

П. ХЕНДЕРСОН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ГЕОХИМИЯ

Москва
«Мир»

Inorganic geochemistry

by
Paul Henderson

Head of Rock and Mineral Chemistry
Department of Mineralogy
British Museum (Natural History), London

Pergamon Press
Oxford — New York — Toronto — Sydney — Paris — Frankfurt

П. ХЕНДЕРСОН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Перевод с английского

канд. геол.-мин. наук **Д. В. Гричука**
и канд. геол.-мин. наук **Е. В. Коптева-Дворникова**

под редакцией

чл.-корр. АН СССР **В. А. Жарикова**

1974
4461

Москва «Мир» 1985



ББК 26.301

X38

УДК 550.4

Хендерсон П.

X38 Неорганическая геохимия: Пер. с англ. — М.: Мир.
1985. — 339 с., ил.

Кратко изложены основные проблемы неорганической геохимии: происхождение и процессы формирования вещества Солнечной системы и планет, закономерности распределения и фракционирования элементов в природных эндогенных и экзогенных процессах. Рассмотрено влияние структурных, термодинамических, кинетических и кристаллохимических факторов на распределение химических элементов и их изотопов, в частности элементов-примесей.

Для геохимиков, минералогов, геологов-рудников, а также преподавателей и студентов геологических специальностей.

X $\frac{1904020000-262}{041(01)-85}$ 117-85, ч. 1

ББК 26.301

552

Редакция литературы по геологии

Copyright © 1982 Paul Henderson

© Перевод на русский язык, «Мир», 1985

Предисловие редактора перевода

Современный читатель, открывая книгу под названием «Геохимия», не всегда полностью уверен в том, что конкретно он обнаружит на ее страницах. Это связано прежде всего с тем, что геохимию в наши дни нередко понимают широко, как общее название наук о веществе Земли и околоземного пространства. В таком виде она включает и минералогию, и петрографию, и собственно геохимию, и части учения о минеральных месторождениях. Конечно, объект исследований у этих наук один и тот же — вещество Земли, многие методы исследования оказываются общими, четкие границы между минералогией, петрологией и геохимией отсутствуют. Более того, и минералогия и петрология широко используют в генетических целях закономерные ассоциации, парагенезисы элементов, химические и физико-химические модели формирования минералов и горных пород.

Наряду с этим неизбежным взаимопроникновением существует собственно геохимия как наука, которая изучает химический состав вещества Земли, распространение и распределение в нем химических элементов (и их изотопов) и физико-химические процессы формирования Земли (раньше это называли «историей элементов») с целью установления генезиса вещества Земли и выявления условий и признаков концентрации элементов в промышленно значимых количествах. В этом определении четко виден главный предмет «собственно геохимии» — изучение распространения и распределения элементов и выявление основных физико-химических законов и принципов, определяющих поведение элементов в природных процессах.

Предлагаемая читателю книга П. Хендерсона «Неорганическая геохимия» посвящена этому главному предмету геохимии. Автор сжато, но достаточно полно характеризует распространение и распределение элементов в околоземном пространстве и метеоритах (источники вещества Земли), в различных оболочках и горных породах Земли. Рассматриваются три главных фактора, определяющие поведение и распределение элементов в природных процессах, — термодинамический, структурный (точнее, видимо, кристаллохимический) и кинетический. Показано влия-

ние этих факторов на поведение ряда элементов и их изотопов в некоторых магматических, метаморфических и гипергенных процессах. Нельзя не отметить в связи с этим цельность замысла и его исполнения, свежий современный материал, содержащийся в книге.

Конечно, каждый хороший труд вызывает естественные отклики: некоторым читателям может показаться излишне подробным рассмотрение моделей магматических расплавов на «петрологическом уровне» и почти полное игнорирование явлений метасоматоза и гидротермального рудообразования, в которых геохимическая дифференциация элементов проявляется наиболее ярко. Могут быть высказаны и другие замечания. Однако выбор приложения — прерогатива автора и обычно определяется его научными интересами. Заметим в связи с этим, что книга П. Хендерсона не учебник, поскольку в ней отсутствует ряд важных разделов, в том числе, как явствует из названия, вся органическая геохимия (за исключением некоторых сведений по изотопам углерода). По тем же вопросам, которые освещены в работе, она может служить надежным пособием.

В тексте книги редактором и переводчиками сделаны некоторые подстрочные примечания, связанные с термодинамическими обозначениями, используемыми автором, особенностями перевода некоторых терминов и понятий и т. д.

Книга П. Хендерсона несомненно окажется интересной и полезной широкому кругу геологов, других специалистов и учащихся, интересующихся современной геохимией.

В. Жариков

Предисловие

Это не простая задача — написать учебник, представляющий собой сводку имеющихся в научной дисциплине сведений и при этом так близко следующий за продвигающимся фронтом исследований, чтобы существующие догмы не выглядели незыблемыми. Задача становится особенно трудной, если круг фактических данных столь огромен, как в геохимии, и если учебник (подобный тому, о котором идет речь) предназначен для первого знакомства с предметом, предполагая у читателя знание лишь основ обычных курсов геологии и химии.

Хотя В. М. Гольдшмидт, заложивший фундамент геохимии, и предсказывал широкие перспективы ее развития, невозможно было предвидеть, что за время, прошедшее со дня его смерти (сразу после окончания второй мировой войны), в геохимии зародится столь большое количество специализированных направлений. Вследствие этого трудно в рамках одного учебника адекватно рассмотреть все достижения последних 35 лет. Доктору Хендерсону тем не менее удалось составить в целом хорошо сбалансированный обзор всех этих достижений. Студенты, заинтересовавшиеся любым из направлений, получат представление о каждом из них вместе с указаниями, где найти более специализированное изложение предмета. Книга написана ясным и сжатым языком с некоторым акцентом на современных исследовательских задачах.

За последние годы появилось много учебников по геохимии, но в очень немногих из них столь гармонично взаимоувязаны различные темы, как в этой книге. В связи с этим я весьма польщен предоставленной мне благодаря любезности автора и издателя возможностью написать это предисловие.

Дэнис М. Шоу

Введение

Геохимия превратилась в столь разнообразный предмет исследований, что уже невозможно осветить все ее аспекты в рамках одной сравнительно небольшой книги, поэтому цель автора состояла в том, чтобы подвести читателя к пониманию главных химических факторов, управляющих распределением элементов в неорганических системах Земли и родственных ей объектов.

Книга состоит из трех частей. В первой излагаются теории возникновения элементов, химического строения и природы Земли, Луны и метеоритов для того, чтобы определить пределы составов, в которых протекают химические процессы. Во второй части рассматриваются те химические факторы (а именно структуры кристаллов и расплавов, термодинамика и кинетика), которые контролируют распределение элементов в породах и минералах, с некоторым акцентом на магматических и метаморфических системах. Показано также, как понимание этих факторов может способствовать решению петрологических и геохимических проблем. Здесь же приводится краткий обзор имеющихся сведений о распределении элементов и использовании данных изотопной геохимии. В третьей части обсуждается геохимия природных вод, включая вопросы взаимодействия воды с горными породами. Книга не касается ни фазовых равновесий, поскольку они обычно освещаются в учебниках по петрологии, ни различных методов изотопной геохронологии.

Книга предназначена изучающим науки о Земле студентам-старшекурсникам, аспирантам-геохимикам и тем, кто начинает геохимические, петрологические или минералогические исследования. Можно надеяться, что она окажется полезной и для более умудренных исследователей, а также для университетских лекторов. Предполагается знание читателем основ химии в объеме первого курса высшей школы.

Существенная часть этой книги берет начало от курсов лекций, которые я читал в университетах Глазго, Лондона и Оксфорда. Во время работы над книгой меня очень поддерживали интерес моих бывших студентов и многих коллег и конструктивные замечания тех, кто дал себе труд прочесть и критически

проанализировать отдельные главы. Я благодарен за это Эду Скотту, Ноэлю Гэлу, Бобу Хатчисону, Эрику Виттэйкеру, Крису Скафу, Брайану Бёли, Дэзи Мак-Коннел, Джеку Нолану и Рою Лоури. Особенно я обязан Дэнису Шоу и Клайву Бишопу за то, что они прочли рукопись целиком и высказали много предложений по улучшению текста. Безусловно, за все оставшиеся ошибки и стилистические промахи ответственность несет автор. Я признателен также Петеру Хэнну и издательству Pergamon Press Ltd. за постоянную доброжелательность и терпение.

Пол Хендерсон

Единицы и символы

До сих пор большинство ученых не приняли полностью (а может быть, и никогда не примут) Международную систему единиц (СИ). Некоторые единицы, не входящие в СИ, широко используются в геохимической научной литературе, поскольку это удобно, и отказываться от них нежелательно. В этой книге использованы многие единицы СИ (например, джоули вместо калорий), но при этом оставлены ангстрем, атмосфера, бар и градус Цельсия. В дополнении I приводятся соответствующие единицы СИ; кроме того, избирательно даны коэффициенты перевода и фундаментальные константы.

A	массовое число нуклида ($Z+N$)
Å	ангстрем (10^{-10} м)
a_i	активность компонента i
aq	водный
атм	атмосфера
C	концентрация
°C	градус Цельсия
CFSE	энергия стабилизации кристаллического поля
D	коэффициент диффузии
D_0	частотный фактор
E	электродвижущая сила (э. д. с.)
E	энергия активации реакции или вязкого течения
E_H	электродный потенциал
e^+	позитрон
e или e^-	электрон
e^x или e^{hx}	экспонента x
эВ	электронвольт
F	постоянная Фарадея
f_i	летучесть компонента
G	функция Гиббса
g	газ
H	энтальпия
J	поток вещества через единицу площади
K	константа равновесия
K	термодинамическая температура
K_D	коэффициент разделения
k_h	постоянная Генри
k	коэффициент распределения
l	жидкая фаза

\lg	десятичный логарифм
\ln	натуральный логарифм
M	молекулярная масса
m_B	моляльность раствора вещества В (т. е. концентрация, выражаемая количеством вещества В в 1000 г растворителя)
N	число нейтронов
N_A	число Авогадро
n	нейтрон
n_e	число электронов
OSPE	энергия предпочтения октаэдрической позиции
P	давление
p	протон
P_B	парциальное давление вещества В в газовой смеси
млн^{-1}	часть на миллион
Q	энергия активации диффузии
R	газовая постоянная
р. з. э.	редкоземельные элементы
r	радиус атома, иона или зародыша кристалла
S	энтропия
s	твердая фаза
s	секунда
T	температура
$t_{1/2}$	период полураспада
T	тонна
t	время или возраст минерала или породы
V	объем
X_i	ионная доля i -го иона в структурной позиции
x_B	молярная доля вещества В
Z	атомный номер (число протонов в ядре элемента)
α	альфа-частица
γ	гамма-квант
γ_i	коэффициент активности компонента
η	вязкость
λ	константа распада радиоактивного нуклида
μ_B	химический потенциал вещества В
ν	нейтрино
ρ	плотность
[B]	концентрация вещества В

I. Метеориты

1.1. Введение. Метеоритное вещество имеет важное значение для изучения Солнечной системы (табл. 1.1) и для развития наших знаний о геохимическом поведении элементов. Источником метеоритов могли быть кометы или, что более вероятно, пояс астероидов, находящийся между Марсом и Юпитером. Поскольку считается, что астероиды — это сохранившиеся фрагменты распавшихся планетезималей, метеориты дают исследователям потенциальное средство для установления природы глубинных зон ряда планет, в том числе и Земли. Считается несомненным, что метеориты представляют собой наиболее примитивное вещество Солнечной системы, так как с момента образования они не испытали или почти не испытали химического фракционирования или изменения. Таким образом, они дают ключ к познанию состава Солнечной системы и несут сведения относительно нуклеосинтеза. На их примере можно проверить обоснованность расчетов последовательности конденсации минералов в примитивной солнечной небуле.

Химические анализы свободной металлической, силикатной и сульфидной фаз, присутствующих во многих метеоритах, имеют непосредственное отношение к количественной оценке распределения элементов между этими фазами в недрах Земли. В то же время изотопное изучение метеоритов приводит к определению возраста Земли. Следовательно, метеориты играют важную роль при определении тех параметров химического состава, которые имеют отношение к геохимии.

Эта глава начинается с определения и классификации метеоритов. Далее обсуждаются минералогия и состав каждой из основных групп метеоритов; заключительные разделы касаются скоростей остывания, изотопных исследований и происхождения метеоритов.

1.2. Определение и классификация. Метеорит можно просто определить как твердое внеземное вещество, которое сохранилось при прохождении через земную атмосферу и достигло поверхности Земли в виде поддающегося извлечению объекта (или

Таблица 1.1. Солнечная система

	Меркурий	Венера	Земля	Марс	Юпитер	Сатурн	Уран	Нептун	Плутон**
Среднее расстояние от Солнца, $\times 10^6$ км	57,9	108,2	149,6	227,9	778,3	1427	2869,6	4496,6	5900
Период обращения вокруг Солнца	88 сут	224,7 сут	365,26 сут	687 сут	11,86 лет	29,46 лет	84,01 лет	164,8 лет	247,7 лет
Период вращения вокруг собственной оси	58,65 сут	-243 сут*	23 ч 56 мин 4 с	24 ч 37 мин 23 с	9 ч 50 мин 30 с	10 ч 14 мин	-11 ч	16 ч	6 сут 9 ч
Диаметр по экватору, км	4880	12104	12756	6787	142800	120000	51800	49500	2890
Масса (относительно Земли)	0,055	0,815	$1(5,98 \cdot 10^{27}$ г)	0,108	317,9	95,2	14,6	17,2	0,0024
Объем (относительно Земли)	0,06	0,88	$1(1,08 \cdot 10^{12}$ км ³)	0,15	1316	755	67	57	0,012
Плотность, г/см ³	5,4	5,2	5,5	3,9	1,3	0,7	1,2	1,7	1,14
Атмосфера (главные компоненты)	Нет	CO ₂ , Ar, N ₂	N ₂ , O ₂	CO ₂ , N ₂ , Ar	H, He	H, He	H, He, CH ₄	H, He, CH ₄	Нет (?)
Ускорение силы тяжести на поверхности (относительно Земли)	0,37	0,88	1(982 см/с)	0,38	2,64	1,15	1,17	1,18	?
Известные спутники	0	0	1	2	16	21	5	3	1

* Знак минус означает вращение в обратную сторону по сравнению с Землей.

** Некоторые данные для Плутона взяты из ряда статей в сборнике Icarus, т. 44, 1980. В таблице с некоторыми изменениями и дополнениями приведены данные из книги The Solar System. A Scientific American Book, Freeman, 1975.

объектов) [417]. Размер метеоритов меняется от микроскопических частиц до крупных объектов массой во много тысяч килограммов. Форма их также очень разнообразна [250, 417]. По имеющимся оценкам, каждый год поверхности Земли достигают около 500 метеоритов с общей массой от $3 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^7$ т. Однако после наблюдаемых падений находят ежегодно только 5—6 метеоритов.

Существует большое разнообразие типов метеоритов: от почти целиком металлических до состоящих почти полностью из силикатов. Их классификация — сложная проблема, и поэтому любая схема в том или ином отношении уязвима для критики. Для удобства метеориты можно разделить на четыре главные категории по содержанию в них металла:

Хондриты	} Каменные	Примерно 10% металла
Ахондриты		Примерно 1% или менее металла
Железокаменные		Примерно 50% металла
Железные		Более 90% металла

Такое грубое подразделение метеоритов полезно и часто используется при описании этих объектов, однако существует тенденция подразделять метеориты, для которых имеются надежные признаки генетических соотношений или наоборот [417, 418]. Классификация Мейсона [250], основанная на этих четырех категориях, но с принятыми в настоящее время большинством исследователей изменениями в названиях хондритов и железных метеоритов, приведена в табл. 1.2. Дальнейшее обсуждение классификации хондритов дано ниже (разд. 1.3.1).

В табл. 1.2 приведены также числа «падений» и «находок». Термин «падение» означает, что метеорит был подобран после того, как видели его падение, в то время как термин «находка» означает, что само падение не наблюдалось, но образец идентифицируется как метеорит по своей структуре, минералогии и химическому составу. Падения в отличие от находок важны тем, что обеспечивают прочную основу для статистической оценки интенсивности метеоритного потока и относительных пропорций различных типов метеоритов. Кроме того, они более свежие. Находки, вероятно, смещают оценки относительных пропорций метеоритов в пользу железных, которые легче распознаются и, возможно, более устойчивы к выветриванию, чем многие каменные. Это смещение отражается в разнице частот падений и находок четырех главных групп метеоритов (табл. 1.2). Однако в областях, благоприятных для сохранности метеоритов, находки различных групп представлены в тех же пропорциях, что и падения (например, Западная Австралия, Антарктида).

1.3. Минералогия и состав. 1.3.1. Хондриты. Количественно хондриты — наиболее важная из всех групп метеоритов. Эти ме-

Таблица 1.2. Классификация метеоритов

	Падения	Находки	Частота падений, %	Частота находок, %
<i>Каменные</i>	752	576	95,4	53,4
Хондриты	685*	558*	86,9	51,7
Энстатитовые хондриты	11	8	1,4	
H (высокожелезистые (оливин-бронзитовые) хондриты)	254	263	32,2	
L (низкожелезистые (оливин-гиперстеновые) хондриты)	291	224	36,9	
LL (низкожелезистые (с низким содержанием металла) хондриты) (амфотериты)	54	19	6,9	
Углистые хондриты	33	8	4,2	
<i>Ахондриты</i>	67*	18*	8,5	1,7
Богатые Са: Обриты (энстатитовые ахондриты)	8	1	1,0	
Диогениты (гиперстеновые ахондриты)	9	1	1,1	
Уреилиты (оливин-пироксенитовые ахондриты)	4	4	0,5	
Шассиньиты (оливиновые ахондриты)	1	0	0,1	
Бедные Са: Ангриты (авгитовые ахондриты)	1	0	0,1	
Наклиты (диопсид-оливиновые ахондриты)	1	2	0,1	
Эвкриты (пироксен-плагиоклазовые ахондриты)	24	6	3,1	
Говардиты (пироксен-плагиоклазовые ахондриты)	17	3	2,2	
<i>Железокаменные</i>	10	64	1,3	5,9
Палласиты (оливиновые железокаменные)	4	43	0,5	
Мезосидериты (пироксен-плагиоклазовые железокаменные)	6	21	0,8	
<i>Железные</i>	26**	439	3,3	40,7
I АВ (в основном крупнозернистые октаэдриты)	6	80	0,8	
II АВ (гексаэдриты и самые крупнозернистые октаэдриты)	5	46	0,6	
III АВ (среднезернистые октаэдриты)	5	141	0,6	
IV А (тонкозернистые октаэдриты)	3	37	0,4	
IV В (атакситы)	0	11	0	
Другие небольшие группы	3	51	0,4	
Аномальные железные метеориты	4	73	0,5	

* Включены некоторые неклассифицированные хондриты и ахондриты.

** Автор работы [417] предположил, что истинное число падений равно, вероятно, 44. Таблица основывается на данных работ [250, 417, 197].

Таблица 1.3. Составы некоторых хондритов и средние составы некоторых ахондритов

	Углистые хондриты, тип I	Углистые хондриты, тип II	Энстатитовые хондриты	Хондриты H-группы	Хондриты L-группы	Хондриты LL-группы	Обриты, средн.	Диогениты, средн.	Уреилиты, средн.	Эвкриты, средн.	Говардиты, средн.
	(Orgueil)	(Murray)	(Hvittis)	(Quenggouk)	(Linum)	(Manbhoom)					
Fe	0	0	20,04	17,89	6,89	0,70	2,29	0,79	3,94	0,80	0,33
Ni	0	0	1,96	1,75	1,24	0,04	0,17	0,03	0,11	—	0,11
Co	0	0	0,07	0,08	—	0,81	—	—	0,05	—	0,05
FeS	15,07	7,67	7,27	4,96	7,31	5,18	1,25	1,12	1,66	0,41	0,73
SiO ₂	22,56	28,69	41,53	36,40	39,41	40,52	54,01	52,11	40,83	48,17	49,75
TiO ₂	0,07	0,09	—	0,13	0,14	0,09	0,06	0,19	0,15	0,51	0,11
Al ₂ O ₃	1,65	2,19	1,55	2,70	3,73	3,00	0,67	1,18	0,54	13,91	8,71
MnO	0,19	0,21	—	0,31	0,31	0,32	0,14	0,32	0,40	0,46	0,78
FeO	11,39	21,08	0,34	8,93	13,95	19,45	0,97	16,05	12,16	15,99	13,26
MgO	15,81	19,77	23,23	23,39	23,31	25,65	35,92	25,85	37,43	7,10	16,10
CaO	1,22	1,92	0,74	1,66	1,68	1,51	0,91	1,41	0,87	10,94	6,53
Na ₂ O	0,74	0,22	1,26	0,96	0,70	1,07	1,32	0,004	0,11	0,67	0,95
K ₂ O	0,07	0,04	0,32	0,08	—	0,13	0,10	0,001	0,04	0,13	0,28
P ₂ O ₅	0,28	0,32	0,18	0,08	0,12	0,35	0,22	0,01	0,08	0,11	0,07
H ₂ O	19,89	12,42	—	0,30	0,07	0,44	1,14	0,14	—	0,44	0,25
Cr ₂ O ₃	0,36	0,44	0,56	0,52	0,27	0,64	0,06	0,80	0,85	0,39	0,42
NiO	1,23	1,50	—	—	0	—	0,26	—	—	—	—
CoO	0,06	0,08	—	—	0	—	—	—	—	—	—
C	3,10	2,78	—	0,1	—	0,26	—	—	2,23	—	—
Другие*	6,96	0,62	0,86	—	—	—	0,51	—	—	—	—
Сумма	100,65	100,04	99,91	100,28	99,13	100,16	100,00	100,00(5)	101,45	100,03	101,05**

* Для углистых хондритов типов I и II — потеря веса при воспламенении, эквивалентная общему содержанию органического вещества, для остальных метеоритов — количество CaS в анализе.

** В сумму дополнительно включено содержание Fe₂O₃ (2,62%). В таблицу вошли данные из работ [433, 256, 211, 198].

теориты названы хондритами потому, что они содержат хондры (сфероидальные силикатные обособления до нескольких миллиметров в диаметре), которые заключены в тонкозернистую матрицу, тоже силикатную, но с примесью металлической и сульфидной фаз. Некоторые углистые хондриты (тип С1) не содержат хондр, но по минералогии и химии классифицируются как хондриты. Хондры могут быть разных типов, часто они сложены оливином или пироксеном или двумя этими минералами вместе, но некоторые могут быть и стекловатыми. Описание хондр можно найти в работе [403]. Согласно распространенной точке зрения, многие хондры представляют собой быстро закристаллизованные или стекловатые капли, которые образовались при плавлении существовавшего ранее силикатного вещества, подвергавшегося, следовательно, в той или иной степени термальному метаморфизму. Однако одна из существенных проблем их происхождения связана с тем, что такие хондры иногда встречаются вместе с «каменными» хондрами, т. е. хондрами со структурами, подобными таковым изверженных пород.

Обычными минералами большинства хондритов являются оливин, пироксен, плагиоклаз и камасит ($Fe_{0,93-0,96}Ni_{0,07-0,04}$; пропорции элементов даны в весовых частях). К второстепенным относятся тэнит ($Fe_{0,8}Ni_{0,2}$), апатит, добреилит ($FeCr_2S_4$), шрейберзит ($Fe, Ni)_3P$, хромит и самородная медь (более подробное описание можно найти в работе [211]). Анализы хондритов (табл. 1.3) показывают, что составы различных групп не перекрываются или перекрываются незначительно. Своеобразие химической природы каждой группы определяет критерии отнесения отдельных метеоритов к соответствующим группам. В качестве примера можно привести график зависимости весового содержания железа в металлической и сульфидной фазах от весовой концентрации железа в силикатной фазе (рис. 1.1).

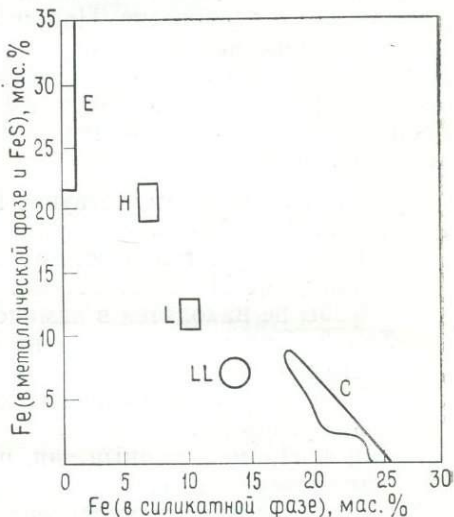


Рис. 1.1. Классификация хондритов по содержанию железа в металлической и сульфидной фазах и окисленного железа в силикатах. Контурами изображены приблизительные поля составов различных групп: E — энстатитовые хондриты; H — высокожелезистые хондриты с высоким содержанием металлической фазы; C — углистые хондриты [211].

Однако подразделение хондритов только на основании химических критериев не позволяет учесть важных различий в минералогии и структуре внутри каждой группы. Чтобы преодолеть этот недостаток, была предложена новая классификация [405], основанная как на химических, так и на петрографических особенностях хондритов. Было показано, что внутри некоторых групп имеются признаки различия в степени достижения химического равновесия. Например, отсутствие первичного стекла и наличие четких полевошпатовых зерен характеризуют более рекристаллизованные хондриты, которые являются также самыми равновесными. Было выделено шесть петрографических типов, каждый с подробными характеристиками, которые приведены ниже:

- Тип 1. Хондры отсутствуют. Высокое содержание летучих.
- Тип 2. В любом из метеоритов кристаллы оливина и пироксена варьируют по составу. Высокое отношение матрицы к хондрам. Наличие стекла. Сульфидная и металлическая фазы не находятся в химическом равновесии.
- Тип 3. Характеристики оливина, пироксена и стекла те же, что в типе 2, но сульфидная фаза равновесна с металлической. Хорошо различимы хондры. Значительное содержание углерода.
- Тип 4. Промежуточный тип, но все же с хорошо различимыми хондрами. Наблюдаются лишь слабые вариации в составе оливина и пироксена. Низкое содержание углерода. Низкокальциевый клинопироксен составляет около 20% от общего количества пироксена.
- Тип 5. Оливин и пироксен постоянного состава. Почти весь пироксен представлен ортопироксеном. Хондры различимы, но расплывчатые.
- Тип 6. Структура перекристаллизована. Хорошо развиты интерстициальные кристаллы плагиоклаза (примерно $Ap_{11}Or_6Ab_{63}$). Хондры очень расплывчатые. Стекла нет. Очень низкое содержание углерода.

Вероятно, существует генетическое родство между некоторыми типами, например переход от типа 3 к типу 6, возможно, представляет последовательность возрастающей степени метаморфизма, причем тип 6 наиболее метаморфизован [417]. Однако генетическое родство между типами 1 и 2 маловероятно.

На рис. 1.2 сравнивается классификация, приведенная в работе [404], с классификацией, данной в табл. 1.2. Метеоритов с характеристиками, отвечающими заштрихованным областям, не существует. На рис. 1.2 отсутствуют аналоги типа C4, а углистые хондриты типов 5 и 6 не различаются. В работе [404] отмечено, что по количеству некоторых нелетучих элементов (Si, Ca, Al, Ti, Cu и Fe) четыре различных петрографических типа

хондритов можно разделить на две химические группы. Это обстоятельство иногда используется в классификации.

Углистые хондриты (тип С1 и т. д.) по структуре отличаются от метеоритов всех других групп. Они интересны не только тем, что в типе С1 отсутствуют хондры, но и наличием в них летучей составляющей, которая указывает, что они примитивны и не претерпели фракционирования. Хондриты типа С1 содержат большое количество хлорита, а некоторые — магнетит и водорастворимые соли, такие, например, как сульфат магния [96]. Второстепенные минералы представлены самородной серой, доломитом, оливином и графитом, а также не поддающимися пиролизу органическими соединениями [281]. Имеются основания считать, что с момента образования эти метеориты существовали при температуре, не превышающей примерно 300 °С.

Один особенно важный углистый хондрит упал на севере Мексики в 1969 г. Этот крупный метеорит Allende является хондритом типа С3. Его темно-серая матрица (~60%) состоит преимущественно из железистого оливина; выделяются два типа хондр: обогащенные Mg (~30%) и обогащенные Ca и Al (~5%). Кроме того, присутствуют агрегаты, богатые Ca и Al (~5%) [253]. Хондры, обогащенные Ca и Al, необычны по величине (крупные, свыше 25 мм в диаметре), минералогии и составу. Они состоят из обогащенного Ti и Al пироксена, мелилита, шпинели, небольшого количества плагиоклаза и перовскита. Несмотря на то что эти хондры бедны щелочами, они содержат повышенное количество редкоземельных элементов, примерно в 14 раз больше, чем в среднем в хондритах. Некоторые авторы (см., например, [150, 144]) пришли к выводу, что эти хондры представляют вещество, наиболее раннее из известных конденсатов солнечной небулы.

В Allende, так же как в других углистых хондритах (особенно в типе С1), концентрации элементов почти идентичны концентрациям нелетучих элементов, наблюдающихся на Солнце (рис. 1.3). Минералогическая и химическая природа углистых

		Петрологический тип					
		1	2	3	4	5	6
Химическая группа	E	Зенстатитовые хондриты					
	C	Углистые хондриты Тип I		Углистые хондриты Тип II		Углистые хондриты Тип III	
	H	Н-хондриты					
	L	L-хондриты					
	LL	LL-хондриты					
		Гидроксилированные хондриты					

Рис. 1.2. Соотношения между петрологической классификацией (по работе [405]) и химическими группами хондритов. Метеориты с характеристиками, соответствующими заштрихованным областям, не зарегистрированы. E — энстатитовые хондриты; H — высокожелезистые хондриты; L — низкожелезистые хондриты; LL — низкожелезистые хондриты с низким содержанием металла; C — углистые хондриты.

хондритов позволяет использовать их состав для оценки относительных количеств нелетучих элементов в Солнечной системе (гл. 2).

1.3.2. Ахондриты. Ахондриты имеют более низкое содержание металлического никелистого железа и более грубозернистые структуры, чем большинство хондритов. Ахондриты характеризуются в основном брекчированными текстурами; в некоторых из них наблюдаются структуры, типичные для изверженных пород, например в метеорите Mooge County, который является эвкритом с расслоенностью, характерной для магматических кумулятов. У некоторых эвкритов наблюдается пузырчатая текстура, которая похожа на текстуры земных лав и, возможно, указывает на их экструзивное происхождение. Многие ахондриты напоминают земные изверженные породы, и поэтому распознавание их как метеоритов наиболее затруднено.

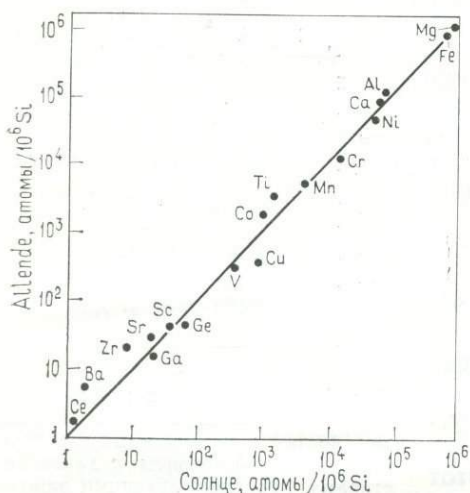


Рис. 1.3. Соотношения между концентрациями нелетучих элементов в углистом хондрите Allende и на Солнце, нормированные на 10^6 атомов Si [253].

Минералогия ахондритов разнообразна, но главными минералами являются пироксены и плагиоклаз, а некоторые типы обогащены оливином. Второстепенные минералы — тэнит, троилит, шрейберзит, хромит, магнетит и кристобалит. Средние химические составы некоторых типов ахондритов приведены в табл. 1.3. Можно видеть, что, как и в случае хондритов, каждая группа по химическим характеристикам, включая степень окисления, достаточно обособлена (рис. 1.4).

Минералогия и структуры многих ахондритов могут свидетельствовать об их магматическом происхождении. На более поздних стадиях они подвергались ударным воздействиям, что привело к появлению брекчированных текстур.

1.3.3. Железные метеориты. В настоящее время классификация этих метеоритов (табл. 1.2) основывается на содержаниях никеля, галлия и германия. В работах [239, 351] показано, что

составы метеоритов попадают в дискретные поля на диаграммах типа изображенной на рис. 1.5. Однако эта химическая классификация обнаруживает некоторую аналогию с более ранней структурной классификацией, основанной на типе и структуре железа и приведенной ниже:

Гексаэдриты: состоит целиком из камасита, часто в виде больших отдельных кубических кристаллов.

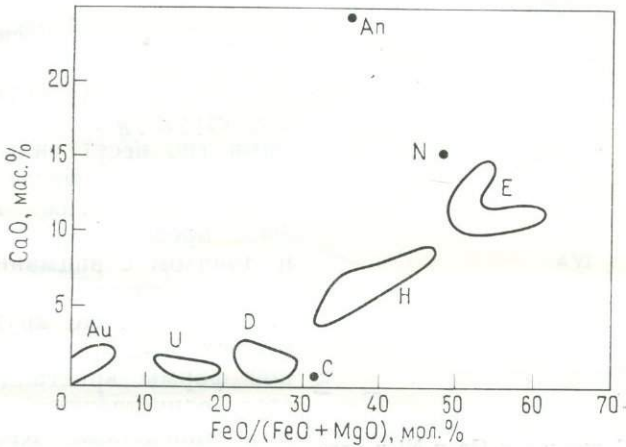


Рис. 1.4. Классификация ахондритов по содержанию CaO (мас. %) и отношению мольных долей FeO/(FeO + MgO). Контурсы примерно соответствуют составам полей различных групп: Au — обриты; U — уреилиты; D — диогениты; H — говардиты; E — эвкриты. Точки соответствуют только одному анализу из следующих групп метеоритов: C — шассиньит; N — наклит; Ap — ангрит [211].

Октаэдриты: обнаруживают видманштеттену структуру при травлении поверхности. Эти структуры проявляются при охлаждении Fe—Ni-фазы в виде четырех наборов камаситовых лейст, ориентированных вдоль граней правильного октаэдра [138]. (Структуру можно использовать для определения скорости остывания метеорита; см. разд. 1.4). Дальнейшее классификационное подразделение октаэдритов может быть сделано по ширине камаситовых лейст [417].

Атакситы: тонкозернистое срастание камасита и тэнита; обогащены Ni.

Приблизительные соотношения между химической и структурной классификациями показаны в табл. 1.2.

Некоторые железные метеориты содержат нодули, которые состоят из троилита, графита, пироксена и сфалерита и диаметр которых превышает несколько сантиметров. Некоторые гексаэдриты обнаруживают признаки ударного воздействия, которые выражаются в присутствии тонких ламелл механического двойникования вдоль плоскости камасита {211}.

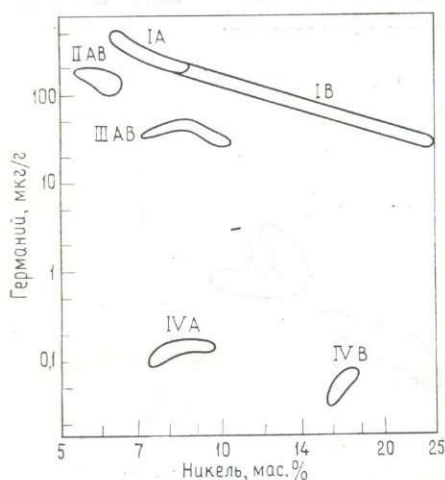


Рис. 1.5. Содержания Ga и Ni в различных группах железных метеоритов, изображенные в логарифмическом масштабе [351].

Текстура мезосидеритов сильно отличается от текстуры палласитов. Металлическая фаза может быть тонко рассеяна или иногда присутствует в виде крупных самородков. Структура часто катакластическая. Кроме того, состав оливина изменяется в более широких пределах (Fa_{9-48}), чем в палласитах [255]. Одним из интересных аспектов изучения железокаменных метеоритов является сравнение скорости их остывания со скоростью остывания железных метеоритов.

1.4. Скорости остывания железных и железокаменных метеоритов. Фазовые соотношения в системе Fe—Ni (рис. 1.6) представляют способы определения скоростей остывания металла [449, 451, 139, 140]. Твердая металлическая фаза при остывании переходит из поля стабильности тэнита в поле тэнит+камасит. Когда это происходит, начинают зарождаться кристаллы камасита с объемноцентрированной кубической решеткой. Кристаллы образуют структуру распада твердого раствора в виде ламелл, параллельных граням решетки {111} гранецентрированного кубического тэнита. Фазовые соотношения в системе указыва-

1.3.4. Железокаменные метеориты. Эта группа относительно невелика, и большинство ее образцов относится к находкам. Железокаменные метеориты имеют грубозернистые структуры с равными долями (по весу) силикатной и металлической фаз.

В палласитах железная фаза представлена камаситом и тэнитом с видманштеттеновыми прорастаниями. Оливин (Fa_{10-30}) в виде крупных округлых, а иногда неправильной формы кристаллов является единственным силикатным минералом. Кроме того, в качестве второстепенных минералов встречаются самородная сера, троилит и шрейберзит.

ют, что при непрерывном остывании количество камасита должно увеличиваться за счет расходования тэнита. Это требует диффузии никеля через металлическую фазу от растущего камасита к оставшемуся тэниту.

Зависимость скорости диффузии от температуры и более высокая скорость диффузии никеля в камасите, чем в тэните, приводят к неравновесному М-образному распределению никеля, как это видно в проанализированном профиле на рис. 1.7. Практически же концентрации никеля в кристаллах тэнита при низких температурах обычно настолько далеки от равновесных,

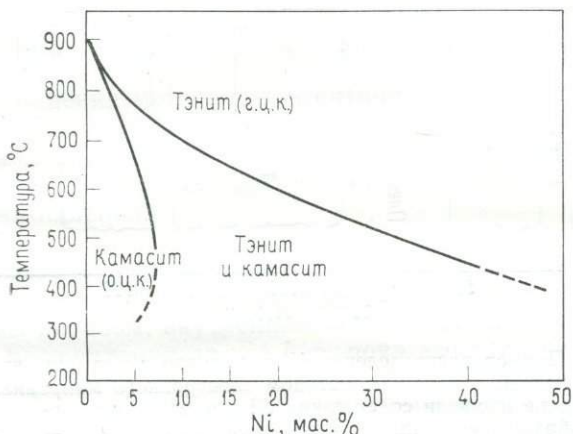


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма Ni—Fe при давлении примерно 10^5 Па (о. ц. к. — объемноцентрированная кубическая решетка, г. ц. к. — гранецентрированная решетка).

что внутренняя часть этих кристаллов трансформируется в очень тонкозернистую смесь тэнита и камасита, называемую плесситом.

Кроме ограничений, налагаемых фазовыми соотношениями, М-образная форма профиля определяется:

- коэффициентами диффузии никеля в тэните и камасите как функциями температуры;
- начальным общим содержанием никеля в металле;
- температурой зарождения камасита;
- скоростью остывания.

Для данного М-профиля можно определить скорость остывания, если известны коэффициенты диффузии (пункт а), см. выше) и установлена температура образования зародышей камасита. Применение этого метода показывает, что скорости остывания метеоритов изменяются в широких пределах. Железные метеориты группы I остывают со скоростью от 1 до 10^4 °С/млн. лет, а железные метеориты группы IIА — со ско-

ростью около $2^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$. Метеориты, относящиеся к группам IA и IIB, имеют низкие скорости остывания, примерно $1\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$ [351, 374]. Некоторые палласиты, однако, также остывают медленно, со скоростью около $1^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$. Авторы работы [49] предполагают, что такие метеориты появились внутри глубинных частей родоначального тела и что большая часть железных метеоритов образовалась из различных родительских тел или произошла из отдельных металлических оболочек в силикатной мантии палласитовых родительских тел.

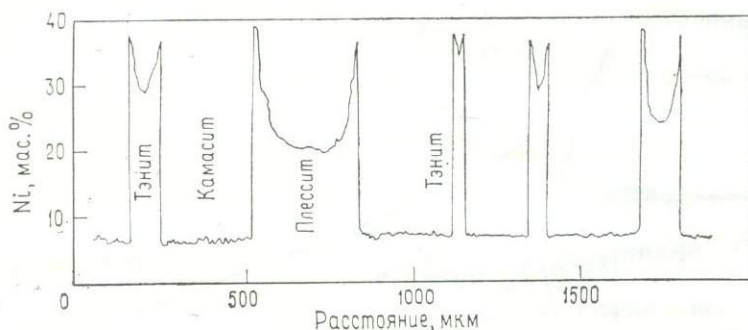


Рис. 1.7. Пример распределения Ni в металле с видманштеттеновой структурой; определено методом электронного микроанализа. (Фактические профили содержания Ni совместно с микроскопическим изображением видманштеттеновой структуры для различных железных метеоритов можно найти в работе [449].)

Этим же методом была определена скорость остывания металлической фазы хондритов [450, 383]. Для 14 обыкновенных хондритов скорости остывания лежат в пределах от 1 до $10^{\circ}/\text{млн. лет}$.

Метеориты, которые подверглись ударному метаморфизму, вызвавшему сильный повторный нагрев, часто характеризуются большими скоростями остывания: в двух исключительных случаях — от 1 до $100^{\circ}/\text{сут}$ (определено методом относительных оценок [372]).

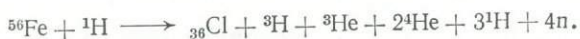
1.5. Изотопные исследования. Изучение радиоактивных изотопов и их стабильных дочерних изотопов теоретически может дать нам информацию о следующих пяти событиях [5]:

- а) дате падения метеорита на Землю;
- б) времени отрыва метеорита от родительского тела, так называемом «возрасте космической экспозиции»;
- в) возрасте последнего остывания метеорита, т. е. о «возрасте удержания газа»;
- г) возрасте с момента образования;

д) времени образования элементов в Солнечной системе, т. е. о «возрасте нуклеосинтеза».

Эти события рассматриваются в последующих разделах.

1.5.1. Дата падения метеорита. Прежде чем метеорит преодолет земную атмосферу, он подвергается бомбардировке космическими частицами. Этот процесс вызывает в метеорите реакции расщепления, при которых образуется, например, радиоактивный изотоп ^{36}Cl (период полураспада $3 \cdot 10^5$ лет) при взаимодействии изотопа ^{56}Fe с высокоэнергетическими протонами:



После падения метеорит эффективно защищен от такой бомбардировки атмосферой Земли. Следовательно, измерение содержания и пропорций, обусловленных расщеплением («космогенных») нуклидов и их дочерних продуктов, позволяет определить время падения.

1.5.2. Возраст космической экспозиции. Глубина проникновения космических лучей в вещество метеорита равна примерно 1 м. Таким образом, внутренние части родительского тела защищены от расщепления до тех пор, пока это тело не разрушится. Как было указано в разд. 1.5.1, возраст отторжения от родительского тела можно определить путем изучения стабильных и нестабильных космогенных изотопов в метеоритах, однако это требует допущения постоянства потока космических лучей во времени. Метеориты, которые оторглись от поверхности родительского тела, будут иметь аномальные значения времени отторжения. Имеются и другие неопределенности в интерпретации данных; тем не менее результаты указывают на отчетливую разницу в возрастах космической экспозиции между железными и каменными метеоритами. Для первых они варьируют от менее 200 до 1500 млн. лет, в то время как для вторых большинство значений лежит в пределах от 0 до 20 млн. лет. Это различие и тот факт, что экспозиционные возрасты метеоритов в некоторых группах близки (например, значения возрастов Н-хондритов группируются около 4 млн. лет), отражают разновременность главных этапов отторжения разных типов метеоритов в области их зарождения. Поскольку количество образовавшихся космогенных нуклидов уменьшается по направлению к внутренней части тела, по характеру распределения нуклидов (таких, как ^3He), внутри метеорита можно также примерно оценить его «доатмосферные» размеры.

1.5.3. Возраст удержания газа. При температурах выше 200—300 °С некоторые газы, которые могли образоваться внутри ме-

теорита при распаде радиоактивных изотопов (например, образовании ^{40}Ar из ^{40}K), получают возможность диффундировать к поверхности и улетучиваться. Измерение концентрации таких дочерних изотопов может дать сведения о моменте прекращения потери изотопов газа. Если метеорит не испытывал нагрева после своего первого затвердевания, то его «возраст удержания газа» будет такой же, как и «возраст образования».

Возрасты удержания газа большого числа метеоритов, определенные по отношению $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, лежат в пределах 0,3—4,6 млрд. лет. Такое различие в возрастах определяется термальным «метаморфизмом», который мог иметь место при ударном нагреве в разное время.

Использование новейшей техники определения возраста удержания привело к получению важной информации, которая поможет нам разобраться в процессах образования Солнечной системы и ее последующей истории. Этот метод основан на одновременном облучении потоком нейтронов кусочка метеорита и стандарта — породы с известным возрастом. Это вызывает такие ядерные реакции, при которых в метеорите некоторое количество ^{39}K превращается в ^{39}Ar :



После того как радиоактивность снизится, можно определить отношение $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, а поскольку оно непосредственно связано с отношением $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ в метеорите, можно рассчитать возраст последнего. Однако можно получить более полную информацию, если вещество метеорита затем подвергнуть контрольному ступенчатому отжигу, в результате которого отношение $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ в термически дегазируемом аргоне может быть различно для разных температур. В итоге это позволяет исследовать вариации отношения изотопа ^{40}Ar к начальному ^{40}K для данного метеорита. (Пример спектра фракционной дегазации показан на рис. 3.2).

Для некоторых метеоритов этот метод не показывает изменений в аргоновом отношении, и эти метеориты имеют наиболее древний возраст — около 4,5 млрд. лет. Это означает, что такие тела имели сравнительно простую и ненарушенную историю с момента формирования и остыли вскоре после образования Солнечной системы. Для других метеоритов обнаружены небольшие вариации возрастов, при этом они много меньше 4,5 млрд. лет, что свидетельствует о событиях ударного метаморфизма. Еще одна группа метеоритов обнаруживает сложные вариации аргонového отношения и поэтому различия в «возрасте». Такая ситуация может быть результатом неполной дегазации аргона во время термальных событий в истории метеорита или же следствием других, пока еще не понятых причин.

До сих пор этот метод применялся в основном для хондритов. Тем не менее для наклита возраст удержания газа оказался низким — 1,3 млрд. лет, а спектр выделения аргона — простым.

1.5.4. Возраст образования. Измерение соотношений дочернего и родительского изотопов также позволяет рассчитать возраст метеорита при условии, что ни один из дочерних изотопов не был потерян (что может случиться, если дочерний изотоп является газом; см. выше). Принципы этого метода подробно обсуждаются в гл. 9 этой книги, здесь же будут рассмотрены только результаты применения метода для исследования метеоритов. Определяемый «возраст» составляет время, прошедшее с момента прекращения процессов химического фракционирования соответствующих изотопов в различных фазах остывающего метеорита.

Наиболее широко в этом методе используются изотопы Rb и Sr, хотя многое было сделано с помощью изотопов U и Pb. Полезным является и применение изотопов Sm и Nd, а также, в самое последнее время, изотопов Lu и Hf [301].

Возможный метод датировки для железных метеоритов по встречающемуся в природе радиоактивному изотопу рения ^{187}Re , который распадается с образованием ^{187}Os с периодом полураспада 4,3 млн. лет, оказался неудачным в связи с неопределенностью величины периода полураспада и сходством геохимического поведения рения и осмия, что приводит к скоплению точек на изохроне.

Большинство данных для всех метеоритов дает возраст образования, близкий к 4,55 млрд. лет. Два результата — один для железного метеорита, а другой для ахондрита — отвечают примерно 3,8 млрд. лет, а для наклита Nakhla установлен точный возраст 1,24 млрд. лет [124], который указывает на то, что в это время произошло значительное перераспределение элементов. Возраст 4,55 млрд. лет, вероятно, представляет время первоначального затвердевания всех метеоритов.

1.5.5. Возраст нуклеосинтеза. Возраст образования отвечает времени затвердевания метеорита. Но каков же возраст вещества, из которого состоит метеорит? Поскольку процессы нуклеосинтеза, приводящие к образованию тяжелых элементов в любой небуле, продолжаются в течение значительного периода времени, невозможно дать точный ответ на этот вопрос. Однако интервал времени между концом нуклеосинтеза и консолидацией метеоритов («промежуточное время») можно оценить, если найти в веществе метеорита продукты распада короткоживущих радиоактивных изотопов, которые в настоящее время не существуют. Наиболее полезными для этого оказались те радиоактивные изотопы, период полураспада которых слишком мал,

чтобы они сохранились до настоящего времени, но достаточно велик, чтобы они пережили интервал времени между нуклеосинтезом и конденсацией метеоритов. Этому условию отвечает ^{129}Xe , дочерний изотоп вымершего ^{129}I (период полураспада ≈ 16 млн. лет). С его помощью и было показано, что промежуточное время составляет около 100 млн. лет. (Метеорит типа С3 Allende имеет большой избыток ^{129}Xe .)

1.6. Происхождение. Существование трех различных типов метеоритов — каменных, железоканменных и железных — неизбежно приводит исследователей к выводу о том, что метеориты произошли из некоего планетарного тела, дифференцированного на богатое металлом ядро и силикатную оболочку. Разрушение такого тела приведет к возникновению разных метеоритов: железоканменных — из области, пограничной между металлическим ядром и силикатной мантией, — и различных каменных — из разных областей силикатной мантии. Имеется, однако, много данных, которые не укладываются в гипотезу «единственного родительского тела». Одним из важнейших фактов является различие в распределении возрастов не только для разных типов метеоритов, но также между метеоритными группами. Кроме того, пробелы в составах хондритов и железных метеоритов наводят на мысль, что каждая группа формировалась в особых родительских телах. С этим предположением также сравнительно просто согласовать данные по скоростям остывания. На основании содержаний Ga, Ge, Ni большинство железных метеоритов можно отнести к одной из 12 генетических групп, каждая из которых, вероятно, берет начало от разных родительских тел [351].

Различия в отношениях изотопов кислорода между всеми классами метеоритов также указывают на то, что в их происхождении участвовали многие родительские тела. Можно выделить шесть классов, каждый с индивидуальными значениями отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ [67]:

- 1) «земная группа», состоящая из земных и лунных пород, энстатитовых хондритов, ахондритов (кроме уреилитов) и железоканменных метеоритов;
- 2) хондриты типов L и LL;
- 3) хондриты типа H;
- 4) безводные минералы из хондритов С2, С3 и С4;
- 5) минералы водной матрицы хондритов С2;
- 6) уреилиты.

Члены одного какого-либо класса не могут быть получены путем фракционирования или дифференциации из источника вещества любого другого класса. Однако особенности их составов могут быть объяснены соответствующими комбинациями при смешении изотопно различных изначальных составов и изотоп-

ным фракционированием. (Стабильные изотопы рассматриваются в гл. 9.) Поскольку для происхождения метеоритов требуется много родительских тел, возможным их источником представляется пояс астероидов между Марсом и Юпитером. Здесь имеется большое число планетезималей с диаметрами до 1020 км (Церера), многие из них имеют орбиты, пересекающие орбиту Марса, а некоторые — Земли. Следовательно, существует реальная возможность захвата некоторых из этих тел гравитационным полем Земли. Имеющиеся данные о метеоритных орбитах, хотя и ограниченные, не противоречат этой точке зрения. Согласно данным по скоростям остывания и результатам исследования, посвященного оценке давления при формировании некоторых железных метеоритов [350], радиусы родительских тел железных метеоритов должны быть больше 70 км и, вероятно, близки к 180 км. Некоторые тела из пояса астероидов обладают именно такими радиусами; кроме того, существует вероятность того, что тела несколько больших размеров могут дробиться при взаимных столкновениях.

Ранняя история и происхождение самих астероидных тел более загадочны. Многие ахондриты могут появиться в результате магматических процессов, сходных с теми, которые привели к формированию земных изверженных пород. В то же время особенности хондритов, в частности присутствие хондр, таким способом объяснить трудно. По мнению некоторых исследователей [13, 28], вероятным механизмом, который может объяснить происхождение хондр и других структурных, минералогических и химических особенностей, является непосредственная конденсация твердого вещества из разреженного горячего, частично ионизированного газа в условиях существенного отклонения от термического равновесия. Следовательно, углестые хондриты (C1) с их высоким содержанием летучих и отсутствием химического равновесия могли быть тем веществом, которое непосредственно конденсировалось из солнечной туманности и которое позднее так и не достигло равновесия. Другие метеориты, возможно, представляют собой вещество, в различной степени переработанное химически и физически, включая плавление и фракционную кристаллизацию этого первичного конденсата. Многие исследователи отдают предпочтение гипотезам, согласно которым происхождение хондр связано с быстрой кристаллизацией переохлажденного силикатного расплава [285]. Однако не исключено, что некоторые переохлажденные жидкости непосредственно конденсировались из солнечной туманности или, как альтернатива, жидкости формировались после испарения метеоритного вещества при столкновении [224].

Если верно предположение, что по крайней мере некоторые метеориты действительно являются простыми продуктами аккреции солнечного вещества, не испытывшими впоследствии ни су-

шественной переработки, ни приближений к равновесию, то они могут дать важный ключ к выяснению последовательности конденсации из туманности и служить средством проверки обоснованности теоретических моделей конденсации. Используя уравнение состояния идеального газа, термодинамические данные для различных газов совместно с данными о балансе масс и другие соображения, можно рассчитать равновесное распределение главных элементов между газовой и твердой фазами для остывающего газа космического состава (при заданном общем давлении, например, 10 Па) [237, 224, 150, 151]. Ниже приведена обычная рассчитанная последовательность конденсации:

- 1) конденсация твердых Os, Re, Zr при $T \gg 1680$ К, после них Al_2O_3 , затем CaTiO_3 и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ при понижении температуры примерно до 1500 К;
- 2) при 1387 К появляется $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, при дальнейшем охлаждении к нему присоединяются сплавы Fe—Ni—Co, а затем, при 1370 К — Mg_2SiO_4 , который позже реагирует с газовой фазой с образованием MgSiO_3 , на что расходуется весь оставшийся газообразный Si;
- 3) ниже 1250 К конденсируются Cu, Ge и Ga, образуя твердые растворы с ранее сконденсировавшимися металлами; конденсируются Na, K и Rb, образуя твердый раствор с $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Все щелочные металлы конденсируются при 1000 К;
- 4) ниже 750 К начинает окисляться металлическое Fe; становится стабильным троилит; в интервале 600—400 К конденсируются Pb, Bi, In и Tl; при 405 К образуется магнетит.

Обогащенные Ca и Al включения в хондрите Allende обладают рядом признаков, доказывающих такую последовательность конденсации. Тот факт, что железоникелевые сплавы имеют температуры конденсации (при вероятных преобладающих давлениях) выше, чем магнезиальные силикаты, такие, как форстерит и энстатит, свидетельствует в пользу происхождения ядра и мантии Земли в процессах гетерогенной аккреции. Однако, как упоминалось выше, существует вероятность того, что конденсация протекает в неравновесных условиях. Это объяснило бы происхождение таких, например, характеристик метеоритов, как хондры, но общая схема последовательности конденсации осталась бы той же, по крайней мере на высокотемпературных стадиях.

В результате первичной конденсации силикатной, металлической и сульфидной фаз, предшествующей их агрегации в планетезимали, образуется вещество, при перемешивании которого могут сформироваться некоторые типы метеоритов, например хондриты, в которых хондры и зерна, лишенные летучих и сформировавшиеся при высоких температурах, заключены в обогащенную летучими матрицу (образовавшуюся при низкой тем-

пературе) [226]. Процессы агрегации, по-видимому, сопровождаются разогревом, который вызывает прогрессивный термальный метаморфизм. Это подтверждает представления о том, что петрографические типы хондритов от 3 до 6 соответствуют последовательным ступеням метаморфизма одинакового по составу первичного материала.

Много позже импактные процессы, вызванные столкновениями планетезималей, обусловили появление в ряде метеоритов других структур (таких, как стекловатые прожилки) и минералов, типичных для ударного метаморфизма. Аг—Аг-метод датировки показал существование связанного с ударным метаморфизмом разогрева в истории некоторых метеоритов после их образования как твердых тел. Ударный метаморфизм явился также механизмом дифференциальной потери летучих элементов.

Различные гипотезы происхождения метеоритов отличаются одна от другой. В качестве примера мы приведем гипотезу Уоссона, изложенную в монографии о метеоритах [417]. Эта гипотеза посвящена происхождению обыкновенных хондритов (Н, L и LL). Стадии образования перечисляются с момента начала конденсации твердых фаз в солнечной небуле:

- а) конденсация Fe—Ni-металла;
- б) образование хондр в процессе конденсации;
- в) самая низкотемпературная стадия. Прекращение конденсации. Агломерация вещества, сформированного в стадии а), б) и частично в), в небольшие планетезимали;
- г) планетезимали разогрелись, что привело к метаморфизму и потере некоторых летучих;
- д) нагрев уменьшился. Аккреция и перемешивание вещества планетезималей с образованием более крупных тел — родительских тел метеоритов;
- е) много позднее разрушение родительских тел;
- ж) осколки перемещаются на орбиту, пересекающую орбиту Земли, и в конечном счете захватываются Землей в виде метеоритов.

Следует отметить, что по мнению некоторых исследователей, события стадии д) происходят одновременно с агломерацией на стадии в).

1.7. Тектиты. Это небольшие частицы стекла, внешне напоминающие обсидиан, но с необычным составом. Хотя никто никогда не видел их падения, иногда на основании морфологии и состава их относят к метеоритам. Описание этих объектов приведено в работе [391], где показано, что имеющиеся данные свидетельствуют в пользу их земного происхождения в результате удара метеорита или кометы.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Buchwald V. F.* Handbook of Iron Meteorites. University of California Press. 3 volumes, 1975.
- Mason B.* Meteorites. Wiley. 274 pp., 1962.
- Mason B.* Cosmochemistry. Part 1, Meteorites. Chapter B. Data of Geochemistry (ed. M. Fleisher), 6th edition. U.S.G.S. Professional Paper. 440-B-1. 132 pp., 1979.
- Nagy B.* Carbonaceous Meteorites. Elsevier Scientific Publ. Co. 747 pp., 1975.
- Sears D. W.* The Nature and Origin of Meteorites. Adam Hilger Ltd. 187 pp., 1978.
- Smith J. V.* Mineralogy of the planets: a voyage in space and time. Mineralogical Magazine, 43, 1—89, 1979.
- Wasson J. T.* Meteorites. Classification and Properties. Springer-Verlag. 316 pp., 1974.

2. «Космическая» распространенность элементов и нуклеосинтез

2.1. Введение. В предыдущей главе было показано, что минералогия, структура и химический состав некоторых углистых хондритов указывают на их примитивную природу и позволяют отнести их к нефракционированным конденсатам солнечной туманности. Химические анализы таких метеоритов и их составных частей дают в руки исследователей важные критерии для определения последовательности их остывания и конденсации и оценки состава солнечной небулы. Этот состав нужно знать не только для выяснения процессов рождения элементов в звездах или решения других астрофизических проблем (таких, например, как установление состава планет). Он имеет значение и в аспекте изучения Земли как соответствующий эталонный состав, при сравнении с которым можно оценить направление и интенсивность процессов фракционирования элементов.

Возможно, эталонный состав, основанный на распространенности элементов в космосе, был бы более фундаментальным. К сожалению, его нельзя определить, так как сам космос претерпел разделение на различные компоненты, такие, как звезды, межзвездное пространство и планетарные тела, а дать интегральную оценку состава всех этих объектов невозможно. Кроме того, мы хорошо знаем, что относительная распространенность составляющих звездную массу нуклидов меняется в процессе эволюции звезды в результате рождения более тяжелых элементов за счет относительно легких. Нам, таким образом, остается довольствоваться теми значениями распространенности, которые только приближаются к общему составу космоса и которые, вероятно, представительны лишь для нашей собственной Солнечной системы.

Однако и эта более ограниченная цель труднодостижима. Источники наших измерений неоднородны, и качество информации снижается серьезными ограничениями в доступности материала, проблемами его наблюдения и интерпретации. Существует пять возможных источников сведений:

- а) Земля, Луна;
- б) метеориты;
- в) Солнце и звезды;
- г) газовые туманности и межзвездная среда;
- д) космические лучи.

Можно опробовать поверхности Земли и Луны и проанализировать пробы, но поверхность ни в коем случае нельзя считать химически однородной. Поэтому попытки определить средние составы коры могут привести к существенным ошибкам. Кора Земли составляет менее 1% всей ее массы, а средние составы мантии и ядра можно получить только косвенными методами. Сходным образом только косвенно можно оценить и средний состав Луны. Ясно, что составы этих двух тел все еще предположительны. Проблемы, связанные с первым из пяти источников, иллюстрируют сложности, неизбежные при любых попытках составления таблиц распространенности элементов. Некоторые из этих попыток рассмотрены ниже.

2.2. Распространенность элементов. Наилучшие возможности для оценки космической распространенности предоставляет межзвездная среда, из которой образуются новые звезды, поскольку это относительно не фракционированная часть Вселенной, но, к сожалению, количественно проанализировать объем этого материала практически невозможно. Данные о распространенности элементов можно получить из таких частей среды, которые в результате облучения чрезвычайно горячей звездой флуоресцируют и дают яркий спектр излучения (например, туманность Ориона). Получаемые результаты довольно надежны для относительно распространенных элементов и были бы еще более надежными, если бы не ряд физических факторов (таких, как температурная стратификация туманности), вызывающих неопределенности при определениях. Для преодоления этих трудностей было высказано предположение [4], что данные по распространенности элементов в недавно образовавшихся из межзвездной среды звездах представительны и для самой среды. Автором этого предположения была составлена таблица, основанная на сведениях о таких звездах, Солнце и более достоверных данных о диффузных туманностях. Позднее был определен химический состав Солнца путем спектрального анализа солнечной атмосферы [334]. Эти результаты приведены в табл. 2.1, где содержания элементов нормализованы на $\text{Si}=10^6$ «атомов» или ионов. (Заметим, что в оригинальной статье содержания норма-

Таблица 2.1. Распространенность элементов на Солнце (нормировано на $\text{Si}=10^6$ атомов)

1 H	$2,24 \cdot 10^{10}$	26 Fe	$7,08 \cdot 10^5$	59 Pr	0,102
2 He	$1,41 \cdot 10^9$	27 Co	$1,78 \cdot 10^3$	60 Nd	0,380
3 Li	0,22	28 Ni	$4,27 \cdot 10^4$	62 Sm	0,12
4 Be	0,032	29 Cu	$2,57 \cdot 10^2$	63 Eu	0,1
5 B	<2,8	30 Zn	$6,31 \cdot 10^2$	64 Gd	0,295
6 C	$9,33 \cdot 10^6$	31 Ga	14	66 Dy	0,257
7 N	$1,95 \cdot 10^6$	32 Ge	70,8	68 Er	0,13
8 O	$1,55 \cdot 10^7$	37 Rb	8,91	69 Tm	0,041
9 F	$8,12 \cdot 10^2$	38 Sr	17,8	70 Yb	0,2
10 Ne	$8,32 \cdot 10^5$	39 Y	2,82	71 Lu	0,13
11 Na	$4,27 \cdot 10^4$	40 Zr	12,6	72 Hf	0,14
12 Mg	$8,91 \cdot 10^5$	41 Nb	1,8	74 W	1,1
13 Al	$7,41 \cdot 10^4$	42 Mo	3,24	75 Re	<0,01
14 Si	$1,0 \cdot 10^6$	44 Ru	1,51	76 Os	<0,11
15 P	$7,08 \cdot 10^3$	45 Rh	0,562	77 Ir	0,16
16 S	$3,6 \cdot 10^5$	46 Pd	0,71	78 Pt	1,26
17 Cl	$7,1 \cdot 10^3$	47 Ag	0,16	79 Au	<0,13
18 Ar	$2,2 \cdot 10^4$	48 Cd	1,59	80 Hg	<2,8
19 K	$3,24 \cdot 10^3$	49 In	1,00	81 Tl	0,18
20 Ca	$5,01 \cdot 10^4$	50 Sn	2,2	82 Pb	1,91
21 Sc	24,5	51 Sb	0,22	83 Bi	<1,8
22 Ti	$2,51 \cdot 10^3$	55 Cs	<1,8	90 Th	0,035
23 V	$2,34 \cdot 10^2$	56 Ba	2,75	92 U	<0,09
24 Cr	$1,15 \cdot 10^4$	57 La	0,302		
25 Mn	$5,89 \cdot 10^3$	58 Ce	0,794		

Источник — работа [334].

лизованы на $\text{H}=10^{12}$ атомов, перенормировка на $\text{Si}=10^6$ атомов сделана для возможности прямого сравнения с табл. 2.2.) В табл. 2.1 некоторые элементы отсутствуют в связи с серьезными аналитическими трудностями их определения. За исключением Li, Be и B, нелетучая компонента солнечной атмосферы хорошо соответствует распространенности элементов в углистых хондритах.

Вообще в основе таблиц относительной распространенности всех элементов в Солнечной системе лежат астрофизические определения в сочетании с данными по распространенности в метеоритах и земной коре. Хотя такие таблицы иногда озаглавлены «Космическая распространенность», авторы должны были бы первыми признать, что их применимость гораздо уже их названия. Наиболее важными являются таблицы Зюсса — Юри [380] и Камерона [50]. Полуэмпирическая таблица Зюсса — Юри основана частично на измерениях распространенности, частично на соображениях о стабильности атомных ядер, в то время как таблица Камерона больше основывается на теориях нуклеосинтеза. Различные части этих таблиц можно подвергнуть достаточно серьезной критике (см., например, работу [3]). Яс-

но, что в настоящее время нет ни одной таблицы, которая была бы удовлетворительной во всех деталях. Тем не менее выявившаяся общая схема распространенности элементов согласуется с данными всех таблиц и не может быть далекой от истины.

Первоосновой таблицы Зюсса — Юри послужила модель распространенности редкоземельных элементов. Было высказано предположение, что концентрации этих элементов в осадоч-

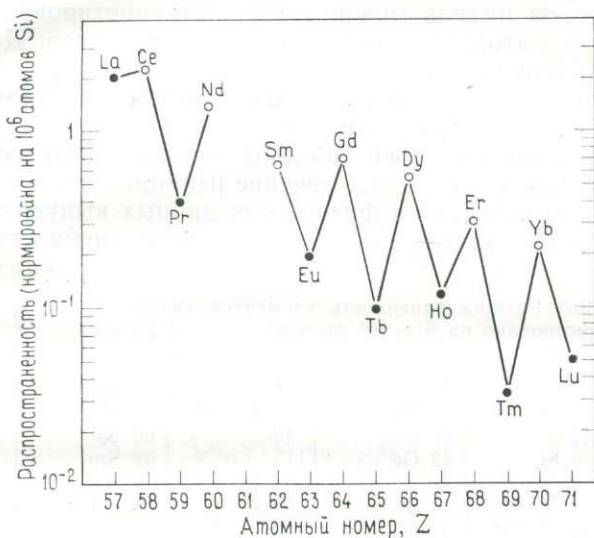


Рис. 2.1. Спектр распространенности редкоземельных элементов в осадочных породах, использованный Зюссом и Юри для оценки распространенности элементов в Солнечной системе (см. текст). Светлые кружки — элементы с четными Z , темные кружки — с нечетными Z .

ных породах отвечают их средним концентрациям в земной коре. Эти данные, приведенные на рис. 2.1, обнаруживают две особенности:

- ритмическое изменение распространенности элементов с четными и нечетными атомными номерами (Z);
- систематическое уменьшение распространенности с увеличением атомного номера.

Для того чтобы расширить таблицу, было сделано допущение, что модель такого вида справедлива и для других элементов. Информация о распространенности для более легких элементов была получена при астрофизических определениях, а для относительно тяжелых — по их концентрациям в хондритах. Многие из этих данных не были достаточно валидными, и поэтому циф-

ры пришлось подгонять так, чтобы получить такое же монотонное изменение распространенности, как и для редкоземельных элементов. Постулирование монотонной зависимости распространенности элементов от их атомного номера на первый взгляд снижает достоинства этой таблицы, так как этот постулат не имеет теоретического обоснования. Однако в равной степени этому нет и теоретического запрета. Почему бы распространенности не быть монотонной функцией атомного номера? К тому же монотонную модель можно легко интерпретировать с позиций структуры атомного ядра и ядерных процессов. Другие аспекты распространенности элементов, которые будут рассмотрены ниже, согласуются с монотонным трендом и тем самым подтверждают справедливость этого постулата.

Камерон в основу своей таблицы положил физические факторы, такие, как эффективное сечение реакции захвата нейтрона нуклидами, но недостаток физических данных вынудил его принять для многих элементов цифры распространенности элемен-

Таблица 2.2. Распространенность элементов (изначальная Солнечная система) (нормировано на $\text{Si} = 10^6$ атомов)

1 H	$3,18 \cdot 10^{10}$	29 Cu	540	58 Ce	1,18
2 He	$2,21 \cdot 10^9$	30 Zn	$1,44 \cdot 10^3$	59 Pr	0,149
3 Li	49,5	31 Ga	48	60 Nd	0,78
4 Be	0,81	32 Ge	115	62 Sm	0,226
5 B	0,94	33 As	6,6	63 Eu	0,085
6 C	$1,18 \cdot 10^7$	34 Se	67,2	64 Gd	0,297
7 N	$3,74 \cdot 10^6$	35 Br	13,5	65 Tb	0,555
8 O	$2,15 \cdot 10^7$	36 Kr	46,8	66 Dy	0,36
9 F	$2,45 \cdot 10^3$	37 Rb	5,88	67 Ho	0,079
10 Ne	$3,44 \cdot 10^5$	38 Sr	26,9	68 Er	0,225
11 Na	$6,0 \cdot 10^4$	39 Y	4,8	69 Tm	0,034
12 Mg	$1,016 \cdot 10^6$	40 Zr	28	70 Yb	0,216
13 Al	$8,5 \cdot 10^4$	41 Nb	1,4	71 Lu	0,036
14 Si	$1,0 \cdot 10^6$	42 Mo	4,0	72 Hf	0,21
15 P	$9,6 \cdot 10^3$	44 Ru	1,9	73 Ta	0,021
16 S	$5,0 \cdot 10^5$	45 Rh	0,4	74 W	0,16
17 Cl	$5,70 \cdot 10^3$	46 Pd	1,3	75 Re	0,053
18 Ar	$1,172 \cdot 10^5$	47 Ag	0,45	76 Os	0,75
19 K	$4,20 \cdot 10^3$	48 Cd	1,48	77 Ir	0,717
20 Ca	$7,21 \cdot 10^4$	49 In	0,189	78 Pt	1,4
21 Sc	35	50 Sn	3,6	79 Au	0,202
22 Ti	$2,775 \cdot 10^3$	51 Sb	0,316	80 Hg	0,4
23 V	262	52 Te	6,42	81 Tl	0,192
24 Cr	$1,27 \cdot 10^4$	53 I	1,09	82 Pb	4
25 Mn	$9,30 \cdot 10^3$	54 Xe	5,38	83 Bi	0,143
26 Fe	$8,3 \cdot 10^5$	55 Cs	0,387	90 Th	0,058
27 Co	$2,21 \cdot 10^3$	56 Ba	4,8	92 U	0,0262
28 Ni	$4,80 \cdot 10^4$	57 La	0,445		

тов Зюсса — Юри. В общем его результаты сходны с результатами Зюсса и Юри. Позже, однако, Камерон [51, 52] составил новые таблицы, больше полагаясь на концентрации элементов в углистых хондритах первого типа (C1). В последние годы значительно возросло количество высококачественных данных о со-

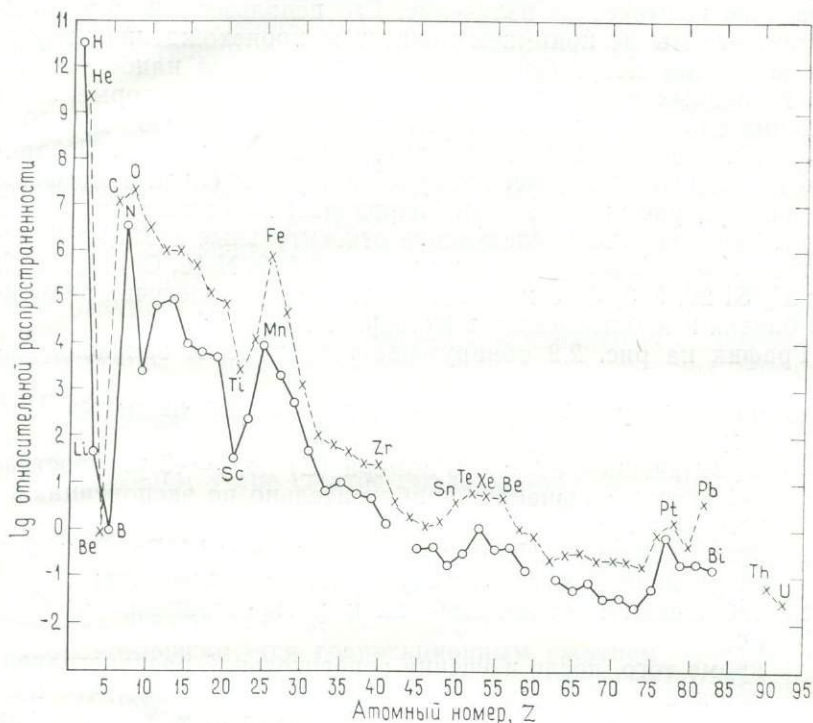


Рис. 2.2. Распространенность элементов в Солнечной системе (нормировано на 10^6 атомов Si) ([52]; значение для бора взято из работы [78]). Крестиками обозначены элементы с четными, кружками — с нечетными атомными номерами.

ставе метеоритов. Эти данные показали, что метеориты типа C1 могут представлять первичный состав, фракционирование которого привело к образованию других хондритов. В связи с этим многие авторы (см., например, работы [51, 141, 6]) предположили, что эти метеориты представляют нефракционированную нелетучую компоненту первичной материи, из которой сформировалась Солнечная система. Значения распространенности элементов, опубликованные Камероном в 1973 г. [52], приведены в табл. 2.2 и на рис. 2.2. Сравнение этих данных с более ранними [50, 380] показывает, что они удивительно сходны. Таким

образом, рассмотренные нами различные, исходящие из разных посылок оценки распространенности элементов оказались взаимосогласованными, что позволяет нам относиться к этим цифрам с большим доверием.

До сих пор ничего нельзя сказать об использовании для определения распространенности элементов такого источника, как первичное космическое излучение. Его использование ограничено тем, что мы не понимаем полностью происхождения излучения, и данные могут быть получены только для наиболее распространенных элементов. С другой стороны, некоторые соотношения элементов можно определить с точностью до 10—20%, т. е. точнее, чем многими другими способами [6]. По данным наблюдений космических лучей в верхних слоях атмосферы Земли, был рассчитан состав первичных космических лучей [362]. Были получены следующие относительные атомные количества элементов в космических лучах: С 100, N 12, O 105, Ne 20, Mg 23, Si 20, S 3, Cr 8 и Fe 23. Соотношения нелетучих элементов близки к наблюдаемым в метеоритах типа С1.

График на рис. 2.2 обнаруживает следующие закономерности:

- а) наиболее распространенными элементами являются Н и He;
- б) с увеличением атомного номера (Z) до $Z=45$ распространенность уменьшается приблизительно по экспоненциальному закону;
- в) примыкающие к He элементы, такие, как Li, Be, B, имеют очень низкую относительную распространенность;
- г) наблюдаются отчетливые пики распространенности O и Fe;
- д) кроме того, после изучения относительной распространенности отдельных изотопов [51] было показано, что изотопы с массовыми числами, кратными 4, т. е. кратными массе α -частицы, имеют повышенную распространенность.

Таблицы распространенности элементов используются не только в качестве системы отсчета при изучении процессов фракционирования, но также как исходный материал для построения теорий происхождения элементов. Любая теория нуклеосинтеза должна объяснять наблюдаемую распространенность элементов и природу ее зависимости от атомной массы.

2.3. Теории нуклеосинтеза. В настоящее время только те теории успешно объясняют спектр распространенности элементов, которые основываются на формировании элементов при ядерных реакциях в звездах. Более ранние «равновесные» и «неравновесные» теории не объясняют всех наблюдаемых фактов и не вызывают доверия. (Обзор этих теорий см. в работе [3].) Бер-

бидж и др. [42] предложили гипотезу синтеза элементов в ядерных реакциях с водородом в качестве единственного исходного материала. Эта работа послужила фундаментом для современной теории, в которой постулируемая последовательность событий связывается со звездной эволюцией. Начнем поэтому с краткого рассмотрения этой эволюции. Более детальное изложение темы и теорий нуклеосинтеза можно найти в работе [65].

2.3.1. Эволюция звезд. Зарождение звезды происходит в результате возникновения гравитационной неустойчивости в газе, заполняющем межзвездное пространство. При гравитационном коллапсе выделяется энергия, вследствие чего как температура, так и плотность газа возрастают. С увеличением температуры и плотности давление во внутренней области также растет, что приводит к прекращению неустойчивого сжатия. Растущая температура достигает точки, при которой начинаются термоядерные реакции. Это происходит в центральных областях молодой звезды, а энергия, выделяющаяся при реакциях, частично излучается с поверхности.

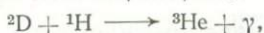
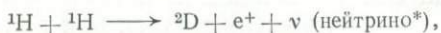
Ранняя фаза сжатия вызывает быстрое увеличение яркости звезды при относительно постоянной температуре поверхности. На следующем этапе сжатие продолжается, но с меньшей скоростью; при этом растут температура на поверхности и светимость. Все это время водород в центре звезды расходуется в ядерных реакциях, и медленное сжатие ядра продолжается. Образование тяжелых нуклидов из более легких во внутренних областях звезды само по себе вызывает уменьшение давления, но это компенсируется гравитационным сжатием, которое поддерживается на равновесном уровне сопутствующим подъемом температуры. Дальнейшее повышение температуры вызывает расширение внешних слоев звезды, вследствие чего сквозь относительно большие области поверхности возможно возрастание общего излучения энергии. Процессы такого типа определяют дальнейшую эволюцию звезд. Ядро звезды — место, где преобладают ядерные реакции. Последовательная смена реакций происходит вследствие подъема температуры под действием гравитационного сжатия и возможного поступления вещества из внешних слоев.

Дальнейшие стадии звездной эволюции сложны, и нет необходимости здесь их касаться. Однако нужно учитывать, что в ходе эволюции отмечается много стадий возрастания температуры ядра, сопровождающихся сжатием ядра, при сохранении баланса энергии путем изменения общего размера и светимости звезды. Ниже будет кратко обсуждаться возможная природа термоядерных реакций, происходящих в центре звезд, и вероятные температуры, при которых они осуществляются. Однако реальные процессы, происходящие в звездах, зависят от их массы

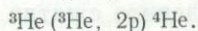
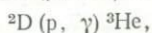
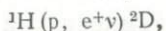
и начального состава (т. е. от того, принадлежит ли звезда к первой, второй или более поздней генерации; см. [65]).

2.3.2. *Горение водорода.* Мы уже указывали, что водород — наиболее распространенный элемент в «космосе». Приблизительно 90% всех нуклидов в веществе звезд составляет водород. Следовательно, разумно принять водород за исходное вещество для образования элементов во внутренних областях звезды. Бербидж и др. [42] в своей теории нуклеосинтеза постулировали, что водород был единственным веществом первых звезд, а поэтому требуется изначальная ядерная реакция, в ходе которой за счет водорода образуются более тяжелые нуклиды. Любые такие процессы определяются как *горение водорода*.

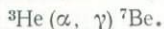
Можно показать, что наиболее вероятной реакцией горения водорода является та, в которой два атома водорода превращаются в один атом гелия с образованием нуклидов ${}^2\text{D}$ и ${}^3\text{He}$ на промежуточных стадиях, а именно:



или, как обычно записываются ядерные реакции:



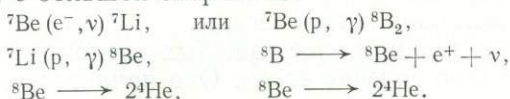
Этот путь реакции возможен в том случае, если во взаимодействии вступают только две частицы. Реакция экзотермична: при образовании каждого ${}^4\text{He}$ из четырех ядер ${}^1\text{H}$ выделяется 26,73 МэВ. Фактически не существует других, приводящих к образованию стабильных продуктов экзотермических реакций двух частиц, которые могут идти в газе, состоящем только из протонов и альфа-частиц (например, ${}^2\text{He}$, который может получиться при взаимодействии двух протонов, нестабилен и сразу же опять распадается на два протона). Однако сейчас же возникает вопрос: возможны ли другие, кроме приведенной выше, реакции, в которые вовлекаются промежуточные продукты ${}^2\text{D}$ и ${}^3\text{He}$? Любая другая реакция с участием дейтерия маловероятна, так как все иные возможные реакции происходят с ничтожно малой скоростью, в то время как реакция между ${}^2\text{D}$ и ${}^1\text{H}$ протекает очень быстро. Однако ${}^3\text{He}$ может расходоваться на образование ${}^7\text{Be}$ в реакции



Нуклид ${}^7\text{Be}$ участвует в двух возможных циклах реакций, оба

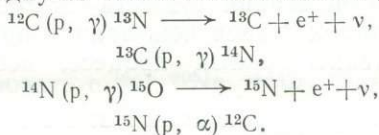
* Нейтрино (ν) — частица с нулевым зарядом, спином $1/2$ и очень маленькой или нулевой массой покоя.

из которых идут с большой скоростью:

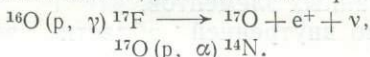


Таким образом, существуют три возможных пути образования ${}^4\text{He}$. Все они могут осуществляться одновременно, если имеется достаточно ${}^4\text{He}$, который действует как «автокатализатор». Температуры горения водорода оцениваются величинами примерно от $5 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^7$ К.

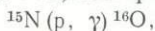
До сих пор мы рассматривали молодые звезды, которые состоят только из водорода как единственного исходного вещества для ядерных реакций. Однако спектры недавно сформировавшихся из межзвездной среды звезд указывают на присутствие более тяжелых элементов. Это могло произойти при повторных выбросах части массы больших звезд обратно в межзвездную среду. Тот факт, что сама межзвездная среда не состоит полностью только из водорода, означает, что нужно учитывать эффект появления тяжелых элементов в вероятных реакциях горения водорода. Одну из таких возможностей дает CN-цикл:



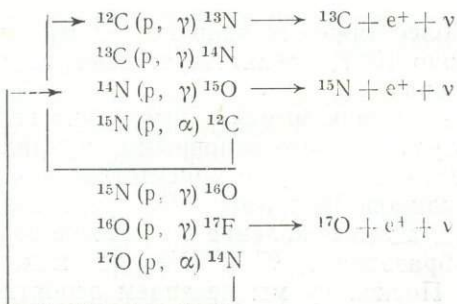
Эффективный итог этих реакций — превращение четырех протонов в один нуклид ${}^4\text{He}$; ${}^{12}\text{C}$ действует как катализатор. Если присутствует ${}^{16}\text{O}$, возможны две или более реакции:



${}^{16}\text{O}$ может быть получен из ${}^{15}\text{N}$, который образуется в CN-цикле:

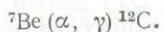


и хотя на 10^4 реакций образования ${}^{12}\text{C}$ приходится только четыре таких, тем не менее эта реакция не лишена некоторого значения. Поэтому при температурах ниже 10^8 К имеет место двойной CNO-цикл:



Процессы горения водорода продолжаются в течение наибольшей части активной жизни звезды.

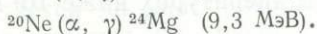
Для образования более тяжелых элементов необходимо, чтобы происходило *горение гелия*. Оно начинается, когда выгорает водород, и ядро претерпевает дальнейшее сжатие. При этом плотность достигает примерно 10^5 г/см³, а температура — 10^8 К. Горение гелия, аналогичное процессам горения водорода, приводит к образованию ${}^8\text{Be}$ при столкновении двух альфа-частиц. Хотя период полураспада ${}^8\text{Be}$ очень мал ($2,6 \cdot 10^{-16}$ с), этого как раз достаточно, чтобы обеспечить небольшие равновесные концентрации этого элемента. (Подсчитано, что при условиях, существующих на данной стадии звездной эволюции, на каждые 10^9 альфа-частиц приходится один атом ${}^8\text{Be}$). Эта равновесная концентрация допускает взаимодействие частиц ${}^8\text{Be}$ и ${}^4\text{He}$:



Ввиду краткости периода полураспада ${}^8\text{Be}$ можно рассматривать процесс образования ${}^{12}\text{C}$ как взаимодействие трех альфа-частиц. Вероятность протекания этой реакции мала, но нужно помнить, что на этой стадии существуют большие концентрации ядер гелия с высокой энергией, причем время, в течение которого может протекать данный процесс, весьма значительно (около 10^8 лет).

