлоорганических порфириновых комплексов. Последние очень устойчивы и обнаружены в сланцах, асфальтах и нефти палеозойского возраста. Совершенно очевидно, что они устойчивы в условиях, обычных для процессов диагенеза.

Как отмечалось в главе по седиментации, черные битумные сланцы также характеризуются необычным содержанием редких элементов. В качестве примера приведем медистые сланцы Мансфельда («Kupferschiefer»), имеющие промышленное значение. Они добываются в качестве медной руды и заметно обогащены As, Ag, Zn, Cd, Pb, V, Mo, Sb, Bi, Au и платиноидами. Вследствие повышения интереса к урану в последнее время было выявлено, что черные битуминозные сланцы обогащены и этим элементом, причем содержания 400 г/т не столь необычны.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА

Углерод хотя и не является одним из наиболее распространенных элементов на Земле, однако играет важную роль, возможно, даже важнейшую в геохимии, поскольку соединения углерода являются

основой всех известных форм жизни. Геохимия углерода тесно связана с геохимией других необходимых для организмов элементов, особенно водорода, кислорода, азота и серы. Различные аспекты цикла углерода в природе исследовались главным образом в течение последних ста лет. В 1933 г. Гольдшмидт разработал представления о цикле углерода и в биологическом, и в геохимическом аспектах и попытался количественно оценить массу углерода в различных

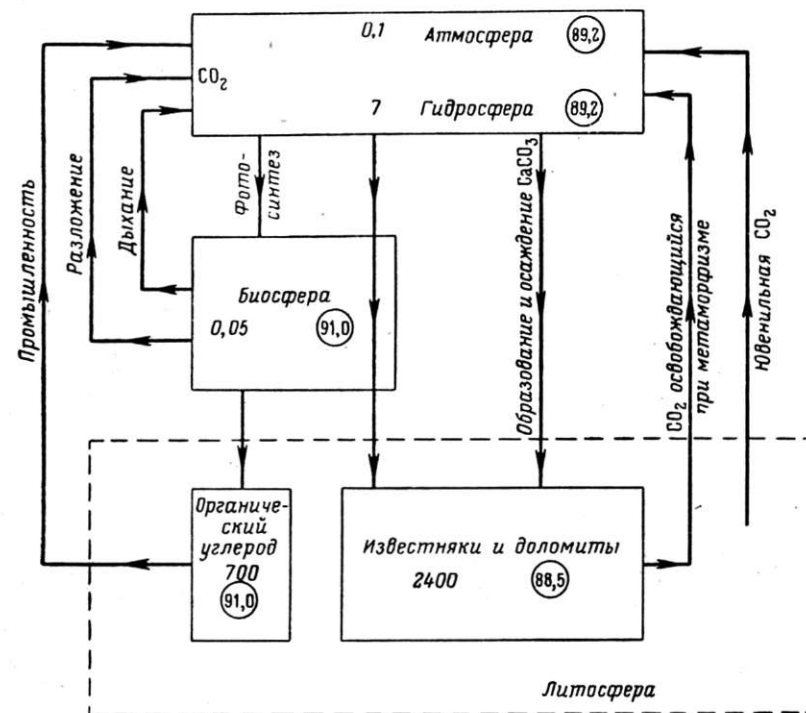


Рис. 50. Круговорот углерода в природе. Содержание углерода дано в граммах на квадратный сантиметр поверхности земли, в кружках показаны средние величины отношения $C^{12} : C^{13}$

объектах, участвующих в цикле. Некоторые из этих оценок были пересмотрены впоследствии рядом исследователей, из которых в первую очередь следует назвать Борхерта (Borchert, 1951) и Викмана (Wickman, 1956). Все имеющиеся в настоящее время данные сведены на рис. 50. Общее количество углерода в земной коре (средней мощности 16 км) Борхерт оценивает в 5500 г/см²; разница между этой величиной общего количества углерода и его массой в карбонатных породах и массой, находящейся в форме органического углерода, приходится на углерод изверженных и метаморфических пород. Из 700 г органического углерода, по оценкам Борхерта, 1 г составляет

углерод, находящийся в форме угля и нефти, а остальное количество в углистых и битуминозных осадочных породах.

В последние годы были проведены обширные исследования вариаций относительной распространенности двух стабильных изотопов углерода. Крэйг (Craig, 1953) и Викман (Wickman, 1956) выполнили много измерений отношения $C^{12} : C^{13}$ в образцах, характеризующих различные геохимические условия, и нашли небольшие, но систематические вариации (рис. 51). Это отношение изменяется приблизительно от 88,3 до 91,4, но отдельные группы природных образований имеют вполне определенные значения этого отношения. Карбонатные породы наиболее обогащены C^{13} ; среднее отношение для них равно 88,55. Ископаемый органический углерод (из углей, битуминозных сланцев и нефтей) характеризуется самой высокой концентрацией C^{12} ; среднее отношение составляет 91,00. В 1941 г. Викман в одной из первых работ, посвященных использованию в геологии изотопных отношений, опираясь на доступные тогда данные по отношению $C^{12} : C^{13}$, при помощи простых расчетов определил массу органического углерода в осадочных породах. Основой расчетов явилось различие отношений $C^{12} : C^{13}$ между углеродом карбонатов и органическим углеродом, отражающее фракционирование этих двух изотопов первоначально гомогенного углерода земной коры. Если общее количество углерода карбонатов обозначить A , органического углерода — B , их изотопные отношения — x и y и изотопное отношение первичного углерода коры z , то:

$$A : B = (y - z) : (z - x).$$

Викман (Wickman, 1956) довольно подробно обсудил представления о «коровом углероде» и показал, что отношения $C^{12} : C^{13}$ для алмазов и карбонатов предположительно соответствуют магматическому их происхождению. Данные для разнообразных графитов, в общем, достаточно хорошо согласуются между собой и в среднем составляют 89,11, что и было принято для величины z . Тогда, используя приведенные выше цифры для отношения $C^{12} : C^{13}$ в карбонатных породах и для ископаемого органического углерода, а также полученную величину A , равную 2420 ± 560 г на 1 см^2 для земной поверхности,

Викман рассчитал, что B составляет $700 \pm 200 \text{ г/см}^2$. Это соответствует содержанию $0,41 \pm 0,13\%$ C для усредненного сланца, что хорошо согласуется с аналитическими данными.

ЛИТЕРАТУРА

- Beerstecher E. (1954). Petroleum microbiology. 375 pp. Elsevier Press, New York. This book is not only an exhaustive account of the role of bacteria in the origin and utilization of petroleum, but also includes an excellent chapter on the role of microorganisms in geological processes.
- Bertrand D. (1950). Survey of contemporary knowledge of biogeochemistry: 2. The biogeochemistry of vanadium. Bull. Am. Museum Nat. Hist. 94, 403—456. Although concerned with a specific element, this paper has a good deal of material of general significance.
- Borchert H. (1951). Zur Geochemie des Kohlenstoffs. Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 62—75. A detailed discussion of the carbon cycle, with quantitative data for the amounts of carbon in various parts of the cycle.
- Bramlette M. N. (1946). The Monterey formation of California and the origin of its siliceous rocks. U. S. Geol. Survey, Prof. Paper 212. 57 pp. A detailed description of a thick and extensive non-clastic siliceous deposit and a discussion of the origin of this and similar formations in which the author presents food evidence for the organic deposition of much of the silica.
- Breger I. A. (ed.) (1964). Organic geochemistry. 658 pp. Pergamon Press, New York. Contains 15 chapters by different authors covering the origin, classification, and geochemistry of the major biogenic deposits; excellent bibliographies.
- Cannon H. L. (1960). Botanical prospecting for ore deposits. Science 132, 591—598. A useful review of this subject, with an extensive bibliography.
- Clarke F. W. (1924). The data of geochemistry. Chapters 16 and 17.
- Colombo U., and G. D. Hobson (eds.) (1964). Advances in organic geochemistry. 488 pp. Pergamon Press, New York. A symposium covering recent developments in the geochemistry of biogenic deposits.
- Craig H. (1953). The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 3, 53—92. A survey of the variation of the $C^{12}/^{13}$ ratio in nature, based on measurements on several hundred samples of carbon from different geological environments.
- Feely H. W., and J. L. Kulp (1957). Origin of Gulf Coast salt-dome sulfur deposits. Bull. Am. Assn. Petroleum Geol. 41, 1802—1853. These studies provide good evidence for the origin of native sulfur by the bacterial reduction of sulfate.
- Goldschmidt M. M. (1954). Geochemistry. Part II, Group IV.
- Hedberg H. D. (1964). Geologic aspects of origin of petroleum. Bull. Am. Assn. approaches on the origin of petroleum; extensive bibliography.
- Hutchinson G. E. (1943). The biogeochemistry of aluminum and of certain related elements. Quart. Rev. Biol. 18, 1—29, 129—153, 242—262, 331—363. A discussion of biological aspects of geochemistry and an account of the factors involved in the accumulation of elements through the vital activities of plants and animals.
- (1954). The biogeochemistry of the terrestrial atmosphere. Chapter 8 (pp. 371—433) of the earth as a planet; ed. by G. P. Kuiper. University of Chicago Press, Chicago. A critical review of the factors which influence the composition of the atmosphere, with special reference to biological processes.
- Quinn A. W., and H. D. Glass (1958). Rank of coal and metamorphic grade of rocks of the Narragansett basin of Rhode Island. Econ. Geol. 53, 563—574. An account of the chemical and mineralogical changes accompanying the transformation of coal into graphite.
- Rankama K. and Th. G. Sahama (1950). Geochemistry. Chapter 8.

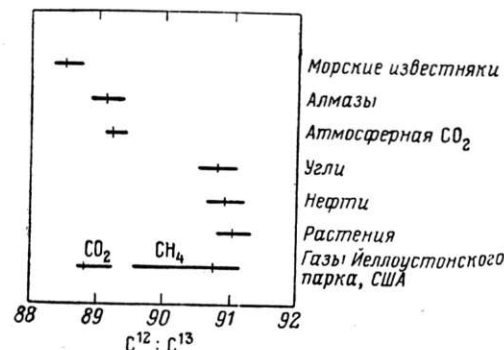


Рис. 51. Вариации отношения $C^{12} : C^{13}$ в различных природных объектах. Горизонтальные линии — интервал величин, вертикальная черточка — средние значения (Craig, Wickman)

личие отношений $C^{12} : C^{13}$ между углеродом карбонатов и органическим углеродом, отражающее фракционирование этих двух изотопов первоначально гомогенного углерода земной коры. Если общее количество углерода карбонатов обозначить A , органического углерода — B , их изотопные отношения — x и y и изотопное отношение первичного углерода коры z , то:

Rutten M. G. (1962). The geological aspects of the origin of life on earth. 146 pp. Elsevier Press, New York. A brief account of the hypotheses for the origin of life, and its possible evolution during Precambrian times.

Smith P. V. (1954). Studies on origin of petroleum; occurrence of hydrocarbons in recent sediments. Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol. 38, 377—404. A classic paper describing the research which provided the first proof of the formation of liquid hydrocarbons in recent marine sediments.

Van Krevelen D. W. (1961). Coal. 514 pp. Elsevier Press, New York. A comprehensive account, with special reference to the origin, metamorphism, and chemical constitution of coal.

Vinogradov A. P. (1953). The elementary chemical composition of marine organisms. 647 pp. Sears Foundation for Marine Research, Yale University, New Haven. An exhaustive compilation of all available data on the composition of marine organisms, originally published in Russian in three parts in 1935, 1937, and 1944.

Webb D. A., and W. R. Fearon (1937). Studies on the ultimate composition of biological material. Part I. Aims, scope and methods. Sci. Roy. Dublin Soc. 21, 487—504. A comprehensive investigation of the elements present in a number of different organisms.

Wickman F. E. (1956). The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 9, 136—153. Gives data on the isotopic composition of carbon from different geological environments and uses these data to calculate the amount of organic carbon in sedimentary rocks.

Глава десятая

МЕТАМОРФИЗМ И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

МЕТАМОРФИЗМ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Метаморфизм можно определить как сумму процессов, действующих ниже зоны выветривания и вызывающих перекристаллизацию вещества горных пород. При метаморфизме породы остаются в сущности в твердом состоянии, если же происходит расплавление пород, то образуется магма и метаморфизм переходит в магматизм. Метаморфизм происходит в твердых горных породах в результате резких изменений температуры, давления и химических условий. Воздействие этих изменений на физическую и химическую устойчивость минералов приводит к установлению новых равновесий, вследствие чего составляющие горной породы превращаются в минералы, более устойчивые в новых условиях. Ассоциации новообразованных минералов могут образовывать структуры, которые лучше соответствуют изменившимся условиям. Таким образом, метаморфизм приводит к частичной или полной перекристаллизации породы с образованием новых структур и новых минералов.

Трудно провести резкую границу между окончанием диагенеза, т. е. совокупности процессов, приводящие к образованию устойчивой осадочной породы из свежесоздаваемых осадков, и началом метаморфизма. В предыдущей главе рассматривалось превращение торфа в антрацит, а затем в конечном итоге в графит, что представляет собой по существу метаморфический процесс, но участвующие в нем осадочные породы претерпевают лишь незначительные изменения, если не считать «старения» (induration) до тех пор, пока углистое вещество не подвергнется заметной графитизации. Почти все солевые отложения обнаруживают признаки частичной или полной перекристаллизации, произошедшей после их захоронения вследствие высокой чувствительности присутствующих в них минералов к небольшому увеличению температуры, сопровождающему погружение на глубину нескольких тысяч футов.

Многие туфовые осадки, особенно содержащие большие количества вулканического стекла, частично или полностью перекристаллизуются с образованием цеолитсодержащих пород, в то время как переслаивающиеся лавовые потоки изменяются очень мало.

Ясно, что начало метаморфизма нельзя приурочить к определенным температурам и давлениям, так как оно зависит и от минералогического состава и структуры породы. Даже такие породы, которые имеют практически одинаковый химический состав, например гранит и риолитовый пепел, могут реагировать совершенно различным образом.

Три фактора — теплота, давление и активные жидкие растворы — являются внешними силами, вызывающими метаморфизм. Причинами нагрева могут быть возрастание температуры при погружении на глубину или действие близко расположенной магмы. Можно выделить два вида давления — гидростатическое, или всестороннее, приводящее к изменению объема, и направленное, или стресс, приводящее к механической деформации. Действие всестороннего давления приводит к образованию зернистых, неориентированных текстур, стресс — к образованию текстур параллельных и слоистых. Всестороннее давление способствует уменьшению объема, т. е. образованию более плотных соединений.

Действие химически активных растворов является очень важным фактором метаморфизма, даже если оно не сопровождается привнесом или выносом вещества, так как эти растворы способствуют протеканию химических реакций путем растворения и пересадки компонентов метаморфизуемой породы. Если при этом происходит привнос и вынос материала, то такой процесс называется метасоматозом. По-видимому, в той или иной степени метасоматоз сопровождает любой метаморфический процесс. Вода является основным веществом среди этих активных жидкостей. Действие воды усиливается в присутствии углекислого газа, борной кислоты, фтористого и хлористого водорода, а также других веществ, часто магматического происхождения.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Валовый химический состав метаморфических пород очень изменчив; он может соответствовать любой изверженной или осадочной породе, а метасоматоз может приводить к любым изменениям состава. Тем не менее природу первичной породы часто можно определить по химическому составу даже после того, как она была полностью перекристаллизована, а исходная структура полностью нарушена. Состав осадочных пород колеблется в значительно больших пределах, чем изверженных, и эта особенность помогает выявлять метаморфизованные эквиваленты осадочных пород.

Существует несколько химических критериев, с помощью которых можно установить первичноосадочную природу метаморфических пород: а) избыток алюминия, который проявляется в величине S при расчете нормы (если S превышает 5%, можно предполагать осадочный генезис, если S больше 10% — осадочное происхождение почти бесспорно); б) $K_2O > Na_2O$ в сочетании с неравенством $MgO > CaO$, что характерно для глинистых пород, особенно содержащих значительные количества иллита и монтмориллонита; в) очень

высокое содержание SiO_2 (более 80% или, что соответствует более 50% Q по норме), на основании чего предполагается, что первоначальная порода представляла собой песчаник или кремнистый сланец.

Общая тенденция при метаморфизме заключается в сглаживании различий в составе пород и в образовании пород более или менее однообразного минерального состава на значительных площадях. Это положение можно проиллюстрировать примером монотонных докембрийских гнейсов, почти нацело состоящих из кварца, полевого шпата, роговой обманки, мусковита и биотита. В процессе метаморфизма перекристаллизация может привести к выделению некоторых минералов в линзы, прослойки. Таким путем происходит в небольших масштабах химическое разделение, известное как метаморфическая дифференциация.

Валовой химический состав горных пород в процессе метаморфизма может оставаться постоянным (изохимический метаморфизм) либо изменяться с привнесом или выносом вещества (аллохимический метаморфизм). Но даже при изохимическом метаморфизме происходит некоторое передвижение вещества, хотя, возможно, лишь на очень незначительные расстояния. Например, Хаттон и Тэрнер описали метакристалл марганцевого граната, развившегося в хлоритовом сланце, несмотря на то, что среднее содержание марганца в материнской породе было всего лишь 0,1%. Марганец был вынесен из окружающих пород и сконцентрирован в метакристаллах граната, однако расстояние миграции очень невелико, порядка миллиметра. Даже переход из одной полиморфной формы в другую, связанный с изменением физических условий, заключается в перегруппировке атомов и, следовательно, в передвижении их в пределах кристаллической решетки. Когда мы говорим о перемещении вещества при метаморфизме, мы обычно имеем в виду такие процессы, которые приводят к заметным изменениям значительных масс горных пород. Однако необходимо помнить, что некоторые процессы даже при существенно изохимическом метаморфизме протекают в небольших масштабах.

При изучении аллохимического метаморфизма или метасоматоза встает вопрос, как происходит привнос и вынос вещества. Можно предположить три способа переноса: в газовой фазе, в жидкой фазе и каким-либо иным путем. Последнее можно представить как миграцию атомов или ионов вдоль границ кристаллов или даже сквозь твердую среду; относительно его роли в метаморфизме высказываются самые противоречивые мнения. То, что такой процесс может происходить, ни у кого не вызывает сомнений. Споры, как обычно в геологии, возникают вокруг того, какова доля материала, перемещаемого таким путем в породах. Некоторые авторы приписывают изменение огромных объемов пород переносу сквозь твердое вещество. В частности, утверждалось (Перрэн и Рубо), что массы гранитов батолитовых размеров образуются в результате аллохимического метаморфизма ранее существовавших пород без участия жидкой или газообразной фазы. Другие авторы считают, что миграция ионов в твердом теле играет в лучшем случае лишь незначительную роль

в метаморфизме и совершенно незаметна на фоне других способов переноса и что в любом случае условия, необходимые для интенсивной миграции такого рода, обычно не реализуются в условиях метаморфизма.

В целом, имеющиеся данные говорят в пользу последней точки зрения. Измерение диффузии в силикатах показывает, что скорость миграции ионов в твердых телах этого типа слишком мала, чтобы привести к заметным изменениям состава даже за время метаморфического цикла. Эти эксперименты дополняются выводами, основанными на энергетических соображениях. Диффузия в твердом теле определяется кинетической энергией ионов и наличием дефектов в кристаллах. Повышение температуры способствует такой диффузии, увеличивая как кинетическую энергию иона, так и степень беспорядка. Температура, при которой наблюдается заметная диффузия в кристалле, должна быть выше точки Тамманна. Точка Тамманна соответствует температуре, при которой подвижность иона в кристалле начинает быстро возрастать. Температура Тамманна приблизительно равна $0,5 T$, где T — абсолютная температура плавления вещества. Температура Тамманна для обычных силикатных минералов колеблется от 420° (для альбита) до 720° (для кварца). Таким образом, при температурах, лежащих в этих пределах (средне- и высокотемпературный метаморфизм), можно ожидать, что подвижность ионов в породообразующих минералах высока.

Метаморфические реакции могут происходить без флюидной фазы, однако присутствие воды значительно увеличивает скорость таких реакций при наиболее низкой минимальной необходимой температуре. Например, рассмотрим образование форстерита из MgO и кварца в лабораторных условиях. При нагревании сухих твердых веществ до 1300° в течение двух часов реагирует только около 10% вещества, в то время как при 600° в присутствии водяного пара под давлением за то же время реакция протекает в сущности полностью. Вода и другие летучие вещества постоянно присутствуют практически во всех горных породах, хотя бы в небольших количествах. Значительные массы летучих освобождаются при магматической деятельности и при прогрессивном метаморфизме, вследствие чего возникает универсальная эффективная среда для переноса веществ. Полевые и экспериментальные данные указывают на то, что метасоматоз в значительной степени является результатом привноса или выноса вещества во флюидной фазе.

МИНЕРАЛОГИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Ввиду того что химический состав метаморфических пород очень изменчив, можно предполагать, что их минералогия достаточно разнообразна. Кроме того, метаморфические породы образуются в широком диапазоне температур и давлений и даже если не происходит изменения валового состава, ассоциации минералов, устойчивые при определенных P и T могут замещаться совершенно другими ассоциациями при других значениях P и T . Учитывая это, представ-

ляет интерес тот факт, что минералогия метаморфических пород не очень сложна. Это в основном объясняется устойчивостью некоторых распространенных минералов в широком интервале валовых составов и физических условий.

В табл. 48 приведен список силикатных минералов метаморфических пород и сведения об их относительном химическом составе. Цифры табл. 48 выведены из идеальных формул минералов и все приведены к 24 (O, OH) ионам. При этом не принималась во внимание возможность замещения ионов, например магния на железо, а железа на алюминий. При помощи данных этой таблицы можно быстро определить, какие компоненты добавляются или удаляются для превращения одного компонента в другой и предсказать, какие минералы могут присутствовать в породах данного состава. Характерные особенности наиболее важных силикатов в связи с метаморфизмом лучше всего рассматривать, исходя из их структуры. Из обычных каркасных силикатов практически во всем интервале условий метаморфизма в богатых кремнеземом породах присутствует кварц (при

Таблица 48

Состав минералов метаморфических пород в атомном соотношении, отнесенном к 24 (O, OH) ионам

Минерал	Формула	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	K
Кварц	SiO_2	12						
Андалузит, кианит, силлиманит	Al_2SiO_5	~5	~10					
Кордиерит . . .	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	~7	~5	~3				
Пироп	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	6	4	6				
Хлорит	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	4	~3	~7				
Энстатит	$MgSiO_3$	8		8				
Антофиллит . .	$Mg_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$	8		7				
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	8		6				
Сerpентин . . .	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	5		8				
Форстерит . . .	Mg_2SiO_4	6		12				
Ставролит . . .	$Fe_2Al_6Si_4O_{23}(OH)$	4	9		2			
Хлоритоид . . .	$Fe_2Al_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_4$	~4	~8		~4			
Альмандин . . .	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	6	4		6			
Куммингтонит .	$Fe_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$	8			7			
Волластонит . .	$CaSiO_3$	8					8	
Гроссуляр . . .	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	6	4				6	
Цоизит	$Ca_2Al_3(SiO_4)_3(OH)$	~6	~6			~4		
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	6	6			3		
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	8		4		4		
Тремолит	$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$	8		5		2		
Жадит	$NaAlSi_3O_8$	8	4				4	
Глаукофан . . .	$Na_2Mg_3Al_2(Si_4O_{11})_2(OH)_2$	8	2	3			2	
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	9	3				3	
Калиевый полевой шпат	$KAlSi_3O_8$	9	3					3
Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	6	6					2
Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	6	2	6				2

высоких температурах и низких давлениях могут образовываться тридимит или кристобалит). Широко распространены полевые шпаты, но отдельные их разновидности характеризуются своими условиями нахождения. Условия нахождения альбита очень разнообразны. Он является главным носителем натрия в метаморфических породах, если не считать парагонита, редко встречающегося в сланцах, жадеита в эклогитах и глаукофана в глаукофановых сланцах. Кальцевый полевой шпат чаще встречается в виде микроклина, чем ортоклаза, так как условия метаморфизма способствуют кристаллизации упорядоченной формы. Анортит редок в метаморфических породах. Наиболее распространенными силикатами, содержащими кальций и алюминий, являются эпидот или цоизит.

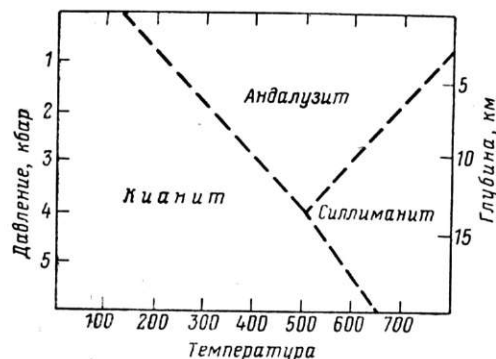


Рис. 52. Поля устойчивости силикатов алюминия

Состав плагиоклазов часто является чувствительным индикатором степени метаморфизма. В слабо метаморфизованных породах встречается чистый альбит, и по мере увеличения степени метаморфизации возрастает содержание кальция. Минералы группы цепочечных силикатов, т. е. пироксены и амфиболы, являются характерными составляющими метаморфических пород. Некоторые амфиболы и пироксены встречаются

только в этих породах, например пироксен — жадеит и амфиболы — антофиллит, куммингтонит, тремолит, актинолит и глаукофан. Амфиболы обычно характерны для метаморфических пород, образовавшихся при низких и умеренных температурах, а пироксены — для пород, образовавшихся при более высоких температурах. Однако пироксены диопсидового ряда часто встречаются совместно с роговой обманкой или с кальцитом в сравнительно слабо метаморфизованных породах. Слоистые минералы особенно характерны для метаморфических пород. Тальк, серпентин, хлориты и хлоритоиды, мусковит и биотит, распространены очень широко, а некоторые из них встречаются почти исключительно в метаморфических породах. Глинистые минералы осадочных пород особенно легко подвержены перекристаллизации, и, следовательно, глинистые породы очень удобны для выявления начальных стадий метаморфизма. В этой связи Йодер и Ойгстер (Yoder and Eugster, 1955) обнаружили последовательные тонкие изменения в кристаллической структуре слюд: от однослойной полиморфной модификации с беспорядочным наложением слоев через однослойную упорядоченную модификацию до двуслойной упорядоченной модификации. Эти модификации последовательно перехо-

дят одна в другую по мере метаморфизации. Можно ожидать, что аналогичные изменения претерпевают другие слоистые силикаты, например хлориты.

Островные силикаты широко распространены в метаморфических породах, а некоторые из них, например гранаты, эпидот, силикаты алюминия, для этих пород особенно характерны. В общем островные силикаты представляют собой довольно компактные структуры, и можно ожидать, что они устойчивы при высоких давлениях. Силикаты алюминия — кианит, силлиманит и андалузит — обнаружены в метаморфических породах с высоким содержанием алюминия. Устойчивость этих трех полиморфных модификаций показана на рис. 52. Плотность кианита значительно выше плотности других двух модификаций и его присутствие указывает на то, что порода образовалась при высоких давлениях, хотя он изредка встречается в жилах. Андалузит характерен для пород, подвергшихся термометаморфизму и, по-видимому, неустойчив в условиях стресса. Силлиманит — широко распространенный минерал сильно метаморфизованных пород. При очень высоких температурах, например на контакте с базальтовыми лавами, может образоваться минерал муллит, очень напоминающий силлиманит, но отличающийся от него по составу. Гранаты часто встречаются в метаморфических породах. Их состав, разумеется, обусловлен составом породы, но они также являются чувствительным индикатором степени метаморфизма. В слабо метаморфизованных породах из гранатов может присутствовать лишь марганцовистая разновидность спессартин. На более высоких ступенях регионального метаморфизма может образовываться альмандин, в то время как гранаты, богатые пироповой составляющей, появляются на высоких ступенях метаморфизма; кальциево-железистый гранат — андрадит характерен для известняков, метасоматически измененных эманациями, богатыми железом. Минералы группы цоизита — эпидота часто встречаются в породах низких и средних ступеней метаморфизма. Эти минералы — важные носители кальция и алюминия в таких породах.

В общем, можно считать, что из силикатов для метаморфических пород наиболее характерны цепочечные и слоистые. Это не случайно, поскольку плотность этих минералов достаточно высока и их образованию способствует повышенное давление, их структуры обычно допускают замещение одних атомов другими и, следовательно, они могут образовываться в широких пределах валового состава пород. Некоторые островные силикаты, особенно минералы группы граната и эпидота, также характерны для метаморфических пород. С другой стороны, многие каркасные силикаты крайне неустойчивы в условиях метаморфизма, по-видимому, вследствие ажурности их структуры.

Заслуживает упоминания роль алюминия в силикатах метаморфических пород. Мы видели, что координационное число алюминия по отношению к кислороду может равняться или шести, или четырем. При координационном числе 6 алюминий структурно подобен магнию

или железу, в то время как при координационном числе 4 он ведет себя как кремний. Существует четкая корреляция между координацией алюминия и степенью метаморфизма. В общем случае появлению четырехкоординационного алюминия способствует возрастание температуры. Следовательно, замещение кремния на алюминий в таких минералах, как слюды, увеличивается на высоких ступенях метаморфизма. Действие давления менее очевидно, но шестерная координация приводит к более плотной упаковке и повышенное давление должно облегчать переход алюминия в это состояние. Минералы, содержащие четырехкоординационный алюминий, характерны для изверженных пород и продуктов термального метаморфизма и регионального метаморфизма высоких ступеней.

Кроме названных силикатов в метаморфических породах встречаются многие другие силикаты, но обычно в незначительных количествах. Исключение составляют кальцит и доломит, которые являются существенной частью некоторых метаморфических пород. Их устойчивость непосредственно определяется парциальным давлением двуокиси углерода во время метаморфизма. Они могут быть устойчивы в широком интервале температур и давлений, если двуокись углерода присутствует в количестве, достаточном, чтобы предотвратить их разложение. Карбонат магния разлагается значительно легче, чем карбонат кальция и, следовательно, кальцит устойчив на более высоких ступенях метаморфизма, чем доломит.

Расчет количественного минералогического состава метаморфической породы из ее химического состава — задача значительно более сложная, чем аналогичный расчет для осадочных и изверженных пород. Метаморфические породы могут кристаллизоваться в широких пределах физико-химических условий, и одному и тому же химическому составу могут соответствовать несколько различных минералогических составов в зависимости от конкретных условий (см. табл. 49). Разумеется, задача намного облегчается, если на основании микроскопических наблюдений можно судить о качественном химическом составе. Барт разработал методы расчета нормативных минералогических составов метаморфических пород, в принципе аналогичные расчетам норм для изверженных пород. Он различает катанормы, мезонормы и эпинормы для пород высокой, средней и низкой ступеней метаморфизма соответственно.

УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ

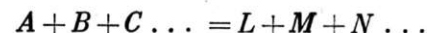
Устойчивость минералов является относительным свойством. Например, считается, что кальцит устойчив при обычных температурах и давлениях. Это правильно, но только в том смысле, что в определенных условиях он может оставаться неизменным в течение сколь угодно долгого времени. Если положить его в разбавленную соляную кислоту, то окажется, что в этих условиях он далеко не устойчив. Следовательно, устойчивость необходимо определять не только по отношению к давлению и температуре, но и принимать во внима-

ние химические особенности среды. Строго говоря, нельзя рассматривать устойчивость отдельной фазы (минерала) в породе вне зависимости от окружающих минералов и поровых растворов. Большая часть рассуждений об устойчивости конкретных минералов и минеральных ассоциаций исходит из инертной химической среды, в которой устойчивость зависит только от физических условий.

Можно различать три состояния: устойчивость (стабильность), метастабильность и неустойчивость (нестабильность). Устойчивая минеральная ассоциация — это ассоциация, свободная энергия которой самая низкая при данных условиях (следовательно, ассоциация не стремится к изменению). Минеральная ассоциация является неустойчивой, если ее свободная энергия выше минимально возможной при данных условиях и если она может переходить с измеримой скоростью в ассоциацию с более низкой энергией. Свободная энергия метастабильной ассоциации выше минимально возможной для данной системы, но скорость ее превращения неизмеримо мала; для того чтобы превращение происходило с конечной скоростью, необходимо поступление энергии в систему (т. е. энергия активации превращения высока — *прим. ред.*). Следовательно, устойчивость определяется двумя независимыми факторами — термодинамическим и кинетическим.

ТЕРМОДИНАМИКА МЕТАМОРФИЗМА

С точки зрения термодинамики метаморфизм может быть представлен как превращение минеральной ассоциации $A + B + C$ в другую ассоциацию $L + M + N \dots$ по уравнению:



Для того чтобы это превращение могло произойти, необходимо чтобы свободная энергия $L + M + N \dots$ была меньше свободной энергии $A + B + C \dots$, т. е. изменение свободной энергии должно быть отрицательным. Это условие можно записать следующим образом:

$$\Delta G = (G_L + G_M + G_N \dots) - (G_A + G_B + G_C \dots) < 0.$$

Однако обычно изменение свободной энергии можно определить только косвенно, при этом чаще всего используется второе начало термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

где ΔH — энтальпия, или теплота реакции;

ΔS — изменение энтропии.

Использование этого простого термодинамического соотношения при рассмотрении конкретных процессов осложняется тем, что ΔS и ΔH зависят от температуры и давления. Для изучения процесса в некотором интервале температур и давлений необходимо располагать данными о сжимаемости, теплоемкости и температурном расширении интересующих нас фаз. Кроме того, только для немногих

реакций, имеющих геологическое значение, измерены величины ΔH и ΔS . Измерение этих величин для большего числа реакций могло бы явиться основой для значительного прогресса в выяснении фундаментальных геологических проблем. Однако в ряде случаев можно применять качественную оценку на основе принципа Ле-Шателье. Возрастание давления должно сдвигать равновесие в направлении, приводящем к уменьшению объема системы. Возрастание температуры способствует эндотермическим реакциям. Поскольку метаморфические реакции сопровождаются небольшими изменениями объема (если в них не участвует газовая фаза), а теплоты реакций велики, изменения температуры более важны для равновесий, чем изменения давления.

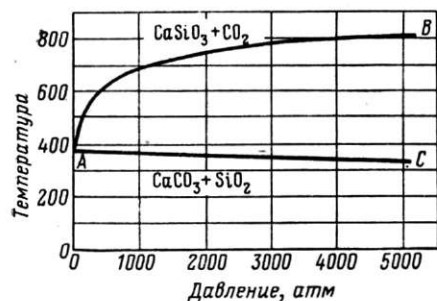
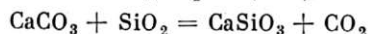


Рис. 53. Кривые температура — давление для реакции



кремнеземсодержащих известняков были впервые рассмотрены Гольдшмидтом, которому удалось таким способом получить информацию об условиях температуры и давления при метаморфизме. Харкер и Таттл использовали современное экспериментальное оборудование для изучения процессов при высоких температурах и давлениях и определили кривую равновесия этой реакции (рис. 53). Они подтвердили основные особенности, предсказанные Гольдшмидтом, хотя оказалось, что реакция происходит при более низких температурах, чем он предполагал. При нулевом давлении двуокиси углерода образование волластонита происходит при температурах ниже 400°C . На основании закона действующих масс можно предполагать, что с увеличением давления эта температура будет возрастать. При 2000 атм она достигает 750° . В области, расположенной выше кривой АВ (см. рис. 53), волластонит образуется из карбоната кальция спонтанно ($\Delta C_p < 0$). Ниже кривой АВ реакция протекает в обратном направлении, т. е. из волластонита и двуокиси углерода может образовываться карбонат кальция и кремнезем. Кривая АВ является линией равновесия ($\Delta G = 0$).

Расчеты Гольдшмидта и исследования Харкера и Таттла были выполнены для замкнутой системы, в которой давление обусловлено CO_2 . Бартом было отмечено, что такая ситуация маловероятна в геологических условиях, поскольку во время взаимодействия карбоната кальция с кремнеземом образующаяся CO_2 стремится удалиться

путем диффузии. Плотность волластонита выше плотности и кварца, и кальцита, поэтому, если принимать во внимание только твердые фазы, реакция идет с сокращением объема. Следовательно, поскольку CO_2 удаляется, температура образования волластонита должна уменьшаться по мере роста давления. Количественно это уменьшение температуры было рассчитано Бартом по уравнению Клапейрона (кривая АС, рис. 53). Этот пример наглядно иллюстрирует необходимость различать открытые и закрытые системы при рассмотрении реакций, в которых принимают участие летучие компоненты. Такие реакции обычны при метаморфизме.

Термодинамические исследования были также применены при рассмотрении условий образования жадеита в метаморфических породах. Жадеит — редкий минерал и, несмотря на простоту его химического состава, попытки получить его в лаборатории только недавно увенчались успехом. Жадеит, разумеется, является самостоятельной фазой в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и его состав занимает промежуточное положение между альбитом и нефелином. Термодинамические данные показывают, что жадеит представляет собой устойчивую фазу в этой системе при 25° и 1 атм . То что он редок, является, по-видимому, следствием не неустойчивости его, а крайне медленному протеканию реакций его образования. Правильность этого термодинамического вывода подтверждается открытием жадеита в калифорнийских граувакках. Эти породы были метаморфизованы при сравнительно низких температурах, и жадеит в них является важной составной частью. Вероятно, он образовался в результате реакции: альбит-жадеит + кварц. ΔG этой реакции при 25° и 1 атм имеет небольшое положительное значение, уменьшается при уменьшении давления и становится отрицательным при давлении 1600 атм , т. е. при этих условиях альбит будет разлагаться на жадеит и кварц. Это давление соответствует глубине около $20\ 000$ футов, и, по-видимому, жадеитсодержащие граувакки были метаморфизованы на этой или большей глубине.