Следует заметить, что описанный выше процесс горения гелия не приводит к образованию ядер лития, бериллия или бора как стабильных конечных продуктов. С действием такого механизма горения гелия связана низкая космическая распространенность вышеназванных элементов.

С появлением во внутренней области звезды стабильных ядер ${}^{12}\text{C}$ сейчас же возникает возможность дальнейших процессов с участием альфа-частиц. Такими реакциями могут быть следующие:

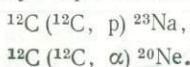


Рождению более тяжелых ядер по этому механизму при температуре около 10^8 К препятствует быстрое возрастание кулоновского барьера.

Точный состав газа к моменту выгорания гелия до сих пор неизвестен. Мы уверены, что основными нуклидами являются ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{16}\text{O}$, но несомненно также присутствие некоторого количества других нуклидов. Например, ${}^{14}\text{N}$ представляет собой продукт CNO-цикла, а его появление в процессе горения гелия будет вызывать образование ${}^{18}\text{O}$ и ${}^{22}\text{Ne}$ по механизму захвата альфа-частицы. Поскольку мы не знаем вероятного количества

^{14}N , которое может существовать к концу горения водорода, нельзя оценить количество более тяжелых ядер.

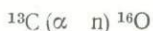
2.3.3. *Дальнейшее горение и фотодезинтеграция.* В конце стадии горения гелия происходит гравитационное сжатие и подъем температуры звезды. Сжатие обусловлено тем, что с прекращением горения гелия лучистое давление из ядра наружу уменьшается. В наследство от последней стадии остаются наиболее распространенные нуклиды ^{12}C и ^{16}O , и при заметном подъеме температуры могут происходить следующие реакции:



Протоны, образовавшиеся в ходе первой реакции, поглощаются любым свободным ^{12}C :



а альфа-частицы, образовавшиеся во второй реакции, могут захватываться ^{13}C с образованием свободных нейтронов:



или взаимодействовать с ^{16}O , ^{20}Ne , ^{24}Mg , давая ^{20}Ne , ^{24}Mg и ^{28}Si соответственно. Реакция между ^{12}C и ^{16}O , по-видимому, не является существенным процессом, возможно, потому, что температура ($\sim 8 \cdot 10^8$ К) этой стадии недостаточна для преодоления кулоновского барьера. Реакции ^{12}C — ^{12}C с более низким кулоновским барьером происходят со сравнительно большой скоростью.

Нуклид ^{16}O , сохранившийся после горения гелия, может участвовать в реакциях, аналогичных реакциям для ^{12}C , но при более высокой температуре, около $2 \cdot 10^9$ К, например:



Процессы, о которых идет речь, можно отнести к *горению углерода и кислорода*; в результате образуются элементы Ne, Na, Mg, Al, P, S и Si.

В более ранних процессах нуклеосинтеза реакции слияния нуклидов экзотермичны, поскольку энергия связи каждого образовавшегося ядра больше, чем энергия связи реагентов. Энергия связи изменяется в зависимости от атомной массы (рис. 2.3), а наибольшую энергию связи имеет ядро ^{56}Fe . На рис. 2.3 видно, что для других ядер наблюдается уменьшение энергии связи, умеренное — с ростом массового числа и быстрое — с его уменьшением. Энергия связи становится важным параметром на стадии горения углерода и кислорода, потому

что температура теперь достаточно высока для того, чтобы началась фотодезинтеграция ранее сформированных ядер. Слабо-связанные протоны и нейтроны (с общим названием «нуклоны») перераспределяются путем «фотодезинтеграционной перегруппировки» в более устойчивые состояния, поэтому энергия будет по-прежнему выделяться. Количество выделяемой в этом процессе энергии определить нельзя, поскольку при такой высокой температуре присутствие неизвестной стационарной концентрации свободных нуклонов понижает энергию по сравнению с

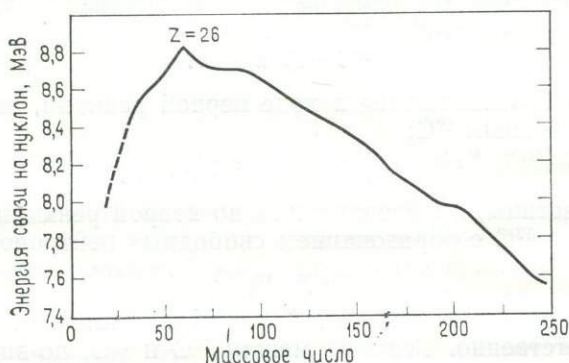
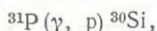


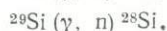
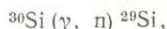
Рис. 2.3. Кривая изменения энергии связи (МэВ), приходящейся на нуклон, в зависимости от массового числа [314].

ситуацией, в которой все нуклоны находятся в связанном состоянии.

К концу стадии горения кислорода главными ядрами становятся ^{28}Si , ^{31}P и ^{31}Si , а температура достигает величин порядка $2,5 \cdot 10^9$ К. Этого достаточно для фотодезинтеграции ^{31}P (у которого энергия связи ниже, чем у ^{28}Si) преимущественно путем фотоиспускания протона:



а далее



Конечный и главный нуклид ^{28}Si также может подвергнуться фотодезинтеграции, но не прежде, чем температура поднимется значительно выше (до $\sim 3 \cdot 10^9$ К).

2.3.4. Равновесный процесс (e-процесс). Условия, превалирующие на последней стадии эволюции звезды, характеризуются высокой температурой и плотностью, способствующей раз-

нообразию ядерных реакций, включая гамма-активационные, такие, как (γ, α) , (γ, p) и (γ, n) , с относительно тяжелыми ядрами. На этой стадии образуются элементы группы железа (Cr, Mn, Fe, Co и Ni). Их распространенность лучше всего объяснить, если предположить, что в газе имеется статистическое равновесие между ядрами и свободными протонами и нейтронами. Очень трудно предсказать температуру, при которой протекает e-процесс, так как к поверхности звезды направлен значительный поток нейтрино, и полного понимания e-процесса пока еще не достигнуто. Конечная доля (по массе) преобладающих ядер зависит от температуры так, как это графически показано на рис. 2.4; таким образом, в настоящее время невозможно предсказать окончательный состав, образующийся в результате e-процесса.

Окончание e-процесса в ядре звезды отмечается прекращением роста энергии за счет ядерных реакций, но продолжающаяся потеря нейтрино ведет к уплотнению ядра и подъему его температуры. Если только звезда не очень мала, подъем температуры будет продолжаться и приведет к фотодезинтеграции «железного пика», дальнейшему росту температуры и фотодезинтеграции альфа-частиц, сопровождаемой коллапсом ядра. В конце концов ядро звезды может сжаться в крупное скопление нейтронов и образовать низкоэнергетическую нейтронную звезду. Взрыв наружных оболочек этой звезды (вспышка сверхновой) приводит к выбросу в пространство материи, которая затем, возможно, войдет составной частью в материал новой звезды.

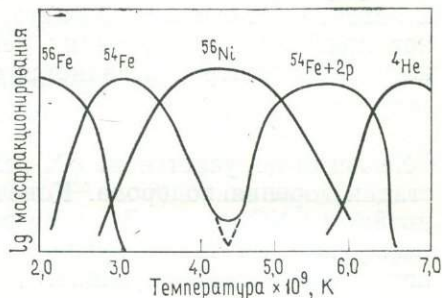
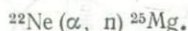


Рис. 2.4. Схематическая диаграмма, изображающая зависимость распространенности главных нуклидов, образовавшихся при горении кремния, от температуры. При относительно низкой температуре и сравнительно медленном горении стабильным нуклидом должен быть ^{56}Fe , а при более высокой температуре становится стабильным ^{56}Ni . Видна сильная зависимость состава от температуры [65].

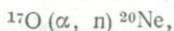
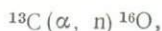
2.4. Образование тяжелых элементов. 2.4.1. Реакции нейтронного захвата. Ядерные реакции, которые рассматривались до сих пор, касались образования ядер с массами, меньшими ядра железа, и ядер элементов группы железа. Ядра элементов группы железа, очевидно, образовались на заключительной стадии эволюции звезды, поэтому возникает вопрос: как и когда возникли ядра с большими массами, чем у ядер элементов группы железа, т. е. так называемые тяжелые элементы? Многие

из них, вероятно, образовались в ходе неравновесного процесса, включающего нейтронный захват на стадиях эволюции звезды, предшествующих образованию ядра железа.

При любом обсуждении нуклеосинтеза, включающего p -захват, нужно подчеркнуть два момента. Во-первых, так как нейтроны не имеют заряда, для них нет и кулоновского барьера, который надо преодолевать в ядерных реакциях, и по этой причине многие элементы могут легко захватывать нейтроны, к тому же будут делать это тем легче, чем ниже энергия нейтронов. Во-вторых, на очень ранних стадиях эволюции звезды, вероятно, нет пригодных для реакции нейтронов. Одним из возможных источников нейтронов является следующая реакция [18]:



${}^{22}\text{Ne}$ легко получается из ${}^{14}\text{N}$ захватом двух альфа-частиц на стадии горения водорода. Конечно, ${}^{14}\text{N}$ — главный продукт в двойном CNO-цикле. Другими возможными реакциями (в которых участвуют также нуклиды, образованные в двойном CNO-цикле) являются следующие:



При бомбардировке нуклида нейтронами он может претерпеть (n, γ) -ядерную реакцию и таким образом превратиться в более тяжелый изотоп того же элемента. Этот вновь образовавшийся изотоп может в свою очередь вступить в реакцию типа (n, γ) и дать другой изотоп, и процесс будет продолжаться до тех пор, пока не образуется радиоактивный изотоп. То, что происходит на этой стадии, определяется интенсивностью нейтронного потока. С одной стороны, если нейтронный поток очень низок, настолько, что бета-распад радиоактивного изотопа более вероятен, чем захват другого нейтрона, то при распаде радиоактивного изотопа возникнет тенденция к образованию изобара с атомным числом $Z+1$. С другой стороны, если поток велик, возникает большая вероятность захвата изотопом другого нейтрона, прежде чем произойдет его распад. Первый путь называется s -процессом, потому что скорость нейтронного захвата медленная (slow) по сравнению со скоростью бета-распада, а второй — r -процессом, потому что скорость нейтронного захвата быстрая (rapid).

s -Процесс начинается сразу же, как только появляются нейтроны, и, следовательно, на звездах второй или более поздних генераций он может начаться уже на стадии горения гелия. Возможности этого процесса ограничиваются стабильностью тех нуклидов, которые он производит. Следовательно, в ходе s -про-

цесса не могут образоваться более тяжелые ядра, чем ядра с $A=209$, так как ^{209}Bi — самый тяжелый стабильный изотоп.

s-Процесс наиболее успешно объясняет многие особенности наблюдаемых составов звезд. Например, наблюдаемую распространенность технеция в звездах трудно объяснить иначе, чем нейтронной реакцией и процессом бета-распада:



(Заметим, что период полураспада ^{99}Mo равен 67 ч.) Это доказывает, что s-процесс является причиной узких пиков в спектре распространенности отдельных нуклидов с $A=90$, $A=140$ и $A=208$.

Напротив, г-процесс не ограничивает образования элементов более тяжелых, чем Bi с $Z=83$, поскольку скорость нейтронного захвата почти совпадает со скоростью радиоактивного распада любого нуклида. Нуклид в обогащенном нейтронами веществе (где плотность нейтронов выше 10^{23} см^{-3}) будет захватывать нейтрон за нейтроном до тех пор, пока энергия нейтронной связи не станет настолько низкой, что новый, обогащенный нейтронами нуклид не сможет удержать дополнительные нейтроны. В этом состоянии он будет «ждать», пока не произойдет бета-распад, в результате которого увеличится заряд ядра и станет возможным, как и прежде, дальнейший захват нейтронов. Из-за энергетики нейтронных связей состояния ожидания будут характерны для ядер с четным числом нейтронов. Они являются обогащенными нейтронами прародителями, которые в свое время распадутся с образованием стабильных изотопов, зачастую относительно богатых нейтронами. Временной интервал между последовательными захватами нейтронов в г-процессе, вероятно, колеблется от 0,1 до 1 с. Процесс ограничивается ядерным делением, которое начинается с $A=276$, а продукты деления попадают обратно в цикл, приводя к появлению пиков на спектре распространенности с $A=130$, $A=195$. Главными нуклидами, которые образуются в г-процессе, являются, таким образом, нуклиды, с атомными массовыми числами между 76 и 204. Эффект г-процесса может также значительно ослаблять фотодезинтеграция при высоких температурах.

г-Процесс менее понятен, чем s-процесс, главным образом потому, что неясен источник интенсивного нейтронного потока. Возможно, подходящие для г-процесса условия создаются при вспышке сверхновой.

При анализе таблицы нуклидов обнаруживаются некоторые важные моменты, которые помогают понять следствия процессов нейтронного захвата. Во-первых, видно (см., например, рис. 2.5), что элементы с четными атомными номерами в основном имеют больше стабильных изотопов, чем элементы с нечет-

ными атомными номерами, а во-вторых, изобары с четными атомными весами могут иметь более одного стабильного изотопа, а изобары с нечетными атомными весами — только один.

Приведенный на рис. 2.5 участок таблицы нуклидов рассматривается в работе [66] с позиций s- и г-процессов. Путь s-процесса прослеживается непрерывной линией, идущей через изотопы от ^{110}Cd до ^{115}Cd , через ^{115}In , и от ^{116}Sn до ^{121}Sn . Заслуживает внимания тот факт, что распространенность обогащенного протонами изотопа р-нуклида ^{113}In , который не мог образоваться

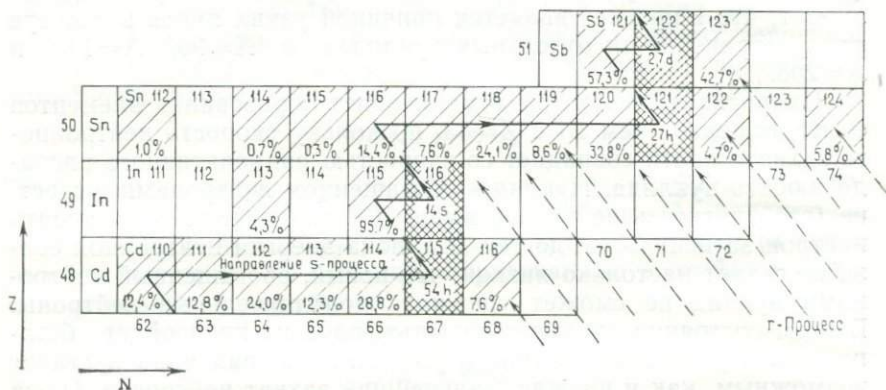


Рис. 2.5. Часть схемы нуклидов, иллюстрирующая роль s- и г-процессов в образовании изотопов Cd, In, Sn и Sb. Путь s-процесса показан сплошной линией. Направление г-процесса показано линиями снизу справа (см. текст). Затененные клетки соответствуют стабильным изотопам, наблюдающимся в природе, заштрихованные клетки — изотопам, претерпевшим β -распад, которые тем самым заканчивают s-процесс для изотопов с этими номерами.

ся ни в s-, ни в г-процессе, составляет всего 4% распространенности ^{115}In , который мог образоваться в s-процессе. На рисунке показано, что изотопы олова с атомными массовыми числами 117, 118, 119 и 120 могли образоваться как в s-, так и в г-процессе за счет бета-распада обогащенных нейтронами прародителей. Изотоп ^{116}Sn , однако, не может образоваться в г-процессе, так как изотоп ^{116}Cd стабилен и препятствует бета-распаду обогащенных нейтронами прародителей до ^{116}Sn . Можно сказать, что изотоп ^{116}Sn экранирован от г-процесса изотопом ^{116}Cd . Напротив, изотопы ^{122}Sn и ^{124}Sn могут образоваться только при распаде прародителей в г-процессе, поскольку s-процесс прекратится на радиоактивном изотопе ^{121}Sn . Этот пример хорошо иллюстрирует, как характер распределения стабильных изотопов в таблице нуклидов выявляет, в частности, возможные способы образования изотопов в реакциях нейтронного захвата. Относительная распространенность разных изотопов элементов может

быть тесно связана с эффективными сечениями реакций нейтронного захвата.

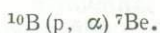
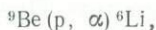
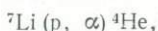
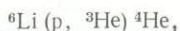
Предполагается, что образование тяжелых элементов может происходить при очень высоких плотностях материи, возникающих при уплотнении ядра ударной волной в процессе взрыва наружных оболочек сверхновой. Однако это предположение страдает большой неопределенностью. Прежде всего нет объяснения тому, каким образом эти тяжелые элементы избежали фотодезинтеграции на последующей высокотемпературной стадии взрывообразного расширения ядра.

2.4.2. Реакции протонного захвата. Уже упоминавшиеся богатые протонами нуклиды (например, ^{113}In ; см. рис. 2.5), вообще говоря, не могут образоваться ни в s-, ни в г-процессах. Была выдвинута идея о существовании р-процесса [42], который похож на г-процесс, за исключением того, что поток нуклонов состоит преимущественно из протонов. р-Нуклид должен был бы рождаться в (p, γ)-реакциях с тяжелыми элементами, предварительно образовавшимися в s- и г-процессах. Однако в отличие от реакций нейтронного захвата проблема состоит в том, что быстрые протоны, вероятно, редки на большинстве стадий звездной эволюции, потому что для придания заряженным протонам высоких скоростей требуются весьма высокие энергии. Следовательно, в результате любых реакций р-типа может образоваться, видимо, лишь небольшое количество продуктов. Относительно высокая распространенность и низкие кулоновские барьеры, характерные для таких нуклидов, как ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O и т. д., означают, что они могут также быть важными ядрами-мишенями в р-процессе [320].

Источник протонов на прогрессивной стадии горения звезды также является одной из проблем, хотя им может оказаться фотодезинтеграция элементов. Например, при температурах выше $3 \cdot 10^9$ К происходит быстрая фотодезинтеграция ^{28}Si с выделением р-, п- и α -частиц. Источником протонов может быть также вспышка сверхновой.

2.5. Образование Li, Be и B. Образование этих элементов еще не нашло объяснения в нашем обзоре. Действительно, все рассмотренные процессы как бы обходят эти элементы, и до некоторой степени это может быть причиной их низкой распространенности в космосе. Общепринятой теории их образования до сих пор нет. Пожалуй, в настоящее время наиболее вероятной, чем другие, причиной образования этих элементов считаются реакции расщепления (см. разд. 1.5.1) в космическом газе, где мишенями служат главным образом углерод, азот и кислород [320]. Образовавшиеся таким способом легкие нуклиды затем

в течение звездной эволюции могут быть уничтожены в ряде спровоцированных протонами деструктивных реакций следующего типа:



2.6. Обобщенное изложение теории нуклеосинтеза. Предполагаемые стадии нуклеосинтеза, которые качественно были рассмотрены выше, могут быть согласованы количественно, в частности, со спектром космической распространенности элементов (рис. 2.2). Эта задача выходит за рамки данной книги, но мы видели, что предсказанные пути ядерных реакций в звездах в общем объясняют существование пиков и провалов в спектре распространенности. Итак, элементы He, C, N и O образуются в процессе горения водорода, включая двойной CNO-цикл (см. кислородный пик на рис. 2.2). Горение гелия дает C, O, Ne и Mg, но не дает Li, Be или B. Происхождение этих трех элементов объясняется реакциями расщепления, при которых C, N и O в космическом газе являются мишенями. Горение углерода и кислорода ведет к образованию Ne, Na, Mg и Si, а затем на стадии дальнейшего горения в равновесном процессе нуклеосинтеза образуются элементы группы железа; пик на графике рис. 2.2 становится понятным с точки зрения энергетики внутриядерных связей. Элементы с атомными номерами вплоть до Bi (83) могут образоваться в процессах нейтронного захвата, скорости которых малы по сравнению со скоростями радиоактивного распада, в то время как при сравнительно высоких скоростях захвата будут образовываться элементы с $Z > 83$.

Хотя природа некоторых процессов нуклеосинтеза остается в значительной степени неопределенной, отметим с удовлетворением, что для теоретического объяснения наблюдаемой распространенности большинства элементов наших знаний вполне достаточно.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Clayton D. D. Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis. McGraw-Hill, New York. 612 pp., 1968.
 Reeves H. Nuclear Reactions in Stellar Surfaces and their Relation with Stellar Evolution. Gordon & Breach Science Publ., London, 87 pp., 1971.
 Selbin J. The origin of the chemical elements. 1. Journal of Chemical Education, 50, 306—310, 2. Journal of Chemical Education, 50, 380—387, 1973.

3. Луна

3.1. Введение. Важность химических и геофизических данных о спутнике Земли для геохимика определяется тем, что эти данные налагают ограничения на теоретические модели эволюции Солнечной системы. В особенности они существенны для моделей образования системы Земля—Луна и вещественных взаимосвязей в ней. Древняя не претерпевшая химического выветривания лунная поверхность дает ключ к пониманию процессов, протекавших во внешних зонах не только Луны, но и Земли на ранних этапах их истории. Из нее можно извлечь также важную информацию о химическом составе внутренних зон этих планет. Менее чем за десятилетие (1968—1976 гг.) значительно изменились и расширились наши знания и представления о Луне. Волнующее исследование человеком участков ее поверхности и доставка на Землю образцов лунных горных пород и реголита привели к переоценке представлений о происхождении как Луны, так и Земли. Чрезвычайная разреженность лунной атмосферы и восстановительные условия на поверхности планеты обусловили свежесть доставленных пород, несмотря на их огромный возраст и тем самым широкие возможности для их геохимического исследования.

Расстояние от Земли до Луны изменяется от 356 410 км в перигее до 406 740 км в апогее. Другие сведения о Луне приведены в табл. 3.1. Средняя плотность Луны ($3,34 \text{ г/см}^3$) мало отличается от плотности пород на ее поверхности (около $3,0 \text{ г/см}^3$) и относительно невелика по сравнению с плотностью Земли ($5,52 \text{ г/см}^3$). Величина момента инерции Луны и близость ее средней плотности к плотности коры накладывают ограниче-

Таблица 3.1. Параметры Луны

	Абсолютные	По сравнению с Землей
Радиус средний	1738 км	0,272
Объем	$2,2 \cdot 10^{10} \text{ км}^3$	0,020
Масса	$7,35 \cdot 10^{25} \text{ г}$	0,012
Плотность	$3,34 \text{ г см}^{-3}$	0,605
Ускорение силы тяжести на поверхности	$162 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$	0,165
Скорость убегания	$2,35 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$	0,21
Альbedo	0,07	0,2
<i>Структура</i>		
Кора	~ 60 км (средняя)	
Литосфера	~ 1300 км	
Ядро (?)	≤ 350 (?) км (радиус)	

ния на возможные составы и размеры мантии и ядра. Ядро, если оно есть, может быть только маленьким и, вероятно, состоит из расплавленного железа, возможно, с умеренной примесью FeS [233]. По сейсмическим и гравитационным данным, радиус ядра должен быть менее 350 км, а богатая плагиоклазом и пироксеном лунная кора имеет среднюю мощность приблизительно 60 км (около 50 км на видимой и около 75 км на обратной стороне Луны) и покоится на богатой оливином мантии.

Видимые с Земли характеристики лунного ландшафта позволяют разделить его на три типа:

моря — большие низменные области с очень низкой отражательной способностью;

возвышенности (покровы выбросов) — области со сглаженным рельефом и несколько более высокой, чем для морей, отражательной способностью;

материки — области с гористым рельефом и относительно высокой отражательной способностью.

На каждой из этих территорий присутствуют дополнительные элементы поверхности, включая кратеры, борозды, лучи, уступы и гряды. Описание и обсуждение их происхождения приводятся в работе [392] и в ряде современных учебников о Луне. Фотографии, полученные во время первых орбитальных полетов, по-

Т а б л и ц а 3.2. Экспедиции, доставившие лунные образцы

Экспедиция	Дата	Место посадки	Район
«Аполлон»	11 июля 1969 г.	Море Спокойствия, 0,7° с. ш., 23,5° в. д.	Море
	12 ноября 1969 г.	Океан Бурь, 3,2° ю. ш., 23,4° з. д.	Море
	14 января 1971 г.	Кратер Фра-Мауро, 3,7° ю. ш., 17,5° з. д.	Покров материковых выбросов
	15 июля 1971 г.	Подножие горы Хэдли (передовой фронт Апеннин), 26,1° с. ш., 3,7° в. д.	Близко к материку
	16 апреля 1972 г.	Плато Декарт, равнина Кэли, 8,9° ю. ш., 15,5° в. д.	Материк
	17 декабря 1972 г.	Долина Литтров в горах Тавр, 20,17° с. ш., 30,77° в. д.	Материк
«Луна»	16 сентября 1970 г.	Море Изобилия, 0,7° с. ш., 56,3° в. д.	Море
	20 февраля 1972 г.	Север моря Изобилия, 3,5° с. ш., 56,5° в. д.	Материк
	24 августа 1976 г.	Море Кризисов, 12,45° с. ш., 62,12° в. д.	Море

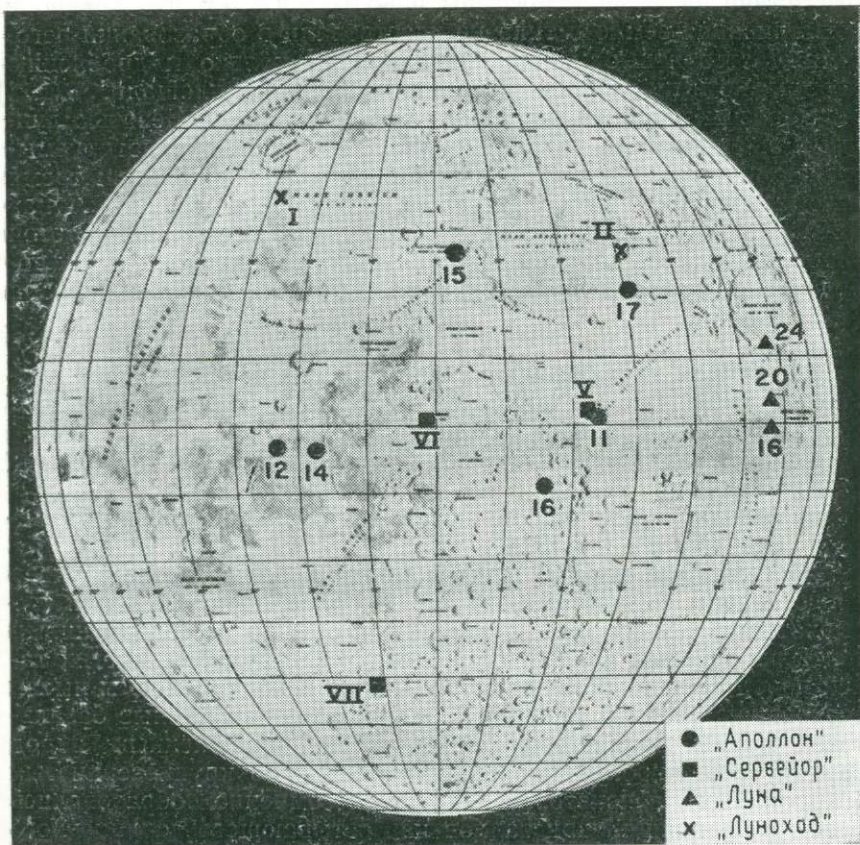


Рис. 3.1. Места посадок экспедиций «Аполлон», «Луна», «Сервейор» и «Луноход» [392].

казали, что на обратной стороне Луны нет таких больших морей, как на видимой стороне. Характер поверхности обратной стороны позволяет высказать предположение о глубокой древности рельефа.

Большая часть лунной поверхности покрыта рыхлым слоем реголита, состоящего из частиц пород и минералов, фрагментов стекла и небольших количеств осколков метеоритов. Брекчирование пород распространяется на значительную глубину. Например, сейсмические данные указывают на то, что в материковом районе Декарт верхние 10 км брекчированы. Дробление вызвано главным образом метеоритными ударами и большим перепадом между дневной и ночной температурами на Луне (150 °С), действующим на низкотеплопроводный материал. Практическое

отсутствие на Луне атмосферы и воды означает, что процессы выветривания земного типа не участвовали в образовании реголита. Метеоритные удары приводили не только к дроблению породы, но и к разбросу обломков на большой площади.

Образцы реголита были доставлены на Землю девятью лунными экспедициями (табл. 3.2, рис. 3.1): шестью пилотируемыми космическими кораблями серии «Аполлон» (США) и тремя автоматическими межпланетными станциями серии «Луна» (СССР). Доставлено свыше 300 кг лунного вещества. В этой главе приводится краткий обзор петрологии и химии лунных пород. Более подробные сведения можно найти в книге Тейлора [392].

3.2. Общая характеристика минералогии и петрографии лунных образцов. Все доставленное вещество по петрографическим характеристикам делится на три типа:

- а) кристаллические изверженные породы;
- б) брекчии;
- в) реголит, грунт или мелкозем, состоящий из частиц размером менее 1 мм [214].

Изверженные породы лунных морей в большинстве случаев представлены базальтами, зачастую более пористыми или пузырчатыми, чем их земные аналоги, и обычно не содержащими текстуры течения. Особенности состава и структуры многих таких пород свидетельствуют о том, что их исходные магмы имели вязкость по крайней мере на порядок ниже, чем земные базальтовые магмы. Зернистость материковых изверженных пород варьирует в широких пределах от тонко- до крупнозернистых (габроидных), а некоторые образцы несомненно образовались путем аккумуляции кристаллов из остывающего силикатного расплава (т. е. имеют кумулятивную природу).

Морские базальты имеют простой минеральный состав: плагиоклаз (обычно An_{92} — An_{80} с узкими зональными каймами) и пироксен (обычно авгит, ферроавгит или пижонит, часто со сложной зональностью). Магнезиальный оливин и ильменит, как правило, являются второстепенными минералами, но были найдены и оливиновые базальты, в частности, в Океане Бурь. Наблюдается большое разнообразие аксессуарных минералов, включая и три минерала, впервые обнаруженных на Луне (армолколит, $(Fe, Mg)Ti_2O_5$; пироксферроит, $(Fe, Ca)SiO_3$; транквилитит, $Fe_8(Zr, Y)_2Ti_3Si_3O_{24}$).

Экспедиция «Аполлон-11», которая доставила первые образцы вещества с поверхности лунных морей, показала, что существуют по крайней мере два типа базальтов. В Море Спокойствия имеются низкокальциевые, обогащенные титаном базальты и высококальциевые, обогащенные титаном базальты. Экспедиция «Аполлон-12» доставила базальты также двух типов — с фено-

кристаллами оливина и с фенокристаллами клинопироксена. По завершении программы «Аполлон» были выделены базальты шести различных типов [392, 406]:

- а) оливиннормативные;
- б) кварцнормативные;
- в) высококалиевые титанистые базальты;
- г) низкокалиевые титанистые базальты;
- д) глиноземистые морские базальты;
- е) очень низкотитанистые базальты ($<1\%$ TiO_2), VLT-базальты — (very low titanium basalts).

Во всех этих породах клинопироксен является преобладающим минералом, за ним следует плагиоклаз. Содержание оливина, если он присутствует, редко превышает 5%, за исключением оливиннормативных базальтов, где оно может достигать 20%. Ильменит — обычный акцессорный минерал для большинства этих базальтов, в то время как хромит присутствует, как правило, лишь в очень низкотитанистых базальтах.

Многие образцы кристаллических пород, доставленные из материковых областей, брекчированы. Существует множество признаков, указывающих на то, что материковая кора широко подвергалась ударным процессам. В результате детальных исследований обломков из образцов брекчий, самих брекчий и вулканических пород были выделены следующие типы материковых пород:

- а) анортозиты — почти мономинеральные породы, сложенные кальциевым плагиоклазом An_{90-98} ;
- б) анортозитовые габбро, состоящие из кальциевого плагиоклаза, клинопироксена и небольшого количества оливина и непрозрачных минералов и являющиеся, вероятно, наиболее распространенным типом пород;
- в) габбро-анортозиты, обычно имеющие порфириковую базальтовую структуру (не габбровую в строгом смысле слова) с преобладанием фенокристаллов кальциевого плагиоклаза, зональным клинопироксеном и небольшим количеством незонального оливина;
- г) шпинелевые троктолиты, представляющие собой обогащенные плагиоклазом и оливином базальты, часто со структурой, предполагающей быструю кристаллизацию; сложены магнезиальным оливином (в некоторых случаях более магнезиальным, чем Fo_{94}) и кальциевым плагиоклазом; вероятно, наиболее редкий тип пород;
- д) низкокалиевые базальты Фра-Мауро (или высокоглиноземистые базальты), распространенные на материках (не только на Фра-Мауро), сложенные плагиоклазом, клинопироксеном и ортопироксеном и небольшим количеством ильменита и троилита;

- е) среднекалийевые базальты Фра-Мауро, сложенные плагиоклазом, ромбическим и моноклинным пироксенами; в качестве аксессуарных присутствуют ильменит и другие минералы. Иногда их называют КРЕЕР-базальтами вследствие относительно высокого содержания калия (свыше 0,5%), редкоземельных элементов, фосфора и ассоциирующихся с ними элементов (U, Th, Zr и т. д.);
- ж) высококалийевые базальты Фра-Мауро — редкий тип пород, содержащий более 1% калия.

Кроме того, были обнаружены отдельные редкие обломки дунитов. (Существуют многочисленные описания этого типа пород. Автор отсылает читателя, например, к работе [39].)

Материковые брекчии содержат как фрагменты пород разных типов, так и материал реголита, заключенные в тонкозернистую, иногда стекловатую основную массу. Литификация, происшедшая, вероятно, под действием ударного плавления, различна по степени. Некоторые брекчии гор Декарт несут признаки принадлежности к дифференцированному плутоническому комплексу, от которого они были отторгнуты при дроблении. Имеются веские петрологические доказательства того, что некоторые из этих пород (а также, вероятно, некоторые породы из района Тавр — Литтров) являются изверженными кумулятами, но их структура несет признаки дробления в ударном процессе (см., например, [168]). Брекчии, найденные в морских районах, содержат фрагменты преимущественно местных типов пород, но встречаются разновидности, которые должны были быть привнесены с материка.

Рыхлый материал, состоящий из мелких (≤ 1 см) частиц, т. е. реголит, на поверхности Луны состоит из обломков пород, минералов и стекла. Встречаются также мелкие обломки метеоритов и их минералов. Состав реголита, как и брекчий, меняется в зависимости от места его формирования. Реголит на материках содержит крайне незначительную морскую компоненту, в то время как морской грунт почти не содержит материкового вещества. Частицы стекла почти всегда были образованы при ударном плавлении.

Вещество лунной поверхности можно рассматривать как конечный продукт процессов магматической дифференциации, дробления и брекчирования, а иногда переплавления пород и консолидации. В широком понимании петрология их выглядит простой, поскольку выделено всего несколько типов пород, гораздо меньше, чем на Земле. Однако при более детальном рассмотрении породы и их генезис часто оказываются сложными, а в некоторых породах обнаруживаются результаты таких химических процессов, которые в земных магматических системах встречаются редко или вообще не имеют места. Примером таких реакций является субсолидусное восстановление некоторых

окисных минералов [155]. В большинстве мест посадок были собраны образцы, которые содержали ассоциации взаимно прорастающих минералов-окислов, таких, как сосуществующие Сг—Al-ульвошпинель, ильменит и металлическое железо. Эта ассоциация интерпретируется как результат восстановления первичной, но метастабильной ульвошпинели под действием низкой летучести* кислорода, что ведет к образованию структуры прорастания ильменита и шпинели, обогащенной магнием, хромом и алюминием. Более сильное восстановление вызывает появление металлического железа и дальнейшее повышение содержания хрома, алюминия и магния в сосуществующей ульвошпинели.

3.3. Некоторые возрастные соотношения. Определения абсолютного возраста доставленных на Землю лунных образцов установили последовательность событий с момента обособления лунной коры 4,4 млрд. лет назад. Рассмотрим, например, Ag—Ag-определение возраста с контролируемым ступенчатым нагревом (см. разд. 1.5.3) «равновесных повторно» и «реликтовых» (или неравновесных) плагиоклазов брекчии из района Декарт. Результаты приведены на рис. 3.2, где отчетливо видны «плато» при 3,98 млрд. лет и верхнее значение возраста 4,5 млрд. лет [207]. Эти результаты указывают, что эволюцию лунной коры

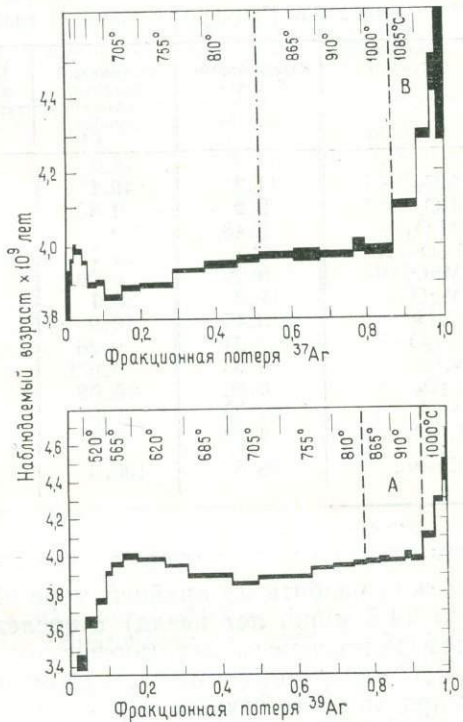


Рис. 3.2. Спектры потери аргона для брекчий «Аполлона-16». Нижняя диаграмма показывает наблюдаемый возраст, соответствующий фракционной потере ^{39}Ag ; он в основном определяется потерей Ag из богатых K и бедных Ca аксессуарных минеральных фаз. На верхнем графике изображен наблюдаемый возраст, соответствующий фракционной потере ^{37}Ag , отражающего состав Ag в кальциевом плагиоклазе. (^{37}Ag образуется при (n, α)-реакции ^{40}Ca .) Заметно хорошо выраженное плато в средней части графика, отвечающее возрасту 3,98 млрд. лет [207].

* Определение летучести см. в гл. 7.

Т а б л и ц а 3.3. Примеры содержаний главных элементов

	Оливиновый базальт, «Апол- лон-15»	Кварцевый базальт, «Апол- лон-12»	Высокока- лиевый ба- зальт, «Апол- лон-11»	Низкокалие- вый базальт, «Апол- лон-11»	Глиноземи- стый мор- ской базальт, «Апол- лон-12»
SiO ₂	44,2	46,1	40,5	40,5	46,6
TiO ₂	2,2	3,35	11,8	10,5	3,31
Al ₂ O ₃	8,48	9,95	8,7	10,4	12,5
FeO	22,5	20,7	19,0	18,5	18,0
MnO	0,29	0,28	0,25	0,28	0,27
MgO	11,2	8,1	7,7	7,0	6,71
CaO	9,45	10,9	10,2	11,6	11,82
Na ₂ O	0,24	0,26	0,53	0,41	0,66
K ₂ O	0,03	0,071	0,29	0,096	0,07
P ₂ O ₅	0,06	0,08	0,18	0,11	0,14
S	0,05	0,07	—	—	0,06
Cr ₂ O ₃	0,70	0,46	0,37	0,25	0,37
Сумма	99,5	100,3	99,4	99,7	100,0

Источники — работы [392, 403].

можно разбить по крайней мере на два этапа: образование коры (4,5 млрд. лет назад) с последующим ее дроблением и затем интенсивным метаморфизмом 3,98 млрд. лет назад. Возраст материковых пород лежит обычно в пределах 3,9—4,0 млрд. лет, что отчасти отражает события, в результате которых возникли более поздние кольцевые депрессии. Например, удар, приведший к образованию Моря Дождей, датируется временем около 3,9 млрд. лет. Очевидно, Луна подверглась в это время бомбардировке крупными метеоритами.

Стратиграфические соотношения между материковыми породами и морскими базальтами часто указывают на более молодой возраст последних, что подтверждают и данные абсолютной геохронологии. «Затопление» морей базальтами происходило в широком интервале времени примерно от 3,9 млрд. до 3,1 млрд. лет назад. С тех пор поверхность Луны пребывала в относительном покое, хотя время от времени и случались отдельные важные события. Например, образование крупных кратеров Коперник и Тихо датируется соответственно 900 млн. и 100 млн. лет назад.

3.4. Химические характеристики. Химические анализы пород почти все без исключения показывают, что лунная кора сложена в основном восемью химическими элементами: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti и Na. В сходной ситуации находится и земная кора. Заметные различия между ними состоят в высоком содержании титана в породах из некоторых мест и в относительно низких содержаниях калия и натрия в большинстве доставленных лун-

(в мас. % окислов) в некоторых лунных породах

VLT-Базальт, «Аполлон-12»	Материковый анортозит	Материковое анортозитовое габбро	Материковый троктолит	Низкокальциевый базальт, Фра-Мауро	Среднекальциевый базальт, Фра-Мауро
48,7	44,3	44,5	43,7	46,6	48,0
0,50	0,06	0,39	0,17	1,25	2,1
11,4	35,1	26,0	22,7	18,8	17,6
19,0	0,67	5,77	4,9	9,7	10,9
0,26	—	—	0,07	—	—
9,4	0,80	8,05	14,7	11,0	8,70
10,2	18,7	14,9	13,1	11,6	10,7
0,15	0,80	0,25	0,39	0,37	0,70
0,04	—	—	—	0,12	0,54
—	—	—	—	—	—
0,60	0,02	0,06	0,09	0,26	0,18
100,25	100,5	99,9	99,8	99,7	99,4

ных пород по сравнению с земными аналогами. Лунные образцы обогащены также и хромом.

В табл. 3.3 приведены анализы некоторых морских базальтов и материковых пород. Они обнаруживают широкие вариации содержания некоторых элементов (например, Ti) в образцах из различных мест. Кислые породы встречаются крайне редко, хотя некоторые участки мезостаза пород могут содержать высокие концентрации кремнезема и эквивалентны по составу риолиту. Найдены также несколько мелких обломков гранитного по составу стекла.

Морские породы имеют базальтовые составы, но со значительными вариациями в содержании Al_2O_3 и TiO_2 . Материковые породы содержат больше CaO и Al_2O_3 , чем морские базальты; это просто отражает обогащение их плагиоклазом. Состав реголита также меняется в широких пределах, отражая минералогию подстилающих пород. (Анализ реголита здесь не приводятся. Общую характеристику его состава можно найти в работе [392].)

В химизме лунных пород имеется много особенностей, отличающих их от земных аналогов и дающих ключ к пониманию их петрогенезиса и образования Луны:

- а) обеднение летучими элементами (такими, как K, Na, Rb, Hg, Tl) по сравнению как с породами земной поверхности, так и с хондритами; отсутствие воды;
- б) породы сформировались в условиях очень низкой летучести кислорода;

- в) обогащение почти на порядок по сравнению с хондритами тугоплавкими элементами;
 - г) наличие сильных положительных корреляций между концентрациями отдельных элементов; некоторые из них указывают на активную роль магматических процессов;
 - д) наличие характерных распределений редких элементов, включая редкоземельные, являющихся чувствительными индикаторами петрогенетических процессов;
 - е) некоторые существенные различия в малых элементах изверженных пород, особенно вариации содержаний Ti.
- Некоторые из этих характеристик обсуждаются ниже.

3.4.1. Летучие элементы. Общая обедненность Луны летучими элементами рождает много проблем. Например, концентрация натрия примерно на порядок ниже по сравнению с концентрацией в эквивалентных земных породах, но это трудно объяснить процессами селективного испарения элементов во время излияния лавы, особенно потому, что лавы обычно однородны по содержанию натрия. К тому же существуют положительные корреляции между содержаниями летучих и нелетучих элементов. Наиболее подходящим объяснением кажется потеря летучих во время или вскоре после аккреции, когда, по-видимому, происходило значительное плавление Луны. В качестве альтернативы предполагается изначально низкое содержание летучих элементов в доаккреционном веществе.

3.4.2. Летучесть кислорода. Выше при описании лунных пород было показано, что их образование происходило в сильно-восстановительных условиях. Было выполнено много оценок летучести кислорода f_{O_2} , преобладающей во время образования лунных пород. Авторы работы [340] непосредственно измерили летучесть между 1000 и 1200 °C с помощью твердоэлектролитной кислородной ячейки и получили значения от $10^{-12,3}$ до $10^{-15,7}$ атм ($10^{-0,7}$ — $10^{-2,7}$ нПа), что сопоставимо со значениями для земных базальтов (около 10^{-8} атм). Низкое значение f_{O_2} является причиной исключительно низкой концентрации окисленного железа и гораздо более высокого, чем в земных породах, отношения $Eu^{2+}/(Eu^{2+} + Eu^{3+})$ (около 0,7). Точная причина (или причины) восстановленного состояния поверхностных или близповерхностных пород еще не установлена, хотя этому может способствовать обстановка высокого вакуума. Возможно, однако, что Луна в целом находится в более окисленном состоянии, чем Земля, поскольку у Земли сравнительно большое Fe—Ni-ядро.

3.4.3. Тугоплавкие элементы. Считается, что такие элементы конденсировались на ранних стадиях остывания солнечной не-

булы [151] (см. разд. 1.6) и их содержания на поверхности Луны приблизительно на порядок выше, чем в хондритах. В эту группу входят такие элементы, как Zr, Nb, редкие земли, U и Th. Обогащение, возможно, ограничено поверхностным слоем Луны и могло быть результатом фракционирования первоначально расплавленной Луны. Во время этого события такие кристаллизующиеся фазы, как оливин и пироксен, аккумуляровались во внутренних частях, в то время как тугоплавкие элементы, которые не вошли в эти фазы, концентрировались ближе к поверхности.

Возможно, что Луна представляет собой результат аккумуляции ранних конденсатов солнечной небулы без существенного дополнения поздними более летучими конденсатами. Однако, как показано ниже, процесс аккреции лунного материала должен был при этом носить гомогенный характер.

3.4.4. Корреляция элементов. Строго положительные корреляции существуют между элементами, будь то летучие или нелетучие, которые при фракционной кристаллизации не входят в главные кристаллические фазы; такие корреляции наблюдаются как для материковых, так и для морских пород. Хорошим примером служит корреляция Rb (летучего) и Ba (нелетучего) (рис. 3.3). Другими примерами могут быть корреляции Cs—Ba, Zr—Nb, Th — редкие земли [392]. Похожие корреляции существуют и в земных изверженных породах, подвергшихся фракционированию, поэтому справедливо предположить, что в формировании лунных поверхностных пород принимали участие процессы магматического фракционирования. Кроме того, корреляции наблюдаются как для материковых, так и для морских пород; этот факт наводит на мысль, что аккреция была сравнительно гомогенной. В случае негомогенной аккреции Луны было бы трудно объяснить наблюдаемые корреляции без предположения о плавлении значительного объема внешней части Луны и его хорошей гомогенизации.

3.4.5. Распределение редкоземельных элементов представляет значительный интерес, так как между спектрами распределения редкоземельных элементов (р.з.э.) морских и материковых пород наблюдаются заметные различия. Если концентрации р.з.э. в лунных образцах нормализовать по содержанию р.з.э. в хондритах (или по «космической» распространенности; см. гл. 2), можно легко распознать любое происшедшее химическое фракционирование. Диаграммы зависимости нормализованных по хондритам содержаний элементов от их атомного номера для лунных образцов приведены на рис. 3.4 и 3.5. Ряд особенностей этих графиков заслуживает внимания:

- а) все лунные образцы, кроме анортозитов, обогащены р.з.э. по сравнению с хондритами, причем некоторые из них более чем в 200 раз;
- б) все морские базальты обнаруживают дефицит (в различной степени) Eu относительно смежных с ним редких земель — Sm и Gd (так называемая отрицательная европиевая аномалия);

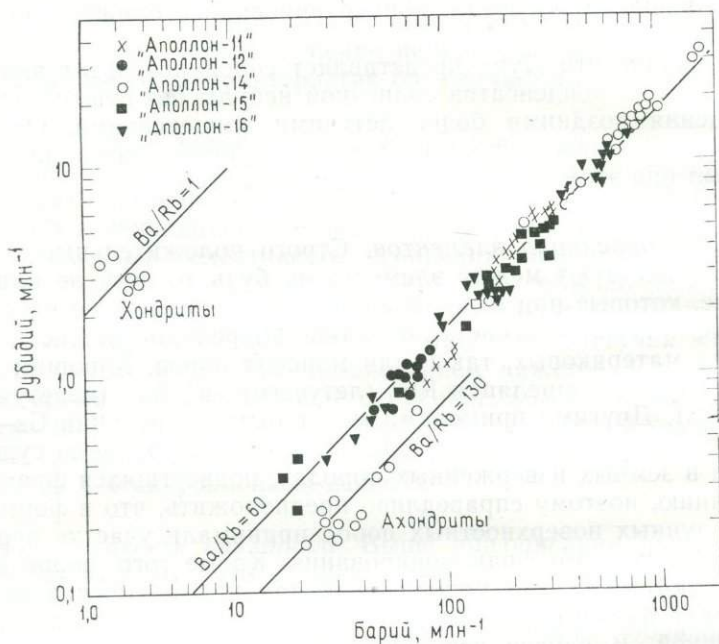


Рис. 3.3. Корреляция между содержаниями летучего (Rb) и нелетучего (Ba) элементов в морских и материковых образцах [392].

- в) многие материковые образцы показывают обогащение Eu по сравнению с Sm и Gd (положительная европиевая аномалия);
- г) спектры распределения для морских базальтов не всегда параллельны. Для титанистых базальтов наблюдается относительное обогащение тяжелыми р.з.э. (от Tb до Lu) по сравнению с легкими р.з.э. (от La до Nd).

Обогащение образцов с поверхности Луны р.з.э. по сравнению с хондритами (пункт «а») можно частично объяснить селективной концентрацией этих элементов у поверхности (см. разд. 3.4.3). Однако если такие относительно высокие концентрации имеют место во всей коре, то Луна в целом примерно в

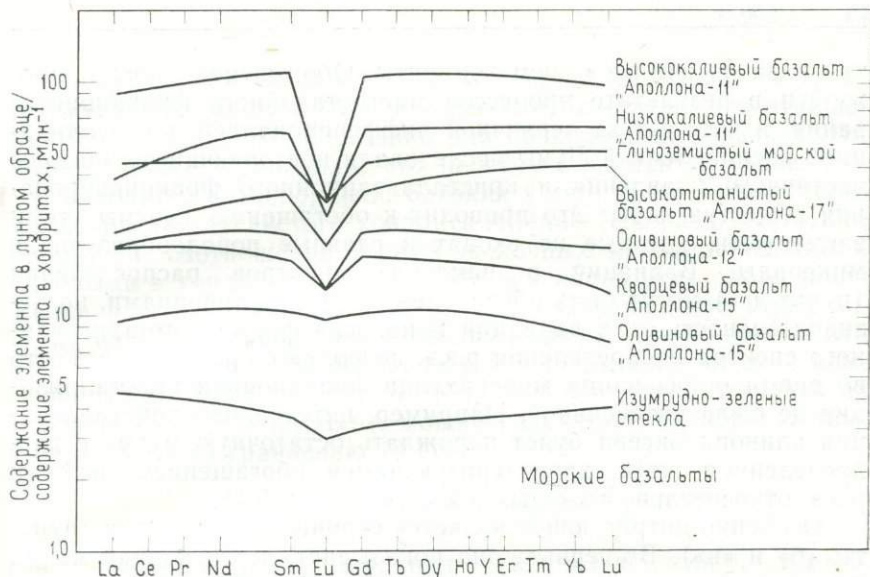


Рис. 3.4. Спектры распространенности элементов в морских базальтах (нормировано на содержание в хондритах) [392].

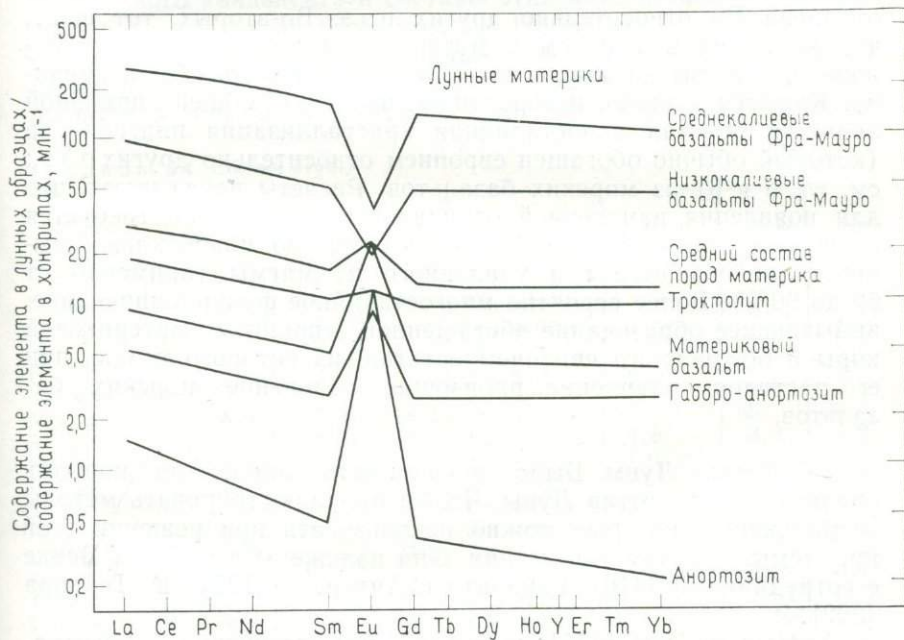


Рис. 3.5. Спектры распространенности редкоземельных элементов в типах материковых пород (нормировано на содержание в хондритах) [392].

три раза богаче р.з.э., чем хондриты. Обогащение могло произойти в результате процессов многостадийного фракционирования, в которых за первичной дифференциацией и консолидацией расплавленной Луны последовали повторяющиеся эпизоды частичного плавления и кристаллизационного фракционирования вещества коры. Это приводит к обогащению магмы теми элементами, которые не входят в главные породообразующие минералы. Вариации в наклонах спектров распределения (пункт «г») могут быть обусловлены теми же причинами, но незначительность этих вариаций и пологая форма нормализованного спектра распределения р.з.э. позволяют предположить, что во время образования морских лав фракционная кристаллизация не была интенсивной. Например, интенсивная кристаллизация клинопироксена будет порождать остаточную магму с распределением р.з.э., характеризующимся обогащением легкими р.з.э. относительно тяжелых р.з.э. (см. разд. 5.4).

Особенно интригующей является европиевая аномалия (пункты «б» и «в»). Во-первых, она показывает, что исходная магма как для морских, так и для материковых пород не была первичной, поскольку нет признаков, указывающих на то, что европий обладает отличным от других р.з.э. поведением при конденсации во время остывания солнечной небулы, т. е. Луна не обеднена Eu относительно других р.з.э. Во-вторых, тот факт, что аномалии в морском и материковом веществе противоположны, наводит на мысль, что у них может быть общая причина. Кажется, однако, невероятным, что этой общей причиной является простая одностадийная кристаллизация плагиоклаза (который обычно обогащен европием относительно других р.з.э.; см. гл. 5 и 6) из морских базальтов. Расчеты показывают, что для появления измеренной отрицательной аномалии требуется очень значительное и необычное количество плагиоклаза, выкристаллизовавшегося и удаленного из магмы (примерно от 60 до 90%). Более вероятно многостадийное фракционирование, вызывающее образование обогащенной европием материковой коры и обедненного европием остатка, из которого позже, при его частичном плавлении, произошло отделение морских базальтов.

3.5. Состав Луны. Было предпринято множество попыток оценить общий состав Луны. Чтобы проиллюстрировать методы приближения, которые можно использовать при решении этой проблемы, обсудим три из них. Они изложены в работах Венке с сотрудниками [416], Ганапати и Андерса [125] и Тейлора [392].

Авторы работы [416] показали, что отношения концентраций элементов обычно постоянны для большого числа лунных образцов в широком диапазоне концентраций, даже если один

из элементов относится к группе нелетучих, а другой — к группе летучих элементов. Они, в частности, отметили, что отношение K/La (около 70) постоянно для большинства образцов. Эти авторы также установили, что нелетучие элементы, такие, как La , находятся в пропорциях, близких к тем, какие имеют место во включениях углистого хондрита Allende (см. разд. 1.3.1), в то время как соотношения многих щелочных металлов сходны с таковыми в хондритах типа C1. На основании этих наблюдений Венке и его сотрудники пришли к заключению, что Луна состоит из двух компонентов — высокотемпературного конденсата (ϕ), эквивалентного включениям в Allende, и хондритового компонента (χ). Зная содержания K и La в этих двух компонентах и отношение K/La на Луне, можно рассчитать пропорцию двух компонентов по уравнению (3.1):

$$(K/La) = 70 = \frac{A[K]_{\chi} + (1 - A)[K]_{\phi}}{A[La]_{\chi} + (1 - A)[La]_{\phi}},$$

где A — хондритовая фракция. $[K]_{\chi} = 800$ млн⁻¹, $K_{\phi} = 0$, $[La]_{\chi} = 0,35$ млн⁻¹, $[La]_{\phi} = 4,9$ млн⁻¹. При подстановке численных значений в уравнение получим значение A , равное 31%. Отсюда, зная пропорции хондритового материала и высокотемпературного конденсата и составы этих двух компонентов, можно рассчитать состав Луны в целом (табл. 3.4).

Ганапати и Андерс [125] также использовали наблюдающееся постоянство соотношений для установления количества и пропорций составных частей, но они исходили из предположе-

Таблица 3.4. Состав Луны

Элемент	[416]	[125]	[392]	Элемент	[416]	[125]	[392]
Li, млн ⁻¹	—	8,7	—	Co, млн ⁻¹	—	240	—
C, млн ⁻¹	—	9,9	—	Ni, млн ⁻¹	—	0,51	—
O, %	—	41,42	—	Rb, млн ⁻¹	0,87	0,33	0,29
F, млн ⁻¹	—	30	—	Sr, млн ⁻¹	93	60	43
Na, млн ⁻¹	1770	900	—	Y, млн ⁻¹	24	10,9	7,5
Mg, %	8,9	17,37	18,7	Zr, млн ⁻¹	67	65	30
Al, %	12,0	5,83	4,3	Nb, млн ⁻¹	4,8	3,3	2,2
Si, %	15,0	18,62	20,6	Cs, млн ⁻¹	0,000039	0,033	0,013
P, млн ⁻¹	—	538	—	Ba, млн ⁻¹	33	16,8	17,5
S, %	—	0,39	—	La, млн ⁻¹	3,5	1,57	1,1
K, млн ⁻¹	250	96	100	Sm, млн ⁻¹	—	0,86	0,75
Ca, %	12,8	6,37	4,3	Eu, млн ⁻¹	0,81	0,33	0,27
Sc, млн ⁻¹	81	40	20	Tb, млн ⁻¹	—	0,22	0,18
Ti, млн ⁻¹	7000	3380	1800	Yb, млн ⁻¹	—	0,95	0,73
V, млн ⁻¹	440	340	48	Lu, млн ⁻¹	—	0,160	0,11
Cr, млн ⁻¹	—	1200	1330	Hf, млн ⁻¹	2,4	0,95	0,67
Mn, млн ⁻¹	700	330	1000	Th, млн ⁻¹	—	0,210	0,230
Fe, %	8,6	9,00	8,2	U, млн ⁻¹	0,000086	0,059	0,060

ния, что Луна, так же как метеориты, образовалась при фракционировании продуктов конденсации солнечной небулы. Согласно их рассуждению, Луна (и Земля) должна состоять из трех видов первичных конденсатов, которые найдены в метеоритах: 1) раннего конденсата, 2) металлического никелистого железа и 3) магнезиальных силикатов. При остывании солнечной небулы эти металлические конденсаты вступают в реакции, в частности с образованием сульфидов, а на заключительных стадиях остывания конденсировался компонент, богатый летучими. Кроме того, непосредственно перед или в течение аккреции некоторые из силикатных и металлических фаз претерпели короткое плавление с потерей летучих элементов. Таким образом, согласно модели, Луна состоит из семи компонентов:

- а) ранний конденсат (0,301);
- б) металлы, не подвергавшиеся плавлению (—);
- в) металлы, подвергшиеся плавлению (0,061);
- г) сульфиды (0,011);
- д) силикаты, не подвергавшиеся плавлению (0,070);
- е) силикаты, подвергшиеся плавлению (0,557);
- ж) конденсат, обогащенный летучими, содержащий Cd, Hg, V, In, Tl, Pb, Cl, Br, I, H, C, N, Ar, Kr, Xe (0,0004).

Их пропорции можно оценить, исходя из некоторых химических ограничений; например, количество раннего конденсата получено из общего содержания U на планете (оцененного по данным о тепловом потоке), а количество обогащенного летучими конденсата можно установить из Tl/U-отношения (Tl — один из летучих элементов). Полученные для этой модели пропорции указаны выше в скобках. Состав каждого компонента получен, исходя из последовательности конденсации и распространенности элементов в Солнечной системе (гл. 1 и 2). Затем по этим данным можно рассчитать состав Луны (см. табл. 3.4). Используемые в этом методе приближения оказались подходящей основой для расчетов состава как Луны, так и Земли.

Тейлор [392] исходил из предположения, что Луна претерпела гомогенную аккрецию, а затем, учитывая разнообразные данные, пришел к выводу, что Луна в среднем примерно в пять раз богаче труднолетучими элементами, чем углистые хондриты типа I (C1). Используются следующие химические ограничения:

- а) данные о тепловом потоке предполагают обогащение Луны U примерно в пять раз по сравнению со средним содержанием его в метеоритах типа C1;
- б) данные орбитальной гамма-спектрометрии свидетельствуют об обогащенности Th примерно в четыре раза по сравнению с метеоритами C1;
- в) содержание рассеянных элементов в материковых породах при мощности коры 60 км должно по крайней мере

в 3—4 раза превышать их содержание в хондритах C1, чтобы обеспечить требуемое их количество хотя бы только в коре.

Затем по наблюдаемым соотношениям летучий — нелетучий (см. рис. 3.3) рассчитываются концентрации летучих элементов. Эти оценки также приведены в табл. 3.4.

Все эти три способа установления состава так или иначе используют наблюдаемое постоянство отношений между разными элементами, но исходят они из сильно различающихся постулатов. Оценка Венке и др. [416] значительно отличается от оценок двух других авторов, но, вероятно, пока еще мы не располагаем достаточным количеством данных, чтобы обоснованно опровергнуть какую-либо из этих попыток. Тем не менее некоторые соображения, основанные на соотношении изотопов кислорода, налагают дальнейшие ограничения при отборе теоретических моделей. Земля и Луна в целом имеют фактически один и тот же изотопный состав кислорода и, вероятно, сформировались из одной и той же группы конденсатов солнечной небулы. Изотопный состав кислорода в «высокотемпературных» включениях Allende заметно отличается от такового на Луне, и поэтому присутствие на Луне большого количества высокотемпературного конденсата, как это предполагается в модели Венке и его сотрудников [416], невероятно. Различия в подходах, использованных при многочисленных попытках оценить состав Луны, вероятно, приведут к тому, что в течение многих лет он будет существенно пересматриваться.

Необходимо подчеркнуть наиболее важные моменты. По сравнению с метеоритами типа C1 Луна имеет очень низкое содержание летучих, но обогащена некоторыми элементами, присутствующими в ранних конденсатах (Ca, Al, U). По сравнению с Землей она сильно обеднена железом (примерно в четыре раза), но обогащена кальцием и алюминием. Ясно, что Земля, Луна и метеориты C1 содержат различные фракции конденсатов остывающей солнечной небулы в различных пропорциях.

Рекомендуемая дополнительная литература

- FrondeI J. W. Lunar Mineralogy. Wiley, New York, London, 323 pp., 1975.
 Ringwood A. E. Origin of the Earth and Moon. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 295 pp., 1975.
 Schmitt H. H. Apollo and the geology of the Moon. J. Geol. Soc. Lond. 131, 103—119, 1975.
 Taylor S. R. Lunar Science: A Post-Apollo View. Pergamon Press Inc., New York, Oxford, 372 pp., 1975.

4. Земля

4.1. Введение. Фракционирование вещества Земли либо во время, либо после аккреции привело к образованию слоистой, или оболочечной, структуры. Характеристики оболочек приведены в табл. 4.1. Знание состава Земли в целом и каждой из ее основных оболочек важно для нашего понимания процесса образования планет, их последующей истории, а также тектонических и петрогенетических процессов, идущих сегодня.

По единодушному мнению исследователей, наша планета Земля сформировалась непосредственно путем аккреции вещества, образовавшегося в солнечной небуле. Способ аккреции, однако, является дискуссионным: она могла быть гомогенной или гетерогенной. Гомогенная аккреция происходит, когда скорость аккреции мала по сравнению со скоростью охлаждения небулы, так что между газовой составляющей небулы и конденсирующимся веществом достигается химическое равновесие. Гетерогенной аккреция становится, когда она идет относительно быстро. При этом вновь образующиеся конденсаты оказываются изолированными от ранее возникших конденсатов и остаточных газов небулы и поэтому не могут прийти в равновесие с ними. Некоторые теоретические модели гетерогенной аккреции (см., например, [62]) включают раннюю высокотемпературную аккумуляцию Fe—Ni-сплава, образующего протоядро Земли, сменяющуюся при понижении температуры аккрецией ее внешних частей. Теоретический анализ последовательности конденсации показывает, однако, что силикаты и окислы, обогащенные кальцием и алюминием, конденсируются раньше Fe—Ni-сплава (разд. 1.6). Андерсон и Хэнкс [10] предположили поэтому, что ядро протоземли состояло из таких высокотемпературных конденсатов и было обогащено Ca, Al, Ti, Th, U и редкоземельными элементами. Следующим после образования такого ядра конденсируется железо, затем магнезиальные силикаты, сменяющиеся конденсатами, богатыми K и летучими, в том числе водой. Другие авторы (например, Рингвуд [324]) считают, что гомогенная аккреция более вероятна и что химическое восстановление, потеря летучих, плавление и дифференциация происходили одновременно, как непосредственный результат процесса аккреции.

Теоретические модели как гетерогенной, так и гомогенной аккреции не свободны от специфических, свойственных им трудностей. Различия в валовом составе Земли и Луны и разнообразии типов метеоритов легче объясняются в рамках модели гетерогенной аккреции. Напротив, недавно проведенные теоретические расчеты последовательности конденсации подтверждают гомогенный характер аккреции. Рассмотрение при анализе равновесий большого числа соединений, содержащих такие элемен-

Таблица 4.1. Оболочки Земли

	Средняя мощность, км	Средняя плотность, г·см ⁻³	Объем 10 ²⁰ м ³	Масса (10 ²³ кг)	Доля общей массы Земли, %	Слой	Глубина границ, км	Свойства слоя	
Атмосфера	—	—	—	0,000051	0,00008		—		
Гидросфера	3,75	1,02	0,0138	0,0141	0,024		—		
Кора	~17	2,8	0,1021	0,286	0,48	A	0	Гетерогенный	
Мантия	2883	4,5	9,00	40,16	67,1		33*	Гетерогенный	
							(на континенте)		
							B		
							C		413
D	984	Вероятно, гомогенный							
Ядро	3473 (радиус)	11,0	1,76	19,36	32,4		2898	Переходный слой	
							E		4982
							F		5121
							G		6371

* Мощность коры под континентами меняется и составляет в среднем 33 км. Под океанами толщина коры колеблется от 5 до 8 км.

ты, как Na, K, F, Cl, Br и P, показывает, что только гомогенная аккреция может объяснить присутствие в метеоритах некоторых минералов (например, шрейберзита (Fe, Ni)₃P) и отсутствие в них других минералов (например, сульфатов щелочей и фосфатов аммония), а также наблюдаемую распространенность вышеуказанных элементов на Земле [106].

Так как способ конденсации не ясен, не удивительно, что и в оценке времени, требуемого для аккреции, существует значительная неопределенность. Она могла быть, вероятно, и быстрой — около 10⁵ лет и существенно более длительной. Окончание этого процесса или по крайней мере время, с которого Земля может рассматриваться как закрытая система, наступило при-

мерно $4,6 \cdot 10^9$ лет назад, что соответствует «возрасту Земли» [455]. В настоящее время наиболее древние известные породы из района Готхоб в Западной Гренландии имеют средний возраст по многим образцам $3,75 \cdot 10^9$ лет [27, 263].

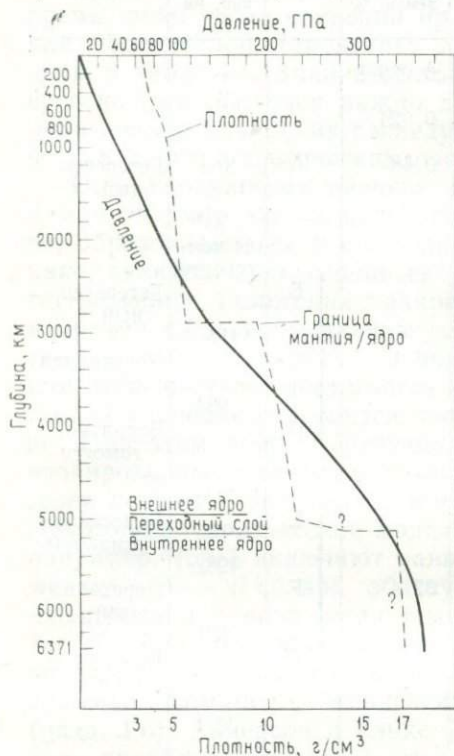


Рис. 4.1. Изменение давления и плотности веществ Земли с глубиной согласно модели Буллена.

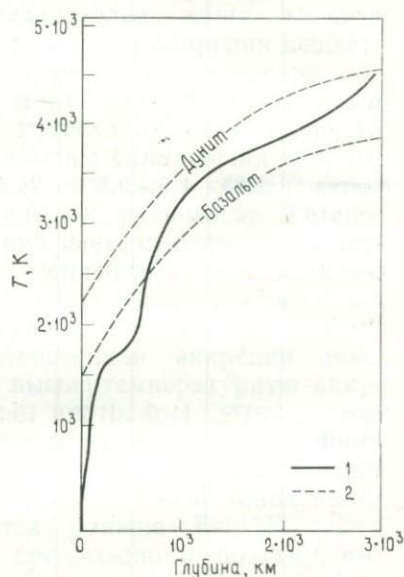


Рис. 4.2. Изменение температуры с глубиной в мантии по оценке Тозера (см. [202]). 1 — температура; 2 — температура плавления дунита и базальта.

Доказательства слоистой структуры Земли главным образом геофизические. Они рассматриваются во многих руководствах по геофизике (см., например, [202]). Некоторые основные сведения даны в табл. 4.1 и на рис. 4.1 и 4.2. Давление, плотность и изменение температуры внутри Земли были оценены, исходя из теоретических моделей ее строения. Данные табл. 4.1 и рис. 4.1 основаны на модели Буллена (см. [202]).

4.2. Состав Земли в целом. Только очень малая доля массы Земли доступна прямому изучению и анализу. Это кора, гидро-

сфера и атмосфера, которые вместе составляют менее 1% общей массы. Поэтому необходимо использовать косвенные методы оценки состава Земли. Возможны две исходные позиции. Первая — это попытаться определить состав каждой из главных составляющих недр Земли и суммировать эти составы с учетом оценки масс оболочек. Второй путь — постулировать происхождение вещества Земли и затем, оценив состав этого источника вещества, перейти к общему составу Земли. Оба этих подхода должны давать результаты, согласующиеся с геофизическими экспериментами, но первый подход привел бы тем не менее к множеству возможных составов, если не вводить добавочные ограничения, например, на природу возможного источника вещества.

Представляется разумным допущение, что между составами Солнца, планет и метеоритов Солнечной системы существует закономерная связь, так как они, по всей вероятности, являются производными одной и той же последовательности событий нуклеосинтеза. Поэтому имеются законные основания полагать, что распространенности нелетучих элементов в Земле характеризуются теми же пропорциями, что и в Солнце, метеоритах или в реконструированной «космической распространенности» (гл. 2). Основываясь на этом принципе, были сделаны многочисленные оценки, в том числе в работах Мейсона [251] и Рингвуда [324]. Мейсон предположил, что мантия и кора имеют такой же состав, как «средний» хондрит; что железное ядро имеет состав железоникелевой составляющей хондритов плюс среднестатистическое количество (5,3%) троилитовой компоненты этих метеоритов. Его оценка вместе с результатами расчетов Рингвуда приведена в табл. 4.2. Рингвуд предположил, что Земля образовалась из вещества с составом углистых хондритов класса C1.

Обоснованность использования состава хондритов для оценки состава Земли нуждается в проверке. В работе Ларимера

Таблица 4.2. Состав Земли по оценкам ряда авторов (в вес.%)

Элемент	По Мейсону [251]	По Рингвуду [324]	Элемент	По Мейсону [251]	По Рингвуду [324]
Fe	34,63	31	Na	0,57	0,9
O	29,53	30	Cr	0,26	—
Si	15,20	18	Mn	0,22	—
Mg	12,70	16	Co	0,13	—
Ni	2,39	1,7	P	0,10	—
S	1,93	—	K	0,07	—
Ca	1,13	1,8	Ti	0,05	—
Al	1,09	1,4			

[224] развит подход, предложенный впервые Харли [194, 195], который попытался определить верхний и нижний пределы концентрации калия и рубидия в Земле в целом, не прибегая к составу метеоритов. Этот метод может быть продемонстрирован на примере калия. Абсолютный нижний предел распространенности в Земле этого элемента может быть определен, если принять, что *весь* земной ^{40}Ar находится в атмосфере и что он образовался при радиоактивном распаде ^{40}K . Тогда, зная возраст Земли, константу полураспада ^{40}K , отношение изотопов калия в природе в настоящий момент и количество аргона в атмосфере, можно рассчитать этот нижний предел. Он оказался равным примерно $520 \cdot 10^{15}$ т, что соответствует приблизительно 90 млн^{-1} калия. Такой расчет предполагает, что потери аргона из атмосферы не было. Верхний предел получается, если оценить количество ^{40}Ar , освобождающегося из пород Земли, и рассчитать количество калия, как указано выше. Харли считал, что 50%-ная потеря земного аргона в атмосферу — довольно умеренная величина. Это дает верхний предел по калию $1040 \cdot 10^{15}$ т, или около 175 млн^{-1} . (Однако предположение о 50%-ной или какой-либо другой величине сохранения малообоснованно. До тех пор, пока такие данные не будут получены, вопрос о верхнем пределе содержания калия будет оставаться открытым.)

Аналогичный подход может быть применен к другим элементам. Он особенно удобен для радиоактивных элементов и их дочерних продуктов. Полученные таким способом оценки могут быть затем сравнены с распространенностью в различных типах метеоритов. Лаример [224] сделал это для 22 элементов и показал, что хондритовая модель Земли приемлема, за исключением того, что хондриты имеют избыток Na, K и Rb. Для летучих элементов, таких, как Bi, Hg, Pb и Tl, распространенность в Земле выше уровня их содержаний в эвкритях (ахондритах). Кроме того, эвкриты постоянно сильно обогащены тугоплавкими и щелочными элементами. Поэтому хондритовая модель состава Земли более предпочтительна, чем ахондритовая. Полученные Ларимером оценки распространенности элементов в Земле по обычным хондритам (H-, L- и LL-хондритам) и эвкритам даны в табл. 4.3. Сравнение с оценками Мейсона и Рингвуда может быть сделано только по натрию и кальцию. Хорошо видно, что они плохо согласуются (табл. 4.2 и 4.3). Однако, несмотря на неопределенности, которые еще существуют в вопросе происхождения из метеоритов, важно стремиться оценить состав Земли как можно большим числом независимых методов.

Вероятно, один из наиболее успешных подходов в настоящее время развит в работе Ганапати и Андерса [125], которые предположили, что Земля и Луна состоят по меньшей мере из семи различных компонентов того же типа, которыми сложены обыкновенные хондриты (см. разд. 3.5). Известные геохимические

Таблица 4.3. Распространенность элементов в Земле и некоторых типах метеоритов

Элемент	Сбытозные хондриты	Земля	Эвкриты
Na, %	0,68	0,07	0,3
K, млн ⁻¹	850	130	360
Rb, млн ⁻¹	2,8	0,42	0,24
Cs, млн ⁻¹	От 4 до 619	9	12
Ca, %	1,21	0,95	7,49
Sr, млн ⁻¹	11	12	85
Ba, млн ⁻¹	4,1	5,3	35
Sc, млн ⁻¹	8,0	16,5	27
Y, млн ⁻¹	2,0	4,2	23
La, млн ⁻¹	0,24	0,52	3,7
Th, млн ⁻¹	0,043	0,035	0,440
U, млн ⁻¹	0,012	0,012	0,130

По Ларимеру [225].

ограничения, сходные с теми, которые были использованы для расчета состава Луны (разд. 3.5), позволили авторам оценить соотношение этих семи компонентов в Земле: а) раннего конденсата (0,092), б) переплавленной металлической фазы (0,240), в) непереплавленной металлической фазы (0,071), г) троилита (0,050), д) переплавленных силикатов (0,418), е) непереплавленных силикатов (0,114), ж) богатого летучими компонентами вещества (0,015). По сравнению с Луной оценка для Земли дает гораздо большую долю металлической фазы и богатого летучими компонентами вещества и обеднение раннеконденсатной фракцией (ср. с разд. 3.5). Оценки распространенности элементов, полученные этими авторами, приведены в табл. 4.4 и на рис. 4.3. Эта диаграмма отражает допущение, что каждый микроэлемент ассоциируется исключительно только с одним компонентом. Следовательно, степень обогащения или обеднения для космохимически сходных элементов должна быть одна и та же. Эта оценка (табл. 4.4) может быть сопоставлена с другой оценкой, полученной Смитом [373, 374], который предпринял проверку модели Ганапати и Андерса, используя многие источники данных по индивидуальным оболочкам Земли. Он предположил, что мантия состоит главным образом из гранатового перидотита, а ядро имеет состав, соответствующий железным метеоритам с примесью троилита. Интересно отметить, что, несмотря на различные подходы, эти две оценки дают разумное согласие (за исключением, быть может, только натрия и калия), что повышает доверие к ним. Это наиболее подходящие оценки валового состава Земли, которые мы имеем в настоящее время.

Т а б л и ц а 4.4. Распространенность элементов в Земле;
 G — согласно оценкам Ганапати и Андерса [125],
 S — согласно оценкам Смита [374]. Величины даны в млн⁻¹, кроме
 особо указанных случаев.

		G	S			G	S
1	H	78	66	45	Rh	0,32	
3	Li	2,7		46	Pd	1,00	
4	Be	0,056		47	Ag	0,080	
5	B	0,470		48	Cd	0,021	
6	C	350	220	49	In	0,0027	
7	N	9,1	19	50	Sn	0,71	
8	O, %	28,50	31,3	51	Sb	0,064	
9	F	53		52	Te	0,94	
11	Na	1580	850	53	J	0,017	
12	Mg, %	13,21	13,7	55	Cs	0,059	
13	Al, %	1,77	1,83	56	Ba	5,1	
14	Si, %	14,34	15,1	57	La	0,48	
15	P	2150	1830	58	Ce	1,28	
16	S, %	1,84	2,91	59	Pr	0,162	
17	Cl	25	45	60	Nd	0,87	
19	K	170	130	62	Sm	0,26	
20	Ca, %	1,93	2,28	63	Eu	0,100	
21	Sc	12,1		64	Gd	0,37	
22	Ti	1030	928	65	Tb	0,067	
23	V	103		66	Dy	0,45	
24	Cr	4780	4160	67	Ho	0,101	
25	Mn	590	470	68	Er	0,29	
26	Fe, %	35,87	31,7	69	Tm	0,044	
27	Co	940		70	Yb	0,29	
28	Ni, %	2,04	1,72	71	Lu	0,049	
29	Cu	57		72	Hf	0,29	
30	Zn	93	93	73	Ta	0,029	
31	Ga	5,5		74	W	0,250	
32	Ge	13,8		75	Re	0,076	
33	As	3,6		76	Os	1,10	
34	Se	6,1		77	Ir	1,06	
35	Br	0,134		78	Pt	2,1	
37	Rb	0,58		79	Au	0,29	
38	Sr	18,2		80	Hg	0,0099	
39	Y	3,29		81	Tl	0,0049	
40	Zr	19,7		82	Pb	0,13	
41	Nb	1,00		83	Bi	0,0037	
42	Mo	2,96		90	Th	0,065	
44	Ru	1,48		92	U	0,018	0,020

4.3. Состав ядра. Идея о том, что ядро состоит из сплава железа и никеля, имеет длительную историю и остается общепринятой и сейчас, хотя и с некоторыми модификациями. Внешняя часть ядра, вероятно, жидкая, так как поперечные сейсмические волны не проходят через границу мантия — ядро. Кроме того, сплав не может быть чисто железоникелевым, потому что такой сплав имеет слишком большую плотность и слишком малень-

кую скорость прохождения звуковых волн по сравнению с соответствующими константами, полученными на основании геофизических данных. Необходимо добавить какой-либо легкий элемент в предполагаемый состав. Для этого были предложены сера и кислород [270, 11, 326].

Чтобы получить требуемую плотность, содержание серы в ядре должно достигать примерно 10 вес.%. В С1-хондритах серы для этого достаточно. Рингвуд [324, 325], однако, счита-

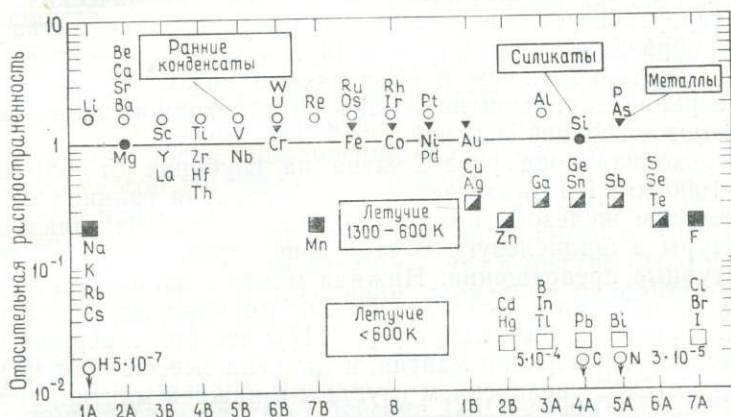


Рис. 4.3. Модельный состав Земли, отнесенный к космической распространенности. Он основан на предположении, что каждый компонент содержит свой «космический» набор микроэлементов. Положение на оси абсцисс дано по группам периодической таблицы элементов [125].

ет, что большая часть серы, содержащейся в солнечной небуле, была потеряна вместе с другими летучими в результате нагрева и плавления во время аккреции Земли. Он отдает предпочтение кислороду в качестве легкого элемента сплава [326]. Однако отсутствие данных о физических свойствах железоникелевых сплавов, содержащих растворенную FeO, при таких высоких температурах и давлениях, какие должны быть в ядре, препятствует получению надежных оценок количества кислорода.

Геофизические данные согласуются с любым из этих альтернативных сплавов, но в настоящее время идея введения в сплав серы имеет гораздо больше защитников, чем для кислорода.

4.4. Природа мантии. Если мнение исследователей единодушно в том, что ядро состоит из металлического сплава, то столь же единодушно мантию считают сложенной силикатами, но со значительными вариациями их природы по глубине. Самая верхняя ее часть — часть литосферы, вероятно, гетерогенна и по

вертикали, и по латерали. Она имеет толщину около 70 км под океанами и вдвое больше — под континентами. Судя по характеру вещества, имеющего вероятное глубинное происхождение, — например, по включениям в кимберлитовых трубках, — эта часть мантии, по-видимому, состоит из оливина, пироксена и граната с небольшими количествами шпинели, амфибола и флогопита.

Ниже литосферы на глубине примерно от 100 до 150 км существует зона с пониженными скоростями сейсмических волн. Она характеризуется присутствием некоторого количества жидкости, образовавшейся при частичном плавлении (~1%?) силикатного материала, чем и объясняются низкие скорости волн. Эти верхние слои мантии — вниз до переходной зоны — вкуче называются верхней мантией.

Переходная зона расположена на глубинах от 400 км до 900—1000 км. Предполагается, что ее верхняя граница связана с переходом железомagneзиальных силикатов из оливиновой структуры в шпинелевую. В этой зоне происходят и другие структурные превращения. Нижняя мантия, занимающая положение от основания переходной зоны до ядра, вероятно, гомогенна. Считается (см., например, [11]), что она содержит больше железа, чем верхняя мантия, и сложена смесью $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ и $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. С увеличением глубины в нижней мантии, видимо, также происходят структурные трансформации этих минералов.

Природа и состав верхней мантии являются объектом интенсивных исследований в течение многих лет главным образом из-за того, что она является, по-видимому, областью зарождения магм, которые внедряются в кору и изливаются на земную поверхность. Например, присутствие алмазов в кимберлитах показывает, что эти породы должны были находиться в условиях таких давлений, которые соответствуют глубинам 120—200 км. В работах Грина и др. [146, 145] утверждается, что все три типа базальтовых магм — высокоглиноземистые, щелочные и толеитовые — должны были образовываться в верхней мантии, но при различных давлениях и с различными направлениями фракционирования магматических расплавов в процессе их подъема к очагам магматической деятельности.

Таким образом, для того чтобы понять образование и эволюцию различных магм, необходимо знать состав и минералогию верхней мантии, а также примерные взаимоотношения фаз при различных давлениях и температурах. Здесь будут сделаны только краткие замечания о возможной природе верхней мантии и ее роли в магмообразовании. Более подробные обзоры этой области исследований можно найти в работах Кармайкла и др. [56], Уилли [453] и Йодера [454].

Геофизические и петрологические данные настолько ограничивают возможные типы пород верхней мантии, что можно ис-

ключить все, кроме эклогита и перидотита. Эклогит, однако, имеет слишком высокую плотность (обычно около 3,4—3,6), чтобы преобладать в верхней мантии. Кроме того, оливин-пироксеновый перидотит — наиболее обычный тип ксенолитов в магмах, которым приписывают мантийное происхождение. Частично это отражает ограниченную стабильность гранатсодержащих пород, таких, как эклогит, при высоких температурах и низких давлениях. Это также рассматривалось как доказательство близости большей части мантии к перидотиту по природе и свойствам. Большинство перидотитовых ксенолитов сами по себе едва ли соответствуют истинному составу верхней мантии, так как они обычно содержат слишком мало Ca, K, Sr, Ba и некоторых других элементов, для того чтобы образовать базальты при частичном плавлении. Более вероятно, что ксенолиты представляют собой остатки после выплавления базальтовой жидкости.

Такой способ рассуждений позволил Рингвуду [324, 327] выдвинуть идею о том, что верхняя мантия ниже перидотитовой части литосферы имеет состав, отвечающий смеси из трех частей перидотита и одной части базальта. Это вещество было названо им пиrolитом. При фракционном плавлении пиrolита получилось бы 20—40% типичной базальтовой магмы и перидотитовый или дунитовый остаток. Состав верхней мантии, оцененный по «пиrolитовой модели», приведен в табл. 4.5 вместе с двумя оценками состава мантии (Мейсона [251] и Рингвуда [324, 325]), полученными на основе составов хондритов. Рингвуд придавал особое значение тому, что выбор отношения 3:1 в значительной мере произволен, и в рамках применения пиrolитовой модели

Таблица 4.5. Оценка состава мантии, вес. %

	По составу метеоритов		«Пиrolит» по Рингвуду [324]	По лерцолиту (Хатчисон [196])*
	Мейсон [251]**	Рингвуд [324]		
SiO ₂	48,1	43,2	45,2	45,0
MgO	31,1	38,1	37,5	39,0
FeO	12,7	9,2	8,0***	8,0
Al ₂ O ₃	3,1	3,9	3,5	3,5
CaO	2,3	3,7	3,1	3,25
Na ₂ O	1,1	1,8	0,57	0,28
Cr ₂ O ₃	0,55	—	0,43	0,41
MnO	0,42	—	0,14	0,11
P ₂ O ₅	0,34	—	0,06	—
K ₂ O	0,12	—	0,13	0,04
TiO ₂	0,12	—	0,17	0,09
NiO	—	—	—	0,25

* Оценка для неистощенной верхней мантии.

** Оценка для мантии+кора.

*** Fe₂O₃=0,46, не включено.

возможны значительные вариации. Отмечалась также гетерогенность части верхней мантии (рис. 4.4).

«Пиролитовая модель» — только одна из многих возможных. Она не объясняет в достаточной мере выделение летучих (воды, хлора, серы и т. д.), которые составляют значительную часть продуктов вулканической деятельности. Вопрос о степени уча-

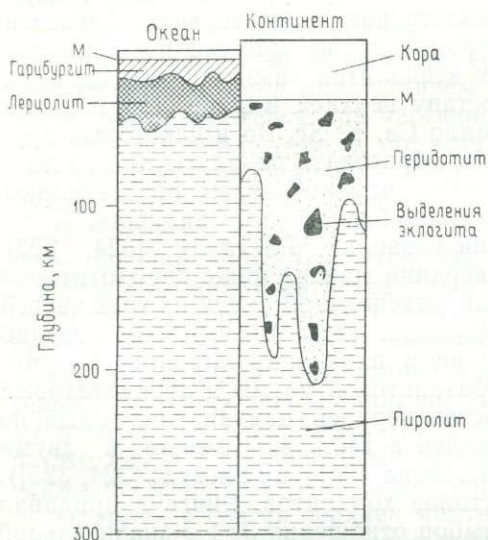


Рис. 4.4. Химически зональная модель верхней мантии (по Рингвуду [327]).
М — раздел Мохоровичича.

стия в строении верхней мантии таких типов пород, как эклогиты и лерцолиты, также до сих пор остается открытым. Некоторые из этих пород содержат несколько процентов водосодержащих минералов, таких, как флогопит, в состав которого входят многие летучие элементы. Оценка состава неистощенной верхней мантии [196], основанная на составе ксенолитов шпинелевого лерцолита в базальтах, приведена в табл. 4.5. Она дает гораздо более низкие величины распространенности Na_2O , K_2O и TiO_2 , но в других отношениях близка к оценке Рингвуда и Мейсона.

4.5. Состав коры. Кора — самая внешняя зона твердой Земли. Ее граница с мантией находится на глубине, где наблюдается резкое возрастание скоростей продольных и поперечных волн — раздел Мохоровичича (Мохо). Глубина Мохо, впрочем, непостоянна (см. табл. 4.1). Необходимо отметить, что некоторые авторы включают в понятие «кора» атмосферу, гидросферу и биосферу. Собственно каменная кора раньше называлась литосферой, но в современном употреблении термин «литосфера» включает в себя твердую кору вместе с самым верхним слоем мантии. Литосфера — существенно твердая и лежит на более пластичном слое — астеносфере, способной к медленным деформациям и течению.

Кора может быть разделена на два типа — океаническая и континентальная. Легко понять, что из-за большого разнообразия типов пород и различий в их геологическом положении надежную оценку среднего состава континентальной коры полу-

чить трудно. Глубокие слои океанической коры плохо изучены, и поэтому, несмотря на большое единообразие океанической коры по сравнению с континентальной, оценка ее состава, возможно, также содержит значительные погрешности.

Паркер [300] провел тщательный разбор предшествующих попыток определения состава коры. Чтобы получить средний состав коры, были использованы четыре подхода:

- а) вычисление среднего состава по имеющимся в наличии анализам пород;
- б) вычисление средневзвешенного состава с весами, пропорциональными распространенности пород;
- в) распространенность элементов оценивалась на основании моделей строения коры;
- г) косвенная оценка, например, путем определения соотношения основных и кислых пород по наблюдаемому среднему составу осадков (или некоего выбранного осадка), образовавшихся из этих пород при выветривании.

Методы а) и б) чаще применялись к континентальной коре, чем к земной коре в целом. Ясно также, что применение метода г) ограничено континентальной корой. Метод в) — это развитие метода б), зависящее к тому же от предположений о природе глубоких частей коры.

Кларк и Вашингтон [64] использовали метод а), чтобы определить состав континентальной коры (табл. 4.6). Несмотря на то что против такого подхода можно выдвинуть (и на самом деле были выдвинуты) очевидные возражения, эта оценка имеет много сходства с величинами, полученными более усложненными методами.

Метод б), хотя и более точен, чем метод а), поскольку учитывает распределение пород, все же страдает от недостатка наших знаний о природе глубоких слоев коры. Пытаясь преодолеть важный недостаток оценок, основанных на предположениях о состоянии глубоких частей коры, Пикайзер и Робинсон [298] использовали сейсмические данные, чтобы определить пропорции мафических и кислых пород на глубине. Их исследование было ограничено территорией США, где по данным о скоростях сейсмических волн они смогли выделить два отчетливых слоя. Верхний слой с меньшими сейсмическими скоростями соотносится с породами кислого состава, а нижний слой с большими скоростями волн — с породами основного состава (или мафическими). Эти данные в сочетании со средними составами пород позволили им вычислить состав континентальной коры (табл. 4.6).

Несколько раньше Полдерваарт [308] рассчитал средний состав четырех структурных регионов Земли — глубоких океанических впадин, субокеанических областей (т. е. континентального шельфа и геосинклиналей), континентальных щитов и молодых складчатых поясов. Его оценка состава земной коры была осно-

Таблица 4.6. Оценки химического состава коры

Окислы	Кларк и Вашингтон [64], кора в целом	Полдерваарт [308]		
		Океаническая кора	Континентальная кора	Кора в целом
SiO ₂	59,1	46,6	59,4	55,2
TiO ₂	1,0	2,9	1,2	1,6
Al ₂ O ₃	15,2	15,0	15,6	15,3
Fe ₂ O ₃	3,1	3,8	2,3	2,8
FeO	3,7	8,0	5,0	5,8
MnO	0,1	0,2	0,1	0,2
MgO	3,4	7,8	4,2	5,2
CaO	5,1	11,9	6,6	8,8
Na ₂ O	3,7	2,5	3,1	2,9
K ₂ O	3,1	1,0	2,3	1,9
H ₂ O	1,3	—	—	—
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,2	0,3

Все оценки рассчитаны без учета воды и CO₂, кроме данных Кларка и Вашингтона и Гольдшмидта.

вана на модели строения коры, в которой он был вынужден сделать значительное число предположений, например, что породы, лежащие под дном океана, — оливиновые базальты. Величины, полученные Полдерваартом, приведены в табл. 4.6. Ронов и Ярошевский [333] применили аналогичный подход, но использовали более надежные данные и в существенно большем количестве. Их расчеты для трех структурных регионов — океанической, субокеанической и континентальной коры — приведены в табл. 4.6. Сравнение с величинами Полдерваарта показывает хорошее согласие, за исключением Ti во всех регионах и K в океанической коре.

Многие оценки состава коры основаны на средних составах магматических пород, несмотря на то что обширные области континентов могут быть сложены метаморфическими породами. Разумным объяснением этого допущения было то, что составы метаморфических пород, образовавшихся при переработке как изверженных, так и осадочных пород, сходны с главными типами — «средними гранитами» или «средними базальтами». Сейчас накапливаются доказательства, что этот подход слишком упрощенный. Например, это было показано при геохимических исследованиях Канадского щита и докембрийских пород Шотландии [191]. Для изученных регионов оценка состава, в которую включена значительная доля пород гранулитовой фации, лучше соответствует истинному составу коры, чем основанная только на составах изверженных пород, поскольку известно, что

Ронов и Ярошевский [333]				Гольдшмидт, Тейлор [137] [390]		Пикайзер, Робинсон [298]
Океаниче- ская кора	Континен- тальная кора	Субконтинен- тальная кора	Кора в целом	Континен- тальная кора	Континен- тальная кора	Континен- тальная кора
49,4	59,3	58,8	57,1	59,2	60,3	57,9
1,4	0,7	0,8	0,9	0,8	1,0	1,2
15,4	15,0	14,9	15,0	15,8	15,6	15,2
2,7	2,4	2,4	2,5	3,4	*	2,3
7,6	5,6	5,8	6,0	3,6	7,2*	5,5
0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
7,6	4,9	5,1	5,5	3,3	3,9	5,3
12,5	7,2	7,4	8,4	3,1	5,8	7,1
2,6	2,5	2,5	2,5	2,1	3,2	3,0
0,3	2,1	2,0	1,7	3,9	2,5	2,1
—	—	—	—	3,6	—	—
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3

* Все Fe в виде FeO.

гранулиты отличаются по составу от главных типов изверженных пород.

Весьма оригинальный метод оценки был применен Гольдшмидтом [135, 137]. Его идея состояла в том, что состав ледниковых глин отражает состав коры в той области, где они образовались, так как ледниковая эрозия — это преимущественно механический процесс. Средние значения, вычисленные по многим анализам ледниковых глин Норвегии, удивительно похожи на оценку Кларка и Вашингтона (табл. 4.6). Пониженные величины для натрия и кальция связаны со слабым выщелачиванием.

Если есть заметная разница между распространенностью микроэлементов в гранитах и базальтах, можно рассчитать пропорцию пород этих типов, пошедших на образование осадков при условии, что использованные элементы не мобилизуются при выветривании. Для такого подсчета Тейлор использовал редкоземельные элементы (р.з.э.). Он показал, что смесь 1:1 основных и кислых магматических пород даст такое же распределение р.з.э., что и в «среднем осадке». Эта смесь магматических пород может, следовательно, отражать состав средней континентальной коры (табл. 4.6). Смесь одной части кислой и одной части мафической пород не является лучшим сочетанием для всех р.з.э., но по мере увеличения количества данных и улучшения методов анализа на микроэлементы подобный подход станет более перспективным.

Таблица 4.7. Распространенность (в млн⁻¹) малых и микроэлементов в континентальной коре (по Тейлору [390])

3	Li	20	37	Rb	9)	64	Gd	5,4
4	Be	2,8	38	Sr	375	65	Tb	0,9
5	B	10	39	Y	33	66	Dy	3
6	C	200	40	Zr	165	67	Ho	1,2
7	N	20	41	Nb	20	68	Er	2,8
9	F	625	42	Mo	1,5	69	Tm	0,48
16	S	26)	47	Ag	0,07	70	Yb	3
17	Cl	130	48	Cd	0,2	71	Lu	0,5
21	Sc	22	49	In	0,1	72	Hf	3
23	V	135	5)	Sn	2	73	Ta	2
24	Cr	100	51	Sb	0,2	74	W	1,5
27	Co	25	53	J	0,5	79	Au	0,004
28	Ni	75	55	Cs	3	8)	Hg	0,08
29	Cu	55	56	Ba	425	81	Pt	0,45
30	Zn	70	57	La	3)	82	Pb	12,5
31	Ga	15	58	Ce	6)	83	Bi	0,17
32	Ge	1,5	59	Pr	8,2	90	Th	9,6
33	As	1,8	60	Nd	28	92	U	2,7
34	Se	0,05	62	Sm	6			
35	Br	2,5	63	Eu	1,2			

С помощью этого метода была также получена оценка концентраций микроэлементов в континентальной коре (табл. 4.7).

Анализ табл. 4.6 показывает сходство различных оценок для главных элементов, несмотря на различие методов их получения. Это дает основание полагать, что мы сейчас имеем правильную оценку состава земной коры, по крайней мере для главных элементов.

4.6. Атмосфера и гидросфера. В третьей части этой книги обсуждаются некоторые аспекты геохимии природных вод, там же приведены данные о составе воды океана, подземных вод и т. д. Более 70% поверхности Земли покрыто водой, объем воды океана составляет примерно $1,36 \cdot 10^9$ км³, и поэтому важная роль гидросферы в геохимических процессах на земной по-

Таблица 4.8. Структура атмосферы

Слой	Высота, км	Изменение температуры с высотой
Термосфера	~ 80—700	Возрастает до 1500 К, но изменчива
Мезосфера	50—80	Снижается, вариации минимальны
Стратосфера	~ 12—50	Возрастает до ~ 270 К
Тропауза	12 (в средн.)	Средняя температура 210 К
Тропосфера	0—12	Понижается от среднего значения 288 К

верхности очевидна. В последние годы все большее значение придается взаимодействию подземных вод и воды океана с породами в ходе и после окончания магматической деятельности. В области изучения этого геохимического процесса и его возможного значения для рудообразования ведутся многочисленные исследования. Этот аспект также

Таблица 4.9. Состав сухого воздуха (на уровне моря), об. %

N	78,08	Ne	0,0018
O	20,95	He	0,00052
Ar	0,93	Kr	0,00011
CO ₂	0,031	CH ₄	0,0002

Также следы NO₂, H₂, Xe, SO₂.

обсуждается в последующих главах. Некоторые сведения о гидросфере и атмосфере приведены в табл. 4.1, 4.8 и 4.9 (см. также часть III).

4.7. Геохимическая дифференциация. В предыдущих разделах было показано, что Земля сильно дифференцирована. Вероятно, ядро состоит всего из трех элементов — Fe, Ni и S (или, возможно, O), и всего 9 элементов — O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K и Ti (без учета воды) — слагают более 99% коры. Для Земли в целом многие элементы, в том числе Na, K, Al, U и галогены,

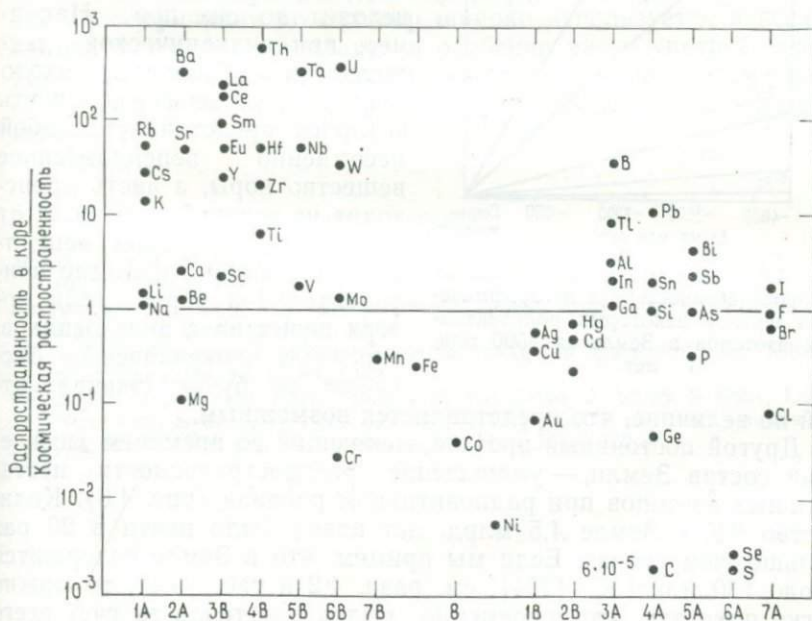


Рис. 4.5. Состав коры, нормализованный по космической распространенности и отнесенный к Si = 10⁶ атомов. Диаграмма имеет тот же масштаб, что и рис. 4.3, с которым ее можно сравнить.

накапливаются по направлению к поверхности, тогда как другие, такие, как Mg, S, Fe, Cr, Co и Ni, накапливаются в глубоких слоях. Это можно видеть из сопоставления рис. 4.3 и рис. 4.5, на котором показана распространенность некоторых элементов в континентальной коре (из табл. 4.6 и 4.7), отнесенная к «космической распространенности» элементов (табл. 2.2). (Во второй части книги даны некоторые объяснения наблюдаемому распределению). До сих пор продолжается дискуссия о том, когда произошла дифференциация — в процессе аккреции из солнечной небулы, после аккреции, на этапе внутреннего разогрева и плавления Земли или, возможно, при комбинации этих процессов.

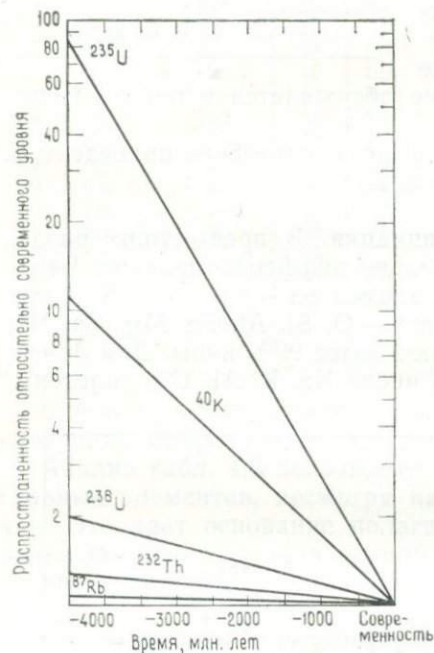


Рис. 4.6. Относительные изменения распространенностей (в логарифмической шкале) некоторых радиоактивных изотопов в Земле за 4500 млн лет.

Продолжающийся и сейчас вулканизм (сопровождающийся эманацией инертных газов) и тектоническая активность означают, что геохимическая дифференциация Земли происходит до сих пор. Например, при вулканической деятельности образуется около 1 км^3 в год вещества, часть которого представляет собой несомненно переплавленное вещество коры, а часть происходит из верхней мантии. Этот процесс поступления вещества будет изменять состав континентальной коры, если потеря вещества в виде осадков, сносимых в океанические бассейны, не будет эквивалентной по величине, что представляется возможным.

Другой постоянный процесс, меняющий со временем химический состав Земли, — уменьшение распространенности нестабильных изотопов при радиоактивном распаде (рис. 4.6). Количество ^{40}K в Земле 4,5 млрд лет назад было почти в 20 раз больше, чем сейчас. Если мы примем, что в Земле содержится около $130 \text{ млн}^{-1} \text{ K}$ ([374]; см. разд. 4.2 и табл. 4.4), то можно легко показать, что современное выделение тепла за счет всего ^{40}K в Земле составляет около $8 \cdot 10^{21} \text{ Дж} \cdot \text{год}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{21} \text{ кал} \cdot \text{год}^{-1}$). Важное значение для проблемы раннего разогрева и возможного плавления Земли имеют двадцатикратное увеличе-

ние этой величины и соответствующее возрастание выделения тепла за счет других радиоизотопов, в том числе ^{232}Th , ^{235}U и ^{238}U .

Пытаясь охарактеризовать основные черты геохимического поведения элементов в главных процессах дифференциации, Гольдшмидт предложил в 1932 г. классификацию элементов по признаку их распределения между фазами метеоритов:

сидерофильные элементы — те, которые концентрируются в металлическом железе. Типичные примеры: Ni, Co, Pt;

халькофильные элементы — те, которые концентрируются в сульфидной фазе. Типичные элементы: Se, As, Zn, Cd;

литофилы — концентрируются в силикатной фазе. Типичные примеры: Al, Na, K, Ca;

атмофилы — газообразные элементы, находящиеся в несвязанном состоянии: N, Ar и др.

Гольдшмидт ввел еще биофильную группу. Более детальное обсуждение и перечень элементов приведены в работе [137]. Очевидно, что такое разделение на группы относится к химическим условиям, преобладающим во время дифференциации фаз, и не имеет более широкого химического значения. Некоторые элементы попадают в две или более групп. Например, никель обнаруживает и халькофильные, и сидерофильные свойства. Однако эта классификация до сих пор широко используется в исследованиях метеоритов и планет и особенно часто употребляется в работах, посвященных рудообразованию, так как в этом процессе могут участвовать сульфидные, силикатные и окисные минералы.

Рекомендуемая дополнительная литература

- McElhinney M. W., ed. The Earth: Its Origin, Structure and Evolution. Academic Press, 597 pp., 1979.
- Ringwood A. E. Origin of the Earth and Moon. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin. 295 pp., 1979.
- Smith J. V. Mineralogy of the planets: a voyage in space and time. Mineralogical Magazine, 43, 1—89, 1979.
- Windley B. F., ed. The Early History of the Earth. J. Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto. 619 pp., 1976. [Русский перевод: Ранняя история Земли./Под ред. Б. Уиндли. — М.: Мир, 1980, 620 с.]

МАГМАТИЧЕСКИЕ И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

5. Сведения о распределении элементов

5.1. Введение. Начало XX в. ознаменовалось важной вехой в геохимической науке — публикацией в 1908 г. работы Кларка Data of Geochemistry. В этой работе не только обобщалось, но и критически оценивалось огромное количество уже имевшихся геохимических данных. В ней был рассмотрен химизм природных вод, вулканических газов, горных пород, минералов и полезных ископаемых, включая нефть и уголь. В то время геохимия развивалась как преимущественно описательная наука, но вскоре, опираясь на химические, физические и математические методы, она постепенно стала более сложной дисциплиной. Сегодня мы используем имеющиеся геохимические наблюдения для того, чтобы описать и понять процессы происхождения разнообразных веществ на Земле и в Солнечной системе. Для этой цели полезно рассмотреть то, что уже известно о поведении элементов в различных геохимических системах.

Вторая часть этой книги посвящена системам изверженных и метаморфических пород, для которых имеется большое количество аналитических данных. Многие из них рассмотрены и суммированы в геохимической литературе (список работ приведен в приложении VII). Читатель отсылается к этим работам за сведениями о средних составах типов пород и об уровнях концентраций отдельных элементов в распространенных минералах и породах. В этой главе изложены только отдельные аспекты геохимической информации, имеющей отношение к современной геохимии и петрологии. В следующих трех главах рассматриваются процессы, контролирующие распределение элементов, а в последней главе второй части обсуждается значение изотопных исследований для решения проблем петрогенезиса и рудообразования.

5.2. Аналитические данные. *5.2.1. Анализы горных пород и минералов.* Концентрации всех главных элементов любой породы или минерала обычно приводятся в виде весовых процентов

соответствующих окислов (как в табл. 5.1). В ряде случаев предпочтительно записать анализ в мольных процентах окислов, а составы сульфидов и галогенидов лучше всего давать в весовых процентах отдельных элементов. Анализы минералов приводятся также в виде количества катионов (или атомов) каждого элемента, приходящегося на фиксированное число анионов. Обычно такими анионами являются ионы кислорода, серы или галогенов в зависимости от типа минерала.

Общепринятого определения расseyнного элемента не существует, однако на практике этот термин употребляется по отношению к элементу, содержание которого в обычно употребляемых единицах измерения не превышает 1000 млн^{-1} (т. е. 1000 мкг/г). Для определенных целей, например для термодинамического анализа перераспределения элементов между фазами (см. гл. 7), могут потребоваться молярные концентрации этих элементов.

Графический способ представления индивидуальных анализов пород и минералов используется редко потому, что трудно дать простое изображение содержаний большого числа элементов. Примечательным исключением являются редкоземельные элементы (р.з.э.), для которых стало обычным графически изображать зависимость от атомного номера их содержаний, нормализованных (т. е. разделенных) по их концентрации в хондритовых метеоритах. Преимущество таких диаграмм состоит в том, что устраняется влияние различной распространенности элементов с четными и нечетными атомными номерами (см. гл. 2, разд. 2.2) и четко проявляется различная степень фракционирования р.з.э. с меньшими и большими атомными номерами. Эти графики названы диаграммами Масуды — Кориэлла по имени предложивших их авторов [258, 71]; пример для двух минералов из горной породы приведен на рис. 5.1. При необходимости некоторые авторы используют зависимость нормированных по хондритам содержаний р.з.э. от их ионного радиуса, но этот способ не может быть рекомендован, так как радиус есть функция координационного числа и ионного заряда, причем первое меняется от минерала к минералу, а второе для некоторых р.з.э. имеет больше чем одно значение в одной и той же системе (см. гл. 6, разд. 6.5).

Некоторая проблема нормирования содержаний р.з.э. по хондритам связана с выбором нормирующих величин. Используется более пяти систем концентраций р.з.э. в различных группах хондритов. Хотя разница между системами невелика, она сильно затрудняет непосредственное сравнение между по-разному нормированными результатами. Следует надеяться, что в скором времени стандарт будет согласован, а пока авторы вынуждены цитировать источники с избранными нормирующими величинами.

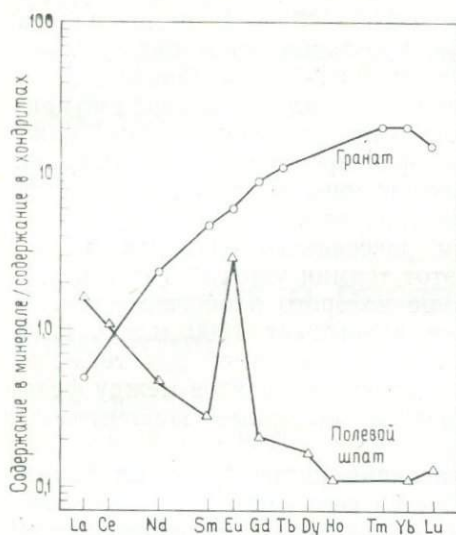


Рис. 5.1. Диаграмма Масуды — Кориэлла или нормализованный по хондритам спектр редкоземельных элементов в полево шпате и гранате из гранатосодержащего анортозита. По ординате отложены нормированные концентрации в логарифмической шкале, по абсциссе — атомные номера. Высокое содержание Eu по сравнению с другими р. з. э. в полево шпате называется «положительной европиевой аномалией». Европиевые аномалии могут быть и в других минералах и породах; см. гл. 3, разд. 3, 4, 5 и рис. 3.4 и 3.5, где обсуждаются и приводятся примеры нормированных по хондритам спектров р. з. э. для лунных пород.

5.2.2. *Серии или семейства горных пород.* Вариации в содержаниях элементов в горных породах одной серии могут явиться индикаторами проявившихся в прошлом конкретных петрогенетических процессов. Для объяснения происхождения таких серий может оказаться полезным знание общих закономерностей поведения элементов в различных петрогенетических процессах. Графики зависимости вариаций содержания одних элементов от концентрации других (межэлементная корреляция) дают легкодоступный способ оценки общего сходства или различия в поведении элементов. Для изверженных пород вариационные диаграммы позволяют просто изобразить различия в химизме и тренды его изменения в генетически связанных группах пород, особенно в тех случаях, когда магматическая система эволюционирует в процессе фракционной кристаллизации.

В этих диаграммах может быть использовано большое количество различных параметров, например можно строить зависимости содержаний окислов (в вес. %) от концентрации SiO_2 (так называемая диаграмма Харкера) или от железистости (т. е. от отношения $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO})$). Для широкого диапазона составов изверженных пород был предложен более сложный индекс (так называемый индекс закристаллизованности $I. З. = 100 \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$). Обычным способом изображения являются также треугольные вариационные диаграммы, как правило построенные в координатах содержания в породах серий MgO , FeO и $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ или CaO , Na_2O и K_2O . Вариационные диаграммы помогают решению петрологических проблем, показывая химические вариации в пределах, скажем,

дифференцированного интрузива, вулканической серии или серии прогрессивно метаморфизованных пород, демонстрируя тем самым степень связи между различными элементами. Этот последний аспект используется в следующем разделе. Критический анализ различных типов вариационных диаграмм, их приложений и ограничений можно найти в работах [74, 434].

5.3. Вариации содержания элементов при фракционной кристаллизации. *5.3.1. Общие тренды.* Большинство находящихся в магме элементов не образуют своих собственных минералов вследствие низкой концентрации, однако они входят в различной степени и в относительно малых количествах в породообразующие минералы. Многие элементы обогащают жидкую фазу по сравнению с кристаллической, и по одной только этой причине их концентрации обнаруживают сильные межэлементные корреляции. Вообще-то отнюдь не наблюдается сильных корреляций между всеми элементами одной и той же группы периодической системы, хотя отдельные пары элементов ассоциируются очень тесно (например, Al—Ga, Zr—Hf). Как показано в следующей главе, распределение элементов определяется их ионными радиусами, а они сильно меняются в любой группе периодической системы. Таким образом, простой схемы поведения всех элементов не существует, однако для многих рассеянных и малых элементов изверженных пород, испытавших перераспределение в кристаллизационных процессах, можно предложить нижеследующую грубую классификацию (детальное рассмотрение различий между содержаниями главных элементов в обычных типах горных пород можно найти в большинстве учебников по петрологии изверженных пород):

- а) многие из переходных элементов, от Sc до Cu, обогащают мафические или базитовые фракции, имея заметные или сильные межэлементные корреляции;
- б) многие из элементов с атомными номерами больше 39 (Y), за исключением платиноидов, при фракционной кристаллизации базитовых магм накапливаются в жидкой фазе;
- в) при возникновении в магме самостоятельной сульфидной фазы с ней ассоциируются Cu, Fe, Ni, Co, Ag, Au, Se, Te, In, Tl и Re;
- г) любая несмешивающаяся водная фаза имеет тенденцию к обогащению Na, K, Ca, Mg, Cl, S (в виде сульфатов), Li, B, P, C (в виде карбонатов и бикарбонатов), Zr и W.

Вопрос о накоплении элементов в пегматитах и вулканических эманациях будет кратко рассмотрен в следующих разделах. Эти четыре категории являются результатом довольно широкого обобщения, поэтому в любой серии горных пород несомненно

могут быть встречены отдельные исключения. Тем не менее они представляют полезные предварительные ориентиры для понимания закономерностей распределения элементов. Более подробно эти закономерности рассмотрены в следующих разделах.

5.3.2. Пегматиты. Пегматиты, представляющие собой продукты последней стадии фракционной кристаллизации магмы или первой стадии фракционного плавления при анатексисе, содержат многие элементы в концентрациях, намного превышающих содержания этих элементов в коре. Многие из элементов, имеющих тенденцию к накоплению в магме при фракционной кристаллизации, в конце концов выделяются в виде необычных и сложных по составу минералов или минеральных ассоциаций.

Пегматиты богаты кремнеземом, щелочами, глиноземом, водой и т. д. По сравнению с корой они в целом значительно обогащены следующими элементами: Li, Be, B, F, Sc, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, р.з.э., Hf, Ta, W, Re, Pb, Bi, Th и U. Нужно заметить, однако, что степень накопления ряда элементов существенно зависит от того, какие породы являлись для пегматитов материнскими. Так, например, гранитные пегматиты заметно беднее Zr (и Hf), чем пегматиты нефелиновых сиенитов, в особенности агпайтовых. По всей вероятности, это является результатом ранней кристаллизации циркона из гранитных магм (по сравнению с сиенитовыми магмами), что препятствует существенному накоплению Zr (и Hf) в остаточных магмах.

5.3.3. Скергаардский интрузив, Восточная Гренландия. Скергаардский интрузив был впервые описан Уэйджером и Диром [413]. В работе Уэйджера и Брауна [412] были подведены итоги многолетних исследований. Этот интрузив дает редкую возможность исследовать закономерности параллельного изменения составов как жидкой, так и твердой фазы в процессе фракционной кристаллизации толеитовой магмы. Выполненные Уэйджером с соавторами детальное картирование, петрологические и геохимические исследования дали нам ценный материал для проникновения в сущность геохимического поведения многих элементов. Особенно важным достижением этой работы является построение необычных, но весьма фундаментальных вариационных диаграмм. Они дают возможность проследить изменения концентраций элементов в твердой фазе и в остающейся жидкости в зависимости от доли закристаллизовавшегося расплава в процессе прогрессивной кристаллизации в закрытой магматической системе.

Вместе с тем один-единственный магматический комплекс не может стать основой для точного предсказания геохимического поведения элементов в любых других семействах изверженных пород. Вариации ряда параметров могут привести к изменению порядка кристаллизации минералов и как следствие законо-

мерностей эволюции состава твердой и жидкой фаз. Один из примеров — влияние парциального давления кислорода. Если оно достаточно высокое, магнетит начнет кристаллизоваться рано (т. е. при высокой температуре), тогда как в восстановительных условиях (случай Скергаардского интрузива) он кристаллизуется относительно поздно. Кроме того, в исходных посылках расчетов, выполненных для пород Скергаардского интрузива, возможны источники многих ошибок, поэтому некоторые аспекты в интерпретации остаются открытыми для сомнений. Тем не менее представляется, что установленные для Скергаардского плутона тренды изменения составов достаточно хорошо обоснованы для того, чтобы занять заметное место при обсуждении проблем распределения элементов.

Воронкообразный Скергаардский расслоенный интрузив образовался в результате быстрого одноактного внедрения основной магмы в верхние этажи земной коры. (Объем интрузива первоначально оценивался примерно в 500 км³, но результаты недавних геофизических исследований [29] приводят к выводу, что интрузив наверняка имеет меньший размер.) В вертикальном разрезе интрузива установлена последовательная смена пород от богатых магниезиальным оливином и кальциевым плагиоклазом в основании видимой части разреза до сложенных фаялитом, железистым пироксеном и натровым плагиоклазом вблизи кровли. Ведущим процессом, обусловившим такое строение интрузива, была гравитационная аккумуляция кристаллизующихся фаз на дне магматической камеры. Предполагается, что состав пород закаленной краевой фации представляет состав исходной магмы (табл. 5.1а). Знание составов как исходной

Таблица 5.1а. Средние составы пород Скергаардского интрузива

Оксид	Затвердевание, %						
	0	35	76	88,2	95,7	98,2	99,3
SiO ₂	50,8	48,7	45,7	45,7	45,2	43,8	44,2
Al ₂ O ₃	19,5	18,0	16,0	15,3	13,3	11,0	8,1
Fe ₂ O ₃	—	0,7	1,8	3,3	3,5	3,6	4,2
FeO	4,5	6,8	10,2	13,3	16,4	20,2	25,4
MgO	9,3	9,5	9,3	6,7	4,8	2,8	0,3
CaO	13,0	12,0	10,7	10,2	9,7	9,3	8,8
Na ₂ O	2,12	2,20	2,43	2,85	3,17	3,08	2,62
K ₂ O	0,21	0,23	0,23	0,25	0,28	0,32	0,40
TiO ₂	0,55	0,71	0,88	2,95	2,67	2,50	2,28
P ₂ O ₅	0,04	0,03	0,07	0,08	0,08	2,17	1,54
MnO	0,16	0,13	0,08	0,16	0,16	0,27	0,48
Сумма	100,18	99,00	97,39	100,79	99,26	99,04	98,32

магмы, так и пород по разрезу обнаженной части расслоенной серии в сочетании с результатами картирования и разумными предположениями о характере нескрытой части интрузива — все это позволило Уэйджеру [411] рассчитать состав магмы на последовательных стадиях фракционирования кристаллов. Такие же расчеты были выполнены для многих рассеянных элементов (см. работу [412]).

Таблица 5.16. Рассчитанные составы жидкостей Скергаардского интрузива

Затвердевание, % Окисел	0	35	76	88.2	95.7	98.2	99.3
SiO ₂	48,1	47,3	46,8	46,9	47,5	49,8	55,0
Al ₂ O ₃	17,2	16,4	15,2	14,1	12,5	11,8	11,8
Fe ₂ O ₃	1,3	2,0	3,3	3,6	3,8	4,3	4,5
FeO	8,4	10,0	13,0	15,0	17,3	17,8	14,5
MgO	8,6	8,1	5,8	4,0	2,5	1,3	0,8
CaO	11,4	10,9	10,0	9,5	9,5	8,0	7,0
Na ₂ O	2,37	2,45	2,80	3,00	3,20	3,40	3,65
K ₂ O	0,25	0,29	0,33	0,40	0,65	1,00	1,40
TiO ₂	1,17	1,42	2,37	2,65	2,20	1,80	1,05
P ₂ O ₅	0,10	0,13	0,28	0,50	1,25	1,35	0,40
MnO	0,16	0,16	0,16	0,20	0,28	0,35	0,25

В табл. 5.1а и 5.1б показаны вариации составов последовательных твердых и жидких фракций. Из окислов главных элементов количество кремнезема незначительно уменьшается в обеих фракциях вплоть до последней стадии фракционирования, на которой оно заметно возрастает. В жидкости наблюдается устойчивое падение содержания Al₂O₃, MgO и CaO, тогда как содержание Na₂O и K₂O непрерывно возрастает. Для поздних стадий фракционирования интрузива характерно обогащение железом. На тренды TiO₂ и P₂O₅ сильно влияет появление новых кумулятивных минералов — титаномagnetита (примерно при кристаллизации на 80%) и апатита (примерно при кристаллизации на 97%).

Тренды рассеянных элементов, приведенные в работе [412], а также в более поздних работах (например, [37, 87, 88, 408]), можно разбить на три категории:

- обогащение ранних твердых продуктов фракционирования с соответствующим обеднением жидкой фракции: Sr, Co и Ni;
- обогащение жидкости при фракционировании и конечных продуктов кристаллизации: Li, S, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Zr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, редкие земли, Hf, Ta, W, Hg, U. В качестве примера на рис. 5.2 приведено распределение Li;

в) неотчетливый тренд или слабое обогащение промежуточных фракций: Sc, V, As, Sr, Sb, Au и Tl.

Для элементов, не попавших ни в одну из этих категорий, ни в табл. 5.1а и 5.1б, данных мало или нет вовсе.

Вариационные диаграммы, построенные Вильямсом [435] с учетом более ранних данных [414], дают отчетливую картину относительных скоростей изменения концентраций элементов при фракционировании Скергаардской магмы. На диаграммах нанесено отношение (R) содержания элемента в остаточной жидко-

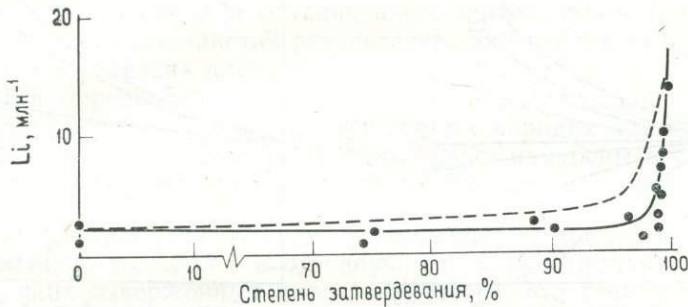


Рис. 5.2. Вариационная диаграмма для лития в породах Скергаардской расслоенной серии (сплошная линия) и в расплаве (пунктир). Точки представляют результаты определения в породах расслоенной серии [412].

сти на данной стадии затвердевания к его содержанию в исходной жидкости в зависимости от степени затвердевания. На рис. 5.3, а, б приведены такие диаграммы для некоторых двух- и трехвалентных катионов соответственно. На них видно быстрое удаление из расплава Cr, Ni и Co и накопление Fe, Ba и La вместе с другими элементами.

В следующих главах мы вернемся к этим наблюдениям и дадим им объяснение. В данный момент важно отметить, что тренды элементов прежде всего контролируются относительными концентрациями различных минералов, выделяющихся в процессе фракционной кристаллизации. Следовательно, полезно иметь информацию о распределении элементов между минералами и окружающей их магмой или расплавом.

5.4. Коэффициенты распределения. 5.4.1. *Общие принципы.* Степень захвата кристаллизующимся минералом какого-либо элемента можно удобно выразить с помощью *коэффициента распределения* (k). Он представляет собой отношение весовой

концентрации элемента (M) в минерале к его содержанию в магме в условиях химического равновесия:

$$k_M = [M]_{\text{в минерале}} / [M]_{\text{в магме}} \quad (5.1)$$

Значение k_M может быть чувствительно к изменениям температуры, давления и состава минералов и магмы во время кристаллизации. Что касается рассеянных элементов, то для них k обычно сохраняет постоянное значение в широком диапазоне концентраций данного элемента при условии, что T , P и кон-

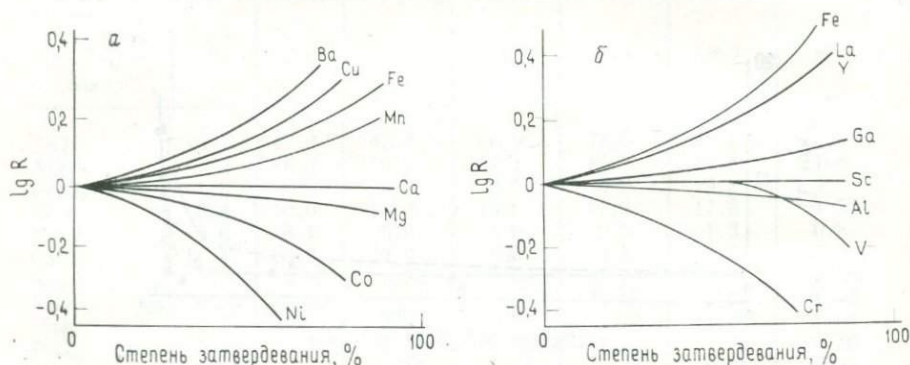


Рис. 5.3. Относительное изменение концентрации элементов в магме при фракционной кристаллизации Скергаардского интрузива. R — отношение концентрации элемента в магме на соответствующей стадии кристаллизации к начальной его концентрации. a — двухвалентные катионы; b — трехвалентные катионы [435].

центрации главных элементов не меняются, но в некоторых случаях этот диапазон оказывается очень узким (см. дальнейшее обсуждение в гл. 7).

Коэффициент распределения в том виде, каким он представлен в выражении (5.1), ограниченно используется при термодинамическом анализе распределения элементов в породах и минералах*, но находит широкое применение в петрогенетическом моделировании (см. гл. 8) в качестве полуколичественной (а иногда и количественной) характеристики распределения элементов. Для целей петрогенетического моделирования часто необходимо использовать валовый коэффициент распределения (\bar{k}). Его можно рассчитать, если известны модальные весовые пропорции кристаллизующихся фаз. Если совместно кристаллизуются минералы Q , R и S в модальной пропорции α , β и γ

* При термодинамическом анализе предпочтительнее использовать константу обменной реакции распределения, выраженную через активности компонентов. — *Прим. ред.*

($\alpha + \beta + \gamma = 1$), то валовой коэффициент распределения для некоторого элемента M равен

$$\bar{k}_M = \alpha k_M^Q + \beta k_M^R + \gamma k_M^S. \quad (5.2)$$

Этот коэффициент характеризует разделение элемента M между кристаллизующимися твердыми фазами в целом и жидкостью.

Строго говоря, любой измеренный коэффициент применим только для систем с такими же температурой и давлением равновесного перераспределения элемента между двумя фазами. В идеальном случае коэффициенты должны быть определены как функции температуры, давления и состава; это сделано экспериментально для ограниченного числа систем (см. ниже). Однако для большинства результатов зависимость от этих параметров определена плохо.

Для определения коэффициентов распределения анализируются сосуществующие фазы в горных породах или в искусственных системах. Они могут быть также измерены в сосуществующих парах минералов или несмешивающихся жидкостей.

5.4.2. Природные системы. Коэффициенты можно определить, анализируя минерал s и основную массу («матрицу») соответствующих изверженных пород. Считается, что стекловатая или тонкокристаллическая основная масса представляет состав того расплава, из которого предположительно равновесно кристаллизовался данный минерал s . Анализировать фазы без разделения минералов и основной массы можно с помощью электронного микроанализатора, но этот метод обычно применим к элементам, содержания которых в обеих фазах превышают 500 млн^{-1} . Большинство данных к настоящему моменту получено путем определения составов отсепарированных фенокристаллов и основной массы основных или кислых излившихся пород. Для этого используются разнообразные аналитические методы, особенно для рассеянных элементов, включая весьма чувствительные (например, нейтронно-активационный анализ).

Точность определения коэффициентов таким способом зависит не только от аналитической ошибки. Минерал невозможно полностью очистить от основной массы, и, кроме того, фенокристаллы могут содержать субмикроскопические включения. Трудно также оценить температуру и давление кристаллизации и определить, происходило ли образование пары минерал — основная масса в равновесных условиях. Особая тщательность приготовления проб и анализа хорошо разделенного материала может иногда снизить эти возможные ошибки до приемлемого уровня.

В табл. 5.2а — 5.2в сведены данные по распределению, полученные при анализе сосуществующих кристаллов и основной массы. Используются только те опубликованные статьи, которые специально посвящены определению значений коэффициен-

тов. Для некоторых элементов (например, для р.з.э.) имеется много опубликованных результатов, тогда как для других (например, для Zr) их очень мало или нет вообще, несмотря на относительную важность некоторых из этих элементов для геохимии. Результаты подразделены на две группы: 1) для базальтов и андезитов и 2) для риолитов и дацитов. Предварительная обработка заключалась только в отбрасывании случайных экстремальных значений. Приведены пределы изменения и средние значения, за исключением тех случаев, когда имеется всего одно или два определения; в этих случаях они записаны в графе «Пределы изменения» табл. 5.2а — 5.2в. Ряд аспектов табл. 5.2а — 5.2в достоин внимания:

- а) величины коэффициентов для различных элементов и минералов варьируют в широких пределах;
- б) для отдельных минералов результаты измерений распределения любых элементов между этим минералом и основной массой могут давать большой разброс, тогда как для других получаются лучше согласующиеся значения. Некоторые случаи больших разбросов значений являются результатом аналитических ошибок, но большая их часть, вероятно, порождена зависимостью коэффициентов от T , P и содержаний главных элементов;
- в) коэффициенты находятся в соответствии с рассмотренными выше распределениями элементов в Скергаардском интрузиве и других сериях изверженных пород;
- г) для отдельных минералов коэффициенты распределения всех элементов большей частью увеличиваются в более кислых породах.

Элементы со значением $k \ll 1$ для минералов, обычно кристаллизующихся длительное время при магматическом фракционировании, называются несовместимыми, потому что они не входят в кристаллы. Примерами несовместимых элементов на ранних и средних стадиях фракционирования базальтовой магмы являются Ва, р.з.э. (исключая Eu) и U. Они обогащают поздние продукты фракционирования. Название *гидромагматофильный элемент* стало синонимом названия «несовместимый элемент»; оно было предложено авторами работы [400] и применялось первоначально для обозначения Ta, Nb, La, Th и Hf, которые имеют низкие коэффициенты распределения кристалл/жидкость для обычных минералов (см. также табл. 5.2а — 5.2в). Другой термин — *большой литофильный ион* (английское сокращение LIL) — применяется по отношению к тем литофильным элементам (например, Ва, La, U), ионные радиусы которых больше, чем у обычных породообразующих элементов. Таким образом, области значений терминов «несовместимые», «гидромагматофильные» и LIL существенно перекрываются (дальнейшее обсуждение см. в гл. 6).

Таблица 5.2а. Коэффициенты распределения между минералами основной массой в базальтах и андезитах

		Оливин		Ортопироксен		Клинопироксен		Амфибол		Плагиоклаз		Флого- пит (1 опре- деле- ние)	Гранат	
		Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее		Пределы	Сред- нее
3	Li					0,26	*	0,12; 0,19	*	0,20	*			
11	Na	0,012—0,024	0,02	0,075	*	0,27	*	0,72; 0,80	*					
12	Mg	4,5—8,0	6,1	4,7	*	2—5	*	2,8; 4,8	*					
13	Al	0,012	*	0,3	*	0,21—0,6	0,3			1,6—2,1	1,9			
19	K	0,0002—0,008	0,007	0,01; 0,02	*	0,002—0,27	0,03	0,33—0,86	0,60	0,02—0,36	0,17	2,7		
20	Ca	0,01—0,04	0,03	0,2; 0,4	*			1,1; 3,0						
21	Sc	0,14—0,22	0,17	1,2	*	1,7—3,2	2,7	2,2; 4,2	*				2,6—5,4	4
22	Ti					0,8	*							
23	V	0,03	*	0,6	*	0,8—1,9	1,3							
24	Cr	1,1—3,1	2,1	10	*	4,7—20	8,4	0,10; 1,6	*				0,06; 0,29	*
25	Mn	0,8—1,8	1,2	1,4	*	0,6—1,3	0,9			0,05	*			
26	Fe ²⁺	1,2—3,0	1,9	1,8	*	0,6—1,0	0,8							
26	Fe ³⁺			0,75	*	0,37—0,86	0,53							
27	Co	2,8—5,2	3,8	2,4	*	0,7—2,8	1,2	1,4; 1,8	*				0,7—1,8	1,1
28	Ni	8—19	14	5	*	1,4—4,4	2,6							
30	Zn	0,7	*			0,41	*	0,42; 0,69	*					
31	Ga	0,04	*	0,7	*	0,30—0,58	0,40			0,85—1,3	1,0			
37	Rb	0,0002—0,011	0,006	0,02; 0,03	*	0,001—0,28	0,04	0,04—0,4	0,25	0,03—0,50	0,10	3,1		
38	Sr	0,0001—0,02	0,01	0,01; 0,02	*	0,07—0,43	0,14	0,19—1,02	0,57	1,3—2,9	1,8	0,08		
49	In	0,06	*	0,45	*	1,7	*	2,2; 3,1	*					
55	Cs	0,0004	*			0,002—0,018	0,01	0,05; 0,20	*	0,025	*			
56	Ba	0,0001—0,011	0,006	0,012; 0,014	*	0,02—0,39	0,07	0,10—0,44	0,31	0,05—0,59	0,23	1,1		
57	La					0,08	*	0,17—0,44	0,27	0,14	*		0,03; 0,08	*
58	Ce	0,009	*	0,003—0,04	0,02	0,17—0,65	0,34	0,09—0,54	0,34	0,06—0,30	0,14	0,03	0,05	*
60	Nd	0,007; 0,010	*	0,03; 0,06	*	0,32—1,3	0,6	0,19	*	0,02—0,20	0,08	0,03		
62	Sm	0,003—0,015	0,009	0,01—0,10	0,05	0,43—1,8	0,9	0,34—1,46	0,91	0,02—0,20	0,08	0,03	0,07—1,25	0,6
63	Eu	0,006; 0,010	*	0,02; 0,08	*	0,48—2,0	0,9	0,36—1,49	1,01	0,06—0,73	0,32	0,03	0,3—1,5	0,9
64	Gd	0,012	*			0,82; 0,88	*	0,51—1,7	1,1	0,03—0,21	0,10		2,1; 5,2	*
65	Tb			0,05	*	1,0	*	1,02—2,0	1,4	0,03	*		4,1; 7,1	*
66	Dy	0,009; 0,014	*	0,12 0,29	*	0,56—1,46	1,1	0,64	*	0,01—0,20	0,09	0,03	13; 24	*
67	Ho													
68	Er	0,009; 0,017	*	0,16; 0,46	*	0,53—1,3	1,0	0,48	*	0,02—0,24	0,08	0,03		
69	Tm					1,1	*							
70	Yb			0,11—0,67	0,34	0,48—1,3	1,0	0,46—1,42	0,97	0,006—0,30	0,07	0,04	4—53	30
71	Lu			0,11	*	0,67; 1,0	*	0,44—1,31	0,89	0,03—0,24	0,08		5—57	35
72	Hf												0,3; 0,6	*
82	Pb									0,10—0,67	0,26			
90	Th					0,003—0,05	0,02							
92	U	0,0024; 0,0027	*			0,004—0,08	0,04			0,009	*			

* См. сноску к табл. 5.2в. Источники данных см. в табл. 5.2в.

Таблица 5.2б. Коэффициенты распределения элементов в дацитовых и

		Ортопироксен		Клинопироксен		Амфибол		Плагиоклаз	
		Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее	Пределы	Сред- нее
3	Li	0,16; 0,21	*					0,27—0,66	
11	Na	0,03—0,1	0,06	0,09—0,14	0,11	0,08	*	1,2—3,1	1,5
12	Mg	50—160	100					0,03—0,5	0,3
19	K	0,0006; 0,002	*					0,08—0,33	0,19
20	Ca	0,55—2,3	1,4	8—12	10	1,8	*	1,8—4,9	3,4
21	Sc	6,0—7,7	6,9	18—28	22	20	*	0,01—0,20	0,07
23	V	4,4—10	6						
24	Cr	0,6—3	1,6	90	*			0,03—0,7	0,2
25	Mn	29; 34	*					0,03—0,31	0,18
27	Co	2,1—3,6	2,9	6,0—11	8	45	*	0,04—0,5	0,15
30	Zn	0,8—1,0	0,9			7	*	0,26—0,60	0,38
37	Rb	0,0005—0,29	0,09	0,09	*			0,02—0,46	0,09
38	Sr	0,009; 0,05	*					1,5—8,8	6**
39	Y	0,9	*						
49	In								
55	Cs	0,3						0,01—0,13	0,05
56	Ba	0,003—0,03	0,02	0,02; 0,06	*	0,035	*	0,30—0,92	0,50
57	La	0,50—0,90	0,65	0,5—0,8	0,6	0,85	*	0,24—0,49	0,32
58	Ce	0,08—1,03	0,46	0,6—1,2	0,9	0,43—1,8	1,2	0,11—0,40	0,24
60	Nd	0,11—1,20	0,62	1,4—2,9	2,1	1,0—4,3	3,2	0,06—0,29	0,19
62	Sm	0,13—1,6	0,7	2,1—3,3	2,7	1,6—8,2	5,4	0,05—0,22	0,13
63	Eu	0,11—1,0	0,5	1,6—2,3	1,9	1,2—5,9	3,6	0,82—4,2	2,0
64	Gd	0,17—2,2	1,1	2,0—4,8	3,1			0,11—0,24	0,16
65	Tb	0,8—1,6	1,2	2,0—4,1	3,0	3,0	*	0,10—0,22	0,15
66	Dy	0,26—1,3	0,7	2,2—4,0	3,3	2,3—14	9	0,04—0,45	0,13
67	Ho								
68	Er	0,43—0,73	0,61			2,4—11	8	0,03—0,08	0,05
69	Tm	0,8—1,9	1,4			5	*	0,1—0,2	0,1
70	Yb	0,73—1,2	1,0	1,6—2,8	2,1	1,9—9	6,2	0,02—0,30	0,08
71	Lu	0,76—1,4	1,1	2,0—2,6	2,3	1,8—6	4,5	0,03—0,11	0,06
72	Hf	0,04; 0,2	*	0,20—0,55	0,34	6	*	0,02—0,17	0,07
73	Ta	0,2—0,7	0,5	0,1—0,8	0,4	0,3	*	0,02—0,09	0,05
82	Pb							0,29—0,78	0,45
90	Th	0,13—0,18	0,15	0,01—0,25	0,13	0,22	*	0,01—0,09	0,04
92	U	0,09	*	0,03	*	0,40	*	0,01—0,07	0,03

* См. сноску к табл. 5.2в. ** Сообщены также четыре значения в пределах 15,2—40.

риолитовых породах

	Щелочной полевой шпат		Биотит (1 или 2 определения)	Гранат		Магнетит	
	Пределы	Среднее		Пределы	Среднее	Пределы	Среднее
3 Li			0,39				
11 Na			0,10				
12 Mg	0,05—0,33	0,21	22				
19 K	0,64—2,2	1,4	2,6; 5,6	0,02	*		
20 Ca	0,10—3,8	1,9	0,62			0,3—0,5	0,4
21 Sc			11,3	10,2—20,2	16,0	3,3—4,5	3,9
23 V							
24 Cr			19			5—20	11
25 Mn	0,03—0,52	0,18	6,0				
27 Co			29	1,7—3,6	2,6	19—35	28
30 Zn			20			10—14	12
37 Rb	0,11—0,80	0,38	3,3; 3,5	0,009	*		
38 Sr	3,6—26	9,4	0,12; 0,36	0,02	*		
39 Y							
49 In			3,9				
55 Cs			2,4				
56 Ba	2,7—12,9	6,6	6,4; 8,7	0,017	*	0,05—0,08	0,07
57 La			0,32	0,28—0,54	0,39	0,24—0,88	0,53
58 Ce	0,04	*	0,04; 0,38	0,35—0,93	0,62	0,28—1,15	0,61
60 Nd	0,03	*	0,04	0,53—0,73	0,63	0,35—1,80	0,88
62 Sm	0,02	*	0,06; 0,39	0,76—5,5	2,2	0,39—1,85	0,93
63 Eu	1,13	*	0,15; 0,33	0,17—1,37	0,7	0,28—0,96	0,58
64 Gd			0,08; 0,44	5,3—13,6	7,7		
65 Tb			0,39	7,2—19,6	12	0,36—1,50	0,84
66 Dy	0,006	*	0,10	29	*	0,3—1,4	0,8
67 Ho				18,4—35	28		
68 Er	0,006	*	0,16	43	*		
69 Tm						0,5—1,2	0,8
70 Yb	0,012	*	0,18; 0,67	26—67	43	0,2—0,6	0,4
71 Lu			0,74	24—64	38	0,2—0,6	0,4
72 Hf			2,10			0,2—0,6	0,3
73 Ta						0,8—1,8	1,3
82 Pb	0,84—1,4	1,0					
90 Th			0,31			0,04—0,20	0,11
92 U						0,14	*

среднее 27 [98].

Таблица 5.2в. Коэффициенты распределения минерал/матрица для редкоземельных элементов некоторых акцессорных минералов дацитовых и риолитовых пород

		Аллантит (1 определение)	Апатит		Циркон	
			Пределы	Среднее	Пределы	Среднее
57	La	820				
58	Ce	635	17—53	31	2,3—7,4	4,2
60	Nd	460	21—81	50	2,0—6,5	3,6
62	Sm	205	21—90	54	2,6—6,5	4,3
63	Eu	80	15—21	27	1,1—5,2	3,4
64	Gd	130	22	*		
65	Tb	71				
66	Dy		17—69	42	38—54	48
68	Er		14—51	31	120—150	140
70	Yb	8,9	9—37	21	240—300	280
71	Lu	7,7	8—30	17	280—390	345

* Если имеется всего одно или два определения, среднее не приводится, значения даны в колонке «Пределы».

Источники данных для табл. 5.2а—5.2в: [38, 79, 86, 95, 98, 103, 142, 157, 166, 177, 178, 183, 201, 228, 229, 259, 278, 280, 279, 288, 293, 306, 347, 348, 349].

Пользуясь табл. 5.2а — 5.2в, можно рассчитать коэффициент распределения какого-либо элемента для пары минерал — минерал путем деления среднего коэффициента для одного минерала на среднее значение коэффициента для другого.

5.4.3. Экспериментальные системы. Исследовать зависимость коэффициентов распределения от температуры, давления и состава можно количественно, с помощью экспериментальных методов. В качестве исходного в эксперименте можно использовать как синтетический, так и природный материал с добавками представляющего интерес элемента. Главное ограничение такого подхода состоит в том, что экспериментальные системы не могут точно совпадать с природными, но в некоторых случаях они могут быть весьма близкими. Базальтовые составы исследовались многократно, имеется несколько работ и в области кислых составов. Синтетические составы обычно выбираются в системах диопсид — альбит — анортит, форстерит — анортит — диопсид или форстерит — анортит — кремнезем.

Ирвинг [200] сделал превосходный обзор экспериментальных исследований распределения элементов между кристаллами и жидкостью, главные результаты которых мы рассмотрим ниже; подробности читатель сможет найти в указанной работе. Экспериментальные работы сконцентрированы на ограниченном наборе элементов, особенно на переходных элементах от Sc до Cu, р.з.э., Sr, Rb и Ba, хотя исследовался широкий круг минералов, включая главные породообразующие минералы: полевые шпаты, оливин, ортопироксен, клинопироксен, амфиболы и гранаты.

Зависимость от температуры. В большинстве систем коэффициенты распределения в той или иной мере зависят от температуры. В некоторых они зависят сильно, например коэффициенты для Sr и Ba в плагиоклазе, для Sr в клинопироксене и для некоторых редких земель в гранате. В качестве примера на рис. 5.4 показана зависимость от температуры коэффициента распределения Sr между полевым шпатом и базальтовым расплавом.

Зависимость k от температуры обычно можно выразить в виде уравнения (оно похоже на интегрированную форму уравнения Вант-Гоффа для зависимости константы равновесия реакции от температуры):

$$\ln k = \frac{A 10^4}{T} + B, \quad (5.3)$$

где A и B — константы, T — температура в градусах Кельвина. Судя по экспериментальным данным, константа A обычно $> +1$, а константа B редко близка или равна нулю; обычно она составляет довольно большое отрицательное число (см. рис. 5.4). Таким образом, коэффициент разделения, как правило, уменьшается с ростом температуры, хотя в некоторых случаях (например, при разделении Sm между гранатом и жидкостью [445]) зарегистрировано его увеличение.

Пока не установлено, в какой степени небольшие вариации в составе расплава влияют на величины A и B (см. ниже). Уровень экспериментальной изученности еще не позволяет установить величины A и B для различных элементов в различных парах минерал — жидкость. Экспериментальные результаты тем не менее находятся в согласии с данными, полученными на природных образцах горных пород (см. предыдущий раздел).

Зависимость от давления. Экспериментальных исследований зависимости k от давления очень немного, хотя уже первые результаты указывают на то, что эта зависимость может быть значительной.

Зависимость от состава. При исследованиях распределения элемента между силикатными расплавами сложного состава и минералами — сериями твердых растворов фактиче-

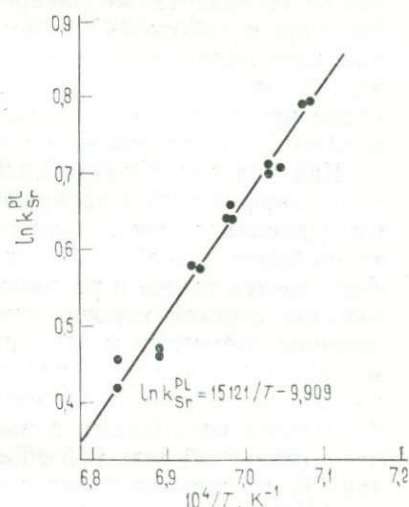


Рис. 5.4. Зависимость коэффициента распределения (в весовых долях) стронция между плагиоклазом и расплавом базальтового состава от обратной температуры (K^{-1}) [381].

ски невозможно определить, какой вклад в изменение величины k внесло изменение температуры, а какой — изменение состава. Однако установлено с определенностью, что в некоторых системах состав существенно влияет на распределение элементов. Распределение микроколичеств Ni между оливином и расплавом зависит от содержания MgO в жидкости. Сильно зависит от состава также распределение р.з.э. в системах гранат — расплав; в работе [420] демонстрируется значительное изменение характера разделения Mn между оливином и силикатной жидкостью в зависимости от атомного отношения Si/O в расплаве при постоянной температуре (k_{Mn} меняется от 0,8 при Si/O=0,27 до примерно 1,6 при Si/O=0,36 при 1350°C).

Как указано в разд. 5.3.2, существует тенденция к увеличению коэффициентов распределения элементов между минералами и расплавом от основных пород к кислым. Отчасти это вызвано более низкой температурой кристаллизации последних, но сказывается также и разница в составах между ними. Подобное влияние состава хорошо демонстрируется данными по распределению элементов между двумя несмешивающимися расплавами. Изучено [419, 339] распределение P, Ti, Cr, Mn, Sr, Zr, Ta, Cs, Ba, La, Sm, Dy и Lu между несмешивающимися основными и кислыми расплавами в высокожелезистых силикатных системах (при $P=1$ атм, $965 \leq T \leq 1180$ °C). Все элементы, исключая Cs, обогащают расплав основного состава с коэффициентами ($[M]$ основной расплав/ $[M]$ кислый расплав), отвечающими: для P — 10—15, для Sr ~ 15, для других элементов — от 2,3 до 4,3. Cs накапливается в кислом расплаве, и, как известно, его содержание здесь примерно в три раза выше, чем в основном расплаве.

Сведения относительно зависимости распределения рассеянных элементов от их собственной концентрации весьма противоречивы. Так, например, экспериментально показано, что в широком диапазоне концентрации (от $1 \cdot 10^{-4}\%$ до примерно 5%) содержание Sm в расплаве не влияет на его распределение между плагиоклазом и расплавом. С другой стороны, при концентрации Sm в гранате ниже примерно $100 \cdot 10^{-4}\%$ его распределение между гранатом и жидкостью зависит от концентрации [163]. К настоящему времени пределы концентраций, в которых коэффициенты сохраняют постоянство, пока еще не известны. Этот вопрос обсуждается ниже, в гл. 7.

На распределение элементов, которые могут находиться в состоянии различной окисленности, например Fe и Eu, влияет изменение летучести кислорода в расплаве, поскольку при этом меняется соотношение между различно окисленными формами. Степень окисления ионов также может меняться при вариациях содержания главных элементов [264]. Вопросы летучести обсуждаются в гл. 7.

5.5. Вулканические эманации и возгоны. Летучие компоненты, теряемые магмой на стадии образования, при движении к поверхности, при остывании и фракционировании, представлены, по крайней мере частично, вулканическими эманациями и продуктами конденсации возгонов. Прекрасная сводка всех существующих к настоящему времени надежных данных о составах вулканических газов и возгонов составлена Уайтом и Уорингом [426]. Авторы этой работы подчеркивают, что состав фумарольного газа среди прочих факторов определяется степенью смешения и взаимодействия газа с воздухом и метеорными водами, а также возможными реакциями с горными породами, протекающими при движении от места выделения газа из магмы до места, где газ был отобран для анализа.

Главным «действующим лицом» собранных фумарольных газов обычно является двуокись углерода (помимо воды, O_2 , N_2 и Ar). Другими обычными газами являются CO , SO_2 , H_2S и HCl . Содержания H_2 изменчивы, но могут быть существенными. Обычно, но не всегда CO_2 преобладает количественно над CO . CO и CH_4 обычны для сильно восстановительных условий; в диапазоне от сильно восстановительных до умеренно окислительных условий важными компонентами являются H_2 и H_2S . Кроме перечисленных могут присутствовать HF , SO_3 , B , Br и I .

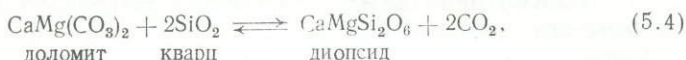
В недавно опубликованном обзоре [8] состава ряда газов, связанных с базальтовым и андезитовым вулканизмом, утверждается, что составы газов согласуются с данными по растворимости и концентрациям в расплаве H_2O , Cl и, возможно, сернистого газа.

Продукты конденсации возгонов могут содержать большой набор соединений, однако обычнее других сульфаты и хлориды Na , K , Ca , Mg , Al и Fe в сочетании с хлоридом аммония и самородной серой. Некоторые налеты содержат фториды. Состав возгонов меняется за счет кислотного выщелачивания окружающих вулканических пород, но, вообще говоря, концентрации многих элементов в возгонах выше, чем в окружающих лавах. К таким элементам относятся Li , Be , Ti , V , Cr , Co , Ni , Zn , Ga , As , Se , Zr , Mo , Ag , Cd , Sn , Sb , Te , Ba , Pb , Bi . Иногда к ним присоединяются B и Cu .

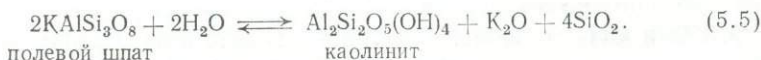
5.6. Метаморфизм и метасоматоз. Породы, претерпевшие строго изохимический метаморфизм, наследуют от своих предшественников и химический состав, и особенности его вариаций, хотя в процессе преобразования и происходит некоторое локальное перераспределение элементов, вызванное образованием новых минералов, метаморфогенных сегрегаций и т. п. Имеется ряд указаний на подвижность некоторых элементов (например, Pb , Rb , Tl и Au) при региональном метаморфизме, особенно высоких ступеней, однако данных по этому поводу все еще яв-

но недостаточно. (См. обсуждение процессов метаморфических преобразований в закрытой системе в гл. 8, разд. 8.4.)

Многие метаморфические изменения не являются изохимическими; они происходят с привнесом извне в массу породы одних элементов и выносом других — это процессы метасоматоза. Изменение состава вызывается действием химически активных флюидов. Обычно это изменение протекает при сохранении объема породы, поэтому нарушения структуры породы могут быть незначительными. Вода и двуокись углерода при метаморфизме подвижны и могут или теряться в реакциях дегидратации и декарбонатизации, подобных следующей:



или поглощаться, например, при каолинитизации калиевого полевого шпата:



В приповерхностных условиях метаморфизм обычно сводится к гидратации и окислению за счет взаимодействия с атмосферой и гидросферой.

В одной сравнительно давней, преимущественно описательной работе [317] было выделено пять типов метасоматоза, каждый со своей особой ассоциацией элементов:

- а) щелочной метасоматоз — щелочные металлы;
- б) известковый метасоматоз — Ca;
- в) Fe—Mg-силикатный метасоматоз — Fe, Mg, SiO₂;
- г) борный метасоматоз — B, Li, F, Cl, S, Si, Sn;
- д) углекислый метасоматоз — CO₂.

Привнос и вынос главных или рассеянных элементов при метасоматозе зависят от минералогии замещаемых пород и от состава метасоматического флюида. Всеобъемлющую схему подвижности элементов дать невозможно. В некоторых метасоматических реакциях (например, скаполитизации) большую роль играют ионы Cl⁻ и CO₃²⁻. Эти компоненты могут посредством комплексообразования повышать подвижность многих элементов. То же самое можно сказать и о F⁻ и SO₄²⁻. При щелочном метасоматозе помимо Na и K могут привноситься многие рассеянные элементы, включая Nb, Ba, р. з. э., Ta и Re. Однако поведение некоторых элементов меняется в зависимости от типа щелочного метасоматоза: так, например W и Ti выносятся при Na-метасоматозе, но привносятся при K-метасоматозе, тогда как Ga теснее связан с Na-метасоматозом, чем с K-метасоматозом. В случае относительно высокой летучести серы мета-

представленного реликтами оливина, силикатный никель диффундирует в центральные части этих прожилков. Кроме того, в серпентиновых прожилках обнаружены высокие концентрации хлора (до 0,5%), что резко отличает их от свежего оливина с почти нулевой концентрацией хлора. На этом основании сделан вывод о том, что некоторые соединения хлора являются активными агентами серпентинизации, а отсутствие хлора во многих анализах серпентинитов объясняется потерей этого высокоподвижного элемента в процессах изменения горной породы.

Наши знания о подвижности элементов при метасоматозе весьма ограничены; необходимы серьезные исследования процессов мобилизации и фиксации отдельных элементов или их ассоциаций. Одним из примеров исследования относительной подвижности элементов при метасоматозе является работа Мартина с соавторами [249], в которой рассмотрен привнос р.з.э. в процессе фенитизации почти чистых кварцитов. Наблюдается значительное увеличение концентраций р.з.э., особенно с низкими атомными номерами, при изменении содержания кремния в породе (т. е. с увеличением степени фенитизации; см. рис. 5.5). Очевидно, что прежде, чем использовать содержания рассеянных элементов для петрогенетических интерпретаций, необходимо установить природу всех изменений горных пород. Напротив, когда появится больше данных о переносе и фиксации элементов в процессах метасоматоза, станет возможным использование характеристик распределения рассеянных элементов для определения природы и степени изменения.

Рекомендуемая дополнительная литература

В приложении VII перечислено много работ, посвященных обзору геохимических данных. Две из них являются, вероятно, наилучшими источниками сведений как самые современные сводки:

Handbook of Geochemistry, ed. K. H. Wedepohl (1969 to 1978), 2 тома, том II в 5-ти частях. Том I содержит 12 различных по тематике глав, в том числе по составу и распространенности обычных пород; том II посвящен химическим элементам.

Data of Geochemistry, ed. M. Fleischer (начиная с 1962 г. до сих пор в производстве). Отдельные главы, посвященные различным геохимическим вопросам, а также компилятивные разделы. См. приложение VII, где приведен список опубликованных глав.

6. Структурный контроль распределения элементов

6.1. Введение. Процессы химического фракционирования в кристаллизующейся магме независимо от условий — равновесных или неравновесных в сочетании с противоположными процессами частичного плавления материнских горных пород приводят к большому разнообразию составов магм и широкому фракционированию большого числа элементов. Метаморфизм не может вызвать такого же широкомасштабного фракционирования, как магматические процессы, однако он может существенно перераспределять элементы в пределах небольших объемов горных пород в результате роста новых минералов или перекристаллизации. Для объяснения наблюдаемых фактов, приведенных в предыдущей главе, необходимо рассмотреть то контролирующее влияние, которое оказывают на распределение элементов в изверженных и метаморфических породах структуры расплавов и твердых фаз. Молекулярная структура представляет собой упаковку и взаимное расположение атомов в химическом соединении, и наиболее важное влияние на них оказывает такой параметр, как размер или размеры входящих в соединение атомов. Однако к факторам, приводящим к упорядочиванию кристаллической структуры, следует отнести также природу химической связи между атомами. В ионных твердых телах важное значение имеют заряды ионов, так как их взаимная локальная нейтрализация в кристалле и эффекты отталкивания между катионами или между анионами помогают определить расположение в решетке ионов с одинаковым знаком заряда. В твердых телах с ковалентной связью важным фактором является геометрическая конфигурация локализованного в пространстве распределения обобщенных между атомами электронов.

При кристаллизации происходит обмен элементами между жидкой и твердой фазами или между твердыми фазами и, следовательно, возрастание или изменение химической стабильности при переходе любого элемента из одной фазы в другую. Степень этого энергетического изменения отчасти определяется характером структуры кристаллического вещества. Данная глава открывается кратким обсуждением (с привлечением некоторых характерных примеров) типов кристаллических структур, широко распространенных в минеральном царстве. Далее приводится обзор тех аспектов свойств и структурных форм расплавов, которые относятся к геохимии. В конце главы рассмотрены характеристики элементов (а именно, их размер и тип химической связи в данном химическом соединении), влияю-

щие на распределение элементов между минералами с различными структурами или между минералами и расплавами.

6.2. Кристаллическая структура. *6.2.1. Введение.* Химические составы коры и мантии Земли таковы, что среди слагающих их соединений наиболее распространены силикаты (см. гл. 4). Многие минералы имеют сложную структуру, главные характеристики которой определяются в основном типом соединения кремнекислородных тетраэдров. Различия в степени связи приводят к различным структурным типам, от структур с изолированными кремнекислородными тетраэдрами (как в оливине, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, где ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} расположены так, что локально нейтрализуют отрицательный заряд (4—) каждой отдельной группы SiO_4) через структуры, в которых тетраэдры объединены в цепочки (как в двух больших минеральных группах — пироксенах и амфиболах) или слои (как в слюдах) до каркасных структур, присущих полевым шпатам и фельдшпатоидам. В силикатах с каркасной структурой тетраэдры SiO_4 или $(Si, Al)O_4$ соединены между собой путем обобществления атомов кислорода во всех направлениях.

В большинстве природных силикатов связь между кислородом SiO_4 -тетраэдров и элементами вне этих тетраэдров преимущественно ионная, однако большое число возможных координационных многогранников с различными катионами (см. табл. 6.1) обуславливает широкое разнообразие структур. Существование этих различных координационных структур является одним из главных факторов, предопределяющих значительное фракционирование элементов в геохимических процессах. Кроме того, через весь ряд минеральных групп, включающий окислы, сульфиды, самородные металлы, карбонаты и си-

Т а б л и ц а 6.1. Примеры координационных чисел катионов (отличных от Si) в силикатных минералах или минеральных группах

Минерал	Формула	Координационное число катиона
Оливин	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	6
Циркон	$ZrSiO_4$	8
Сфен	$CaTiSiO_4(OH, F)$	6 и 7
Пироп (гранат)	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Mg : 8; Al : 6
Силлиманит	Al_2SiO_5	6
Эпидот	$Ca_2Fe^{3+}Al_2Si_3O_{12}(OH)$	Ca : 9; Fe, Al : 6
Берилл	$Be_3Al_2(Si_5O_{18})$	Be : 4; Al : 6
Группа амфиболов	Различная	6 и 6—8
Группа слюд	Различная	6 и 12
Ортоклаз	$K(AlSi_3O_8)$	K : 9
Лейцит	$K(AlSi_2O_6)$	K : 12

ликаты, проходит изменение характера химической связи. Описанные ниже структуры трех минералов служат примером того, насколько важны различия в координационной структуре и типах связей.

Описание структур распространенных минералов можно найти в работах [82, 423], а в работах [248, 423] вместе с описанием некоторых кристаллических структур приведены краткие сведения о химических связях в кристаллах.

6.2.2. Структуры некоторых минералов. Приведенное здесь описание структурных характеристик трех минералов — ортопироксена (цепочечный силикат), шпинели (окисел) и пирита (дисульфид) — послужит основой для изложения материала в следующих разделах.

Ортопироксен. Пироксены относятся к цепочечным силикатам с общей формулой $MSiO_3$, где $M = Mg, Fe$ или Ca . Бедные Ca ромбические разновидности — ортопироксены представлены серией твердых растворов от энстатита ($Mg_2Si_2O_6$) до ортоферросилита ($Fe_2Si_2O_6$). Цепочки в их структуре состоят из кремнекислородных тетраэдров, соединенных путем обобщения двух кислородов у всех смежных тетраэдров. Цепочки соединены между собой лентами катионов (Mg^{2+}, Fe^{2+}) (рис. 6.1). Катионы занимают позиции с шестерной координацией, однако эти позиции двух типов. В одной из них, названной M_1 , катионы окружены шестью атомами кислорода, каждый из которых связан с одним атомом кремния. Эта позиция имеет приблизительно октаэдрическую симметрию. Другая позиция, M_2 , также образована шестью кислородами, четыре из которых связаны с одним атомом кремния, а два других кислорода являются мостиковыми

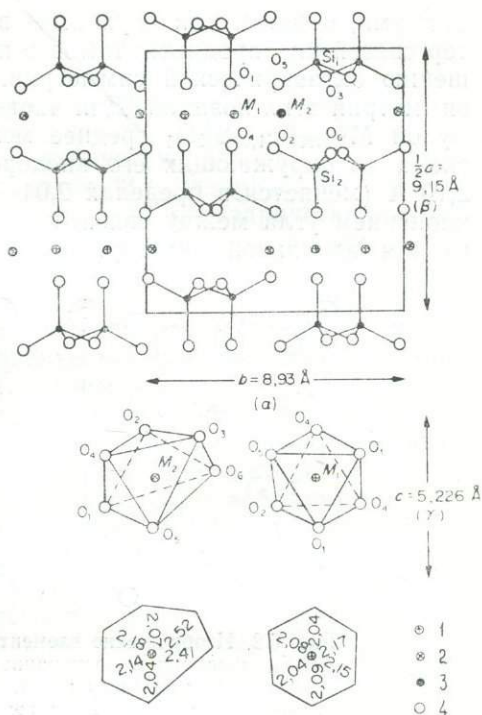


Рис. 6.1. Кристаллическая структура ортопироксена, проекция на (001). Показаны кислородные координационные полиэдры в проекциях (100) и расстояния металл — кислород (в Å) в каждой позиции. 1 — M_1 ; 2 — M_2 ; 3 — кремний; 4 — кислород. (По работе [44] (с разрешения), на основании данных работы [133]).

атомами, общими для двух атомов кремния. Различный характер связей кислородных атомов в позиции M2 приводит к нарушению октаэдрической симметрии. На рис. 6.1 изображена симметрия этих позиций. Для частного случая пироксена с формулой $Mg_{0,93}Fe_{1,07}Si_2O_6$ среднее межкатомное расстояние от катиона до окружающих его кислородов в позиции M1 равно 2,10 Å (меняется в пределах 2,04—2,17 Å) с максимальным отклонением угла между связями O—M1—O от 90° (расчитанного для идеальной октаэдрической симметрии), составляющим

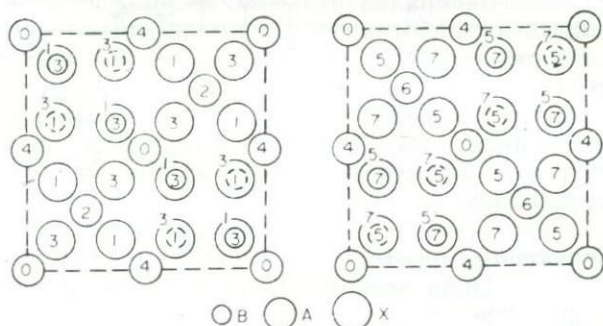


Рис. 6.2. Изображение элементарной ячейки шпинели AB_2X_4 , проекция на основание ячейки. Единицей измерения обозначенного положения атомов по высоте является $1/8 a_0$. Нижняя и верхняя половины ячейки изображены отдельно [149].

$7,3^\circ$ [133]. В позиции M2 средняя длина связи M2—O составляет 2,23 Å (меняется в пределах 2,04—2,52 Å), а максимальное отклонение угла между связями O—M2—O от 90° равно 22° . Две более длинные связи M2—O (см. рис. 6.1) как раз и являются связями с двумя мостиковыми атомами кислорода.

Большее искажение и больший размер позиции M2 в ортопироксене по сравнению с позицией M1 приводят к разнице в энергиях связи для этих позиций. Таким образом, не только общие структурные характеристики ортопироксена — а именно наличие позиций с шестерной координацией — контролируют распределение катионов между этими минералами и другими фазами. Разница в энергиях связи двух позиций приводит к случайному распределению катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+}) по имеющимся позициям. Этот феномен, состоящий в том, что катион предпочитает занимать определенную позицию, потому что при этом увеличивается химическая стабильность, получил название *катионного упорядочения*, и, как будет показано ниже, его степень зависит от температуры.

Шпинели. Шпинели являются оксидами с типовой формулой AB_2O_4 . К ним относится большая группа минералов, включая

собственно шпинель $MgAl_2O_4$, магнетит Fe_3O_4 (т. е. $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$) и хромит $FeCr_2O_4$. (Шпинелевую структуру имеют и некоторые сульфиды.)

Шпинель имеет кубическую элементарную ячейку, содержащую восемь формульных единиц, т. е. $A_8B_{16}O_{32}$. Ионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, и в каждой элементарной ячейке находятся 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические позиции. Половина из 32 октаэдрических и четверть из 64 тетраэдрических имеющихся позиций заняты катионами. Заполненные позиции располагаются закономерно таким образом, что октаэдры соединены друг с другом ребрами, а тетраэдры с октаэдрами — вершинами. Структуру можно представить себе как чередование слоев кислородных анионов со слоями катионов. Слой катионов, в котором заняты три из четырех октаэдрических позиций, чередуется с другим катионным слоем, в котором заняты одна из четырех октаэдрических и две из восьми тетраэдрических позиций (рис. 6.2).