Таким образом, термодинамические данные делают возможными предсказания относительно устойчивости фаз при определенных условиях давления, температуры и химизма среды. Достаточно знать изменения свободных энергий, сопровождающих реакции, чтобы определить, будет ли эта реакция происходить. Только те реакции происходят, которые приводят к уменьшению свободной энергии всей системы. Так, метаморфизм приводит к превращению материала породы в минеральную ассоциацию, обладающую при данных условиях наинизшей свободной энергией. Однако, исходя из термодинамических данных, скорость такого превращения не может быть определена, поскольку она зависит от других факторов.

КИНЕТИКА МЕТАМОРФИЗМА

Значение кинетики для метаморфических процессов можно проиллюстрировать простым примером перекристаллизации известняка. Тонкозернистый агрегат кальцита может спонтанно превращаться

в грубозернистый агрегат, поскольку такое превращение приводит к уменьшению свободной поверхности энергии. Тем не менее тонкозернистые известняки сохраняются почти в неизменном виде в течение миллионов лет, часто несмотря на погружение на большие глубины и связанное с этим повышение температуры. Следовательно, для того, чтобы произошло метаморфическое изменение, одной возможности уменьшения свободной энергии недостаточно.

Хотя кинетика гетерогенных реакций разработана еще недостаточно, можно с известной степенью уверенности сделать ряд качественных предположений. Ионные группировки, существующие в минералах, являются сравнительно устойчивыми образованиями, и прежде чем они смогут перестроиться в структуры, соответствующие другим минералам, они должны быть разрушены, для чего необходима энергия. Когда энергия поступает в систему в достаточных количествах, скорость реакции становится конечной. Скорость реакции является экспоненциальной функцией с показателем E/RT , где E — энергия активации. Подобная зависимость приводит к тому, что энергия активации является важнейшим фактором, определяющим скорость реакции, которая возрастает в определенное число раз при изменении температуры на данную величину. Обычно принимается, что скорость реакции удваивается при повышении температуры на 10° . Это утверждение является грубым обобщением и исходит из того, что энергия активации в среднем составляет около $13\,000$ кал/моль. Измеренные значения энергии активации колеблются в широких пределах, но порядок величин их близок к этому среднему.

Таким образом, температура является наиболее важным фактором, определяющим скорость реакции. Но любой агент, приводящий к ослаблению связи между частицами фазы, облегчает подвижность реагирующих частиц и, следовательно, снижает энергию активации и ускоряет реакцию. Особенно большую роль играет вода, являющаяся хорошим ионизирующим растворителем, так как минеральные превращения имеют ионный характер.

Температура является наиболее значительным источником энергии активации, но не единственным. Эксперименты показали, что свет, рентгеновские и гамма-лучи могут увеличивать скорость реакции за счет привносимой с собой энергии. Эти факторы имеют небольшое значение при метаморфизме. Среди нетемпературных источников энергии заслуживает внимания стресс, который является важным источником энергии при метаморфизме и, возможно, в значительной степени обуславливает изменение структуры, которое не могло бы произойти при его отсутствии. Этот вывод основывается на полевых наблюдениях, из которых следует, что образование слабо метаморфизованных глинистых сланцев происходило при температурах, не превышающих существующие в глубоких геосинклиналях. При таких температурах породы видоизменяются, но не перекристаллизуются. Различия в структуре вызваны тем, что всестороннее и направленное давление оказывают неодинаковое действие.

Энергии активации реакций, происходящих при метаморфизме, зависят от характера реакции и, в частности, от типа происходящих структурных изменений. Изучение полиморфных превращений показало, что их скорость зависит от степени перегруппировки структурных единиц. В качестве типичного примера можно привести быстрое превращение низкотемпературного кварца в высокотемпературный кварц в тридимит. По аналогии можно ожидать, что энергия активации превращения хлорита в биотит, например, будет значительно меньше энергии активации превращения хлорита в гранат. В первом случае большие участки структуры хлорита могут непосредственно включаться в структуру биотита, в то время как для второго превращения необходимо полное разрушение слоев кремнекислородных тетраэдров, прежде чем может образоваться структура граната.

Кроме перечисленных факторов на скорость изменения породы влияет физическое состояние реагирующего материала, в частности размер индивидуальных зерен и степень их смешения. Вещества будут реагировать тем легче, чем мельче зерна и чем лучше они перемешаны, т. е. мелкозернистые породы метаморфизуются быстрее, чем грубозернистые. Стресс оказывает важное механическое воздействие, перетирая и дробя зерна минералов, что обеспечивает их тесный контакт.

Значение скоростей реакций можно иллюстрировать на примере кинетики ранее рассмотренной реакции образования волластонита. Из термодинамических данных следует, что волластонит может образовываться из карбоната кальция и кремнезема даже при такой низкой температуре, как 380° . Однако в лаборатории обычно трудно наблюдать взаимодействие между карбонатом кальция и кремнеземом ниже 500°C . Исходя только из термодинамических данных, мы должны были бы заключить, что отсутствие волластонита в известняке соответствующего состава свидетельствует о том, что известняк никогда не находился при температуре выше 380°C . Такой вывод не был бы достаточно обоснованным, поскольку скорость образования волластонита даже при подходящих условиях становится конечной только при более высоких температурах.

Медленностью многих реакций при низких и умеренных температурах, несомненно, объясняется сохранение некоторых минералов в условиях, при которых они должны превратиться в другие, обладающие более низкой свободной энергией. Особенно это справедливо для пород, метаморфизованных при высоких температурах. Их минералогия более или менее «заморожена» при этих высоких температурах и в них наблюдается небольшое число признаков регрессивного метаморфизма, связанного с охлаждением, или полное их отсутствие. Вообще, изменение пород под действием повышающейся температуры происходит быстрее, чем под действием понижающейся температуры, вследствие того, что температура ускоряет реакцию.

МЕТАМОРФИЗМ И ПРАВИЛО ФАЗ

Наиболее плодотворный подход к геохимии метаморфизма основывается на принципах равновесия в гетерогенных системах, обобщением которых является правило фаз. Изучение метаморфических пород показывает, что метаморфизм обычно приводит к равновесию, хотя доказательства этого имеют косвенный характер. В случае изверженных пород этот вопрос часто можно решить путем прямого сравнения с результатами экспериментальных исследований. Экспериментальное изучение равновесий в силикатных системах при температурах и давлениях, характерных для метаморфизма, пока еще не достигло такого высокого уровня развития. Обычным критерием достижения равновесия при метаморфизме является простота минералогического состава и тенденция к образованию типичных минеральных ассоциаций, свойственных породам близкого состава независимо от их возраста и местонахождения. Согласно правилу фаз большинство минералов, способных существовать совместно в равновесной системе, ограничивается числом компонентов в породе. Часто мы находим даже меньшее число фаз, чем максимально допустимое. Многие

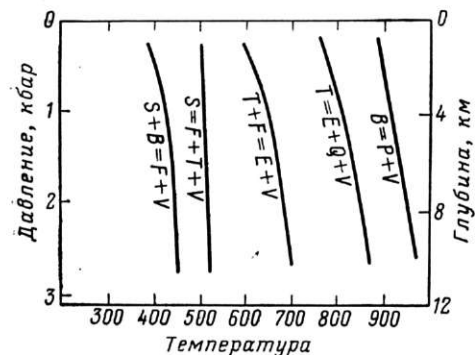


Рис. 54. Кривые P — T моновариантного равновесия в системе $MgO-SiO_2-H_2O$

Уравнения над каждой кривой обозначают реакцию, характеризующую данную кривую. B — брусит, E — энстатит, F — форстерит, P — периклаз, Q — кварц, S — серпентин, T — тальк, V — пары воды (Bowen a. Tuttle, Bull. Geol. Soc. Am., 60, 447, 1949)

метаморфические породы, обладающие сложным химическим составом, такие как амфиболит (роговая обманка — плагиоклаз) и слюдяной сланец (мусковит — альбит — хлорит — кварц), крайне просты минералогически. Это является следствием того, что индивидуальные элементы, входящие в состав породы, не являются компонентами в термодинамическом смысле; например, закисное железо и магний часто рассматривают как один компонент. В меньшей степени это относится к алюминию и окисному железу, а также к натрию и калию.

Как уже упоминалось выше, экспериментальное изучение фазовых отношений в силикатных системах, оказавшееся столь плодотворным для рассмотрения эволюции изверженных пород, только недавно могло быть распространено на условия, соответствующие метаморфическим. Изучение системы $MgO-SiO_2-H_2O$ (рис. 54) явилось первым подробным исследованием такого рода. Это отставание является следствием в основном технических трудностей,

возникающих при изучении равновесий в присутствии летучих и медленности многих реакций при температурах и давлениях, соответствующих условиям метаморфизма. Ввиду этого получил распространение подход, основанный на непосредственных наблюдениях метаморфических пород, часто не подкрепленных экспериментальными данными. Геологи изучали окончательные продукты, т. е. минеральные ассоциации метаморфических пород; при этом были достигнуты значительные успехи, особенно в определении, какие минералы и их ассоциации являются несовместимыми. Здесь, так же как в случае изучения изверженных пород, существенный прогресс связан с началом применения физико-химических принципов, особенно правила фаз, в качестве основы для изучения реакций в породах. Применение этих принципов к метаморфическим породам является прежде всего заслугой Гольдшмидта — автора классической работы по контактовому метаморфизму в районе Осло, опубликованной в 1911 г., а также Эскола, применившего в 1915 г. те же принципы к региональному метаморфизму при изучении связи минералогического и химического составов метаморфических пород района Ориярви. Эти и другие работы позволили сформулировать принцип фаций, основой классификации метаморфических пород.

ПРИНЦИП ФАЦИЙ

В идеале генетическая классификация метаморфических пород должна быть основана на данных по температурам и давлениям, при которых образуются данные минералогические ассоциации. Однако в настоящее время точно оценить температуру и давление образования различных метаморфических пород еще невозможно. Тем не менее Эскола принял, что минеральная ассоциация является показателем условий образования, так же как и химический состав породы. Он проиллюстрировал этот принцип, отобрав разные породы разного химического состава и показав, что каждая из них характеризуется особым минералогическим составом (см. табл. 49).

Все породы, приведенные в табл. 49, обладают почти одинаковым химическим составом. Предполагается, что в каждом случае было достигнуто равновесие, и различные минеральные ассоциации могут являться следствием только различия условий кристаллизации. Последнее является основой классификации фаций по Эскола. Каждая из пород табл. 49 является отдельной фацией. Минеральная ассоциация породы отражает физические условия ее образования и является критерием для выделения фаций. Термин фация употребляется в том же смысле, что и в стратиграфии, где фацией называются осадочные породы с характерными чертами, указывающими на сходство условий их образования. Эскола сформулировал концепцию минеральных фаций в следующей форме: «В минеральную фацию включаются все породы, образовавшиеся при температуре и давлении, близких в такой степени, что определенный химический состав приводит к появлению одинакового набора минералов совершенно

Минералогия пород габброидного состава из различных фаций*

Диабазовая фация	Пироксен-роговиковая фация	Амфиболитовая фация	Эпидот-амфиболитовая фация	Фация зеленых сланцев	Гранулитовая фация	Эклогитовая фация	Фация глаукофановых сланцев
Диабаз (Восточная Карелия)	Роговики (район Осло)	Амфиболит (Киско, Финляндия)	Эпидотовый амфиболит (Сулителма, Норвегия)	Хлоритовый сланец (Сулителма, Норвегия)	Норитовый гранулит (Сев. Финляндия)	Эклогит (Бюрштейн, Тироль)	Глаукофановый сланец (Скалеа, Италия)
Плагноклаз 48,4 Пижонит 37,4	Плагноклаз (Ап ₄₀) 48	Плагноклаз (Ап ₄₃) 26,5	Плагноклаз (Ап ₄₀) 42,8	Альбит 39,9 Хлорит 29,4	Плагноклаз 49,5 Гиперстен 25,3	Омфакит 48,5 Гранат 50,5	Глаукофан 54,3 Лавсонит 26,8
Роговая обманка, слюда и др. 14,2	Гиперстен 17 Диопсид 18 Биотит, рудные минералы железа и др. 17	Роговая обманка 71,5 Кварц 2,0	Роговая обманка 42,2 Клиноцоизит 12,3 Остальные 3,4	Эпидот 23,0 Остальные 7,2	Диопсид 9,6 Ортоклаз 7,1 Остальные 7,4	Остальные 1,0	Серцит 15,6 Остальные 3,1

* По Эскола.

независимо от способа их кристаллизации, будь то кристаллизация из магмы, водного раствора, газа, прямая кристаллизация из раствора (первичная кристаллизация) или постепенное изменение ранее существовавших минералов (метаморфическая кристаллизация).

Рамберг (Ramberg, 1952, стр. 156), который внес существенный вклад в развитие концепций минеральных фаций, дает более строгое определение: «Породы, образовавшиеся или перекристаллизовавшиеся в пределах определенного поля P и T , ограниченного устойчивостью некоторых критических минералов определенного состава, принадлежат одной минеральной фации».

Эти определения показывают, что концепцию фаций можно применять к любым породам — осадочным, изверженным и метаморфическим, но на практике она оказывается наиболее полезной при изучении метаморфических пород. В минеральную фацию включаются все породы, в которых было достигнуто химическое равновесие при определенном сочетании физических условий. По существу концепция фаций является выражением правила фаз, сформулированного следующим образом: в любой системе, находящейся в равновесии, число и состав различных фаз зависит только от общего состава системы, температуры и давления, при которых было достигнуто равновесие. Фации различаются и определяются по наличию критических минералов или ассоциаций, характерных для данной фации и не встречающихся в других фациях. Сравнительно небольшое число минералов достаточно чувствительно к изменению физических условий, чтобы быть критическими в этом смысле. Многие минералы — кварц, альбит, кальцит и другие — устойчивы в таком широком диапазоне условий, что могут появляться в нескольких четко различающихся фациях.

Эскола (1939) составил диаграмму (табл. 50), в которой перечисляются общепризнанные фации и проводится их корреляция с температурами и давлениями, при которых они возникают.

Истинные интервалы температур и давлений, характерные для фаций, известны недостаточно точно. Оценки, произведенные различными исследователями, значительно колеблются и часто противоречат друг другу. Если основываться на геологических доказательствах, например на переходе антрацита в графит, сопровождающем преобразование измененных осадочных пород в сланцы фации зеленых сланцев, то нижняя температурная граница этой фации примерно соответствует 200°. Если мы свяжем нижнюю границу эпидот-амфиболитовой фации с появлением биотита, то для этой границы можно считать температуру 400°. Границу между эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фациями, по-видимому, следует провести около 500°, а между амфиболитовой и гранулитовой фациями — около 650°. Породы гранулитовой фации являются «сухими» в том смысле, что в них практически отсутствуют гидроксилсодержащие минералы. Заметное количество воды, по-видимому, привело бы к плавлению пород в условиях этой фации. Прогрессивный метаморфизм пород амфиболитовой фации может привести или к частичному плавлению

Таблица 50

Положение минеральных фаций в зависимости от температуры и давления (по Эскола)

Температура возрастает →			
Образование цеолитов в изверженных породах и перекристаллизованных осадках			Пироксен-роговиковая фация *
Фация зеленых сланцев *	Эпидот-амфиболитовая фация *	Амфиболитовая фация * Роговообманково-габбровая фация **	Гранулитовая фация * Фация габбро **
Фация глаукофановых сланцев *		Эклогитовая фация * Эклогитовая фация **	

* Метаморфические фации.
 ** Изверженные фации.

и образованию магмы (если присутствует H_2O) или к перекристаллизации в породы гранулитовой фации (если H_2O отсутствует или может удаляться из системы).

Поскольку различные фации соответствуют различным полям температуры и давления, их взаимные соотношения можно представить на диаграмме, осями которой являются температура и давление (рис. 55); если давление вызвано нагрузкой вышележащих пород, оно может быть скоррелировано с глубиной захоронения, что и сделано в правой части диаграммы. Этой диаграммой можно пользоваться для иллюстрации размытой границы между метаморфизмом и диагенезом, с одной стороны, и метаморфизмом и магматизмом, с другой стороны. Минимальные кривые плавления «гранита» и «базальта» ограничивают широкую зону, в которой могут кристаллизоваться магмы различного состава. Слева от кривой плавления гранита не должно происходить никакого переплавления нормальных силикатных пород. В области между этой кривой и кривой плавления «базальта» количество породы, подвергшейся переплавлению (анатексису), зависит от ее состава и количества присутствующих летучих. Чистые кварциты и бедные щелочными металлами сланцы остаются твердыми даже при более высоких температурах, но остальные породы должны образовывать в этой области температур и давлений некоторое количество расплава. Совершенно ясно, что нельзя провести четкой границы между метаморфизмом и магматизмом.

Область метаморфизма с низкотемпературной стороны на рис. 55 ограничена линией, соответствующей минимальному температурному градиенту в земной коре. Эта линия проведена на основе предполо-

жения, что на глубине 30 км температура составляет 300° . Нормальные фации регионально метаморфизованных пород указывают на то, что температурный градиент был выше. Региональный метаморфизм обычно сопровождается эндотермическими реакциями и требует значительного притока тепла, по-видимому, большего, чем можно

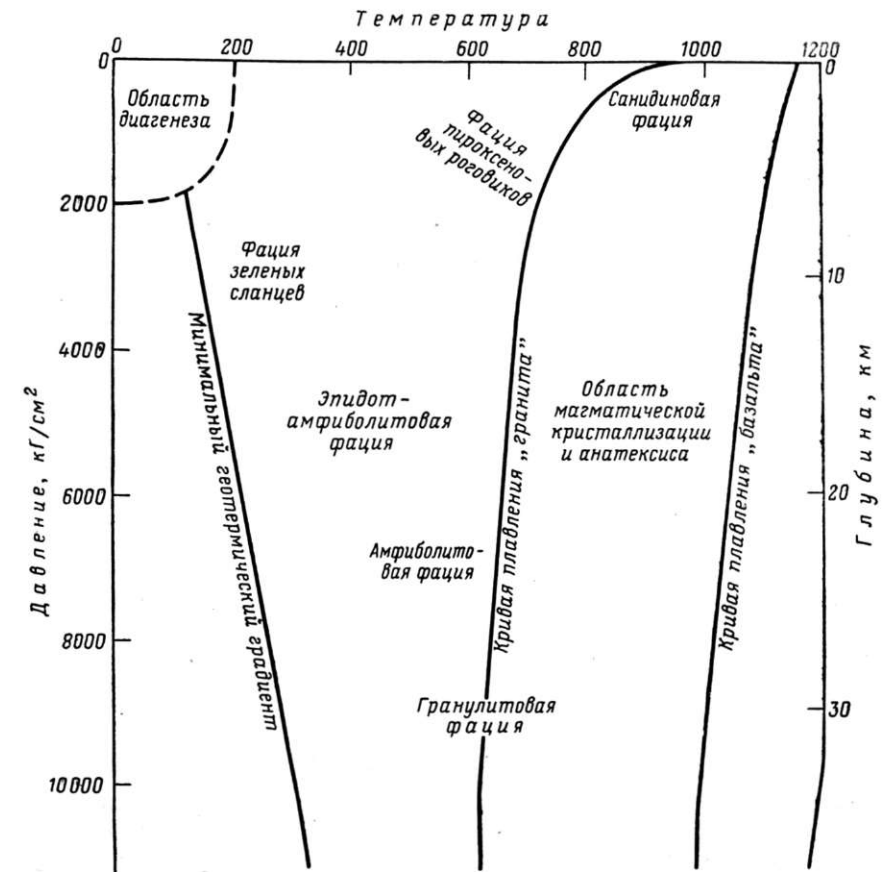


Рис. 55. Основные метаморфические фации в зависимости от температуры и давления

ожидать в условиях минимального температурного градиента. Оrogenные процессы, региональный метаморфизм и вулканическая деятельность тесно связаны во времени и пространстве и все эти процессы можно рассматривать как геологические проявления привноса энергии, в основном тепловой.

Фации зеленых сланцев, эпидот-амфиболитовая и гранулитовая могут быть названы нормальными фациями регионально метаморфизованных пород, а их последовательность отвечает возрастанию

степени метаморфизма. Считается, что фации эклогитов и глаукофановых сланцев образуются при необычно высоком давлении, поскольку для них характерны минералы большой плотности (гранат, пироксен из группы жадеита, и лавсонит). На рис. 55 также показана санидиновая фация, не включенная в табл. 50, в которой ее следует поместить справа от пироксен-роговиковой фации. Санидиновая фация представлена ксенолитами в основных лавах, температуры которых были очень высоки, что и приводило к частичному образованию стекла и развитию таких минералов, как муллит и санидин.

Характеристические минералы и минеральные ассоциации нормальных фаций приведены в табл. 51. При рассмотрении этой таблицы необходимо иметь в виду, что превращения одних минералов в другие, особенно переход из одного ряда твердых растворов в другой, зависят не только от температуры и давления, но и от химизма среды. Например, переход хлорита в гранат в фазах, богатых железом, очевидно, происходит при более низких температурах, чем в фазах, богатых магнием. Устойчивость силикатов кальция и магния в фации зеленых сланцев частично обусловлена низким парциальным давлением CO_2 , поскольку высокие концентрации CO_2 способствуют образованию карбонатов. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

Основные черты минералогии различных фаций можно наглядно проиллюстрировать, используя треугольные диаграммы составов, в принципе такие же, как и применяемые для изображения трехкомпонентных систем. Каждая вершина треугольника соответствует определенному компоненту. Выбранные компоненты обычно определяют изменчивость минералогического состава в пределах одной фации. Такие диаграммы были введены Эскола. Обычно используются $A-C-F$ -диаграммы, где $A - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; $C - \text{CaO}$; $F - (\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$. Влияние кремнезема на возможные минеральные ассоциации может быть показано путем сравнения двух $A-C-F$ -диаграмм — одной для пород с избытком SiO_2 , присутствующей в виде свободного кварца (более обычный случай) и другой для пород с недостатком SiO_2 . Аналогичным образом можно построить диаграммы для пород необычных составов, например $A-K-F$ -диаграммы, $K - \text{K}_2\text{O}$. $A-C-F$ -диаграммы для различных фаций показаны на рис. 56.

Для санидиновой фации критическими минералами являются санидин, клиноэнстатит, клиногиперстен и их смешанные кристаллы с диопсид-геденбергитом (пижонит), а при очень высоких температурах — силикат алюминия — муллит. Для известняков и доломитов, метаморфизованных в условиях санидиновой фации, описано большое число необычных минералов, таких как ларнит (Ca_2SiO_4), ранкинит ($\text{Ca}_3\text{SiO}_2\text{O}_7$) и мервинит ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$).

Критической комбинацией минералов для пироксеновых роговиков, характерной также для гранулитовой фации, является пара гиперстен — диопсид, не образующая смешанных кристаллов в усло-

Таблица 51

Минералогия различных фаций

Фации	Si	Al, Si	K, Al, Si	Na, Al, Si	Ca, Al, Si	Ca, Si, (CO_2)	Si, Fe, (Mg) , (CO_2)
Зеленых сланцев	Кварц		Мусковит Микроклин	Альбит	Цоизит	Кварц + кальцит	Сидерит + кварц
Эпидиот-амфиболитовая	Кварц	Кианит	Мусковит Микроклин	Альбит	Цоизит	Кварц + кальцит	Куммингтонит
Амфиболитовая	Кварц	Кианит Силлиманит	Мусковит Микроклин	Плагноклаз	Цоизит	Воластонит Кварц + кальцит	Куммингтонит
Гранулитовая	Кварц	Кианит Силлиманит	Ортоклаз	Плагноклаз	Гроссуляр	Воластонит	Гиперстен
Пироксеновых роговиков	Кварц	Андалузит Силлиманит	Ортоклаз	Плагноклаз	Гроссуляр	Кварц + кальцит Воластонит	Гиперстен
Санидиновая	Тридимит	Муллит	Санидин	Плагноклаз	Плагноклаз	Воластонит (псевдоволастонит) Ларнит Ранкинит	Клиногиперстен

Фашии	Si, Mg, (Fe), (CO ₂)	Si, Mg, Ca, (CO ₂)	Ca, Al, Mg, Si	Mg, (Fe), Al, Si	Fe, (Mg), Al, Si	K, Mg, Fe, Al, Si
Зеленых сланцев	Магнезит + кварц Тальк	Доломит + кварц Тальк + кальцит		Хлорит	Хлоритонд	Мусковит + хлорит
Эпидот-амфиболитовая	Тальк Серпентин	Тремолит	Голубовато-зеленая роговая обманка	Хлорит	Хлоритонд Альмандин	Биотит
Амфиболитовая	Антофиллит Антофиллит	Тремолит Диопсид	Зеленая роговая обманка	Кордиерит	Альмандин Ставролит	Биотит
Гранулитовая	Форстерит Энстатит Форстерит	Диопсид Диопсид	Авгит	Пироп — альмандин	Ортоклаз + пироксен	
Пироксеновых роговиков	Энстатит Форстерит	Диопсид	Коричневая роговая обманка	Кордиерит	Биотит	
Санидиновая	Форстерит	Диопсид	Авгит	Кордиерит	Ортоклаз + пироксен	

виях этой фаши. Это отличает фашию пироксеновых роговиков от санидиновой. Другим отличием является то, что в этой фашии (Mg, Fe)SiO₃ всегда ромбический. Санидин не встречается, калиевые и натриевые

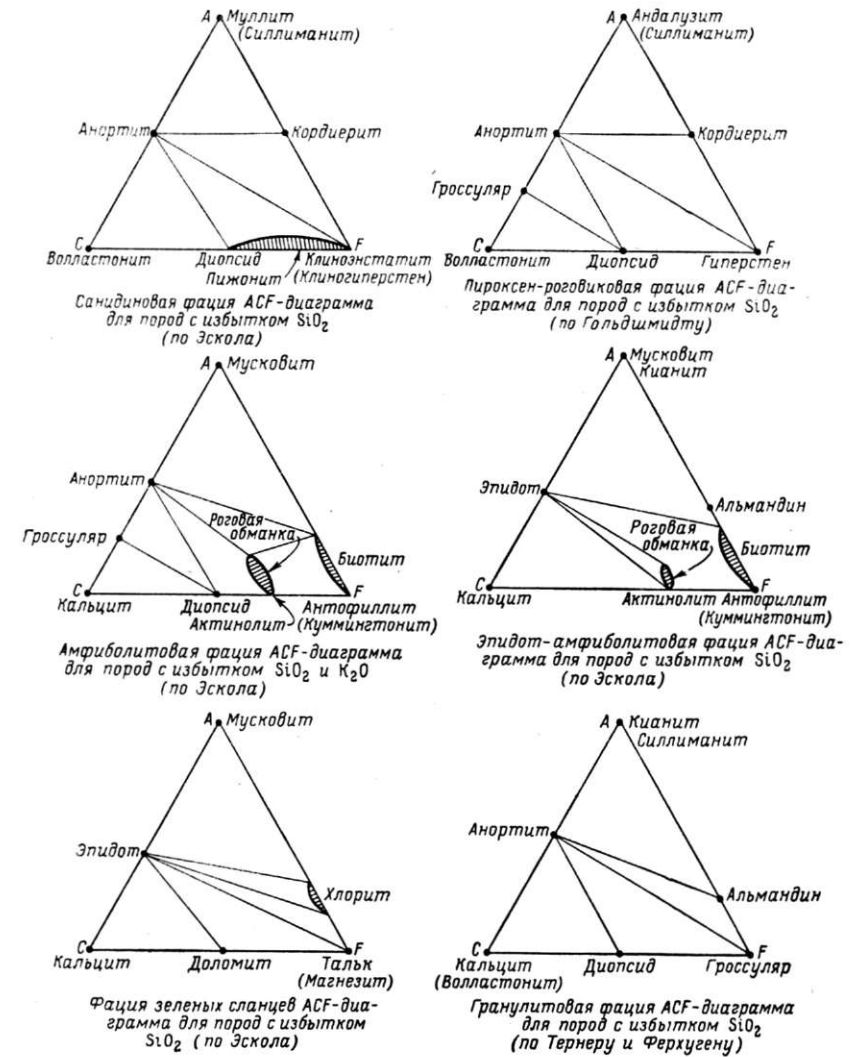


Рис. 56. ACF-диаграммы различных фашии

полевые шпаты образуют отдельные отчетливые фазы. Калиевый полевой шпат представлен ортоклазом, а не микроклином, так как ортоклаз является неупорядоченной формой, микроклин — упорядоченной.

В гранулитовую фацию входят породы, подвергшиеся региональному метаморфизму высокой ступени. Для пород этой фации характерно отсутствие слюд. Вместо мусковита встречается силлиманит (или кианит) и ортоклаз, вместо биотита — гранат и ортоклаз. Возможно, что при высоких содержаниях кальция и CO_2 вместо волластонита устойчивой фазой является кальцит. В породах амфиболитовой фации всегда встречается амфибол, если валовый химический состав это позволяет. Критической комбинацией является роговая обманка + плагиоклаз. Высокотемпературный предел этой фации соответствует появлению диопсида и гиперстена вместо роговой обманки, а низкотемпературный предел устанавливается по изменению состава плагиоклаза: в породах более низкой ступени метаморфизма присутствует только альбит.

Критической для эпидот-амфиболитовой фации является комбинация роговая обманка + альбит + эпидот. В условиях этой фации аноритовая составляющая плагиоклаза превращается в эпидот или цоизит; роговая обманка устойчива.

На ступенях метаморфизма более низких, чем соответствующие эпидот-амфиболитовой фации, роговая обманка уже неустойчива и вместо нее встречается больше хлорита и эпидота или при высоком парциальном давлении CO_2 доломит или магнетиз + кварц. В этих условиях двуокись углерода может разрушать силикаты, приводя к образованию ассоциации кварца с карбонатами.

Для эклогитовой фации характерны пироксены омфацитового типа (промежуточные между диопсидом и жадеитом) и гранаты с высоким содержанием пироповой компоненты. Среди других минералов могут присутствовать кианит и гиперстен. Трудно построить удовлетворительную диаграмму ACF для пород эклогитовой фации, поскольку известные составы пород колеблются в крайне узких пределах.

Критическими минералами для фации глаукофановых сланцев являются глаукофан и лавсонит. Отмечаются также мусковит, альмандин, эпидот и пумпеллеит, которые встречаются также в породах фаций зеленых сланцев и эпидот-амфиболитовой фации. Глаукофановые сланцы встречаются в тесной ассоциации с этими породами. В связи с этим можно предположить, что породы фации глаукофановых сланцев соответствуют породам фаций зеленых сланцев и эпидот-амфиболитовой и, по-видимому, образуются при более высоких давлениях, поскольку глаукофан + лавсонит можно рассматривать как более плотный эквивалент плагиоклаз + хлорит.

ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ И ПРИНЦИП ФАЦИЙ

Для того чтобы превратить классификацию, основанную на представлениях о фациях, в прецизионный инструмент, каким она потенциально является, необходимо проделать очень большую работу; требуется тщательное исследование минеральных ассоциаций и особенно изменчивости химического состава многих принципиально

важных минералов. Изменчивость минералов связана не только с валовым составом породы, но и с условиями температуры и давления, при которых они образуются. Минеральная фация отражает определенный интервал P и T , в пределах которого порода приобрела наблюдаемый минералогический состав. Различные фации характеризуются полями устойчивости их критических минералов или минеральных ассоциаций. Границы между фациями определяются кривыми равновесия реакций, приводящих к образованию этих минералов и их ассоциаций.

В 1940 г. Боуэн показал, что прогрессивный метаморфизм известняков и доломитов можно рассматривать как последовательность реакций, приводящих ко все возрастающей декарбонатизации * при повышении температуры при любом давлении. Боуэн отметил, что кривые равновесия этих реакций, нанесенные на диаграмму температур и давлений, ограничивают поля устойчивости специфических минералов и минеральных ассоциаций, образуя таким путем то, что он называет петрогенетической сеткой. В то время Боуэн считал, что хотя кривые равновесия нам еще не известны, их можно приблизительно построить, основываясь на геологической информации, полученной при изучении метаморфизованных известняков и доломитов.

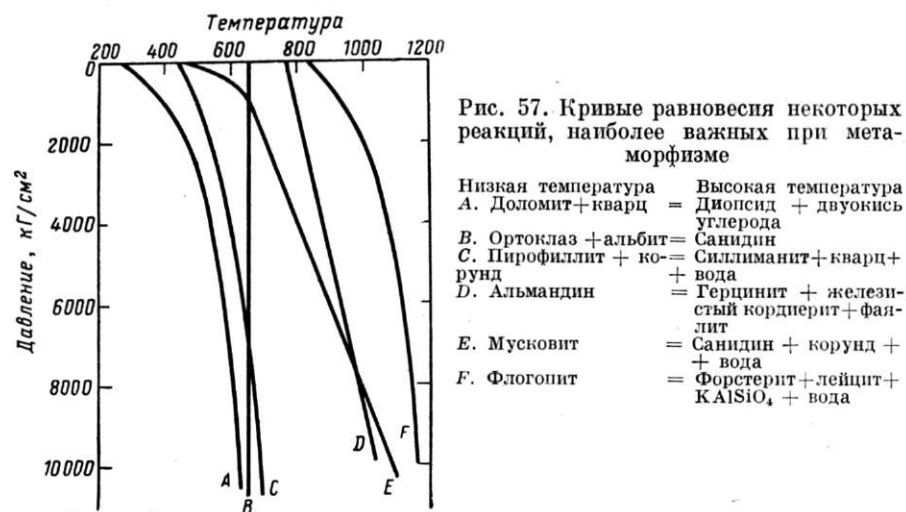
Термодинамические основы петрогенетической сетки и ее соотношение с принципом фаций были подробно рассмотрены Томпсоном (Thompson, 1955). Он подчеркивал, что границами фаций являются кривые моновариантного равновесия. Если в равновесии находятся только кристаллические твердые тела, то наклоны этих кривых определяются уравнением Клапейрона, а сами кривые должны быть практически прямыми. Однако во многих важных для метаморфических процессов равновесиях участвуют привносимые и теряемые летучие компоненты, такие как двуокись углерода и вода, находящаяся под давлением, равным или меньшим, чем давление, под которым находятся твердые тела. Если в равновесии участвует только один летучий компонент и его давление равно общему давлению, уравнение Клапейрона применимо, но кривые становятся вогнутыми в сторону оси давления и имеют положительный наклон, поскольку возрастание давления повышает температуру разложения вещества, содержащего летучие компоненты.

Эти принципы проиллюстрированы на рис. 57, где приведены кривые равновесия для ряда реакций в условиях метаморфизма. Эти кривые были или определены экспериментально или рассчитаны из термохимических данных. Можно видеть, что реакции, в которых участвуют летучие компоненты, характеризуются большей кривизной границ при низких давлениях и практически выпрямлением при сравнительно умеренных давлениях.

Как упоминалось выше, эти кривые построены исходя из предположения, что давление летучего компонента равно общему давлению.

* Принципы фаций глубинности, также основанные на равновесии с CO_2 , в 1937 г. сформулированы Д. С. Коржинским. (Прим. ред.).

Это условие не всегда выполняется при метаморфизме. Например, если метаморфизуемая порода связана при помощи пор с поверхностью, летучий компонент может удаляться, его парциальное давление может быть очень низким, в пределе приближаясь к давлению на поверхности. В этих условиях наклон кривой равновесия отрицательный. Такое положение было рассмотрено на примере реакции кальцит — волластонит (см. рис. 53). По существу мы имеем по два предельных случая для каждой реакции с участием летучих, а температура, при которой реакция может происходить, определяется способностью летучего удалиться из системы.



Наиболее распространенным летучим компонентом метаморфических реакций является вода. Ее роль в метаморфических процессах была подробно рассмотрена Йодером (Yoder, 1955). Он подчеркивает, что многие авторы при рассмотрении метаморфизма предполагают, что вода является компонентом, присутствующим всегда в количествах, достаточных для образования максимально гидратированных фаз из числа устойчивых при данных температуре и давлении. Если обнаруживаются минералы, имеющие гидратированный эквивалент, это считается указанием на то, что температура образования была выше кривой равновесия гидратированного эквивалента. Например, форстерит реагирует с водой с образованием серпентина при температуре около 500° . Но при отсутствии воды форстерит устойчив ниже 500° и может образовываться из магнезита и кварца при температурах 400° и ниже. Отсюда следует, что минералогический состав метаморфической породы зависит не только от состава исходного материала, температуры и давления, но и от количества и парциального давления воды и других летучих. В соответствии с терминами принципа фаций в каждой фации необходимо различать предельные варианты, соответствующие избытку и недостатку воды. Например,

в породах фации зеленых сланцев алюмосиликаты кальция представлены цоизитом или эпидотом, но в некоторых туфосодержащих граувакках, испытавших низкотемпературный метаморфизм, вместо этих двух минералов встречается пренит и кальциевые цеолиты, обладающие сходным с ними составом, но более высоким содержанием воды. Точно так же количество и парциальное давление углекислого газа сильно влияет на минералогию пород, содержащих в значительном количестве кальций и магний. В амфиболитовой и гранулитовой фациях могут быть устойчивыми или волластонит, или кальцит + кварц, что определяется парциальным давлением углекислого газа.