Шпинели могут быть «нормальными» и «обратными». При нормальной конфигурации катионы А (AB_2O_4) входят в тетраэдрические позиции, а катионы В — в октаэдрические. В структуре обратной шпинели половина катионов В занимает тетраэдрические позиции, в то время как другая их половина и все катионы А занимают октаэдрические позиции. Эти вариации или различия в степени упорядочения ионов можно выразить с помощью показателя λ , представляющего собой долю тетраэдрических позиций, занятых катионами В. Таким образом, для нормальной шпинели $\lambda=0$, а для обратной — $\lambda=1$. Возможны и другие значения λ в пределах от 0 до 1. Обратный или нормальный характер шпинели определяется четырьмя структурными факторами:

- а) соотношением величин радиусов ионов А и В. Если радиус V^{3+} меньше, чем радиус A^{2+} , то шпинель будет ближе к обратной;
- б) изменением энергии решетки при изменении λ . «Энергию решетки» данной структуры можно рассчитать, исходя из электростатического взаимодействия составляющих решетку ионов. Наиболее стабильной будет структура с таким показателем λ , при котором энергия решетки принимает минимальное значение. Расчеты показывают, что по этому критерию предпочтение обычно отдается нормальной шпинели;
- в) влиянием энергии кристаллического поля (обсуждается в разд. 6.6);
- г) влиянием перекрывания электронных оболочек или поляризации ионов (обсуждается в разд. 6.7).

В условиях термодинамического равновесия значение λ для шпинели определяется балансом этих четырех факторов. Кро-

ме того, для некоторых шпинелей λ зависит от температуры. При быстром охлаждении можно также получить шпинели с более высокими значениями λ , чем при медленном охлаждении. Этот эффект можно наблюдать на примере $MgAl_2O_4$ (обычно нормальной), которая при закалке может сохранять небольшие значения λ .

Таблица 6.2. Структурная характеристика некоторых 2, 3 шпинелей N — нормальная ($\lambda=0$), I — обратная ($\lambda=1$), P — промежуточная ($0 < \lambda < 1$)

<u>MAl₂O₄</u>		<u>MFe₂O₄</u>	
MgAl ₂ O ₄	N	MgFe ₂ O ₄	P (около 1)
MnAl ₂ O ₄	N	Fe ₃ O ₄	I
FeAl ₂ O ₄	N	CoFe ₂ O ₄	I
CoAl ₂ O ₄	N	NiFe ₂ O ₄	I
	P (>600 °C)	CuFe ₂ O ₄	I
NiAl ₂ O ₄	I (<600 °C)	ZnFe ₂ O ₄	N
CuAl ₂ O ₄	P		
ZnAl ₂ O ₄	N		
<u>MV₂O₄</u>		<u>MGa₂O₄</u>	
MgV ₂ O ₄	N	MgGa ₂ O ₄	P
MnV ₂ O ₄	N	MnGa ₂ O ₄	P
CoV ₂ O ₄	N	FeGa ₂ O ₄	I
ZnV ₂ O ₄	N	CoGa ₂ O ₄	P (около 1)
		NiGa ₂ O ₄	I
		ZnGa ₂ O ₄	N
<u>MCr₂O₄</u>		<u>MIn₂O₄</u>	
MgCr ₂ O ₄	N		
MnCr ₂ O ₄	N	MgIn ₂ O ₄	I
FeCr ₂ O ₄	N		
CoCr ₂ O ₄	N		
NiCr ₂ O ₄	N		
CuCr ₂ O ₄	P		
ZnCr ₂ O ₄	N		

См. в тексте относительно зависимости степени инверсии от T .

В табл. 6.2 приведены конфигурационные типы многих шпинелей (не только природных). Они дают качественное представление о характере распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, имеющимся в плотноупакованной решетке из кислородных анионов. В общем виде эти сведения можно использовать для анализа перераспределения катионов (подобных Fe^{2+}) между силикатным расплавом, где катионы могут занимать некоторые из тетраэдрических позиций, и кристаллом, где они могут занимать только октаэдрические позиции (как в оливине). Структуры многих шпинелей позволяют количественно оценить энергии предпочтительного распределе-

ния по позициям для некоторых катионов (см. разд. 6.6 и 7.4).

В заключение следует заметить, что шпинелевая структура представляет особый интерес в связи с тем, что при высоких давлениях силикаты в мантии превращаются в полиморфные модификации с этой структурой (например, Mg_2SiO_4 , т. е. $SiMg_2O_4$, — пример шпинели, в которой состояние окисления для А и В не 2 и 3, а 4 и 2 соответственно).

Пирит. В структуре пирита, являющегося дисульфидом с формулой FeS_2 , атомы железа образуют гранецентрированную кубическую решетку. Структуру минерала можно представить себе как производную от структуры $NaCl$, в которой атомы железа занимают позиции Na , а центр каждой связи $S-S$ помещается на месте Cl (рис. 6.3). Атомы серы занимают искаженные тетраэдрические позиции, где каждый атом серы связан с тремя атомами железа и другим атомом серы. Каждый атом железа окружен шестью атомами серы, помещаясь в центре слегка искаженного октаэдра, сжатого вдоль одной из тройных осей. Октаэдры соединены между собой вершинами. Длина связи $S-S$ равна 2,14 Å, а средняя длина связи $Fe-S$ — 2,26 Å. Структурой пирита обладают также ваязит NiS_2 , катльерит CoS_2 и бравоит $(Fe, Ni, Co)S_2$.

Короткая $Fe-S$ -связь в пирите указывает на существенный вклад ковалентной связи между атомами. Предполагается [26, 46], что $3s$ - и $3p$ -орбитали атомов серы образуют гибридную sp^3 -орбиталь (тетраэдрической конфигурации), а $4s$ -, $4p$ - и некоторые из $3d$ -орбиталей атомов железа образуют гибридную орбиталь d^2sp^3 (октаэдрической конфигурации)*. Эти гибридные орбитали перекрываются, образуя между атомами ковалентные связи. Этот вопрос обсуждается ниже, в разд. 6.7.

6.3. Силикатные расплавы. 6.3.1. Общая характеристика структуры. Исчерпывающее знание структуры силикатного расплава должно оказать существенную помощь в глубоком понимании закономерностей геохимических процессов, включая та-

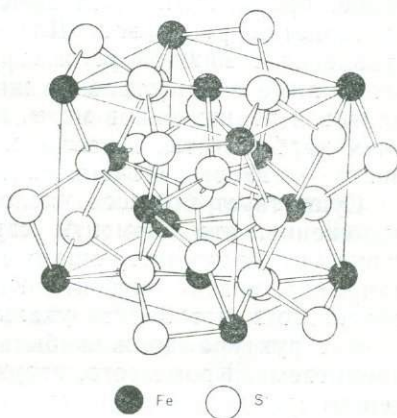


Рис. 6.3. Структура пирита [421].

* Изложение теории валентных связей и гибридизации орбиталей можно найти в работе [73].

кие процессы, как разделение элементов и последовательность кристаллизации минералов, образующихся при остывании магмы. К несчастью, наши знания все еще очень ограничены. В лучшем случае мы можем полуколичественно описать силикатный расплав с точки зрения его кремнекислородного мотива и вероятного координационного числа катионов, но и это описание опирается скорее на соответствующий большой экспериментальный материал, чем теоретические модели. В этом разделе приводится краткий обзор свойств расплава, а также методов, применяемых для выяснения основных структурных характеристик расплавов. Для того чтобы иметь полное представление о важной роли структуры расплавов для геохимии, необходимо знать строение жидких металлов, сульфидных расплавов и редких типов магм, подобных тем, из которых образуются карбонатиты. Имеется много данных о первых [322], немного — о вторых и очень мало — о третьих.

Существует большое число данных, подтверждающих предположение, что элементы структуры расплавов похожи на структуру соответствующего кристаллического вещества. Так, например, низкий энтропийный эффект плавления высокотемпературного кристобалита указывает на то, что его кристаллическая структура должна быть близка к структуре расплава кремнезема. Кроме того, структурные исследования [322] кварцевого стекла показали, что длина связи Si—O составляет около 1,62 Å и что координационное число каждого атома кремния равно примерно 4,3 (т. е. значения очень близки к наблюдаемым в кристобалите).

Путем изучения дифракции рентгеновских лучей и рассеяния тепловых нейтронов установлено, что большинство жидкостей не являются бесструктурными субстанциями, а в ряде случаев удается обнаружить существование усредненной по времени упорядоченности в расположении атомов. Благодаря исследованиям этого типа стало известно, что межатомные расстояния и координационные числа элементов в расплаве несколько меньше, чем в кристаллической фазе того же состава. Прямые исследования силикатных расплавов, имеющих геологическое приложение, носят ограниченный характер из-за серьезных технических сложностей эксперимента при высоких температурах плавления, поэтому для выяснения структуры жидкостей главный упор был сделан на изучении соответствующих стекол. Первые попытки установить существо структуры силикатных стекол были предприняты авторами работы [457]. Они были одними из первых (в 1932 г.), кто установил, что обогащенные кремнеземом стекла являются квазикристаллическими с каркасной структурой из кремнекислородных звеньев. Основной структурной единицей силикатных расплавов, как и минералов — силикатов, является тетраэдр $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Установлено, что эта еди-

ница сохраняется в широком диапазоне состава расплавов. Так, например, в бинарной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при изменении состава расплава в широких пределах координация кремния составляет около четырех, хотя координационное число атомов натрия меняется в зависимости от состава. Многочисленные способы соединения $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -структурных единиц приводят к различной степени кремнекислородной «полимеризации»; образуются цепочечные полимеры, состоящие из x (степень полимеризации) структурных единиц, или ветвящиеся структуры, которые соединяются (или не соединяются) между собой, давая плоские сетки или неправильные трехмерные образования.

Расплавленный кремнезем обладает высокой степенью полимеризации, отражением чего служит высокая вязкость расплава. В этом случае большинство атомов кислорода являются *мостиковыми* (т. е. каждый атом кислорода связан с двумя близко расположенными атомами кремния), а очень низкая электропроводность свидетельствует о том, что кремнекислородные связи относятся преимущественно к ковалентным. Добавление небольших количеств окислов металлов к расплаву чистого кремнезема обычно приводит к заметному снижению вязкости и резкому увеличению проводимости. Это свидетельствует о том, что расплав становится менее полимеризованным за счет разрыва части мостиковых кислородных связей и что связи кислород — металл во многих случаях имеют ионную природу*. Представление о степени понижения вязкости дает пример ее понижения с $2 \cdot 10^6$ пуаз до $2 \cdot 10^2$ пуаз при добавлении к расплаву чистого кремнезема 2,5 мол. % K_2O (при 1700°C). Однако изменение вязкости представляет собой функцию не только концентрации добавочных окислов металлов, но также вида металлических ионов. Как будет показано в разд. 6.3.5, некоторые ионы металлов (например, Ca^{2+}) вызывают более заметную деполимеризацию, чем другие (например, Co^{2+}). Сходным образом химическая природа иона оказывает ярко выраженное влияние и на электропроводность [247].

Глинозем в силикатных расплавах отличается более сложным поведением по сравнению с окислами многих других металлов. В структуре минералов алюминий замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах (как в полевых шпатах); кроме того, он может занимать позиции вне этих тетраэдров, как в кианите. Подобную же двойственную роль он, вероятно, играет и в силикатных расплавах. Анализ структурных характеристик расплавленных смесей полевого шпата и кремнезема [111] показал, что в некоторых из них (например, в смеси состава аль-

* Изучение проводимости расплавов щелочных силикатов [394] обнаружило различия ионами — переносчиками тока: более мелкие ионы (Li^+ и Na^+) движутся быстрее, чем крупный ион калия.

бит+кремнезем) алюминий находится преимущественно в изолированных тетраэдрах $(\text{AlO}_4)^{5-}$, а в других (смесь состава анортит+кремнезем) образуются более высокополимеризованные блоки. В системах с повышенным содержанием ионов кислорода алюминий способен входить в позиции с шестерной координацией, однако и в водосодержащих, и в сухих системах при невысоких давлениях алюминий в большинстве типов магм преимущественно находится в тетраэдрической координации. При увеличении давления в расплавах базальтового и андезитового составов проявляется тенденция к переходу Al^{3+} из четверной в шестерную координацию. Этот переход сопровождается уменьшением вязкости жидкости [410, 219] из-за уменьшения степени полимеризации расплава. Уменьшение вязкости невелико (например, в два раза для андезитов при увеличении давления от 10^5 Па до $2 \cdot 10^9$ Па при 1350°C), особенно по сравнению с более значительным ее изменением при повышении температуры (см. ниже). Тем не менее этого изменения вполне достаточно, чтобы в условиях верхней мантии оказать заметное воздействие на скорости оседания кристаллов и процессы обособления и подъема расплавов из области зарождения.

6.3.2. Сеткообразователи и сеткомодификаторы. Атомы алюминия и кремния благодаря их склонности к образованию сеточных структур в силикатных расплавах получили название *сеткообразователей*. Такой малый элемент, как фосфор, также часто выступает в качестве сеткообразователя. Более крупные катионы, такие, как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ и K^+ , являющиеся главными компонентами в большинстве магм, названы *сеткомодификаторами*, потому что они обычно нарушают и модифицируют, перестраивают каркас. Как и в рассмотренном выше примере с алюминием, разделение всех элементов на сеткообразующие и сеткомодифицирующие не является однозначным [275, 452].

В качестве эмпирической, но тем не менее полезной меры степени полимеризации предложено [220, 221] отношение (R) общего числа атомов кислорода к сумме сеткообразующих атомов в магме:

$$R = \frac{\text{O}}{\text{Si} + \text{Al} + \text{P}} \quad (6.1)$$

Величина R близка к 2 для расплавов гранитного состава и равна примерно 3 для ультраосновных расплавов. В высокополимеризованном расплаве чистого кремнезема (SiO_2) $R=2$, тогда как в деполимеризованном расплаве чистого форстерита (Mg_2SiO_4) $R=4$.

Измерения вязкости природных магм показали, что ее зависимость от температуры обычно можно описать отношением ти-

па уравнения Аррениуса:

$$\eta = Ae^{E/RT}, \quad (6.2)$$

где A — константа, а E — энергия активации вязкого течения (кДж·мол⁻¹). Было показано [345], что для магм различного состава имеет место монотонная зависимость энергии активации вязкого течения при температуре ликвидуса от значения индекса R (рис. 6.4). Как и предсказывалось, расплавы с высоким значением R имеют более низкую вязкость. Оказалось возможным [345] построить графики зависимости вязкости от T и R (рис. 6.5), по которым, зная температуру и состав любого расплава, можно предсказать его вязкость. Доказательства в пользу существования сеткообразователей и сеткомодификаторов получены также при моделировании вязкости магм. Был предложен [33] удачный метод расчета вязкости безводного силикатного расплава (при 1 атм), исходя из его химического состава. В этой модели окислы элементов были разделены на два типа:

цепеобразователи: SiO_2 ,

KAlO_2 , NaAlO_2 , $\text{Ca}_{1/2}\text{AlO}_2$ и

$\text{Mg}_{1/2}\text{AlO}_2$;

цепемодификаторы: CaO , K_2O ,

Na_2O , MgO , FeO , TiO_2 , Al_2O_3 .

Сравнение на этой основе рассчитанных и измеренных вязкостей показало их хорошую сходимость. Кроме того, новые исследования несмесимости жидкостей в силикатных системах указывают на структуроопределяющую роль некоторых элементов, особенно сеткообразователей ([452; см. также обзорную работу [181]).

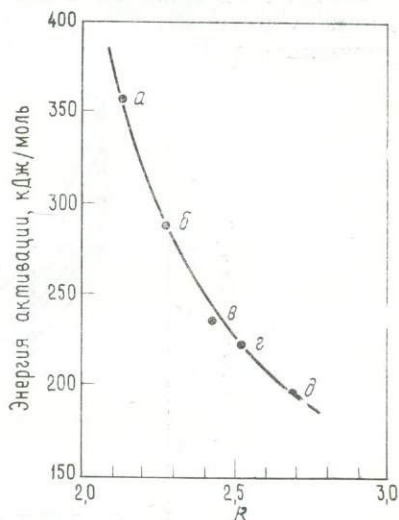


Рис. 6.4. Зависимость от индекса состава R (см. формулу (6.1)) энергии активации вязкого течения расплавов пород при ликвидусных температурах ($\sim 1200^\circ\text{C}$) и давлении 1 атм. а — пантеллерит; б — андезито-базальт; в — толеит океанических островов; г — оливиновый базальт; д — оливиновый меланефелинит [345].

6.3.3. Влияние добавок воды. Имеются четыре причины, по которым геохимику важно знать, является ли магма водосодержащей или безводной. Во-первых, добавление воды к безводным силикатным магмам, исключая ультраосновные, снижает их вязкость, причем обычно довольно сильно. Например, вязкость андезито-базальтового расплава при добавлении к не-

му 4 вес. % воды ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=100$ МПа) уменьшается в 4 раза, от 1000 до 250 пуаз [345]. Снижение вязкости приводит к увеличению скорости ряда петрогенетических процессов, таких, как рост минералов и осаждение кристаллов. Тем самым оно влияет на тонкие особенности конечных продуктов кристаллизации. Во-вторых, при заданной температуре только за счет изменения содержания воды в магме поля стабильности минералов в равновесии с расплавом могут увеличиваться или уменьшаться [217, 218]. Пример этого явления приведен на

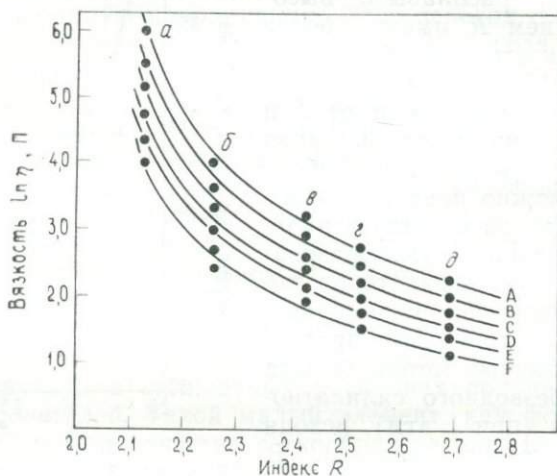


Рис. 6.5. Зависимость между вязкостью, температурой и составом расплава при давлении 1 атм. Типы расплавов те же, что и на рис. 6.4. Температуры ($^{\circ}\text{C}$): А — 1150; В — 1200; С — 1250; D — 1300; E — 1350; F — 1400 [345].

рис. 6.6. В присутствии воды снижаются также температуры кристаллизации многих минеральных фаз. В-третьих, вода, отделяющаяся от водосодержащей магмы на заключительных стадиях ее остывания и кристаллизации, может служить транспортной средой для большого числа элементов, которые в сухих условиях могли бы остаться на месте как часть конечных продуктов кристаллизации. В результате подобной миграции элементов образуются многие гидротермальные рудные месторождения. В-четвертых, в присутствии воды могут образоваться водосодержащие минералы.

Однако растворимость воды во многих природных магматических системах ограничена. В базальтовом расплаве зарегистрировано растворение 3,1 вес. % воды при 1000 бар (100 МПа) и 9,4 вес. % при 6000 бар (600 МПа), а в андезитовом — около 4,5 вес. % при 1000 бар (100 МПа) и 10,1 вес. %

при 5300 бар (530 МПа) [158]. Вместе с тем необходимо помнить, что, несмотря на небольшие весовые содержания воды, ее мольная доля велика, поскольку молекулярный вес воды намного меньше, чем молекулярные веса главных окислов. Так, например, при содержании в базальтовой магме 4 вес. % воды ее мольная концентрация находится в пределах 10—15%. Такая растворимость вполне достаточна для того, чтобы существенно видоизменить структуру расплава по сравнению с сухими усло-

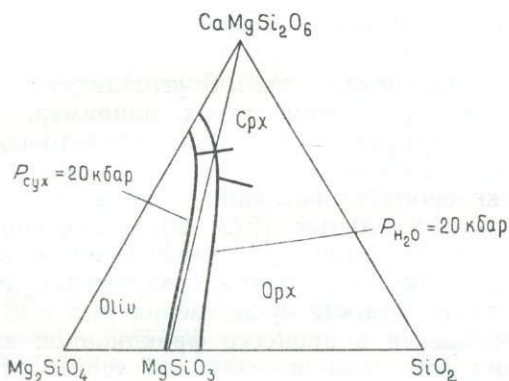
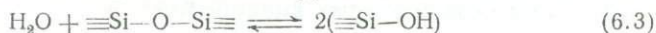


Рис. 6.6. Положение границы между полями кристаллизации оливина и пироксена в присутствии воды и без нее при общем давлении 20 кбар (2 ГПа) [216].

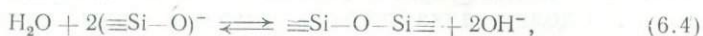
виями. Как предполагают многие исследователи, механизм такой перестройки включает реакцию воды с мостиковыми кислородами силикатной сетки согласно уравнению



и тем самым понижает степень полимеризации расплава. В результате понижается вязкость расплава, если только он уже не был деполимеризованным в сухом состоянии, как, например, расплав оливинового базальта. В этом случае добавляемая вода может не проявлять себя как деполимеризующий агент, и вязкость меняется слабо. Выполненные в последнее время исследования растворимости воды в силикатных расплавах с применением рамановской спектроскопии [276] показали, что при растворении воды в расплавах со значительной долей немостиковых кислорода происходит образование комплексов $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{M}(\text{OH})_n$.

Вероятно, вода может играть двойственную роль, выступая как кислота в расплавах повышенной основности и как основа-

ние в других расплавах. В ультраосновных расплавах возможна реакция



в результате которой увеличивается степень полимеризации расплава. Судя по результатам измерений вязкости, этот эффект невелик.

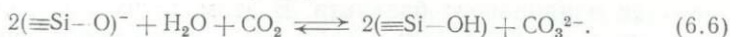
Растворимость воды в силикатном расплаве независимо от того, относится он к основным или к кислым, растет с увеличением давления и уменьшается с повышением температуры (см. обзор данных в работе [273]).

6.3.4. Роль углекислого газа и других летучих. Растворимость других летучих компонентов, таких, например, как галогены, и их влияние на структуру расплава в достаточной мере не изучены. Исключение составляет, пожалуй, углекислый газ, по растворимости которого за последние годы опубликовано много экспериментальных данных [273, 201]. Растворимость CO_2 в силикатных расплавах немного меньше, чем воды, но она сильно возрастает с увеличением температуры или давления [271]. Эта низкая растворимость существенна для генерации газовой фазы, отделяющейся в процессе фракционной кристаллизации магмы. Кроме того, она помогает объяснить природу многих богатых CO_2 флюидных включений, обнаруженных в фенокристаллах из некоторых вулканических пород [332].

В прошлом общепринятым было мнение, что углекислота присутствует в расплаве только в виде ионов CO_3^{2-} . Однако в одной из недавних работ Майсен [273] высказал предположение, что в расплавах, отвечающих по составу жадеиту, альбиту или нефелину, могут присутствовать обособленные молекулы CO_2 . Образование CO_3^{2-} , по-видимому, приводит к увеличению степени полимеризации расплава согласно следующей реакции с участием немостиковых кислородов:



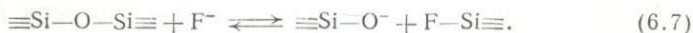
Но в присутствии воды ион CO_3^{2-} устойчив в расплаве без его дальнейшей полимеризации [273]:



Представленный уравнением (6.5) механизм растворения согласуется с повышенной растворимостью CO_2 в основных расплавах по сравнению с кислыми, поскольку в первых выше доля немостиковых кислородов.

Концентрация хлора в базальтах равна примерно 0,02%, однако форма нахождения его в расплаве (в виде свободного хлора или хлоридов) неизвестна. Более кислые породы типа агпайтовых стекловатых пород могут содержать несколько де-

сятых процента хлора, но этот элемент может теряться при кристаллизации, потому что в присутствии фтора он не входит в водосодержащие минералы [56]. Было высказано предположение [121], что поскольку хлор имеет сильное сродство к сосуществующей с магмой водной фазе, он будет концентрироваться в тех водосодержащих минералах, которые при дифференциации магмы выделяются первыми, тогда как фтор благодаря его сильному сродству к расплаву будет обогащать поздние водосодержащие минералы. Ввиду сильного предпочтения хлором водной фазы маловероятно, чтобы он в силикатных расплавах выступал как деполимеризующий агент. Этим он сильно отличается от фтора, ионы которого могут разъединять мостиковые кислороды в сетке и тем самым снижать вязкость расплава [322]:



Хлор может быть связан с натрием или другим каким-нибудь сеткомодификатором.

В обзоре, посвященном фтору в гранитных породах [15], отмечаются большие различия в содержании этого элемента даже в породах весьма близких типов. Очевидная неспособность силикатного расплава удерживать хлор, а на заключительных стадиях кристаллизации, возможно, и часть фтора имеет важное значение для процессов метасоматоза и гидротермального рудообразования.

Данные по растворимости серы (в виде элементарной серы, сульфидов или сульфатов) в магмах или силикатных шлаках более обширны. Концентрация серы в природных базальтовых расплавах обычно не превышает 0,1%. Результаты исследования шлаков [322] наводят на мысль, что сера в них присутствует в виде сульфида, поскольку элементарная сера нерастворима. Однако при увеличении парциального давления кислорода в расплаве количество «сульфидной серы» уменьшается за счет ее превращения в «сульфатную». Изучение растворимости серы в базальтовой магме (при 1 атм) показало [210], что при парциальном давлении кислорода ниже 10^{-8} атм большая часть серы присутствует в сульфидной форме, а выше 10^{-8} атм — в виде растворенного сульфата (табл. 6.3). При увеличении температуры растворимость серы увеличивается при постоянных парциальных давлениях кислорода и серы.

Кроме того, увеличение растворимости сульфидной серы при увеличении в расплаве кремнезема содержания металла позволяет предположить, что сера находится в координации с катионами металлов, но не с атомами кислорода, принадлежащими тетраэдрам SiO_4 . Это соображение подчеркнуто в работе [169], где было показано, что при увеличении в базальтовой магме содержания FeO в четыре раза (с 5 до 20 вес. %) макси-

Таблица 6.3. Содержание сульфидной и сульфатной серы в толентовом базальте при 1250 °С, давлении 1 атм и 2,1% SO₂

-lg P _{S₂}	-lg P _{O₂}	S, вес. %		
		общее содержание	сульфидная	сульфатная
14,0	3,65	0,036	0,001	0,006
10,5	5,38	0,003	0,001	0,003
7,7	6,79	0,001	0,001	0,001
3,4	8,97	0,009	0,008	0,001
3,0	10,56	0,022	0,022	0,001
4,0	12,20	0,11	0,11	0,001

мальная растворимость серы также увеличилась в четыре раза (с 0,05 до 0,2 вес. %). Весьма вероятно, что сера находится в координации с железом.

6.3.5. Полимерные модели. Рассмотрим, в какой мере удастся качественно описать силикатный расплав, представляя его как смесь полимерных ячеек или блоков (состоящих преимущественно из атомов кремния и кислорода), других катионов (способных видоизменять полимеры) и свободных ионов кислорода. Для этого хорошо было бы иметь сведения о размерах полимерных блоков, их пространственном расположении и характере взаимодействия между ними и сеткомодификаторами. Прямых экспериментальных путей определения соотношений полимерных блоков различного размера или степени полимеризации этих блоков не существует. Приведенные выше некоторые косвенные соображения позволяют нам выделить два крайних по составу случая и рассматривать один из них — расплав чистого кремнезема — как единый полимерный каркас с бесконечной степенью полимеризации, а другой — расплав оливина — как не содержащий никаких других полимеров, кроме мономера SiO₄⁴⁻. Между этими двумя крайними случаями мы вправе ожидать существования блоков с различной степенью полимеризации и в разных соотношениях. Одним из способов оценки структурной природы силикатных расплавов является применение к ним теоретических аспектов химии полимеров [112] в сочетании с термодинамическим описанием обычных равновесных реакций [397]. Такое приближение позволяет получить информацию о длине и весе молекулярных цепей, вязкости и активностях ионных частиц в относительно простых расплавах (в двойных или тройных системах). Однако при этом мы ничего не узнаем о природе свободных или занятых катионных позиций в расплаве. Для того чтобы получить эти сведения, необходимо обратиться к другим теоретическим и экспериментальным методам. В этом разделе кратко анализируются результаты приложения к силикатным расплавам модели по-

лимерного строения, а закономерности распределения катионов по координационным позициям рассматриваются в следующем разделе.

Первые интерпретации термодинамических свойств силикатных расплавов, в основе которых лежало предположение о присутствии кремнезема исключительно в виде группировок SiO_4^{4-} ,

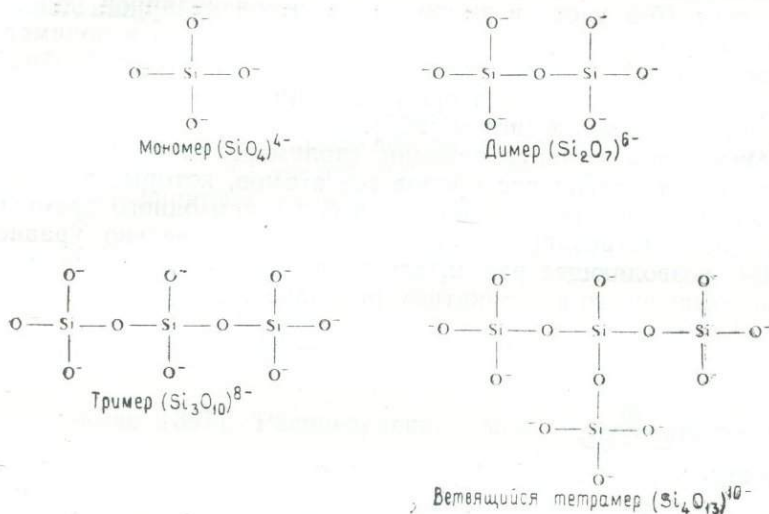
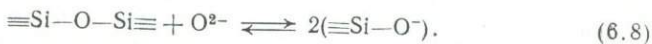


Рис. 6.7. Двумерное представление некоторых возможных полимерных блоков в силикатных расплавах.

оказались удовлетворительными только для очень ограниченного по составу ряда расплавов. Поэтому было признано необходимым учитывать полимеризацию кремнекислородных группировок в равновесиях типа



Использование статистической теории полимеров позволяет рассчитывать относительные пропорции различных полимерных частиц (SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ и т. д.), присутствующих в любом расплаве, а также долю свободных ионов кислорода (O^{2-}). Основопологающим постулатом этой теории является предположение о том, что реакционная способность функциональной группы (например, $\equiv\text{SiO}^-$) не зависит от размера полимерной молекулы, которой эта группа принадлежит. Этот «принцип равной реакционной способности» позволяет применять простые методы статистической обработки распределения связей между блоками в полимеризованной системе. Экспериментальная про-

верка этого принципа [112] показала, что он справедлив для всех полимерных молекул, за исключением совсем уж маленьких.

Развитию теории полимеров и распространению ее применения на структуры расплавов посвящена серия работ Мейссона с соавторами. На рис. 6.7 изображены некоторые из возможных полимерных молекул, вероятно присутствующих в силикатном расплаве (без учета возможности межмолекулярной конденсации). Было показано, что пропорции этих частиц в полимерной системе можно определить с помощью статистической обработки [428], которая и была применена при исследовании двойных жидких силикатных систем [257].

Определим полноту реакции (полимеризации) α как долю от исходного числа кислородов тех атомов, которые в процессе полимеризации стали общими для более чем одного кремнекислородного тетраэдрического звена. Было выведено уравнение [428], позволяющее рассчитать величину мольной доли (N_x) присутствующего в силикатном расплаве x -мера:

$$N_x = \omega_x \left(\frac{2\alpha}{3} \right)^{x-1} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right)^{2x+1} \quad (6.9)$$

где $\omega_x = \frac{3^x}{(2x+1)!x!}$.

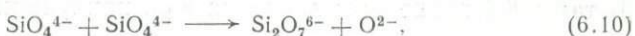
Приведенные в табл. 6.4 решения этого уравнения для различных значений α показывают, что при всех значениях α вплоть до 0,5 наиболее распространенной полимерной частицей остается мономер и что каждый данный полимер наиболее распро-

Таблица 6.4. Мольная доля полимерных компонентов как функция полноты реакции α

α	Мономер	Димер	Тример	Тетрамер	Прочие
0,1	0,813	0,142	0,033	0,009	0,003
0,2	0,651	0,196	0,078	0,036	0,039
0,3	0,512	0,197	0,101	0,059	0,131
0,4	0,394	0,170	0,123	0,064	0,249
0,5	0,296	0,132	0,078	0,053	0,441

странен при некотором определенном значении α , причем чем крупнее полимер, тем при больших значениях α имеет место его максимальное содержание. Однако необходимо помнить, что димер содержит в два, а тример — в три раза больше атомов кремния, чем мономер; отсюда следует, что количество атомов кремния во всех высокополимеризованных блоках может превышать их число в мономерах.

В табл. 6.4 приведены результаты расчетов только до $\alpha = 0,5$, потому что при более высоких значениях по стехиометрическим соображениям неизбежной становится межмолекулярная конденсация, и теория в этой области уже неприменима. Эта теория точно описывает только те случаи, в которых при конденсации не образуется никаких других продуктов, кроме полимеров. Однако в случае силикатов реакция конденсации протекает, например, так:



т. е. с образованием свободного иона кислорода, который накапливается в системе и помогает определить природу равновесного состояния. С учетом этого обстоятельства уравнение (6.9) модифицируется к виду

$$N_x = \omega_x \left(\frac{2\alpha}{3} \right)^{x-1} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right)^{2x+1} (1 - N_{\text{O}^{2-}}), \quad (6.11)$$

где $N_{\text{O}^{2-}}$ — ионная доля свободных ионов кислорода.

Распределение разновидностей ионов в полимеризованной жидкости можно также определить, принимая во внимание ионное равновесие [397]. Распределение можно выразить через константу равновесия K для реакции типа (6.10), которую можно записать в более общем виде:



откуда

$$K = \frac{(\text{O}^0)(\text{O}^{2-})}{(\text{O}^-)^2}, \quad (6.13)$$

где круглые скобки обозначают активности соответствующих компонентов. Если предположить, что K является константой не только при данной температуре, но и (независимо от вариаций состава) сохраняет постоянное значение в пределах данной системы, то можно приблизительно рассчитать графики зависимости свободной энергии смещения от состава и активностей компонентов в основных бинарных силикатных расплавах. Однако необходимо принимать во внимание, что константа равновесия зависит от длины полимерных цепей. С учетом этого обстоятельства было выведено выражение [257], устанавливающее связь между активностью окисла металла $[\text{MO}]$ и составом бинарной системы. Приводить здесь это строгое выражение нет необходимости; отметим только, что применение этого теоретически выведенного уравнения для анализа эмпирических данных позволило определить константу равновесия и получить ряд интересных следствий.

Обозначим через $K_{1,n}$ константу равновесия реакции конденсации общего вида:



Поскольку K зависит от размера полимерной молекулы, было проведено сравнение результатов теоретических расчетов с экспериментально полученными зависимостями активности МО от состава для случая, когда в уравнении (6.14) $n=1$ [257]. В табл. 6.5 приведены значения $K_{1,1}$, наилучшим образом совпа-

Таблица 6.5. Константа равновесия ($K_{1,1}$) некоторых силикатных систем для N_{SiO_2} меньше 0,5

Система	$K_{1,1}$	Температура, °C	Система	$K_{1,1}$	Температура, °C
CaO — SiO ₂	0,0016	1600	FeO — SiO ₂	0,70	1257—1406
PbO — SiO ₂	0,196	1000	CoO — SiO ₂	2,0	1400—1700
MnO — SiO ₂	0,25	1500—1600	SnO — SiO ₂	2,55	1100

Данные из работы [257].

дающие с экспериментальными данными. Из этих результатов следует важный вывод о том, что катионы находятся в состоянии равновесия. Расплавы в системе CaO—SiO₂ существенно деполимеризованы, а в системе SnO—SiO₂, напротив, относительно высокополимеризованы. Несмотря на то что вышесказанная теория не учитывает межмолекулярной конденсации, она прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Следовательно, во многих расплавах такая конденсация не может играть заметной роли; по крайней мере это справедливо для расплавов, относящихся к перечисленным в табл. 6.5 системам.

Модель полимерного строения позволяет предсказать и рассчитывать многие свойства простых (скажем, бинарных) расплавленных систем, имеющие отношение к активностям компонентов и соотношениям различных силикатных группировок. Распространение полученных сведений на магматические системы позволяет нам несколько лучше понять зависимость свойств расплавов от содержания в них кремнезема. Эта модель, однако, несет нам мало информации относительно возможности ликвации в силикатных системах и ничего не говорит о структурном положении в расплавах катионов металлов. Для того чтобы получить представление о последнем, мы должны обратиться к другим моделям строения жидкости.

6.3.6. Структурная позиция катионов в силикатных расплавах. С помощью мёсбауэровской спектроскопии в сочетании с

измерениями спектров поглощения в оптическом и инфракрасном диапазонах были получены важные сведения о позиции многих катионов в структуре силикатных стекол. В настоящее время является общепринятым распространять выводы, полученные при изучении стекол, на силикатные расплавы. Прекрасными объектами для исследований такого рода являются переходные элементы. Некоторые неожиданные наблюдения были сделаны, например, в натровых силикатных стеклах с добавками никеля; последний распределен по двум структурным позициям — с тетраэдрической и октаэдрической координациями. С увеличением температуры стекла возрастает доля никеля в тетраэдрических позициях. Увеличение доли никеля с тетраэдрической координацией происходит также при увеличении ионного размера другого катиона. В серии силикатных стекол с различными щелочными металлами структурное положение никеля меняется от преимущественно октаэдрического в Li-силикатном стекле до преимущественно тетраэдрического в Rb-силикатном стекле. Недавние исследования [31] спектров закисного железа в силикатных системах указывают на то, что выводы о координационном числе катиона в силикатных стеклах нельзя безоговорочно переносить на силикатные расплавы. Даже при быстрой закалке расплава структурное положение катиона в процессе закалки может существенно измениться.

Однако можно вывести ряд правил, связывающих структурное положение элемента в расплавах с его положением в стеклах. Спектры поглощения Ni-содержащих стекол оливинового состава в видимой и инфракрасной областях свидетельствуют о том, что никель в стекле занимает как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции, в то время как в кристаллическом оливине для него характерна только октаэдрическая позиция. Отсюда возникает вполне разумное предположение о том, что часть никеля в расплавах располагается в тетраэдрических позициях. Как мы увидим в дальнейшем, с этим предположением согласуются и другие независимые экспериментальные данные.

Другой подход к определению структурной позиции элементов в расплавах заключается в создании особых теоретических моделей структуры расплава и сопоставлении прогнозируемых этими моделями химических свойств с наблюдаемыми. В этом направлении делаются пока самые первые шаги.

Теоретические модели структуры жидкости появились не так давно. Одним из первых исследователей в этой области был Бернал. В одной из его последних работ, посвященных этому предмету [20], представлены результаты простого эксперимента по случайной упаковке твердых шаров. Определение координационных чисел шаров в такой упаковке показало, что они (числа) в среднем меньше (8 или 9), чем в идеальной плотнейшей упаковке (12). Для обсуждаемого здесь вопроса особенно

важно то, что в этой упаковке были выявлены пять типов позиций (рис. 6.8 и табл. 6.6) и установлены их процентные соотношения (табл. 6.6).

Интересным аспектом этих результатов является количественное преобразование тетраэдрических пустот, что подтверждает предположение о снижении координационных чисел катионов при плавлении кристаллов. Бернал также обнаружил наличие в случайной упаковке небольшого количества крупных пустот. Можно также заметить, что сочетания координацион-

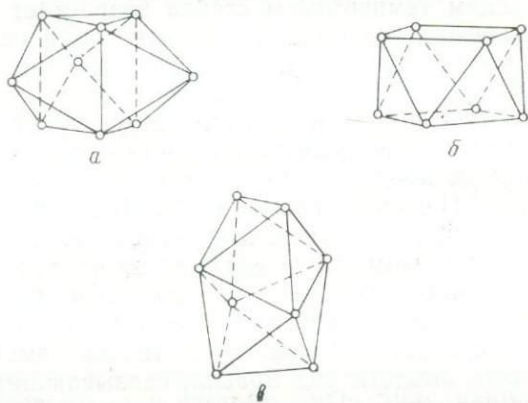


Рис. 6.8. Примеры возможных полиэдров в случайной упаковке твердых шаров. *а* — тригональная призма в сочетании с тремя полуоктаэдрами; *б* — архимедова антипризма; *в* — тетрагондодикаэдр [19].

ных полиэдров могут привести к появлению интерстиций с относительно высокими координационными числами, таких, например, как составленные из полуоктаэдров тригональные призмы. При обработке данных Бернала по усовершенствованной методике было показано [431], что в то время, как наиболее часто встречающимися полиэдрами в случайной упаковке шаров являются тетраэдры, следующими по распространенности оказываются полости с пятью вершинами.

На основе этих данных можно интерпретировать строение лишь монокристаллических жидкостей, потому что эксперимент проводился только со сферами одинакового размера. Предполагается, однако, что структура ионных жидкостей определяется упаковкой крупных отрицательных ионов, а мелкие положительные ионы приспособляются к промежуткам с четверной или пятерной координацией. Для силикатных расплавов это подразумевает плотную упаковку кислорода, в промежутках которой помещаются кремний и другие ионы. Содержание в сили-

Таблица 6.6. Типы позиций, существующих в случайной упаковке твердых сфер

Тип полиэдра	Количество, %	Объем, %
Тетраэдры	73,0	48,4
Полуоктаэдры	20,3	26,9
Тригональные призмы	3,2	7,8
Архимедовы антипризмы	0,4	2,1
Тетрагондодекаэдры	3,1	14,8

катных расплавах в качестве основных структурных единиц групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$ означает, что для таких систем геометрическая модель Бернала должна иметь ограниченное значение; тем не менее она является исходным пунктом для исследований в этом направлении. Значение этой модели состоит в том, что она выявила высокую долю позиций с низким координационным числом, доступных для катионов, включая кремний, а также существование редких крупных полостей, некоторые из которых, вероятно, имеют большое координационное число.

Другие аспекты структурного положения элементов в силикатных расплавах рассмотрены в следующих разделах.

6.4. Атомное замещение и изотипизм*. В предыдущих разделах было показано, что в структуре минералов и силикатных расплавов существует большое разнообразие позиций с различными координационными числами. Теперь возникает следующий вопрос: каковы характеристики элементов, занимающих эти позиции, и какие условия необходимы для того, чтобы в данной позиции один элемент мог заместиться другим?

Способность одного атома или иона замещать другой в кристаллической структуре определяется прежде всего тем, что его радиус должен быть близок к радиусу замещаемого атома или иона. (Такие элементы в структуре называются *взаимозамещаемыми* или *изоморфными*.) Заряд иона также важен в этом процессе — обмен элементами происходит легче, если взаимозамещаемые ионы имеют одинаковые заряды. Это, однако, лишь общие принципы, которые более подробно будут проанализированы в следующих разделах этой главы.

Если заряд и радиусы замещаемых ионов близки, то возможно существование непрерывного ряда твердых растворов между составами двух конечных членов, как например, в случае оливинов, где замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} дает начало непрерыв-

* Под изотипизмом автор подразумевает структурную однотипность минералов. — *Прим. ред.*

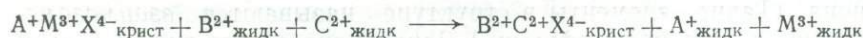
ной изоструктурной серии от Mg_2SiO_4 (форстерит) через $(Mg, Fe)_2SiO_4$ до Fe_2SiO_4 (фаялит). Твердый раствор оливиновой серии приближается к идеальному раствору. В других сериях, как, например, в щелочных полевых шпатах, растворы не идеальны и могут обнаруживать минимум или максимум на кривых плавления. Если размеры ионов заметно различаются, то твердые растворы либо отсутствуют, либо имеют ограниченное развитие. *Органичные твердые растворы* возникают между двумя изоструктурными минералами тогда, когда ионы в одном из них отличаются по размеру от ионов в другом настолько, что искажение решетки, возникающее уже при содержании одного минерала в другом, превышающем лишь первые молярные проценты, увеличивает энергию выше того уровня, при котором стабильными оказываются два минерала, сосуществующие как отдельные фазы. Примером может служить бинарная система $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8$ при низких температурах.

Помимо твердых растворов замещения в минералах существуют также интерстициальные твердые растворы (твердые растворы внедрения). Они возникают в тех случаях, когда полости или промежутки в структуре минерала имеют размеры достаточно большие для того, чтобы в них помещались чужеродные атомы или небольшие молекулы (как, например, в кольцевом силикате — берилле).

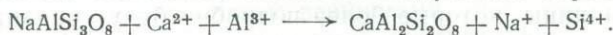
Встречаются также замещения с различной валентностью замещаемого и замещающего элементов, называемые гетеровалентными замещениями. Для того чтобы при этом не нарушилась электронейтральность кристалла, должен осуществиться один или несколько из нижеперечисленных процессов:

- одновременное замещение другого элемента с компенсирующей валентностью;
- внедрение иона в интерстициальную позицию структуры;
- образование вакансии (например, $A_2^+B^{2+}X^{4-}_{\text{крист}} + C^{3+}_{\text{жидк}} \rightarrow A^+ \square C^{3+}X^{4-}_{\text{крист}} + B^{2+}_{\text{жидк}} + A^+_{\text{жидк}}$).

Процесс а) может протекать по схеме



или с замещением в анионной группе, как это происходит в плагиоклазах, что можно записать следующим образом:



Очевидно, что возможны и другие сочетания и что изоморфизм двух элементов может быть обусловлен свойствами захватываемого в полости структуры третьего элемента или даже элементов. Следовательно, процесс разделения элементов между расплавом и кристаллом, включая гетеровалентные замещения, весьма чувствителен к колебаниям состава расплава. Коэффициенты активности компонентов с одинаковой валентностью име-

ют тенденцию меняться параллельно с изменением состава расплава, тогда как компоненты с различной валентностью часто отклоняются от этой тенденции.

На замещение элементов также влияют специфические свойства химической связи, однако, прежде чем перейти к этому вопросу, необходимо более подробно осветить влияние ионного размера и заряда.

6.5. Ионный радиус и заряд. Одним из главных достижений теоретической геохимии явилось установление важного значения ионного радиуса и заряда для понимания закономерностей распределения элементов. Принципиальные положения были высказаны Гольдшмидтом в 1937 г. (в обзоре некоторых его более ранних работ). Лежащие в их основе идеи с тех пор стали известны как правила Гольдшмидта. Их можно сформулировать следующим образом:

- 1) ионы с близкими радиусами и одинаковыми зарядами входят в кристалл в количествах, пропорциональных их концентрациям в жидкости;
- 2) из двух ионов с одинаковыми зарядами преимущественно будет переходить в растущий кристалл тот, у которого радиус меньше;
- 3) из двух ионов с одинаковыми радиусами преимущественно будет переходить в растущий кристалл тот, у которого заряд больше.

Эти правила дают простое объяснение наблюдаемому в минералах распределению элементов, однако вскоре выяснилось, что в ряде случаев эти принципы не действуют. Они подверглись основательной критике в важной статье Шоу [363]. Одно из выдвинутых им возражений состоит в том, что правила не в состоянии объяснить распределение элементов в бинарной фазовой системе, если на кривой плавления имеется максимум или минимум. Рассмотрим систему твердых растворов AX—BX, фазовые соотношения в которой показаны на рис. 6.9, причем радиус иона A^+ меньше, чем радиус иона B^+ . При охлаждении расплава, отвечающего по составу M_1 , начнет кристаллизоваться твердая фаза, обогащенная по сравнению с расплавом компонентом А. При охлаждении же расплава с составом M_2 твердая фаза будет обогащена относительно расплава компонентом В. В случае расплава M_1 наблюдаемое распределение согласуется со вторым правилом Гольдшмидта, но противоречит ему в случае расплава M_2 .

Несмотря на эти и другие [45] возражения против правил Гольдшмидта, очевидно, что размер и заряд иона играют важную роль в понимании закономерностей распределения элементов, однако их нельзя рассматривать изолированно — необходимо также принимать во внимание характеристики химических

связей. Однако в любом случае для того, чтобы прогнозировать или понять геохимию распределения элемента, необходимо знать точную величину радиуса иона и валентное состояние (или состояния), в котором он находится.

В попытках оценить размеры ионных радиусов были использованы два подхода. Один из них заключается в определении величины радиусов, исходя из теоретических моделей химической связи и длины связи. Этот способ можно свести к использованию функциональной связи между размером иона в ионном

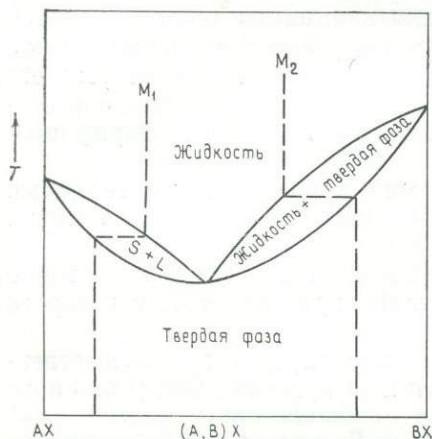


Рис. 6.9. Бинарная фазовая диаграмма с минимумом на кривой плавления. Обсуждение см. в тексте.

кристалле и некоторыми физическими свойствами этого кристалла (например, мольной преломляющей способностью). Другой подход, по сути, является геометрическим, основанным на представлении об упаковках шаров, и заключается в определении межатомных расстояний методами рентгеноструктурного анализа. Здесь применялся широко известный принцип «отношения радиусов».

Важной вехой явилась таблица ионных радиусов, опубликованная Аренсом в 1952 г. [1]. Он заметил существование закономерных связей между радиусами, потенциалами ионизации и зарядами ионов и с учетом этих закономерностей

и имевшихся к тому времени данных по межатомным расстояниям исправил более ранние определения ионных радиусов (в основном принадлежавшие Полингу). Эта система радиусов для шестерной координации наиболее часто используется и цитируется в геохимической литературе (см. приложение V). Серьезный недостаток этой системы, как и более ранних, состоит в том, что она применима только для ионов в шестерной координации и не учитывает другие валентные состояния ионов. В работах Шеннона и Превитта [360, 361] приведен обширный список межионных расстояний в окислах и фторидах по данным рентгеноструктурного анализа. На этой основе была построена система радиусов для различных валентных состояний, координационных чисел и спиновых состояний (если они определены; см. разд. 6.6) ионов. При определении радиусов была использована приблизительно линейная зависимость между ионным объемом и объемом элементарной ячейки для более чем 60 изо-

структурных серий окислов и фторидов. Тем не менее авторы вышеупомянутых работ [360, 361] для определения значений ионных радиусов по-прежнему вынуждены были постулировать размеры анионов кислорода и фтора. Для радиуса иона O^{2-} в шестерной координации было принято значение 1,40 Å (то же самое значение, что и использованное Аренсом)*. Система, о которой идет речь, позднее была дополнена и пересмотрена Шенноном [359]. Пересмотренные значения приведены в табл. 6.7, в которой можно увидеть тенденцию уменьшения радиусов для данного координационного числа как по периодам, так и вниз по группам.

Опубликованные в работах Шеннона и Превитта [360, 361] данные были использованы Уиттекером и Мантусом [432] для создания системы радиусов, согласующейся с критерием отношения радиусов. Было установлено, что 1,32 Å является наилучшей величиной ионного радиуса O^{2-} (VI) для получения значений радиусов других ионов, которые затем, в соответствии с концепцией отношения радиусов, преобразуются для других координационных условий. Поскольку у Уиттекера и Мантуса радиус иона кислорода стал на 0,08 Å меньше по сравнению с принятым Шенноном и Превиттом, а длина химических связей фиксированна, то все радиусы катионов в системе Уиттекера и Мантуса [432] на 0,08 Å больше, чем в системе Шеннона и Превитта [360, 361]. С точки зрения автора, ясные аргументы в пользу той или иной системы отсутствуют, за исключением того, что пересмотренная система радиусов Шеннона [359] является более современной и базируется на большем числе данных. В этой книге использованы значения Шеннона [359] (обе системы приведены в приложении V). Читатели геохимической литературы должны отдавать себе отчет в том, что из-за существования двух современных сводок могут возникать недоразумения. Так, например, в «Справочнике по геохимии», часть II (ред. Ведеполь, 1969—1978 г.г. [421]), система радиусов используется непоследовательно.

Хотя радиусы, приведенные в табл. 6.7, получены для катионов, окруженных ионами кислорода или фтора, очевидно, что их использование в геохимии столкнется лишь с небольшими ограничениями. Однако использовать значения ионных радиусов для интерпретации структур с ковалентной связью недопустимо. Вообще длина ковалентной связи будет отличаться от ожидаемой в том случае, если бы связь была ионной. Например, сумма ионных радиусов Fe^{2+} (VI) и S^{2-} (определенная согласно данным Шеннона, Превитта и Полинга соответственно)

* Эти же авторы, используя ранее определенные «ионные» радиусы в шестерных галогенидах со структурой NaCl [122], дали список своих значений. Поскольку они приняли для радиуса F^- значение 1,19 Å, радиусы всех катионов увеличились на 0,14 Å. Эти величины редко цитируются в литературе.

Таблица 6.7. Ионные радиусы

Ионные радиусы (в Å) приведены для различных координационных чисел (римские цифры), степеней окисления (арабские цифры) и, где это необходимо, спиновых состояний (H — высокое, L — низкое); py — пирамидальное, sq — плоский квадрат (по Шеннону [359]). Значок * означает, что в таблицах Шеннона [359] приведены данные и для других степеней окисления.

Li		Be									
1 IV	0,590	2 III	0,16								
VI	0,76	IV	0,27								
VIII	0,92	VI	0,45								
Na		Mg									
1 IV	0,99	2 IV	0,57								
V	1,00	V	0,66								
VI	1,02	VI	0,720								
VII	1,12	VIII	0,89								
VIII	1,18										
IX	1,24										
XII	1,39										
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr	
1 IV	1,37	2 VI	1,00	3 VI	0,745	2 VI	0,86	2 VI	0,79	2 VI	L 0,73
VI	1,38	VII	1,06	VIII	0,870	3 VI	0,670	3 VI	0,640	H	0,80
VII	1,46	VIII	1,12			4 IV	0,42	4 V	0,53	3 VI	0,615
VIII	1,51	IX	1,18			V	0,51	VI	0,58	4 IV	0,41
IX	1,55	X	1,23			VI	0,605	VIII	0,72	VI	0,55
X	1,59	XII	1,34			VIII	0,74	5 IV	0,355	5 IV	0,345
XII	1,64							V	0,46	VI	0,49
								VI	0,54	VIII	0,57
										6 IV	0,26
										VI	0,44
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo	
1 VI	1,52	2 VI	1,18	3 VI	0,900	4 IV	0,59	3 VI	0,72	3 VI	0,69
VII	1,56	VII	1,21	VII	0,96	V	0,66	4 VI	0,68	4 VI	0,650
VIII	1,61	VIII	1,26	VIII	1,019	VI	0,72	VIII	0,79	5 IV	0,46
IX	1,63	IX	1,31	IX	1,075	VII	0,78	5 IV	0,48	VI	0,61
X	1,66	X	1,36			VIII	0,84	VI	0,64	6 IV	0,41
XI	1,69	XII	1,44			IX	0,89	VII	0,69	V	0,50
XII	1,72							VIII	0,74	VI	0,59
XIV	1,83									VII	0,73
Cs		Ba		Lv-Lu		Hf		Ta		W	
1 VI	1,67	2 VI	1,35			4 IV	0,58	3 VI	0,72	4 VI	0,66
VIII	1,74	VII	1,38			VI	0,71	4 VI	0,68	5 VI	0,62
IX	1,78	VIII	1,42			VII	0,76	5 VI	0,64	6 IV	0,42
X	1,81	IX	1,47			VIII	0,83	VII	0,69	V	0,51
XI	1,85	X	1,52					VIII	0,74	VI	0,60
XII	1,88	XI	1,57								
		XII	1,61								
Fr		Ra		Ac-Lw							
		2 VIII	1,48								
		XII	1,70								

Mn*	Fe*	Co	Ni	Cu	Zn
2 IV H 0,66 V H 0,75 VI L 0,67 H 0,830 VII H 0,90 VIII 0,96 3 V 0,58 VI L 0,58 H 0,645 4 IV 0,39 VI 0,530	2 IV H 0,63 IV sq H 0,64 VI L 0,61 H 0,780 VIII H 0,92 3 IV H 0,49 V 0,58 VI L 0,55 H 0,645 VIII H 0,78 4 VI 0,585	2 IV H 0,58 V 0,67 VI L 0,65 H 0,745 VIII 0,90 3 VI L 0,545 H 0,61 4 IV 0,40 VI H 0,53	2 IV 0,55 IV sq 0,49 V 0,63 VI 0,690 3 VI L 0,56 H 0,60 4 VI L 0,48	1 II 0,46 IV 0,60 VI 0,77 2 IV 0,57 IV sq 0,57 V 0,65 VI 0,73 3 VI L 0,54	2 IV 0,60 V 0,68 VI 0,740 VIII 0,96
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag*	Cd
4 VI 0,645 5 VI 0,60 7 IV 0,37	3 VI 0,68 4 VI 0,620 5 VI 0,565 7 IV 0,38 8 IV 0,36	3 VI 0,665 4 VI 0,60 5 VI 0,55	1 II 0,59 2 IV sq 0,64 VI 0,86 3 VI 0,76 4 VI 0,615	1 II 0,67 IV 1,00 IV sq 1,02 V 1,09 VI 1,15 VII 1,22 VIII 1,28 2 IV sq 0,79 VI 0,94	2 IV 0,78 V 0,87 VI 0,95 VII 1,03 VIII 1,10 XII 1,31
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
4 VI 0,63 5 VI 0,58 6 VI 0,55 7 IV 0,38 VI 0,53	4 VI 0,630 5 VI 0,575 6 V 0,49 VI 0,545 7 VI 0,525 8 IV 0,39	3 VI 0,68 4 VI 0,625 5 VI 0,57	2 IV sq 0,60 4 VI 0,625 5 VI 0,57	3 IV sq 0,68 5 VI 0,57	1 III 0,97 VI 1,19 2 II 0,69 IV 0,96 VI 1,02 VIII 1,14

B	C*	N*	O	F
3 III 0,01 IV 0,11 VI 0,27	—	—	2 II 1,35 III 1,36 IV 1,38 VI 1,40 VIII 1,42	1 II 1,285 III 1,30 IV 1,31 VI 1,33
Al	Si	P	S	Cl
3 IV 0,39 V 0,48 VI 0,535	4 IV 0,26 VI 0,400	5 IV 0,17 V 0,29 VI 0,38	6 IV 0,12 VI 0,29	5 III py 0,12 7 IV 0,08
Ga	Ge	As	Se	Br
3 IV 0,47 V 0,55 VI 0,620	4 IV 0,390 VI 0,530	5 IV 0,335 VI 0,46	6 IV 0,28 VI 0,42	3 IV sq 0,59 5 III py 0,31 7 IV 0,25
In	Sn	Sb	Te	I
3 IV 0,62 VI 0,800 VIII 0,92	4 IV 0,55 V 0,62 VI 0,690 VII 0,75 VIII 0,81	3 IV py 0,76 V 0,80 5 VI 0,60	4 III 0,52 IV 0,66 VI 0,97 6 IV 0,43 VI 0,56	5 III py 0,44 VI 0,95 7 IV 0,42 VI 0,53
Tl	Pb	Bi	Po	At
1 VI 1,50 VIII 1,59 XII 1,70 3 IV 0,75 VI 0,885 VIII 0,98	2 IV py 0,98 VI 1,19 VII 1,23 VIII 1,29 IX 1,35 X 1,40 XI 1,45 XII 1,49 4 IV 0,65 V 0,73 VI 0,775 VIII 0,94	3 V 0,96 VI 1,03 3 III 1,17 5 VI 0,76	4 VI 0,94 VIII 1,08	

La	Ce	Pr	Nd	Pm
3 VI 1,032	3 VI 1,01	3 VI 0,99	2 VIII 1,29	3 VI 0,97
VII 1,10	VII 1,07	VIII 1,126	IX 1,35	VIII 1,093
VIII 1,160	VIII 1,143	IX 1,179	3 VI 0,983	IX 1,144
IX 1,216	IX 1,196	4 VI 0,85	VIII 1,109	
X 1,27	X 1,25	VIII 0,96	IX 1,163	
XII 1,36	XII 1,34		XII 1,27	
	4 VI 0,87			
	VIII 0,97			
	X 1,07			
	XII 1,14			
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
2 VII 1,22	2 VI 1,17	3 VI 0,938	3 VI 0,923	2 VI 1,07
VIII 1,27	VII 1,20	VII 1,00	VII 0,98	VII 1,13
IX 1,32	VIII 1,25	VIII 1,053	VIII 1,040	VIII 1,19
3 VI 0,958	IX 1,30	IX 1,107	IX 1,095	3 VI 0,912
VII 1,02	X 1,35		4 VI 0,76	VII 0,97
VIII 1,079	3 VI 0,947		VIII 0,88	VIII 1,027
IX 1,132	VII 1,01			IX 1,083
XII 1,24	VIII 1,066			
	IX 1,120			
Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3 VI 0,901	3 VI 0,890	2 VI 1,03	2 VI 1,02	3 VI 0,861
VIII 1,015	VII 0,945	VII 1,09	VII 1,08	VIII 0,977
IX 1,072	VIII 1,004	3 VI 0,880	VIII 1,14	IX 1,032
X 1,12	IX 1,062	VIII 0,994	3 VI 0,868	
		IX 1,052	VII 0,925	
			VIII 0,985	
			IX 1,042	
Ac	Th	Pa	U	Np
3 VI 1,12	4 VI 0,94	3 VI 1,04	3 VI 1,025	2 VI 1,10
	VIII 1,05	4 VI 0,90	4 VI 0,89	3 VI 1,01
	IX 1,09	VIII 1,15	VII 0,95	4 VI 0,87
	X 1,13	5 VI 0,78	VIII 1,00	VIII 0,98
	XI 1,18	VIII 0,91	IX 1,05	5 VI 0,75
	XII 1,21	IX 0,95	XII 1,17	6 VI 0,72
			5 VI 0,76	
			VII 0,84	
			6 II 0,45	
			IV 0,52	
			VI 0,73	
			VII 0,81	
			VIII 0,86	
Pu	Am	Cm	Bk	Cf
3 VI 1,00	2 VII 1,21	3 VI 0,97	3 VI 0,96	3 VI 0,95
4 VI 0,86	VIII 1,26	4 VI 0,85	4 VI 0,83	4 VI 0,821
VIII 0,96	IX 1,31	VIII 0,95	VIII 0,93	VIII 0,92
5 VI 0,74	3 VI 0,975			
6 VI 0,71	VIII 1,09			
	4 VI 0,85			
	VIII 0,95			

предсказывает длину связи Fe—S, равную 2,62 Å. В пирите длина этой связи составляет 2,26 Å (разд. 6.2.2). Краткое обсуждение вопросов, касающихся ковалентных радиусов, приведено в разд. 6.7.3.

Зависимость распределения элементов от их ионных радиусов и зарядов хорошо продемонстрирована в работах [293,

206]. Простой коэффициент распределения k для элемента M , перераспределяющегося между сосуществующими расплавом и кристаллом, определяется следующим образом:

$$k = \frac{M_{\text{кристг}}}{M_{\text{распл}}} \quad (6.15)$$

Значения k были определены путем анализа фенокристаллов и основной массы многих излившихся пород. На рис. 6.10а и

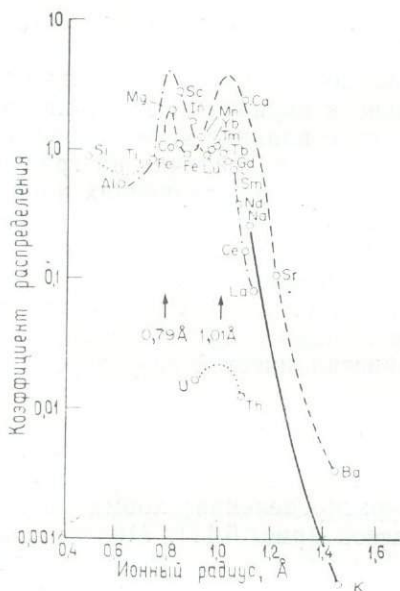


Рис. 6.10а. Зависимость коэффициента распределения элементов между авгитом и основной массой от ионного радиуса [206]. Значения ионных радиусов даны по работе [432].

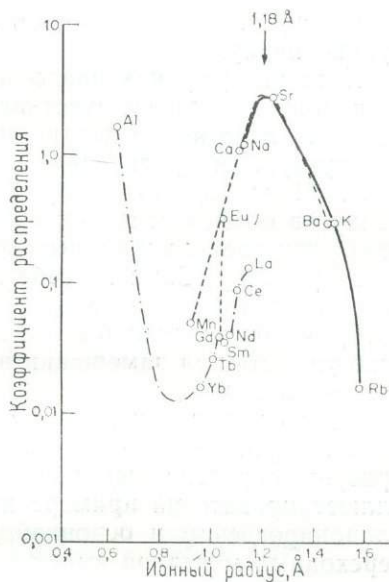


Рис. 6.10б. Зависимость коэффициента распределения элементов между плагиоклазом и основной массой от ионного радиуса [206]. Значения ионных радиусов даны по работе [432].

6.10б показана зависимость значений k от величины ионного радиуса для различных ионов. Для ионов с одинаковым зарядом или валентностью кривая, отражающая эту зависимость, имеет относительно плавный характер.

Рассмотрим вхождение в ортопироксен рассеянного компонента Mn^{2+} . Обменную реакцию можно записать следующим образом:



Перераспределение Mn^{2+} между расплавом и энстатитом неразрывно связано с перераспределением магния. Однако вид зави-

симости k от ионного радиуса, по существу, не изменится, если распределение элементов описать с помощью соотношения

$$K_D^{\text{орх}} = \frac{[\text{Mn}]_{\text{крист}} [\text{Mg}]_{\text{распл}}}{[\text{Mn}]_{\text{распл}} [\text{Mg}]_{\text{крист}}} \quad (6.16)$$

или

$$K_D^{\text{орх}} = \frac{k_{\text{Mn}}}{k_{\text{Mg}}}, \quad (6.17)$$

поскольку это приведет лишь к сдвигу по ординате на постоянную величину.

Хотя на графиках нанесено немного данных, вследствие чего положение кривой чувствительно к вариациям значений, тем не менее ясно видно контролирующее влияние ионного радиуса и структуры на распределение элементов. Наличие на графике (рис. 6.10а) двух пиков при двух различных значениях ионных радиусов объясняется существованием в структуре клинопироксена двух координационных позиций — М1 и М2, различающихся по размеру. Само по себе положение пика определяет радиус иона, который на самом деле может и не существовать, но который обеспечивал бы системе максимальную относительную стабильность при замещении в кристаллической структуре главного элемента.

Некоторые элементы часто обнаруживают отклонения от кривых, построенных по другим ионам. Эти отклонения обычно присущи определенным переходным элементам. Их можно проиллюстрировать на примере перераспределения хрома между клинопироксеном и основной массой (рис. 6.11). Многие ионы переходных металлов имеют несферическую форму и подвержены воздействию кристаллического поля, что описывается и обсуждается в следующем разделе. Таким образом, хотя заряд и радиус иона являются важными факторами, определяющими распределение элементов, существуют другие энергетические факторы, которые также необходимо принимать во внимание.

При построении графиков зависимости коэффициентов распределения от ионных радиусов используется много упрощающих допущений. Обычно нам известны координационное число или радиус иона в расплаве (или основной массе). Иону присваивается размер радиуса, отвечающий его положению в кристаллической структуре, несмотря на то что мы изучаем перераспределение элементов между расплавом и кристаллом. К тому же ионы ряда элементов могут занимать в кристалле более чем один тип позиций, причем каждой из позиций отвечает свой радиус. Однако при соблюдении осторожности кривые можно использовать для предсказания. Так, например, зная уверенно ионный радиус, неизвестные коэффициенты распределения ионов можно оценить путем интерполяции по кри-

вой для соответствующей валентности. Очевидно, это можно делать только на тех участках кривой, которые определены по относительно большому числу точек (например, часть кривой, определенная для ионов редкоземельных элементов на рис. 6.10а), и в тех случаях, когда не сказывается влияние других факторов, таких, как эффекты кристаллического поля. Сходным образом можно получить приблизительные доли элементов в двух различных валентных состояниях (если они существуют)

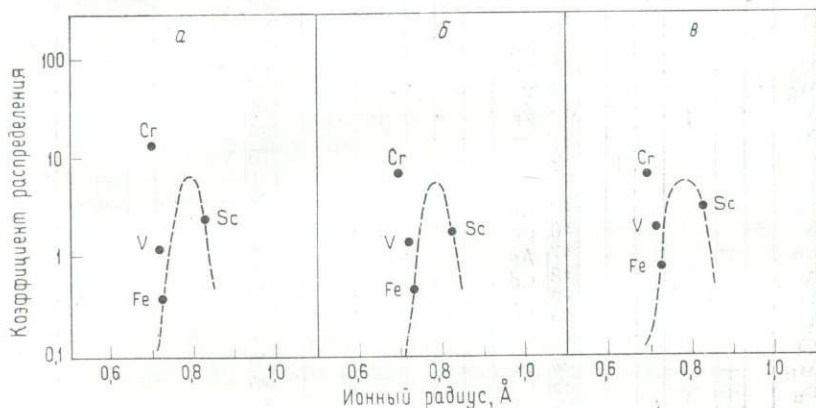


Рис. 6.11. Зависимость коэффициентов распределения ионов Sc^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} между клинопироксенами и основной массой в трех образцах базальтов (а, б и в). Штриховая линия проведена по литературным данным; ее форма и положение пика базируются на кривой, построенной для пары авгит — основная масса [206]. Для облегчения сравнения с рис. 6.10а радиусы даны по данным работы [432]. (Рисунок взят из работы [177].)

при условии, что коэффициенты распределения для ионов в этих двух состояниях сильно различаются. Примерное соотношение Eu^{2+} и Eu^{3+} в магме можно определить по наблюдаемому распределению Eu в плагиоклазе по сравнению с коэффициентами распределения для случаев, когда весь европий является либо только двухвалентным, либо только трехвалентным (при соответствующих радиусах).

Для того чтобы построить кривые зависимости k от ионного радиуса, необходимо предположить или знать валентность или состояние окисленности каждого иона. Валентность в большинстве случаев хорошо известна. Обычные валентные состояния элементов в изверженных и метаморфических породах перечислены в табл. 6.8. В некоторых случаях (например, для P, S, As, Se, металлов платиновой группы) состояние окисленности является формальным параметром, поскольку в минералах эти элементы обычно проявляют ковалентные связи.

Таблица 6.8. Валентные состояния (степени валентности элементов земных минералов)*

	Степень валентности							Степень валентности							Степень валентности											
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6						
3 Li	+						31 Ga			+							59 Pr				+					
4 Be		+					32 Ge					+					60 Nd				+	+				
5 B			+				33 As			+				+		62 Sm				+	+					
6 C				+			34 Se		-			+				63 Fu			+	+						
8 O		-					35 Br		-							64 Gd				+	+					
9 F	-						37 Rb	+								65 Tb				+	+					
11 Na	+						38 Sr		+							66 Dy				+	+					
12 Mg		+					39 Y			+						67 Ho				+	+					
13 Al			+				40 Zr				+					68 Er				+	+					
14 Si				+			41 Nb						+			69 Tm				+	+					
15 P					+		42 Mo							+		70 Yb				+	+					
16 S		-					44 Ru			+		+				71 Lu				+						
17 Cl							45 Rh			+		+				72 Hf					+					
19 K	+						46 Pd			+		+				73 Ta							+			
20 Ca		+					47 Ag	+								74 W								+		+
21 Sc				+			48 Cd		+	+						75 Re								+		
22 Ti			(+)	+			49 In			+						76 Os								+		
23 V			+		+		50 Sn			+		+				77 Ir				+	+					
24 Cr			+				51 Sb				+		(+)			78 Pt			+		+					
25 Mn		+					52 Te			-		+				79 Au				+	+					
26 Fe		+		+			53 I		-							80 Hg		+	+		+					
27 Co		+		+			55 Cs	+								81 Tl		+		+						
28 Ni		+		+			56 Ba		+							82 Pb			+							
29 Cu	+	+					57 La			+						83 Bi				+	+					
30 Zn		+					58 Ce			+		(+)				90 Th						+			+	+
																92 U						+		+	+	+

* Некоторые элементы имеют другие степени окисления в земных минералах (например, в лунных минералах может быть Cr²⁺). Значения могут и не соответствовать водным и осадочным системам. Степени окисления формальны в том случае, если элементы в минералах связаны ковалентно. Некоторые элементы встречаются также в форме самородных.

Состояние окисленности элемента в магматической или метаморфической системе зависит от температуры, состава и, что самое важное, от окислительно-восстановительного потенциала. В окислительных условиях реакция $2\text{FeO}_{\text{магма}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{магма}}$ сдвинута вправо. Это в свою очередь определяет последовательность фракционирования магм: например, при фракционной кристаллизации двух магм близкого состава окисные минералы будут образовываться раньше в той из них, которая сильнее окислена. Однако, как показывают данные табл. 6.8, в земных изверженных или метаморфических породах большинство элементов находится только в одном валентном состоянии. Существование двух состояний обычно можно объяснить на основе относительной стабильности электронных конфигураций, присущих различным ионам; например, ион Eu^{2+}

обладает конфигурацией $[Xe] 4f^7$, повышенная стабильность которой является результатом относительно низкой энергии заполненного наполовину f -уровня (см. приложение III).

В гл. 5 было показано, что многие элементы имеют очень низкие коэффициенты распределения в системе кристалл/базальтовая магма. Ионные радиусы элементов и (или) состояния окисленности препятствуют их вхождению (в сколько-нибудь заметной степени) в породообразующие минералы. В результате они накапливаются в конечных продуктах фракционной кристаллизации или обогащают первые порции жидкой фазы при частичном плавлении. К этой группе относятся крупные (такие, как Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+}) и высокозаряженные ионы (типа Zr^{4+} и Hf^{4+}), хотя кристаллизация аксессуарных минералов, например циркония, может приводить к отклонениям от этой общей тенденции. Элементы, обнаруживающие такое поведение, были названы *несовместимыми элементами*. Такие ионы, как Ba^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Rb^+ , и ионы лантаноидов были также названы *крупными литофильными ионами* (LIL-элементы). Однако употребление этих двух терминов несколько неопределенно, и иногда в LIL-группу включают не особенно крупные ионы (например, Zr^{4+VI} , 0,72 Å). Это означает, что в современном употреблении обозначение LIL стало почти синонимом термина «несовместимые элементы» и поэтому им лучше не пользоваться, за исключением случаев чрезвычайно крупных ионов.

Небольшие различия в ионных радиусах группы элементов, обладающих близкими химическими свойствами, можно использовать для решения петрологических проблем. В группе редкоземельных элементов лантаноидов (от La до Lu) радиусы ионов в состоянии окисленности 3+ монотонно уменьшаются от 1,03 Å для La^{3+} (в шестерной координации) до 0,86 Å для Lu^{3+} . В большинстве магматических систем все редкоземельные элементы (р.з.э.) находятся в состоянии окисленности 3+. Исключение составляет европий, который может присутствовать в виде Eu^{2+} и Eu^{3+} . Соотношение между этими ионами определяется такими факторами, как летучесть кислорода и состав родоначальной магмы. Данные, приведенные в гл. 5, показывают, что коэффициенты распределения k для отдельных р.з.э. иногда систематически меняются в зависимости от атомного номера и, следовательно, от ионного радиуса. Вхождение крупных (или «легких») ионов р.з.э. (от La до Sm) в гранаты затруднено, поэтому нормализованный по хондритам спектр распространенности р.з.э. для этого минерала часто обнаруживает заметное обогащение «тяжелыми» р.з.э. (см. рис. 5.1). В противоположность этому в плагиоклазы затруднено вхождение менее крупных ионов р.з.э. (от Gd до Lu). Возникающий в результате типичный нормализованный спектр распространенности показан на рис. 5.1. В гл. 5 также упоминалось о часто

встречающейся в плагиоклазах «европиевой аномалии», которая проявляется на рис. 6.10б в нарушении европием кривой, определенной по другим ионам р. з. э.

В качестве примера применения этих аспектов распределения р. з. э. можно рассмотреть их использование в анализе процесса зарождения базальтовых расплавов при частичном плавлении плагиоклаз-клинопироксен-оливиновой ассоциации.

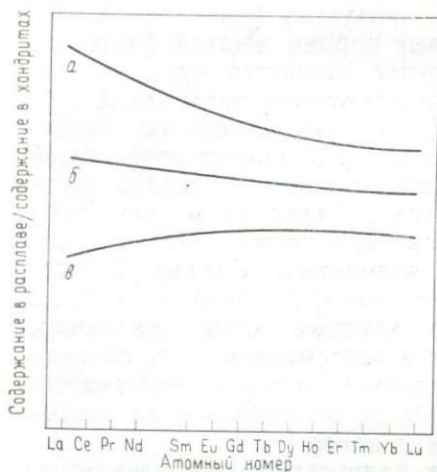


Рис. 6.12. Схематический график нормированных по хондритам концентраций р. з. э. в расплавах на последовательных стадиях фракционного плавления оливин-клинопироксен-плагиоклазового источника. Показаны спектры для первой порции расплава (а) и последующих фракций расплава (б и в) (см. текст).

наруживающий обеднение легкими р. з. э. (рис. 6.12, в). Расплавы промежуточных стадий будут обладать спектром, похожим на тот, что изображен на рис. 6.12, б. Этот гипотетический пример показывает, как зависят спектры распространенности р. з. э. для последовательных фракций частичного плавления от порядка плавления минералов. Количественный уровень концентрации этих элементов в расплавах и точный вид спектров их распространенности будут зависеть от следующих факторов:

- а) модальных соотношений минералов в исходном веществе;
- б) концентрации р. з. э. в каждой из минеральных фаз;
- в) последовательности плавления;
- г) степени разделения последовательных фракций расплава и твердого остатка.

Последовательность плавления минеральных фаз будет отражаться на нормализованном спектре распространенности. Если плагиоклаз начинал плавиться первым, то (если исключить из рассмотрения какие-либо эффекты европиевой аномалии) спектр распространенности р. з. э. покажет относительное обогащение первых порций жидкости легкими р. з. э. по сравнению с тяжелыми (рис. 6.12, а). Этот тип спектра будет сочетаться с относительно высокими концентрациями в расплаве других несовместимых элементов, таких, как Ва, Rb и К. Твердый остаток будет обедняться этими несовместимыми элементами и легкими р. з. э. Если каждый возникающий расплав удаляется и изолируется от твердого остатка, то расплавы поздних стадий плавления приобретут спектр, об-

Эти факторы рассмотрены ниже, в гл. 8. Там же приводятся математические выражения, позволяющие количественно оценить интенсивность этих процессов.

В качестве дополнительных указаний, проливающих свет на генезис пород, можно рассматривать различную степень захвата плагиоклазом европия по сравнению с другими ионами р. з. э., в частности Sm^{3+} и Gd^{3+} . Предпочтительный захват европия является следствием существования этого элемента в магме в двух состояниях окисленности — Eu^{2+} и Eu^{+3} , в то время как другие ионы р. з. э. обычно присутствуют только в трехвалентном состоянии. Таким образом, если во фракционную кристаллизацию магмы вовлекается значительное количество плагиоклаза, то накапливающаяся твердая фаза будет иметь положительную европиевую аномалию, а остаточная жидкость — отрицательную. Аргументы такого рода используются для расшифровки происхождения некоторых лунных пород (см. гл. 3).

Знание размеров ионов и их зарядов может также помочь в интерпретации деталей структуры минералов. Размеры и заряд составляющих кристалл атомов определяют мольный объем кристалла. Изоморфное вхождение в структуру более мелкого или более крупного иона изменяет энергию решетки, поскольку меняется равновесное расстояние, разделяющее ионы. Таким образом, расчет энергий решеток соответствующих индивидуальных структур может позволить определить наиболее стабильную конфигурацию распределения ионов в минерале. Этот способ довольно успешно продемонстрирован при определении распределения катионов по имеющимся в структуре амфиболов позициям (M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , T_1 и T_2). Для того чтобы определить, какая конфигурация ионов в амфиболах (со структурным типом куммингтонита и глаукофана) имеет наименьшую энергию решетки, была рассчитана энергия примерно 120 различных ионных ансамблей [430]. Результаты расчетов качественно и полуколичественно согласуются с наблюдаемым преимущественным вхождением трехвалентных ионов в позиции M_2 и с другими распределениями ионов по позициям в конкретных минералах группы амфиболов. Однако в такого рода расчетах не принимается во внимание влияние ковалентности и кристаллического поля, поэтому интерпретировать их нужно с осторожностью.

6.6. Влияние кристаллического поля. Теория кристаллического поля имеет отношение к характеристикам химических связей тех атомов, которые имеют переменное количество электронов на d - или f -уровне. Они получили название переходных металлов (или лантаноидов). Эта теория трактует природу взаимодействия иона переходного металла с окружающими его анионами, или *лигандами*, как чисто электростатическую; ины-

ми словами, лиганды рассматриваются как точечные заряды. Особым успехом отмечено применение этой теории для интерпретации геохимического поведения первой серии переходных элементов — от скандия до меди. Поэтому в данной книге описание приложений теории ограничивается этими девятью элементами.

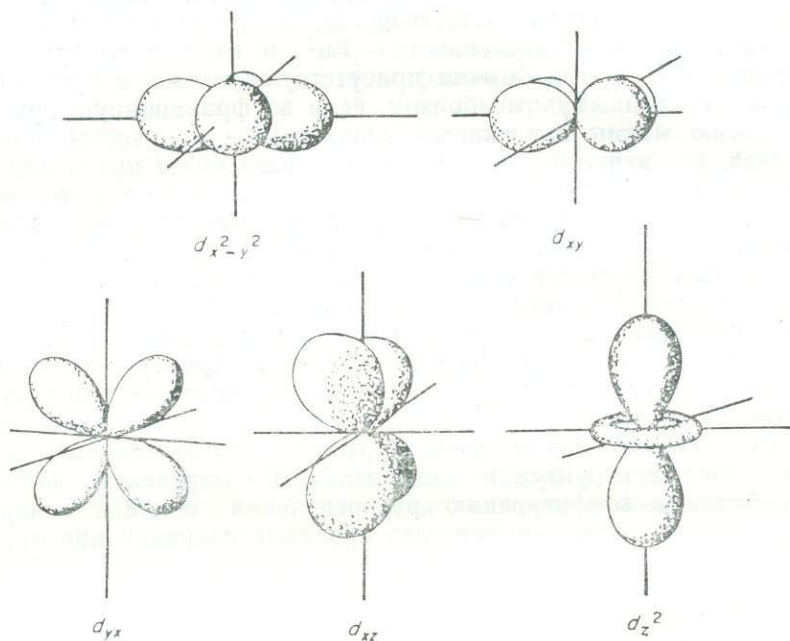


Рис. 6.13. Электронные конфигурации пяти d -орбиталей.

Функции, описывающие пространственное распределение электронной плотности вокруг ядер, называются *орбиталями*; каждая из них однозначно задается ее квантовыми числами. Пространственное распределение может быть или сферическим, или локализованным и, следовательно, иметь направленную форму. В ионах переходных элементов от Sc до Cu пять $3d$ -орбиталей заполнены электронами только частично. Вследствие направленного характера этих орбиталей (рис. 6.13) ионы переходных металлов во многих случаях имеют несферическую форму. Энергия взаимодействия между катионами переходных элементов и анионами (рассматриваемыми как точечные заряды) будет, таким образом, варьировать как функция типа координационного окружения, расстояния между ионами, силы точечных зарядов.

Октаэдрическая координация. В случае расположения отрицательно заряженных лигандов вокруг иона переходного элемента в октаэдрической координации (как это изображено на рис. 6.14) энергия взаимодействия должна быть выше для орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , чем для орбиталей d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , потому что первые ориентированы на лиганды. Максимальная электронная плотность трех d -орбиталей — d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} — сосредоточена между группами из четырех расположенных в одной плоскости лигандов (т. е. в каждой из плоскостей xy , yz и xz).

Каждая из этих орбиталей стабилизирована, или, что то же самое, имеет более низкую энергию по сравнению с уровнем энергии, который возник бы при том же самом общем заряде лигандов, расположенных на тех же расстояниях, но в случае если бы гипотетическое и однородное распределение электронной плотности в виде сферы окутывало центральный ион (т. е. в случае сферического поля).