Важной особенностью кривых, приведенных на рис. 57, является их крутой наклон к оси температур. Иными словами, эти равновесия в большей степени зависят от температуры, чем от давления. Такие реакции пригодны для оценки температуры метаморфизма, но не давления. Реакций, сильно зависящих от давления, которые можно использовать в качестве геологических барометров и индикаторов глубины кристаллизации, очень мало. Так, известны богатые магнием гранаты, характерные, как это принято считать для пород, кристаллизующихся на большой глубине, например эклогитов. К сожалению, о равновесиях с участием этих гранатов известно мало. Хорошим геологическим барометром мог бы служить алмаз, но он встречается редко, что ограничивает возможности его применения. Вхождение алюминия в ортопироксены может служить индикатором давления, но если присутствуют другие алюминиевые минералы, применение и этого метода встречает трудности. Сильно зависящим от давления равновесием является переход кианита в другие полиморфные разновидности Al_2SiO_5 — силлиманит и андалузит. Плотность кианита около 3,6, силлиманита и андалузита около 3,2. Экспериментальное изучение этого равновесия подтвердило, что оно в значительной степени регулируется давлением и что кианит является фазой, равновесной при высоких давлениях и низких и умеренных температурах (см. рис. 52). В жадеитсодержащих метаграувакках Францисканской формации в Калифорнии обнаружен арагонит — фаза $CaCO_3$, устойчивая при высоких давлениях. Если принять, что метаморфизм происходил при 200° , присутствие жадеита указывает, что минимальное давление образования было равно 5 кбарам, а для образования арагонита необходимо давление 7 кбар. В гидростатических условиях эти давления соответствуют минимальной глубине метаморфизации этих пород — 20–25 км.

Развитие геохимии метаморфизма задерживается из-за отсутствия данных по условиям равновесия многих важных метаморфических реакций, особенно происходящих на низких ступенях метаморфизма. На рис. 57 отсутствуют кривые для температур ниже 400 – 500° , что объясняется трудностью осуществления реакций между твердыми телами при низких температурах в лабораторных условиях и недостатком термохимических данных для минералов, необходимых для расчета кривых равновесия. Кроме того, многие важные реакции

часто очень сложны, например одной из наиболее распространенных реакций при метаморфизме низкой ступени является реакция мусковит + хлорит = биотит; во многих районах образование биотита служит важным индикатором прогрессивного метаморфизма. Эта реакция не была воспроизведена экспериментально, лишь наблюдения за самими минералами указывают на ее сложность. Наиболее вероятно, что происходит не прямое соединение мусковита и хлорита, а по-видимому, имеет место реакция между мусковитом одного состава и хлоритом с образованием мусковита другого состава и биотита. Большинство минералов метаморфических пород обладает

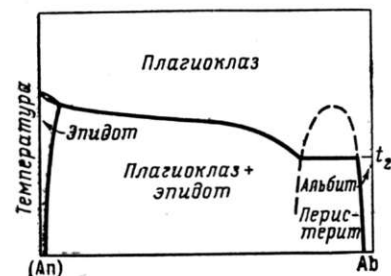


Рис. 58. Соотношение полей устойчивости цоизита (эпидота) и плаггиоклаза (Christie, Norsk Geol. Tidssk, 39, 270, 1959)

переменным составом вследствие возможности атомных замещений, и устойчивость минералов, так же как их способность реагировать с другими минералами, зависит от характера и степени этих замещений. Например, в метаморфических породах может изменяться состав гранатов от богатых железом альмандинов в слабо метаморфизованных сланцах до богатых магнием пиропов в сильно метаморфизованных эклогитах и гранулитах. Подобным образом по мере увеличения степени метаморфизма растет содержание кальция в плаггиоклазах и алюминия в роговой обманке.

То, что содержание анортита в плаггиоклазах метаморфических пород часто возрастает по мере увеличения степени метаморфизма замечено давно. Это является отражением независимого поведения натрия и кальция в этих породах. Натрий обычно почти полностью находится в форме альбитовой компоненты плаггиоклаза, в то время как кальций может входить в состав целого ряда кальциевых алюмосиликатов. В большинстве метаморфических пород низших ступеней альбит ассоциируется с цоизитом или минералом ряда клиноцоизит — эпидот. По мере возрастания степени метаморфизма плаггиоклаз становится все более кальциевым, а количество цоизита уменьшается. Цоизит превращается в анортит, который затем входит в состав плаггиоклаза. Реакция может быть описана уравнением:



Разумеется, это слишком упрощенное описание процесса, но уравнение показывает, что в равновесии принимает участие вода и оно должно сдвигаться при изменении парциального давления водяного пара. Если принять, что реакция происходит при некотором фиксированном значении давления водяного пара, связь между степенью метаморфизма и составом плаггиоклазов можно изобразить графически (рис. 58). Эта связь дополнительно осложняется разры-

вом смешимости в области богатых натрием плаггиоклазов существованием перистерита (глава пятая). Рентгеноспектральный микроанализ показал, что плаггиоклаз в породах фаций зеленых сланцев и эпидот-амфиболитовой представлен почти чистым альбитом (альбит $>_{99}$), в то время как в породах амфиболитовой фации присутствуют Ab_{80} и более кальциевые плаггиоклазы. На рис. 58 показано, что альбит и цоизит (эпидот) находятся в устойчивом равновесии при температуре T_2 . При этой температуре альбит полностью превращается в плаггиоклаз состава Ab_{80} , если в среде присутствует достаточно кальция. Если кальция не хватает, то образуется смесь двух плаггиоклазов: Ab_{99} и Ab_{80} . По мере возрастания температуры, если кальций присутствует все еще в достаточном количестве, плаггиоклаз последовательно обогащается анортитовой компонентой.

Превращения, подобные только что описанным, могут быть использованы как индикаторы условий метаморфизма. Тщательное изучение таких превращений как на искусственных системах, так и на самих метаморфических породах значительно расширит наши знания о различных фациях и их взаимоотношениях.

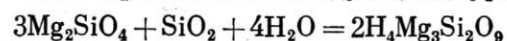
МЕТАСОМАТОЗ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

При рассмотрении принципа фаций мы считали, что метаморфические породы являются конечными продуктами химических реакций. Равновесные минеральные ассоциации определяются условиями метаморфизма и конечным составом, который имеет рассматриваемая порода. Мы не касались вопроса о возможных изменениях состава пород, прошедших метаморфизацию, т. е. о том, происходил ли метасоматоз. Нам осталось обсудить некоторые проблемы, связанные с метасоматозом, не касаясь способа переноса веществ его вызывающих, так как это уже обсуждалось в предыдущем разделе. Доказательством того, что имели место метасоматические процессы, является отличие химического состава конечного продукта от состава исходной породы. Это совершенно очевидно в случае таких пород, как серпентиниты, тальк-карбонатные породы и им подобные, валовый химический состав которых не соответствует ни изверженным, ни осадочным породам. Но положение редко бывает таким ясным. Обычные типы осадочных и изверженных пород сильно варьируют по составу, что необходимо всегда иметь в виду при интерпретации результатов анализов различных образцов из одной и той же формации.

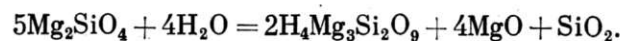
В результате изучения состава метаморфических пород Лападу-Арг (Lapadu-Hargues, 1945) пришел к выводу, что происходит последовательное изменение состава в процессе метаморфизации глинистых осадков, в конечном итоге приводящее к образованию пород гранитного состава. Это утверждение основано на статистическом сравнении 302 анализов глинистых и слюдястых сланцев, гнейсов и гранитов, из которого следует, что содержание калия и натрия возрастает, а кальция, магния и железа убывает в ряду от неметаморфизованных пород до гранитов. Ценность такого рассмотрения сомнительна,

поскольку отдельные анализы всех этих пород колеблются в широких пределах и вывод Лападю-Арга, возможно, недостаточно обоснован. Даже если эта тенденция носит парагенетический характер, вряд ли можно доказать, что все породы в ряду прогрессивного метаморфизма, от осадочных пород до гнейсов, подвергались метасоматозу. При рассмотрении проблем такого рода следует изучать отдельно каждый случай. Иногда имеются доказательства привноса или выноса определенных элементов, иногда хорошо прослеживается изохимический характер метаморфизма.

Реакции, сопровождающие метасоматоз, разумеется, подчиняются физико-химическим принципам, из которых наиболее важными являются правило фаз и закон действующих масс. Кроме того, к метасоматозу применимо дополнительное правило, выработанное на основе опыта: метасоматоз обычно не сопровождается изменением объема, т. е. объем породы, подвергнувшейся метасоматозу, обычно равен объему породы до метасоматоза. Это очень важно в связи с тем, что метасоматические реакции нельзя количественно выразить обычными простыми уравнениями, в которых массы веществ справа и слева равны друг другу, а изменение объема не принимается во внимание. Так, Тернер и Ферхуген, показали, что серпентизация оливина может быть представлена следующими уравнениями:



или



Из этих двух уравнений лучше описывает превращение оливина в равный объем серпентина второе (если принять, что избыток MgO и SiO₂ удаляется в раствор), и можно предполагать, что оно лучше описывает реальный процесс. Таким образом, использование простых реакций при интерпретации метасоматоза может приводить к ошибкам, так как эти реакции сопровождаются заметными изменениями объема, хотя они и полезны для понимания качественного характера процесса.

Некоторые случаи метасоматоза выше рассматривались, например образование доломита при действии магнийсодержащих растворов на кальцит (см. главу шестую). По-видимому, многие рудные месторождения являются продуктом метасоматоза ранее существовавших пород, замещенных на рудный материал при сохранении объема. Метасоматоз часто сопровождает поздние стадии магматизма. Многие месторождения фарфоровых глин, например Корнуольские, вероятно, являются результатом метасоматического изменения гранитов, вызвавшего превращение полевого шпата в каолин по схеме



То, что метасоматоз не сопровождается изменением объема, видно по образованию псевдоморфоз каолина по полевоому шпату. Особенно легко подвергаются метасоматозу ультраосновные породы. Наиболее распространенной формой их изменения является превращение

в серпентин. Но если присутствует или привносится кальций, могут образовываться такие ассоциации как актинолит — хлорит. При температурах соответствующих фаций зеленых сланцев CO₂ может замещать SiO₂, в результате чего в качестве конечных продуктов могут возникать тальк-доломитовые доломит-кварцевые породы. Наиболее полные описания метасоматоза посвящены образованию некоторых рудных месторождений, поскольку они обычно хорошо вскрыты горными выработками, а их интерпретация имеет большое практическое значение. Впервые такие метасоматиты были описаны в связи с месторождениями в сильно метаморфизованных докембрийских толщах Швеции, и поэтому объекты такого рода называются шведским словом *скарны*. Обычно протяженные тела скарнов развиваются вокруг железных руд в известняках. Главные минералы скарнов — гранат (андрадит), пироксен (геденбергит) и амфибол (актинолит или роговая обманка). Часто можно проследить, что источником метасоматизирующих растворов являются близлежащие интрузии гранитов. Иногда скарны обязаны своим происхождением взаимному обмену веществом между рудным телом и вмещающей породой во время регионального метаморфизма.

Интересным развитием концепции метасоматоза является учение о фронтах (Reynolds, 1947). Оно развивалось в связи с теориями происхождения гранитных батолитов путем метасоматоза ранее существовавших пород, вызванного процессами миграции ионов через твердые тела. При этом происходит не только привнос элементов, свойственных гранитам, таких как натрий и калий, но и удаление лишних элементов, например кальция, магния и железа. На основе этого утверждается, что вмещающая порода, окружающая гранит, должна быть «базифицирована» в результате привноса этих избыточных элементов, и волна мигрирующего материала, называемая «основным фронтом», должна идти впереди гранитного фронта. Фронт наблюдается всегда, когда существует диффузионный предел, отмеченный изменением минералогического состава. Исходя из этого, основные зоны роговиков вокруг интрузий считаются доказательством существования последовательных фронтов. Тернер и Ферхуген отметили, что трудно объяснить различие в размерах между гигантскими гранитными батолитами и узкими ореолами, окружающими их, с точки зрения учения о фронтах. Чем больше размер батолита, тем шире должна быть волна мигрирующих ионов, идущая впереди его, тем шире должен быть метаморфический ореол. Многие ореолы роговиков свидетельствуют о том, что различие минералогического состава последовательных зон являются в большей степени отражением температурного градиента при удалении от интрузии, чем последовательным изменением химического состава.

АКЦЕССОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

О распространении и распределении второстепенных и редких элементов в изверженных породах имеется большое количество данных (в меньшей степени это относится к осадочным породам),

для метаморфических пород эти данные на удивление скудны. Это приводит к различного рода толкованиям относительно поведения и возможного геологического значения малых элементов в метаморфических сериях. Например, распространение турмалина в кристаллических сланцах, образовавшихся из осадочных пород, приводилось в качестве доказательства борного метасоматоза под действием предполагаемой глубокозалегающей гранитной интрузии. Однако многие морские глины заметно обогащены бором и этого количества, возможно вполне достаточно для объяснения появления турмалина во многих кристаллических сланцах.

Теоретические предпосылки дают право сделать некоторые предположения относительно возможного характера поведения некоторых элементов. Можно ожидать, что редкие элементы с ярко выраженными литофильными свойствами будут следовать правилам Гольдшмидта, контролирующим вхождение (маскировка, допуск и захват) элементов в кристаллические структуры наиболее распространенных минералов метаморфических пород. Бóльшее разнообразие минералов и условий кристаллизации метаморфических пород по сравнению с изверженными приводит и к более сложным соотношениям. Вследствие большей возможности возникновения нарушений в кристаллических структурах при повышенных температурах можно предполагать и более легкое вхождение посторонних элементов в минералы, образовавшиеся на высоких ступенях метаморфизма. Для определения условий окончательного осаждения редких элементов, вероятно, наиболее важными факторами являются халькофильный или слабо халькофильный характер элемента, его электроотрицательность и концентрация сульфидных ионов, а не ионный размер.

Одной из немногих работ по малым и редким элементам в метаморфических породах, в которой приводятся геологические и геохимические данные, является работа Шоу (Shaw, 1954). Для исследования Шоу выбрал формацию Littleton в Нью-Хемпшире, поскольку она представляет собой серию глинистых пород, претерпевших прогрессивный региональный метаморфизм. В настоящее время можно наблюдать переходы от глинистых сланцев к более интенсивно метаморфизованным породам — силлиманитовым сланцам и гнейсам. Было проанализировано 63 образца, характеризующих все ступени метаморфизма. Результаты этого обширного исследования показали, что концентрация большинства элементов в процессе метаморфизма остается постоянной. Из редких элементов только для никеля и меди установлено небольшое уменьшение концентрации, а для лития и свинца — отчетливое ее увеличение, причем последнее до некоторой степени коррелируется с калиевым метасоматозом.

Эта работа Шоу имеет принципиальное значение, так как она показывает, что формация существенно однородного состава сохраняет первичный характер распределения малых и редких элементов даже после воздействия интенсивного площадного метаморфизма. Следовательно, характер распределения малых и редких элементов

может служить ключом к определению характера исходной породы. Этот принцип нашел применение в проблеме первичной природы некоторых амфиболитов. Почти идентичные амфиболиты, состоящие в основном из роговой обманки и плагиоклаза, могут развиваться как при скарновом метасоматозе карбонатных осадков, так и при существенно изохимическом метаморфизме габброидных и диоритовых пород. Наиболее верным решением вопроса об их происхождении, возможно, является учение различий унаследованного состава акцессорных элементов. При динамо- и термометаморфизме габброидных пород обычно не происходит выноса таких элементов, как хром, кобальт, никель и медь, тогда как для амфиболитов, образовавшихся при замещении мраморов, наблюдается обратная тенденция — недостаток этих элементов и повышение концентрации бария и свинца.

В некоторых условиях, однако, значительные изменения в распределении акцессорных элементов. Де Воре (De Vore, 1955) проделал большое количество анализов отдельных минералов из пород различных метаморфических фаций и пришел к выводу, что замещение одних минеральных ассоциаций другими должно сопровождаться перераспределением и фракционированием большинства основных и малых элементов. Он предполагает, например, что при переходе горнблендит эпидот-амфиболитовой фации в горнблендит гранулитовой фации могут освобождаться значительные количества Sr, Ni, Cu и Mg, а при обратном превращении — Pb, Zn, Ti, Mn, Fe. Данные де Воре показывают, что при преобразовании 1 км³ горнблендит эпидот-амфиболитовой фации в горнблендит гранулитовой фации освобождается 8 млн. т Sr_2O_3 , 4 млн. т NiO, 800 тыс. т CuO, а при обратном превращении может освободиться 11 млн. т MnO, 94 млн. т TiO_2 , 800 тыс. т ZnO и 27 тыс. т PbO. Этот процесс можно было бы считать источником рудных элементов, однако, поскольку еще отсутствуют предположения, основанные на убедительных данных, в отношении механизма выноса этих элементов и концентрации их в рудных телах и описания каких-либо рудных отложений, образовавшихся таким путем. Изложенная концепция должна рассматриваться скорее как интересная спекуляция, чем как установленный факт.

УЛЬТРАМЕТАМОРФИЗМ

Если в процессе метаморфизма температура продолжает повышаться, то в конечном итоге любая порода должна расплавиться. Таким путем возникает магма, но дальнейшая ее геохимическая эволюция уже не является частью метаморфизма. Однако регенерация магмы происходит не при каких-то определенных температуре и давлении, а выше некоторого интервала температур и давлений. Этот процесс может не достигать завершения, а прерываться на любой стадии, вследствие чего смешанные породы носят характер как изверженных пород, так и метаморфических.

Данный процесс можно рассматривать как обратный магматический кристаллизации. Можно предполагать, что при плавлении пород первая образующаяся жидкость имеет сходство с последней жидкой фракцией магмы и обогащена кремнеземом, натрием, калием, алюминием и водой. Процесс дифференциального плавления, или анатексис, видимо начинается с «выпотевания», выделения, низкоплавкой фракции из общей массы породы и скопления ее в линзы. На основе экспериментальных работ по кристаллизации водных полевошпатовых расплавов можно предполагать, что дифференциальное переплавление пород начинается при температурах порядка 600—700°. Если процесс останавливается на этой точке, переплавленный материал кристаллизуется как агрегат кварца и полевого шпата в виде линз среди более тугоплавкого вещества. Образуются породы, названные венитами, представляющие собой разновидность мигматитов. Подобный продукт может образоваться при инъекции последней фракции кристаллизующейся магмы между слоями твердой породы (послойная инъекция). Образующиеся породы названы артеритами для отличия от пород, образующихся при дифференциальном плавлении. В поле же часто трудно решить, является ли мигматит артеритом или венитом; возможно, что оба выше рассмотренных процесса протекали при формировании породы одновременно.

В условиях ультраметаморфизма наиболее вероятно, что регенированная магма будет гранитной. Возможно, что некоторые граниты образовались путем переплавления материала соответствующего состава. Безусловно, граниты могут образовываться и без переплавления исходной породы. Минеральная ассоциация гранита — кварц, калиевый полевой шпат, биотит и (или) роговая обманка — является типичной для амфиболитовой фации, и любая горная порода с общим составом, соответствующим граниту (или превращенная в таковую при метасоматозе), перекристаллизовывается с образованием этой типичной минеральной ассоциации в условиях этой фации. В общем случае в результате направленного давления при кристаллизации образуются гнейсы, а если направленное давление является слабым или отсутствует, образуются нормальные граниты.

Таким образом, граниты могут образоваться несколькими путями: при фракционной кристаллизации магмы; при кристаллизации расплава, возникшего в результате дифференциального плавления ранее существовавших пород; при перекристаллизации без переплавления предшествующих пород. В пределах любого тела гранитов могут наблюдаться участки различного происхождения. При выборе модели образования конкретного гранита, отвечающей всем полевым и лабораторным данным геолога, ответ, возможно, будет неоднозначным. Характер дискуссии о происхождении гранитов убедительно свидетельствует о трудности определения границы между магматическими и метаморфическими процессами в реальных породах.