Таким образом, пять d -орбиталей делятся в электростатическом поле на две группы: « t_{2g} »-группу орбиталей, являющуюся стабильной, и « e_g »-группу орбиталей, нестабильную по отношению к средней энергии d -орбиталей. Разница в энергиях между этими двумя группами называется *расщеплением кристаллического поля* (обозначается Δ_0); оно показано на диаграмме энергетических уровней на рис. 6.15. Энергия орбиталей группы e_g превышает средний энергетический уровень на $\frac{3}{5}\Delta_0$, в то время как энергия t_{2g} -орбиталей ниже этого уровня на $\frac{2}{5}\Delta_0$. Заполнение орбиталей электронами происходит, согласно правилу электронной конфигурации Хунда, таким образом, что каждый из трех первых электронов в d -орбиталях занимает поодиночке низкоэнергетические орбитали группы t_{2g} , причем их спины оказываются параллельными. Если в d -орбиталях находятся четыре или пять электронов, то возможны две конфигурации. Какая из них окажется предпочтительной, зависит от величины Δ_0 . Если Δ_0 мало, то более вероятно, что четвертый и пятый электроны поодиночке займут обе орбитали группы e_g . Если же Δ_0 достаточно велико, то для четвертого и пятого электронов энергетически выгоднее занять орбиталь, уже содержащую один электрон. В этом случае избыток энер-

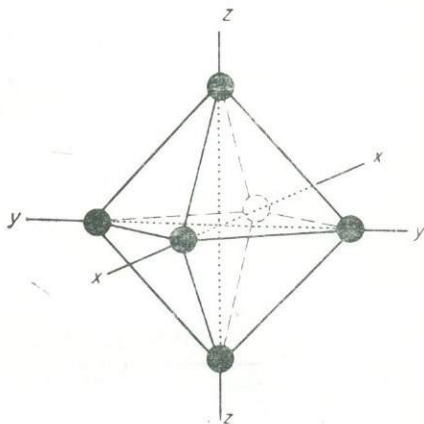


Рис. 6.14. Схематическая диаграмма расположения лигандов в октаэдрической координации.

гии, возникающий при объединении двух электронов на одной орбитали, меньше, чем энергия Δ_0 . Первая конфигурация называется *высокоспиновым состоянием*; она возникает при относительно слабом электростатическом поле. Вторая конфигурация в *низкоспиновом состоянии* обусловлена сильным полем.

Если же ион содержит в $3d$ -орбиталях больше пяти электронов, то должны возникать электронные пары; электроны будут последовательно сдвигаться сначала в орбиталях группы t_{2g} ,

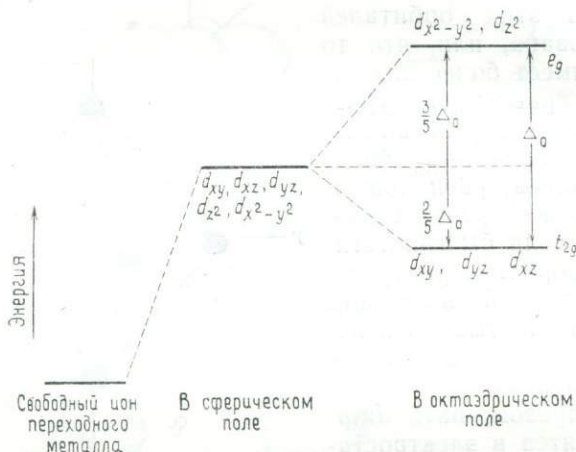


Рис. 6.15. Относительные энергетические уровни d -орбиталей ионов переходных металлов для «свободного» иона и ионов в сферическом и октаэдрическом координационных полях.

затем в орбиталях группы e_g до тех пор, пока каждая из пяти $3d$ -орбиталей не будет содержать по два электрона (т. е. максимально десять $3d$ -электронов). Для ионов с $3d^6$ - и $3d^7$ -конфигурациями возможно как высокоспиновое, так и низкоспиновое состояние. Представляется, однако, что Δ_0 всех минералов, по крайней мере при тех давлениях, которые имеют место в земной коре, никогда не бывают достаточно велики, чтобы привести к низкоспиновому состоянию все $3d$ -конфигурации.

Электронные конфигурации ионов переходных металлов приведены в табл. 6.9. Ионы в высокоспиновом состоянии и с конфигурациями, отличными от $3d^0$, $3d^5$ или $3d^{10}$, будут стабильнее в октаэдрическом, чем в сферическом поле. Эта стабилизация называется *энергией стабилизации кристаллического поля* (английское сокращение CFSE). Ее значение зависит от точной электронной конфигурации иона и от величины параметра расщепления Δ_0 . Приблизительные значения этой энергии для высокоспиновых состояний в долях Δ_0 приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9. Конфигурация электронов и энергии стабилизации кристаллического поля для ионов некоторых переходных элементов в октаэдрической координации и высокоспиновом состоянии

Ион	Конфигурация электронов	Конфигурация 3d-электронов					CFSE
		t_{2g}	e_g				
Sc ³⁺ ; Ti ⁴⁺	(Ar)*						O
Ti ³⁺	(Ar)3d ¹	1					$\frac{2}{5} \Delta_0$
V ³⁺	(Ar)3d ²	1 1					$\frac{4}{5} \Delta_0$
Cr ³⁺	(Ar)3d ³	1 1 1					$\frac{6}{5} \Delta_0$
Mn ²⁺ ; Fe ³⁺	(Ar)3d ⁵	1 1 1 1 1					O
Fe ²⁺	(Ar)3d ⁶	↑↓ 1 1 1 1					$\frac{2}{5} \Delta_0$
Co ²⁺	(Ar)3d ⁷	↑↓ ↑↓ 1 1 1					$\frac{4}{5} \Delta_0$
Ni ²⁺	(Ar)3d ⁸	↑↓ ↑↓ ↑↓ 1 1					$\frac{6}{5} \Delta_0$
Cu ²⁺	(Ar)3d ⁹	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ 1					$\frac{3}{5} \Delta_0$
Zn ²⁺	(Ar)3d ¹⁰	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓					O

* (Ar) — конфигурация аргона: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶.

Ионы с конфигурациями 3d⁰, 3d⁵ (высокоспиновыми) или 3d¹⁰ имеют сферическую симметрию и не обладают CFSE.

Тетраэдрическая координация. Для тетраэдрической координации, показанной на рис. 6.16, стабильными по отношению к средней энергии *d*-орбиталей являются орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а нестабильными — d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Эти группы соответственно обозначаются *e* и t_2 . Параметр расщепления кристаллического поля обозначается Δ_t (он составляет примерно $\frac{4}{9} \Delta_0$ для тех же самых лигандов, удаленных друг от друга на те же расстояния). Таким образом, t_2 -орбитали нестабильны, поскольку их энергия на $\frac{2}{5} \Delta_t$ превышает среднюю энергию *d*-орбиталей, а *e*-орбитали стабильны, так как их энергия на $\frac{3}{5} \Delta_t$ ниже средней энергии (см. рис. 6.17). Как и для октаэдрической координации, возможны высокоспиновое и низкоспиновое состояния, но в минералах земной коры низкоспиновое состояние отсутствует. Приблизительные значения CFSE, измеренные в долях Δ_t , для высокоспиновых состояний приведены в табл. 6.10.

Помимо правильных октаэдров и тетраэдров в минера-

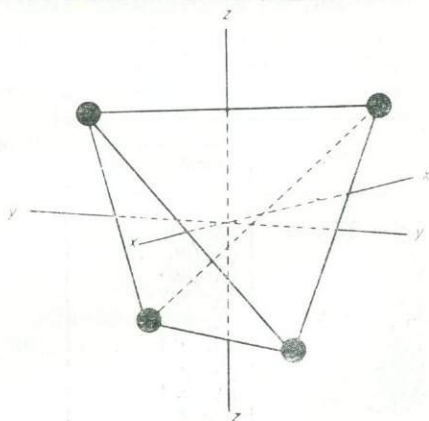


Рис. 6.16. Схематическая диаграмма расположения лигандов в тетраэдрической координации.

лах и, вероятно, в силикатных расплавах присутствуют и другие координационные полиэдры. В работе [44] рассмотрена природа расщепления кристаллического поля для полиэдров, обладающих тетрагональной, тригональной и моноклинной симметрией. Понижение симметрии ведет к дальнейшему энерге-

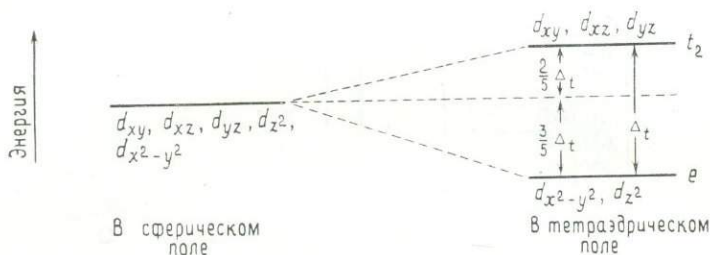


Рис. 6.17. Относительные энергетические уровни d -орбиталей ионов переходных металлов в сферическом и тетраэдрическом координационных полях.

тическому расщеплению e_g - и t_{2g} -орбиталей по сравнению с расщеплением в кубической симметрии. Например, в ортопироксене позиция M2 представляет собой искаженный полиэдр с координационным числом 6 (см. разд. 6.2.2). Низкая симметрия этой позиции приводит к расщеплению e_g - и t_{2g} -орбиталей таким образом, что расположение ионов Fe^{2+} в искаженных позициях M2 делает структуру более стабильной по сравнению с той, которая возникла бы в случае размещения этих ионов в более правильной позиции M1. Таким образом, с позиций тео-

Таблица 6.10. Электронная конфигурация и энергии стабилизации кристаллического поля для ионов некоторых переходных элементов в тетраэдрической координации и высокоспиновом положении

Ион	Электронная конфигурация	Конфигурация $3d$ -электронов		CFSE
		e	t_2	
$\text{Sc}^{3+}; \text{Ti}^{3+}$	(Ar)*			0
Ti^{3+}	(Ar) $3d^1$	1		$\frac{3}{5} \Delta t$
V^{3+}	(Ar) $3d^2$	1 1		$\frac{6}{5} \Delta t$
Cr^{3+}	(Ar) $3d^3$	1 1 1		$\frac{4}{5} \Delta t$
$\text{Mn}^{2+}; \text{Fe}^{3+}$	(Ar) $3d^5$	1 1 1 1 1		0
Fe^{2+}	(Ar) $3d^6$	$\uparrow\downarrow$ 1 1 1 1		$\frac{3}{5} \Delta t$
Co^{2+}	(Ar) $3d^7$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 1 1 1		$\frac{6}{5} \Delta t$
Ni^{2+}	(Ar) $3d^8$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 1 1		$\frac{4}{5} \Delta t$
Cu^{2+}	(Ar) $3d^9$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 1		$\frac{2}{5} \Delta t$
Zn^{2+}	(Ar) $3d^{10}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$		0

* (Ar) — конфигурация аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Таблица 6.11. Энергии стабилизации кристаллического поля (CFSE) и энергии предпочтения октаэдрической позиции (OSPE) для ионов переходных металлов в шпинели

Число 3d-электронов	Ион	CFSE октаэдр., кДж/моль	CFSE тетраэдр., кДж/моль	OSPE, кДж/моль
0	Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺	0	0	0
1	Ti ³⁺	87,5	58,6	28,9
2	V ³⁺	160,2	106,7	53,5
3	Cr ³⁺	224,7	66,9	157,8
4	Cr ²⁺	100,4	29,3	71,1
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	0	0	0
6	Fe ²⁺	49,8	33,1	16,7
7	Co ²⁺	92,9	61,9	31,0
8	Ni ²⁺	122,2	36,0	86,2
9	Cu ²⁺	90,4	26,8	63,6
10	Zn ²⁺	0	0	0

рни кристаллического поля можно объяснить упорядочение катионов, наблюдаемое в ортопироксенах.

Для отдельных электронных конфигураций энергетически более выгодно находиться в искаженном координационном полиэдре, чем в правильном окружении, поскольку при этом возможен выигрыш в CFSE за счет дальнейшего расщепления энергий, относящихся к *t*- и *e*-группам орбиталей. Это явление известно как *эффект Яна — Теллера*. Примером являются ионы с конфигурациями d^4 , d^6 и d^9 в высокоспиновом состоянии в октаэдрической координации и ионы с конфигурациями d^3 , d^4 , d^8 и d^9 в высокоспиновом состоянии в тетраэдрической координации. Наличие у ионов переходных элементов в системах магматических и метаморфических пород только определенных состояний окисленности ограничивает проявление эффекта Яна — Теллера такими ионами, как Cu²⁺ (в октаэдрической позиции), Fe²⁺ (в октаэдрической), Cr³⁺ (в тетраэдрической) и Ni²⁺ (в тетраэдрической).

Следует заметить, что изложение теории кристаллического поля было по необходимости сжатым. Читатели, заинтересованные в более детальном знакомстве с теорией, могут обратиться к работам [73, 305, 44].

Определение параметров расщепления Δ_0 и Δ_t . Значения параметров расщепления для октаэдрической координации, Δ_0 , были определены при изучении оптических спектров поглощения* водных растворов ионов переходных элементов и стекол с добавками этих элементов. Величины октаэдрических CFSE для большого числа ионов переходных элементов (табл. 6.11)

* Частота поглощенного излучения ν связана с параметром расщепления через выражение $\nu = \Delta/h$, где h — постоянная Планка.

были рассчитаны по значениям Δ_0 , определенным для структур окислов [97, 242].

Имеется очень мало достоверных данных для ионов переходных элементов в тетраэдрической координации, поэтому для определения Δ_t [97, 242] пришлось прибегнуть к теоретическому соотношению, согласно которому Δ для ионов в тетраэдрической позиции составляет $4/9$ от Δ_0 . Это означает, что ошибка определения величин Δ может достигать 25%. Рассчитанные таким способом значения тетраэдрической CFSE [97] приведены в табл. 6.11.

Значения октаэдрических и тетраэдрических CFSE широко используются при интерпретации геохимического поведения ионов переходных элементов, но следует помнить, что, хотя величины параметров расщепления ионов подобны в ряду окислов одинаковой структуры, это бывает отнюдь не всегда. Например, Δ_0 для Cr^{3+} в окисле Cr_2O_3 меньше, чем в рубиновой шпинели или рубине. Обзор экспериментальных исследований спектров поглощения минералов и определение CFSE для многих ионов переходных элементов выполнены Барнсом [44]. В табл. 6.12

Таблица 6.12. Некоторые энергии стабилизации кристаллического поля октаэдрической координации (CFSE) в структурах минералов

Ион	Минерал и позиция	CFSE, кДж/моль	Ссылка
Fe^{2+}	Фаялит M1	57,7	{ [44, 415]
	Фаялит M2	53,6	
	Форстерит M1	61,7	
	Форстерит M2	54,8	
	Бронзит M1	48,1	{ [44]
	Бронзит M2	49,0	
	Ортоферросилит M1	46,0	
Ni^{2+}	Ортоферросилит M2 ($\text{FS}_{85,4}$)	47,3	{ [443]
	Оливин синтетич. M1	114,2	
Cr^{3+}	($\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$) $_2\text{SiO}_4$ M2	107,5	{ [44]
	Уваровит	236,4	

приведены значения CFSE для некоторых ионов, находящихся в ряде минералов в октаэдрических или слабо искаженных октаэдрических позициях. Их можно сопоставить со значениями из табл. 6.11 и убедиться, что разница между ними невелика.

Разница между октаэдрической и тетраэдрической CFSE какого-либо иона называется энергией предпочтения октаэдрической позиции (английское сокращение OSPE). Ее значения для ряда ионов даны в табл. 6.11. Структуры, в которых ионы с высокими значениями OSPE занимают октаэдрические пустоты, существенно стабильнее структур, в которых эти ионы помещались бы в тетраэдрических позициях. Можно приблизительно

сценить характер распределения ионов по имеющимся позициям с помощью соотношения

$$\frac{n_{\text{окт}}}{n_{\text{тетр}}} = e^{-(\text{OSPE})/RT}. \quad (6.18)$$

Практически позиция, которую действительно займет ион, определяется относительным количеством и размерами имеющихся тетраэдрических и октаэдрических позиций и влиянием других ионов, «претендующих» на те же позиции.



Рис. 6.18. Соотношение коэффициентов распределения четырех ионов переходных металлов между кристаллом и основной массой для оливина и клинопироксена в пикрите.

Влияние OSPE на распределение ионов переходных металлов иллюстрируется графиком, представленным на рис. 6.18. Он построен с использованием соотношения Вант-Гоффа, связывающего коэффициент распределения $k = [M]_{\text{оливин}}/[M]_{\text{расплав}}$ и энтальпию обмена:

$$\ln k = -\Delta H/RT + B. \quad (6.19)$$

В этом выражении доминирующей составляющей энтальпии или теплоты обмена одного моля какого-либо иона между расплавом (или магмой) и сосуществующими кристаллами оливина может оказаться энергия предпочтения октаэдрической позиции. Это предположение разумно, поскольку существенная доля ионов переходных элементов может занимать тетраэдрические позиции в структуре расплава, но не оливина, где они находятся в октаэдрической координации. Если это допущение относительно природы энтальпии справедливо, то для различных ионов в одной и той же системе должна соблюдаться линейная связь меж-

ду $\ln k$ и OSPE. На рис. 6.18 можно увидеть, что экспериментально определенные в некоторых базальтах коэффициенты распределения ряда ионов переходных металлов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}) между фенокристаллами оливина и основной массой следуют ожидаемому тренду. (На рисунке также видно, что подобные результаты получены для клинопироксенов.)

Наклон линий на рис. 6.18 является функцией температуры, как это следует из уравнения (6.19), и относительной доступности различных катионных позиций в расплаве. Очевидно

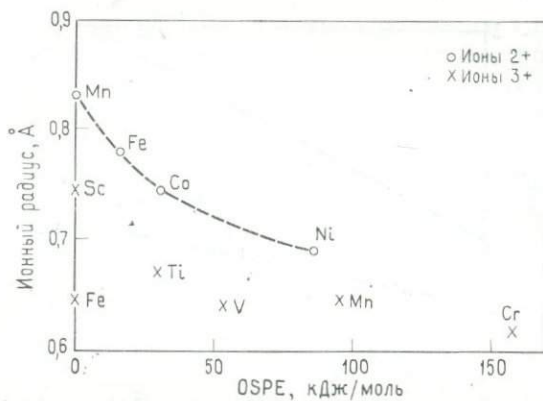


Рис. 6.19. Соотношение между ионными радиусами и энергиями предпочтения октаэдрической позиции для некоторых двух- и трехзарядных ионов переходных металлов.

также, как это следует из разд. 6.5, что важным фактором, влияющим на распределение элементов, является ионный радиус. Ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} имеют близкие, но не идентичные радиусы (см. табл. 6.7), и эти различия также могут помочь при определении вида графика, показанного на рис. 6.18. Поскольку радиусы этих четырех ионов монотонно меняются с изменением OSPE (рис. 6.19), в этой системе практически невозможно определить точный вклад в распределение ни эффектов кристаллического поля, ни размеров ионных радиусов. Кроме того, длина связи между ионом переходного металла и анионом (а следовательно, и радиус катиона) частично определяется эффектами кристаллического поля.

Однако для ионов, находящихся в трехвалентном состоянии, отсутствует монотонная зависимость между радиусом и OSPE (см. рис. 6.19), некоторые ионы (например, Cr^{3+} и Fe^{3+}), обладая близкими радиусами, имеют сильно различающиеся значения OSPE. На рис. 6.11 изображены графики зависимости $\ln k$ от ионного радиуса при перераспределении трехвалентных ио-

нов между клинопироксеном и сосуществующей базальтовой основной массой. Эти обобщенные кривые основаны на зависимостях, приведенных в работе [206]. Видно, что Cr^{3+} значительно отклоняется от кривой, имея намного больший коэффициент распределения, чем Fe^{3+} , несмотря на близость их ионных радиусов. Некоторое отклонение от обобщенной кривой обнаруживает также V^{3+} . Эти наблюдения позволяют предположить, что явления кристаллического поля играют более важную роль в управлении процессами распределения элементов, чем эффекты ионных радиусов [177].

Такую же роль кристаллического поля демонстрирует структура шпинели с имеющимися в ней тетраэдрическими и октаэдрическими координационными позициями, доступными для катионов (разд. 6.2.2). В нормальных шпинелях ионы с зарядом $2+$ размещаются по тетраэдрическим позициям. Однако, если катионы с зарядом $2+$ имеют более высокую энергию предпочтения октаэдрической позиции, чем ионы с зарядом $3+$, появляется возможность образования обратной или частично обратной шпинели. Из приведенных в табл. 6.2 сведений относительно нормальной и обратной структур некоторых природных шпинелей видно, что обратными являются те, которые содержат двухвалентные ионы с высокой энергией предпочтения октаэдрической позиции. Например, NiAl_2O_4 является обратной, тогда как MgAl_2O_4 — нормальной шпинелью; Mg^{2+} и Al^{3+} не имеют энергии стабилизации кристаллического поля. Однако, как упомянуто в разд. 6.2.2, помимо энергии кристаллического поля существуют и другие факторы, определяющие распределение катионов по имеющимся в структуре шпинели позициям.

Теперь мы в состоянии понять важное влияние этих структурных параметров на распределение элементов, например, в процессе становления Скергаардского расслоенного интрузива (см. гл. 5). Исходя из величин энергий предпочтения октаэдрической позиции, мы можем ожидать, что при кристаллизации оливина магма должна быстрее обедняться Ni^{2+} , чем Co^{2+} . Именно это и наблюдается в Скергаардском интрузиве. Порядок уменьшения энергии предпочтения октаэдрической позиции для двух- и трехзарядных ионов переходных металлов, а именно



совпадает с наблюдаемым порядком удаления этих рассеянных элементов из фракционирующей магмы. В наблюдаемом поведении такого главного элемента, как железо, имеются отклонения от теоретической последовательности.

6.7. Эффекты ковалентности. С помощью ионной модели химической связи можно достичь значительных успехов в описа-

нии химических свойств минералов. Однако в ряде случаев (в особенности это касается сульфидных минералов) эта модель оказывается неприменимой и возникает необходимость принимать во внимание ковалентный характер связи между элементами. В основе ковалентной модели химической связи лежит понятие о перекрытии электронных орбиталей вступающих в связь атомов. Эту модель можно описывать либо в рамках теории валентной связи с точки зрения локализации электронных пар между связывающимися атомными ядрами, либо с позиций теории орбиталей, рассматривая образование орбиталей путем добавления электронов к мультиядерной системе. Последняя теория трактует орбитали в молекулах во многом так, как если бы они располагались в единичном атоме.

Обсуждение моделей химической связи не входит в круг задач данной книги. Изложение теории валентной связи, включающей концепцию гибридизации орбиталей, и теории молекулярных орбиталей можно найти во многих учебниках химии. В этом разделе кратко рассмотрено приложение теории молекулярных орбиталей к связям между элементами в сульфидных минералах. Далее следует краткое изложение понятий электроотрицательности и ковалентных радиусов.

6.7.1. Приложение теории молекулярных орбиталей. В теории кристаллического поля игнорируется возможность какого бы то ни было перекрытия электронных орбиталей при образовании химической связи. Лиганды в ней принимаются за точечные заряды, а взаимодействие лигандов с ионами переходных элементов трактуется как чисто электростатическое. Теория молекулярных орбиталей рассматривает совместно как явления перекрытия орбиталей, так и электростатические факторы при образовании связи. Образование молекулярных орбиталей происходит путем комбинирования атомных орбиталей.

Эти аспекты можно иллюстрировать, рассмотрев связь шести атомов серы, находящихся в октаэдрической позиции, с центральным ионом переходного элемента. Две из пяти $3d$ -орбиталей, одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали центрального иона могут гибридизоваться (d^2sp^3), образуя шесть орбиталей, ориентированных по направлениям на лиганды. Если эти орбитали не содержат электронов, то они существенно перекроются с s - и p -орбиталями лигандов серы, образовав две системы молекулярных орбиталей — систему связывающих орбиталей (обозначается символом σ) с высокой электронной плотностью между атомами и систему антисвязывающих орбиталей (σ^*) с присущей ей низкой электронной плотностью. Энергия связывающей системы ниже, а антисвязывающей — выше, чем энергия необъединенных атомных орбиталей атомов серы и пе-

реходного элемента. Заполнение молекулярных орбиталей электронами подчиняется принципу исключительности Паули, согласно которому на каждой из них может находиться максимум два электрона.

Мы можем теперь перейти к описанию с этих позиций связей в минерале пирите FeS_2 (описание структуры приведено в разд. 6.2.2). Две системы гибридных орбиталей — sp^3 атомов

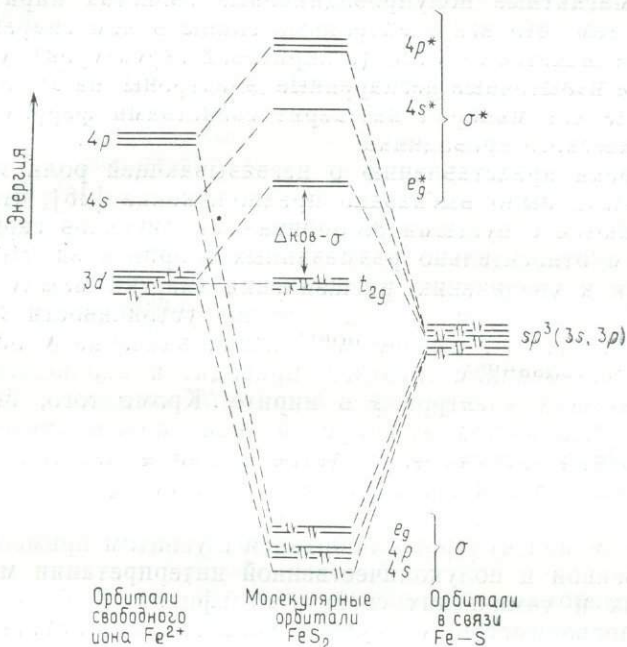


Рис. 6.20. Схема энергетических уровней σ -молекулярных орбиталей в пирите FeS_2 . Орбитали в связи Fe-S — орбитали атомов серы, участвующие в этой связи.

серы и d^2sp^3 атомов железа — перекрываются, приводя к образованию связывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталей. Только две из пяти $3d$ -орбиталей атома железа участвуют в σ -связи (они принадлежат к группе e_g). Три другие $3d$ -орбитали являются *несвязывающими* [26]. На рис. 6.20 схематически изображены молекулярные орбитали в пирите. Расщепление энергии между t_{2g} - и e_g^* -группами $3d$ -орбиталей железа обозначено $\Delta_{\text{роб}}$.

Из двадцати участвующих в связи электронов (по пять от каждого атома серы и восемь — от атома железа в FeS_2) два занимают одну s -связь S-S и двенадцать — шесть σ -связей металл — сера. Остальные шесть принадлежат t_{2g} -группе $3d$ -орбиталей Fe. Заполнение молекулярных орбиталей подчиняется

принципу *дистраивания*, согласно которому первыми заполняются орбитали с более низкими энергиями. В случае FeS_2 σ^* -орбитали остаются незанятыми. Это означает, что для электронов энергетически выгодно объединяться в пары на σ -орбиталях, чем поодиночке занимать σ - и σ^* -орбитали. Fe II, следовательно, находится в низкоспиновом состоянии, вследствие чего достигается значительная стабильность.

Диамангнитные полупроводниковые свойства пирита объясняются тем, что все электронные спины в нем спарены. Этим пирит отличается от CoS_2 (с пиритовой структурой), у которого имеются избыточные неспаренные электроны на e^*_g -орбиталях. Это наделяет минерал каттерит свойствами ферромагнитного металлического проводника.

Вопреки представлению о несвязывающей роли t_{2g} -орбиталей железа было высказано предположение [46], что они перекрываются с пустыми $3d$ -орбиталями лигандов серы с образованием относительно размазанных π -орбиталей. Это должно привести к увеличению расщепления энергии между группами t_{2g} и e^*_g и дальнейшему повышению устойчивости t_{2g} -группы. Не исключено, что именно повышенное значение Δ , обусловленное существованием π -связей, приводит к наблюдаемому спариванию всех электронов в пирите. Кроме того, было установлено, что молекулярно-орбитальная модель связи с учетом образования π -связи согласуется с наблюдаемыми вариациями отражательной способности многих сульфидных минералов [46].

Теория молекулярных орбиталей с успехом применялась для качественной и полуколичественной интерпретации многих физических и химических свойств сульфидов. К их числу относятся проводимость, магнитные свойства, способность к образованию твердых растворов, вариации размеров элементарной ячейки. Все эти свойства зависят от электронной конфигурации молекулярных орбиталей. Хорошим примером использования теории в этом плане может служить работа, посвященная тиошпинелям [407].

Для понимания свойств силикатных минералов эта теория применима не так широко и с меньшим успехом, чем для сульфидов. При изучении ортопироксена была использована модель, учитывающая существование σ - и π -связей между металлом и кислородом [292], в которой было получено качественное согласие со спектрами поглощения для позиции M2. Однако в целом сложность большинства силикатных минералов препятствует количественному применению теории. Более успешным оказалось использование этой теории для количественной характеристики физических свойств относительно простых окислов типа рутила и гематита с применением новых спектроскопических и численных методов (см., например, [398]).

6.7.2. *Электроотрицательность.* Концепция электроотрицательности используется при определении степени ионности связи, которая является преимущественно ковалентной. Электроотрицательность можно определить как силу, с которой атом в молекуле притягивает к себе электрон. Измеряется она в электронвольтах. Для того чтобы этой концепцией можно было пользоваться, необходимо количественно определить электроотрицательности элементов в конкретных валентных состояниях. Предлагалось много подходов к этой проблеме; некоторые из них рассмотрены в работах [72] и [302]. Наиболее часто в геохимии используются две системы значений электроотрицательности — по Полингу и по Малликену.

В основе подхода Полинга к определению значений электроотрицательности лежит допущение, что энергия чисто ковалентной связи ($E_{\text{ков}}$) между атомами А и В (обозначается $D(A-B)$) равна среднему арифметическому энергий ковалентных связей $D(A-A)$ и $D(B-B)$. Однако если электроотрицательности А и В не одинаковы, то связь между ними будет иметь некоторую ионную составляющую, и возникающая энергия связи $D(A-B)$ будет отличаться от энергии чисто ковалентной связи:

$$D(A-B) = E_{\text{ков}} + \Delta(A-B). \quad (6.20)$$

Было показано эмпирически, что эта избыточная энергия Δ следующим образом связана с разностью электроотрицательностей ($x_A - x_B$) атомов А и В:

$$0,208\Delta^{1/2} = |x_A - x_B|. \quad (6.21)$$

Приняв значение электроотрицательности для некоторого «эталонного» атома, можно определить ее величину для других элементов (см. приложение VI). Эти значения относительной электроотрицательности во многих случаях зависят от валентного состояния элемента. Например, электроотрицательность Fe(II) около 1,8, а Fe(III) — около 1,9 эВ. Величина электроотрицательности зависит также от типа гибридизации орбиталей.

Малликен теоретически показал, что электроотрицательность элемента пропорциональна среднему средству к электрону ($E.A.$) и потенциалу ионизации ($I.P.$) элемента в основном состоянии. Обозначим электроотрицательность элемента А по Малликену как x_A^M . Тогда

$$x_A^M = 1/2(E.A._A + I.P._A). \quad (6.22)$$

Было показано, что если $E.A.$ и $I.P.$ выражены в электронвольтах, то электроотрицательность элемента А по Полингу

$$x_A^P = x_A^M/3,15. \quad (6.23)$$

В приложении VI приведен список значений Малликена, деленных на 3,15.

Различия в электроотрицательности можно использовать для оценки ионной составляющей преимущественно ковалентной связи между двумя элементами. Применимость этих данных для решения других задач весьма ограничена. Попытки с помощью электроотрицательностей предсказывать распределение элементов между кристаллом и сосуществующим расплавом оказались неадекватными и теоретически не обоснованными (см., например, дискуссию в работах [45] и [429]). Однако, поскольку в общем с ростом электроотрицательности атома металла сила связи металл — кислород увеличивается, было высказано предположение [429], что электроотрицательности можно использовать для качественной оценки различий в поведении атомов при их перераспределении между кристаллической фазой и жидкостью. Рассмотрим случай, когда атом X обладает более высокой электроотрицательностью, чем атом Y. Меньшая длина связей в жидкости по сравнению с кристаллической фазой того же состава приводит к большему перекрытию электронных орбиталей. Это в большей степени сказывается на X, чем на Y, и поэтому X будет энергетически стабильнее в жидкости, чем Y, *при прочих равных условиях*.

Полезность концепции электроотрицательности в геохимии пока не доказана. Как было отмечено выше, попытки ее применения к решению проблем распределения элементов приводят к ошибкам и недоразумениям. Однако при рассмотрении проблемы природы химической связи между элементами значения электроотрицательности представляются полезными эмпирическими данными.

6.7.3. Ковалентные радиусы. В том случае, если связь между атомами ковалентная, ее длина обычно отличается от суммы соответствующих ионных радиусов, как, например, длина связи Fe—S в пирите. *Ковалентный радиус* атома может существенно отличаться от ионного радиуса, и, следовательно, полезно знать значения ковалентных радиусов тех элементов, которые обычно вступают в ковалентные связи в минералах.

Определить ковалентный радиус можно делением пополам межъядерных расстояний, наблюдаемых в соответствующих молекул. Так, ковалентный радиус углерода (0,77 Å) определен по измеренному в алмазе расстоянию между атомами углерода. Ковалентный радиус углерода можно затем использовать для определения радиусов других атомов, вступающих с ним в связь, однако при этом необходимо вводить поправки на разницу электроотрицательностей двух элементов.

Это можно сделать, пользуясь соотношением Шомакера и Стивенсона [см. 302, 303]:

$$I.D._{A-B} = r_A + r_B - C|x_A - x_B|, \quad (6.24)$$

где $I.D._{A-B}$ — расстояние между ядрами атомов А и В, r — ковалентный радиус атома, а C — константа, имеющая значение 0,08 Å для всех связей с участием атома из первого ряда периодической системы или 0,06 Å для связей с участием Si, P, S и других более электроотрицательных атомов не из первого ряда. К сожалению, во многих случаях и введение поправки не приводит к удовлетворительным результатам, включая связи с участием кремния. Например, предсказываемая длина связи Si—O больше, чем наблюдаемая.

Таблица 6.13. Ковалентные радиусы единичной связи (по Полингу [302, 303])

C	0,77	Ge	1,22
N	0,70	As	1,21
O	0,66	Se	1,17
Si	1,17	Sn	1,40
P	1,10	Sb	1,41
S	1,03	Te	1,37

Так же как в случае ионных радиусов, ковалентные радиусы не являются неизменным свойством атома, а зависят от гибридизации орбиталей и порядка связи. В общем можно сказать, что чем выше порядок связи, тем короче радиус, поскольку увеличивается перекрытие орбиталей. Влияние вариаций других параметров на ковалентные радиусы (например, электроотрицательность серы изменится с изменением приписываемого ей формального заряда [303], что, согласно выражению (6.24), влияет на радиус) приводит к тому, что в геохимии значения ковалентных радиусов можно использовать лишь для качественного анализа проблем. Некоторые радиусы единичной связи приведены в табл. 6.13.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Burnham C. W. Magmas and hydrothermal fluids. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (ed. H. C. Barnes), pp. 71—136. Wiley, 1979.
- Burns R. G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge. 224 pp., 1970.
- Greenwood N. N. *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworths. 194 pp., 1968.
- Hess P. C. Polymerization model for silicate melts. In: *Physics of Magmatic Processes* (ed. R. B. Hargraves), pp. 3—48. Princeton Univ. Press, 1980.

7. Термодинамический контроль распределения элементов

7.1. Введение. Накопление экспериментальных данных о термодинамических свойствах минералов дало в последние годы значительный импульс применению термодинамических расчетов в петрологии. Довольно большие успехи были достигнуты в использовании термодинамических законов и данных для определения температуры и давления образования магматических и метаморфических ассоциаций. Сейчас мы лучше понимаем связь между активностью и составом в силикатных системах. Хотя предпосылкой применения этих законов во многих случаях является то, что изучаемая система должна быть химически равновесна, к счастью, это, по-видимому, не очень ограничивает область их применения, так как многие петрологические системы достигали равновесия либо в широком масштабе, либо локально. Даже там, где «равновесные условия» могут быть ограничены каемками соседних минералов в многоминеральной ассоциации, современная аналитическая техника (такая, как электронные микронды) позволяет изучать равновесные состояния и использовать методы интерпретации, основанные на термодинамических законах. Это не означает, однако, что распознавание равновесности системы редко оказывается трудной проблемой. Иногда нет другого выхода, как просто принять допущение, что изучаемая ассоциация — равновесная.

Цель этой главы не заключается в изложении принципов термодинамики. Этому посвящены многие превосходные книги о химической термодинамике (см., например, [85]). Сейчас имеется много публикаций, рассматривающих применение термодинамики в геологии и петрологии [448, 148, 119, 311]. Задача автора — показать на примерах, как термодинамика может быть применена для того, чтобы получить количественную информацию, связанную с распределением элементов. Для начала приведем, однако, некоторые основные уравнения и соотношения, чтобы облегчить ссылки и ввести термины и символы, используемые в настоящей главе.

7.2. Сводная энергия и равновесие. *7.2.1. Функции Гиббса и химический потенциал.* Функция Гиббса, или свободная энергия Гиббса G , — это одна из наиболее употребляемых функций в петрологии. Будем называть ее просто свободной энергией. Она связана с энтальпией, или теплосодержанием H , и энтропией системы S следующим уравнением:

$$G = H - TS, \quad (7.1)$$

где T — термодинамическая температура (по Кельвину).

Для химической реакции, записанной в общем виде:



изменение свободной энергии ΔG между конечными и начальными веществами в реакции выражается соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (7.3)$$

где ΔH и ΔS — изменение энтальпии и энтропии соответственно. По определению отрицательное значение ΔG в реакции показывает, что реакция может идти самопроизвольно. (Свободная энергия — аддитивная, или экстенсивная, функция. Это означает, что свободная энергия зависит от количества присутствующего вещества. Поэтому значения свободной энергии для каждого из компонентов B , C , D и E в уравнении (7.2) должны быть умножены на соответствующие коэффициенты b , c , d и e , чтобы определить ΔG при некоторых заданных температуре и давлении.) Изменение свободной энергии — это движущая сила реакции, но она ничего не говорит о скорости, с которой реакция протекает.

Величины свободных энергий многих компонентов могут быть взяты из справочников (см., например, Роби и др. [330]). Обычно приводятся величины *стандартной свободной энергии образования* G^0 , т. е. свободной энергии реакции образования одного моля компонента в определенном стандартном состоянии из чистых элементов, находящихся также в стандартных состояниях*. Применяются различные стандартные состояния, среди которых одно — самое предпочтительное. Большинство справочников дают величины стандартной свободной энергии при 298,15 К (25 °С) и 1 атм (1,013 бар или 101,325 кПа) давления, но многие петрологи-экспериментаторы предпочитают работать со стандартным состоянием, выбранным при интересующей их температуре и давлении 1 бар (10⁵ Па). По определению чистые элементы в их стандартном состоянии, т. е. при давлении 1 бар и интересующей нас температуре, имеют энтальпию образования, равную нулю. Свободная энергия и энтальпия сейчас даются в единицах кДж·моль⁻¹, а энтропия — в Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

При равновесии свободная энергия G закрытой системы минимальна, и ΔG равно нулю. Это условие является критерием равновесия. Оно может быть выражено другим путем с использованием химического потенциала μ . Для системы, состоящей из

* В литературе по химической термодинамике, в том числе в справочнике Роби и др. [330] и в работах советских авторов, касающихся физико-химии природных процессов, эта величина обозначается как ΔG^0 . За G^0 принимается значение истинной свободной энергии в стандартном состоянии. — *Прим. ред.*

одного компонента i , химический потенциал μ_i — это свободная энергия одного моля. Для многокомпонентной системы

$$G_{\text{сист}} = \sum_j \mu_j N_j, \quad (7.4)$$

где N_j — число молей компонента j .

Химический потенциал — интенсивное свойство. Он не зависит от массы системы. В равновесной системе химический потенциал компонента имеет одну и ту же величину во всех фазах системы. Например, если оливин $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ и ортопироксен $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ сосуществуют при равновесии, то

$$\mu_{\text{Fe}}^{\text{oliv}} = \mu_{\text{Fe}}^{\text{орп}}. \quad (7.5)$$

Это справедливо для всех других компонентов, как бы они ни были определены. В неравновесных системах будут существовать градиенты или скачки химических потенциалов, и это явится движущей силой реакций или перемещений компонентов, приводящих систему к равновесному состоянию.

7.2.2. Зависимость H , S и G от температуры и давления. Энтальпия, энтропия, а следовательно, и свободная энергия вещества зависят от температуры и давления. Изменение мольной энтальпии dH при изменении температуры dT при постоянном давлении может быть представлено в виде

$$dH = C_p dT, \quad (7.6)$$

где C_p — коэффициент пропорциональности, называемый мольной теплоемкостью, является характеристикой данного вещества. Из уравнения (7.6) следует, что необходимо учитывать изменение C_p с температурой. Оно может быть выражено следующим эмпирическим уравнением:

$$C_p = a + bT + c/T^2, \quad (7.7)$$

где a , b и c — экспериментально определенные константы для каждого вещества, а T — температура по Кельвину. Уравнение дает хорошее согласие с экспериментально наблюдаемым изменением мольной теплоемкости только в ограниченных температурных интервалах.

Подстановка уравнения (7.7) в (7.6) и интегрирование по температурному интервалу дают мольную энтальпию при некоторой заданной температуре и постоянном давлении:

$$H_T = H^\circ + [aT + bT^2/2 - c/T]_{298}^T. \quad (7.8)$$

Аналогично возрастание энтропии с изменением температуры можно представить в виде

$$S_T = S^\circ + [a \ln T + bT - c/2T^2]_{298}^T. \quad (7.9)$$

Тогда изменение свободной энергии в зависимости от температуры при постоянном P может быть получено простой подста-

новкой уравнений (7.8) и (7.9) в уравнения (7.1) или (7.3). Если принять, что $\Delta C_p = 0$ [448], то для некоторых твердофазных реакций вносимая этим допущением погрешность будет мала. Поскольку точность термодинамических данных постоянно повышается, в некоторых случаях имеет смысл учитывать и изменчивость ΔC_p [54].

Для закрытой системы изменение свободной энергии с температурой и давлением можно записать как

$$dG = VdP - SdT, \quad (7.10)$$

тогда изотермическая зависимость G от давления

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (7.11)$$

В большинстве геологических ситуаций, относящихся к процессам в земной коре, при термодинамических расчетах обычно оправдывается допущение, что изменение объема твердых фаз в реакциях в закрытых системах не зависит от давления и температуры.

Выражение (7.10) может быть использовано для получения уравнения, дающего наклон границы, отвечающей реакции между двумя состояниями системы — A и B . Подставив молярные свободные энергии, молярные объемы и молярные энтропии каждого состояния в уравнение (7.10) и вычтя одно полученное уравнение из другого, получим

$$dG_B - dG_A = (V_B - V_A) dP - (S_B - S_A) dT. \quad (7.12)$$

Для границы реакции $dG_B - dG_A$ должно быть равно нулю. Поэтому

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (7.13)$$

Это уравнение известно под названием уравнения Клаузиуса — Клапейрона.

7.2.3. Активность и фугитивность. Идеальный раствор может быть определен через следующее соотношение для каждого компонента с молярной долей x_i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i, \quad (7.14)$$

где μ_i° зависит только от температуры и давления. μ_i° — это химический потенциал компонента i в растворе в условиях принятого стандартного состояния (например, при давлении 1 бар и температуре T).

Неидеальный раствор не описывается уравнением (7.14), но, чтобы сохранить вид этого соотношения, вводится понятие ак-

тивности. Тогда для неидеального раствора

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (7.15)$$

где a_i — активность i -го вещества. Она связана с концентрацией через соотношение

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (7.16)$$

где γ_i — коэффициент активности. Если $x_i \rightarrow 1$, то и $\gamma_i \rightarrow 1$.

Коэффициент активности может рассматриваться как мера степени отклонения от идеальности. Его величина может быть как больше (положительное отклонение), так и меньше (отрицательное отклонение) единицы. Элементы или компоненты в стандартном состоянии имеют по определению $\gamma = 1$. Коэффициенты активности могут зависеть от P и T и не могут быть приняты постоянными даже при заданных температуре и давлении, так как будут изменяться в зависимости от концентрации компонентов.

Исследования связи активности с концентрацией, таким образом, являются важной составной частью изучения неидеальных растворов. Однако в случае разбавленного раствора активность растворенного компонента может быть принята пропорциональной мольной доле:

$$a_i = k_h x_i \text{ при } x_i \rightarrow 0 \text{ и постоянных } T \text{ и } P. \quad (7.17)$$

Здесь k_h — константа пропорциональности. Соотношение (7.17) называется законом Генри, а k_h — соответственно константой Генри. Ее величина может быть определена экспериментально. Диапазон концентраций, в котором закон Генри применим, может быть для некоторых растворов очень ограничен (рис. 7.1). Однако поведение микроэлементов в магматических системах часто, по-видимому, подчиняется этому закону, благодаря чему изучение этой области геохимии относительно нетрудно (см. ниже разд. 7.5.2).

Идеальный газ может быть определен уравнением такого же вида, как и уравнение для идеального раствора (7.14), где μ_i° зависит только от T :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (7.18)$$

где p_i — давление чистого газа i . Если газ неидеальный, вводится понятие фугитивности f_i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i, \quad (7.19)$$

причем $f_i/p_i \rightarrow 1$ при $p \rightarrow 0$, а μ_i° зависит только от T . Как и для других термодинамических параметров, нужно выбрать подходящее стандартное состояние, с которым будет сравни-

ваться фугитивность газа в нестандартном состоянии. Тогда запишем

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}. \quad (7.20)$$

Относительная фугитивность f_i/f_i° — это то же, что активность a_i . Стандартное состояние для газа обычно выбирается так, чтобы фугитивность была равна единице при интересующей температуре и давлении 1 бар. Таким образом, если $f_i^\circ = 1$, для газа $f_i = a_i$.

Фугитивность равна активности только для газа. Для твердых веществ и жидкостей активность определяется отношением фугитивностей, причем делитель (f°) в общем случае не равен 1. Это легко видеть для случая чистого жидкого компонента в стандартном состоянии, который по определению имеет активность, равную 1. Давление паров может быть заметно меньше, чем давление в системе в стандартных условиях. Например, если система имеет давление в стандартном состоянии 1 бар и измеренное давление паров оказалось, скажем, 0,3 бар, то фугитивность пара $f/f^\circ = 0,3$, если $f^\circ = 1$.

Это может быть пояснено на примере гипотетической смеси двух взаиморастворимых компонентов A и B . При давлении 1 бар чистая жидкость A имеет давление паров 0,4 бар, а чистая жидкость B — 0,3 бар. При равной мольной пропорции A и B в смеси результирующее давление паров для идеальной смеси было бы равно 0,35 бар. Смесь, однако, неидеальна и дает отрицательное отклонение, так что наблюдаемое давление паров составляет только 0,28 бар. Давление пара B в смеси равно, по измерению, 0,12 бар; тогда фугитивность B составляет $0,12/1 = 0,12$ бар, так как давление в системе низкое и давление пара равно фугитивности. Активность B в жидкой смеси будет

$$a_B = \frac{f_{B \text{ жидк}}}{f^\circ_{B \text{ жидк}}} = \frac{0,12}{(0,3/1)} = 0,40.$$

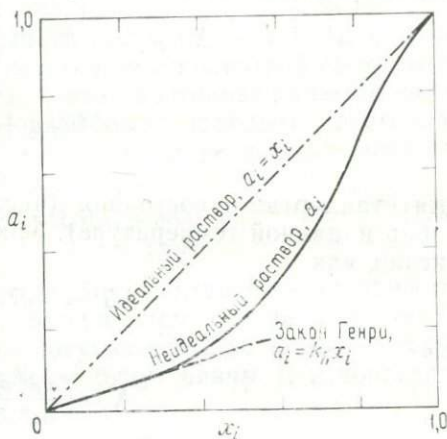


Рис. 7.1. Пример соотношения активность/состав для компонента i , ведущего себя в растворе неидеально, но подчиняющегося закону Генри в ограниченном диапазоне концентраций. Идеальное поведение показано для сравнения. Активность отложена по ординате.

Если бы жидкая смесь была идеальной, то a_B была бы равна 0,5, так как компонент B составляет половину смеси.

7.2.4. Константа равновесия. Для реакции, записанной в общем виде, при равновесии

$$bB + cC = dD + eE, \quad (7.21)$$

где b , c , d и e — числа молей компонентов. Изменение свободной энергии ΔG^0 для реакции:

$$\Delta G^0_{PT} = -RT \ln \left(\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right) = \quad (7.22)$$

$$= \Delta G^0_{1,T} + \int_1^p \Delta V^0 dP \quad (7.23)$$

для стандартного состояния (чистый компонент при давлении 1 бар и данной температуре). Уравнение (7.22) может быть записано, как

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (7.24)$$

где

$$K = \left(\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right). \quad (7.25)$$

K называется константой равновесия реакции (7.21).

Выражение (7.24) показывает температурную зависимость изменения свободной энергии для данной реакции, но необходимо помнить, что константа равновесия K также зависит от температуры. Эта зависимость при постоянном давлении выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (7.26)$$

Если ΔH^0 для реакции постоянна в значительном температурном диапазоне, вышеприведенное уравнение можно легко интегрировать, и тогда

$$\ln K = -(\Delta H/RT) + B, \quad (7.27)$$

где B — постоянная интегрирования. Она может быть оценена при знании величины K и ΔH в стандартном состоянии.

Использование констант равновесия обсуждается в некоторых следующих разделах.

7.3. Соотношения активность — состав. Чтобы использовать термодинамические соотношения в петрологии, необходимо иметь соответствующие данные — стандартные свободные энер-

где γ'_b — коэффициент активности компонента B при заданной мольной доле b , являющейся верхним пределом интегрирования. Покажем применимость выражения (7.30) для определения соотношения активность/состав в оливиновом твердом растворе с использованием равновесной реакции (7.31), изученной Нафzigerом и Муаном [277]:



Константа равновесия для реакции (7.31) может быть записана на следующем образом:

$$K = \frac{a^{\text{ox}}_{\text{MgO}} \cdot x^{\text{ol}}_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} \cdot \gamma^{\text{ol}}_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2}}{a^{\text{ox}}_{\text{FeO}} \cdot x^{\text{ol}}_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2} \cdot \gamma^{\text{ol}}_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}} \quad \text{при постоянных } T \text{ и } P. \quad (7.32)$$

Соотношения активность/состав для окислов известны, мольные доли компонентов в оливине были определены из экспериментов. Следовательно, известен коэффициент C' :

$$C' = \frac{a^{\text{ox}}_{\text{MgO}} \cdot x^{\text{ol}}_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2}}{a^{\text{ox}}_{\text{FeO}} \cdot x^{\text{ol}}_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}}, \quad (7.33)$$

и константа равновесия может быть представлена как

$$\ln K = \ln C' + \ln \gamma^{\text{ol}}_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} - \ln \gamma^{\text{ol}}_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}. \quad (7.34)$$

Вуд [446] показал, что члены уравнения (7.34), содержащие коэффициенты активности, могут быть определены с помощью модифицированной формы уравнения Гиббса — Дюгема:

$$\ln \gamma^{\text{ol}}_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2} = \int_0^{x^{\text{ol}}_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2}} x_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} d \ln C', \quad (7.35)$$

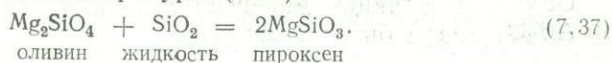
$$\ln \gamma^{\text{ol}}_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} = \int_0^{x^{\text{ol}}_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}} x_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2} d \ln C'. \quad (7.36)$$

Если мольные доли и величины C' известны, можно рассчитать соответствующие коэффициенты активности, а затем и сами активности. Результаты работы [277] показаны на рис. 7.2. Можно видеть, что оливиновый твердый раствор при 1200 °С обнаруживает слабое положительное отклонение от идеальности.

Исследования такого рода дают нам дополнительные сведения о распределении элементов между минеральными фазами, но важно помнить, что соотношение активность/состав зависит от температуры, а в некоторых случаях — также и от давления. В следующих двух разделах этот подход распространен на катионную упорядоченность, а в разд. 7.4.2 обсуждается влияние

температуры на распределение Fe и Mg в ортопироксене и использование модели регулярного раствора.

Активности компонентов или частиц в расплаве, сосуществующем с минеральными фазами, также можно определить с помощью вышеуказанных методов. Чтобы определить связь между активностью кремнезема в расплаве и температурой, Кармайкл и др. [55] использовали большое число реакций минерал—жидкость, характерных для наиболее распространенных магматических пород. Например, для определения активности кремнезема в расплаве можно взять равновесие между форстеритом и энстатитом при любых нужных давлении и температуре (7.37):



Константа равновесия для этой реакции

$$K = \frac{(a^{\text{pyx}}_{\text{MgSiO}_3})^2}{a^{\text{ol}}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \cdot a^{\text{I}}_{\text{SiO}_2}} \quad (7.38)$$

но так как пироксен и оливин — чистые фазы, их активности равны единице, и уравнение (7.38) упрощается:

$$K = \frac{1}{a^{\text{I}}_{\text{SiO}_2}} \quad (7.39)$$

Использование (7.24) дает

$$\Delta G^\circ = RT \ln a^{\text{I}}_{\text{SiO}_2} \quad (7.40)$$

и активность кремнезема для равновесия (7.37) при данной температуре можно рассчитать из соответствующих данных по свободным энергиям [330]. Кармайкл и др. [56] использовали этот подход в новой системе классификации изверженных горных пород.

7.4. Порядок — беспорядок в минералах. В гл. 6 (разд. 6.2.2) было показано, что ортопироксены и шпинели имеют несколько типов позиций, занятых катионами Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и т. д., и что наблюдаемое предпочтение катионами определенных позиций

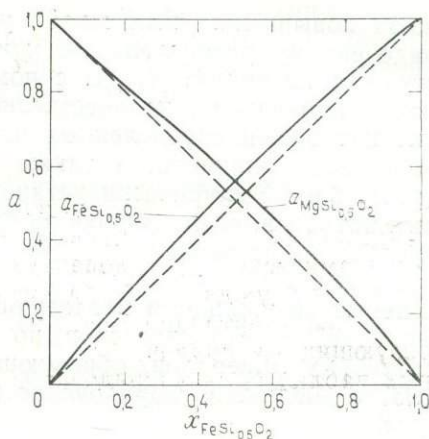
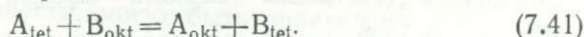


Рис. 7.2. Соотношения активность/состав для оливина в системе $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ при 1200°C и давлении 1 атм [277].

из-за повышения химической устойчивости ведет к неупорядоченному распределению или «смещению» катионов по доступным позициям. Чтобы с помощью оптической абсорбционной спектроскопии количественно охарактеризовать предпочтительные катионами определенных позиций в структуре, были использованы шпинели, а также другие окисные соединения (разд. 6.6). Эмпирически установленное распределение различных катионов, если принять во внимание зависимость этого распределения от температуры, может быть использовано при термодинамических исследованиях проблемы распределения. Эти аспекты обсуждаются в следующих двух разделах на примере шпинелей и ортопироксенов, но это касается многих породобразующих минералов, образующих твердые растворы, в которых наблюдается упорядочение катионов по позициям в структуре.

7.4.1. *Предпочтение структурных позиций* может быть выявлено по наблюдениям над распределением катионов по позициям в минерале при условии, что распределение равновесное. Этот метод может быть продемонстрирован с помощью упрощенной термодинамической модели, описывающей катионный обмен в шпинелях [284]*.

Обменная реакция инверсии исходной нормальной шпинели AB_2O_4 может быть представлена как



Степень инверсии шпинели обозначим λ (разд. 6.2.2). Когда $\lambda=0$, шпинель нормальная, когда $\lambda=1$, шпинель обратная. Для некоторой степени инверсии λ формула шпинели будет $A_{1-\lambda}B_{\lambda}((A_{\lambda}B_{2-\lambda})O_4$, где катионы в скобках расположены в октаэдрических позициях. Тогда константа равновесия для реакции (7.41) может быть записана как

$$K = \frac{(A_{okt})(B_{tet})}{(B_{okt})(A_{tet})} = \frac{\lambda^2}{(2-\lambda)(1-\lambda)}. \quad (7.42)$$

В простой модели катионного обмена принимается полная идеальность системы. Это означает, что:

- активность каждого иона в данной позиции равна его мольной доле;
- изменение энтропии в результате катионного обмена — только конфигурационное (экспериментальные данные показывают, что это — разумное предположение для многих шпинелей [284]);

* Подробнее о структуре шпинели см. разд. 6.2.2.

в) общее изменение энтальпии обменной реакции равно $\lambda \Delta H_{\text{обмен}}$. Разница в конфигурационной энтропии между шпинелью с формулой $A_{1-\lambda}B_{\lambda} (A_{\lambda}B_{2-\lambda})O_4$ и нормальной шпинелью того же состава получается по соотношению

$$\Delta S_{\text{конфигур}} = -R \sum \lambda_i \ln \lambda_i! \quad (7.43)$$

Поскольку на каждую заполненную тетраэдрическую позицию приходится 2 октаэдрические, получим

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{конфигур}} = & -R [\lambda \ln \lambda + (1-\lambda) \ln (1-\lambda)] - \\ & - 2R \left[\frac{\lambda}{2} \ln \frac{\lambda}{2} + \left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Изменение свободной энергии для обмена при постоянном давлении получается по соотношению $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, и для упрощенной модели

$$\begin{aligned} \Delta G = \lambda \Delta H_{\text{обм}} - RT \left[\lambda \ln \lambda + (1-\lambda) \ln (1-\lambda) + \right. \\ \left. + \lambda \ln \frac{\lambda}{2} + (2-\lambda) \ln \left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (7.45)$$

При равновесии $(d\Delta G/d\lambda) = 0$. Это условие после дифференцирования и преобразования уравнения (7.45) дает равновесное соотношение

$$-\frac{\Delta H_{\text{обм}}}{RT} = \ln \frac{\lambda^2}{(2-\lambda)(1-\lambda)}. \quad (7.46)$$

Это выражение может быть теперь использовано для получения энтальпии обмена катионов в шпинелях, для которых степень инверсии была измерена при известных температурах. Эта простая модель явно неприменима к нормальной ($\lambda=0$) или полностью обратной ($\lambda=1$) шпинели, и она неудовлетворительна, когда λ приближается к 0 или 1.

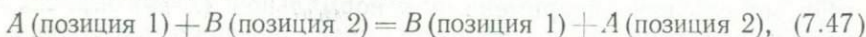
Поскольку обмен включает два различных катиона, необходимо иметь один катион с известной энергией предпочтения октаэдрической (или тетраэдрической) позиции. Тогда его можно использовать как стандарт, относительно которого можно измерить энергию предпочтения других ионов. Навротски и Клеппа [284] выбрали для сравнения Al^{3+} из независимой экспериментальной работы по изменению энтальпии, связанному со структурными переходами алюминия, и пришли к выводу, что этот ион имеет в шпинелях энергию предпочтения октаэдрической позиции 4,17 кДж/моль. По этой величине и энергиям обмена, рассчитанным по уравнению (7.46), для шпинелей с известной степенью инверсии при определенных температурах были рассчитаны энергии предпочтения. Современные величины, вероятно, не очень точны, потому что величины λ шпинелей бы-

ли измерены в кристаллах, нагревавшихся до высоких температур и затем закаленных, без учета скорости восстановления катионного равновесия. Однако соотношение катионов по их энергиям предпочтения определенных позиций, по-видимому, близко к истинному:

большие тетраэдры: Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{2+} ;
 тетраэдры: $Mn^{2+} \gg Fe^{3+} \gg Ga^{3+} > Co^{2+}$;
 октаэдры: $Cr^{3+} \gg Ni^{2+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$.

Эта последовательность, за исключением положения Co^{2+} , совпадает с определенной по спектрам поглощения ионов переходных элементов в окислах. Но термодинамические величины в целом ниже на несколько кДж/моль (например, для Cu^{2+} предпочтения октаэдрической позиции равно ~ 42 кДж/моль, спектрально определенная — 63 кДж/моль). Эта разница, вероятно, получается в результате комбинации многих факторов, включая погрешность, вносимую использованием равенства $\Delta_t = 4/9 \Delta_0$ при определении энергии тетраэдрической кристаллической решетки (см. гл. 6) и при допущении полной идеальности (см. выше).

7.4.2. Зависимость от температуры. Подход, использованный для определения энергий предпочтения структурных позиций ионов, может быть применен также для того, чтобы определить катионную упорядоченность в отдельных минералах в зависимости от температуры. В идеальном твердом растворе, в котором обмен катионов *A* и *B*, находящихся в разных структурных позициях, идет по реакции



константа равновесия будет иметь вид

$$K = \frac{(1 - X_{A^{\text{поз.}1}}) X_{A^{\text{поз.}2}}}{X_{A^{\text{поз.}1}} (1 - X_{A^{\text{поз.}2}})}, \quad (7.48)$$

где $X_{A^{\text{поз.}1}}$ — ионная доля $A/(A+B)$ в позиции 1, и соответственно $X_{B^{\text{поз.}1}} = 1 - X_{A^{\text{поз.}1}}$.

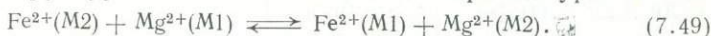
Если допущения, использованные в простой модели для шпинелей, принять и для такого обмена и полагать мольную энтальпию обмена для каждой температуры известной, то соотношение (см. уравнение (7.46))

$$-\frac{\Delta H_{\text{обм}}}{RT} = \ln K$$

можно использовать для расчета степени упорядоченности при любой требуемой температуре. Этот подход был осуществлен

для выяснения зависимости катионной упорядоченности в ортопироксенах от температуры при температурах более 1000 °С. Далее будет показано, что упорядоченность в ортопироксеновом твердом растворе приближается к идеальной при высоких температурах, но раствор заметно неидеален при температурах ниже ~900 °С. Для этих более низких температур при любом термодинамическом анализе следует принимать в расчет отклонения от идеальности.

Саксена и Гоус [342] изучили методом мёссбауэровской спектроскопии упорядоченность некоторых природных ортопироксенов* как функцию температуры. Их результаты показаны на рис. 7.3. Внутроструктурный обмен может быть выражен уравнением



Тогда кажущаяся константа равновесия (или коэффициент распределения) K_D равна

$$K_D = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{M}1} (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M}2})}{X_{\text{Fe}}^{\text{M}2} (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M}1})}, \quad (7.50)$$

где $X_{\text{Fe}}^{\text{M}1}$ — ионная доля Fe^{2+} в позиции М1 и т. д. Однако, поскольку свойства катионной упорядоченности могут быть неидеальными, мы должны учесть активность каждой ионизированной частицы в каждой позиции. Обозначим парциальный коэффициент активности иона (например, Fe^{2+}) в структурной позиции М1 как $\bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{\text{M}1}$. (Этот парциальный коэффициент активности нужно отличать от коэффициента активности γ_i частицы i в пироксене, для которого $a_i^{\text{pyx}} = \gamma_i^{\text{pyx}} X_i^{\text{pyx}}$.) Тогда константа равновесия обмена $K_{\text{обм}}$ может быть записана как

$$K_{\text{обм}} = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{M}1} (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M}2})}{(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M}1}) X_{\text{Fe}}^{\text{M}2}} \cdot \frac{\bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{\text{M}1} \cdot \bar{\gamma}_{\text{Mg}}^{\text{M}2}}{\bar{\gamma}_{\text{Mg}}^{\text{M}1} \cdot \bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{\text{M}2}} = K_D \cdot \frac{\bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{\text{M}1} \cdot \bar{\gamma}_{\text{Mg}}^{\text{M}2}}{\bar{\gamma}_{\text{Mg}}^{\text{M}1} \cdot \bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{\text{M}2}}. \quad (7.51)$$

* Описание структуры ортопироксенов приведено в разд. 6.2.2.

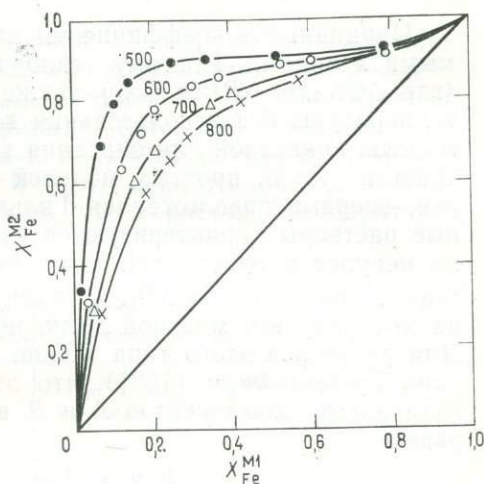


Рис. 7.3. Распределение Fe^{2+} между структурными позициями М1 и М2 (в ионных долях) в ортопироксене, нагретом до 500, 600, 700 и 800 °С [342].

Парциальные коэффициенты активности не определимы прямыми методами. Поэтому свободная энергия обмена $\Delta G^\circ_{\text{обм}}$ (где $\Delta G^\circ_{\text{обм}} = -RT \ln K_{\text{обм}}$) также неопределима как функция температуры без использования какой-либо термодинамической модели, пригодной для описания характеристик ионного обмена. Одна из таких простых моделей — модель регулярных растворов, впервые предложенная Гильдебрандом в 1929 г. Регулярные растворы характеризуются идеальной энтропией смешения, но ненулевой энтальпией смешения*. Парциальная молярная теплота растворения $\Delta \bar{H}_{\text{раств}}$ компонента прямо пропорциональна квадрату его мольной доли, но не зависит от температуры. Для растворов этого типа можно легко показать (как это сделано Гуггенхеймом [153]), что относительные коэффициенты активности компонентов A и B в двухкомпонентной системе равны

$$\ln \gamma_A = (1 - x_A)^2 W / RT, \quad (7.52)$$

$$\ln \gamma_B = (x_A)^2 W / RT, \quad (7.53)$$

где W — константа, не зависящая от состава и температуры и имеющая размерность энергии (например, Дж/моль). (W — это мера различия между энергиями взаимодействия разноименных и одноименных атомов в растворе. Если W отрицательна, то раствор имеет большую устойчивость, чем идеальный раствор, если положительна, то наоборот.)

Сексена и Гоус [342], исследуя упорядоченность ортопироксенов, использовали модель регулярных растворов. Они определили W следующим образом:

$$\ln \gamma_{\text{Fe}}^{M1} = \frac{W^{M1}}{RT} (1 - X_{\text{Fe}}^{M1})^2, \quad (7.54)$$

но с величиной W , не обязательно постоянной по температуре. Подстановка четырех выражений типа (7.54) для $\bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{M1}$, $\bar{\gamma}_{\text{Mg}}^{M2}$, $\bar{\gamma}_{\text{Mg}}^{M1}$, $\bar{\gamma}_{\text{Fe}}^{M2}$ в уравнение (7.51) и преобразование дают

$$\ln K_D - \ln K_{\text{обм}} = \frac{W^{M2}}{RT} (1 - 2X_{\text{Fe}}^{M2}) - \frac{W^{M1}}{RT} (1 - 2X_{\text{Fe}}^{M1}). \quad (7.55)$$

* По строгому определению Гильдебранда, регулярный раствор — это такой раствор, в котором «энтропия не изменяется, когда малое количество одного из его компонентов переносится в него из идеального раствора того же состава при неизменном общем объеме». Гуггенхейм (1952 г.) определил «строго регулярный раствор» выражением $\ln \gamma = Wx^2/RT$, где W — константа, не зависящая от состава и температуры. Многие химические растворы имеют свойства, подчиняющиеся теоретическим соотношениям, выведенным из более строгого определения Гуггенхейма. Это определение часто используется в минералогических исследованиях. Обсуждение теории регулярных растворов выходит за рамки этой книги. Интересующиеся могут обратиться к работам [153, 331, 185].

Соответствующая уравнению кривая, наилучшим образом описывающая экспериментальные точки в координатах $X_{\text{Fe}^{M1}} - X_{\text{Fe}^{M2}}$ (рис. 7.3), дает значения $\ln K_{\text{обм}}$, W^{M2}/R и W^{M1}/R при заданной температуре. По семейству кривых (рис. 7.3), описывающих упорядоченность ортопироксенов, получены результаты, приведенные в табл. 7.1. Поскольку W — это мера отклонения раствора от идеальности, можно видеть, что с ростом температуры степень идеальности возрастает.

Таблица 7.1. Величины фактора W для структурных позиций $M1$ и $M2$ в ортопироксенах при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{обм}}$	W^{M1} , кДж/моль	W^{M2} , кДж/моль
500	0,175	10,9	4,91
600	0,277	10,0	6,60
700	0,273	8,02	5,09
80	0,289	6,87	4,42

Ниже примерно 500°C реакция упорядочения ортопироксенов, по-видимому, «заморожена», так как с дальнейшим понижением температуры упорядоченность, по существу, не меняется. Учитывая это, а также тот факт, что упорядоченность выше 600°C , по-видимому, происходит относительно быстро, степень упорядоченности ортопироксенов в целом может быть использована как геотермометр. Впрочем, необходимо отметить, что Вирго и Хафнер [409] зафиксировали более высокие степени упорядоченности ортопироксенов в некоторых гранулитах, соответствующие температурам около 480°C , в то время как ортопироксены из некоторых вулканических пород имели более низкие степени упорядоченности, соответствующие температуре 500 — 600°C . Эти различия могут быть результатом различных скоростей охлаждения гранулитов и вулканических пород.

Уравнение (7.55) описывает основные свойства катионной упорядоченности в ортопироксенах как функцию температуры. Катионная упорядоченность в некоторых других силикатных и несиликатных минеральных сериях — твердых растворах может соответствовать модели регулярного раствора, однако другие минералы могут соответствовать другим моделям растворов. (Некоторые из этих моделей описаны в работе [152].)

7.5. Распределение элементов между фазами. 7.5.1. Распределение главных элементов. Распределение элементов между сосуществующими минералами соответствует тем же общим принципам, что и распределение элементов по структурным позициям в одном минерале, но ситуация может усложниться из-

за сравнительно большего числа различных типов позиций в системе. Многие исследования распределения элементов были направлены на практическое применение его для геотермометрии и геобарометрии. Некоторые из результатов описаны в следующем разделе. Только в немногих работах были обнаружены минеральные пары, в которых распределение элементов нечувствительно к влиянию

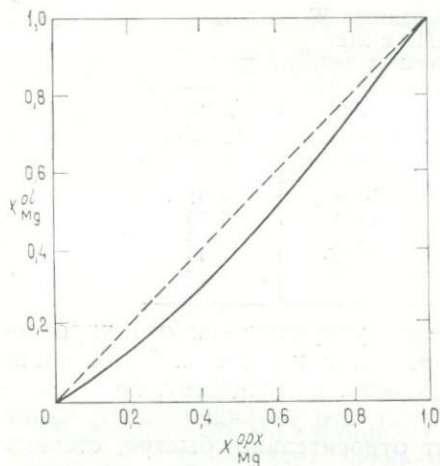


Рис. 7.4. Распределение магния между оливином и ортопироксеном. Сплошная линия — теоретическое распределение при 900 °C, точно совпадающее с экспериментально определенным распределением (непоказанным) [260].

температуры (или давления). Таким оказалось распределение Fe и Mg между оливином и ортопироксеном (рис. 7.4), которое остается практически постоянным между 900 и 1300 °C. Наблюдаемое распределение может соответствовать модели, включающей идеальную однопозиционную фазу (оливин, в котором M1 рассматривается как эквивалентная M2) и двухпозиционную фазу (ортопироксен), в которой между позициями наблюдаются соотношения идеального раствора [260]. Эта идеальность в смешении катионов в ортопироксенах не противоречит данным, описанным в разд. 7.3.2, где для температур смешения ниже 900 °C применяется модель регулярно-

го раствора. В системах с сосуществующими минералами, для которых экспериментально установлено, что распределение элементов нечувствительно к температуре и давлению, и известны параметры распределения, его можно использовать как индикатор достижения химического равновесия между двумя минералами.

7.5.2. Распределение микроэлементов. Поскольку строгое термодинамическое определение понятия «микроэлемент» отсутствует, мы примем обычную практику отнесения к этой категории тех элементов, содержание которых в породообразующей системе ниже примерно 0,1 вес. %. Обычно эти элементы распределены на уровне следов между различными фазами системы и редко являются заметными составляющими какого-либо минерала.

Когда раствор существенно разбавлен по отношению к некоторому растворенному компоненту, поведение этого компонента подчиняется закону Генри:

$$a_i = k_h x_i \text{ при } x_i \rightarrow 0 \text{ при постоянных } T \text{ и } P, \quad (7.17)$$

где k_h — константа Генри (разд. 7.2.3). В последние годы было выполнено много экспериментальных работ, посвященных вопросу о том, насколько строго соблюдается закон Генри для микроэлементов в силикатных системах. Однако, к сожалению,

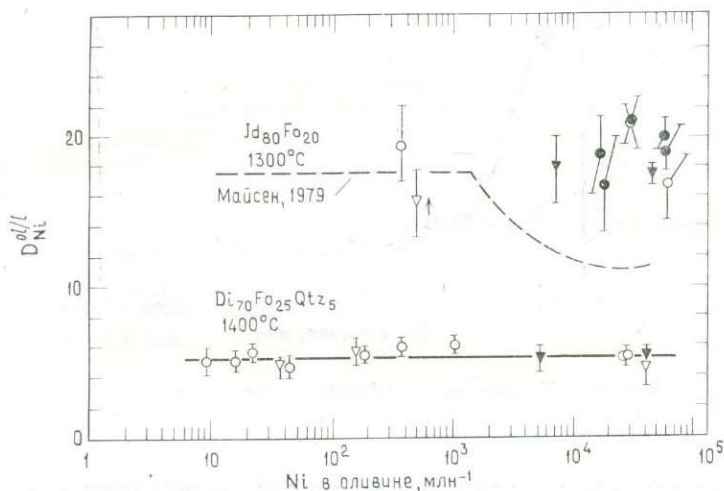


Рис. 7.5. Коэффициент распределения Ni (оливин/синтетический расплав, $D_{Ni^{ol/l}}$) как функция концентрации Ni в оливине [92]. Экспериментальное определение Дрейка и Холлоуэя [92] для двух синтетических систем. В обеих системах распределение не зависит от концентрации. Пунктирная линия показывает изменение коэффициента распределения по измерениям Майсена [274]. Обсуждение см. в тексте.

некоторые данные оказались противоречивыми и вызвали споры, не решенные до сих пор [272, 91, 274, 92]. Например, экспериментальные результаты Майсена [274] показывают, что строгое подчинение закону Генри в распределении Ni между оливином и силикатным расплавом (рис. 7.5) наблюдается только при концентрациях Ni в оливине ниже примерно 1000 млн^{-1} . Дрейк и Холлоуэй [92] не смогли повторить результаты Майсена. Вместо этого они показали, что закон соблюдается при всех изученных концентрациях в интервале от 10 до $60\,000 \text{ млн}^{-1}$ Ni в оливине (рис. 7.5). Это особенно подчеркивает важное значение надежности экспериментального метода [91]. Возможно, отклонения от закона Генри могут возникать при крайне низких содержаниях микроэлемента из-за

вероятного существования дефектных позиций, связанных, например, со структурными дислокациями или прорастанием минералов, что ведет к «аномальному» поведению элементов. Число позиций в дефектах структуры относительно мало, и поэтому быстро наступает их насыщение атомами микроэлементов [283]. Таким способом было интерпретировано поведение самария, перераспределяющегося между синтетическим гранатом и жидкостью (рис. 7.6) [445, 163].

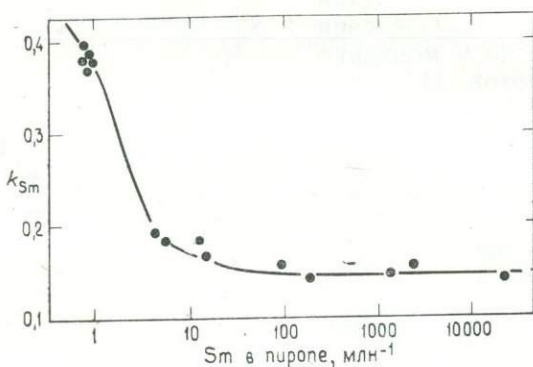


Рис. 7.6. Изменение коэффициента распределения Sm (пироп/жидкость, k_{Sm}) как функции концентрации Sm в пиропе ($1300^\circ C$, 30 кбар) [163].

Распределение микроэлементов между минералами или фазами может быть описано с помощью коэффициентов распределения. Форма записи коэффициента зависит от нужд исследователя. Простой коэффициент распределения, как определено в уравнении (7.56) и гл. 5, — это

$$k = \frac{[M]_{\text{фаза } a}}{[M]_{\text{фаза } b}}. \quad (7.56)$$

Это вполне обоснованный коэффициент, но его полезность и применимость очень ограничены, по крайней мере теоретически.

Этот коэффициент может быть рассмотрен с термодинамических позиций. Если взять две частично смешивающиеся жидкости ξ и ψ (т. е. неидеальную систему) и третий компонент j , распределяющийся между ними, притом в таких низких концентрациях, что его поведение идеально в каждой жидкости, то при равновесии

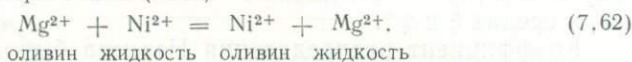
$$\mu_j^\xi = \mu_j^\psi.$$

Тогда по уравнению (7.14)

$$\mu_j^{0,\xi} + RT \ln x_j^\xi = \mu_j^{0,\psi} + RT \ln x_j^\psi \quad (\text{при постоянном } P).$$

Первые два члена с правой стороны уравнения (7.61), очевидно, связываются в коэффициент распределения k . Видно, что он зависит от активности кремнезема в жидкости, а также от константы равновесия K .

Уравнение (7.58) — это, впрочем, частная простая реакция, имеющая только небольшое приложение к природным породообразующим системам, так как присутствие магния (и/или железа) в природных системах ведет к необходимости учета следующей обменной реакции (7.62):



При равновесии для реакции (7.62) может быть определен коэффициент распределения иного вида*:

$$K_D = \frac{[\text{Ni}]_{\text{ol}} [\text{Mg}]_{\text{l}}}{[\text{Ni}]_{\text{l}} [\text{Mg}]_{\text{ol}}}. \quad (7.63)$$

Такой коэффициент распределения, если он применяется к рассматриваемому процессу, гораздо менее чувствителен к изменениям состава, чем нернстовский, потому что он учитывает тот факт, что перераспределение какого-либо элемента (например, Ni) должно сопровождаться обменом по крайней мере с одним другим элементом (например, Mg).

Было выполнено большое число работ по распределению элементов между магмой или искусственными силикатными расплавами и кристаллической фазой. Некоторые результаты приведены в гл. 5. Одна из работ Такахаси [382] относится непосредственно к вышеприведенному примеру. Он показал заметную зависимость от состава коэффициента распределения Нерста в расплаве оливинового базальта для большого числа переходных элементов, включая Ni. Но коэффициент распределения K_D (с участием Mg) оказался почти постоянным для многих из этих элементов в широком диапазоне концентраций.

Идентификация элемента-носителя для определения коэффициента распределения K_D никеля между оливином и расплавом достигается просто. В других случаях элемент-носитель может быть один из нескольких возможных. При гетероэlementном замещении необходимо учитывать дополнительно компенсирующие заряд замещения (см. разд. 6.4).

7.6. Геотермометрия и геобарометрия. Известно много (по крайней мере 50) пригодных к применению геотермометров и

* В специальной литературе принято называть выражение типа (7.56) коэффициентом распределения, а выражение типа (7.63) — константой распределения, поскольку она представляет собой константу закона действующих масс обменной реакции распределения. — *Прим. ред.*

геобарометров, основанных на различных принципах, включая распределение стабильных изотопов, устойчивость минералов, точку гомогенизации жидкости и пара (в исследованиях жидких включений), а также распределение элементов между минеральными фазами. Этот раздел посвящен зависимости распределения элементов от температуры и давления и созданию таким методом надежных геотермометров и геобарометров. Главная цель использования любых геотермометров и геобарометров — установление температур и давлений, при которых образуется ассоциация породообразующих минералов. Но последующие процессы, сдвигающие равновесие при охлаждении пород или изменении давления, в ряде случаев могут препятствовать достижению этой цели.

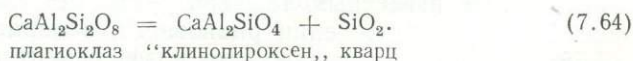
В предыдущих разделах были описаны соотношения между константой равновесия K и температурой, а также между этими параметрами и соотношениями активность/состав, катионной упорядоченностью и перераспределением элементов. Если имеются необходимые термодинамические данные, в соответствующих случаях эти соотношения могут быть использованы для определения температур и/или давлений образования минералов путем применения основных термодинамических уравнений (см. разд. 7.2.4):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{при постоянном } P), \quad (7.24)$$

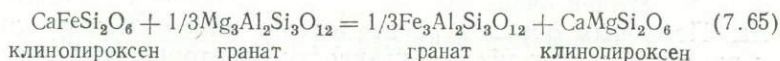
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + \int_1^P \Delta V^\circ dP,$$

где T и P — интересующие нас давление и температура, а ΔH° и ΔS° взяты для соответствующего равновесия при интересующей нас температуре и давлении 1 бар.

Когда K для данной реакции зависит главным образом от температуры (т. е. между исходными веществами и продуктами реакции имеется большое изменение энтальпии, но малое изменение объема), то такая реакция потенциально может быть хорошим геотермометром. Аналогично реакции, сопровождающиеся большим изменением объема и малым изменением энтальпии, потенциально являются геобарометрами. Например, реакция



имеет пологие изолинии K на P — T -диаграмме (рис. 7.7), и поэтому она является потенциальным геобарометром. Напротив, реакция



имеет крутые изолинии K (рис. 7.8), и поэтому она — хороший потенциальный геотермометр [446]. Однако потенциально возможное использование равновесий (7.64) и (7.65) в породах может быть реализовано только тогда, когда будет известно соотношение между активностями компонентов реакций (7.64) или (7.65) и составами природных мультисистем (см. разд. 7.3).

Поскольку, прежде чем равновесия смогут быть использованы как геотермометры (или геобарометры), необходимо уста-

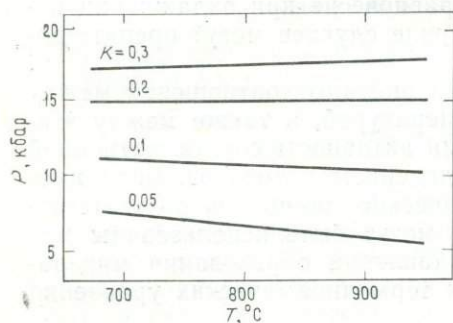


Рис. 7.7. Изолинии K для равновесия $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{SiO}_2$, плагиоклаз клинопироксен кварц (Стандартное состояние — чистые фазы при заданных P и T) [446].

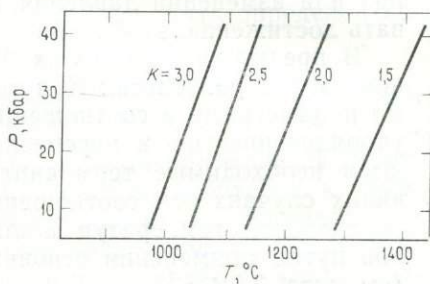
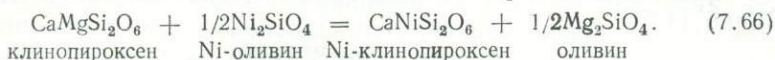


Рис. 7.8. Примерное положение изолиний K для равновесия $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{клинопироксен} + \frac{1}{3}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{гранат} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. По Вуду [446].

новить соотношения активность/состав для главных компонентов, возникает вопрос: не будет ли проще использовать для этой цели разделение микроэлементов (в случае, когда микроэлемент в растворе подчиняется закону Генри)? Действительно, закон распределения Нернста составляет основу многих попыток создать геотермометры. Например, в работе [157] было определено распределение никеля между сосуществующими оливином, пироксеном и стеклом из некоторых образцов лав, закаленных при известных температурах. Результат показан на рис. 7.9. При обсуждении равновесия, задаваемого уравнением (7.58), уже было показано, что коэффициент распределения Ni между кристаллами и жидкостью зависит от активности главных компонентов жидкости, поэтому распределение кристалл — жидкость едва ли будет надежным геотермометром, за исключением случаев очень ограниченных диапазонов составов системы. Подобным образом распределение никеля между оливином и пироксеном зависит от активности некоторых главных компо-

нентов. Равновесие может быть записано через компоненты:

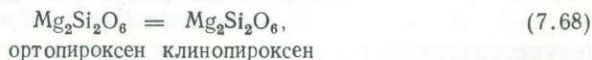


Соответствующая константа равновесия

$$K = \frac{a^{\text{Cpx}}_{\text{CaNiSi}_2\text{O}_6} \cdot (a^{\text{Ol}}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4})^{1/2}}{a^{\text{Cpx}}_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} \cdot (a^{\text{Ol}}_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4})^{1/2}}. \quad (7.67)$$

Если применить тот же способ анализа, что и в случае реакции (7.58), можно показать, что коэффициент распределения k зависит от активностей $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$. Маловероятно, что коэффициенты активности этих компонентов были равны единице, так как в состав клинопироксенов обычно входят и другие элементы, особенно Al. При использовании закона распределения Нернста для того, чтобы расширить область действия геотермометров за пределы составов, по которым они калибровались, необходимо, чтобы система была идеальной, а это в общем случае не так. Применение геотермометра, основанного на распределении Ni, неизбежно имело бы ограниченные результаты.