ЛИТЕРАТУРА

- Barth T. F. W. (1962). *Theoretical petrology* (second edition) 416 pp. John Wiley and Sons, New York. Gives a comprehensive and logical presentation of principles and underlying theory of the petrology of metamorphic rocks.
- Bowen N. L. (1940). Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite. *J. Geol.* 48, 225—274. A classic paper in which the concept of a petrogenetic gird was first formulated.
- Clarke F. W. (1924). *The data of geochemistry*. Chapter 14.
- DeVore G. W. (1955). The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements. *J. Geol.* 63, 159—190. Discusses the changes in trace-element content between metamorphic facies and the possibility that metamorphic transformations liberate ore-forming materials.
- Eskola P., in Barth T. F. W., C. W. Correns, and P. Eskola (1939). *Die Entstehung der Gesteine*. 422 pp. Springer — Verlag. Berlin. A comprehensive account of metamorphic petrogenesis by the leading European worker in this field.
- Lapadu — Hargues P. (1945). Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certain séries cristallophylliennes. *Bull. Soc. Geol. France*, 5th series, 15, 255—310. Concludes from a study of average composition of the different rock types that the series shale-schist-gneiss-granite is a paragenetic series brought about by progressive metasomatism.
- Packham G. H., and K. A. W. Crook (1960). The principle of diagenetic facies and some of its implications. *J. Geol.* 68, 392—407. An illuminating discussion of the relationship of diagenesis to metamorphism.
- Perrin R., and M. Roubault (1949). On the granite problem. *J. Geol.* 57, 357—379. A statement of the view that granites have originated by ionic diffusion and reaction in the solid state rather than by crystallization of melts or metasomatism by liquids or gases.
- Ramberg H. (1952). *The origin of metamorphic and metasomatic rocks*. 317 pp. University of Chicago Press, Chicago. A comprehensive account of metamorphism and metamorphic rocks, with emphasis on their interpretation in terms of thermodynamics and crystal chemistry.
- Rankama K., and Th. G. Saha (1950). *Geochemistry*. Pp. 243—263.
- Reynolds D. L. (1947). The association of basic «fronts» with granitisation. *Science Progr.* 35, 205—219. A review article discussing the evidence for basic fronts surrounding granite masses formed by metasomatism.
- Shaw D. M. (1954). Trace elements in pelitic rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 65, 1151—1182. Gives a statistical analysis of the content of minor and trace elements in sixtythree rocks from the same formation, representing all grades of metamorphism from shales to sillimanite gneisses.
- Thompson J. B. (1955). The thermodynamic basis for the mineral facies concept. *Am. J. Sci.* 253, 65—103. A thorough treatment of the thermodynamics of metamorphism and the geological applications.
- Turner F. J., and J. Verhoogen (1960). *Igneous and metamorphic petrology* (second edition), 694 pp. McGraw — Hill Book Co., New York. Contains a comprehensive account of metamorphism and metamorphic rocks, with emphasis on the physical chemistry involved.
- Winkler H. G. F. (1965). *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 220 pp. Springer — Verlag, New York. A thorough discussion of the chemical and mineralogical transformations accompanying rock metamorphism.
- Yoder H. S. (1955). Role of water in metamorphism. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* 62, 505—524. Criticizes the concept of the ubiquitous occurrence and adequate supply of water in metamorphism and discusses the consequences of a water-deficient environment.
- Yoder H. S. and H. P. Eugster (1955). Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 225—280. An exhaustive study of one of the most abundant and widespread metamorphic minerals.

Глава одиннадцатая

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

ЗЕМЛЯ КАК ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

С геохимической точки зрения Землю можно считать закрытой системой в том смысле, в каком этот термин используется в физической химии. Конечно, этот взгляд можно критиковать, считая его слишком большим упрощением: мы знаем, что вещество — метеориты и космическая пыль — непрерывно поступают на Землю из космического пространства, а некоторое количество водорода и гелия теряется из верхней атмосферы в окружающее пространство. Однако это поступление и потеря вещества ничтожны по сравнению с массой системы в целом. Если наша интерпретация геологической истории верна, то химические процессы, протекающие на поверхности и в глубинах Земли, были, вероятно, практически неизменными в течение последних 3000 млн. лет.

В силу самой природы вещей геохимик изучает главным образом поверхность Земли, ибо только она доступна для непосредственных исследований. При рассмотрении происхождения и структуры Земли использовались некоторые логические соображения, позволившие обосновать рассуждения о вероятной природе глубин планеты. Данные, на которых эти соображения основаны, являются косвенными и их интерпретация неоднозначна. Однако общая картина строения Земли — железо-никелевое ядро, мантия, состоящая главным образом из силикатов магния и железа, и кора, основными компонентами которой являются кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий и калий, — позволяет с единых позиций интерпретировать информацию, полученную из множества независимых источников — в результате исследования метеоритов, физики и химии Земли, сейсмических данных и т. п. Следовательно, мы можем принять такую картину в качестве рабочей гипотезы, никогда не забывая, однако, что она является только гипотезой, а не строго доказанным фактом.

Согласно одному из немногих положений, по которому, по-видимому, достигнуто общее согласие, современное состояние Земли формировалось не в процессе ее образования. Геохимические данные подтверждают идею о том, что глубинное строение планеты является,

вероятно, результатом процессов, которые протекали под действием сил, возникших внутри самой Земли. Земля представляет собой систему, имеющую значительную массу, и поэтому на слагающие ее компоненты действуют ее собственные гравитационные силы. Гравитационное поле влияет на распределение вещества таким образом, что более тяжелые фазы имеют тенденцию перемещаться к центру планеты, а более легкие — по направлению к поверхности. Скорость такой гравитационной дифференциации зависит прежде всего от вязкости системы; эти процессы в газовой фазе идут быстрее, чем в жидкости, а в жидкости быстрее, чем в твердой фазе. Поэтому предположение, что Земля в какой-то период была жидкой, позволяет объяснить, как могла бы произойти такая гравитационная дифференциация в течение относительно короткого периода времени.

Геофизические данные свидетельствуют в пользу теории, согласно которой Земля имеет слоистую структуру, обусловленную разделением ее вещества на оболочки различной плотности. Гольдшмидт назвал этот процесс первичной геохимической дифференциацией. Такое разделение вызвано действием гравитации на систему, главными компонентами которой были железо, кислород, магний и кремний. Принципиально важным компонентом было железо, так как распределение элементов между металлическим ядром и силикатной мантией контролировалось значением их окислительного потенциала относительно потенциала железа. Элементы, более легко окисляемые, чем железо, концентрировались в мантии; остальные, образуя сплав с железом, формировали ядро. Поэтому поведение элементов в этой первичной геохимической дифференциации в сущности отражает число и строение их электронных оболочек. Элементы, образующие ионы со структурой типа благородных газов, переходят в силикатную фазу; переходные элементы концентрируются в металлическом ядре или в сульфидной фазе.

КОРА КАК НЕЗАВИСИМАЯ СИСТЕМА

Четкое разделение планеты на кору, мантию и ядро позволяет рассматривать внешнюю часть Земли как независимую физико-химическую систему. В этом случае миграцию вещества в пределах коры можно считать независимым явлением. Миграция бывает механической, в результате орогенических движений или под действием гравитационных сил, и химическая. Механические движения являются областью геологии. Геохимия изучает миграцию элементов под влиянием физико-химических сил. Такая миграция обычно рассматривается в рамках процессов магматизма, седиментации и метаморфизма. Выше было показано, что поведение элементов в процессе магматической кристаллизации прежде всего зависит от размеров их ионов. Тот или иной элемент появляется в тех минералах, в структуры которых он входит наиболее легко и с максимальным уменьшением свободной энергии. Распределение элементов в соответствии с их ионными размерами в такого рода процессах было названо

Гольдшмидтом вторичной геохимической дифференциацией. В результате магматической кристаллизации существенные количества некоторых элементов поступают также в атмосферу и гидросферу.

Процессы осадкообразования можно считать дальнейшим развитием геохимической дифференциации. При сравнительно низких температурах гипергенных процессов взаимное замещение ионов в структурах минералов в значительной степени затруднено, хотя возможно и имеет некоторое значение. Большое значение приобретают процессы соосаждения в конкретных физико-химических условиях, в результате которых в определенных типах отложений возникают определенные ассоциации элементов. Факторы, контролирующие такое соосаждение, связаны со свойствами ионов в водных растворах и наибольшее значение среди них имеет ионный потенциал. Следовательно, геохимическая дифференциация в процессах осадкообразования определяется в значительной степени соотношениями между ионными радиусами и ионными зарядами.

Большую роль в процессах осадкообразования играет взаимодействие гидросферы и атмосферы с литосферой. Вода и углекислота захватываются при образовании осадочных минералов; растворимые ионы, особенно натрия, постепенно накапливаются в гидросфере. С осадкообразованием тесно связаны процессы жизнедеятельности организмов, но их можно рассматривать и отдельно. Эти процессы также теснейшим образом связаны с гидросферой и атмосферой. Выше отмечалось, что современный состав атмосферы, вероятно, формировался в значительной степени под влиянием процессов фотосинтеза, и что баланс растворенного в океане материала также в значительной степени является функцией деятельности органической жизни. Таким образом, дальнейшая геохимическая дифференциация происходит в биосфере в результате метаболизма организмов.

Рассмотренная последовательность процессов приводит в целом ко все более увеличивающейся степени геохимической дифференциации. Эта тенденция противоположна особенностям метаморфического процесса. Обычно процесс метаморфизма приводит к гомогенизации материала, к более однородному распределению элементов. Можно представить себе неограниченный метаморфизм, который протекал бы в идеальных условиях и привел бы к полной гомогенизации всего вещества коры. Это может показаться преувеличением, но то, что такая тенденция существует, доказывается сравнительно однородным химическим и минералогическим составом древних геологических формаций. По сравнению с большим разнообразием химических типов горных пород молодого возраста широко распространенные архейские гнейсы представляются относительно однородными, что, вероятно, обусловлено большой длительностью метасоматических и метаморфических реакций, преобразующих исходные толщи.

Таким образом, относительная распространенность элементов определялась прежде всего стабильностью их изотопов, т. е. числом протонов и нейтронов в ядре и энергией их связи. Процессы форми-

рования Земли привели к начальному разделению элементов в соответствии с их летучестью или способностью образовывать летучие соединения; Земля, очевидно, обеднена такими элементами и их соединениями по сравнению с космосом в целом. Разделение Земли на железное ядро и силикатную мантию и кору явилось результатом интенсивного фракционирования элементов в зависимости от их «сродства» к металлическому железу или к силикату; это фракционирование контролировалось числом и строением внешних электронных оболочек. Следующий этап эволюции Земли заключался в затвердевании мантии и коры, что привело к дальнейшему фракционированию; на этом этапе определяющим было участие различных элементов в равновесии жидкость \rightleftharpoons кристаллы. Главным контролирующим фактором был ионный размер.

В течение геологического времени существенное разделение элементов на земной поверхности происходило в результате процессов осадкообразования; судьба элемента в этих условиях по существу определяется его ионным потенциалом, отношением размера иона к его заряду. Абсолютная распространенность элемента обусловлена структурой его ядра; его распространенность в различных космических объектах или в различных оболочках Земли обусловлена более «поверхностными» свойствами атома, такими как число и строение электронных орбит, и размером атома или иона. Геохимическое поведение каждого элемента зависит от его индивидуальных свойств, проявляемых в различных физико-химических условиях на каждой стадии геохимического цикла.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

Общая картина миграции элементов во внешней части Земли приводит нас к концепции геохимического цикла (рис. 59). В литосфере геохимический цикл начинается с первичной кристаллизации магмы. Он включает изменение и выветривание изверженных пород, перенос и отложение продуктов их разрушения, диагенез и литификацию осадков вплоть до их метаморфизма, протекающего со все возрастающей степенью до тех пор, пока в результате анатексиса и палингенеза не образуется магма. Так же как и любой идеальный цикл, этот геохимический цикл не реализуется на практике полностью; на некоторой стадии превращение пород может задержаться на неопределенно долгое время или могут возникнуть побочные, более короткие циклы, или даже процессы могут пойти в обратном направлении. Геохимический цикл не является замкнутой системой ни в отношении вещества, ни в отношении энергии. В него вовлекается «первичная» магма, поступающая с глубин и несущая с собой энергию в форме тепла. На поверхность Земли из космического пространства все время поступает метеоритное вещество, но в незначительных количествах; однако его можно обнаружить в глубоководных отложениях, скорость накопления которых очень мала. Из космического пространства энергия поступает в форме солнечной

радиации, подавляющая часть которой, однако, теряется в окружающее пространство за счет излучений самой Земли.

Геохимический цикл оказывается весьма полезной концепцией, на основе которой можно обсуждать многие аспекты геохимии, особенно при исследовании путей миграции какого-либо элемента при прохождении им различных стадий цикла. Полное знание поведения отдельных элементов в цикле является одной из основных проблем геохимии. Элемент может иметь тенденцию к концентрации в определенном типе образований на некоторой стадии

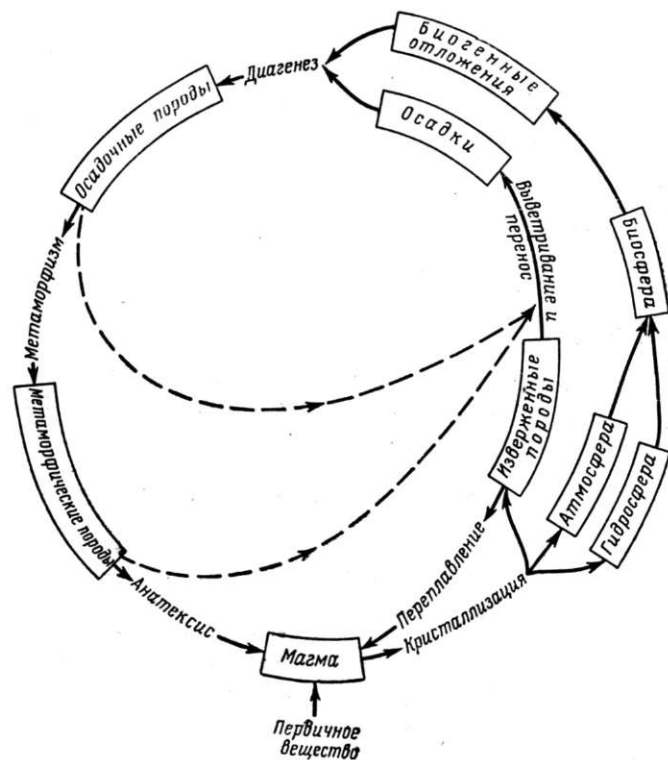


Рис. 59. Геохимический цикл

или может оставаться в рассеянном состоянии в течение всего цикла. Детально геохимический цикл исследован только для небольшого числа элементов, а для большинства наши знания фрагментарны.

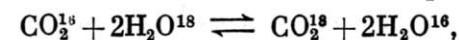
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ В ГЕОХИМИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ

Геохимический цикл нередко приводит к концентрации определенного элемента на некоторой стадии цикла, например углерода в биогенных отложениях. Для элементов, состоящих из более чем од-

ного изотопа, возможно также более тонкое фракционирование — фракционирование отдельных изотопов. Некоторое время полагали, что такое изменение изотопного состава не происходит в природе, за исключением элементов, подобных свинцу, у которых один или несколько изотопов являются конечными членами радиоактивных семейств; считали, что другие элементы имеют постоянный изотопный состав несмотря на их участие в геологических или биологических процессах. Однако с развитием чувствительных методов масс-спектрального анализа было установлено, что изотопный состав некоторых элементов изменяется при геологических процессах. В связи с этим появилась изотопная геология, которую Ранкама определяет как область исследований геологических явлений, основанных на использовании стабильных и нестабильных изотопов и изменений их распространенности.

Разделение изотопов может идти различными путями и является следствием того факта, что термодинамические и кинетические свойства систем молекул зависят от массы атомов их составляющих, и поэтому «небезразличны» к вхождению тех или иных изотопов. Наиболее сильное фракционирование достигается в случае максимальной разницы масс взаимозамещающихся изотопов, т. е. при вхождении элементов с низкими атомными весами в соединения с небольшим молекулярным весом. В природе наиболее эффективное фракционирование наблюдается в системах с участием газовой фазы, когда в них происходит непрерывная фракционная дистилляция. Поэтому наиболее широко известно разделение изотопов элементов, образующих газообразные соединения (H, C, O, S).

Химическое фракционирование изотопов отражает небольшие различия свободной энергии образования изотопных молекул из составляющих их атомов. Для реакции между молекулами, содержащими различные изотопы какого-либо элемента, например для реакции



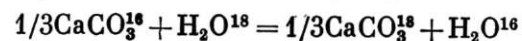
константа равновесия может заметно отличаться от единицы, и кислород, входящий в уголекислоту и воду, может иметь измеримую разницу в изотопном составе. Константы равновесия для подобных реакций могут быть рассчитаны методами статистической механики; они зависят от температуры, и обычно фракционирование изотопов уменьшается с повышением температуры. Рассчитанные значения коэффициента разделения для приведенной выше реакции составляют соответственно 1,055; 1,047; 1,027 и 1,017 при 0; 25; 127 и 227°; экспериментально определенные значения констант согласуются с этими значениями. Температура, таким образом, является основным фактором, контролирующим изотопное фракционирование, но разделение изотопов может зависеть и от других факторов, влияющих на поведение системы в различных химических процессах: давления, химического состава и коэффициентов активности компонентов в растворах. Кинетические эффекты также могут заметно повлиять на величину коэффициента разделения.

При решении самых различных геологических проблем были использованы вариации отношения $O^{18} : O^{16}$. Обычно результаты приводятся в виде значений δ , которое отражает отличие этого отношения, измеренного в образце, от отношения в средней морской воде, принятой за стандарт. Величина δ выражается в частях на тысячу (промилях); положительные значения указывают на относительно обогащение O^{18} . Измерения отношения $O^{18} : O^{16}$ можно использовать при исследовании природных вод и циркуляции воды и водяного пара. Ниже приведены некоторые типичные цифры.

Пар в равновесии с морской водой	—8
Речная вода, Аляска	—20
Снег, Чикаго	—17
Дождь, Чикаго	—7
Речная вода, Миссисипи	—4
Снег, Южный полюс	—50

Эти цифры показывают, что снег на Южном полюсе заметно обеднен O^{18} по отношению к водяному пару, находящемуся в равновесии с морской водой. Очевидно, масса морского воздуха постепенно обогащается H_2O^{18} за счет преимущественного удаления из него с дождями и снегом H_2O^{16} .

Измерения отношения изотопов кислорода с успехом используются для оценки палеотемператур. Для реакции



константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{(O^{18} : O^{16})_{CaCO_3}}{(O^{18} : O^{16})_{H_2O}}.$$

Величина K реакции изотопного обмена кальцит—вода равна 1,0286 при 25° , уменьшаясь на 0,00023 на градус при повышении температуры. При точности анализа $\pm 0,0001$ это позволяет определить температуру отложения кальцита из воды с известным изотопным составом с точностью $0,5^\circ$.

Так как отношение $O^{18} : O^{16}$ в океанической воде практически неизменно, это отношение в кальците, отложившемся из нее, будет зависеть от температуры. Таким образом, если карбонатные скелеты морских организмов растут в изотопном равновесии с морской водой, отношение $O^{18} : O^{16}$ для этих карбонатов будет мерой температуры, при которой карбонат захватывался организмом. Конечно, если вещество раковины перекристаллизовывается или его изотопный состав изменяется в результате изотопного обмена в последующих геологических процессах, отношение $O^{18} : O^{16}$ изменится, и тем самым изотопная «запись» температуры отложения будет стерта. Очевидно, измеренные таким образом палеотемпературы имеют реальное значение для ископаемых карбонатов вплоть до мезозоя. Например, по образцам верхнемеловых ископаемых из США, включая Аляску, из Сибири, Швеции, Дании, Франции и Германии определены тем-

пературы, колеблющиеся от 12 до 28° . Самые низкие значения наблюдались для образцов из Аляски и Сибири. Эти результаты показали, что климат в верхнем мелу был относительно мягким и характеризовался значительно менее выраженной климатической зональностью, чем в настоящее время. Температура северных океанов и, вероятно, температура глубинных слоев других океанов (глубинные океанические воды поступают из полярных областей) составляла около 14° , что значительно выше, чем современная температура глубин океанов.

Одной из перспективных областей приложения данных по изотопному составу кислорода является петрология, в том числе проблемы диагенеза и рудообразования. Породы обычно состоят из двух или более сосуществующих минералов. Если эти минералы находились во время кристаллизации в изотопном равновесии с H_2O и друг с другом, то температуры этого равновесия могут быть определены при использовании одновременно нескольких значений коэффициентов разделения, зависящих от температуры. Однако диапазон колебаний отношения $O^{18} : O^{16}$ в силикатах, карбонатах и окислах в изверженных и метаморфических породах известен недостаточно. Затруднение представляет и количественное выделение кислорода из силикатов и окислов. Предпринятые попытки исследования изотопного состава кислорода в этих объектах показали, что наблюдаются вариации состава, но измерения были относительно грубыми. Современные исследования в этой области проводятся по двум направлениям: лабораторные исследования констант обменного равновесия как функций температуры и исследования природных минеральных ассоциаций, подобранных таким образом, чтобы температуры, оцениваемые по изотопным данным, можно было сравнить с температурами образования этих минералов, определенными другими, неизотопными методами. Интерпретацию изотопных данных можно связать с термической историей образца, особенно в породах, которые претерпели длительное медленное охлаждение вслед за первичной кристаллизацией. Исследования в областях развития регионального метаморфизма показали, что изотопное равновесие, по-видимому, «закаляется» в породах низкой ступени метаморфизма, но распределение изотопов, соответствующее высокотемпературным равновесиям, вероятно, нарушается под действием ретроградных эффектов.

Фракционирование изотопов углерода рассматривалось в главе девятой в связи с обсуждением цикла углерода. Другим элементом, для которого имеются многочисленные данные по изотопному фракционированию в природе, является сера (рис. 60). В данном случае за стандарт, относительно которого рассматривается изотопный состав серы, принята сера троилита метеоритов, характеризующаяся исключительным постоянством отношения $S^{32} : S^{34}$, равного $22,21^*$;

* В настоящее время это отношение принимается равным $22,22$. (Прим. ред.).

она может, вероятно, рассматриваться как представитель первичной серы. Относительное содержание S^{34} в земной коре колеблется приблизительно до 5% в обе стороны от этого стандарта. Значение δS^{34} на рис. 60 определяется уравнением

$$\delta S^{34} = \left(\frac{(S^{34} : S^{32})_{\text{образец}}}{(S^{34} : S^{32})_{\text{стандарт}}} - 1 \right) \cdot 1000.$$

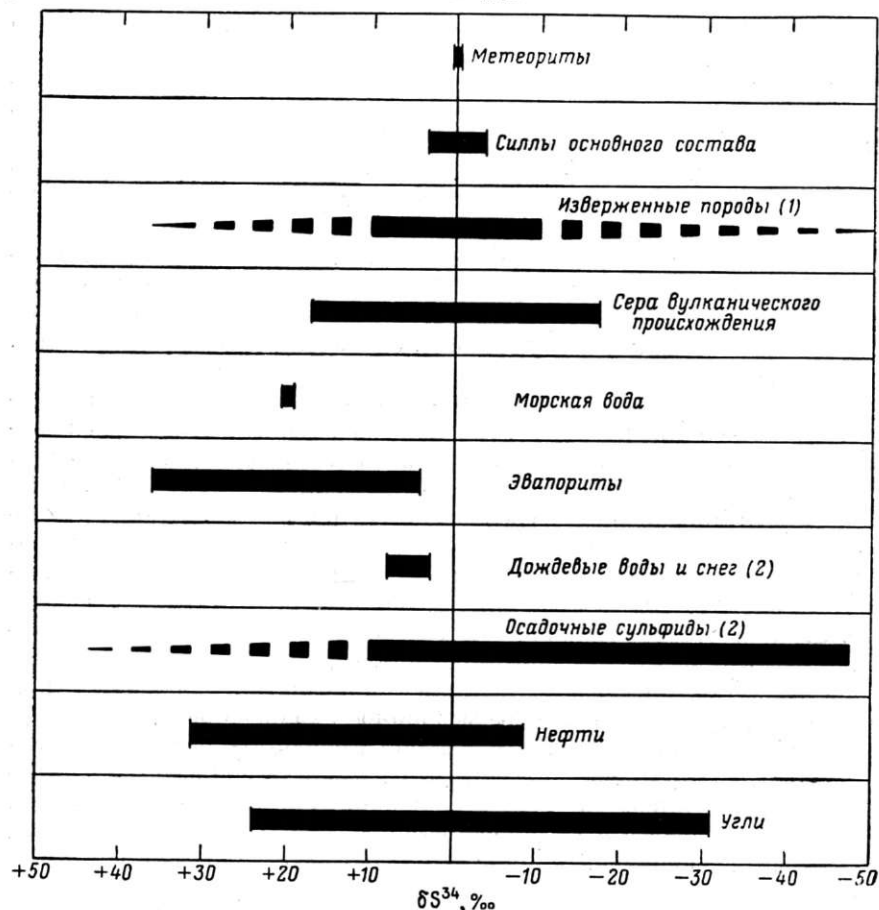


Рис. 60. Вариации изотопного состава серы в природных образованиях: 1 — включая гранитизированные или переработанные осадки; 2 — исключая дождевую воду и снег из промышленных районов (Thode, 1963)

Изотопы серы заметно разделяются в геохимических и биохимических процессах окисления и восстановления, причем легкий изотоп обогащает сульфид, а более тяжелый — сульфат. Максимальные пределы колебания отношения $S^{32} : S^{34}$ в природе составляют от 20,8 для сульфатов из отложений, перекрывающих соляные купола до 23,3 для сульфидов из глинистых сланцев.

ЭНЕРГЕТИКА ГЕОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Мы рассмотрели геохимический цикл с точки зрения изменений, которые претерпевает вещество в различных процессах. Не меньшее значение имеют и взаимные превращения и обмен энергии в геохимическом цикле, хотя они и менее изучены и менее понятны. Геохимические процессы потому и протекают, что существует поток энергии из резервуаров с более высоким потенциалом (интенсивным параметром) в резервуар с низким потенциалом. Поэтому в геохимическом цикле энергия имеет не меньшее значение, чем вещество.

Землю нельзя рассматривать как закрытую систему в отношении энергии, поскольку она получает значительные количества тепла от Солнца в форме лучистой энергии. Мы могли бы с самых общих позиций рассматривать всю вселенную как единую систему, в которой, по всей вероятности, происходит самопроизвольное уменьшение свободной энергии и увеличение энтропии, как это следует из второго закона термодинамики. Однако мы можем обсуждать основные аспекты геохимического цикла, ограничиваясь солнечной системой, поскольку силы, действующие на Земле, и энергия, которую она получает, обусловлены главным образом ее связями с Солнцем. В пределах этой ограниченной системы общее развитие также направлено в сторону уменьшения свободной энергии и увеличения энтропии. Немногочисленные исключения, такие как аккумуляция энергии в месторождениях угля и нефти, представляют собой пример уменьшения энтропии за счет поступления от Солнца и являются просто второстепенными флуктуациями на фоне общей тенденции к состоянию с максимальной энтропией.

Основные источники энергии в геохимическом цикле могут быть подразделены на пять групп: 1) солнечная радиация; 2) механическая энергия, потенциальная и кинетическая; 3) энергия химических реакций и фазовых превращений; 4) ядерная энергия и 5) теплота земных недр. Превращения этих форм энергии являются общим эквивалентом геохимических процессов и реакций.

Солнечное излучение, несомненно, связано с ядерными реакциями, протекающими на Солнце, в которых водород переходит в гелий. Солнце излучает энергию во всех направлениях и лишь незначительная доля ее, около $5 \cdot 10^{-8}$, падает на Землю; приблизительно половина этого количества отражается обратно в космическое пространство атмосферой Земли. Средняя интенсивность солнечной радиации, достигающей земной поверхности, составляет $4,2 \cdot 10^{-3}$ кал/см²/сек или около $6750 \cdot 10^{20}$ кал ежегодно для Земли в целом. По современным данным, 0,1% этой энергии используется фотосинтезирующими растениями, на суше и в океане, около 15% поглощается породами земной поверхности, а оставшаяся часть тратится на испарение воды гидросферы. Таким образом, солнечная энергия имеет существенное значение для той части цикла, которая включает взаимодействие гидросферы, биосферы, атмосферы и коры.

В процессе испарения воды гидросферы солнечная радиация переходит в механическую энергию. Пары в атмосфере обладают

потенциальной энергией, которая в свою очередь переходит в кинетическую энергию дождевых и текучих вод — основной источник энергии эрозии и седиментации. Эта кинетическая энергия частично расходуется на транспортировку твердого материала в области понижения рельефа. При перемещении 1 кг кварца с вершины Пайкс Пик к дельте р. Миссисипи высвобождается около 460 кГм энергии; потенциальная энергия кварца переходит в кинетическую энергию и частично в тепло. Понижение горных хребтов и пенеппенизация рельефа в значительной степени являются результатом работы текучих вод; в этом процессе энергия, запасенная во время образования горной системы, переходит в теплоту. За относительно короткий (с геологической точки зрения) период эрозия привела бы к тому, что вся поверхность суши была бы превращена в монотонную низменную равнину, если бы не существовало явлений диастрофизма, которые непрерывно создают горные сооружения приблизительно с такой же скоростью, как они разрушаются. Этот подъем материала требует значительного расхода энергии. Средняя высота континентов составляет приблизительно 800 м; чтобы поддерживать эту среднюю высоту несмотря на непрерывно продолжающуюся эрозию, необходима энергия порядка 10^{17} — 10^{18} кал/год.

Другими источниками механической энергии является кинетическая энергия вращения Земли. Часть этой энергии проявляется в виде ветров и приливов. Несомненно, приливы вызываются гравитационным притяжением Луны и в меньшей степени Солнца, но при диссипации энергии в этом процессе выделяется кинетическая энергия Земли, а не Луны и Солнца. Влияние приливов сказывается в постепенном замедлении скорости вращения Земли приблизительно на 1 сек за 1000 лет. Кинетическая энергия земного вращения имеет важное геологическое значение, так как способствует сохранению фигуры Земли как вращающегося тела несмотря на все силы, стремящиеся ее деформировать.

Энергия химических реакций и фазовых переходов представляет собой энергетический эффект всех изменений состояния, физических или химических; эта энергия наиболее тесно связана с геохимическим циклом, поскольку любой геохимический процесс по существу представляет собой такое изменение состояния. Следуя принципу Ле-Шателье, мы можем предсказать, что реакции, происходящие в условиях понижения температуры, например кристаллизация магмы, будут экзотермическими, тогда как реакции, протекающие в условиях повышения температуры, например преобразования связанные с прогрессивным метаморфизмом, будут эндотермическими. Фазовые превращения — плавление твердого вещества или полиморфные превращения и т. п. — сопровождаются значительными энергетическими эффектами, и, вероятно, играют важную роль в общем энергетическом балансе земной коры и мантии.

Выше мы рассмотрели вопрос о том, что солнечная радиация представляет собой продукт ядерных реакций, протекающих на Солнце. Ядерные реакции — самопроизвольное разрушение радиоактивных

атомов элементов, присутствующих в земном веществе, имеют первостепенное значение в истории Земли. Этому явлению в последние годы были посвящены многочисленные исследования; обзор этих работ был сделан Берчем (Birch, 1954). В процессе радиоактивного распада масса переходит в энергию, и почти вся энергия в виде тепла выделяется в пространство, непосредственно около ее источника. Для генерации тепла на Земле имеют значения изотопы U^{238} , U^{235} , Th^{232} и K^{40} . Берч привел цифры, характеризующие генерацию радиогенного тепла в типичных породах (см. табл. 52). Эти цифры основаны на усреднении данных многочисленных анализов. Однако отдельные анализы показывают значительный разброс, и поэтому проблема представительного опробования представляет большие трудности, особенно для урана и тория, присутствующих всего в нескольких частях на миллион по весу и связанных нередко с акцессорными минералами с крайне неравномерным распределением в породе. Несмотря на это, имеющиеся результаты вполне четко показывают заметную концентрацию радиоактивных элементов в породах континентальной коры, богатых кремнеземом.

Таблица 52

Генерация радиогенного тепла в типичных породах

Порода	Концентрация		Генерация тепла, кал/г за 10^6 лет			
	U, г/т	K, вес. %	U	U+Th	K	Всего
Граниты	4	3,5	3	6	1	7
Средние породы . .	2	2	1,5	3	0,5	3,5
Базальты	0,6	1	0,4	0,8	0,3	1,1
Дуниты	0,015	0,001	0,01	0,02	< 0,001	~ 0,02

Цифры, приведенные в табл. 52, основаны на оценке современных количеств урана, тория и калия в породах. Это количество радиоактивных изотопов меньше, чем было в прошлом, и поэтому в расчетах, относящихся ко всей истории Земли, необходимо принимать во внимание распад части атомов. Для данного количества изотопа, содержащегося в породах в настоящее время, с константой распада λ , скорость генерации тепла t лет назад была в $e^{\lambda t}$ раз больше современной скорости. Отношение общего количества тепла, генерированного за время t , рассчитанного с учетом распада, к количеству тепла, которое должно было бы выделиться за то же время, если принять современные количества неизменными, равно $(e^{\lambda t} - 1) \lambda t$. Берч рассчитал эту функцию и получил следующие результаты.

t (в 10^9 лет)	1	2	3	4	5
$U^{238} + U^{235}$	1,11	1,25	1,47	1,85	2,57
Th^{232}	1,03	1,05	1,08	1,11	1,14
K^{40}	1,33	1,82	2,55	3,65	5,33

Эти цифры указывают на значительно большую генерацию радиогенного тепла в ранний период истории Земли и на повышенную роль в общем балансе тепла, выделившегося при распаде K^{40} .

Запас тепла в недрах Земли обусловлен термическими колебаниями составляющих ее атомов. Этот запас внутренней теплоты Земли огромен, но большая его часть по существу статична и не играет никакой роли в геохимическом цикле, затрагивающем практически лишь самые приповерхностные участки планеты. Термическая энергия переносится к поверхности путем теплопроводности и в процессе магматической деятельности; большая часть этой энергии генерируется в земной коре в результате радиоактивного распада. Континентальная кора имеет в среднем мощность 35 км. Колонка гранита в 35 км с поперечным сечением 1 см^2 имеет объем $3,5 \cdot 10^6 \text{ см}^3$ и массу $9,4 \cdot 10^6 \text{ г}$. Генерация тепла, согласно данным табл. 52, должна составить приблизительно $65,8 \text{ кал/см}^2$ в год или $2 \cdot 10^{-8} \text{ кал/см}^2/\text{сек}$. Средний тепловой поток на поверхности Земли составляет $1,4 \times 10^{-6} \text{ кал/см}^2/\text{сек}$ или грубо $3 \cdot 10^{20} \text{ кал/год}$ для всей Земли. Таким образом, гранитная кора мощностью 35 км может дать больше тепла, чем реально Земля теряет через свою поверхность, и для объяснения наблюдаемого теплового потока нет необходимости привлекать ни первоначальное тепло планеты, ни радиогенное тепло, которое выделяется в мантии, подстилающей земную кору, и в ядре.

Точные оценки количества тепла, поступающего к земной поверхности в результате магматической деятельности, трудно провести. Ферхуген (Verhoogen, 1960) считает, что ежегодно на поверхность изливается около $3 \cdot 10^{15} \text{ г}$ лавы, при кристаллизации и остывании которой выделяется тепло порядка 400 кал/г , т. е. в общем около 10^{18} кал . Не вся магма достигает поверхности; эрозия вскрывает магматические породы всех возрастов, которые внедрялись в жидком состоянии и охлаждались в пределах земной коры. Кроме того, вулканическое тепло выносится также к поверхности термальными водами. Общее количество тепла, выносимого в связи с магматической деятельностью, составит, таким образом, величину порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ кал/год}$. Эти цифры показывают, что хотя выделение тепла действующим вулканом может быть и грандиозным, общее количество тепла, выносимого в связи с магматической деятельностью, составляет лишь незначительную долю энергии, поступающей к земной поверхности за счет теплопроводности.