В некоторых случаях использование простых, но разумных предположений о соотношениях активность/состав может привести к созданию достаточно надежных геотермометров. Вуд и Банно [447] использовали допущение, что и ортопироксеновая, и клинопироксеновая фазы ведут себя как идеальные двухпозиционные растворы компонентов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и создали геотермометр, основанный на разрыве смешимости между диопсидом и энстатитом. Реакция записывается через компоненты:



и для нее при равновесии

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a^{\text{Cpx}}_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}}{a^{\text{Ol}}_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}} \right) = -RT \ln K \quad (\text{при постоянном } P). \quad (7.69)$$

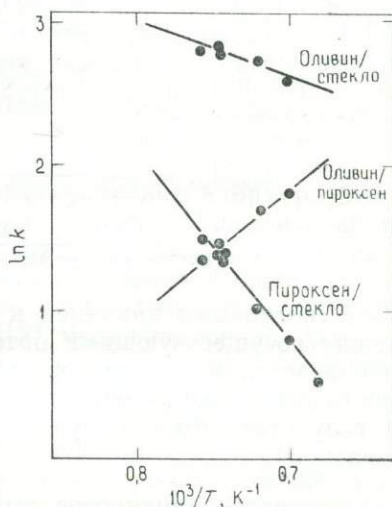


Рис. 7.9. Распределение Ni между оливином и стеклом, пироксеном и стеклом, оливином и пироксеном как функция температуры (K^{-1}) [157].

Из предположения об идеальности следует, согласно Вуду и Банно [447],

$$a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{cpx}} = (X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M2}})_{\text{cpx}}, \quad (7.70)$$

$$a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}} = (X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M2}})_{\text{opx}}.$$

Отношение активностей (т. е. константа равновесия K) может быть определено с помощью уравнения (7.70) в предположении, что большие катионы (например, Ca^{2+} , Na^+ , Mn^{2+}) занимают позицию M2, маленькие (например, Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+}) — позицию M1, а Fe^{2+} и Mg^{2+} статистически распределены между оставшимися после этого свободными позициями обоих типов. Тогда активность $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ в каждой пироксеновой фазе будет следующей:

$$a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6} = \left(\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Na}^+} \right) \text{M2} \times \\ \times \left(\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Mg}^{2+}} \right) \text{M1}. \quad (7.71)$$

Этот способ был применен к анализу распределения $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ между сосуществующими ортопироксеновой и клинопироксеновой фазами, кристаллизовавшимися при известных температурах, в нескольких опубликованных экспериментальных работах. В результате было получено следующее выражение для температуры:

$$T = \frac{-10\,202}{\ln K - 7,65X_{\text{Fe}}^{\text{opx}} + 3,88(X_{\text{Fe}}^{\text{opx}})^2 - 4,6}, \quad (7.72)$$

$$\text{где } X_{\text{Fe}}^{\text{opx}} = \left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \right)_{\text{opx}}.$$

Этот геотермометр содержит неявное предположение, что влияние давления пренебрежимо мало. Успешное применение его ко многим типам пород с сосуществующими ортопироксеном и клинопироксеном показывает, что, по-видимому, эти допущения в такой системе приемлемы [312]. Недавно проведенный Уэллсом [424] анализ экспериментальных данных подтвердил, что при использовании идеальной двухпозиционной модели смешения для реакции (7.68) большинство экспериментов дает линейную зависимость $\ln K$ от T^{-1} , так что равновесие нечувствительно к давлению в диапазоне от 1 кбар (10^8 Па) до 40 кбар ($4 \cdot 10^9$ Па). Согласовав соответствующие экспериментальные данные, Уэллс получил модифицированное соотношение

$$T = \frac{-7341}{\ln K - 2,44X_{\text{Fe}}^{\text{opx}} + 3,355}. \quad (7.73)$$

Другой геотермометр, основанный на тех же принципах, что и двуируксеновый, использует равновесное распределение альбитового компонента ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) между сосуществующими плагиоклазом и щелочным полевым шпатом [16]. В начальной формулировке *двухполевошпатового геотермометра* распределение альбитового компонента (сокращенно аб) рассматривалось в соответствии с законом распределения Нернста, и для реакции (7.74) использовалось уравнение (7.75):

$$(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{\text{плаг}} = (\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{\text{щел.п.ш.}}, \quad (7.74)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{x_{\text{аб}}^{\text{щел.п.ш.}}}{x_{\text{аб}}^{\text{плаг}}}. \quad (7.75)$$

Однако раствор альбита в щелочном полевым шпате заметно отклоняется от закона Генри в области составов, интересных для геологии, и уравнение (7.75), строго говоря, неприменимо. Более того, Барт [16] игнорировал влияние давления.

В последующей более точной формулировке Стормер [376] рассмотрел активность аб в этих двух фазах. Поведение аб в плагиоклазовом твердом растворе почти идеально, а для щелочного полевого шпата может быть подобрана модель субрегулярного раствора. Было также учтено влияние давления. Еще позже М. Пауэлл и Р. Пауэлл [313] модифицировали уравнение геотермометра с учетом возможного присутствия Са в щелочном полевым шпате. Двухполевошпатовый геотермометр наиболее часто используется на практике из-за того, что эти минералы обычно сосуществуют в магматических породах.

Геотермометры и геобарометры были созданы также для сульфидных и окисных минеральных ассоциаций. Зависимость состава пирротина (приближенная формула FeS) от температуры и фугитивности серы в момент его образования была использована для создания экспериментально откалиброванного геотермометра (*пирротин-пиритовый геотермометр*) [399]. Он используется главным образом при изучении сульфидных рудных месторождений. Влияние давления на состав пирротина мало в отличие от состава сфалерита в равновесии с другими сульфидами. Содержание FeS в сфалерите достаточно чувствительно к давлению, и его можно использовать как геобарометр (*сфалеритовый геобарометр*) в диапазоне температур 265—600 °С, когда этот минерал равновесен с пиритом и гексагональным пирротинном. Скотт и Барнс [353] и Скотт [352] рассчитали кривые для этих условий, показывающие соотношения между составом сфалерита и температурой при различных давлениях. Крутизна кривых, изображенных на рис. 7.10, демонстрирует величину температурной изменчивости. Сфалеритовый геобарометр применялся в различных геологических ситуациях, включая месторождения в регионально метаморфизованных толщах [352]. Тем не менее одна из главных проблем — это обнаружи-

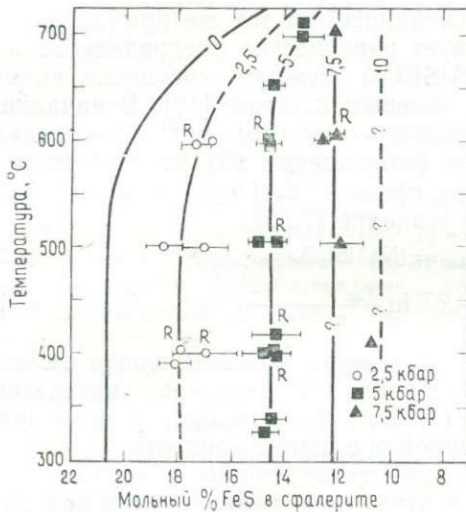
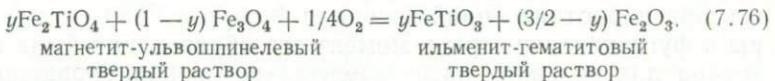


Рис. 7.10. Соотношение между составом сфалерита, температурой и давлением. Кривые — изобары при 0; 2,5; 5; 7,5; 10 кбар. Сфалерит и пирротин — фазы, сосуществующие слева от каждой изобары; фазы, сосуществующие справа, — сфалерит и пирит [352]. R — обратимое соотношение.

гематит — ильменит от температуры и f_{O_2} . Равновесие может быть изображено в виде следующего уравнения:



Баддингтон и Линдсли [41] построили по экспериментальным данным калибровочный график, изображенный на рис. 7.11. Точность геотермометра по температуре равна примерно $\pm 50^\circ C$, а по f_{O_2} составляет ± 1 логарифмическую единицу. Влияние давления (по крайней мере до 10 кбар, или 10^9 Pa) и следовых количеств других компонентов, по-видимому, мало. Поскольку реакция (7.76) включает газовую фазу (O_2), можно было бы ожидать, что она очень чувствительна к давлению, но количество выделяющегося кислорода так мало, что общее инертное давление пренебрежимо слабо сказывается на равновесии.

Этот геотермометр был применен ко многим сериям пород. Одно из интересных применений его — исследование петрогенеза массива Бьеркрем — Сондал, расслоенного лополита в юго-западной Норвегии, сложенного породами анортозит-мангеритовой серии. Было доказано, что в процессе дифференциации

вающееся иногда отсутствие полного равновесия между сосуществующими сульфидами, что является предпосылкой правильного применения этого геобарометра.

Железотитановый окисный геотермометр [41] — один из наиболее важных не только из-за того, что он может быть применен к довольно широкому ряду магматических и метаморфических пород, но и потому, что он может дать величину фугитивности кислорода на тот момент времени, когда минералы были в равновесии. Он основан на зависимости состава сосуществующих твердых растворов магнетит — ульвошпинель и

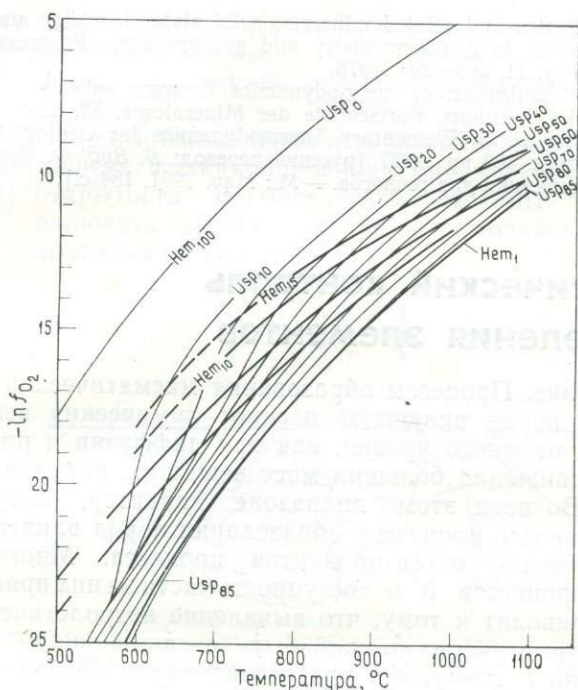


Рис. 7.11. Связь температуры, фугитивности кислорода ($\lg f_{O_2}$) и состава (мольные проценты) сосуществующих ильменит-гематитового и магнетит-ульвошпинелевого твердых растворов [41].

магма становилась более восстановленной и что с ритмами расчлененности связаны резкие скачки f_{O_2} в магме. Дюшен [94] склоняется к мысли, что наблюдаемые ритмы создаются периодическими добавками недифференцированной магмы.

У железотитанового окисного геотермометра есть дополнительное важное свойство — равновесие в этой минеральной паре обычно смещается уже после кристаллизации, во время медленного охлаждения магматического тела. Применение этого геотермометра в таких случаях могло бы пролить свет на процессы перекристаллизации магматических пород, главным образом показывая изменения фугитивности кислорода при остывании.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Fraser D. G. (ed.). *Thermodynamics in Geology*. D. Reidel Publ. Co. 410 pp., 1977.
- Greenwood H. J. (ed.). *Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 2, 1977.

- Navrotsky A.* Silicates and related minerals: solid state chemistry and thermodynamics applied to geothermometry and geobarometry. *Progress in Solid State Chemistry*, 11, 203—264, 1976.
- Wood B. J.* The application of thermodynamics to some subsolidus equilibria involving solid solutions. *Fortschritte der Mineralogie*, 52, 21—45, 1975.
- Wood B. J., Fraser D. G.* *Elementary Thermodynamics for Geologists*. Oxford University Press. 303 pp., 1977 [русский перевод: Б. Вуд, Ф. Фрейзер. Основы термодинамики для геологов. — М.: Мир, 1981, 184 с.].

8. Кинетический контроль распределения элементов

8.1. Введение. Процессы образования магматических и метаморфических пород включают перенос химических веществ в диапазоне от атомного уровня, как при диффузии и росте кристаллов, до движения больших масс вещества, как при внедрении магмы. Во всем этом диапазоне характер, скорость и продолжительность процессов образования пород влияют на конечный химический состав продуктов процесса. Многообразие природных процессов и недоступность части из них прямому наблюдению приводят к тому, что выявление петрологической истории объекта изучения может быть очень сложной задачей. Неудивительно поэтому, что при исследовании образования пород необходимо вводить некоторые ограничения, например предполагать, что при региональном метаморфизме горные породы представляют собой закрытые системы.

Перечень некоторых главных параметров, влияющих на образование магматических пород, может служить иллюстрацией той сложности, которая свойственна этой области исследования. Параметры можно разделить на три группы, влияющие соответственно на

- а) генерацию магмы;
 - б) движение и накопление магмы;
 - в) затвердевание магмы.
- а) Генерация магмы:
 - 1) природа и состав исходного вещества;
 - 2) скорость и степень плавления исходного вещества;
 - 3) скорость и полнота отделения жидкости от твердых фаз во время плавления;
 - 4) физико-химические условия плавления (T , P , P_{H_2O} и т. д.).
- б) Движение и накопление магмы:
 - 1) взаимодействие магмы с окружающими породами;
 - 2) кристаллизационное фракционирование или сепарация при движении;
 - 3) смешение разных магм;

- 4) накопления в магматическом резервуаре.
- в) Затвердевание магмы:
- 1) физико-химические условия кристаллизации (P , T и т. д.);
 - 2) скорости охлаждения и кристаллизации;
 - 3) степень фракционирования при кристаллизации;
 - 4) открытость магматической системы (она может включать потерю летучих, взаимодействие магмы с подземными водами и т. д.).

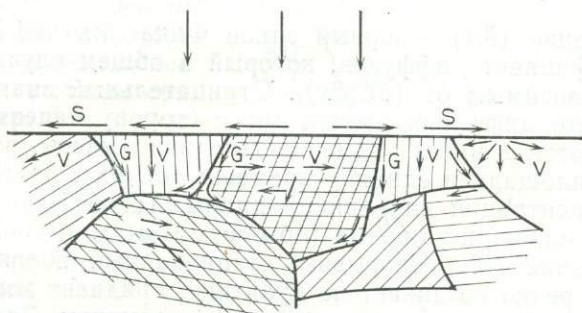


Рис. 8.1. Схематическое изображение путей поверхностной диффузии S , межзерновой диффузии G и объемной диффузии V .

Этот перечень может быть дополнен разделом, связанным с изменениями после затвердевания.

Аспекты этого перечня составляют содержание настоящей главы. После обсуждения диффузии дан обзор проблемы зарождения и роста кристаллов в расплавах, затем описаны механизмы преобразования вещества в твердом состоянии, влияющие на магматические и метаморфические породы и минералы. Заключительные разделы посвящены теоретическому моделированию составов магмы, определяемых процессами кристаллизации и плавления.

8.2. Диффузия. Скорости некоторых геологических процессов могут зависеть от типа и скорости диффузии химических компонентов в системе. Процессы изменения пород или установления равновесия между минералами контролируются, по крайней мере частично, диффузией химических соединений по поверхности (*поверхностная диффузия*) или по границам зерен (*межзерновая диффузия*), а также через вещество минерального зерна (*объемная диффузия*) (рис. 8.1). Скорости роста кристаллов могут зависеть от скорости диффузии в расплаве или магме. Поэтому, чтобы правильно понять эти процессы, необходимо сначала установить природу и скорости диффузии.

8.2.1. *Законы Фика и решение уравнений диффузии.* Существование градиента концентрации в расплаве или твердом теле, однородных в других отношениях, в общем случае порождает поток соответствующего элемента или химического вещества в направлении, противоположном градиенту. В стационарном состоянии суммарный поток J через плоскость пропорционален изменению концентрации $(\partial C/\partial x)$ вдоль перпендикуляра к плоскости:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t. \quad (8.1)$$

Уравнение (8.1) — первый закон Фика для диффузии. D — это коэффициент диффузии, который в общем случае не является независимым от $(\partial C/\partial x)_t$. Отрицательный знак возникает потому, что диффузия происходит в сторону падения концентрации. Поток J имеет размерность единиц массы, деленных на единицу площади и единицу времени; $(\partial C/\partial x)_t$ дается в единицах концентрации на единицу длины. Тогда D выражается в единицах площади на время (обычно $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Уравнение (8.1) описывает стационарный поток, но такая ситуация редко возникает на практике. Градиент концентрации, а следовательно, и поток меняются со временем. Этой ситуации соответствует второй закон Фика — уравнение (8.2) (простое доказательство см. в работе [75]):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right]. \quad (8.2)$$

Если D — константа (т. е. не зависит от концентрации), то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (8.3)$$

Законы Фика могут применяться во многих ситуациях, когда действуют различные диффузионные механизмы. Для того чтобы определенные коэффициенты диффузии имели смысл, должен быть известен тип диффузии. Ниже даны качественные описания четырех типов коэффициентов диффузии; их можно, впрочем, определить в строгих математических понятиях (см., например, работы [75, 80, 422]).

а) *Коэффициент химической диффузии* относится к случаю, когда диффузия вызвана градиентом химического потенциала в системе. (Если, однако, компонент, создающий этот градиент, присутствует в очень малых количествах, так что раствор может рассматриваться как очень разбавленный, то этот коэффициент может аппроксимироваться коэффициентом диффузии микропримеси.)

б) *Коэффициент изотопной диффузии* применяется, когда система содержит только изотопные градиенты. Эксперименты

с использованием радиоактивных «меток» для измерения скорости диффузии (например, диффузия радиоактивного ^{55}Fe в чистом фаялите с образованием раствора $^{55}\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ — $^{56}\text{Fe}_2\text{SiO}_4$) дают коэффициенты изотопной диффузии. (В большинстве случаев эти коэффициенты не отличимы по величине от коэффициентов собственной диффузии.)

в) Коэффициенты собственной диффузии применяются, когда суммарный поток через рассматриваемое сечение отсутствует. Такая ситуация возникает, например, при диффузии Fe в чистом фаялите, Fe_2SiO_4 , но при отсутствии каких-либо химических или изотопных градиентов (ср. с п. б) выше).

Изотопные и собственные коэффициенты диффузии иногда называют «коэффициентами самодиффузии».

г) *Перекрестные коэффициенты диффузии* возникают, когда диффузия одного химического вещества вызвана диффузией других соединений, чтобы сохранился постоянный объем матрицы и/или электрическая нейтральность. Пример этого — диффузия Mg^{2+} в оливине в одном направлении и компенсирующая диффузия Fe^{2+} в обратном направлении.

Далее можно будет увидеть, что большинство экспериментов, связанных с геологическими системами, дают перекрестные и изотопные коэффициенты диффузии.

Существует много способов решения диффузионного уравнения (8.3) для различных начальных и граничных условий. Для экспериментальных работ с силикатными системами особенно подходят два типа решений. Один — для диффузии вещества, заданного в виде плоского ($x=0$) источника (в количестве M на единицу поверхности) в момент времени $t=0$:

$$C(x,t) = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt). \quad (8.4)$$

Уравнение (8.4) записано для диффузии в одном направлении. На рис. 8.2 показаны результаты расчета для двух величин Dt . (Если диффузия происходит в двух направлениях,

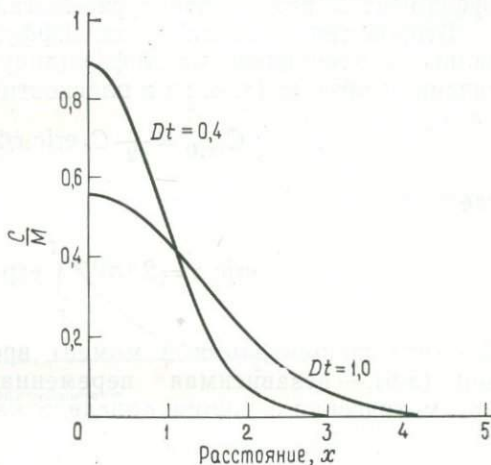


Рис. 8.2. Зависимость концентрации от расстояния для плоского источника при двух различных значениях Dt .

т. е. в сторону отрицательных и положительных величин x , то правая часть уравнения (8.4) умножается на 0,5.) Многие коэффициенты диффузии в силикатах были экспериментально определены следующим методом: исходное вещество в твердом виде загружалось в капилляр, и «меченый» элемент наносился очень тонким слоем (плоский источник) на один конец (см., например, работу [241]). Выражение (8.4) применимо к этому типу экспериментов и позволяет рассчитать диффузионный коэффициент D при температуре опыта.

Второй тип решения — для диффузионной пары, или для начального распределения диффундирующей субстанции в ограниченном объеме (т. е. не в плоскости):

$$C_{(x,t)} = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} x/2 (Dt)^{1/2}, \quad (8.5)$$

где

$$\operatorname{erfc} x = 2/(\pi)^{1/2} \int_x^{\infty} \exp(-z^2) dz. \quad (8.6)$$

C_0 — это концентрация в момент времени $t=0$, а z в уравнении (8.6) — независимая переменная. *Функция ошибок* — это математическая функция, определенная уравнением

$$\operatorname{erf} x = 2/(\pi)^{1/2} \int_0^x \exp(-z^2) dz. \quad (8.7)$$

Из уравнений (8.6) и (8.7) можно видеть, что *дополнительная к функции ошибок* ($\operatorname{erfc} x$) — это

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x. \quad (8.8)$$

Величины функции ошибок для различных x могут быть взяты непосредственно из многих математических справочников (например, [261]*) или вычислены по соответствующим алгоритмам [341].

Рис. 8.3 показывает распределение концентраций, полученное по уравнению (8.5) для диффузионной пары в моменты времени $t=0$ и $Dt=0,5$. Уравнение (8.5) было использовано, например, в исследованиях диффузии Ni в кристаллах оливина [61].

В этом разделе показано, что получены подходящие решения уравнений Фика, которые можно использовать для нахождения коэффициентов диффузии веществ в некоторых геологических

* См. также Г. Корн и Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. — М.: Наука, 1973, с. 579. — *Прим. перев.*

системах. Вывод и обсуждение этих и других решений можно найти в работе Кранка [75].

8.2.2. *Температурная зависимость и компенсация.* Скорости диффузии в целом возрастают с ростом температуры. Эта зависимость выражается уравнением типа уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (8.9)$$

где D_0 — так называемый частотный фактор, который обычно постоянен для диффундирующих веществ в данной среде (еди-

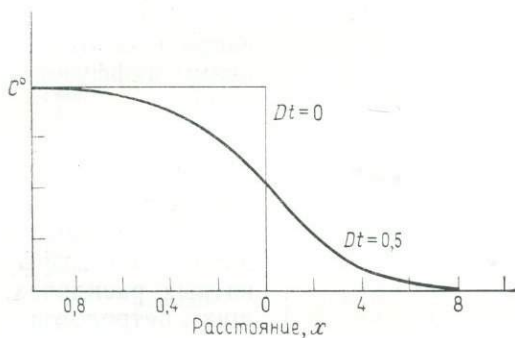


Рис. 8.3. Зависимость концентрации от расстояния для диффузионной пары при $Dt=0$ и $Dt=0,5$.

ница измерения — $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); Q — энергия активации (единица измерения — $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$); T — абсолютная температура.

Температурную зависимость легко показать, следовательно, в аррениусовских координатах: $\lg D$ — обратная температура (рис. 8.4, а).

Энергия активации Q — это количественный показатель энергии, которая расходуется на возбуждение движения химического компонента, вовлеченного в диффузионный процесс. Ее величины могут быть сходны для отдельных частиц и составов матрицы, если матрица — расплавленная, стекловатая или кристаллическая, но могут и сильно различаться.

Интересно отметить, что для диффузии компонентов во многих силикатах наблюдается так называемый *компенсационный эффект* [439], при котором Q коррелируется с D_0 (рис. 8.4, б). Это означает, что для данной матрицы и *единого* механизма диффузии скорости диффузии различных веществ равны при некоторой температуре (называемой критической температурой) (рис. 8.4, а). Поэтому бессмысленно делать общие заключения об относительной диффузионной подвижности различных веществ в матрице без указания температурного интервала, к ко-

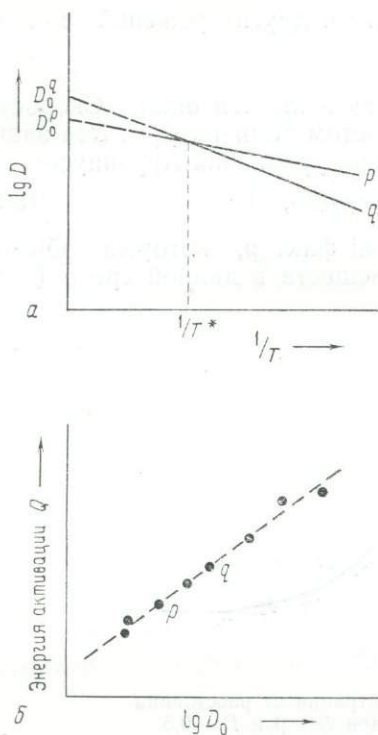


Рис. 8.4. *a* — схематическая диаграмма аррениусовской зависимости $\lg D$ от обратной температуры (K^{-1}) для диффузии двух веществ — p и q — в одной и той же матрице. Температура T^* , при которой линии пересекаются, называется критической температурой (см. текст); *b* — зависимость между $\lg D_0$ и энергией активации Q . Экспериментальные точки, в том числе для веществ p и q , образуют «компенсационную линию» (см. также рис. 8.6).

тому это утверждение относится. Порядок относительных подвижностей будет обратным по другую сторону критической температуры. На практике компенсация не является точной, так как соотношение между Q и D_0 редко выражается идеально прямой линией для более чем двух экспериментально определенных точек. Эта особенность компенсации и ее отношение к механизму диффузии обсуждаются ниже.

8.2.3. Диффузия в расплавах. В последние годы наблюдается заметный рост массива данных по диффузии в силикатных расплавах, интересующих петрологов. Выполнено много работ по диффузии щелочей, щелочных земель и некоторых переходных элементов. В табл. 8.1 даны примеры типичных коэффициентов диффузии и энергий активации для ряда катионов в базальтовых и андезитовых расплавах. Данные показаны на диаграмме Аррениуса (рис. 8.5).

Полученных данных сейчас уже достаточно, чтобы установить некоторые общие закономерности:

а) Многие катионы (но не все) диффундируют в базальтовом расплаве с большими

скоростями, чем в более кремнеземистом расплаве.

б) Энергии активации диффузии в базальтовом и в более кремнеземистом расплавах ни для одного катиона не отличаются сильно ни в большую, ни в меньшую сторону.

в) Между энергией активации и ионными радиусами (в данном валентном состоянии) проявляется тенденция к пропорциональности. Например, в базальтовом расплаве энергия актива-

Таблица 8.1. Данные по микропримесной диффузии катионов в двух типах магматических расплавов (при атмосферном давлении)

Катион	Температура, °C	Тип расплава	D , см ² ·с ⁻¹	D_0 , см ² ·с ⁻¹	Q , кДж·моль ⁻¹
Na ⁺	1300	Базальт	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,96	163
	1400	»	$6,5 \cdot 10^{-6}$		
	1300	Андезит	$4,3 \cdot 10^{-6}$		
Cs ⁺	1400	»	$6,6 \cdot 10^{-6}$	110	272
	1300	Базальт	$1,0 \cdot 10^{-7}$		
	1400	»	$3,5 \cdot 10^{-7}$		
Sr ²⁺	1300	Андезит	$0,2 \cdot 10^{-7}$	4,9	251
	1400	»	$0,7 \cdot 10^{-7}$		
	1300	Базальт	$2,9 \cdot 10^{-7}$		
Ba ²⁺	1400	»	$7,1 \cdot 10^{-7}$	3,5	213
	1300	Андезит	$1,0 \cdot 10^{-7}$		
	1400	»	$2,2 \cdot 10^{-7}$		
Co ²⁺	1300	Базальт	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,1	172
	1400	»	$4,4 \cdot 10^{-7}$		
	1300	Андезит	$0,5 \cdot 10^{-7}$		
Sc ³⁺	1400	»	$1,2 \cdot 10^{-7}$	160	280
	1300	Базальт	$3,7 \cdot 10^{-7}$		
	1400	»	$8,2 \cdot 10^{-7}$		
Cs ⁺	1300	Андезит	$0,7 \cdot 10^{-7}$	0,28	197
	1400	»	$2,2 \cdot 10^{-7}$		
	1300	Базальт	$0,9 \cdot 10^{-7}$		
	1400	»	$2,3 \cdot 10^{-7}$		
Cs ⁺	1300	Андезит	$1,2 \cdot 10^{-8}$	0,018	184
	1400	»	$3,4 \cdot 10^{-8}$		

По данным Лоури и др. [240].

ции растет с ростом ионного радиуса для ионов типа M^+ , но уменьшается с ростом радиуса для ряда ионов M^{3+} .

г) Добавление воды в гранитный расплав может увеличить коэффициенты диффузии катионов на много порядков [205].

Были сделаны попытки связать эти наблюдения с характером структуры силикатных расплавов и механизмами диффузии для различных ионов. Признанию существования различных механизмов диффузии способствовало использование «компенсационного графика», который показывает соотношения между энергией активации Q и частотным фактором D_0 для данной матрицы (рис. 8.4, б). Если существует более чем один механизм диффузии, свойства различных ионов будут ложиться на графике на две линии (или большее их число в зависимости от количества механизмов). Каждая линия говорит об определенном законе компенсации. Пример компенсационного графика, показывающего существование более чем одного закона компенсации, приведен на рис. 8.6. В этом примере очень вероятно, что диффузия Cs^+ имеет механизм, в чем-то отличный от механизма

диффузии для Na^+ , но природу этих различий еще не удастся установить.

Использование данных по диффузии для определения свойств расплавов представляется многообещающим, но находится пока еще на ранней стадии. Применение таких данных к более общим петрографическим проблемам, однако, очень ограничено

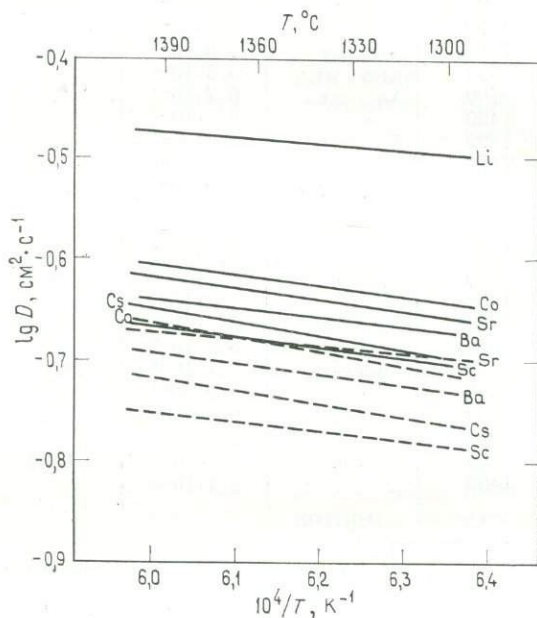


Рис. 8.5. Аррениусовская зависимость для диффузии микропримесей различных катионов в расплаве базальтового состава (сплошные линии) и андезитового состава (штриховые линии) (по данным Лоури и др. [240]).

по тому простому соображению, что турбулентность и конвекция в расплаве, по-видимому, более активно влияют на перемещение элементов в магме, чем диффузия. Только в редких случаях, например для кинетики роста кристаллов, диффузия *иногда* может играть очень существенную роль.

8.2.4. Диффузия в твердых телах. Экспериментальные данные о диффузии катионов в силикатных стеклах показывают, что энергии активации Q для диффузии ионов не обязательно очень отличаются от энергий активаций в расплавах сходного состава, но величины частотного фактора D_0 ниже для стекол, чем для расплавов.

Современные данные о диффузии катионов в стеклах, по-видимому, имеют ограниченное применение в петрологии, но данные по энергиям активации могут быть более полезны геохимикам. Эти данные говорят, например, о том, что механизмы диффузии для некоторых катионов сходны в стеклах и расплавах одинакового состава. Такие данные дополняют наши представления о структурах силикатных расплавов и стекол.

Данные о диффузии в кристаллических силикатах, по-видимому, имеют достаточно узкое применение в петрологии и используются в основном для определения скоростей метаморфических реакций или процессов восстановления равновесия между минералами в изверженных породах. Скорости диффузии большинства ионов в минералах очень малы, но в масштабах геологического времени они могут сказываться. Некоторые числовые данные о диффузии приведены в табл. 8.2. Они согласуются с соотношением Аррениуса и показывают, что в анизотропных минералах скорость диффузии зависит от направления в кристалле и что Q и D_0 меняются в зависимости от размера катиона. Харт [165] показал, что для диффузии в полевых шпатах и оливинах наблюдается компенсационный эффект.

Объемная диффузия в кристалле может идти по какому-либо одному из четырех главных механизмов (рис. 8.7):

а) Обменный механизм, включающий внутрискриптурный обмен положениями соответствующих атомов или ионов. Этот механизм имеет большую энергию активации.

б) Диффузия по междоузлиям (interstitial mechanism), когда ионы (или атомы) относительно малого размера могут перемещаться из одного положения между атомами структуры в другое. Энергии активации этого процесса могут быть малы.

в) Диффузия по междоузлиям с вытеснением (interstitialcy

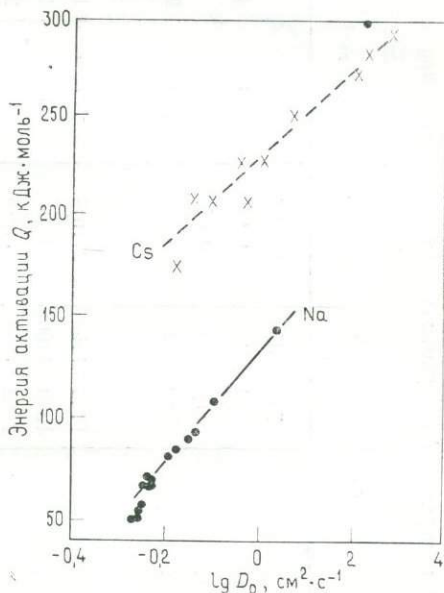


Рис. 8.6. Компенсационные зависимости для диффузии микропримесей натрия и цезия в силикатных матрицах (расплавы и стекла) различного состава [240].

Таблица 8.2. Параметры диффузии для стекла и минералов (экспериментальные определения при атмосферном или более низком давлении)

Матрица	Вещество	Тип диффузии	Диапазон температур, °C	D_0 , см ² ·с ⁻¹	Q , кДж·моль ⁻¹	D , при 1000 °C*	Ссылка
Базальтовое стекло	Na	И	745—985	$5 \cdot 10^{-6}$	42	$9 \cdot 10^{-8}$	} [204]
	Cs	И	770—968	1,1	230	$4,6 \cdot 10^{-10}$	
	Sr	И	770—995	0,01	163	$2 \cdot 10^{-9}$	
	Ba	И	780—998	79	255	$2,6 \cdot 10^{-9}$	
<i>Минералы</i>							
Оливин (Fo 93), по оси <i>c</i>	Fe—Mg	П	1200—1400	$2 \cdot 10^{-2}$	274	$1,1 \cdot 10^{-13}$	} [262]
Оливин (Fo 93), по оси <i>b</i>	Fe—Mg	П	1200—1400	0,44	331	$1,2 \cdot 10^{-14}$	
Оливин (Fo 94), по оси <i>c</i>	Ni	Х	1149—1234	$1,1 \cdot 10^{-5}$	189	$2,4 \cdot 10^{-13}$	} [61]
Оливин (Fo 94), по оси <i>b</i>	Ni	Х	1149—1234	0,34	355	$1,4 \cdot 10^{-15}$	
Ортоклаз (Or 94), объемная диффузия	Na	И	500—800	4,97**	221**	$4,3 \cdot 10^{-9}$	} [113]
Ортоклаз (Or 94), объемная диффузия	K	С	603—800	7,19**	285**	$1,4 \cdot 10^{-11}$	
Альмандин (10 вес.% Mn)	Mn—Fe	П	900—1000	$1,1 \cdot 10^{-9}$	94	$1,5 \cdot 10^{-13}$	[116]
Шпинель, (Mg, Fe)Al ₂ O ₄ , (5 вес.% Fe)	Mg—Fe	П	800—1034	4615	334	$9,1 \cdot 10^{-11}$	} [117]
Шпинель (25 вес.% Fe)	Mg—Fe	П	800—1034	0,011	221	$9,4 \cdot 10^{-12}$	

Типы диффузии: П — перекрестная, Х — химическая, С — самодиффузия, И — изотопная. * Рассчитано по величинам D_0 и Q для облегчения сопоставления. ** Величины для давления 2 кбар в предположении сферической модели диффузии.

mechanism), включающая перемещение атома или иона из структурной позиции в неструктурную (междоузлие) с последующим замещением позиции в структуре другим атомом похожего размера. Энергия активации для такого механизма может быть относительно велика.

г) Перемещение вакансий обычно имеет низкую энергию активации и является обычным типом объемной диффузии. Атомы, примыкающие к вакансии или точечному дефекту в кристаллической структуре, перемещаются в вакансию; тем самым образуется вакансия на их прежнем месте, которая в свою очередь может быть занята другим диффундирующим атомом, и т. д.

Характеристики диффузии могут указывать на ее механизм. Например, диффузионная подвижность щелочей в ортоклазах уменьшается, а энергия активации растет с ростом ионного радиуса, но большая разница между диффузионными подвижностями Na, с одной стороны, и K и Rb — с другой, показывает, что здесь действуют разные механизмы диффузии. Фоланд [113] экспериментально показал, что Na переносится путем диффузии по междоузлиям, тогда как K и Rb движутся по вакансиям или, возможно, по междоузлиям с вытеснением. Было отмечено также, что диффузия катионов в оливинах происходит главным образом по вакансиям, в то время как в сульфидах, по-видимому, обычен междоузельный механизм.

В целом можно видеть, что скорости диффузии для реакций, включающих только кристаллические фазы, слишком малы, чтобы они имели значения для распределения элементов в земной коре. Даже если бы межзерновой перенос мог быть быстрым, он не стал бы контролирующим процессом, поскольку диффузия вещества внутрь кристалла может зависеть от протекающей (на поверхности) реакции. Перераспределение элементов происходит более быстро, когда присутствует флюидная фаза. Обсуждение некоторых возможных проявлений влияния диффузии на скорости реакций можно найти в работе [235] (для реакций в гранатовых гранулитах, в том числе для образования кайм вокруг кристаллов граната).

Скорости объемной диффузии важны, однако, для понимания процесса распада в минералах — твердых растворах. На-

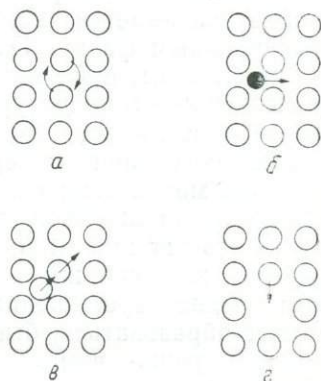


Рис. 8.7. Четыре главных типа механизма объемной диффузии: обменный механизм (а), диффузия по междоузлиям (б), диффузия по междоузлиям с вытеснением (в), перемещение вакансий (г).

пример, наличие или отсутствие выделившейся из твердого раствора фазы в некоторых минералах может быть показателем скорости охлаждения породы. Этот аспект обсуждается в разд. 8.4, посвященном процессам преобразования, но прежде чем перейти к нему, рассмотрим кратко вопрос о зарождении и росте кристаллов в расплаве.

8.3. Зарождение и рост кристаллов в расплаве. 8.3.1. Зарождение кристаллов. Когда полностью жидкая магма охлаждается, она проходит через некоторую температуру, при которой магма оказывается насыщенной по отношению к растворенным минеральным фазам. Однако кристаллизации этих минералов не происходит, пока магма не охладится больше, до уровня пересыщения — температуры, когда очень мелкие устойчивые ядра кристаллов начнут образовываться и расти. Так как кристаллы зарождаются при температуре более низкой, чем та, при которой они могли бы расплавиться в магме, такая магма называется переохлажденной; до начала кристаллизации она находится в метастабильном состоянии. Существование метастабильной переохлажденной жидкости возможно из-за того, что при низком уровне пересыщения любой зародыш кристалла, который может образоваться, быстро разрушается молекулярным движением прежде, чем он сможет вырасти до устойчивого размера. Пересыщение — это движущая сила роста кристаллов, и (в некоторых пределах) чем больше степень пересыщения, тем больше скорость их роста. Поэтому существует некоторый уровень пересыщения, при котором вероятность разрастания кристаллического зародыша больше, чем разрушения. Протяженность метастабильной области зависит от многих факторов, в том числе скорости охлаждения и движения магмы. Последняя может также стать насыщенной относительно некоторых минеральных фаз не только при простом охлаждении, но и при других процессах или при комбинации последних с остыванием. Например, на ранних стадиях фракционирования основной магмы не происходит кристаллизация фосфатных минералов, и с возрастанием степени фракционирования количество фосфора в остаточном расплаве прогрессивно растет до тех пор, пока концентрация и температура не станут достаточными для зарождения и роста кристаллов апатита.

В сложных силикатных расплавах и магмах кристаллизующиеся минералы имеют составы, отличающиеся от состава магмы. Кристаллизация может продолжаться, пока магма не слишком пересыщена относительно твердой фазы. Скорость образования зародышей, скорость роста кристаллов и порядок, в котором различные минералы начинают кристаллизоваться из остывающей магмы, — важные факторы образования различных структур магматических пород.

Зарождение кристаллов может начаться, если при образовании кристаллов свободная энергия G системы понижается. Однако начальный этап образования зародышей кристаллов сопровождается возрастанием свободной энергии по сравнению с равновесной величиной. Это возрастание — вклад поверхностной свободной энергии образующихся кристаллов. Поэтому кристаллизация будет идти в том случае, если понижение свободной энергии всей системы будет больше, чем избыточная свободная энергия, возрастающая при образовании поверхности

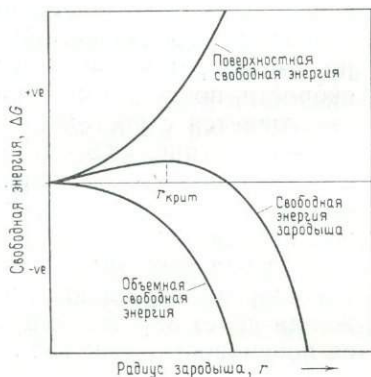


Рис. 8.8. Соотношение между свободной энергией и радиусом кристаллического зародыша. $r_{\text{крит}}$ — критический радиус.



Рис. 8.9. Скорость зародышеобразования как функция пересыщения.

газдела твердое тело — расплав. Такие условия существуют, только когда расплав или магма пересыщены по отношению к одной (или многим) минеральным фазам. Изменение свободной энергии ΔG системы при образовании кристаллов того же состава, что и расплав, может быть выражено уравнением (для сферических зародышей)

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + 4/3\pi r^3 \Delta G_v, \quad (8.10)$$

где r — радиус кристалла; σ — удельная поверхностная энергия; ΔG_v — изменение свободной энергии при фазовом переходе (на единицу объема); оно отрицательно для пересыщенных растворов.

Уравнение показывает, что для пересыщенных растворов (ΔG_v отрицательно) и малых величин r изменение свободной энергии возрастает с ростом r до некоторого критического радиуса $r_{\text{крит}}$, после чего свободная энергия падает при дальнейшем росте r . Изменение свободной энергии с изменением радиуса кристалла показано на рис. 8.8.

Теоретический анализ показывает, что число новых зародышей, возникающее в единицу времени на единицу объема (так называемая скорость образования зародышей), регулируется тремя главными факторами: температурой, поверхностной свободной энергией и степенью пересыщения. Последний фактор — доминирующий; теоретически с ростом пересыщения скорость

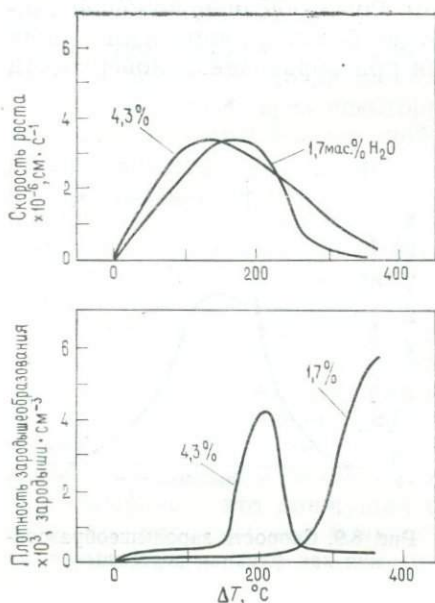


Рис. 8.10. Графики плотности зародышеобразования (числа зародышей в 1 см^3) и скорости роста щелочного полевого шпата ($\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{AlSi}_3\text{O}_8$) как функций переохлаждения ΔT в расплавах с 1,7 и 4,3 мас. % воды [107].

образования зародышей очень быстро растет. Экспериментальные данные, однако, не согласуются с предсказанными скоростями образования зародышей: обычно наблюдается максимум скорости, после которого она уменьшается с ростом пересыщения (рис. 8.9, 8.10). Это может быть объяснено большой вязкостью расплавов при сильных пересыщениях, из-за чего энергия активации молекулярного движения через зарождающуюся поверхность кристалл — жидкость быстро возрастает.

Вышеописанный процесс образования зародышей протекает самопроизвольно при определенной степени пересыщения. Он называется *гомогенным зародышеобразованием*. Зародышеобразование может быть инициировано также другими способами, например добавлением инородных ядер кристаллизации или при пересыщении магмы в результате каких-либо толчков или быстрых движений. Магматическое обрушение и конвективные течения, переносящие ранее образованные кристаллы, могут привести к зарождению минеральных фаз при более низких степенях пересыщения, чем при гомогенном зародышеобразовании. Возбуждение зародышеобразования в процессах, включающих кроме пересыщения и другие факторы (например, присутствие инородных ядер кристаллизации), относится к *гетерогенному зародышеобразованию*.

Обсуждая происхождение структур пород Скергаардского интрузива (Восточная Гренландия), Уэджер и Браун [412] использовали идею об изменении скорости зародышеобразования

в зависимости от степени пересыщения относительно минеральных фаз. Хороший пример — закалочные приконтактные габбро в этом интрузиве, в которых многочисленные мелкие кристаллы плагиоклаза и оливина заключены в виде пойкилитовых образований в относительно редких кристаллах пироксена и ильменита. Внедрившаяся магма была быстро закалена при соприкосновении с окружающими породами и перенасытилась оливином и плагиоклазом, в результате чего образовалось и стало расти множество зародышей этих минералов (участок В на рис. 8.9). Магма не достигла в этот момент насыщения по отношению к пироксену и ильмениту. Оно создается при дальнейшем охлаждении, но так как окружающие породы к этому времени прогрелись интрузией, температура падала гораздо медленнее. Эти условия привели к понижению скорости зародышеобразования (участок А на рис. 8.9), и медленное охлаждение сопровождалось образованием редких зародышей пироксена и ильменита, развивавшихся в большие пойкилитовые кристаллы.

Процесс адкумулятивного роста кристаллов, при котором осевшие кристаллы на дне магматической камеры продолжают расти из расплава того же состава, может рассматриваться как специфический случай гетерогенного зародышеобразования. Переохлажденная магма в метастабильной области гомогенного зародышеобразования может переноситься конвективными течениями на дно камеры, где ранее образовавшиеся кристаллы будут расти за счет диффузии необходимых элементов из переохлажденной магмы.

В серии интересных экспериментов по зародышеобразованию и росту кристаллов щелочных полевых шпатов из расплавов в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ было показано, что присутствие воды в расплаве очень сильно влияет на эти процессы [107]. На рис. 8.10 изображены плотность зародышеобразования (количество зародышей в единице объема) и скорости роста полевых шпатов из двух расплавов с разным содержанием воды. При высоком содержании воды плотность зародышеобразования дает максимум при меньших степенях переохлаждения.

Графики на рис. 8.10 имеют типичную для плотности зародышеобразования и скорости роста форму. Киркпатрик [213] оценил скорости зародышеобразования и роста плагиоклазов в лавовых озерах вулкана Килауэа (Гавайи). Скорость зародышеобразования менялась от $6,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, а скорость роста (перпендикулярно оси (010)) — от 1,7 до $11 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. В этих озерах зародышеобразование для полевых шпатов гетерогенное, а скорость роста контролируется поверхностной реакцией (см. разд. 8.3.3).

8.3.2. Рост кристаллов — скрытая теплота кристаллизации. Выделение скрытой теплоты кристаллизации создает более вы-

сокую температуру на поверхности кристалла, чем в массе расплава. Температурный профиль схематически показан на рис. 8.11, где степень переохлаждения выражена в $(T^* - T)$. Движущая сила кристаллизации пропорциональна $(T_i - T)$. Скорость роста кристалла (в единицах массы, отнесенных к единице площади и единице времени) связана с разницей температур $(T^* - T = \Delta T)$ выражением

$$\frac{dm}{dt} = \theta A \Delta T^n, \quad (8.11)$$

где A — площадь поверхности кристалла; θ — коэффициент сум-

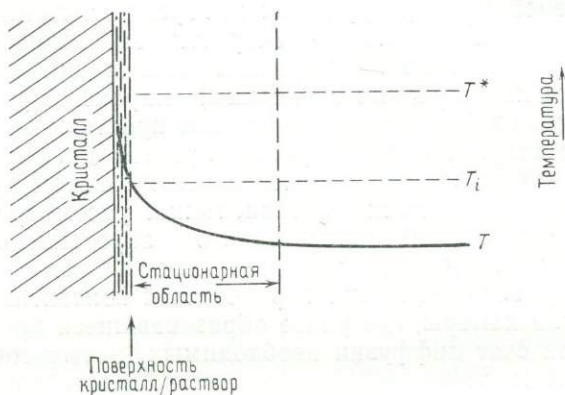


Рис. 8.11. Температурный градиент в жидкости, соседствующей с растущим кристаллом (обсуждение см. в тексте).

марного массопереноса при росте; n — константа для данной системы; величина ее обычно колеблется от 1 до 3.

Толщина стационарного слоя на рис. 8.11 зависит от скорости оттока выделившегося скрытого тепла от поверхности кристалла, который частично зависит от скорости перемешивания расплава. Поэтому скорость роста кристаллов зависит от скорости отвода тепла от кристалла. Однако для скорости кристаллизации расплавов магматических пород этот эффект, по-видимому, не имеет большого значения (см., например, [32]).

8.3.3. Рост, контролируемый реакцией на поверхности. Описываемый механизм роста определяет также скорость роста при условии, что диффузия необходимых ионов или элементов не является контролирующей стадией. Например, если этот механизм вызывает сплошной рост (т. е. однородное нарастание на поверхности кристалла), то линейная скорость (т. е. скорость

продвижения поверхности кристалла) Y связана с ΔT простым соотношением:

$$Y = \theta \Delta T \quad (\text{для малых величин переохлаждения}). \quad (8.12)$$

Если, однако, механизм процесса включает латеральный рост (т. е. разрастание ступеньки толщиной в одну молекулу по поверхности кристалла), скорость определяется соотношением

$$Y = \theta \Delta T^2 \quad (\text{для малых величин переохлаждения}). \quad (8.13)$$

Чтобы установить механизм роста, необходимо определить ΔT , но это очень часто невозможно на практике. Если скорость роста не определяется скоростью диффузии кристаллизующихся веществ, он не будет зависеть от времени. Такой рост *контролируется поверхностным процессом*. Ему соответствует энергия активации прирастания атома или молекулярных частиц к поверхности кристалла. Энергия активации — это мера легкости молекулярного упорядочения, происходящего при росте кристалла, но интерпретация величин энергии активации трудна, за исключением наиболее простых экспериментальных систем [212].

Вероятно, контролируемый полностью рост — это процесс, контролирующийся скоростью кристаллизации многих магматических пород.

8.3.4. Рост, контролируемый диффузией. Рост минералов из природных силикатных расплавов может в некоторых случаях контролироваться диффузией. Теория такого роста не так хорошо разработана, как для случая контроля поверхностным процессом, но в действительности изучение этого типа роста для магматических систем было начато раньше из-за наличия доступных измерению концентрационных градиентов.

В условиях малых скоростей роста или роста, контролируемого процессом на по-

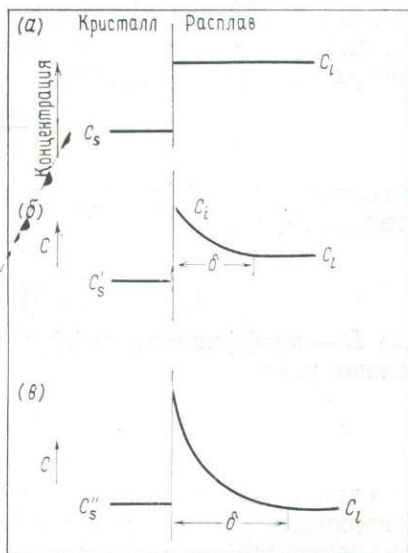


Рис. 8.12. Концентрационный профиль микроэлемента вблизи поверхности раздела кристалл—жидкость. *a* — равновесное распределение при бесконечно малой скорости кристалла; *b* — типичное распределение при конечной скорости роста кристалла; *a* — стационарное распределение при очень большой скорости роста кристалла. δ — толщина диффузионного пограничного слоя [179].

верхности, концентрации в сосуществующих кристалле и расплаве для элемента М с коэффициентом распределения (partition coefficient) $C_s/C_l < 1$ должны быть такими, как показано на рис. 8.12, а. В том случае, когда скорость роста относительно высока, концентрация М на границе кристалл — жидкость становится выше C_l (рис. 8.12, б). Если коэффициент распределения М остается постоянным, так что

$$C_s'/C_l' = C_s/C_l,$$

то концентрация М в твердом теле растет с увеличением скорости роста до тех пор, пока в предельном случае эффективный коэффициент распределения $k_{эфф}$ не станет равным 1, а $C_s'' = C_l$ (см. рис. 8.12, в).

При любой промежуточной скорости роста концентрационный профиль приходит в стационарное состояние (рис. 8.12, б). Такая форма профиля определяется скоростью диффузии М в расплаве, скоростью роста Y , а также степенью перемешивания или подвижности расплава. Количество элемента или компонента, диффундирующего в слой, находящийся на расстоянии x от поверхности раздела, равно

$$D \frac{dC(x)}{dx},$$

а количество, диффундирующее из слоя через площадку на расстоянии $x+dx$, равно

$$D \frac{dC}{dx} (x+dx),$$

где D — коэффициент диффузии. Суммарный поток, следовательно, равен

$$D \frac{d^2C}{dx^2}$$

на единицу объема (определяемую расстоянием $x+dx$). Если поверхность рассматривается как стационарная и рост кристалла трактуется как поток жидкости со скоростью Y по направлению к поверхности раздела, то поток элемента в жидкости, как результат этого движения, будет

$$Y \frac{dC}{dx}$$

для того же объема. В стационарных условиях

$$D \frac{d^2C(x)}{dx^2} = -Y \frac{dC(x)}{dx}. \quad (8.14)$$

Из этого может быть выведено соотношение для концентрации M в жидкости как функция расстояния x' от поверхности [395]:

$$(C_l)_{x'} = C_l^* \exp\left(-\frac{Yx'}{D}\right) + C_l, \quad (8.15)$$

где C_l^* — избыточная концентрация в растворе (т. е. $C_l^i - C_l$; рис. 8.12, б) на поверхности раздела. Теоретически это уравнение может быть использовано для определения скорости роста кристалла, если бы был определен соответствующий концентрационный профиль элемента и был известен коэффициент диффузии элемента в расплаве при нужной температуре, но на практике концентрационный профиль (в настоящее время) не может быть измерен.

Альтернативный способ определения скорости роста состоит в том, чтобы измерить эффективные коэффициенты распределения элемента между кристаллом и расплавом, а затем применить уравнение, выведенное Бартоном и др. ([47]). Эти авторы решили одномерное стационарное уравнение диффузии, выражающее условие сохранения массы растворенного вещества в направлении, перпендикулярном границе кристалл — расплав. Граничные условия решения: в жидком слое, непосредственно окружающем кристалл, диффузия представляет единственный процесс массопереноса, в то время как вне этого слоя концентрация элемента в жидкости сохраняется на одном и том же уровне за счет конвективного перемешивания. Окончательный вид этого уравнения следующий:

$$k_{эфф} = \left[1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \exp\left(-Y \frac{\delta}{D}\right) \right]^{-1}, \quad (8.16)$$

где $k_{эфф}$ — эффективный или измеренный коэффициент распределения (C_s/C_l ; рис. 8.12, б); k_0 — равновесный коэффициент распределения (C_s/C_l ; рис. 8.12, а); δ — эффективная толщина диффузионного пограничного слоя; вне его, в жидкости, доминирующий транспортный механизм — движение жидкости.

Толщина диффузионного слоя δ зависит от степени подвижности (или перемешивания) расплава. Ее величина будет тем меньше, чем сильнее движение жидкости. Поскольку δ зависит также от коэффициента диффузии, ее величина может быть разной для разных элементов даже для одной и той же поверхности раздела. Она в небольшой степени может меняться в зависимости от скорости роста кристалла. Немногочисленные экспериментальные данные (см., например, [32]) по магматическим системам показывают, что δ имеет величину порядка 10 мкм для экспериментов, коэффициенты распределения которых далеки от 1. Соответственно при величине D порядка 10^{-8} см²·с⁻¹ отношение δ/D будет около 10^5 см⁻¹·с. Кривые, показывающие из-

менение коэффициента распределения $k_{эфф}$ в зависимости от скорости роста при $\delta/D = 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}$, приведены на рис. 8.13 и 8.14. Эти диаграммы показывают быстрое изменение эффективного коэффициента распределения; при увеличении скорости роста он приближается к единице. Необходимо отметить, что элементы с очень высокими или низкими равновесными коэффициентами распределения будут наиболее чувствительны к вариациям скорости роста. Поэтому величины концентраций некоторых микроэлементов в минеральных фазах в значительной мере

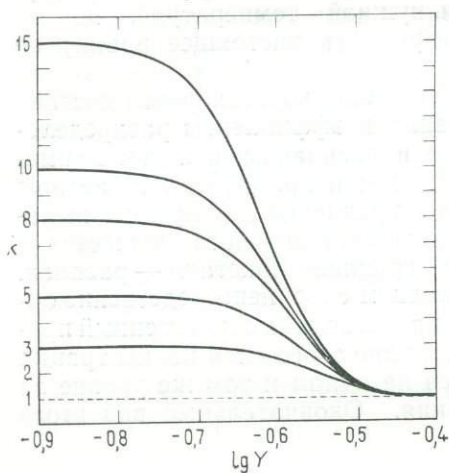


Рис. 8.13. Изменения коэффициента распределения k (при $k \geq 1$) как функция скорости роста кристалла Y , рассчитанные по модели Бартона и др. [47] для величины $\delta/D = 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}$ [179].

могут быть связаны со скоростями роста этих минералов. Для указанной величины δ/D с помощью такого метода можно определить скорости роста в интервале от 10^{-7} до $10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. 8.13, 8.14). Эти скорости имеют тот же порядок величины, который должен существовать при образовании некоторых эффузивных и интрузивных пород (см., например, замечания Дональдсона [89] о скорости роста кристаллов при образовании Скергаардского расслоенного интрузива).

Очевидно, существуют некоторые ограничения применимости этих выводов к магматическим системам (обсуждение их см. в работе [57]). Строго говоря, скорости роста кристаллов должны быть одинаковы по всем направлениям, и значения параметров δ , D и k_0 , обычно недоступны для определения. Однако, как показано выше, использование модели Бартона и др. дает полуколичественную оценку влияния скорости роста кристаллов на распределение элементов. Хендерсон и Уильямс [179] использовали эту модель при попытке оценить скорость роста кристаллов оливина магматического генезиса.

Доказательства существования контролируемых диффузией процессов роста при образовании магматических пород не очень строги. Существование концентрационных профилей в стекловатой массе, окружающей скелетные кристаллы оливина в некоторых базальтоидах, приводилось в качестве подтверждения того, что их рост контролируется диффузией. Боттинга и др. [32]

считали, что существование периодической зональности в плагиоклазах вызвано сочетанием контролируемого диффузией роста с периодическим изменением механизма реакции на поверхности кристалла. Имеются и другие примеры такого рода, но необходим еще большой объем исследований механизмов роста кристаллов из магм, прежде чем можно будет надежно оценить влияние этого явления.

В предыдущем обсуждении содержалось неявное допущение, что кристаллы росли из жидкости неизменяющегося состава. Однако если объем жидкости таков, что образование кристаллов вызывает изменение состава жидкости, то скорость роста может меняться в результате связанных с этим изменений степени переохлаждения и скоростей диффузии.

Кроме того, возможно образование зональных по составу кристаллов, если скорость диффузии в твердом состоянии будет слишком мала, чтобы сохранить гомогенность кристалла. Аналогичная ситуация создается в магматической камере, где ранее образовавшиеся кристаллы оседают (или, возможно, всплывают). При накоплении они отделяются от отжи-маемой магмы и тем самым оказываются защи-

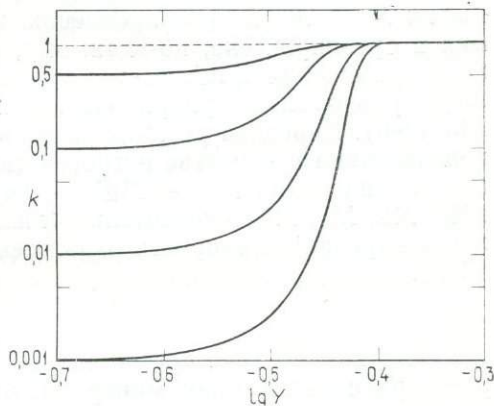


Рис. 8.14. То же, что рис. 8.13, но для $k \leq 1$ [179].

щенными от восстановления равновесия с ней. Изменения состава последовательно отделяющихся твердых фаз и остаточной жидкости, связанные с таким процессом, можно оценить, если известны соответствующие коэффициенты разделения. В разд. 8.5 обсуждается теория этого процесса применительно к фракционной кристаллизации магм, но ее можно применить и к зональности кристаллов.

8.4. Твердофазные превращения. 8.4.1. *Катионная упорядоченность.* В гл. 7 была описана температурная зависимость катионной упорядоченности. Кинетика этого процесса, который может рассматриваться как твердофазное превращение, при этом не рассматривалась. Однако процесс упорядочения в некоторых минералах идет с измеримыми скоростями и в то же время достаточно медленно, чтобы его можно было использовать для определения скоростей остывания пород. Во многих случаях

существует предельная температура, ниже которой упорядочение практически равно нулю. Это может служить иллюстрацией зависимости скорости упорядочения от температуры. В общем виде температурная зависимость скорости реакции описывается уравнением Аррениуса

$$\xi = Ae^{-E/RT}, \quad (8.17)$$

где A — константа скорости, E — энергия активации реакции.

Исследования характера кинетики упорядочения в природных минералах до настоящего времени не были достаточно активны, но внимание к этому явлению возрастает. В работе [269] приведена кинетическая модель обмена катионов между позициями M1 и M2 в ортопироксенах. Однако скорость упорядочения в ортопироксене, по-видимому, слишком велика для широкого применения к петрогенетическим проблемам (при 500°C 95% равновесной упорядоченности создается примерно за 145 дней). Кинетика реакций упорядочения в антофиллите более перспективна в качестве петрогенетического индикатора. Скорости упорядочения $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ для соответствующих позиций (M1, M2, M3, M4) относительно низки и поэтому дают возможность определить скорость охлаждения метаморфических пород [355].

8.4.2. Распад твердых растворов. Процесс распада твердого раствора с выделением минерала, отличающегося по составу от минерала-хозяина, часто наблюдается в магматических и метаморфических минералах. Он хорошо изучен для некоторых пироксенов, амфиболов и полевых шпатов. «Несмесимость», или фазовое превращение, происходит из-за того, что первоначально гомогенный кристалл становится пересыщенным относительно растворенных в нем фаз обычно в результате понижения температуры. Рост выделяющейся минеральной фазы, очевидно, вызывает перераспределение элементов и, как и упорядочение, может быть использован с целью определения скорости охлаждения породы.

Образование фазы распада может происходить с помощью одного из двух процессов:

а) зарождения ядра кристаллизации и роста фазы, причем образование зародыша может быть описано классической теорией зародышеобразования. Это единственный возможный механизм в случае, когда фаза распада имеет фиксированный стехиометрический состав. Зародышеобразование может быть гомогенным или гетерогенным. Последний вариант несомненно более распространенный;

б) спинодального распада, который может происходить,

когда выделяющаяся фаза имеет переменный состав, не слишком отличающийся от состава минерала-хозяина. Граница раздела между этими двумя фазами диффузная, и начало кристаллизации фазы распада не резкое.

Обсудим кратко эти два процесса.

Уравнение образования сферического зародыша в твердом теле содержит по сравнению с уравнением зародышеобразования в жидкости (8.10) дополнительный энергетический член, учитывающий энергию деформации. Тогда изменение свободной энергии при образовании зародыша будет

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + 4/3\pi r^3 (\Delta G_v + \Delta G_e), \quad (8.18)$$

где ΔG_e — свободная энергия деформации. ΔG_e всегда положительно, поэтому в твердом теле зародышеобразование имеет большую энергию активации, чем в соответствующей жидкости. Уравнение (8.18) малоприменимо на практике, так как зародыши редко бывают сферическими; кроме того, ΔG_v и ΔG_e зависят от состава. К тому же зародышеобразование для выделяющейся фазы, по-видимому, начинается на дислокациях в кристалле или на границах зерен, т. е. оно гетерогенное. Тем не менее оно часто имеет достаточно высокую энергию активации, чтобы в магматических и метаморфических ассоциациях часто встречались метастабильные твердые растворы.

При спинодальном распаде нет отдельной стадии зародышеобразования. Рассмотрим бинарную фазовую диаграмму на рис. 8.15, которая имеет разрыв смесимости при низких температурах. При любой температуре ниже T_s — температуры вершины сольвуса — изменение свободной энергии твердого раствора с изменением состава будет иметь вид, показанный на рис. 8.16. Внутри области, ограниченной сольвусом, кривая свободной энергии имеет две точки перегиба — S_1 и S_2 (рис. 8.16). Если твердый раствор имеет суммарный состав $A_x B_{1-x}$, лежащий между S_1 и S_2 , и в нем возникает маленькая флуктуация состава так, что маленькие локальные участки раствора имеют составы $A_{x+dx} B_{1-(x+dx)}$ и $A_{x-dx} B_{1-(x-dx)}$ (точки a и a' на рис. 8.16), свободная энергия смеси будет средневзвешенной суммой свободных энергий флуктуаций состава. Таким образом, свободная энергия *уменьшится* на ΔG_s (на рис. 8.16) по сравнению с раствором без каких-либо флуктуаций состава. Поэтому раствор любого состава между S_1 и S_2 нестабилен по отношению к мелким флуктуациям состава и будет самопроизвольно распадаться при температурах, меньших T_s , независимо от зародышеобразования. Точки перегиба S_1 и S_2 называются *спинодами*, и их положение при температурах ниже T_s определяет *спинодаль* на диаграмме температура — состав (рис. 8.15). Составы, лежащие между спинодалью и сольвусом (при температурах ниже T_s),

характеризуются ростом свободной энергии при возникновении мелких флуктуаций состава, и поэтому образование двух фаз нуждается в образовании зародышей с большим различием в составах, как это показано линией bb' на рис. 8.16. Более подробное обсуждение спинодального распада можно найти в работе [456]. Спинодальный распад твердых растворов наблюдался

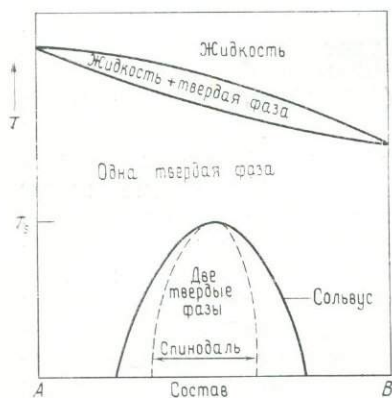


Рис. 8.15. Фазовая диаграмма бинарного твердого раствора с разрывом смешимости при низких температурах.

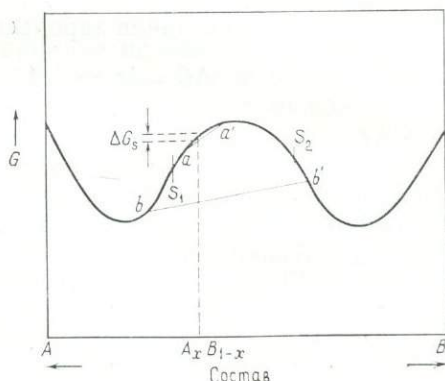


Рис. 8.16. Схематическое изображение изменения свободной энергии G в зависимости от состава для фазовой диаграммы, приведенной на рис. 8.15, в области низкой температуры.

в щелочных полевых шпатах, плагиноклазах, клинопироксенах (авгит — пижонит) и некоторых амфиболах.

Непрерывный рост фазы распада связан с диффузией атомов или ионов через твердую фазу, обычно путем объемной диффузии (см. разд. 8.2.4). Диффузионная подвижность ионов в большинстве силикатов очень низка, и поэтому она определяет скорость роста фазы распада.

Линейная скорость роста Y -частицы, растущей в твердой матрице, приближенно описывается следующим уравнением ([60], с. 485):

$$Y \approx \frac{\Delta C}{C_a - C_b} \cdot \frac{D}{\delta}, \quad (8.19)$$

где ΔC — изменения концентрации элемента в матрице на расстоянии эффективного диффузионного процесса δ ; D — коэффициент объемной диффузии в матрице; C_a и C_b — равновесные

концентрации элемента в двух фазах. Так как коэффициент диффузии зависит от температуры, то и скорость роста Y тоже зависит от температуры. Поэтому удобно описывать явления распада с помощью графика время — температура — фазовое превращение, иногда называемого ТТТ-графиком (time — temperature — transformation plot). Обычно график представляет границу фазового превращения в координатах температура — логарифм времени. Граничные кривые строятся по многочисленным экспериментальным точкам, полученным в изотермических условиях или при постоянном охлаждении через определенные временные интервалы*. При каждой температуре и скорости охлаждения нужны отдельные серии опытов.

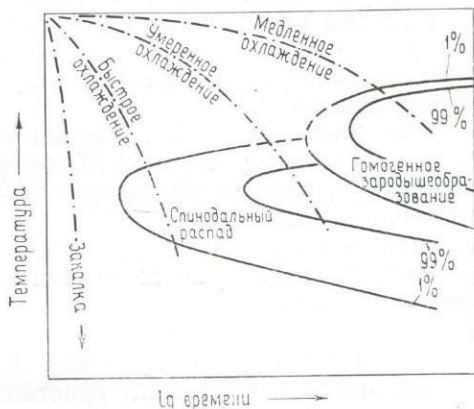


Рис. 8.17. ТТТ-диаграмма. Эффективные кривые начала (1%) и конца (99%) спинодального распада и гомогенного зародышеобразования для гипотетической системы. Четыре кривые охлаждения показывают различные скорости охлаждения на действие различных процессов кристаллизации.

Рис. 8.17 представляет собой схематический ТТТ-график распада твердого раствора при спинодальном механизме и гомогенном зародышеобразовании. Форма графика определяется соотношением между изменением свободной энергии при разделении фаз и скоростью диффузии элементов через минерал-хозяин. В верхней части кривой (высокотемпературная) преобладает вклад изменения свободной энергии, поскольку диффузия быстрая. При более низкой температуре диффузия замедляется и становится контролирующим фактором.

ТТТ-график (для постоянного охлаждения) может быть использован для предсказания поведения минерала при различных скоростях охлаждения. На рис. 8.17 показаны четыре кривые охлаждения. При малой скорости охлаждения гомогенное зародышеобразование фазы распада может быть предпочтительнее, чем спинодальный распад. Можно видеть, что фаза распада выделяется почти полностью за относительно короткий про-

* Границы фазового перехода на ТТТ-графике, построенные по изотермическим экспериментам, могут немного отличаться по своему положению от границ, построенных по данным опытов с постоянным охлаждением.

межутков времени. Если охлаждение быстрое, будет идти спинодальный распад, и, возможно, фаза распада не выделится полностью, если скорость охлаждения достаточно велика. На этой диаграмме особенно хорошо видно, что спинодальный распад менее зависим от диффузии элементов и может происходить поэтому при более низкой температуре, чем гомогенное или гетерогенное зародышеобразование. Гетерогенное зародышеобразование не показано на ТТТ-графике (рис. 8.17), потому что оно не является воспроизводимым процессом в координатах температура — время. Его поле заняло бы положение в области более высоких температур и меньшего времени, чем поле гомогенного зародышеобразования.

Для минеральных фаз имеется очень небольшое число экспериментально построенных ТТТ-диаграмм фазовых превращений. Хороший пример такой диаграммы — спинодальный распад щелочных полевых шпатов [296]. Пример выделения камасита при распаде тэнита, использованный для определения скорости охлаждения некоторых железокремнистых и железных метеоритов, описан в гл. 1.

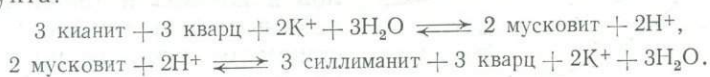
8.4.3. Полиморфные превращения. Фазовые переходы, заключающиеся в изменении кристаллической структуры без существенной потери или накопления химических компонентов, имеют большое значение в петрологии метаморфических пород для определения давлений и температур образования пород. Полиморфные переходы, обычные в геологии, такие, как арагонит — кальцит или кианит — андалузит — силлиманит, редко сопровождаются значительными изменениями распределения следовых или малых элементов, хотя некоторые полиморфные модификации изредка содержат больше микроэлементов, чем другие. Например, *Sg* иногда присутствует в умеренных количествах в кианите, но не в андалузите.

Микрокомпоненты, по-видимому, не оказывают большого влияния на скорость переходов. Арагонит может метастабильно существовать при низких давлениях независимо от того, насколько он чист от примесей, однако присутствие водной фазы может облегчить полиморфный переход. Прежние указания, что примесь *Sg* препятствует полиморфному переходу, не подтвердились.

8.4.4. Метаморфизм в закрытой системе. Метаморфизм — это «минералогический и структурный отклик пород на наложение условий, по температуре и давлению отличных от тех, при которых они образовались» ([401], с. 2). Термин «метаморфизм в закрытой системе» использован здесь для описания процессов превращений пород, которые происходят без привноса или выноса химических компонентов из системы.

До сих пор в разд. 8.4 мы разбирали превращения индивидуальных минералов. Исходные магматические и осадочные породы состоят из минеральных зерен разного состава, в них возможно присутствие межзерновых флюидов, поэтому метаморфизм может включать в себя дополнительные механизмы фазовых превращений. Исследования этих механизмов, а также скоростей фазовых превращений могут дать нам ключ к пониманию метаморфической истории толщ даже для таких систем, где термодинамическое равновесие либо не достигалось, либо впоследствии было разрушено.

Диффузия, несомненно, играет важную роль в образовании метаморфических пород даже в тех случаях, когда происходят простые с виду полиморфные превращения. Иногда в породах, лежащих на некоторой изограде, могут сосуществовать две полиморфные модификации одинакового состава, но не в непосредственном контакте одна с другой. Возможно, образование одной из полиморфных модификаций на этой изограде включает несколько реагирующих веществ и стадий реакции и не является простым результатом структурного преобразования. Например, было показано [53], что в некоторых глинистых сланцах образование силлиманита за счет кианита могло идти по двухступенчатой реакции с мусковитом в качестве промежуточного продукта:



Часто кианит в этих породах оторочен мусковитом. Хотя в этой реакции можно предполагать и другие пропорции участвующих веществ, ее основное значение заключается в том, что силлиманит развивается после дискретного зародышеобразования при участии переноса химических веществ (например, K^+) на короткие расстояния в породе. Образование силлиманита по такой реакции, по-видимому, имеет более низкую энергию активации, чем прямая инверсия кианита. Если предполагаемые реакции, в которых межзерновая вода оказывается необходимым компонентом, записаны правильно, то в полностью сухих системах такая реакция не пойдет.

Подойдя подобным образом к вопросу о метаморфической дифференциации, Фишер [108] показал, что некоторые андалузит-биотит-кварцевые выделения в силлиманит-биотит-кварц-полевошпатовых гнейсах Швеции развиваются (после метаморфизма) по реакциям, которые протекают за счет небольшой разницы в свободных энергиях между андалузитом и силлиманитом. В этих породах превращение силлиманита в андалузит включает диффузию ионов через породу, а не структурное превращение полиморфных модификаций. (Вода является компонентом постулированных реакций.)

Зональность состава минералов может служить относительной мерой скорости развития метаморфических структур. Эдмундс и Атертон [100] высказали предположение, что зональность в гранатах метаморфического ореола Фанад (Донегал, Ирландия) — это результат не только исчерпания компонентов

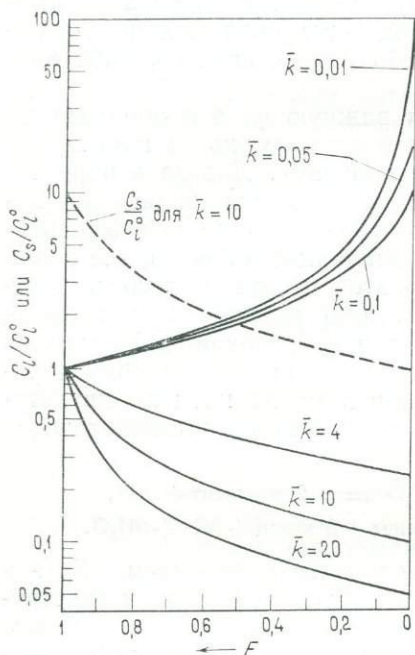


Рис. 8.18. Относительное изменение концентрации элемента в магме как функция доли остаточной жидкости F при равновесной кристаллизации (по уравнению (8.21)) с различными величинами комбинированного коэффициента распределения \bar{k} . Штриховой линией показано изменение концентрации элемента в твердой фазе для $\bar{k} = 10$ (уравнение (8.22)).

Два основных параметра процесса — скорость охлаждения и вязкость магмы; они определяют скорость и глубину процесса разделения. Медленно охлаждающиеся базальтовые магмы, обладающие низкой вязкостью, имеют наилучшие условия для интенсивной фракционной кристаллизации, чему имеется достаточно доказательств в природе. Один из наиболее изученных примеров — Скергаардский расслоенный интрузив в Восточной Гренландии [412]. Как обнаружено в этом интрузиве, аккумуля-

при росте кристаллов в твердой среде, но также роста, контролируемого диффузией. Зональность состава может быть стерта или изменена последующей объемной диффузией.

Краткое качественное обсуждение некоторых процессов, вызывающих перераспределение элементов при метаморфизме в открытой системе, приведено в гл. 5 (разд. 5.6), но о его скоростях до сих пор имеется мало информации. Закончив обзор кинетики зарождения и роста кристаллов в жидкой и твердой средах, вернемся теперь к зависящим от времени процессам кристаллизационного фракционирования и генерации магмы.

8.5. Кристаллизационное фракционирование. 8.5.1. Теория.

Образующиеся из магмы кристаллы часто отличаются по своей плотности от расплава; это создает возможность для накопления кристаллов под действием силы тяжести и тем самым для разделения жидкой и твердой фаз.

ляция первой и последующих порций кристаллов приводит к систематическому изменению состава жидкой и твердой фаз с образованием из исходной магмы толеитового состава последовательности очень сильно фракционированных пород (см. гл. 5). Существуют также доказательства участия этого процесса в образовании кислых интрузивных пород, но примеров здесь меньше (см. [412]).

В данном разделе приведен краткий теоретический анализ изменения состава твердой и жидкой фаз при равновесной и фракционной кристаллизации.

В условиях полного равновесия твердой и жидкой фаз при кристаллизации (равновесная кристаллизация) концентрация элемента M в двух фазах определяется уравнением баланса масс:

$$FC_l + (1-F)\bar{k}C_l = C_l^0, \quad (8.20)$$

где F — доля остаточной жидкости; C_l^0 — концентрация M в исходной жидкости; C_l — концентрация M в подвергавшейся фракционированию жидкости; \bar{k} — комбинированный коэффициент распределения C_s/C_l между суммой твердых фаз и жидкостью. $\bar{k} = \alpha^a k^a + \alpha^b k^b + \alpha^c k^c + \dots + \alpha^n k^n$, где α^i — массовая доля данного минерала с коэффициентом распределения k^i .

Преобразуем уравнение (8.20):

$$\frac{C_l}{C_l^0} = [F(1-\bar{k}) + \bar{k}]^{-1}, \quad (8.21)$$

и для твердых фаз

$$\frac{C_s}{C_l^0} = \bar{k}/[F(1-\bar{k}) + \bar{k}]. \quad (8.22)$$

Графики изменения состава твердой и жидкой фаз для различных величин \bar{k} приведены на рис. 8.18.

Если аккумулирующиеся кристаллы не остаются в равновесии с остаточной жидкостью при продолжающемся охлаждении и дальнейшей кристаллизации, то уравнения (8.20) и (8.21) неприменимы. Для этой ситуации рассмотрим следующий вариант: кристаллы эффективно отделяются от расплава, как только они образовались (фракционная кристаллизация), т. е. предполагается полное отделение твердых фаз от жидкости.

Пусть из расплава массы W выделится бесконечно малое количество кристаллов, уменьшающее массу расплава на dW . Если концентрацию элемента в твердой фазе обозначить C_s , то общая масса этого элемента в твердой фазе будет равна $C_s dW$; она равна количеству, удаленному из жидкости, т. е.

$$C_s dW = d(C_l W), \quad (8.23)$$

или

$$C_s dW = C_l dW + W dC_l. \quad (8.24)$$

Преобразование уравнения (8.24) дает

$$\frac{dW}{W} = \frac{dC_l}{(C_s - C_l)}, \quad (8.25)$$

откуда

$$\int_{W^0}^W \frac{dW}{W} = \int_{C_l^0}^{C_l} \frac{dC_l}{(C_s - C_l)}. \quad (8.26)$$

Можно принять, что коэффициент распределения \bar{k} ($\bar{k} = C_s/C_l$) остается постоянным в течение всего процесса фракционирования. Тогда уравнение (8.26) примет вид

$$\ln \frac{W}{W^0} = \frac{1}{(\bar{k} - 1)} \ln \frac{C_l}{C_l^0}. \quad (8.27)$$

Поскольку $W/W^0 = F$ — доля остаточной жидкости,

$$F^{\bar{k}-1} = C_l/C_l^0. \quad (8.28)$$

Для изменения концентрации в твердой фазе C_s

$$kF^{\bar{k}-1} = C_s/C_l^0. \quad (8.29)$$

Это уравнение аналогично примененному Рэлеем [318, 319] при анализе дистилляции газов из жидкости, поэтому такой процесс фракционирования иногда называют кристаллизационным аналогом рэлеевской дистилляции.

На рис. 8.19 показано изменение C_l/C_l^0 (и косвенно C_s/C_l^0) как функции доли остаточной жидкости при различных величинах \bar{k} на основе теоретической модели, описываемой уравнением (8.28). Относительная концентрация элемента в жидкости не может увеличиться выше линии, соответствующей $\bar{k}=0$ (штриховая линия на рис. 8.19).

На деле некоторые эффекты могут свести к нулю применимость уравнений (8.28) и (8.29) в петрологии. Для закрытой системы это следующие факторы:

а) изменчивость коэффициента распределения \bar{k} как результат изменения температуры, давления, состава жидкости, скорости роста кристаллов или пропорций различных кристаллизующихся минералов;

б) вариации количества жидкости, захваченной осевшими кристаллами.

Первый эффект был рассмотрен Гринландом [147]. Он показал, что уравнение (8.26) может быть обобщено в случае переменного коэффициента распределения. В качестве примера была взята линейная зависимость \bar{k} от пропорции остаточной жидкости: $\bar{k} = a + bF$. Тогда \bar{k} меняется от $a + b$ до a , и интегральное

уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\ln(C_i/C_i^0) = (a-1) \ln F + b(F-1). \quad (8.30)$$

Однако маловероятно, что коэффициент распределения менялся как простая линейная функция F . Часто наблюдается четкая температурная зависимость коэффициента распределения, обычно имеющая следующий вид (см. гл. 5, разд. 5.4.3):

$$\ln \bar{k} = A/T + B,$$

где A и B — константы для данного состава. Эта зависимость, по-видимому, вносит основной вклад в изменчивость коэффициента распределения при фракционировании.

Коэффициенты распределения, учитывающие обмен элементов между расплавом и твердым веществом, малочувствительны к изменениям состава расплава. Если элемент a замещает элемент b в твердой фазе, то изменение отношений концентраций с изменением F определяется уравнением

$$\frac{C_{l,a} \cdot C_{l,b}^0}{C_{l,b} \cdot C_{l,a}^0} = F^{k_a - k_b}. \quad (8.31)$$

Уравнение (8.31) может быть использовано, например, при изучении влияния фракционной кристаллизации плагиоклаза на отношение Sr/Ca в магме.

Второй эффект, который может менять закономерности фракционной кристаллизации, — переменный захват жидкости осадком — требует более детального разбора. Глубину протекания разделения твердой и жидкой фаз назовем *эффективностью* фракционной кристаллизации E . Она может быть определена соотношением

$$E = \frac{W_r - W_t}{W_r}, \quad (8.32)$$

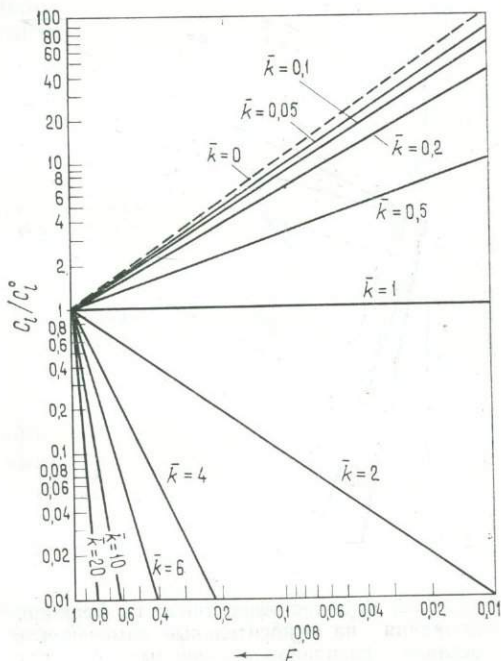


Рис. 8.19. Относительные изменения концентраций в магме как функция доли остаточной жидкости F при фракционной кристаллизации (уравнение (8.28)) с различными величинами комбинированного коэффициента распределения \bar{k} (графики построены в логарифмическом масштабе).

где W_r — общая масса осевших кристаллов и пропитывающего расплава, W_t — масса захваченного расплава.

Учтем, что F меняется от 0 (нет кристаллизационного фракционирования) до 1 (полное разделение кристаллов и жидкости). Эффективность фракционирования может меняться по мере кристаллизации;

ее действие на изменение концентрации элемента в расплаве определяется уравнением

$$\frac{C_l}{C_l^0} = FE^{(k-1)}, \quad (8.33)$$

а в твердой фазе уравнением

$$\frac{C_s}{C_l^0} = [E(k-1) + 1]FE^{(k-1)} \quad (8.34)$$

при постоянном коэффициенте распределения. Влияние различной эффективности фракционирования (0,6 и 1) на концентрации элементов в жидкости и твердых фазах при фракционной кристаллизации с $k=10$ и $k=0,01$ показано на рис. 8.20.

Необходимо отметить, что если уравнение (8.33) для элемента a , взятое в логарифмической форме,

Рис. 8.20. Влияние эффективности фракционирования на относительные изменения в составах расплавов и твердых фаз при фракционной кристаллизации с различными величинами коэффициента распределения k . 1 — состав расплава; 2 — состав твердой фазы.

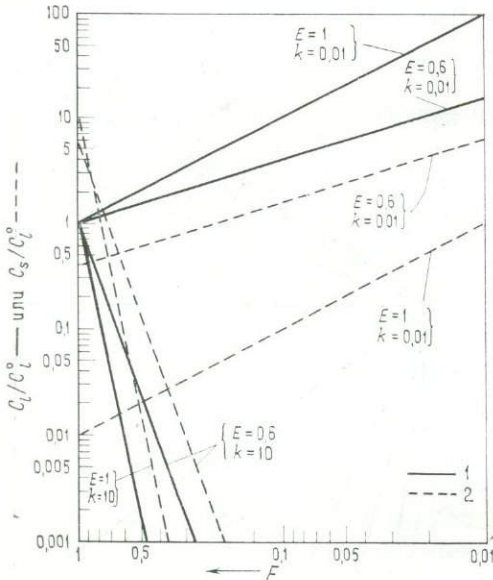
разделить на такое же уравнение для элемента b , то E и $\ln F$ сокращаются:

$$\ln \frac{C_{l,a}}{C_{l,a}^0} / \ln \frac{C_{l,b}}{C_{l,b}^0} = \frac{k_a - 1}{k_b - 1} \quad (8.35)$$

и

$$\frac{C_{l,a}}{C_{l,a}^0} = \left(\frac{C_{l,b}}{C_{l,b}^0} \right)^{(k_a - 1)/(k_b - 1)}. \quad (8.36)$$

Уравнение (8.36) показывает, что отношение концентраций C_l/C_l^0 для одного элемента может быть определено по отношению для другого элемента независимо от величины эффективности фракционирования и доли остаточного расплава.



8.5.2. *Применение теоретических моделей.* Уравнения фракционной кристаллизации широко применялись при попытках объяснить петрогенезис разнообразных магматических пород. Пример использования уравнения (8.29) приведен в работе Ирвина и Смита [199], посвященной образованию пород расслоенного интрузива Маскок (Северо-Западные территории, Канада). В этом интрузиве при фракционной кристаллизации базальтовой магмы образовались ультраосновные породы, в результате чего в основании расслоенных серий возникла мощная толща дунитов. Концентрация Ni в породах, определенная в стратиграфическом интервале в 520 м, указывает на существование четырех циклов, каждый из которых состоит из плавного падения концентрации Ni вверх по стратиграфическому разрезу, а затем относительно резкого возрастания до прежних величин (рис. 8.21). Циклический характер изменений концентрации может интерпретироваться как результат четырехкратного пополнения магмы в процессе аккумуляции дунитовой серии. Постепенное уменьшение содержания Ni внутри каждого цикла — это результат фракционной кристаллизации оливина из ограниченного объема магмы. Если коэффициент распределения никеля между кумулятивным минералом и магмой известен, можно рассчитать по уравнению (8.29) отношение масс магмы, дававших каждый цикл по изменению концентрации Ni. Например, в цикле на глубинах между 1220 и 1320 м концентрация Ni меняется от 3100 до 1700 мкг/г при мощности примерно 90 м. Ирвин и Смит приняли коэффициент распределения никеля между 10 и 15, что соответствует опубликованным данным по системам оливин — расплав (см. гл. 5).

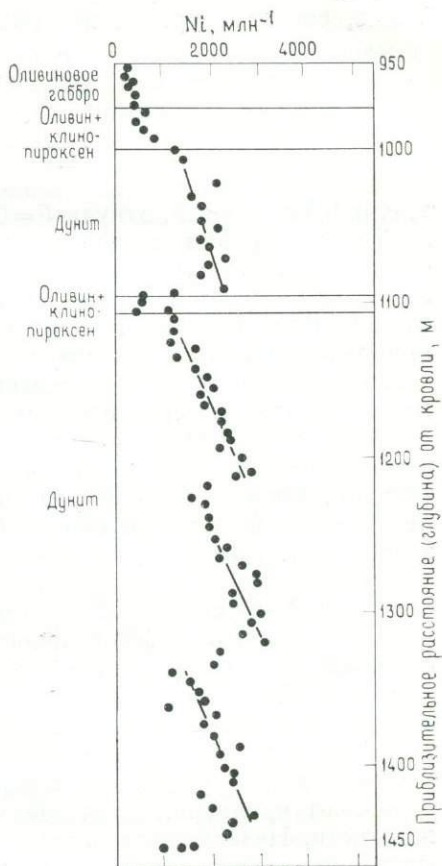


Рис. 8.21. Вариации содержания Ni в породах в части интрузива Маскок (Северо-Западные территории, Канада) [199].

Тогда, согласно уравнению (8.29), можно записать для $k=15$

$$\frac{C_s}{C_i^0/15} = 15F^{14},$$

$$\frac{1700}{3100} = F^{14},$$

т. е. $\ln 0,548 = 14 \ln F$, откуда $F = 0,960$.

Таким образом, толща, слагающая этот цикл, составляет около 4% от массы родоначальной магмы. Такой расчет не подходит ни в случае возможных изменений k_{Ni} с температурой при фракционной кристаллизации, ни при эффективности фракционирования меньше 1, но результат его не противоречит геологическим данным [199] и показывает применимость теоретической модели к относительно простым природным системам.

Поскольку степень фракционной кристаллизации позволяет точно определить тенденции концентрирования элемента как в твердой, так и в жидкой фазе при затвердевании, было бы полезно знать порядок величины E (уравнение (8.32)) при образовании кумулятов. К сожалению, по этому вопросу имеется очень мало работ с количественными данными, хотя он уже обсуждался Уэйджером и Брауном ([412], с. 64—68). Чтобы определить среднюю эффективность фракционирования при кристаллизации части Скергаардского расслоенного интрузива, Хендерсон [176] использовал очень низкий коэффициент распределения урана между кумулятивными минералами (оливином, пироксеном и плагиоклазом) и исходной магмой. Вариации содержания урана в кумулятах на малых интервалах кристаллизации отражают изменения доли закристаллизовавшейся захваченной жидкости. Независимая оценка концентрации урана в исходной магме по соответствующему горизонту Скергаардского интрузива позволила определить параметр E для данного кумулята просто по анализу содержания в нем урана. Результаты определения E в 350-метровой скважине, прошедшей через часть нижней зоны и погребенную зону интрузива, показаны на рис. 8.22. E значительно меняется от слоя к слою, несмотря на общее однообразие типа пород. Средняя эффективность $E_{\text{сред}}$ составляет около 85%. Результат интересен тем, что захват магмы кумулюсом в количестве около 15% от общей массы должен вносить заметный вклад в концентрацию некогерентных элементов в результирующей породе. Захват интеркумулусной жидкости также проявляется в кристаллизации из нее при охлаждении низкотемпературных минеральных зон вокруг первичных кумулятивных фаз.

В настоящее время уравнения (8.28) — (8.34) могут применяться для полуколичественной оценки степени участия возможных механизмов фракционирования в генезисе магматических

серий. За исключением простых систем, они не могут быть использованы для получения количественных значений параметров, влияющих на фракционирование, из-за недостатка данных о влиянии ряда переменных величин, упомянутых во введении к настоящей главе.

8.6. Равновесное и фракционное плавление. Образование магм включает частичное плавление исходного твердого мантий-

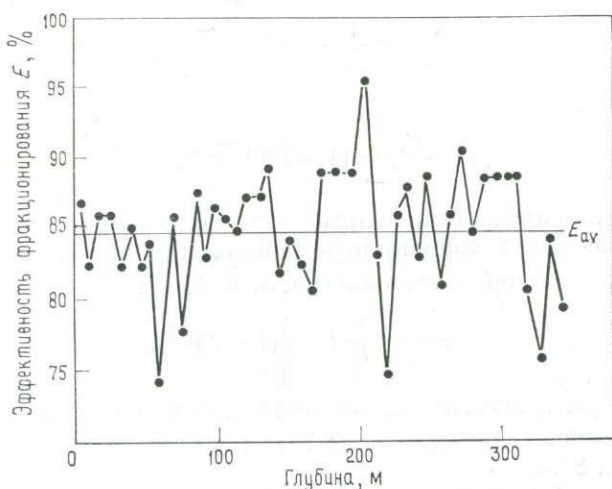


Рис. 8.22. Вариации эффективности фракционирования E с глубиной, рассчитанные по кумуласу. Данные по 350-метровой скважине, прошедшей через часть Скергаардского расслоенного интрузива. Скважина пересекла самую нижнюю обнаженную часть и примерно 200 м погребенной части этого интрузива [176].

ного или корового материала или выжимание межзернового флюида еще в мантийных слоях. Изменения состава твердого вещества и жидкости, которые происходят при процессах плавления различного рода, могут быть теоретически определены, если предположить химическое равновесие между фазами, по крайней мере в части реакций, и, кроме того, если не было контаминации образующегося расплава.

Если при частичном плавлении образующаяся жидкость непрерывно реагирует с твердым осадком и уравнивается с ним, то можно применить уравнения (8.21) и (8.22), но с заменой C_l° на C_s° . Такой процесс называется *равновесным плавлением*.

Процесс плавления, в котором жидкость, образовавшись, тут же изолируется, называется *фракционным плавлением*. Уравне-

ния, описывающие химические изменения при таком процессе, были выведены Шоу [364], который модифицировал подход, предложенный Гастом [132]. Вывод приведенных ниже уравнений можно найти в работе [364].

Рассмотрим процесс частичного плавления, когда минеральные фазы плавятся в тех же пропорциях, в каких они присутствуют в породе. Обозначим через F долю уже выплавленной жидкости. Отношение C_l/C_s^0 в бесконечно малой порции вновь выплавленной жидкости будет определяться уравнением

$$\frac{C_l}{C_s^0} = \frac{1}{k} (1 - F)^{((1/\bar{k})-1)}, \quad (8.37)$$

а в твердом остатке

$$\frac{C_s}{C_s^0} = (1 - F)^{(1/\bar{k})-1}. \quad (8.38)$$

Если жидкости, выделенные при фракционном плавлении, накапливаются в хорошо перемешиваемом магматическом резервуаре, то общий состав жидкости \bar{C}_l будет

$$\frac{\bar{C}_l}{C_s^0} = \frac{1}{F} [1 - (1 - F)^{1/\bar{k}}]. \quad (8.39)$$

Относительные изменения концентрации при различных величинах \bar{k} , согласно уравнениям (8.37), (8.38) и (8.39), показаны на рис. 8.23 и 8.24.

Однако плавление минеральных фаз в той же пропорции, в какой они присутствуют в породе, — крайне маловероятное событие для большинства полиминеральных пород. Уравнения (8.37) — (8.39) могут быть преобразованы к более общему виду [364]. Если различные минералы α , β , γ , ... и т. д. плавятся в пропорции p^α , p^β , p^γ , ... и т. д. и если $P = p^\alpha k^\alpha + p^\beta k^\beta + p^\gamma k^\gamma$..., то выражение, аналогичное уравнению (8.37), будет

$$\frac{C_l}{C_s^0} = \frac{1}{k^0} (1 - PF/\bar{k}^0)^{(1/P)-1}, \quad (8.40)$$

выражение, аналогичное уравнению (8.38), будет иметь вид

$$\frac{C_s}{C_s^0} = \frac{1}{(1 - F)} (1 - PF/\bar{k}^0)^{1/P}, \quad (8.41)$$

а выражение, аналогичное уравнению (8.39), будет

$$\frac{\bar{C}_l}{C_s^0} = \frac{1}{F} [1 - (1 - PF/\bar{k}^0)^{1/P}]. \quad (8.42)$$

В уравнениях (8.40) — (8.42) \bar{k}^0 — комбинированный коэффициент распределения для суммы твердых веществ и жидко-

сти в первый момент плавления. Эти уравнения, однако, ограничены в своем использовании, поскольку они не допускают возможности исчезновения минерала или изменения коэффициента распределения и пропорций плавления в ходе процесса. Уравнения, которые включают эти возможности, были введены авторами работ [180] и [12], и интересующиеся читатели могут обратиться к этим работам.

В настоящее время погрешности определения многих параметров, влияющих на фракционное плавление, серьезно ограничивают возможное использование большинства

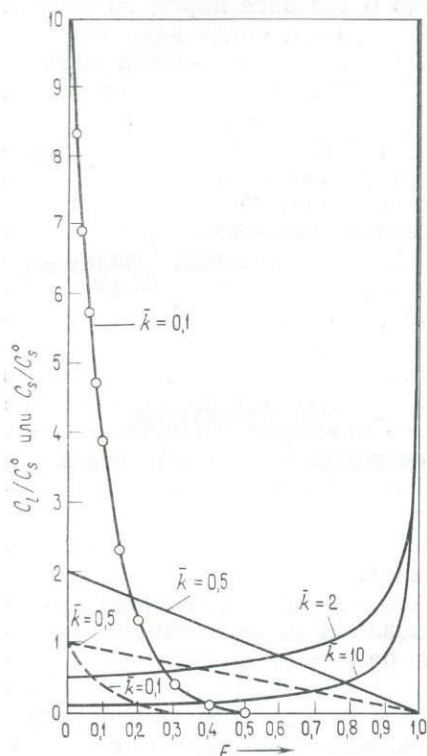


Рис. 8.23. Изменение относительных концентраций элемента в жидкости как функция степени фракционного плавления F , рассчитанное по уравнению (8.37) для различных комбинаций коэффициентов распределения \bar{k} (сплошные линии). Штриховые линии — то же для сосуществующей твердой фазы при $\bar{k}=0,5$ и $0,1$.

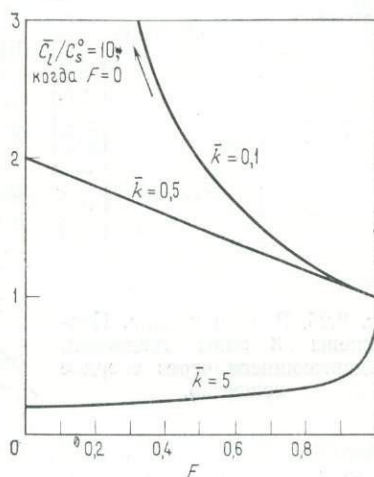


Рис. 8.24. Зависимость относительной концентрации элемента в жидкости от доли расплава F для случая хорошего перемешивания в магматической камере. Расчет приведен по уравнению (8.39) для трех величин комбинационного коэффициента распределения \bar{k} .

теоретических моделей. У нас нет достаточных знаний об изменчивости коэффициентов распределения элементов в зависимости от температуры, давления или состава, и обычно мы можем только оценить минеральный состав исходного вещества. Кроме того, при плавлении элементы могут перемещаться в магму или из нее флюидами, которые могут быть водными и относи-

тельно обогащенными углекислым газом и галогенами, а также за счет других механизмов контаминации и смешения. (Шоу [365] провел теоретический анализ поведения микроэлементов при анатексисе в присутствии флюидной фазы.) Нельзя сказать, что модели бесполезны, так как они были использованы на практике для проверки гипотез о генезисе пород во многих тектонических обстановках. В тех случаях, когда концентрация элементов в расплавах очень чувствительны к степени плавления в широком диапазоне возможных исходных веществ, как это показано для некогерентных элементов (см. также рис. 8.23 и 8.24), теория может давать хорошие результаты при определении степени плавления. Можно определить также, являются ли магмы, из которых образовались различные породы магматических серий (например, лавы), генетически связанными за счет разных степеней частичного плавления одного и того же исходного материала. Один из многих примеров применения петрогенетических моделей приведен в работе Хенсона [160], где использованы микроэлементы для объяснения генезиса некоторых гранитоидов.

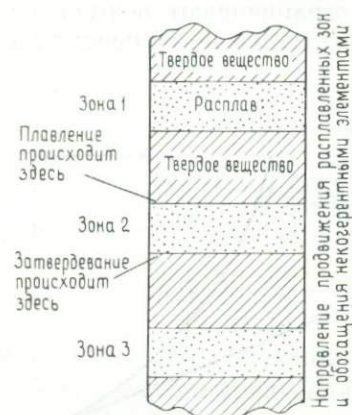


Рис. 8.25. Зонная плавка. Изображены 3 зоны жидкости, продвигающиеся через твердое вещество.

Одна такая возможность — это процесс, аналогичный *зонной плавке*. В этом процессе цепочка «зон» магмы продвигается сквозь твердое вещество за счет плавления у фронта каждой зоны и кристаллизации и отложения позади нее (рис. 8.25). Такой процесс будет сильно влиять на распределение некогерентных элементов, поскольку они будут преимущественно переходить в расплав и переноситься вперед каждой движущейся зоной. Аналитические выражения, которые описывают изменение концентраций элементов, были выведены для случая прохождения одной зоны, а также для предельного распределения, но не для промежуточного числа проходов зоны плавления. Надежные доказательства участия зонной плавки в образовании магм до сих пор отсутствуют, но этот механизм нельзя все же не принимать в расчет. Впрочем, петрологи уделяют ему мало внимания.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Allegre C. J., Minster J. F.* Quantitative models of trace element behaviour in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 1—25, 1978.
- Atherton M. P.* Crystal growth models in metamorphic tectonites. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A*, 283, 255—270, 1976.
- Dowty E.* Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization. In: *Physics of Magmatic Processes* (ed. *R. B. Hargraves*), pp. 419—485, Princeton Univ. Press, 1980.
- Fischer G. W.* Nonequilibrium thermodynamics in metamorphism. In: *Thermodynamics in Geology* (ed. *D. G. Fraser*), pp. 381—403. Reidel Publishing Co., 1977.
- Fyfe W. S., Price N. J., Thompson A. B.* Fluids in the Earth's Crust. Elsevier Scientific Publishing Co. Chapter 5. 383 pp., 1978.
- Hofmann A. W.* Diffusion in natural silicate melts: a critical review. In: *Physics of Magmatic Processes* (ed. *R. B. Hargraves*), pp. 385—417. Princeton Univ. Press, 1980.
- Kirkpatrick R. J.* Crystal growth from the melt: a review. *Am. Mineral.* 60, 798—814, 1975.
- Putnis A., McConnell J. D. C.* Principles of Mineral Behaviour. Blackwell Scientific Publishing. Chapters 5 to 8. 157 pp., 1980.

9. Распределение изотопов в геохимии

9.1. Введение. Изобретение масс-спектрометра позволило геологам определять отношения распространенности изотопов в породах и минералах. Вначале целью таких исследований было установление возраста Земли и возрастных соотношений пород. Для этого используются некоторые естественные радиоактивные изотопы. Полупериод распада этих изотопов лежит в широком интервале — от 4,47 млрд. лет у ^{238}U , который распадается с образованием цепочки дочерних продуктов, заканчивающихся стабильным изотопом ^{206}Pb , до 5730 лет у ^{14}C , который может быть использован для датирования некоторых очень молодых осадков. Однако использование изотопов позволяет исследовать не только возраст пород и минералов, но и решать многие другие проблемы. Отношения содержаний стабильных и радиоактивных изотопов особенно важны для решения широкого круга петрогенетических проблем и проникновения в суть некоторых геохимических процессов. В число таких проблем входят: идентификация источников магмы, определение степени взаимодействия пород с природными водами, геотермометрия, индикаторы происхождения рудообразующих флюидов. Поскольку чувствительность и точность аналитических методов возрастают, область применения изотопных исследований расширяется и они становятся одной из наиболее захватывающих и плодотворных областей исследования.

Цель настоящей главы — дать обзор некоторых методов применения изотопных исследований к решению общих проблем со-

става пород и распределения элементов. Вопросы геохронологии изложены в соответствующем разделе весьма кратко — этой теме посвящено много превосходных работ, часть из них упомянута в конце главы.

Область исследований в изотопной геохимии распадается на две части: одна охватывает радиоактивные изотопы и их дочерние продукты, а другая — стабильные изотопы. Главные принципы, используемые в них, существенно различаются. В первой исследовании в основном посвящены определению и интерпретации распространенности исходных и дочерних изотопов и требуют знания скоростей радиоактивного распада. Во второй, опираясь на определение отношений распространенности стабильных изотопов одного или нескольких элементов, исследователи стремятся выявить и использовать фракционирование изотопов в природных процессах. Есть, впрочем, области, где эти два типа исследований перекрываются, особенно это касается смешения вещества в природе. Основное необходимое условие в этом случае заключается в том, что вклад каждого источника в результирующую смесь должен иметь достаточно отличающиеся изотопные характеристики, что позволило бы использовать их как индикаторы.

9.2. Радиоактивные изотопы: некоторые принципы и распространенность. Распад радиоактивных веществ происходит по экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (9.1)$$

где N — число нераспавшихся атомов в момент времени t , N_0 — начальное число атомов (когда $t=0$) и λ — константа, характеризующая каждое радиоактивное вещество. λ называется константой распада и имеет размерность обратного времени.

Скорость радиоактивного распада обычно выражается через период полураспада $t_{1/2}$, который равен времени, необходимому для распада половины исходного числа атомов, т. е. когда $t = t_{1/2}$, $N = N_0/2$. Таким образом,

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda. \quad (9.2)$$

Во многих случаях радиоактивные вещества распадаются с непосредственным образованием дочерних продуктов, но в других может образоваться целая цепочка радиоактивных дочерних продуктов, прежде чем возникнет стабильный изотоп. Образование радиоактивных рядов распада наблюдается для естественных изотопов урана и тория: ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th (табл. 9.1—9.3).

Некоторые другие естественные радиоактивные изотопы перечислены в табл. 9.4. В таблицу включен ^{14}C , который образуется в верхних слоях атмосферы в результате бомбардировки

Таблица 9.1. Ряд распада ^{238}U

Элемент	Ряд распада ^{238}U			
Уран 92	^{238}U 4,47·10 ⁹ лет	α	^{234}U 2,44·10 ⁵ лет	
Протактиний 91		β	^{234}Pa 1,18 мин	
		β	^{235}Pa 6,75 ч	
Торий 90	^{234}Th 24,10 сут	α	^{230}Th 7,7·10 ⁴ лет	
Актиний 89		α		
Радий 88			^{226}Ra 1600 лет	
Франций 87				
Радон 86			^{222}Rn 3,824 сут	
Астат 85		α	^{218}At ~2 с	
Полоний 84		β	^{218}Po 3,05 мин	
		α	^{214}Po 164 мкс	
		β	^{214}Pb 19,8 мин	
		α	^{210}Pb 5,01 сут	
Висмут 83		α (99,98%)	^{210}Bi 5,01 сут	
		β	^{214}Bi 19,8 мин	
		α (99,96%)	^{210}Pb 5,01 сут	
Свинец 82		β	^{214}Pb 26,8 мин	
		α	^{210}Pb 22,3 года	
		β	^{210}Bi 5,01 сут	
		α (5·10 ⁻⁵ %)	^{206}Pb Стабильный	
Таллий 81		β	^{210}Tl 1,3 мин	
		β	^{206}Tl 4,20 мин	

космическими лучами. Другие изотопы из табл. 9.4 образовались во время событий нуклеосинтеза до возникновения Земли (см. гл. 2).

Короткий период полураспада ^{14}C позволяет использовать этот изотоп для датирования археологических находок. В работе [104] приведен краткий обзор датировок по ^{14}C . Основные изотопы, которые используются в петрологии и геохимии,— это ^{40}K , ^{87}Rb , ^{147}Sm , ^{232}Th , ^{235}U и ^{238}U . Рений-187 был с ограниченным успехом использован для изучения возраста железных ме-

Таблица 9.2. Ряд распада ^{235}U

Элемент	Ряд распада ^{235}U			
Уран 92	^{235}U $7,04 \cdot 10^8$ лет			
Протактиний 91	$\downarrow \alpha$	^{231}Pa $3,25 \cdot 10^4$ лет		
Торий 90	^{231}Th 25,6 ч	β	^{227}Th 18,72 сут	
Актиний 89		^{227}Ac 21,8 лет	β (98,9%)	$\downarrow \alpha$
Радий 88		$\downarrow \alpha$ (1,2%)	^{223}Ra 11,43 сут	
Франций 87		^{223}Fr 21,8 мин	β	$\downarrow \alpha$
Радон 86		$\downarrow \alpha$ ($4 \cdot 10^{-3}\%$)	^{219}Rn 3,96 с	
Астат 85		^{219}At 0,9 мин	β (3%)	$\downarrow \alpha$
Полоний 84		$\downarrow \alpha$ (97%)	^{215}Po 1,78 мс	β ($5 \cdot 10^{-4}\%$)
Висмут 83		^{215}Bi 7,4 мин	β	$\downarrow \alpha$
Свинец 82			^{211}Bi 2,13 мин	β
Таллий 81			^{211}Pb 36,1 мин	$\downarrow \alpha$ (99,98%) Стабильный
			^{207}Tl 4,8 мин	β

теоритов. При использовании ^{87}Rb в геохронологии и связанных с ней исследованиях возникли большие трудности. Они были вызваны тем, что при распаде рубидия образовывалось большое число бета-частиц с очень низкой энергией, и константу распада было трудно точно измерить. Эта задача теперь решена; приведенная в табл. 9.4 величина была определена Девисом и др. [81].

Таблица 9.3. Ряд распада ^{232}Th

Элемент	Ряд распада ^{232}Th			
Торий 90	^{232}Th $1,39 \cdot 10^{10}$ лет		^{228}Th 1,913 лет	
Актиний 89	α	^{228}Ac 6,13 ч	β	α
Радий 88	^{228}Ra 5,78 лет		^{224}Ra 3,64 года	
Франций 87			α	
Радон 86			^{220}Rn 55,6 с	
Астат 85			α	
Полоний 84			^{216}Po 0,15 с	^{212}Po 0,3 мкс (66,3%)
Висмут 83			α	^{212}Bi 60,55 мин β
Свинец 82			^{212}Pb 10,64 ч β	^{208}Pb Стабильный (33,7%) α
Таллий 81			^{208}Tl 3,054 мин β	

Использование радиоактивных изотопов в геологических исследованиях обычно основано на модифицированной форме уравнения (9.1):

$$N_d = N(e^{-\lambda t} - 1), \quad (9.3)$$

где N_d — число дочерних атомов, равное $N_0 - N$. Тогда возраст t минерала может быть в принципе определен по уравнению (9.3), если известны число дочерних, или радиогенных, атомов, число оставшихся атомов радиоактивного изотопа и соответствующая константа распада*. На практике минерал может захватить в свою структуру в момент образования некоторое ко-

* t — отрезок времени, в течение которого радиоактивный распад дает N_d атомов; он может соответствовать времени, в течение которого существует порода. Таким образом, t — положительное число.

Таблица 9.4. Естественные радиоактивные изотопы

Радиоактивный изотоп	Тип распада	Константа распада λ , год ⁻¹	Период полураспада $t_{1/2}$, годы	Доля от суммы изотопов элемента, %	Стабильный продукт распада
¹⁴ C	β	$1,21 \cdot 10^{-4}$	5730	—	¹⁴ N
⁴⁰ K	$\beta, 3\beta$	$5,480 \cdot 10^{-10}$	$1,27 \cdot 10^9$	0,018	⁴⁰ Ca, ⁴⁰ Ar
⁵⁰ V	$\beta, 3\beta$	$1,16 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{15}$	0,24	⁵⁰ Cr, ⁵⁰ Ti
⁸⁷ Rb	β	$1,419 \cdot 10^{-11}$	$4,89 \cdot 10^{10}$	27,85	⁸⁷ Sr
¹¹⁵ In	β	$1,39 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{14}$	95,72	¹¹⁵ Sn
¹²³ Te	3β	$5,78 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	0,87	¹²³ Sb
¹³⁸ La	$3\beta, \beta$	$6,30 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,089	¹³⁸ Ba, ¹³⁸ Ce
¹⁴² Ce	α	$\sim 1,4 \cdot 10^{-17}$	$\sim 5 \cdot 10^{16}$	11,07	¹³⁸ Ba
¹⁴⁴ Nd	α	$2,89 \cdot 10^{-16}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	23,85	¹⁴⁰ Ce
¹⁴⁷ Sm	α	$6,54 \cdot 10^{-12}$	$1,06 \cdot 10^{11}$	14,97	¹⁴³ Nd
¹⁵² Gd	α	$6,30 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,20	¹⁴⁸ Sm
¹⁷⁶ Lu	β	$1,98 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	2,59	¹⁷⁶ Hf
¹⁷⁴ Hf	α	$3,5 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{15}$	0,18	¹⁷⁰ Yb
¹⁸⁷ Re	β	$1,61 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{10}$	62,5	¹⁸⁷ Os
¹⁹⁰ Pt	α	$1 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{11}$	0,013	¹⁸⁶ Os
²³² Th	PP	$4,990 \cdot 10^{-11}$	$1,39 \cdot 10^{10}$	100	²⁰⁸ Pb
²³⁴ U	PP	$2,794 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^5$	0,0055	²⁰⁶ Pb
²³⁵ U	PP	$9,8485 \cdot 10^{-10}$	$7,04 \cdot 10^8$	0,72	²⁰⁷ Pb
²³⁸ U	PP	$1,5512 \cdot 10^{-10}$	$4,47 \cdot 10^9$	99,28	²⁰⁶ Pb

3 β — захват электрона, PP — ряд распада.

личество ранее возникших дочерних атомов. Тогда мы имеем, например, для ⁸⁷Sr:

$${}^{87}\text{Sr}_t = {}^{87}\text{Sr}_0 + {}^{87}\text{Rb}(e^{-\lambda t} - 1), \quad (9.4)$$

где ⁸⁷Sr_t и ⁸⁷Sr₀ — числа атомов ⁸⁷Sr, существующие соответственно в текущий момент и изначально (т. е. t лет назад).

Часто в масс-спектрометрическом анализе более удобно определять отношения изотопов, а не их абсолютные концентрации. Для вышеуказанного примера со стронцием используется стабильный изотоп ⁸⁶Sr:

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}(e^{-\lambda t} - 1). \quad (9.5)$$

⁸⁶Sr оказался подходящим потому, что он достаточно распространенный (9,9% от общего содержания Sr в природе) и не возникает ни в каких известных сериях радиоактивного распада. Уравнение (9.5) можно решить одновременно относительно возраста породы t и начального отношения изотопов стронция (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀, существовавшего t лет назад, если есть определения (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_t и (⁸⁷Rb/⁸⁶Sr) для двух или более минералов с различными содержаниями рубидия, выделенных из одной и той же системы пород (рис. 9.1).

9.3. Радиоактивные изотопы: петрогенезис. Происходящие на Земле процессы химического фракционирования приводят к большим вариациям концентраций радиоактивных элементов. Например, урановые руды могут содержать несколько процентов урана, тогда как дуниты содержат его только около 10 млрд^{-1} . Поэтому количества образованного радиогенного свинца будут заметно различаться. Если породы или руды впоследствии были переработаны или ремобилизованы и вошли в

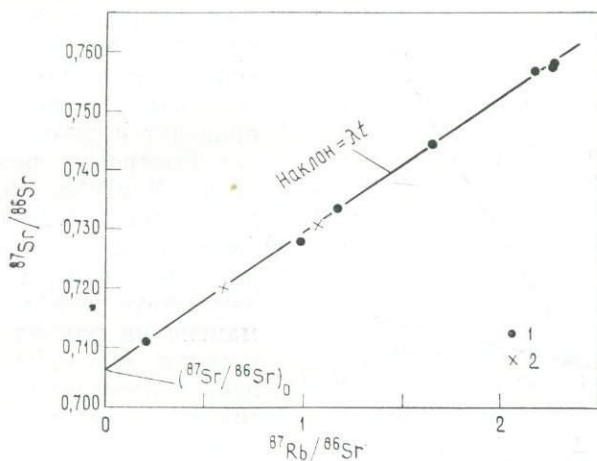


Рис. 9.1. График изохроны Rb—Sr. Возраст системы пород вычисляется по наклону линии (изохроны). 1 — минерал; 2 — порода в целом.

состав других, новых отложений, определенные в них изотопные отношения могут быть использованы для идентификации источника или источников вещества для новых осадков при условии, что процесс образования был простым. Для этих целей может быть также использован рубидий-стронциевый метод.

Рубидий имеет такие размер и заряд иона, которые делают его некогерентным элементом при дифференциации базальтовой магмы (см. гл. 6). Он стремится оставаться в расплаве, накапливаясь в конечных, наиболее кремнеземистых продуктах. Из-за такого характера распределения этого элемента кора Земли содержит больше Rb, чем верхняя мантия (см. гл. 4). Поэтому скорость образования радиогенного ^{87}Sr будет больше в коре, чем в верхней мантии. Скорость возрастания отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в системе, закрытой по Rb и Sr, прямо пропорциональна отношению Rb/Sr. Величина отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в верхней мантии во время образования Земли была, вероятно, близка к аналогичной величине в ахондритах, т. е. к $0,69898 \pm 0,00003$

[299], и возрастала до современной величины $0,7037 \pm 0,0002$, полученной по изотопному составу Sr океанических толеитов [74]. Эти две величины дают отношение Rb/Sr в верхней мантии, равное $0,024 \pm 0,001$ (рис. 9.2).

Магма, выплавленная из мантии в некоторый момент времени, будет иметь отношение $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, лежащее на кривой роста *OP* на рис. 9.2, если мантия изотопно гомогенна, но отношение Rb/Sr в этой жидкости, вероятно, будет отличаться от мантийной величины. Высокие значения отношения Rb/Sr приведут к относительно более быстрому росту отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, что изображено линией *BC* на рис. 9.2. Аналогично сиалическая кора, которая образовалась в результате дифференциации мантии на ранних стадиях истории Земли, имеет теперь относительно высокое значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

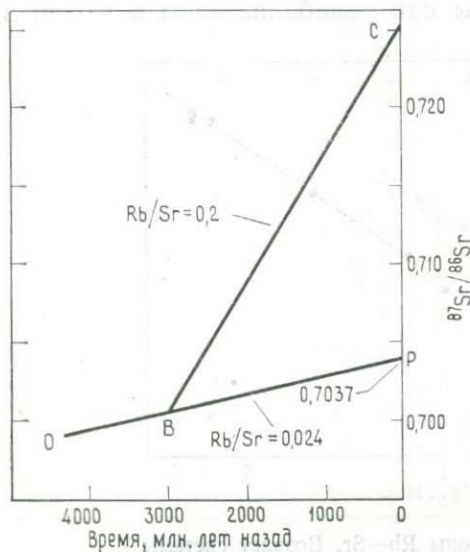


Рис. 9.2. Графическое изображение изменения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ со временем. Линия *OP* изображает изменение изотопно гомогенной мантии. Линия *BC* изображает изменение для пород, образовавшихся из мантии 3 млрд. лет назад и имевших отношение концентраций Rb/Sr=0,2.

ной дифференциации выплавленной из мантии базальтовой магмы; кроме того, он мог образоваться при плавении сиалической коры. Граниты, образовавшиеся при анатексисе коры, должны были бы иметь относительно высокие начальные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Низкое начальное значение данного отношения (0,704 и ниже) показывает, что граниты произошли из мантии или из недавно отделившегося от мантии вещества-предшественника.

Применение вышеуказанных соображений содержит несколько допущений. Три из них наиболее важны: мантия считается изотопно гомогенной; граниты образуются из мантии или коры в результате простого одноступенчатого процесса; изотопные

отношения в породах не изменены посткристаллизационными процессами. Имеются основания полагать, что по крайней мере два первых предположения могут не вполне соответствовать действительности, но представляется все же, что вследствие больших различий в изотопных отношениях между веществом из различных источников изотопы стронция могут быть использованы как петрогенетический индикатор во многих случаях [74]. Таким методом Блексленд и др. [30] на основании полученных низких начальных отношений $[(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,702 \div 0,704]$ установили мантийное происхождение протерозойских гранитов и сиенитов провинции Гардар в юго-западной Гренландии. Ганнер [154] утверждает, что некоторые кварцевые монцониты с высокими начальными отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,734) из купола Мартина (горная цепь Миллера в Трансантарктических горах) образовались из магмы, которая либо возникла при частичном плавлении гранитного фундамента, либо ассимилировала большое количество древних сиалических пород. С другой стороны, было показано [105], что несколько крупных гранитных батолитов в Калифорнии (Северная Америка), которые по другим признакам почти полностью образовались в результате корового анатексиса, имеют относительно низкие начальные величины отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (около 0,707).

Граниты, образовавшиеся при плавлении осадков и других коровых веществ, могут сильно отличаться по концентрациям микроэлементов от гранитов, происходящих из мантийного источника. Некоторые физико-химические условия генерации расплава и кристаллизации (например, $P_{\text{H}_2\text{O}}$), вероятно, также будут различны, что отразится на характере распределения элементов между минеральными фазами. Изотопные исследования в комбинации с другими геохимическими методами помогут понять процессы, влияющие на распределение элементов.

Возможная гетерогенность мантии, упоминавшаяся выше, была объектом многочисленных исследований, в том числе в последнее время с использованием изотопов Nd. Самарий-147 распадается с излучением альфа-частицы и превращается в ^{143}Nd . К этим изотопам можно применить те же принципы, что и в Rb — Sr-методе. Соотношение

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{146}\text{Nd}}\right)_t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{146}\text{Nd}}\right) + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{146}\text{Nd}} (e^{\lambda t} - 1) \quad (9.6)$$

используется для определения возраста пород, но большой период полураспада ^{147}Sm (табл. 9.4) ограничивает применение этого метода только архейскими породами ($> 2,5$ млрд. лет). Однако отношение изотопов может дать некоторую информацию об источнике магм для более молодых пород. В источнике, для которого характерны пониженные содержания легких редкоземельных элементов относительно хондритов, будет происходить

более быстрый рост величины отношения $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ из-за того, что в нем отношение Sm/Nd больше, чем в источнике, обогащенном легкими редкоземельными элементами и с той же концентрацией Nd . Например, небольшая, но тем не менее заметная разница отношений $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ между некоторыми океаническими щелочными базальтами (0,7080) и толeutовыми базальтами (0,7083) показывает, что эти два типа базальтов образовались в областях мантии с различными величинами отношения Nd/Sm [321]. Эти области должны были стать химически различными задолго до этого — за время, достаточное для накопления наблюдаемых различий в изотопии.

9.4. Стабильные изотопы: некоторые принципы. Большинство естественных элементов состоит из более чем одного изотопа. Изотопы одного элемента обладают в целом сходным поведением в химических процессах, однако из-за разницы в массах изотопов в их распределении наблюдаются тонкие, но важные различия. Эти эффекты выражены более резко в случаях, когда массы изотопов существенно различаются (на 5% и более). Фракционирование изотопов в природных процессах было обнаружено для элементов с массовыми числами от 40 (т. е. до кальция) и, вероятно, для селена (фракционирование изотопов ^{76}Se и ^{82}Se должно быть сходно с наблюдаемым для изотопов серы). В табл. 9.5 приведены данные о распространенности ес-

Таблица 9.5. Относительная распространенность некоторых стабильных изотопов

Изотоп	Относительная распространность, %	Изотоп	Относительная распространность, %
^1H	99,9844—99,987	^{28}Si	92,27
^2D	0,013—0,0156	^{29}Si	4,68
^6Li	7,52	^{30}Si	3,05
^7Li	92,48	^{32}S	95,02
^{10}B	18,98	^{33}S	0,75
^{11}B	81,02	^{34}S	4,21
^{12}C	98,893	^{36}S	0,02
^{13}C	1,107	^{39}K	93,10
^{14}N	99,64	^{41}K	6,88
^{15}N	0,36	^{40}Ca	96,97
^{16}O	99,763	^{42}Ca	0,64
^{17}O	0,0375	^{43}Ca	0,145
^{18}O	0,1995	^{44}Ca	2,06
^{24}Mg	78,8	^{46}Ca	0,0033
^{25}Mg	10,15	^{48}Ca	0,185
^{26}Mg	11,06		

тественных изотопов легких элементов, которые в той или иной мере были использованы в геохимии стабильных изотопов.

Фракционирование изотопов происходит в первую очередь вследствие того, что характер движения молекул, а следовательно, и энергия вещества зависят от масс составляющих его атомов. Разница в массах влияет на колебательную, поступательную и вращательную компоненты движения молекул и тем самым на разделение изотопов. Колебательная компонента фракционирования зависит от температуры. Это позволяет использовать стабильные изотопы в геотермометрии. Поскольку поступательное и вращательное движения обычно не происходят в твердых телах, изотопное распределение в минералах контролируется колебательной компонентой.

Ниже перечислены главные процессы, приводящие к фракционированию изотопов в природе:

- а) реакции изотопного обмена;
- б) кинетические процессы, в которых скорость реакции зависит от изотопного состава исходных и конечных веществ;
- в) физико-химические процессы, включая испарение/конденсацию, плавление/кристаллизацию и диффузию.

В этой главе рассматриваются главным образом процессы типа «а».

В геохимических исследованиях фракционирование изотопов выражают через отклонение отношения изотопов в исследуемом образце от отношения в стандарте. Такие относительные отклонения обозначаются символом δ , и для некоторого элемента А они рассчитываются по формуле

$$\delta_A = \left(\frac{R_A - R_{\text{станд}}}{R_{\text{станд}}} \right) \cdot 1000, \quad (9.7)$$

где R_A — отношение изотопов А, причем более тяжелый изотоп стоит в числителе (например, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$). Поэтому величина δ выражается в тысячных долях, или промилле (‰). В настоящее время величина δ может быть измерена с точностью выше $\pm 0,5\text{‰}$ для водорода и часто выше $\pm 0,05\text{‰}$ для большинства других легких элементов.

Часто используются следующие два соотношения: разница между величинами δ для двух фаз А и В

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B, \quad (9.8)$$

и константа фракционирования* α между А и В. Она определяется как

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B, \quad (9.9)$$

* Этот термин в русской литературе соответствует термину «isotopic fractionation factor». — *Прим. перев.*

или

$$\alpha_{A-B} = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B). \quad (9.10)$$

Величины констант фракционирования обычно близки к единице и отличаются от нее в третьем десятичном знаке. Поэтому можно принять приближенно $1000 \ln 1,00X \approx X$. Это приближение часто применяется в изотопной геотермометрии (см. ниже).

Характеристики международных изотопных стандартов приведены в табл. 9.6. Эти стандарты представляют либо природные, либо гипотетические образцы, и их изотопный состав был принят по международному соглашению или по определению. Используемые в лабораториях стандарты определяются по отношению к международным стандартам. Например, SMOW (см. табл. 9.6) был первоначально определен относительно стандарт-

Таблица 9.6. Международные стандарты, применяемые для описания фракционирования стабильных изотопов

Изотопное отношение	Стандарт	Аббревиатура
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Стандартная средняя океаническая вода. Гипотетический	SMOW
$^2\text{D}/^1\text{H}$	Стандартная средняя океаническая вода. Гипотетический	SMOW
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Карбонат белемнита из меловой формации Пиди, США. Ныне исчерпан	PDB
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Троилит из метеорита Каньон-Дьябло (по соглашению $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,0450045$)	CD

ной воды NBS-1 Национального бюро стандартов США следующим образом:

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} = 1,008 (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{NBS-1}}.$$

9.5. Изотопная геотермометрия. Равновесная величина константы фракционирования α (уравнение (9.9)) зависит от температуры, но нечувствительна к изменениям давления, за исключением систем, включающих газовую фазу. Однако на фракционирование изотопов водорода сильно влияют вариации в соотношениях главных элементов минеральных фаз, особенно Mg, Al и Fe, и изотопы водорода невозможно использовать как геотермометр. В большинстве работ по изотопной геотермометрии используется фракционирование изотопов кислорода и серы, и далее речь пойдет в основном о них.

Первое крупное исследование, в котором изотопное фракционирование было использовано для геотермометрии, — работа Юри и др. [402] по определению температуры морской воды в мезозое на основании изотопии кислорода в ископаемых белемнитах. Юри и его соавторы, используя эмпирическую темпера-

турную зависимость и изотопные данные по индивидуальным кольцам роста в рострах мезозойских белемнитов с острова Скай в Шотландии, смогли показать существование циклических колебаний температуры воды (от 20 до 25 °C), в которой жили белемниты. Они доказали, что изотопный состав кислорода карбонатного вещества раковин сформировался в равновесных условиях и что впоследствии он не изменялся. Эти исследователи имели дело с температурами, при которых изотопное фракционирование относительно велико, но даже при этом их работа была в то время большим достижением. Последующее развитие техники изотопных измерений, а также экспериментальные работы по температурной калибровке привели к тому, что сейчас при благоприятных условиях изотопный кислородный геотермометр можно использовать до 1200 °C.

Изотопная геотермометрия основана главным образом на эмпирических температурных шкалах, невзирая на сложности, связанные с малыми скоростями реакций, потому что теоретические шкалы часто недостаточно точны. Температурная зависимость α при высоких температурах, характерных для магматических и метаморфических систем, имеет простой вид: логарифм α обратно пропорционален квадрату абсолютной температуры:

$$\ln \alpha \propto T^{-2}, \quad (9.11)$$

где T дана в градусах Кельвина. Поскольку $10^3 \ln (1,00X) \simeq X$, и график экспериментально определенной константы фракционирования в координатах $10^3 \ln \alpha - T^{-2}$ часто близок к прямой линии, используется выражение

$$10^3 \ln \alpha = A(10^6 T^{-2}) + B, \quad (9.12)$$

где A и B — экспериментально определенные константы для каждой системы с изотопным обменом. Таким образом, величина $10^3 \ln \alpha$ представляет фракционирование, выраженное в промилле. Если температура возрастает, это значение стремится к нулю (т. е. α стремится к 1). Минералы, содержащие ОН-группы, часто обнаруживают более сложную температурную зависимость, чем задаваемая уравнением (9.12).

На рис. 9.3 показана температурная зависимость фракционирования изотопов кислорода между минералами и водой, установленная по гидротермальным экспериментам и в отдельных случаях теоретическими методами. Эти данные могут не только быть использованы непосредственно, но по ним легко можно вычислить фракционирование в системе минерал — минерал, и значение $10^3 \ln \alpha$ очень близко к величине Δ :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \simeq 10^3 \ln \alpha_{A-B}. \quad (9.13)$$

Например, подстановка выражения для фракционирования при

изотопном обмене в системе магнетит — вода в выражение для обмена кварц — вода дает величину для обмена кварц — магнетит. Полученную таким способом шкалу можно затем применить для сосуществующих пар минералов в породе, чтобы определить температуру образования минералов или, более строго, температуру, при которой изотопный обмен еще происходил, но ниже которой изотопного обмена между этими минералами уже

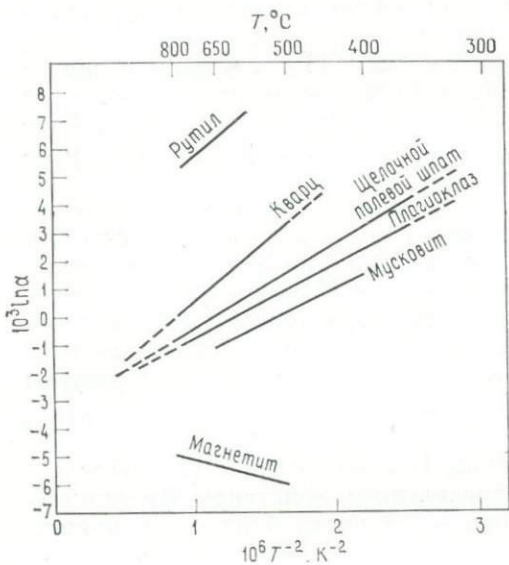


Рис. 9.3. Фракционирование изотопов кислорода между минералами и водой в зависимости от температуры. Константа фракционирования α определена по уравнению (9.9). Данные взяты в основном из работы [118].

ломит, щелочной полевой шпат, кальцит, промежуточный плаггиоклаз, мусковит, анортит, пироксен, роговая обманка, оливин, гранат, биотит, хлорит, ильменит, магнетит. Эта последовательность отражена на рис. 9.4 в виде зависимостей фракционирования изотопов кислорода от температуры для некоторых пар минералов. Эти зависимости были установлены либо путем использования данных по фракционированию при изотопном обмене минерал — вода, либо прямыми экспериментами. Андерсон и др. [9] использовали пару плаггиоклаз — магнетит, чтобы установить температурные соотношения в некоторых основных магматических породах. Они оценили погрешности определения температур: аналитическая ошибка измерения $\pm 0,1\%$ дает ошибку $\pm 25^\circ\text{C}$ при 800°C и $\pm 50^\circ\text{C}$ при 1150°C .

не было. Интерпретация определенных температур требует осторожности и хорошего понимания условий образования минеральной ассоциации.

Пары минералов, у которых линии фракционирования относительно воды сильно расходятся (рис. 9.3), могут быть хорошими геотермометрами. Так, на рис. 9.3 видно, что минеральная пара кварц — магнетит — одна из наиболее чувствительных. Еще в 1962 г. Тейлор и Эпштейн показали, что среди многих минералов кварц имеет наибольшую тенденцию концентрировать ^{18}O , тогда как магнетит — наименьшую. В последующей работе был установлен такой порядок минералов: рутил, кварц, до-

На рис. 9.5 изображены экспериментальные зависимости для фракционирования изотопов серы между некоторыми сульфидными минералами. По степени чувствительности они образуют такой ряд: пирит — галенит > сфалерит — галенит > пирит — халькопирит > пирит — сфалерит. Минеральные пары сульфид — сульфат более чувствительны, чем любая пара сульфидов.

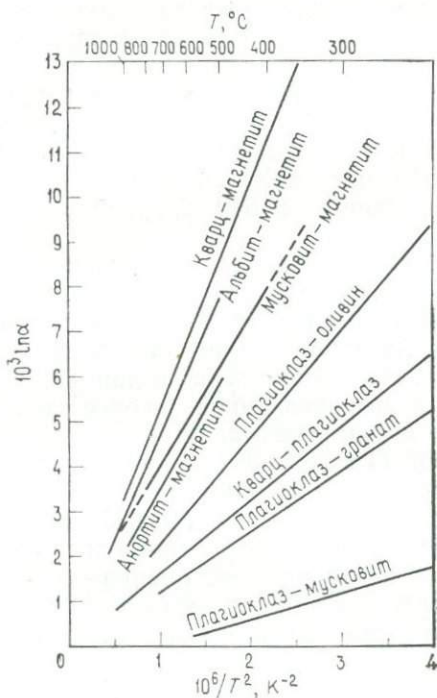


Рис. 9.4. Фракционирование изотопов кислорода между парами минералов в зависимости от температуры [118].

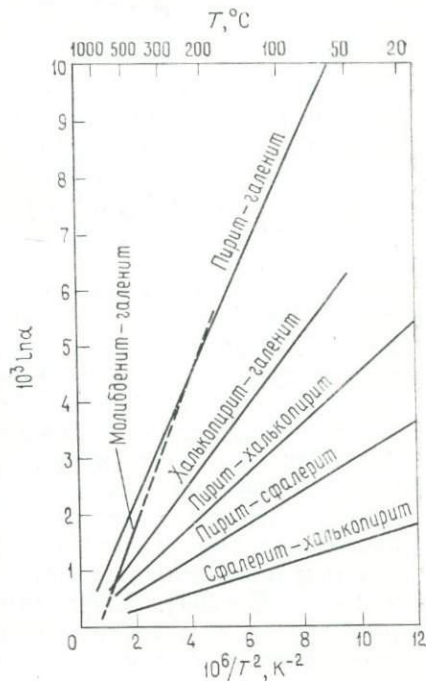


Рис. 9.5. Фракционирование изотопов серы между некоторыми минеральными парами в зависимости от температуры [118].

Можно определить температуру с погрешностью $\pm 40^\circ\text{C}$ [338], но для этого надо тщательно изучить последовательность кристаллизации подходящих минералов. Например, минеральная пара пирит — галенит редко дает хорошие температурные определения, потому что пирит может быть отложен в гораздо большем температурном диапазоне, чем галенит.

В случае сосуществования трех и более минералов можно проверить согласие температурных определений по каждой паре. Такое согласие — это прямое следствие условия равновесия

изотопного обмена, но, по-видимому, оно не очень типично для многих изверженных и метаморфических пород [84]. Важную роль играет изотопный обмен при охлаждении пород. Вероятно, он протекает между одними минералами быстрее, чем между другими. Чтобы уверенно применять изотопную геотермометрию, необходимо подтвердить согласование температур по крайней мере по трем минералам.

Изотопная геотермометрия применяется уже достаточно широко. Как примеры ее использования приведем следующие работы:

а) Исследовано изменение температуры в контактовом метаморфическом ореоле, развитом в карбонатных породах Бёрч-Крик (Калифорния, США) [367]. Температуры были определены по минеральной паре кварц — биотит. Установлено систематическое снижение температуры, начиная с 540°C , с увеличением расстояния от контакта.

б) Фракционирование изотопов кислорода в парах кварц — магнетит и плагиоклаз — магнетит из гранулитов метаморфического ореола вокруг интрузива чернокитовых адамеллитов хребта Масгрейв (Центральная Австралия) дает согласующиеся температуры около 550°C [436]. Но температура по паре пироксен — магнетит не согласуется с вышеуказанной, скорее всего из-за проявления регрессивного метаморфизма.

в) Изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в обычных хондритовых метеоритах систематически возрастают от Н-типа через L-тип к LL-типу (классификацию метеоритов см. в гл. 1). Изотопное фракционирование между плагиоклазом и пироксеном и пироксеном и оливином дает близкие температурные оценки — около $950 \pm 100^\circ\text{C}$ [294]. Для метаморфизма это разумная температура в случае, если система не содержит воды. Однако исследование углистых хондритов, проведенное Онумой и др. [295], показало, что распределение изотопов кислорода в них не было равновесным. Авторы предполагают, что изотопные отношения разных фаз этих метеоритов сформировались в процессе охлаждения газов солнечной небулы при различных температурах. Исходя из оценки $\delta^{18}\text{O}$ для газа солнечной небулы ($-1 \pm 2\%$, SMOW), были оценены температуры образования четырех групп объектов, представляющих различные стадии выделения твердого вещества из газа небулы:

- 1) $\delta^{18}\text{O}$ от -6 до -12% . Бедный железом оливин и пироксен из метеоритов класса C2 и Ca — Al-силикатные агрегаты в метеоритах C3. Конденсировались при температуре $> 1000\text{ K}$.
- 2) $\delta^{18}\text{O}$ от -2 до $+2\%$. Железистый оливин и пироксен в хондрах метеоритов классов C2 и C3, образовавшиеся при температурах $530\text{—}620\text{ K}$.
- 3) $\delta^{18}\text{O}$ от $+4$ до $+6\%$. Группа, включающая Землю, Луну,

ахондриты и хондры обычных хондритов, выделившаяся из газовой туманности при 450—470 К.

4) $\delta^{18}\text{O}$ от +11 до +27‰. Водосодержащие силикаты матрицы метеоритов класса С2 и основная масса метеоритов С1. Образовались в температурном интервале 350—400 К.

г) Полиметаллические месторождения долины Миссисипи (США) представляют собой превосходный объект для применения изотопов серы в качестве геотермометра. Стратиформные руды этих месторождений отлагались при низких температурах, последовательность парагенезисов в них легко определяется, они не подвергались никакому метаморфизму. Соосаждавшиеся минералы — сфалерит, галенит и марказит — показывают температуры от 150 до 260°C для ранних стадий месторождений и 100° и ниже — для поздних [307]. Эти результаты согласуются с определениями температуры по газовой-жидким включениям в рудных минералах.

Изотопы серы могут также дать важную информацию о некоторых других химических параметрах среды отложения руд. Этот аспект обсуждается ниже.

Изотопная геотермометрия в сочетании с термодинамическими законами, изложенными в гл. 7, дает могучий инструмент изучения природы распределения элементов в породах и рудах. По согласованию температур можно проверить существование изотопного равновесия, а это в свою очередь служит важным признаком, позволяющим применить законы химических равновесий к исследованию изучаемой системы. Кроме того, поскольку изотопное фракционирование в твердых веществах и жидкостях нечувствительно к давлению, изотопная геотермометрия может дать независимую оценку температуры, что позволяет применять в качестве геобарометров не только те реакции, которые полностью независимы от температуры, но и ряд других реакций (см. гл. 7).

9.6. Другие области применения стабильных изотопов.

9.6.1. Генезис магмы. Распределение стабильных изотопов в процессе магматической дифференциации происходит под действием нескольких факторов (описанных в гл. 8), которые влияют и на распределение элементов. В число этих факторов входят тип и последовательность кристаллизации и эффективность фракционирования. Отношение изотопов кислорода испытывает лишь незначительные изменения при дифференциации основной магмы, за исключением ее последних стадий. Отсутствие изменений — это в основном следствие высокой температуры кристаллизации. С возрастанием содержания кремнезема в магматических породах проявляется тенденция к возрастанию величин $\delta^{18}\text{O}$. Поэтому неизменные ультраосновные породы имеют $\delta^{18}\text{O}$ от +5 до +7‰, габбро, базальты, андезиты и сиениты — от +5,5 до +7,5‰, а граниты — от +7 до +13‰. Последова-

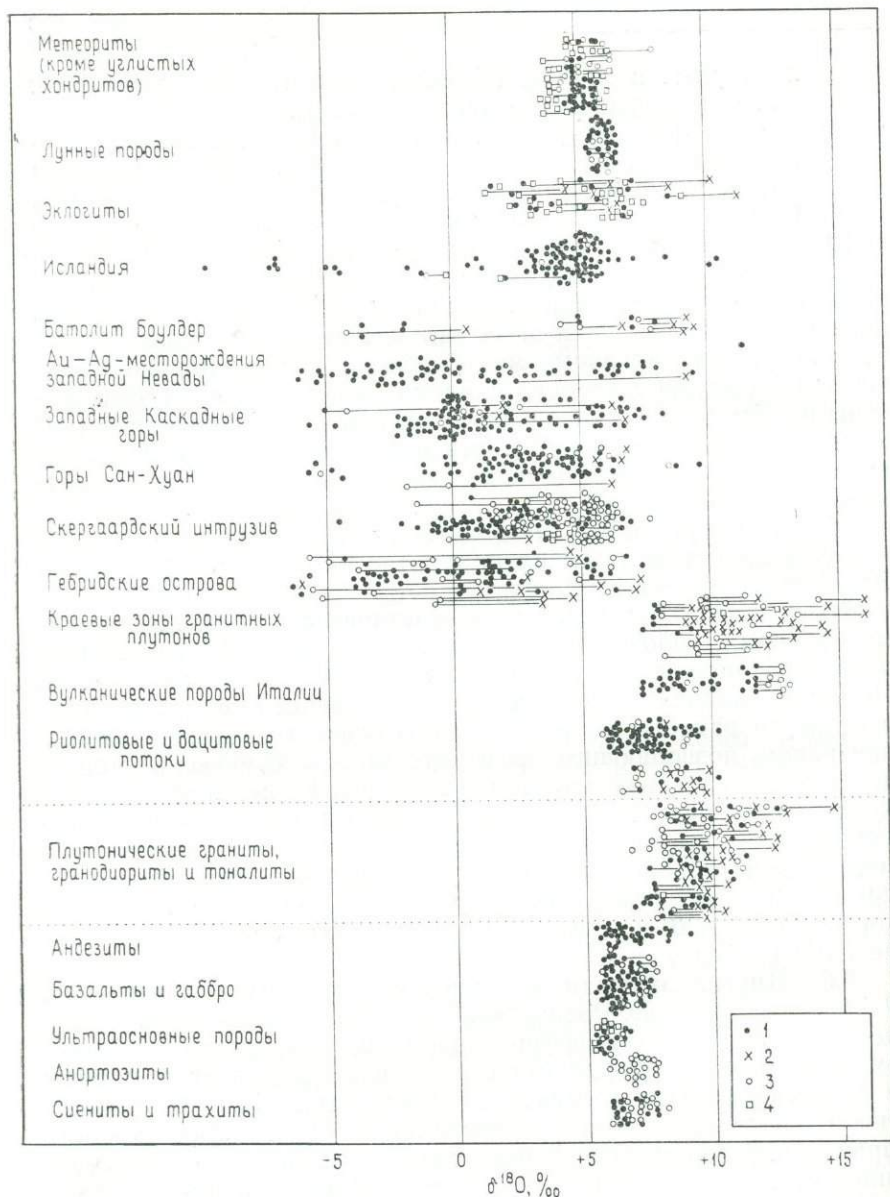


Рис. 9.6. $\delta^{18}\text{O}$ минералов из магматических пород [385]. 1 — порода в целом;
 2 — кварц; 3 — полевой шпат; 4 — пироксен.

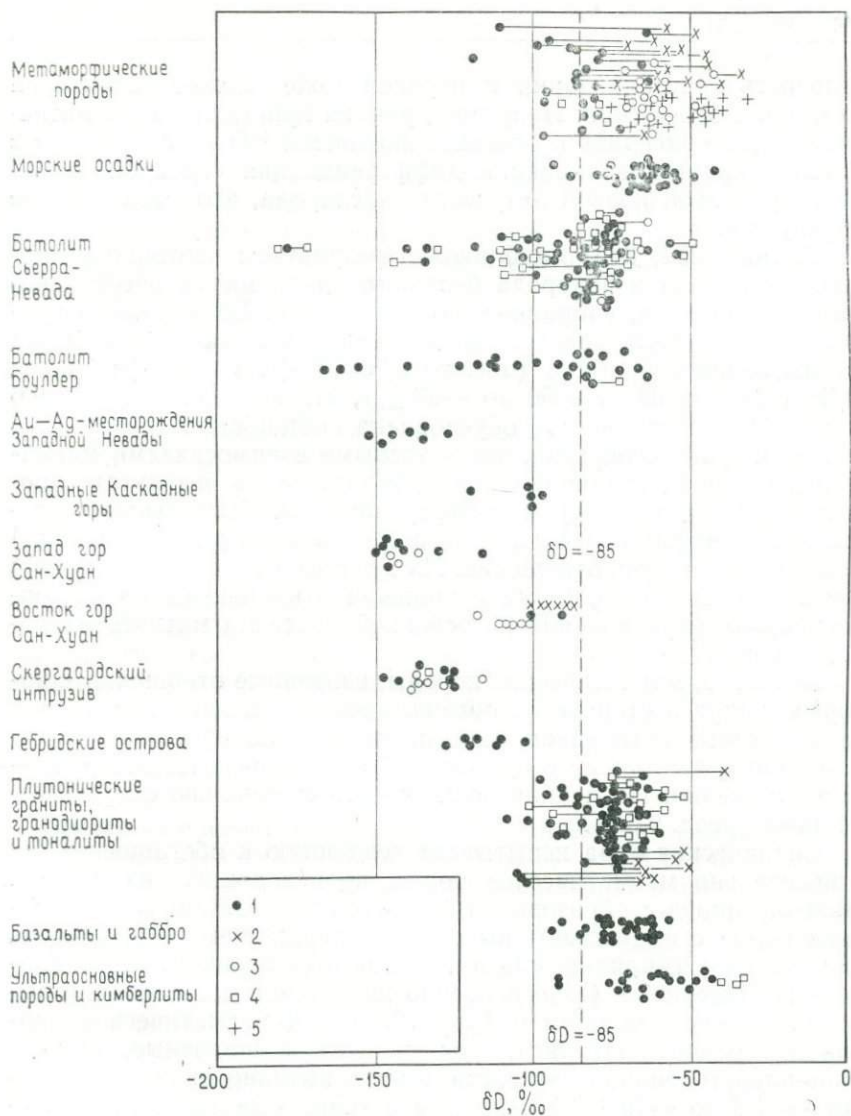


Рис. 9.7. δD минералов из магматических, метаморфических и гидротермально измененных пород [385]. 1 — биотит или порода в целом; 2 — мусковит; 3 — хлорит или тальк; 4 — роговая обманка; 5 — антигорит.

тельность кристаллизации минералов тоже может влиять на изотопные отношения. Например, ранняя кристаллизация магнетита будет приводить к обогащению магмы ^{18}O по сравнению с магмой, кристаллизационная дифференциация которой протекает при такой низкой летучести кислорода, что магнетит не образуется.

Тейлор [384, 385] опубликовал результаты изотопного анализа кислорода и водорода большого числа магматических пород и минералов, собранных по всей земле. Большинство вулканических и интрузивных пород оказались очень однородными по отношениям $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (обычно $\delta^{18}\text{O}$ от $+5,5$ до $+10\%$) и D/H (обычно δD от -50 до -80%), что показано на рис. 9.6 и 9.7. Эта однородность обусловлена общностью источников магмы и существующими, часто тесными взаимосвязями магматических пород различных типов, возникших в результате процесса кристаллизационной дифференциации. Стабильные изотопы мало говорят о деталях петрогенезиса породы, имеющей обычные изотопные отношения. Их использование направлено на выявление ситуаций, когда отношения отклоняются от изотопной нормы, определенной по основной массе магматических пород такого типа.

Вероятно, магматические породы, изотопные отношения в которых лежат в стороне от обычных значений, либо происходят из необычных источников, либо были контаминированы веществом с иным изотопным составом, либо претерпели гидротермальные изменения. Последняя возможность специально обсуждается ниже (разд. 9.6.2).

Сиалическая кора испытывает тенденцию к обогащению ^{18}O относительно магматических пород, происходящих из мантии. Поэтому процесс образования богатых кремнеземом магматических пород с аномально высоким содержанием ^{18}O , видимо, включает ассимиляцию или плавление обогащенного ^{18}O сиалического материала. Одно особенно интересное исследование было выполнено Тейлором и Тури [389] для магматической провинции Тоскана (Италия), где известково-щелочные породы плио-плейстоценового возраста имеют высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (от $+11,2$ до $+16,4\%$). Риолиты и кварцевые латиты характеризуются наиболее высокими значениями (от $+15,3$ до $+16,4\%$) из всех первичных магматических пород, и их особенности могут быть объяснены только в том случае, если принять, что их образование связано с плавлением или широкомасштабной ассимиляцией обогащенных ^{18}O глинистых сланцев. Такая интерпретация подтверждается данными по изотопам стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от 0,713 до 0,720) и присутствием в этих породах кордиерита. Ожидается, что по содержанию микроэлементов описываемые породы могли сильно отличаться от образованных при кристаллизационной дифференциации основной магмы.

9.6.2. *Взаимодействие вода — порода.* Взаимодействие воды с магматическими породами, судя по результатам изучения стабильных изотопов, является важным петрогенетическим процессом. Оно, по-видимому, возможно почти на любой стадии образования пород. В него могут вовлекаться разнообразные природные воды — атмосферные, магматические или морская вода. Изотопные отношения в природных водах часто достаточно специфичны для того, чтобы признаки этого взаимодействия остались в магматической породе.

Изотопные отношения в дождевой воде и снегу систематически изменяются с географической широтой и высотой над уровнем моря. Чем выше широта или высота местности, тем ниже δD и $\delta^{18}O$. Величины $\delta^{18}O$ меняются от примерно 0‰ на экваторе до примерно $-55‰$ (SMOW) на полюсах.

Между δD и $\delta^{18}O$ существует линейная зависимость:

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 5. \quad (9.14)$$

Соответствующие данные приведены на рис. 9.8 [385]. Эта взаимосвязь — результат того, что конденсация воды из атмосферы происходит равновесно. Процесс зависит от температуры, и фракционирование D/H прямо пропорционально фракционированию $^{18}O/^{16}O$. Таким образом, грунтовые воды атмосферного происхождения имеют более низкие значения $\delta^{18}O$, чем нормальные магматические породы. Взаимодействие таких вод с горячими магматическими интрузивами могло вызвать значительное понижение величины $\delta^{18}O$ в породах за счет обмена кислородом.

Сейчас уже имеется достаточно доказательств существования такого взаимодействия. Наиболее очевидно это в случаях, когда интрузив внедряется в проницаемые вмещающие породы, в которых быстро возникает конвективная циркуляция подземных вод. Нагретые воды проникают в интрузив и окружающие его породы и обмениваются кислородом. Примером такого явления может быть третичный интрузивный комплекс в западной Шотландии [384, 385, 386, 388].

В базальтах острова Малл установлено систематическое понижение величины $\delta^{18}O$ от $+9,1$ до $-6,5‰$ по направлению к центральному плутоническому комплексу. Понижение величины $\delta^{18}O$ наблюдалось на площади около 500 км^2 . По мнению Форрестера и Тейлора [114], оно возникло в результате взаимодействия пород с нагретыми подземными водами, начальная величина $\delta^{18}O$ которых оценивается от -11 до $-12‰$.

На острове Малл, как и в других местах, кислородный обмен, по-видимому, происходил после затвердевания магмы интрузива. Это подтверждается различной степенью уменьшения величины $\delta^{18}O$ в различных минералах: полевые шпаты, наиболее подверженные изменениям, обнаруживают наибольший

сдвиг изотопного отношения, в то время как кварц часто сохраняет типичные магматические величины $\delta^{18}\text{O}$. Однако температура взаимодействия, по имеющимся оценкам, была относительно высокой (порядка 300°C и выше). Анализ рис. 9.3 показывает, что для того, чтобы полевой шпат имел $\delta^{18}\text{O} \approx -5\text{‰}$ (см.

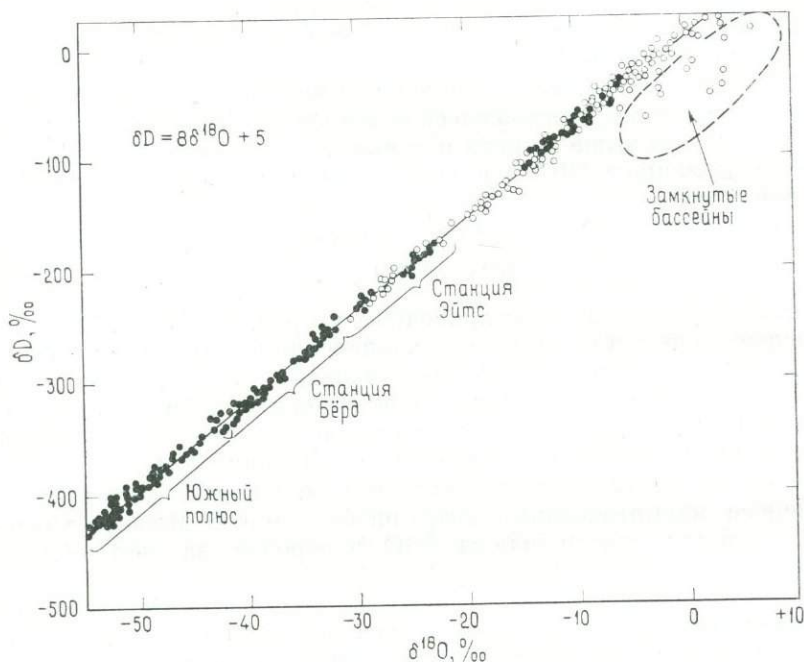


Рис. 9.8. График зависимости δD от $\delta^{18}\text{O}$ для различных поверхностных вод атмосферного происхождения. Эти данные лежат на прямой $\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 5$. Станции Эйтс, Бёрд и Южный полюс расположены в Антарктиде. Замкнутые бассейны — озера с сильным испарением [385].

точки для Гебридских островов на рис. 9.6) при изотопном равновесии с водой с $\delta^{18}\text{O} \approx -11\text{‰}$ (т. е. $10^3 \ln \alpha \approx 6$), требуется довольно высокая температура ($\sim 200\text{--}300^\circ\text{C}$). Низкие температуры, как при выветривании, привели бы к гораздо более высоким равновесным величинам.

Степень понижения величины $\delta^{18}\text{O}$ в таких интрузивных комплексах достаточно велика. Для этого нужны значительные объемы подземных вод, по меньшей мере равные объему измененных пород [385]. Взаимодействие с таким большим объемом воды, вероятно, могло привести к выщелачиванию некоторых малых и микроэлементов из пород. Имеются доказательства та-

кого эффекта (см. разд. 9.6.3) — некоторые рудные месторождения, связанные с магматической деятельностью, имеют низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, указывающие на участие в их образовании атмосферных вод, которые могли быть переносчиком рудного вещества.

Не у всех природных вод, способных взаимодействовать с магматическими интрузивами, должны быть низкие значения $\delta^{18}\text{O}$. Первичные магматические воды имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ порядка $+5$ — $+9\%$, т. е. они похожи в этом отношении на многие неизмененные магматические породы. Некоторые метаморфические воды могут быть обогащены ^{18}O . Например, в гранодиоритах, слагающих часть Южно-Калифорнийского батолита, найдены доказательства обмена краевых частей плутона с богатыми ^{18}O метаморфическими водами, выделившимися из окружающих глинистых сланцев [386]. Кварц из приконтактовой части плутона имеет значение $\delta^{18}\text{O}$ около $+10\%$, а иногда до 19% , в то время как в центральной зоне эта величина составляет около $8,7\%$.

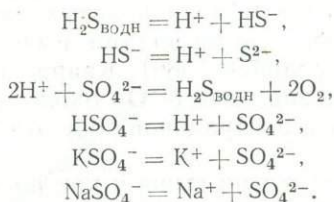
Кроме того, как отмечено выше и как показывают уравнение (9.12) и данные рис. 9.3, низкотемпературное взаимодействие может привести к обогащению ^{18}O , даже если сама вода не обогащена ^{18}O . Низкотемпературное изменение ($\sim 4^\circ\text{C}$) базальтов дна океана под действием морской воды ($\delta^{18}\text{O} \approx 0$) приводит к значительному обогащению ^{18}O , от $\sim +6\%$ для свежего базальта до $+17\%$ и выше [267]. Данные, полученные при глубоководном бурении океанического дна, показывают, что холодная вода может проникать в океаническую кору и взаимодействовать с ее веществом до глубины по крайней мере 600 м [268]. Сходным образом в некоторых офиолитовых комплексах, которые рассматриваются как фрагменты океанической коры и верхней мантии, обнаружено обогащение ^{18}O за счет низкотемпературного взаимодействия исходного базальтового вещества с морской водой [375]. Значение этих явлений для химической океанографии обсуждается в гл. 11.

9.6.3. Генезис рудных месторождений. Кроме использования в качестве геотермометров стабильные изотопы могут быть индикаторами других условий рудообразования, например pH и фугитивности кислорода, а также источника рудообразующих флюидов. Для этих целей были успешно применены изотопы кислорода и серы, особенно для гидротермальных сульфидных руд. Изотопы углерода — это еще один полезный генетический индикатор, если рудное месторождение содержит карбонаты и/или графит [289].

Величины $\delta^{34}\text{S}$ (CD) сульфидных минералов в гидротермальных месторождениях обычно колеблются от -7 до $+15\%$. Для сульфатов этот диапазон — от приблизительно $+8$ до $+25\%$.

Однако вариации величин $\delta^{34}\text{S}$ в минерале зависят от состава гидротермального флюида, из которого он отлагался, особенно от отношения $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$. Например, в системе, в которой флюид имеет $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$ и содержит H_2S и SO_4^{2-} в молярной пропорции 0,1 : 0,9, величина $\delta^{34}\text{S}$ галенита будет равна $-33,3\text{‰}$ при 200°C . Если состав флюида изменится и H_2S и SO_4^{2-} будут присутствовать в равных количествах, величина $\delta^{34}\text{S}$ галенита станет равна $-20,5\text{‰}$ при той же температуре [338].

Вероятные главные соединения серы в гидротермальном флюиде, по крайней мере до 500°C , — это H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , KSO_4^- и NaSO_4^- , а наиболее важные равновесия следующие:



Они указывают на сильное влияние pH и фугитивности кислорода на отношение $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ во флюиде, а следовательно, на отношение изотопов серы в образующихся из него минералах. Омото [289] использовал эти равновесия и уравнения баланса масс для вывода закономерных соотношений между изотопными отношениями и химическим составом гидротермальных флюидов. Значение этого подхода состоит в том, что по отношениям изотопов S в рудных минералах стало бы возможным определять T, pH, f_{O_2} , а также $\delta^{34}\text{S}$ рудообразующего флюида. Эти данные приближат нас к правильному пониманию условий рудоотложения. Величина $\delta^{34}\text{S}$ в рудообразующем флюиде имеет важное значение, потому что по ней может быть установлено происхождение (в широком смысле) серы флюида. Таким способом были выявлены три главных источника серы [338]:

- а) величины $\delta^{34}\text{S}$ флюида, близкие к нулю, показывают, что сера, вероятно, имеет магматическое происхождение;
- б) величины $\delta^{34}\text{S}$ около $+20\text{‰}$ (CD), как в морской воде, показывают, что сера поступала из морской воды или морских эвапоритов;
- в) промежуточные величины $\delta^{34}\text{S}$, вероятно, возникают при поступлении серы из окружающих пород.

По отношению изотопов кислорода в газовой-жидких включениях в рудных минералах можно также идентифицировать источник воды гидротермального флюида. Объектом такого исследования были знаменитые стратифицированные месторождения сульфидов Fe, Cu, Pb и Zn типа месторождений Куроко в Японии. Данные по изотопам серы в минералах показывают, что

$\delta^{34}\text{S}$ рудообразующих флюидов этих месторождений было близко к $+20\text{‰}$ (CD), а величины $\delta^{18}\text{O}$ воды в газовой-жидких включениях в пирите и халькопирите попадают в узкий интервал от $-1,6$ до $+0,3\text{‰}$ [290]. Эти данные означают, что значительная доля рудообразующих флюидов имела морское происхождение. Омото и Рай [290] предположили, что образование руд типа куроко связано с высокотемпературной циркуляцией морской воды через горячие вулканические породы района. Это служит дополнительным доказательством важного значения взаимодействия порода — вода и выщелачивания элементов из магматических пород.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Economic Geology. Special Issue on Stable Isotopes as Applied to Problems of Ore Deposits. Vol. 69, No. 6, 1974.
Faure G. Principles of Isotope Geology. J. Willey & Sons. 464 pp., 1977.
Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag. New York, 140 pp., 1973.
Jager E., Hunziker J. C. (eds.). Lectures in Isotope Geology. Springer-Verlag, New York. 329 pp., 1979.

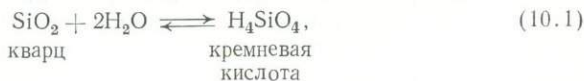
10. Континентальные воды

10.1. Химическое выветривание. Выветривание горных пород — это одновременно механический и химический процесс. Изверженные и метаморфические породы в условиях, преобладающих на земной поверхности, термодинамически неустойчивы, что создает движущую силу реакций растворения и разрушения минералов. Процесс выветривания редко достигает равновесного состояния, потому что системы почти всегда открыты, перемешивание вещества в системах неполное, а изменения переменных параметров обычно быстры по сравнению со скоростью выветривания.

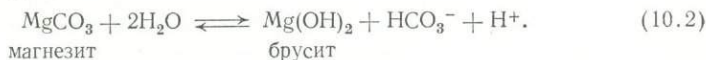
При выветривании водный раствор (и/или газ) взаимодействует с породой, в результате чего получают раствор иного состава, остаток нерастворимых веществ исходной породы и новые вещества — вторичные минералы. Среда, в которой происходит выветривание, транспортирует эти продукты и при этом фракционирует исходный материал на различные осадочные отложения и природную воду.

В данном разделе мы рассмотрим химическое выветривание и начнем с растворимости и стабильности некоторых главных породообразующих минералов. Затем будут приведены расчеты основных типов реакций выветривания, рассмотрено влияние pH, окислительно-восстановительного потенциала и состава пород.

Минералы могут растворяться в водной фазе либо путем простых реакций конгруэнтного растворения, например



либо инконгруэнтно:



В этих двух примерах в качестве водной фазы взята чистая вода. В природе же это часто почвенные или подземные воды,

которые являются активными агентами выветривания. Обычно они слабокислые вследствие поглощения CO_2 , выделившегося при дыхании организмов. Дождевая вода также слабокислая ($\text{pH} \approx 5 \div 6$), потому что в ней растворено некоторое количество атмосферного CO_2 , в результате чего образуется слабый раствор угольной кислоты. Воды ручьев и рек незначительно варьируют по величине pH , но часто близки к нейтральным. (Взаимодействие морской воды с породами обсуждается в следующей главе.)

10.1.1. Конгруэнтное растворение. Конгруэнтное растворение многих минералов сильно зависит от pH . Возьмем, например, растворимость SiO_2 . Соответствующие константы равновесия составляют [379]:

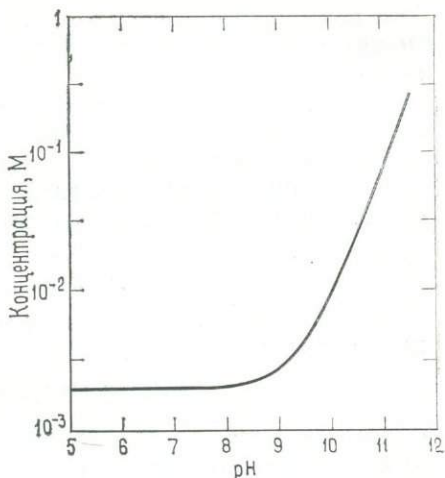
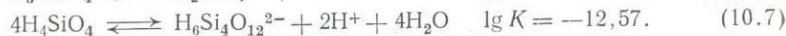


Рис. 10.1. Зависимость рассчитанной растворимости аморфного кремнезема от pH ; температура 25°C .



Эти равновесия позволяют рассчитать растворимость кварца и аморфного кремнезема как функцию pH . Расчетная кривая (рис. 10.1) для аморфного кремнезема показывает, что при pH менее 8 растворимость постоянна ($10^{-2,7}$ М), но быстро растет при более высоких pH . По величине константы равновесия для реакции (10.3) видно, что растворимость кварца на порядок ниже, чем растворимость аморфного кремнезема. При значениях pH больше 11 кривая, изображенная на рис. 10.1, должна быть несколько изменена, потому что начинают играть роль следующие равновесия:



Это повышает расчетную растворимость, но такие величины рН лежат за пределами обычно встречающихся в природных водах значений (при 25 °С).