В рамках геохимического цикла движение магмы вверх сопровождается выносом определенного количества энергии. Проблема происхождения самой магмы еще не решена. Современные знания геотермического градиента позволяют сделать заключение, что температуры в земной коре и мантии в среднем ниже температуры плавления вещества на любой глубине. Однако общий запас термической энергии Земли (включая тепло, генерируемое за счет радиоактивности) оказывается достаточным для того, чтобы быть источником

тепла, необходимого для плавления; проблема заключается в том, чтобы найти механизм, который приводит к локальному плавлению, в «горячих точках», являющихся центрами магматической деятельности. Магматическая деятельность представляет собой мелкоштабное, локальное явление по отношению к Земле в целом. Она концентрируется вдоль зон повышенной тектонической активности, особенно по периферии Тихого океана. Во многих местах магматическая деятельность связана с глубокозалегающими разломами. Эти разломы могут играть роль каналов для газов, несущих тепло с больших глубин; движения по таким разломам нарушают баланс между температурой и давлением в толщах пород, пересеченных разломом. Такие процессы могут привести к появлению магмы, которая вследствие своей меньшей плотности по сравнению с плотностью окружающих твердых пород имеет тенденцию подниматься на более высокие и более холодные уровни земной коры. В процессе охлаждения и кристаллизации тепловая энергия магмы диссипирует во вмещающие породы. Кинетическая энергия атомов или ионов уменьшается с падением температуры; их потенциальная энергия также уменьшается, если они образуют постройки типа кристаллических решеток. На следующей стадии цикла в результате эрозии и седиментации материал перерабатываемых при этих процессах пород переходит в состояние с еще более низкой энергией. В процессе эрозии вещество перемещается под действием гравитационных сил и это приводит к понижению потенциальной энергии. Химические реакции, сопровождающие выветривание, самопроизвольны и обычно необратимы и ведут к понижению свободной энергии. Единственным самопроизвольным процессом, протекающим на земной поверхности и приводящим к повышению свободной энергии, является трансформация углекислоты и воды в сложные органические соединения растениями, которые используют солнечную радиацию. Эта общая тенденция меняется на противоположную в процессах метаморфизма, при которых термическая и гравитационная энергии переходят в химическую энергию эндотермических реакций и реакций образования соединений, имеющих высокую плотность. Дальнейшее повышение температуры может настолько увеличить кинетическую энергию атомов или ионов, что она может превысить силы связи их в кристаллических решетках, а это приводит к разложению или плавлению минералов. Тем самым снова генерируется магма и цикл завершается. В настоящее время невозможно составить таблицу количественного баланса энергетики геохимического цикла, так же как невозможно составить аналогичный количественный баланс для минеральных преобразований. Тем не менее представляется очевидным, что большая часть энергии геохимического цикла поступает за счет распада радиоактивных элементов в пределах земной коры, возможно, с добавлением некоторого количества тепла из глубин Земли.

ЛИТЕРАТУРА

- Birch F. (1954). Heat from radioactivity. Chapter 5 (pp. 148—174) in Nuclear Geology, H. Faul, ed., J. Wiley & Sons, New York.
- Craig H., S. L. Miller, G. J. Wasserburg (eds.) (1964). Isotopic and cosmic chemistry, 553 pp. North-Holland Publ. Co., Amsterdam.
- Goldschmidt V. M. (1922). Der Stoffwechsel der Erde. Norsk Videnskapselskapets Skrifter. I. Mat.-Natur. Klasse, No. 11, 25 pp.
- Goldschmidt V. M. (1954). Geochemistry.
- Rankama K. (1954). Isotope geology. 535 pp. McGraw-Hill Book Co., New York.
- Rankama K. (1963). Progress in isotope geology. 705 pp. Interscience Publ., New York.
- Rankama K., Th. G. Sahama (1950). Geochemistry.
- Shaw D. M. (ed.) (1963). Studies in analytical geochemistry. Roy. Soc. Canada Spec. Publ. 6. 139 pp.
- Verhoogen J. (1960). Temperatures within the earth. Am. Scientist, v. 48, pp. 134—159.

Приложение Г Атомные веса и ионные радиусы элементов

Элементы	Символ	Атомный номер	Атомный вес (1955)	Ионный радиус * (в шестикординатном состоянии)
Водород	H	1	1,008	—
Гелий	He	2	4,003	—
Литий	Li	3	6,94	0,68
Бериллий	Be	4	9,013	0,35
Бор	B	5	10,82	0,23
Углерод	C	6	12,011	0,16
Азот	N	7	14,008	0,13
Кислород	O	8	16,0000	1,40
Фтор	F	9	19,00	1,36
Неон	Ne	10	20,183	—
Натрий	Na	11	22,991	0,97
Магний	Mg	12	24,32	0,66
Алюминий	Al	13	26,98	0,51
Кремний	Si	14	28,09	0,42
Фосфор	P	15	30,975	0,35
Сера	S	16	32,066	S ²⁻ 1,84; S ⁶⁺ 0,30
Хлор	Cl	17	35,457	1,81
Аргон	Ar	18	39,944	—
Калий	K	19	39,096	1,33
Кальций	Ca	20	40,08	0,99
Скандий	Sc	21	44,96	0,81
Титан	Ti	22	47,90	Ti ³⁺ 0,76; Ti ⁴⁺ 0,68
Ванадий	V	23	50,95	V ³⁺ 0,74; V ⁵⁺ 0,59
Хром	Cr	24	52,01	Cr ³⁺ 0,63; Cr ⁶⁺ 0,52
Марганец	Mn	25	54,94	Mn ²⁺ 0,80; Mn ⁴⁺ 0,60
Железо	Fe	26	55,85	Fe ²⁺ 0,74; Fe ³⁺ 0,64
Кобальт	Co	27	58,94	Co ²⁺ 0,72; Co ³⁺ 0,63
Никель	Ni	28	58,71	0,69
Медь	Cu	29	63,54	Cu ¹⁺ 0,96; Cu ²⁺ 0,72
Цинк	Zn	30	65,38	0,74
Галлий	Ga	31	69,72	0,62
Германий	Ge	32	72,60	0,53
Мышьяк	As	33	74,91	As ³⁺ 0,58; As ⁵⁺ 0,46
Селен	Se	34	78,96	Se ⁴⁺ 0,50; Se ⁶⁺ 0,42
Бром	Br	35	79,916	1,95
Криптон	Kr	36	83,80	—
Рубидий	Rb	37	85,48	1,47
Стронций	Sr	38	87,63	1,12
Иттрий	Y	39	88,92	0,92

* L. H. Ahrens. Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 168, 1952.

Элементы	Символ	Атомный номер	Атомный вес (1955)	Ионный радиус * (в шестикординатном состоянии)
Цирконий	Zr	40	91,22	0,79
Нобий	Nb	41	92,91	0,69
Молибден	Mo	42	95,95	Mo ⁴ 0,70; Mo ⁶ 0,62
Технеций	Tc	43	—	—
Рутений	Ru	44	101,1	0,67
Родий	Rh	45	102,91	0,68
Палладий	Pd	46	106,4	0,80
Серебро	Ag	47	107,880	1,26
Кадмий	Cd	48	112,41	0,97
Индий	In	49	114,82	0,81
Олово	Sn	50	118,70	Sn ² 0,93; Sn ⁴ 0,71
Сурьма	Sb	51	121,76	Sb ³ 0,76; Sb ⁵ 0,62
Теллур	Te	52	127,61	Te ⁴ 0,70; Te ⁶ 0,56
Йод	I	53	126,91	I ¹⁻ 2,16; I ⁵ 0,62
Ксенон	Xe	54	131,30	—
Цезий	Cs	55	132,91	1,67
Барий	Ba	56	137,36	1,34
Лантан	La	57	138,92	1,14
Церий	Ce	58	140,13	Ce ³ 1,07; Ce ⁴ 0,94
Празеодим	Pr	59	140,92	1,06
Неодим	Nd	60	144,27	1,04
Прометий	Pm	61	—	—
Самарий	Sm	62	150,35	1,00
Европий	Eu	63	152,0	0,98
Гадолиний	Gd	64	157,26	0,97
Тербий	Tb	65	158,93	0,93
Диспрозий	Dy	66	162,51	0,92
Гольмий	Ho	67	164,94	0,91
Эрбий	Er	68	167,27	0,89
Тулий	Tm	69	168,94	0,87
Иттербий	Yb	70	173,04	0,86
Лютеций	Lu	71	174,99	0,85
Гафний	Hf	72	178,5	0,78
Тантал	Ta	73	180,95	0,68
Вольфрам	W	74	183,86	W ⁴ 0,70; W ⁶ 0,62
Рений	Re	75	186,22	0,72
Осмий	Os	76	190,2	0,69
Иридий	Ir	77	192,2	0,68
Платина	Pt	78	195,09	0,80
Золото	Au	79	197,0	1,37
Ртуть	Hg	80	200,61	1,10
Таллий	Tl	81	204,39	1,47
Свинец	Pb	82	207,21	Pb ² 1,20; Pb ⁴ 0,84
Висмут	Bi	83	209,00	Bi ³ 0,96; Bi ⁵ 0,74
Полоний	Po	84	—	—
Астат	At	85	—	—
Радон	Rn	86	222	—
Франций	Fr	87	—	—
Радий	Ra	88	226,05	1,43
Актиний	Ac	89	—	—
Торий	Th	90	232,05	1,02
Протактиний	Pa	91	—	—
Уран	U	92	238,07	0,97

* L. H. Ahrens. Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 168, 1952.

Шкала геологического времени

Эра	Прибли- тельный возраст (млн. лет)	Период	Приблизи- тельная длительность (млн. лет)	
Кайнозойская	0,01	Четвертичный	Современный	0,01
	1,5	Третичный	Плейстоцен	1,5
	9		Плиоцен	7,5
	25		Миоцен	16
	37		Олигоцен	12
Мезозойская	58		Эоцен	21
	67		Палеоцен	9
	137		Мел	70
	195		Юра	58
	230		Триас	35
Палеозойская	285		Пермь	55
	350		Карбон	65
	410		Девон	60
	440		Силур	30
	500		Ордовик	60
Докембрийская	570		Кембрий	70
	Достаточно хорошо разработан- ной общепринятой схемы деления нет		2800	

Примечание. Возраст древнейших найденных пород — 3500 млн. лет, возраст Земли — 4500 млн. лет.

Ежегодная мировая добыча элементов (в т)

Элемент	Главные источники	Количество элемента	Стоимость 1 т элемента (в американских долларах)
H	Вода, метан	2 · 10 ⁸	150
He	Природный газ	3500	7000
Li	Петалит, лепидолит	1500	20 * (Li)
Be	Сподоумен, озерные рассолы	300	1000 (Li ₂ CO ₃)
	Берилл		120 *
B	Бораты Na и Ca, рассолы	400 000 (B ₂ O ₃)	330 (B ₂ O ₃)
C	Алмаз (технический)	6	—
N	Графит	300 000	—
	Уголь	1,8 · 10 ⁹	—
	Нефть	0,9 · 10 ⁹	—
	Природный газ	0,4 · 10 ⁹	—
	Воздух	1,7 · 10 ⁷	—
O	Натровая селитра	1 · 10 ⁶ (NaNO ₃)	44 (NaNO ₃)
	Воздух	2 · 10 ⁷	30
F	Флюорит	1,1 · 10 ⁶	—
Ne	Воздух	—	—
Na	Галит	1,0 · 10 ⁸ (NaCl)	400
Mg	Морская вода	150 000 (Mg)	750
	Магнезит	9 · 10 ⁸ (MgCO ₃)	—

* Добыча элементов в кг, стоимость 1 кг элемента.

Элемент	Главные источники	Количество элемента	Стоимость 1 т элемента (в американских долларах)
Al	Боксит	$6,1 \cdot 10^6$	560
Si	Кварц	700 000	350
P	Апатит (фосфорит)	$7 \cdot 10^6$	1000
S	Сера, пирит, природный газ	$2,0 \cdot 10^7$	27
Cl	Галит	$5 \cdot 10^6$	60
Ar	Воздух	20 000	400
K	Сильвин, карналлит	$1,0 \cdot 10^7$	20 * (K) 25 (KCl) 14 (CaO)
Ca	Кальцит	$6,0 \cdot 10^7$ (CaO)	2000 * (Sc ₂ O ₃)
Sc	Тортвейтит	50 * (Sc ₂ O ₃)	2500 (Ti)
Ti	Ильменит, рутил	10 000 (Ti) $1 \cdot 10^6$ (TiO ₂)	500 (TiO ₂)
V	Ванадаты	7000	7000
Cr	Хромит	$1,4 \cdot 10^6$	2500
Mn	Пирролюзит, псиломелан	$6 \cdot 10^6$	700
Fe	Гематит, магнетит	$3,1 \cdot 10^8$	50
Co	Сульфиды и арсениды	13 000	3000
Ni	Пентландит, гарниерит	400 000	1800
Cu	Халькопирит, халькоцит	$5,4 \cdot 10^6$	800
Zn	Сфалерит	$3,8 \cdot 10^6$	300
Ga	Боксит	10	1000 *
Ge	Германит	100	250 *
As	Арсенопирит, энаргит	40 000	1000 (As) 80 (As ₂ O ₃)
Se	Побочный продукт медеплавильной промышленности	1000	9000
Br	Морская вода, рассолы	110 000	500
Kr	Воздух		
Rb	Поллуцит, соляные отложения		1000 *
Sr	Целестин	8000	250 (Sr(NO ₃) ₂)
Y	Монацит, эвксенит	5 (Y ₂ O ₃)	60 * (Y ₂ O ₃)
Zr	Циркон	1000 (Zr) 200 000 (циркон)	10 * (Zr)
Nb	Колумбит, пирохлор	1300	90 *
Mo	Молибденит	45 000	7000
Ru	Платиновые руды	120 *	1500 *
Rh	То же	3000 *	4000 *
Pd	То же	24	900 *
Ag	Сульфиды серебра	8000	40 *
Cd	Сфалерит	13 000	6000
In	Побочный продукт свинцово-цинкового производства	10	50 *
Sn	Касситерит	190 000	5000
Sb	Антимонит	60 000	1100
Te	Побочный продукт свинцово-цинкового производства	200	12 *
J	Рассолы, побочный продукт при добыче чилийской селитры	4000	2000

* Добыча элементов в кг, стоимость 1 кг элемента.

Элемент	Главные источники	Количество элемента	Стоимость 1 т элемента (в американских долларах)
Xe	Воздух		
Cs	Поллуцит	1000 *	200 *
Ba	Барит	$3,2 \cdot 10^6$ (барит)	100 (BaCO ₃)
La — Lu	Монацит, бастнезит	2000 (окислы)	8000
Hf	Циркон	50	150 *
Ta	Танталит	300	60 *
W	Шеелит, вольфрамит	30 000	6000
Re	Молибденит	1000 *	1300 *
Os	Платиновые руды	60 *	1600 *
Ir	То же	3000 *	2500 *
Pt	»	30	4000 *
Au	Золото, теллуриды золота	1600	1150 *
Hg	Киноварь	9000	15 *
Tl	Побочный продукт свинцово-цинкового производства	30	17 *
Pb	Галенит	$2,8 \cdot 10^6$	440
Bi	Побочный продукт свинцового производства	3000	4500
Th	Монацит, побочный продукт при выделении урана	50	50 *
U	Уранинит	30 000 (U ₃ O ₈)	16 * (U ₃ O ₈)

* Добыча элементов в кг, стоимость 1 кг элемента.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	5
Глава первая. Введение	8
Предмет геохимии	8
История геохимии	9
Геохимическая литература	14
Литература	15
Глава вторая. Земля во вселенной	16
Природа Вселенной	16
Возраст Вселенной	16
Возраст солнечной системы	16
Природа солнечной системы	19
Происхождение солнечной системы	21
Состав Вселенной	23
Состав Солнца	24
Состав планет	25
Состав метеоритов	26
Космическая распространенность элементов	30
Происхождение элементов	35
Литература	36
Глава третья. Строение и состав Земли	38
Введение	38
Сейсмические данные о строении глубин Земли	39
Плотность внутри Земли	40
Температура внутри Земли	41
Внутренняя структура Земли	43
Зональное строение Земли	49
Состав коры	50
Состав Земли в целом	59
Первичная дифференциация элементов	63
Геохимическая классификация элементов	65
Догеологическая история Земли	68
Литература	74

	Стр.
Глава четвертая. Элементы термодинамики и кристаллохимии	75
Введение	75
Основные термодинамические уравнения	75
Состояние вещества	82
Кристаллическое состояние	83
Принципы строения кристаллов	83
Структура силикатов	89
Энергия кристаллической решетки	92
Изоморфизм	95
Замещение атомов	96
Полиморфизм	100
Литература	104
Глава пятая. Магматизм и изверженные горные породы	105
Что такое магма?	105
Химический состав магм и изверженных пород	106
Минералогический состав изверженных пород	108
Минералы кремнезема	109
Группа полевых шпатов	112
Фельдшпатоиды	117
Группа пироксенов	118
Группа амфиболов	120
Группа оливина	123
Группа слюд	124
Природа силикатного расплава	126
Кристаллизация силикатных расплавов	127
Система пироксен — плагиоклаз	128
Система $KAlSiO_4 - NaAlSiO_4 - SiO_2$	130
Кристаллизация магмы	132
Термодинамика магматической кристаллизации	138
Редкие элементы в магматической кристаллизации	139
Остаточные растворы и пегматиты	146
Летучие компоненты в магме	148
Магматизм и рудообразование	150
Литература	153
Глава шестая. Седиментация и осадочные породы	155
Седиментация как геохимический процесс	155
Геохимия почв	156
Химический состав осадочных пород	159
Минералогический состав осадочных пород	161
Физико-химические факторы седиментации	167
Ионный потенциал	168
Концентрация водородных ионов	170

	Стр.
Окислительно-восстановительные потенциалы	173
Коллоиды и коллоидные процессы	180
Продукты седиментации	183
Общий объем седиментации	192
Литература	196
Глава седьмая. Гидросфера	198
Природа гидросферы	198
Состав морской воды	199
Состав наземных вод	203
Привнос и вынос в океане	204
Баланс растворенного вещества в морской воде	205
История и эволюция океана	209
Литература	212
Глава восьмая. Атмосфера	214
Состав атмосферы	214
Эволюция атмосферы	215
Состав первичной атмосферы	216
Привнос в атмосферу в течение геологического времени	219
Вынос из атмосферы в течение геологического времени	222
Постоянство состава атмосферы	224
Переменные составные части атмосферы	225
Литература	227
Глава девятая. Биосфера	229
Природа биосферы	229
Состав биосферы	232
Биогенные отложения	237
Происхождение угля	239
Происхождение нефти	242
Концентрация редких элементов в биогенных отложениях	246
Геохимический цикл углерода	248
Литература	251
Глава десятая. Метаморфизм и метаморфические породы	253
Метаморфизм как геохимический процесс	253
Химический состав метаморфических пород	254
Минералогия метаморфических пород	256
Устойчивость минералов	260
Термодинамика метаморфизма	261
Кинетика метаморфизма	263
Метаморфизм и правило фаз	266
Принцип фаций	267
Превращения минералов и принцип фаций	276

	Стр.
Метасоматоз при метаморфизме	281
Акцессорные элементы метаморфических пород	283
Ультраметаморфизм	285
Литература	287
Глава одиннадцатая. Геохимический цикл	288
Земля как геохимическая система	288
Кора как независимая система	289
Геохимический цикл	291
Фракционирование изотопов геохимическом цикле	292
Энергетика в геохимического цикла	297
Литература	302
Приложение I. Атомные веса и ионные радиусы элементов	303
Приложение II. Шкала геологического времени	305
Приложение III. Ежегодная мировая добыча элементов	305

БРАЙАН МЕЙСОН
ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

Редактор издательства Л. И. Березовская
Техн. редакторы: Н. В. Жидкова, Т. Г. Сивова
Переплет художника Ю. П. Трапакова
Корректор П. А. Денисова

Сдано в набор 23/VII 1970 г.
Подписано в печать 11/XI 1970 г.
Формат 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 19,5.
Уч.-изд. л. 21,2. Бумага № 2. Индекс 2—2—1.
Заказ 1680/2694—2. Тираж 4000 экз.
Цена 2 р. 30 к.

Издательство «Недра».
Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская типография № 14
«Красный Печатник» Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Московский проспект, 91.