Многие карбонаты подвергаются химическому выветриванию по конгруэнтным химическим реакциям. В этом случае главный механизм выветривания — действие кислот. Кислота образуется при реакции углекислого газа, поступающего из атмосферы или образующегося в результате дыхательного цикла почвенных организмов, с водой:

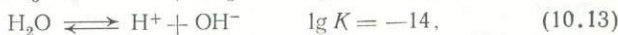


Конгруэнтная реакция растворения для кальцита, например, может быть записана следующим образом:



Сумма этих двух реакций показывает, что каждый двухзарядный ион кальция балансируется двумя однозарядными бикарбонатными анионами.

10.1.2. Карбонатное равновесие. Вышеприведенные реакции имеют большое значение, так как они показывают взаимосвязь между парциальным давлением углекислого газа в атмосфере и максимальной растворимостью кальцита в воде в равновесии с атмосферой. Сделаем здесь краткое отступление, чтобы показать, как концентрация некоторых растворенных частиц может быть рассчитана с помощью констант равновесия соответствующих реакций (при 25 °С):



Дальнейшие выкладки точно соответствуют приведенным в работе Гаррелса и Крайста ([127]). Чтобы рассчитать концентрацию различных ионов в растворе в равновесии с атмосферой с постоянным парциальным давлением CO_2 около 32 Па ($\approx 10^{-3,5}$ атм), используем уравнения (10.10)—(10.14), а также уравнение баланса заряда

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{H}^+} = 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-}. \quad (10.15)$$

Примем, что коэффициенты активности всех ионов равны 1. Поскольку P_{CO_2} для атмосферы задано, то из уравнения (10.14) имеем

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6,48} \cdot 32 \approx 10^{-5,0}. \quad (10.16)$$

Подставив этот результат в уравнение константы равновесия для реакции (10.11), получим

$$[H^+][HCO_3^-] = 10^{-6,4} \cdot 10^{-5,0}. \quad (10.17)$$

Следовательно,

$$[HCO_3^-] = 10^{-11,4}/[H^+]. \quad (10.18)$$

Из уравнений (10.12) и (10.18) имеем

$$[CO_3^{2-}] = 10^{-21,7}/[H^+]^2. \quad (10.19)$$

Из уравнения (10.13) имеем

$$[OH^-] = 10^{-14,0}/[H^+]. \quad (10.20)$$

Из уравнений (10.10) и (10.19) имеем

$$[Ca^{2+}] = 10^{13,4} [H^+]^2. \quad (10.21)$$

Подставив уравнения (10.18) — (10.21) в уравнение (10.15) и преобразовав, получим

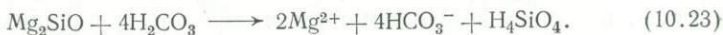
$$10^{13,7} [H^+]^4 + [H^+]^3 - 10^{-11,4} [H^+] = 10^{-21,4}. \quad (10.22)$$

Решение (путем последовательных приближений) этого последнего уравнения и подстановка в уравнения (10.18) — (10.21) дают

$$\begin{aligned} [H^+] &= 10^{-8,4}, & [CO_3^{2-}] &= 10^{-4,9}, \\ [Ca^{2+}] &= 10^{-3,4}, & [HCO_3^-] &= 10^{-3,0}, \\ [H_2CO_3] &= 10^{-5,0}, & [OH^-] &= 10^{-5,6}. \end{aligned}$$

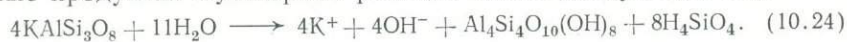
Для раствора, находящегося в константе с атмосферой, рассчитанная величина рН оказывается ниже (8,4 против приблизительно 10), а концентрация Ca^{2+} примерно в 3 раза выше, чем для раствора без внешнего давления CO_2 . Гаррелс и Крайст [127] рассмотрели также карбонатное равновесие для других условий, включая случай, когда рН раствора в равновесии с атмосферой задается не карбонатным равновесием, а иными факторами.

Понижение рН природных вод при взаимодействии с атмосферой влияет также на характер реакций выветривания силикатов. Это может быть показано на примере гидролиза форстерита в присутствии угольной кислоты:

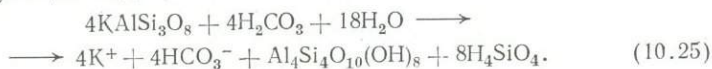


10.1.3. Инконгруэнтная растворимость. Многие силикаты, в том числе полевые шпаты и слюды, подвергаются при выветривании инконгруэнтным реакциям растворения. Этот тип реакций может быть продемонстрирован на примере калиевого полевого шпата, растворяющегося с образованием вторичного минерала каолинита и щелочного раствора. Реакция несомненно

проходит в несколько стадий, в которых возникают промежуточные продукты. Суммарная реакция имеет следующий вид:



В присутствии обогащенного CO_2 раствора суммарная реакция имеет следующий вид:



Последняя реакция, вероятно, более обычна для природных условий.

Образование ионов OH^- в реакции (10.24) показывает, что значение pH растворов, участвующих в процессе выветривания силикатов, должно возрастать. Растворы, содержащие растворенный CO_2 , в ходе выветривания становятся менее кислыми. В отсутствие CO_2 pH может возрастать до величины ≈ 9 , при которой pH уже начинает буферироваться диссоциацией кремневой кислоты.

По экспериментальным и теоретическим данным Хелгесон [170, 171, 172, 174] смог установить (с разумной степенью достоверности) следующие реакционные ступени растворения калиевого полевого шпата при 25°C :

- а) гидролиз полевого шпата с заменой K^+ на H^+ на поверхности минерала;
- б) образование гиббсита как промежуточного продукта;
- в) образование каолинита.

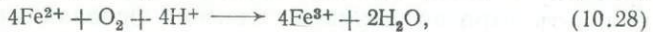
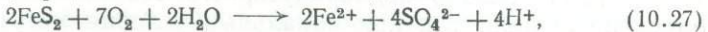
Скорость растворения сначала велика, а затем уменьшается. Была опубликована интересная серия работ, обсуждающих возможную причину этого падения. Первые экспериментальные результаты по кинетике растворения были получены Лагаш [222] и ее коллегами. По мнению авторов, они свидетельствовали о том, что скорость растворения контролируется концентрацией компонентов в реагирующем растворе. Согласно интерпретации других исследователей [171, 297, 441], экспериментальные данные указывали на присутствие слоя вторичного минерала или аморфного вещества, который вырос на выветриваемом полевоом шпате. При этом скорость растворения контролировалась диффузией компонентов через этот слой. Новые эксперименты Лагаш [223] и данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии, полученные Петровичем и др. [304], показывают, что такого слоя не существует, и поэтому скорость должна контролироваться реакцией на поверхности, как вначале и предполагалось. Доказательство этого было получено в дополнительных экспериментах [188], а также при изучении полевых шпатов в почвах [22]. Эта частная проблема может служить иллюстрацией трудностей, с которыми сталкиваются исследователи при выяснении механизма реакций растворения.

Хотя слой продуктов реакции при выветривании полевых шпатов не образуется, ясно, что для других минералов пленки нерастворимых окислов и гидроокислов (особенно железа), возникающие на начальных стадиях выветривания, могут действовать как защитная оболочка.

10.1.4. Окислительно-восстановительные реакции. Это третий тип реакций выветривания. Они могут заметно влиять на рН образующихся растворов. Многие из таких реакций имеют сложный характер и, вероятно, идут в несколько стадий. Например, окисление пирита может быть выражено реакцией

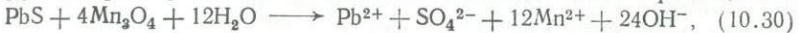


но, вероятно, протекает в несколько стадий:



Эти реакции высвобождают большое количество ионов водорода; на каждый моль пирита приходится 4 моля иона H^+ , из-за чего растворы при выветривании становятся очень кислыми. Могут быть достигнуты величины рН, равные 2 и ниже. Поэтому многие рудничные воды заметно кислые, и в этих случаях достигается глубокое разложение пород.

Другие примеры окислительно-восстановительных реакций:



10.1.5. Устойчивость минералов. Относительная устойчивость минералов к выветриванию на поверхности Земли была представлена Голдичем [134] в следующем виде:



Таблица 10.1. Относительная устойчивость минералов к выветриванию

Самые устойчивые	8. Магнетит	16. Цоизит
1. Циркон	9. Ставролит	17. Авгит
2. Турмалин	10. Кванит	18. Силлиманит
3. Моноцит	11. Эпидот	19. Гиперстен
4. Гранат	12. Роговая обманка	20. Диопсид
5. Биотит	13. Андалузит	21. Актинолит
6. Апатит	14. Топаз	22. Оливин
7. Ильменит	15. Сфен	Наименее устойчивые

Более полный список был составлен Оллером [291] (табл. 10.1). Важно подчеркнуть, что эта последовательность ориентировочная, так как локальные условия могут несколько изменить строгий порядок. Список основан на наблюдениях, касающихся присутствия или отсутствия минералов в различных осадочных породах, поэтому последовательность их отражает относительную устойчивость минералов к совместному действию и механического, и химического выветривания.

10.1.6. Выветривание пород. Легко увидеть, что минеральный состав горных пород — это главный фактор, контролирующий вынос многих элементов из пород при химическом выветривании. При изучении профилей выветривания пяти гранитных массивов Харрис и Адамс [162] установили, что кальций и натрий одними из первых теряются при выветривании. Калий, рубидий и торий — типичные элементы, становящиеся подвижными на промежуточной и конечной стадиях выветривания, в то время как для лития, меди, марганца и цинка обнаружено обогащение почвенного слоя. Ранняя потеря натрия и кальция наблюдалась также Голдичем [134] при исследовании выветривания гранитогнейсов.

В случае более основных пород кальций и магний легко теряются на ранних стадиях выветривания. Ясно, что это — прямое отражение относительной стабильности минералов (см. выше). Поэтому последовательность выноса элементов будет зависеть от минерального состава и текстуры пород, а также от климатических условий и действия биологических факторов. На последовательность выветривания влиять может и присутствие некоторых органических веществ — комплексообразователей.

Невозможно перечислить здесь все изменения, обнаруживаемые во множестве различных типов горных пород при выветривании; многие изменения могут быть предсказаны на основании данных по индивидуальной устойчивости минералов. Однако автор считает целесообразным указать наиболее характерные изменения химического состава.

Алюминий обычно является одним из наименее подвижных элементов при выветривании главным образом вследствие очень низкой растворимости Al_2O_3 при величинах рН между 5 и 8. Стало обычным поэтому считать потерю алюминия незначительной и использовать концентрацию алюминия в различных продуктах выветривания, находящихся *in situ*, как эталон, относительно которого могут быть определены потеря или накопление других элементов. Такое предположение о полной инертности алюминия не имеет строгого обоснования, потому что некоторое количество алюминия все же переходит в раствор. Но это — полезное и разумное приближение, обусловленное тем, что рН растворов при выветривании в большинстве случаев не приобретает значений более 8 или менее 5.

Состав силикатных пород (выраженный в окислах элементов после пересчета на постоянное содержание алюминия) изменяется при выветривании следующим образом:

SiO_2	— небольшое увеличение,
Fe_2O_3	— значительный рост,
FeO	— почти полное исчезновение за счет окисления до Fe_2O_3 ,
MgO	— значительное уменьшение,
CaO	} почти полный вынос,
Na_2O	
K_2O	— уменьшение,
H_2O	— очень большой рост.

Некоторые исследователи предлагали использовать постоянство содержания алюминия при выветривании для определения степени изменения пород (например, Ракстон [337] предложил использовать молярное отношение кремния к алюминию для измерения степени выветривания в гумидных регионах). Относительную неподвижность алюминия и железа можно хорошо продемонстрировать на примере образования бокситов и латеритов — этих конечных нерастворимых остатков длительного процесса выветривания. Чезуорт [59] предложил использовать компоненты SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и H_2O для определения «остаточной системы» при выветривании. В виде диаграмм $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ это можно использовать для выражения химии и минералогии наиболее обычных остаточных продуктов выветривания силикатных пород.

10.2. Воды ручьев, рек и озер. Природа водных растворов, возникающих и изменяющихся в процессах выветривания, определяется многими факторами, включая химические (скорость реакций, растворимость, поверхностные реакции и т. д.) и факторы среды (климат, геологическое строение, гидрологический цикл).

Растворы, образовавшиеся при выветривании, могут смешиваться с другими водами, которые существенно не вовлекались

в процессы выветривания. В свою очередь смешанные воды могут быть изменены последующими реакциями, например катионным обменом с глинистыми минералами или с другими твердыми фазами, а также в результате деятельности человека. Поэтому трудно предсказать состав данной воды на некоторой стадии ее гидрологической эволюции или установить точное влияние каждого из факторов, которые определяют ее состав. Однако можно высказать некоторые общие соображения по поводу основных геохимических особенностей пресных и соленых вод двух типов:

- а) поверхностных вод (ручьев, рек и озер);
- б) подземных вод (т. е. подповерхностных вод, которые находятся в водонасыщенной зоне).

Последний тип вод рассмотрен в следующем разделе.

Хотя в водах ручьев и рек концентрации растворенных веществ очень сильно варьируют, тем не менее большое количество имеющихся данных позволило Ливингстону [234] оценить средний мировой состав речной воды (табл. 10.2).

Таблица 10.2. Средний химический состав воды рек мира, мкг/г

HCO ₃ ⁻	58,4	Ca	15	Fe	0,67
SO ₄ ²⁻	11,2	Mg	4,1	SiO ₂	13,1
Cl ⁻	7,8	Na	6,3	Сумма	120
NO ₃ ⁻	1	K	2,3		

Ливингстон также свел данные по содержаниям микроэлементов в речных водах и смог дать для некоторых элементов приближенные значения для средней мировой речной воды. Они суммированы в табл. 10.3. Данные о составе главных рек мира могут быть взяты из работы Ливингстона [234]. Общее количество растворенных веществ, выносимых ежегодно реками в океан, оценивается примерно в $3,905 \cdot 10^{12}$ кг.

Озерные воды также сильно варьируют по составу. Различия могут существовать не только между составами вод разных озер, но и в пределах одного озера, если в нем существует заметная стратификация по температуре и составу. В нижнем, более соленом слое стратифицированных озер часто создаются восстановительные условия, что ведет к накоплению в воде нитритов, аммония и Fe²⁺ до относительно высоких концентраций. Восстановительные условия могут также приводить к образованию сероводорода и осаждению некоторых сульфидов металлов (включая сульфид железа). При этом из осадков могут извлекаться кремнезем и фосфор.

Существование зоны, характеризующейся резким изменением температуры с глубиной (термоклина), которая разделяет верхний и нижний слой термически стратифицированного озе-

Т а б л и ц а 10.3. Средние содержания микроэлементов в речной воде

Галогены

F	менее 1 мкг/г
Br	около 0,02 мкг/г. Среднее мировое значение для пресной воды.
I	около 2 нг/г. Среднее для озер и рек

Переходные элементы

V	значительно меньше 1 нг/г
Ni	около 10 нг/г. Обычная пресная вода
Cu	около 10 нг/г. Обычная пресная вода

Прочие элементы

B	около 13 нг/г	Zn	около 10 нг/г
Rb	около 1 нг/г	Pb	от 1 до 10 нг/г
Ba	около 50 нг/г	U	около 1 нг/г

ра, способствуют сохранению восстановительных условий в нижнем слое. Эта зона препятствует быстрой диффузии атмосферного кислорода в анаэробный (т. е. восстановительный) слой воды. Атмосферные газы определяют pH и окислительно-восстановительные условия верхнего слоя воды. Чистая вода, которая находится в равновесии с атмосферой, должна быть слегка кислой из-за растворения CO_2 , дающего угольную кислоту. Однако большая часть озерных вод содержит больше растворенного CO_2 , чем должно быть при равновесии. Это результат дыхания организмов и присутствия растворимых карбонатов. Значение карбонатного равновесия для контроля pH и состава природных вод обсуждалось в разд. 10.1.

В перспективных работах Гаррелса и Маккензи [128, 130], посвященных происхождению вод источников и озер, была использована идея о том, что реакции в них можно рассматривать как происходящие в закрытой системе. Были изучены воды источников и озер Сьерра-Невады (США), где породы представлены разнообразными гнейсами, от кварц-диоритовых до кварц-микроклиновых. Главные минералы в них — плагиоклаз, калиевый полевой шпат, кварц, второстепенные — биотит и роговая обманка. Выветрелый остаток состоит из алюмосиликатов, главным образом каолинита с небольшими количествами аутигенного гиббсита, слюды и монтмориллонита.

Чтобы доказать, что система может рассматриваться как закрытая, Гаррелс и Маккензи применили следующий метод. Они проверили, получится ли баланс вещества, если воды источников и твердые продукты выветривания «прореагируют обратно» с образованием исходных минералов гнейсов. Основные посылки расчета:

- а) алюмосиликатный остаток плюс весь Na^+ и Ca^{2+} воды образуют исходный плагиоклаз ($\sim \text{Al}_{35}$);

б) весь Mg^{2+} , часть K^+ и HCO_3^- , часть растворенного SiO_2 и аутигенный каолинит расходуются для получения биотита;

в) остаток K^+ , необходимое количество HCO_3^- и растворенного SiO_2 образуют исходный калиевый полевой шпат.

Этот простой расчет дал удивительно хороший баланс и показал, что при выветривании система близка к закрытой. Основываясь на этом, Гаррелс и Маккензи пришли к следующим выводам:

- а) кремнезем поступает в воду при разрушении силикатов и в незначительном количестве за счет непосредственного растворения кварца, т. е. растворенный SiO_2 эквивалентен растворенному CO_2 ;
- б) богатые CO_2 воды активно преобразуют исходные минералы в каолинит;
- в) формирование $\sim 80\%$ растворенных веществ воды источников может быть обусловлено разложением одного плагиоклаза. Калиевый полевой шпат, по-видимому, разлагается незначительно;
- г) высокое отношение концентраций Na/K в воде, таким образом, связано с этой разницей в скоростях выветривания, а не с адсорбцией K^+ , извлекаемого из полевых шпатов, глинистыми минералами.

Эти выводы имеют более широкую область применения, чем только источники Сьерра-Невады. Они показывают, что в соответствующих случаях количественный подход к процессам химического выветривания оправдан и может давать новые сведения. Кроме того, оказалось возможным для области Сьерра-Невада сделать количественные оценки реакционной способности вод и скорости выветривания по данным о годовых атмосферных осадках.

10.3. Подземные воды. Гидрогеохимические свойства подземных вод зависят от источника воды, литологии водоносных горизонтов и локальных химических условий: температуры, давления, окислительно-восстановительного потенциала и т. д. Источник* воды может быть следующим:

- а) магматическим;
- б) метеорным (атмосферные осадки и поверхностные воды);
- в) седиментационным (т. е. воды, удержанные в поровом пространстве осадка со времени его отложения);
- г) океаническим.

Значение литологического фактора в формировании состава подземных вод можно оценить, сравнивая анализы грунтовых вод из гранитов и серпентинитов (табл. 10.4). Однако нуж-

* По генетической классификации подземных вод Уайта и др. [427].

Таблица 10.4. Состав подземных вод из различных типов пород, мкг/г

	Гранит	Серпенти- нит	Глинистый сланец		Гранит	Серпенти- нит	Глинистый сланец
Катионы или окислы				Анионы			
SiO ₂	39	31	,5 5	HCO ₃	93	276	288
Al	0,9	0,2	0	CO ₃	0	0	0
Fe	1,6	0,06	3,5	SO ₄	32	2,6	439
Ca	27	9,5	227	Cl	5,2	12	24
Mg	6,2	51	29	F	0	0	0
Na	9,5	4,0	12	NO ₃	7,5	6,8	0,9
K	1,4	2,2	2,7	PO ₄	0	0	0

Гранит — скважина, округ Говард, Мериленд, США; серпентинит — источник, округ Балтимор, Мериленд, США; глинистый сланец — скважина, округ Онондега, штат Нью-Йорк, США. По данным Уайта и др. [427].

но подчеркнуть, что это только примеры, а не «типичные» или средние анализы. Читатель при необходимости может обратиться к работе Уайта и др. [427], в которой сведены данные по составу подземных вод.

Влияние локальных химических условий можно показать на примере растворения под давлением. В результате этого эффекта может возрастать содержание растворенной SiO₂ (и некоторых других компонентов). В точках, где зерна осадка, находящегося под давлением, соприкасаются, из-за возникающих напряжений минералы растворяются в поровом растворе быстрее, чем там, где напряжения отсутствуют. Это может быть, например, причиной миграции SiO₂ в растворе из богатых кремнием песчаников в кварцевые песчаники [230]. Растворение будет, кроме того, ускоряться высокими величинами рН, как показано на рис. 10.1.

Подземные воды играют важную роль в образовании руд, для которых они являются средой растворения и переноса тяжелых металлов к месту селективного осаждения. Хотя некоторые рудные тела в осадочных толщах были, по-видимому, образованы рудоносными флюидами, происхождение которых явно связано с близлежащими магматическими интрузиями, ясно, что генезис других был комплексный и включал миграцию, смешение и взаимодействие родоначальных флюидов. По результатам детальных исследований свинцово-цинково-барит-флюоритовых руд Миссисипи Уайт [425] показал, что в образовании этих руд участвовали рассолы, в 4—10 раз более соленые, чем морская вода. Флюидным включениям свойственны высокие содержания Na⁺, Ca²⁺ и Cl⁻ и низкие содержания K⁺, Mg²⁺ и SO₄²⁻. Например, флюидное включение в галените имело состав (в мг/г) Ca 20, Mg 4, Na 55, K 3,1, Cl 115. Уайт предполо-

Таблица 10.5. Анализ рассола из геотермальной системы Солтон-Си, мкг/г

SiO ₂	400	Ba	235	NH ₄	409
Al	4,2	Cu	8	HCO ₃	150
Fe	2 290	Pb	102	SO ₄	5,4
Mn	1 400	Zn	540	Cl	155 000
As	12	Na	50 400	F	15
Sb	0,4	K	17 500	Br	120
Ca	28 000	Li	215	I	18
Mg	54	Rb	135	B	390
Sr	400	Cs	14		

жил, что тяжелые металлы переносились не содержащими сероводород рассолами седиментационного происхождения из глубоких осадочных бассейнов, а затем смешивались с поверхностными богатыми сероводородом рассолами, что и вызывало осаждение сульфидных руд.

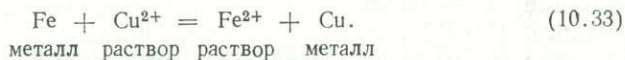
Другой интересный пример — рассолы геотермальной системы Солтон-Си [425]. Эта система расположена на юго-восточном краю озера Солтон-Си (северный склон дельты реки Колорадо). Очень соленые слабокислые (рН около 5,5 при 25 °С) рассолы пропитывают дельтовые осадки мощностью более 1000 м. Рассолы богаты тяжелыми металлами (табл. 10.5), которые присутствуют главным образом в виде хлоридных комплексов. Очевидно, эти рассолы способны создать значительные количества руды. Уайт [425] считает, что эти рассолы формируются в значительной степени из местных метеорных вод, которые приобретают высокую соленость при растворении эвапоритов и затем реагируют с вмещающими осадками.

В некоторых случаях достаточно очевидно, что подземные воды — это измененная морская вода. Рассолы из угленосных свит северо-восточной Англии содержат тяжелых металлов в 1—7 раз больше, чем современная морская вода [99]. Источником этих рассолов была, по крайней мере частично, морская вода, проникшая в осадки во время морских трансгрессий в период отложения свит. Хотя рассолы обеднены магнием и обогащены кальцием относительно морской воды, это может быть объяснено взаимодействием подземных вод с осадками, например доломитизацией на ранних стадиях диагенеза. Однако в других случаях отношение Са/Мг в рассолах может возрастать при осаждении сульфатных минералов [231].

10.4. Окисление — восстановление. Состав природных водных растворов, степень окисленности ионов в растворе, природа твердых фаз, равновесных с раствором, — все это зависит от окислительно-восстановительных условий системы. В восстановительных условиях растворенные ионы с переменной валент-

ностью будут находиться в более низком валентном состоянии (например, Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+}), чем в окислительных условиях. Переход в более высокое валентное состояние может сопровождаться заметным уменьшением растворимости (например, соединения Fe^{III} и Mn^{IV} обычно гораздо менее растворимы, чем соединения Fe^{II} и Mn^{II}).

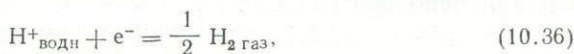
Чтобы количественно описать равновесные соотношения для разных степеней окисления, мы используем понятие *окислительного потенциала* или *электродного потенциала* (E). Рассмотрим реакцию



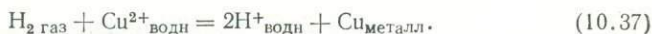
Реакция включает перенос электронов, что может быть использовано в гальванической ячейке. Ее электродвижущая сила, или электродный потенциал E , является характеристикой реакции. Этот потенциал — мера движущей силы окислительно-восстановительной реакции. Он представляет собой сумму индивидуальных потенциалов следующих полуреакций:



Индивидуальные потенциалы для реакций (10.34) и (10.35), очевидно, не могут быть определены по электродному потенциалу реакции (10.33). Для того чтобы эти потенциалы можно было использовать в качестве количественного показателя возможности окисления или восстановления, нужно иметь эталонную полуреакцию. В качестве такой стандартной полуреакции принята реакция восстановления иона водорода до газообразного водорода:



электродному потенциалу которой приписано нулевое значение при стандартных температуре и давлении. Соответственно принято, что стандартная свободная энергия Гиббса G° водородной полуреакции равна 0. Скомбинируем полуреакции (10.35) и (10.36). Потенциал результирующей реакции будет потенциалом полуреакции восстановления меди:



Этот потенциал называется теперь относительным электродным потенциалом*, или электродным потенциалом, или окислитель-

* Относительный электродный потенциал электрода (или полужайки) определен как электродвижущая сила ячейки, где электрод слева — стандартный водородный электрод, а справа — исследуемый электрод. Например, для

но-восстановительным потенциалом и изображается символом E_{H} . Индекс Н показывает, что этот потенциал — относительно водородной ячейки, принятой за нуль.

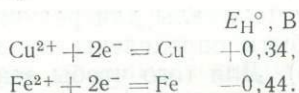
Окислительно-восстановительный потенциал может быть использован для определения изменения свободной энергии полужайки по соотношению

$$\Delta G^{\circ} = -n_e E_{\text{H}}^{\circ} F, \quad (10.38)$$

где E_{H}° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции, когда все компоненты имеют активность, равную единице; n_e — число участвующих электронов (например, для реакции (10.37) $n_e = 2$); F — число Фарадея, равное $9,64845 \cdot 10^4$ кулонов на моль ($\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$). (Эта величина используется в уравнении, когда свободная энергия ΔG выражена в джоулях ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot \text{Кл}$). Когда ΔG выражена в килокалориях на моль, $F = 2,306036 \cdot 10^2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.)

Согласно соотношению (10.38), положительная величина E_{H}° реакции указывает на то, что реакция стремится протекать слева направо (отрицательная ΔG°).

Таблицы окислительно-восстановительных потенциалов даются в общепринятой форме с окисленными веществами с левой стороны, например

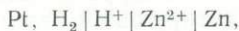


Эти величины можно использовать для расчета стандартного окислительно-восстановительного потенциала E_{H}° для реакции (10.33); он равен +0,76 В при $T = 298 \text{ К}$.

Для расчета окислительно-восстановительного потенциала E_{H} при некотором нестандартном состоянии используется уравнение Нернста (10.39): для полуреакции $dD + eE + n_e e^{-} = bB + cC$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c}. \quad (10.39)$$

цинкового электрода (записываемого как $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$) ячейка изображается следующим образом:

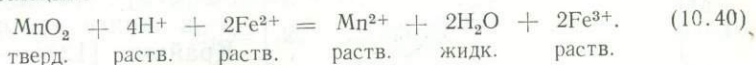


что соответствует реакции



Реакция на электроде: $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$. В стандартном состоянии э. д. с. этой ячейки имеет величину $-0,763 \text{ В}$. Таким образом, стандартный электродный потенциал равен $-0,763 \text{ В}$. Вышеуказанное правило записи принято Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC). Читатели могут заметить, однако, что не все авторы приняли это правило. Электродвижущие силы ячеек, где стандартный водородный электрод находится справа, не должны называться электродными потенциалами.

Покажем применение уравнения Нернста на примере следующей реакции:



Величины E_{H}° для полуреакций равны

$$\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \text{Fe}^{2+} \quad +0,77 \text{ В.} \quad (10.41)$$

$$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^{-} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad +1,23 \text{ В.} \quad (10.42)$$

Таким образом, E_{H}° для реакции (10.40) равен +0,46 В. Можно взять нестандартное состояние, когда реакция происходит в водной среде с рН 3,5 при активностях других ионов, равных 1, и $T=298 \text{ К}$. Тогда, применяя уравнение Нернста для полуреакции (10.42), получим

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Mn}^{2+}}}, \quad (10.43)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{H}} &= 1,23 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4} \ln (10^{-3,5})^4 = \\ &= 1,23 + 0,01284 \cdot 2,303 \lg 10^{-14} = 0,82 \text{ В.} \end{aligned}$$

Таким образом, величина E_{H} реакции (10.40), когда активность иона водорода равна $10^{-3,5}$, составляет $0,82 - 0,77 = 0,05 \text{ В}$. Уравнение Нернста может быть применено непосредственно к полной реакции (10.40), но при этом нужно следить за соответствием знаков потенциалов. Применительно к полуреакциям активности окисленных веществ всегда должны помещаться в числитель, т. е.

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + (RT/n_e F) \ln [\text{окисл.}]/[\text{восст.}]. \quad (10.44)$$

Таким же образом, как определяют относительную активность иона водорода в растворе в виде шкалы рН, может быть определена и относительная активность электрона:

$$p_e = -\lg a_e, \quad (10.45)$$

где a_e — относительная активность электрона. Согласно этому определению, p_e связана с E_{H} соотношением

$$p_e = \frac{F}{2,303RT} E_{\text{H}}, \quad (10.46)$$

где p_e — безразмерная величина*.

Обе величины, p_e и E_{H} , постоянно употребляются в работах, касающихся окислительно-восстановительных реакций.

* Это получается потому, что число Фарадея имеет размерность Кл·моль⁻¹, E_{H} — в вольтах или Дж·Кл⁻¹, R — в Дж·К⁻¹·моль⁻¹ и T в К. Эти единицы сокращаются в уравнении (10.46).

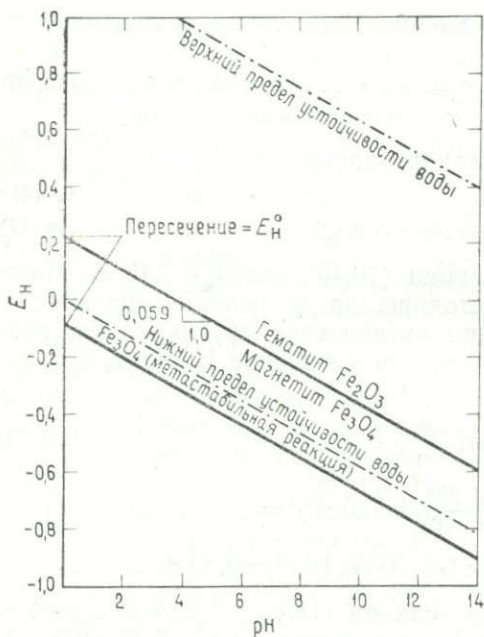
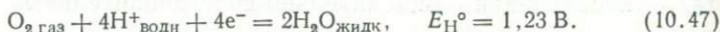


Рис. 10.2. Границы железо—магнетит и магнетит—гематит в виде функции E_H и pH ; температура $25^\circ C$, общее давление 1 атм [127]. Точки пересечения оси E_H линиями равновесия дают значения E_H^0 . Граница $Fe-Fe_3O_4$ находится за нижним пределом устойчивости воды, поэтому соответствующая реакция (10.54) метастабильна.

pH на окислительно-восстановительный потенциал реакции (10.40) свидетельствует о важной взаимосвязанной роли, которую играют E_H и pH в минеральных и ионных равновесиях. Границы устойчивости минералов и ионов могут быть изображены на диаграммах, связывающих эти две главные переменные водных систем.

В природных системах предел изменений pH и E_H ограничен. Очень редко величины pH бывают меньше 2 или больше 12. Для E_H верхний и нижний пределы могут быть определены в виде функций pH . Верхний предел определяется устойчивостью воды при 1 атм (101 325 Па) и $T=298 K$:



Используя уравнение Нернста (10.39), получим для парциального давления кислорода, равного 1 атм,

$$E_H = 1,23 - 0,059 pH, \quad (10.48)$$

В книге Стамма и Моргана [379] используется p а в книге Гаррелса и Крайста [127] — E_H . Он имеет то преимущество, что непосредственно получается из измеряемых величин э. д. с. Использование p несколько упрощает расчеты.

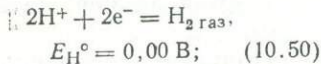
Обсуждение вопросов измерения электродвижущих сил и связанных с этим проблем можно найти в работах [127, 379]. Таблицы окислительно-восстановительных потенциалов имеются в справочниках Латимера [227] и ряде других работ [58, 369, 370, 215, 379]. (Читатели должны помнить, что знак полуреакций в некоторых справочниках и научных работах может отличаться от принятого по решению IUPAC.)

10.5. Диаграммы E_H — pH . Влияние изменения

а для парциального давления кислорода в воздухе, составляющего около 0,2 атм (см. табл. 4.9),

$$E_H = 1,22 - 0,059 \text{ рН}. \quad (10.49)$$

Чтобы определить нижний предел, используется реакция на водородном электроде, потому что в природе неизвестны реакции, приводящие к разложению воды с образованием водорода:



для этой реакции

$$\begin{aligned} E_H &= E_H^\circ - \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{H}_2} - \\ &- 0,059 \text{ рН}. \quad (10.51) \end{aligned}$$

Парциальное давление водорода P_{H_2} может быть принято для предельных (т. е. наиболее восстановительных) условий равным 1 атм. E_H° по определению равен нулю, и тогда мы получим

$$E_H = -0,059 \text{ рН}. \quad (10.52)$$

Уравнения (10.49) и (10.52) отвечают границам, изображенным пунктирными линиями на рис. 10.2.

Построение верхнего и нижнего пределов устойчивости воды демонстрирует метод определения полей устойчивости на E_H — рН-диаграммах. В качестве следующего примера определим соотношения устойчивости окислов железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 (по данным работы [127]).

Полуреакция окисления железа до магнетита, записанная в общепринятой форме, выглядит так:



Для этой реакции $\Delta G^\circ = +65,3$ кДж (15,6 ккал) и, следовательно, $E_H^\circ = -0,084$ В (по уравнению 10.38). Используя уравнение Нернста для полуреакции (10.53), получим

$$E_H = -0,084 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}. \quad (10.54)$$

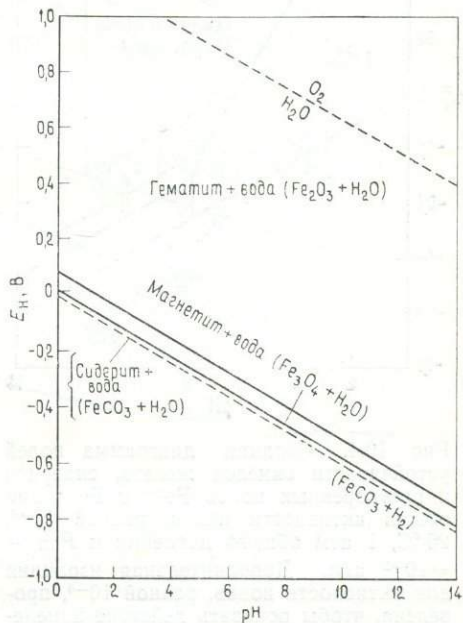


Рис. 10.3. Поля устойчивости окислов железа и сидерита в зависимости от E_H и рН при 25 °С и 1 атм общего давления. Ср. с рис. 10.2.

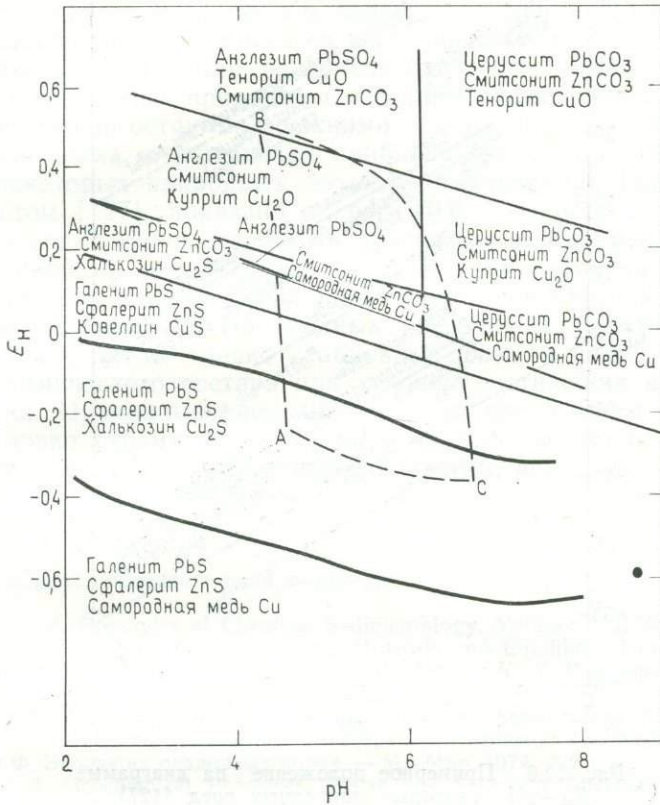
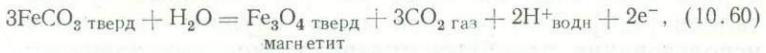


Рис. 10.5. Сводная диаграмма устойчивости некоторых сульфидов и продуктов их окисления при 25 °С и 1 атм общего давления [126].

Для этой реакции

$$E_H = 0,286 + 0,059 \lg P_{CO_2} - 0,059 \text{ рН}, \quad (10.59)$$



$$E_H = 0,319 + 0,0885 \lg P_{CO_2} - 0,059 \text{ рН}. \quad (10.61)$$

Подстановка $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм дает уравнения двух линий, показанные на рис. 10.3 для 25 °С и общего давления 1 атм.

Можно построить также сводные диаграммы. Они показывают поля устойчивости растворенных веществ в равновесии с изображенными на диаграмме твердыми фазами при заданной величине суммы активностей ионов. Пример такой диаграммы приведен на рис. 10.4. Отметим, что P_{CO_2} для этой диаграммы равно $10^{-2,0}$ атм, что дает большее поле устойчивости сиде-

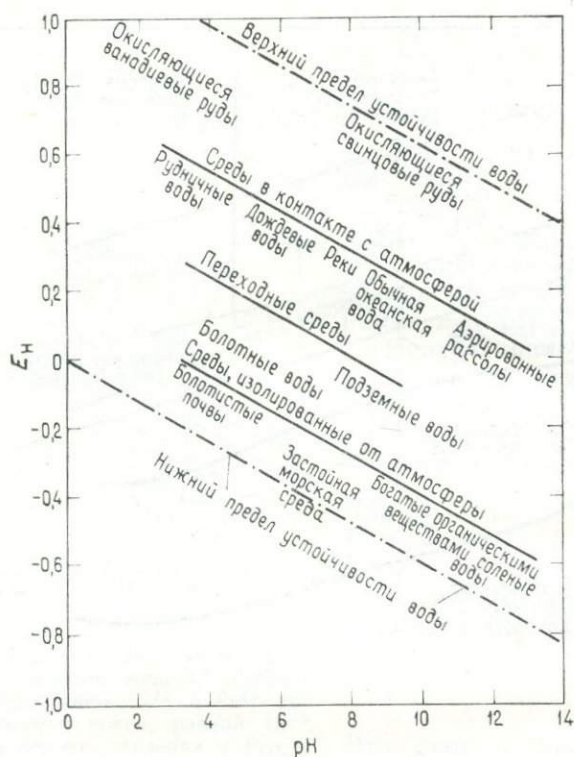


Рис. 10.6. Примерное положение на диаграмме E_H — pH некоторых природных сред [127].

рнта, чем на рис. 10.3. Гаррелс и Крайст [127] детально описывают методы построения и использования сводных диаграмм.

На рис. 10.5 изображены поля стабильности различных продуктов окисления наиболее распространенных сульфидов металлов [126]. Этот рисунок может служить хорошим примером использования подобных диаграмм, которые количественно отражают роль E_H и pH при окислении руд, происходящем вследствие изменения условий среды. Руда, первоначально находившаяся в условиях, изображенных точкой C на рис. 10.5 (т. е. до выведения первичных сульфидов на поверхность земли), попадает в условия B — на поверхность. Окисление руд ведет к формированию кислых грунтовых вод, которые постепенно нейтрализуются вдоль кривой BC , если это происходит в карбонатных породах, или вдоль линии BAC — в изверженных. При этом в последовательно меняющихся условиях pH и E_H осаждаются указанные на рис. 10.5 минералы. Эта диаграмма де-

монстрирует одну из ранних попыток применить E_H — pH -соотношения к анализу процессов выветривания. С тех пор диаграммы E_H — pH стали более совершенными за счет большей приближенности к природным условиям, но основные принципы их построения остаются прежними.

Диаграмма, отражающая приблизительные E_H — pH -условия для некоторых природных объектов, построенная Гаррелсом и Крайстом [127], показана на рис. 10.6. Она может использоваться совместно со сводными диаграммами E_H — pH типа изображенной на рис. 10.4 для предсказания вероятного появления тех или иных минералов. Однако такое применение диаграмм ограничено. На сводных E_H — pH -диаграммах могут быть изображены только стабильные фазы в системах заданного химического состава при условии достижения в них равновесия. Природные системы, особенно при выветривании, часто только стремятся к химическому равновесию и, вероятно, имеют химический состав более сложный, чем это выявляется на свободной диаграмме.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Berner R. A. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, 240 pp., 1971.
 Garrels R. M., Christ C. L. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper. 450 pp., 1965 [русский перевод: Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. — М.: Мир, 1968, 368 с.].
 Garrels R. M., Mackenzie F. T. Evolution of the Sedimentary Rocks. Norton Chapters 10 and 11. 397 pp., 1971 [русский перевод: Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. — М.: Мир, 1974, 272 с.].
 Lerman A. Geochemical Processes, Water and Sediment Environments. Wiley. 481 pp., 1979.
 Loughnan F. C. Chemical Weathering of the Silicate Minerals. American Elsevier. 154 pp., 1969.
 Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley. Chapters 7 and 8. 583 pp., 1970.

II. Химическая океанография

11.1. Общие сведения и химический состав морской воды.
 Океаны занимают более 70% поверхности Земли, воды океанов составляют 98% массы гидросферы. Океаны представляют собой относительно хорошо перемешанную систему. Несмотря на их огромные размеры, они достаточно однородны, вследствие чего описание их химических свойств сравнительно несложно. Впрочем, в распределении некоторых элементов заметную роль играет биологическая деятельность, и это неизбежно ведет к большей сложности системы.

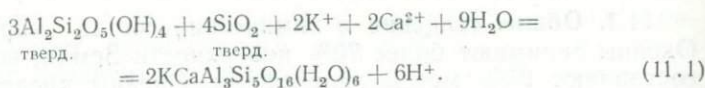
Настоящая глава посвящена некоторым неорганическим аспектам химической океанографии, которые позволяют понять главные химические особенности Мирового океана и влияние морской воды на химию литосферы. В главе обсуждаются химический состав морской воды; формы нахождения и реакционная способность компонентов; факторы, влияющие на перенос элементов в океан и из него; возможные изменения состава океана со временем; взаимодействие морской воды с породами океанической коры. Вначале приведем некоторые общие сведения о Мировом океане и его химическом составе.

Таблица 11.1. Мировой океан: общие физико-географические сведения

Температура	Средняя Пределы колебаний	5 °С От -1 °С (глубинные воды), до ~ 30 °С (поверхностные воды в тропиках)
Давление	Среднее Обычный диапазон	200 бар (20 МПа) От ~1 бар (поверхность) до 540 бар (на глубине 5500 м)
Плотность воды	Средняя	1,024 г·см ⁻³
Глубина	Средняя Наибольшая	3730 м 10 850 м? (Марианский желоб)
Общий объем		1,36·10 ⁹ км ³
Общая масса		1,40·10 ²⁴ г
Общая площадь		3,62·10 ⁸ км ²
pH		8,1±0,2

Общие физико-географические данные, приведенные в табл. 11.1, не нуждаются в особых комментариях, за исключением величины pH, равной 8,1, которая требует некоторых пояснений.

В равновесии с атмосферным парциальным давлением CO₂ система CO₃²⁻—HCO₃⁻—CO₂ дает pH около 8. Несомненно, эта система — главный определяющий фактор для величины pH океанской воды и контролируется частично биологической деятельностью. Было доказано ([368] и др.), что некоторые минеральные реакции также помогают буферировать значение pH на наблюдаемой величине. Это могут быть реакции следующего типа:



На pH могут в незначительной степени влиять и другие типы реакций, например с участием боратных соединений.

Концентрации главных компонентов морской воды приведены в табл. 11.2. 99,9% растворенных солей образованы одиннадцатью элементами. Для большинства из них концентрация в пределах всего океана меняется очень мало. Азот обычно рас-

Таблица 11.2. Концентрации главных растворенных компонентов морской воды

Элемент	Концентрация		Элемент	Концентрация	
	молярность	мг/л		молярность	мг/л
Хлор	$5,46 \cdot 10^{-1}$	$1,94 \cdot 10^4$	Бром	$8,4 \cdot 10^{-4}$	67
Натрий	$4,68 \cdot 10^{-1}$	$1,077 \cdot 10^4$	Углерод	$2,3 \cdot 10^{-3}$	28
Магний	$5,32 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^3$	Стронций	$9,1 \cdot 10^{-5}$	8
Сера	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^2$	Бор	$4,1 \cdot 10^{-4}$	4,44
Кальций	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^2$	Фтор	$6,8 \cdot 10^{-5}$	1,3
Калий	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^2$			

смаатривают как малый компонент, поскольку он присутствует в виде растворенного газа, а не соли. Для кремния установлены широкие вариации концентрации (см. ниже), и его также относят к малым компонентам. Еще в 1884 г. Диттмар заметил, что отношения концентраций большинства главных компонентов, которые он определил, не меняются от точки к точке в открытом океане. Он обратил внимание на то, что концентрация кальция испытывает некоторые вариации с глубиной. Теперь мы знаем, что отношения концентраций семи компонентов (Cl, Na, S, K, Br, Sr и B) постоянны. Воды средних и больших глубин обогащены Са за счет биологической активности, которая также влияет на концентрации С. Для Mg и F обнаружены небольшие отклонения от постоянства. Общее постоянство отношений большинства главных компонентов дало возможность использовать в качестве меры состава проб морской воды единственный параметр — *хлорность*. Он выбран еще и потому, что концентрацию галогенов легко измерить. Хлорность (Cl ‰) может быть определена как концентрация (в промилле) хлоридов в морской воде при условии, что все бромиды и иодиды замещены хлоридами*. Хлорность связана с общим содержанием солей или соленостью (S ‰) эмпирическим соотношением**

$$S^{\text{‰}} = 1,80655 \text{ Cl}^{\text{‰}}. \quad (11.2)$$

Морская вода обычно имеет соленость около 35‰ с колебаниями от 34 до 36‰. Концентрации элементов в табл. 11.2 и 11.3 даны для величины 35‰. Необходимо отметить, впрочем, что

* Хлорность строго определяется как масса серебра, необходимая для осаждения галогенов из 328,5233 г морской воды. Она равна 1,00043 массы (в граммах) хлора, эквивалентного массе галогенов, содержащихся в 1 кг морской воды [316].

** Электропроводность морской воды почти точно пропорциональна солености. Поэтому измерения электропроводности могут быть использованы для определения солености и хлорности. Обсуждение понятия и определения солености можно найти в работе [438].

Таблица 11.3. Геохимические параметры морской воды (S=35‰)

Элемент	Концентрация		Главные формы нахождения	Время пребывания, годы
	молярность	мг/л		
He	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	He, газ	
Li	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,18	Li ⁺	$2,3 \cdot 10^6$
Be	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	BeOH ⁺	
B	$4,1 \cdot 10^{-4}$	4,44	H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻	$1,3 \cdot 10^7$
C	$2,3 \cdot 10^{-3}$	28	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	
N			N ₂ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	
O			O ₂ , газ	
F	$6,8 \cdot 10^{-5}$	1,3	F ⁻ , MgF ⁺	$5,2 \cdot 10^5$
Ne	$7 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Ne, газ	
Na	0,468	$1,077 \cdot 10^4$	Na ⁺	$6,8 \cdot 10^7$
Mg	$5,32 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^3$	Mg ²⁺	$1,2 \cdot 10^7$
Al	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Al(OH) ₄ ⁻	$1,0 \cdot 10^2$
Si	$7,1 \cdot 10^{-5}$	2	Si(OH) ₄	$1,8 \cdot 10^4$
P	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$	HPO ₄ ²⁻ , MgPO ₄ ⁻	$1,8 \cdot 10^5$
S	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^2$	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻	
Cl	0,546	$1,94 \cdot 10^4$	Cl ⁻	$1 \cdot 10^8$
Ar	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,43	Ar, газ	
K	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^2$	K ⁺	$7 \cdot 10^6$
Ca	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^2$	Ca ²⁺	$1 \cdot 10^6$
Sc	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-7}$	Sc(OH) ₃	$4 \cdot 10^4$
Ti	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Ti(OH) ₄	$1,3 \cdot 10^4$
V	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	H ₂ VO ₄ ²⁻	$8 \cdot 10^4$
Cr	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Cr(OH) ₃ , CrO ₄ ²⁻	$6 \cdot 10^3$
Mn	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Mn ²⁺ , MnCl ⁺	$1 \cdot 10^4$
Fe	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Fe(OH) ₂ ⁺	$2 \cdot 10^3$
Co	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Co ²⁺ , CoCO ₃	$3 \cdot 10^4$
Ni	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Ni ²⁺	$9 \cdot 10^4$
Cu	$8 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-4}$	CuCO ₃ , CuOH ⁺	$2 \cdot 10^4$
Zn	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	ZnOH ⁺ , Zn ²⁺ , ZnCO ₃	$2 \cdot 10^4$
Ga	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Ga(OH) ₄ ⁻	$1 \cdot 10^4$
Ge	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	GeO(OH) ₃ ⁻	—
As	$5 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	HAsO ₄ ²⁻	$5 \cdot 10^4$
Se	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	SeO ₃ ²⁻	$2 \cdot 10^4$
Br	$8,4 \cdot 10^{-4}$	67	Br ⁻	$1 \cdot 10^8$
Kr	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Kr, газ	—
Rb	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,12	Rb ⁺	$4 \cdot 10^6$
Sr	$9,1 \cdot 10^{-5}$	8	Sr ²⁺	$4 \cdot 10^6$
Y	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	Y(OH) ₃	—
Zr	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Zr(OH) ₄	—
Nb	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—
Mo	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-2}$	MoO ₄ ²⁻	$2 \cdot 10^5$
Te	—	—	—	—
Ru	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—
Pd	—	—	—	—
Ag	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-5}$	AgCl ₂ ⁻	$4 \cdot 10^4$
Cd	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-4}$	CdCl ₂	—
In	$8 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-7}$	In(OH) ₂ ⁺	—
Sn	$8,4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-5}$	SnO(OH) ₂ ⁻	—
Sb	$2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Sb(OH) ₆ ⁻	$7 \cdot 10^3$
Te	—	—	HTeO ₃	—
I	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-2}$	I ⁻ , IO ₃ ⁻	$4 \cdot 10^5$
Xe	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Xe, газ	—
Cs	$3 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Cs ⁺	$6 \cdot 10^5$
Ba	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Ba ²⁺	$4 \cdot 10^4$

Продолжение табл. 11.3.

Элемент	Концентрация		Главные формы нахождения	Время пребывания, годы
	молярность	мг/л		
La	$2 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-6}$	La(OH) ₃	$6 \cdot 10^2$
Ce	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Ce(OH) ₃	—
Pr	$4 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-7}$	Pr(OH) ₃	—
Nd	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Nd(OH) ₃	—
Sm	$3 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-8}$	Sm(OH) ₃	—
Eu	$7 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Eu(OH) ₃	—
Gd	$4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-7}$	Gd(OH) ₃	—
Tb	$9 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Tb(OH) ₃	—
Dy	$6 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-7}$	Dy(OH) ₃	—
Ho	$1 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Ho(OH) ₃	—
Er	$4 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Er(OH) ₃	—
Tm	$1 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Tm(OH) ₃	—
Yb	$5 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Yb(OH) ₃	—
Lu	$1 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Lu(OH) ₃	—
Hf	$4 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-6}$	—	—
Ta	$1 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—	—
W	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-4}$	WO ₄ ²⁻	$1,2 \cdot 10^5$
Re	$2 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-6}$	ReO ₄ ⁻	—
Os	—	—	—	—
Ir	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—
Au	$2 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-6}$	AuCl ₂ ⁻	$2 \cdot 10^5$
Hg	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-5}$	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ₂	$8 \cdot 10^4$
Tl	$5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—
Pb	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-5}$	PbCO ₃ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	$4 \cdot 10^2$
Bi	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-5}$	BiO ⁺ , Bi(OH) ⁺	—
Po	—	—	—	—
At	—	—	—	—
Rn	$2,7 \cdot 10^{-21}$	$6 \cdot 10^{-16}$	Rn, газ	—
Fr	—	—	—	—
Ra	$3 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-11}$	Ra ²⁺	—
Ac	—	—	—	—
Th	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Th(OH) ₄	60
Pa	$2 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-11}$	—	—
U	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	$3 \cdot 10^6$

По работам [35, 378] и другим источникам.

в некоторых работах применяется в качестве стандарта величина хлорности 19‰, соответствующая по уравнению (11.2) солёности 34,32‰.

В результате биологических процессов отношения концентраций многих малых элементов оказываются непостоянными, поэтому их распространённость не всегда связана с солёностью воды. Средние концентрации малых элементов приведены совместно с главными компонентами в табл. 11.3 в порядке возрастания атомного номера. Биологическая деятельность максимальна в поверхностном слое океанской воды. Концентрации элементов, выступающих в роли питательных веществ, в по-

верхностном слое понижены, так как они удаляются из этого слоя с тонущими мертвыми организмами. Поэтому биологическая активность поверхностных вод контролируется наличием питательных элементов.

Элементы могут быть разделены на три категории по их участию в биологических процессах:

лимитирующие элементы, т. е. те, которые почти полностью удаляются из поверхностных вод (в сравнении с глубинной водой). Таких элементов известно всего три: N, P и Si;

промежуточные элементы, т. е. те, которые удаляются частично. Известны 4 элемента, относящиеся к этой категории: Ba, Ca, S, Ra, но и другие элементы в будущем могут попасть в эту группу;

нелимитирующие элементы не удаляются из поверхностной воды, вследствие чего их отношения концентраций постоянны во всех пробах, от поверхности до дна. Примеры таких элементов — B, Mg, Sr, S, щелочные металлы, галогены и благородные газы.

Апвеллинги, суммарный перенос воды в которых, по оценкам, более чем в 20 раз превышает сток речной воды, выносят лимитирующие элементы к поверхности. Биологическая активность влияет и на концентрации некоторых растворенных газов. Содержание растворенного кислорода определяется как физическими, так и биологическими процессами, но концентрации большинства газов в основном зависят от температуры, давления и солености.

Океан — это открытая система; множество процессов вносит свой вклад в потоки вещества, поступающего и удаляемого из океана (рис. 11.1). Однако, как будет показано ниже, имеются основания полагать, что эта система находится в стационарном состоянии, и это состояние сохраняется в течение значительной части геологического времени. Поэтому мы должны рассмотреть потоки вещества с этих позиций.

Поступление растворенных веществ с речным стоком, по оценке Ливингстона [234], составляет около $3,9 \cdot 10^{12}$ кг/год, а взвешенных веществ — около 10^{13} кг/год [129]. Большая часть твердой взвеси отлагается (что сопровождается адсорбцией и осаждением небольшой части растворенного вещества) в виде осадков на континентальных шельфах и в осадочных бассейнах. Механизм удаления этих отложений из океанической системы определяется тектоническими процессами.

Субаэральная и субаквальная вулканическая деятельность вносит большой вклад в потоки взвешенного и газообразного вещества, но количественные масштабы этого процесса пока не известны. Взаимодействие воды океана с породами новообразованной океанической коры в срединных хребтах вызывает обменные реакции, существенные для баланса некоторых эле-

ментов в океане. Сходным образом влияет и диагенез осадков. Потоки вещества из океана включают удаление в виде аэрозолей, образующихся на границе с атмосферой, и испарение, включающее помимо воды и некоторые другие элементы или соединения. Например, иодид-ион окисляется на поверхности океана и может выноситься в виде элементарного иода.

Как уже было отмечено, биомасса океанских вод играет большую роль в геохимическом поведении некоторых элементов. Обсуждение этой роли выходит за рамки данной работы.

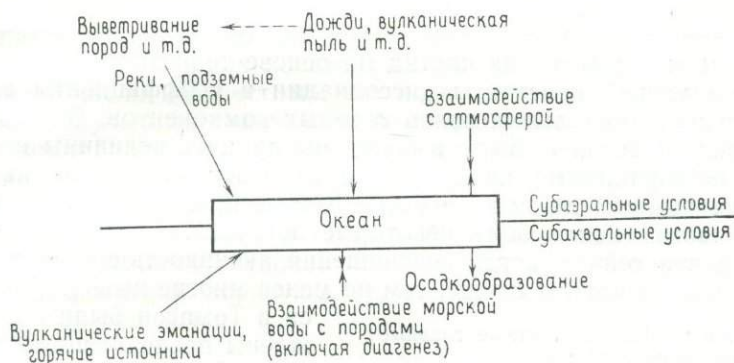


Рис. 11.1. Схематическое изображение привноса и выноса вещества в океане.

Читатели, интересующиеся этими вопросами, могут обратиться к многотомной монографии «Chemical Oceanography», изданной под редакцией Райли и Скирроу [323]. Эта глава посвящена неорганическим химическим реакциям, контролирующим химию морской воды. Вначале рассмотрим возможные неорганические формы нахождения растворенных компонентов.

11.2. Формы нахождения элементов в морской воде. Ионная сила I раствора электролита вычисляется по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (11.3)$$

где m_i и z_i — моляльность и заряд i -го компонента. Морская вода имеет ионную силу около 0,7, что в семь раз больше, чем для речной воды. Относительно высокая ионная сила ведет к существенному взаимодействию между ионами в растворе. Важно знать степень этого взаимодействия и существующие формы молекул или ионов в растворе (т. е. частицы).

В работе Гаррелса и Томпсон [131] была сделана одна из самых первых попыток определить типы и количественные со-

Таблица 11.4. Константы диссоциации ($-\lg K$) главных частиц при 25 °C

	ОН ⁻	НСО ₃ ⁻	СО ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
H ⁺	14,0	6,4	10,33	2	—
K ⁺	—	—	—	0,96	—
Na ⁺	-0,7	-0,25	1,27	0,72	—
Ca ²⁺	1,30	1,26	3,2	2,31	—
Mg ²⁺	2,58	1,16	3,4	2,36	—

Прочерк обозначает отсутствие заметной ассоциации.

отношения химических частиц на основе теоретической модели, использующей константы диссоциации и коэффициенты активности индивидуальных ионов главных компонентов. В то время Гаррелс и Томпсон были вынуждены принять величины некоторых коэффициентов активности предположительно, так как соответствующих данных не было. Хотя в пропорциях рассчитанных частиц могли быть некоторые неточности, которые можно исправить сейчас, когда соотношения активность/состав в морской воде известны лучше, тем не менее многие выводы Гаррелса и Томпсона были подтверждены последующими работами. Эта пионерская работа, использующая подход, применявшийся позднее многими другими авторами, сильно продвинула вперед наши знания, касающиеся химии океанской воды.

Таблица 11.5. Вероятные главные частицы в морской воде

K ⁺	Ca ²⁺	MgCO ₃
KSO ₄ ⁻	CaHCO ₃ ⁺	MgSO ₄
Na ⁺	CaCO ₃	HCO ₃ ⁻
NaCO ₃ ⁻	CaSO ₄	CO ₃ ²⁻
NaHCO ₃	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
NaSO ₄ ⁻	MgHCO ₃ ⁺	Cl ⁻

Необходимые константы диссоциации компонентов приведены в табл. 11.4. Анализ этой таблицы показывает, что можно ограничиться рассмотрением 18 важнейших частиц, присутствующих в морской воде, список которых приведен в табл. 11.5.

Чтобы определить пропорции этих частиц, необходимо использовать уравнения баланса масс вида (11.4) для всех элементов. Например, для калия

$$m_{K^+} + m_{KSO_4^-} = m_{K_{\text{общ}}} \quad (11.4)$$

Далее, чтобы использовать константы диссоциации из табл. 11.4, нужно знать величины коэффициентов активности γ . Например, для калия получим уравнение

$$K_{KSO_4^-} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{KSO_4^-}} = \frac{m_{K^+} \gamma_{K^+} m_{SO_4^{2-}} \gamma_{SO_4^{2-}}}{m_{KSO_4^-} \gamma_{KSO_4^-}} \quad (11.5)$$

Из-за отсутствия данных по ряду частиц при ионной силе 0,7

необходимо принять некоторые допущения о величине γ . Для незаряженных частиц было принято, что γ равен 1,13 (как для H_2CO_3). Коэффициенты активности NaCO_3^- , MgHCO_3^+ , CaHCO_3^+ и KSO_4^- были приняты такими же, как для HCO_3^- , т. е. 0,68. Коэффициенты активности остальных частиц были рассчитаны по соответствующим данным или экспериментам.

Коэффициенты активности и измеренные моляльности компонентов ($m_{i \text{ общ}}$) подставляются в уравнения типа (11.4) и (11.5), но решение их стандартными методами невозможно, потому что они содержат слишком много неизвестных. На первом этапе решения было принято, что катионы существуют главным образом в виде диссоциированных частиц. Это приближение разумно ввиду больших констант диссоциации (табл. 11.4); оно понижает число неизвестных, что позволяет решить уравнения. Первые полученные таким способом приближенные результаты для ассоциированных анионов были затем использованы для повторного расчета, но уже без предположений о виде частиц для катионов. Дальнейшие итерации приводят к окончательным соотношениям, показанным в табл. 11.6. Можно видеть, что только небольшая часть катионов присутствует в виде ионных пар. Кальций и магний образуют больше ионных пар (особенно с SO_4^{2-}), чем Na^+ и K^+ .

Таблица 11.6. Главные растворенные частицы в морской воде [131]

Ион металла	Общая концентрация (моляльная)	Свободный ион, %	MeSO_4 , %	MeHCO_3 , %	MeCO_3 , %
Ca^{2+}	0,010	91	8	1	0,2
Mg^{2+}	0,054	87	11	1	0,3
Na^+	0,48	99	1,2	0,01	—
K^+	0,010	99	1	—	—

Лиганд, L	Общая концентрация (моляльная)	Свободный ион, %	CaL , %	MgL , %	NaL , %	KL , %
SO_4^{2-}	0,028	54	3	21,5	21	0,5
HCO_3^-	0,0024	69	4	19	8	—
CO_3^{2-}	0,00027	9	7	67	17	—
Cl^-	0,56	100	—	—	—	—

Аналогичный подход был использован для оценки соотношений различных частиц для малых компонентов (например, для Ва [159]). Лонг и Энджино [236] провели интересные исследования форм нахождения Cd, Cu, Pb и Zn. Они показали влияние смешения пресной и морской воды на распределение частиц. Для цинка хлорид-ион становится важным лигандом уже

при добавлении небольшого количества морской воды к пресной. Если содержание хлорид-иона в растворе растет, появляются сложные комплексы ($ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$), но $ZnCl^+$ всегда остается наиболее распространенным из хлоридных ассоциатов цинка (рис. 11.2). Из рис. 11.2 хорошо видна важная роль pH раствора. При pH морской воды (т. е. 8.1) наиболее

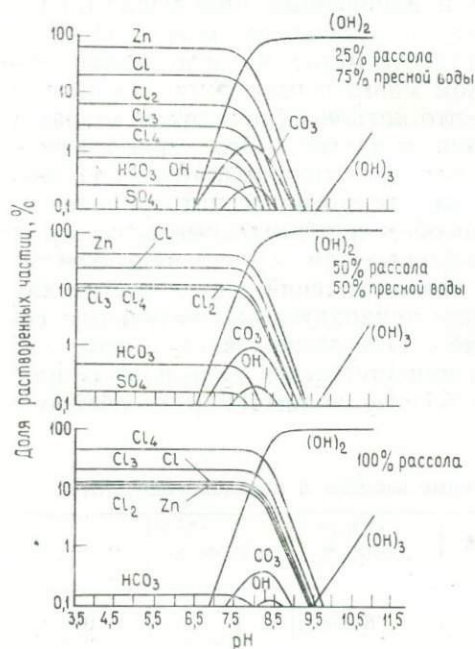


Рис. 11.2. Распределение химических форм нахождения цинка в смесях рассола и пресной воды [236].

распространенная растворенная частица — $Zn(OH)_2$. Сходная ситуация наблюдается для меди, но у свинца и кадмия главные частицы при pH 8,1—это $PbCl^+$ и $CdCl^+$. При таких pH для Zn, Pb и Cu характерна также ассоциация с CO_3^{2-} (ионные пары вида MCO_3).

Стамм и Браунер [378] в обзоре, посвященном формам нахождения элементов в морской воде, отметили, что высокая электроотрицательность фтора указывает на ассоциацию F^- с кальцием и магнием. По их оценке, соотношения таковы: F^- 51%, MgF^+ 47%, CaF^+ 2%. Учет распределения форм нахождения таких элементов, как F, S и B, имеет важное значение из-за

относительно высокой концентрации и возможного образования ассоциатов с другими главными компонентами.

Наши знания о химических формах нахождения элементов в морской воде постоянно расширяются. Применяются новые методы решения этой проблемы. Но интересно отметить, что проверка модели Гаррелса и Томпсон [131] по величинам коэффициентов активности простых ионов в морской воде дает совпадение отношений активности в пределах 10% с термодинамически согласованными величинами [286].

11.3. Время пребывания. Имеются доказательства (см. разд. 11.7), что состав морской воды не испытывал систематических изменений в течение по крайней мере большей части фа-

нерозоя. Поэтому океан может рассматриваться как стационарная система, в которой поступление элементов в систему сбалансировано с их выносом. Этот вероятный баланс привел Барта [17] к использованию понятия «время пребывания», которое он определил, как

$$\tau = A/(dA/dt), \quad (11.6)$$

где A — общее количество растворенного элемента в океане, а dA/dt — скорость привноса или выноса этого элемента. Время пребывания может рассматриваться как мера реакционной способности элемента в океанической системе. Если τ мало, то элемент, попадая в океан, должен относительно быстро реагировать и выводиться из океана за счет осаждения, обмена, процессов поглощения или адсорбции, включающих другие растворенные элементы, биомассу или породы и взвешенное вещество. Величины времени пребывания, приведенные в табл. 11.3, показывают, что Al, Ti, Mn и Ba — относительно реакционноспособные элементы. Высокие величины τ свидетельствуют о низкой реакционной способности, характерной, в частности, для Na, Cl, Ca и U.

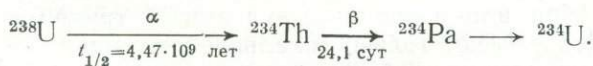
Время пребывания можно рассчитать двумя способами — либо по данным о скорости поступления, либо по скорости выноса. Эти данные дают величину dA/dt , на которую затем надо разделить соответствующую концентрацию (мг/л) из табл. 11.3, умноженную на общую массу морской воды (см. табл. 11.1). Время пребывания для многих элементов было рассчитано по данным о концентрации растворенных элементов в речной воде (эти данные собраны Ливингстоном [234], см. гл. 10). Большинство величин в табл. 11.3 получено этим методом. Однако помимо речного стока важное значение могут иметь и другие пути поступления вещества. Возможно, существенное значение для некоторых элементов имеет поступление вещества в результате взаимодействия морской воды с породами океанического дна, особенно активное в центрах спрединга. Этот вопрос обсуждается в разд. 11.5. Влияние других источников, таких, как пыльные бури или подводный вулканизм, трудно оценить, но они, вероятно, имеют только локальное значение.

Расчеты времени пребывания проводились также по данным о концентрациях элементов в консолидированных осадках. Однако, поскольку эти концентрации представляют сумму выводимого из океана растворенного и взвешенного вещества, необходимо уточнить время пребывания, взяв A в уравнении (11.6) как общее содержание и растворенного, и взвешенного вещества в океане. Соответствующие данные о величинах A в таком новом понимании часто отсутствуют. Кроме того, для некоторых элементов (особенно Mg) удаление из океана происходит не путем образования морских осадков, а за счет

других процессов (см. разд. 11.5). Поэтому расчет времени пребывания таким методом не может быть рекомендован.

Примерные величины времени пребывания элементов приведены в табл. 11.3. Щелочные и щелочноземельные элементы, в том числе магний, имеют большое время пребывания ($\geq 10^6$ лет). У галогенов также большие τ , тогда как для Si, P, As, Se и большинства переходных элементов характерны умеренные значения. Al, Cr и Fe характеризуются относительно коротким временем пребывания в океане, вероятно, из-за их склонности образовывать труднорастворимые гидроокислы. Торий также легко образует труднорастворимую гидроокись, поэтому у него особенно низкая величина τ . Впрочем, если установленные значения τ малы, различия между ними уже не очень существенны, поскольку в таких случаях возникают специфические трудности, связанные с измерением и интерпретацией малых τ .

При исследовании понятия «время пребывания», определяемого уравнением (11.6), неявно подразумевается, что океаническая система гомогенна по своему химическому составу, т. е. морская вода хорошо перемешивается. Однако «время перемешивания» верхнего стометрового слоя океанской воды составляет около 10 лет, а для глубинных океанских вод оно имеет порядок 1000 лет. Только те элементы, для которых время пребывания больше 1000 лет, будут распределены равномерно (при условии, что они не входят в биологический круговорот). Из числа тех элементов, для которых есть данные, Al, Fe, La, Pb и Th имеют время пребывания меньше 1000 лет, и они, следовательно, распределены неравномерно. Для таких элементов уже очень трудно (если не невозможно) пытаться получить реалистичную оценку величины A в уравнении (11.6). Поэтому в таких случаях нужно применять иные подходы для определения τ . Для Th можно определить его короткое время пребывания, если использовать скорость распада изотопов радиоактивного ряда распада ^{238}U (см. табл. 9.1). Первые ступени в нем таковы:



Дочерний продукт ^{234}Th имеет гораздо более короткий период полураспада, чем родоначальный изотоп ^{238}U . Поэтому если система не нарушается, в ней может возникнуть стационарное состояние, определяемое скоростями образования ^{234}Th и его распада. Это состояние называется радиоактивным равновесием (secular equilibrium — буквально вековое равновесие. — *Ред.*); оно определяется уравнением

$$\lambda_{238\text{U}} \cdot N_{238\text{U}} = \lambda_{234\text{Th}} \cdot N_{234\text{Th}}, \quad (11.7)$$

где N_i — число атомов изотопа i . Поэтому, если известны константы распада и концентрация ^{238}U , можно рассчитать равновесную концентрацию ^{234}Th . Уран-238 имеет почти одинаковую концентрацию в водах открытого океана, а концентрация ^{234}Th оказалась ниже равновесной величины, т. е. торий должен удаляться достаточно быстро после его образования. Оценки, опирающиеся на такого типа доказательства, дают время пребывания тория в глубинных океанских водах около 60 лет.

Если время пребывания элемента превышает 1000 лет, его концентрация должна быть однородной во всей массе воды океана. Однако для некоторых элементов установлены большие региональные вариации содержаний в поверхностных водах (например, для Co [329]). Для ряда элементов обнаружены систематические изменения концентраций с глубиной, связанные с биологической деятельностью, в том числе с потоком падающих на дно известковых раковин и других органических остатков. Поэтому в глубинах наблюдается накопление в воде кальция и биогенных элементов — фосфора и азота. Изменчивость концентраций многих переходных элементов (например, Ni), а также некоторых микроэлементов тоже контролируется биологическими процессами, но мы еще недостаточно понимаем механизмы такого контроля.

Поскольку время пребывания — это мера реакционной способности элемента, должна была бы существовать корреляция между величинами τ и процессом (или процессами), удаляющим элемент из морской воды. Первый шаг в этом направлении — изучение баланса между измеренными привнесом и выносом элемента. Осуществить это непросто даже для хорошо изученных элементов, но такие исследования необходимы для более полного понимания геохимической миграции элементов.

11.4. Геохимический баланс вещества. Если океан находится в стационарном состоянии в отношении своего химического состава, привнос любого элемента должен быть точно уравновешен выносом этого элемента. Очевидно, что проверка справедливости этого положения была бы весьма желательной. До сих пор не удалось доказать существования точного баланса вещества ни для одного элемента. Но эта неудача, вероятно, связана больше с недоучетом каких-то процессов привноса — выноса вещества, чем с возможностью нестационарного состояния океанической системы. Иллюстрацией возникающих здесь проблем могут служить две попытки детального изучения баланса кремнезема в морской воде [48, 442].

Бартон и Лисс [48] рассматривали образование биогенных морских илов как главный процесс удаления кремнезема. По ранее опубликованным оценкам площади распространения и скоростей осаднения илов они рассчитали, что этот процесс

выводит максимум $1,9 \cdot 10^{14}$ г SiO_2 в год. Для привноса существенны три процесса — речной сток, выделение кремнезема из поровых вод осадков и выветривание в Антарктиде. Авторы не придавали большого значения обменным реакциям между морской водой и породами. Они учли только потерю части кремнезема при взаимодействии речной воды с аморфным веществом в эстуариях, что влияет на баланс кремнезема. Свидетельством поступления кремнезема за счет выветривания суши в Антарктиде служит тот факт, что глубинные воды, выносимые течениями в океан из этого района, богаче растворенным кремнеземом, чем воды, поступающие в него. По первым оценкам, эрозия суши в Антарктиде дает около $14 \cdot 10^{14}$ г SiO_2 в год, и только около $5 \cdot 10^{14}$ г/год осаждается в виде морских ледниковых осадков.

Т а б л и ц а 11.7. Оценки «бюджета» кремнезема в океане

	Привнос, г/год			Вынос, г/год	
	Бартоном и Лиссом [48]	Волласт [442]		Бартоном и Лиссом [48]	Волласт [442]
Реки Поровые воды Антарктида	$4,3 \cdot 10^{14}$ $1 \cdot 10^{14}$ $\sim 7 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14}$ $3,2 \cdot 10^{14}$	Осадки Эстуарии	$< 1,9 \cdot 10^{14}$ $0,9 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14}$
	$\sim 12,3 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14}$		$< 2,8 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14}$

Количественный «бюджет» кремнезема, рассчитанный Бартоном и Лиссом, приведен в табл. 11.7. Можно видеть, что поступление в океан дает большой избыток над выносом. Следовательно, должны существовать какие-то другие процессы выноса. Силлен [368] предположил, что кремнезем в значительном количестве участвует в образовании морских аутигенных минералов, что не учитывалось в «бюджете» кремнезема Бартоном и Лиссом. Волласт [442] пытался оценить величину этого эффекта: она оказалась равной около $3,5 \cdot 10^{14}$ г/год. Оценка баланса по Волласту дана в табл. 11.7; у него получилось равенство привноса и выноса. Первоначально осаждается $7,5 \cdot 10^{14}$ г/год кремнезема, $6,7 \cdot 10^{14}$ г/год затем растворяется, из них $3,5 \cdot 10^{14}$ г/год реагирует с глинистыми минералами и поэтому остается в осадке. Остаток ($3,2 \cdot 10^{14}$ г/год) в виде иловых вод осадков возвращается в океан.

Существенные расхождения между двумя оценками показывают, что необходимы более детальные исследования образования морских аутигенных минералов, а также возвращения кремнезема в океан с иловыми водами. Наши знания о балансе

вещества в океане все еще очень отрывочны, но тем не менее для некоторых элементов, особенно для магния, были достигнуты значительные успехи.

Первая оценка способов выноса магния из морской воды [93] показала, что удаление этого элемента из океана при образовании карбонатов и глауконита, ионном обмене и захоронении в виде поровых растворов осадков может сбалансировать менее 50% от поступления с речными водами. Другими словами, либо содержание магния в морской воде возрастает, либо оценки привноса и/или выноса содержат грубые ошибки.

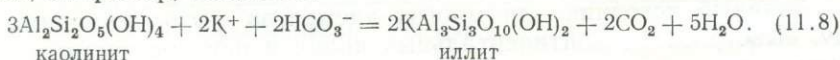
Экспериментальные исследования взаимодействия морской воды с породами показали, что один из продуктов гидротермального изменения базальта — это смектит (обобщенная формула $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Элдерфилд [102] предположил, что при высокой температуре (порядка 300 °C) смектит будет обогащен Mg, а при низкой температуре (<100 °C), он, по-видимому, имеет более железистый состав и что взаимодействие базальта с морской водой представляет собой главный путь удаления магния. В следующем разделе специально обсуждается взаимодействие морской воды с породами, и, хотя количественных данных получено еще недостаточно, представляется вероятным, что кажущееся несоответствие между скоростями поступления и выноса магния можно будет объяснить действием этого процесса.

Главный источник для многих элементов — это, по-видимому, выветривание континентальных пород и перенос растворенных компонентов речной водой. С этими процессами может быть связан содержащийся в морской воде растворенный натрий. Концентрации некоторых других компонентов слишком высоки, чтобы их можно было объяснить одним выветриванием. В частности, это получается для Cl, Br и S, которые, вероятно, в больших количествах поступают в океан с вулканическими газами, вследствие чего их относят к так называемым «избыточным летучим». Представляется вероятным, что взаимодействие морской воды с породами океанического дна вносит существенный вклад в баланс вещества не только для магния, но и для кальция, кремния и многих малых компонентов.

11.5. Взаимодействие морской воды с породами. Когда взвешенные в речных водах твердые частицы попадают в море и переносятся морской водой к месту осаждения, химические свойства окружающей их среды резко меняются. Изменение химизма среды является движущей силой взаимодействия твердого вещества и морской воды, стремящихся прийти к равновесию. Сходным образом, и свежие изверженные породы океанического дна не находятся в равновесии с морской водой. Они подвергаются либо изменению при относительно низкой темпе-

ратуре, происходящему вблизи поверхности большей части океанической коры, либо высокотемпературному изменению в участках новообразованной коры. Исследования последних лет привели к быстрому расширению наших знаний о проявлениях таких взаимодействий, особенно включающих морскую воду и базальты. В данном разделе приведены результаты некоторых последних работ.

Реакция морской воды с твердым веществом независимо от того, представлено ли оно суспензией частиц, в виде донных осадков или магматическими породами океанической коры, называется *гальмиролизом* (некоторые авторы употребляют этот термин более узко — только по отношению к осадкам). Полагают, что в осадках этот процесс протекает до начала диагенеза, т. е. он идет, когда частицы осадка находятся в прямом контакте с морской водой. Глинистые минералы с хорошо выраженными катионообменными свойствами, такие, как смектит (из группы монтмориллонита) и особенно сам монтмориллонит $[(\text{Na})_{0,7}(\text{Al}_{3,3}\text{Mg}_{0,7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, играют важную роль при гальмиролизе — они захватывают Mg^{2+} и Na^+ из раствора в обмен на Ca^{2+} и K^+ . Кроме того, образованию монтмориллонита и глинистого минерала — иллита благоприятствуют щелочные условия. Эти минералы могут образовываться в результате преобразования «безкатионного» глинистого минерала, такого, как, например, каолинит:



Реакции такого типа имеют вид «обратного выветривания», так как в них образуются новые минералы, а CO_2 возвращается в атмосферу. Они были предсказаны Маккензи и Гаррелсом [246], чтобы объяснить удаление избытка HCO_3^- , сносимого реками. Реки поставляют в океан больше двух бикарбонатных ионов на каждый ион кальция, поэтому не весь HCO_3^- может быть удален при осаждении карбонатов:



Впрочем, каких-либо прямых доказательств протекания реакции (11.8) в океанической системе, по-видимому, нет. Вероятно, необходимо учитывать роль HCO_3^- в образовании монтмориллонита при изменении базальтов океанического дна, а также при образовании аутигенных щелочных полевых шпатов [209] по реакции типа

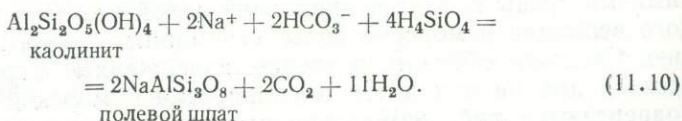


Таблица 11.8. Качественная характеристика изменения состава пород при взаимодействии с морской водой.

	Низкотемпературное ($<25^{\circ}\text{C}$)	Высокотемпературное
SiO_2	Убывает (слабо)	Убывает
TiO_2	Непостоянство*	Растет
Al_2O_3	Убывает (слабо)	Непостоянство
ΣFe	Убывает	Убывает
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	Растет (сильно)	Растет (сильно)
CaO	Убывает (сильно)	Убывает (сильно)
MgO	Убывает	Растет (сильно)
K_2O	Растет (сильно)	Непостоянство
Na_2O	Непостоянство	Непостоянство
P_2O_5	Растет	Непостоянство
H_2O	Растет (сильно)	Растет (сильно)
Микроэлементы		
Li	Растет (сильно)	
B	Растет	Перераспределяется
Cl	Растет	
Cr	Не меняется	Не меняется
Mn	Непостоянство	
Co	Не меняется	Перераспределяется
Cu	Непостоянство	Убывает
Rb	Растет	
Sr	Непостоянство	Убывает
Y	Не меняется	Не меняется
Cs	Растет	
Ba	Непостоянство	
U	Растет	

* В разных случаях наблюдается и рост, и убыль. Таблица основана на данных по прогам в различной степени измененных базальтов, поднятым с морского дна [164, 393, 167, 366, 377, 192, 193].

Характер взаимодействия морской воды с океаническими изверженными породами зависит от температуры. При низких температурах ($\leq 25^{\circ}\text{C}$) изменение раскристаллизованных или стекловатых базальтов морской водой приводит к изменениям, перечисленным в табл. 11.8. Скорость изменения, по-видимому, мала, и суммарные изменения зависят от интенсивности развития различных вторичных минералов. Особенно интересная черта низкотемпературных изменений — вынос магния в морскую воду.

Необходимы количественные химические и детальные минералогические исследования низкотемпературного изменения пород, прежде чем можно будет оценить значение этого процесса для баланса вещества в океанической системе. Такие исследования трудны из-за малой скорости реакций. Эти затруднения не столь велики при изучении высокотемпературных изменений. В последние годы были проведены экспериментальные исследо-

Т а б л и ц а 11.9. Характер изменения состава раствора в экспериментах по взаимодействию морской воды с базальтом (t от 70 до 350 °С; P от 500 до 1000 бар; отношение масс вода/порода ≤ 10).

pH от слабощелочного до слабокислого			
Eh от окислительного до восстановительного			
Состав:			
Макрокомпоненты			
Na	Убывает	Микроэлементы	
Mg	Почти полностью исчезает	Fe	Растет
SO ₄	Почти полностью исчезает	Mn	Растет
Ca	Растет (сильно)	Cu	Растет
K	Растет при $t \geq 150$ °С	Va	Растет
	Убывает при $t = 70$ °С		
Sr	Непостоянен		
B	Растет		

По данным работ [24, 256, 25, 265, 358, 266].

вания изменения базальтов при повышенных температурах. Большая часть этих работ выполнена в диапазоне температур от 70 до 350 °С при давлениях от 500 до 1000 бар (от $5 \cdot 10^7$ до 10^8 Па), т. е. при давлениях, соответствующих существующим на дне океана. Общие изменения химического состава солевых растворов, установленные в этих экспериментах, приведены в табл. 11.9. Рис. 11.3 (опыт с базальтом) и 11.4 (диабаз) демонстрируют скорость, с которой происходят эти изменения. Возможность использования этих опытов для количественной оценки влияния взаимодействия морская вода — породы на состав воды океана и баланс вещества упирается в оценку отношения реагирующих масс воды и породы. Экспериментальные работы часто проводились при отношении вода/порода ≤ 10 . Эта величина, вероятно, значительно ниже того соотношения, которое создается при процессах в океанической коре. Когда большой объем морской воды реагирует с базальтами морского дна, изменения pH будут, видимо, очень небольшими и получающиеся минеральные ассоциации и изменения химического состава будут иными. Это может быть одной из причин того, что при низкотемпературном изменении базальтов морской водой магний извлекается из твердой фазы, а в опытах при высоких температурах, напротив, почти полностью удаляется из раствора (табл. 11.8 и 11.9).

Однако в экспериментальных работах были воспроизведены те же химические изменения, что наблюдаются в природных системах. В подушечных базальтах, драгированных на Срединно-Атлантическом хребте, где наблюдаются минеральные ассоциации, соответствующие зеленосланцевой фации метаморфиз-

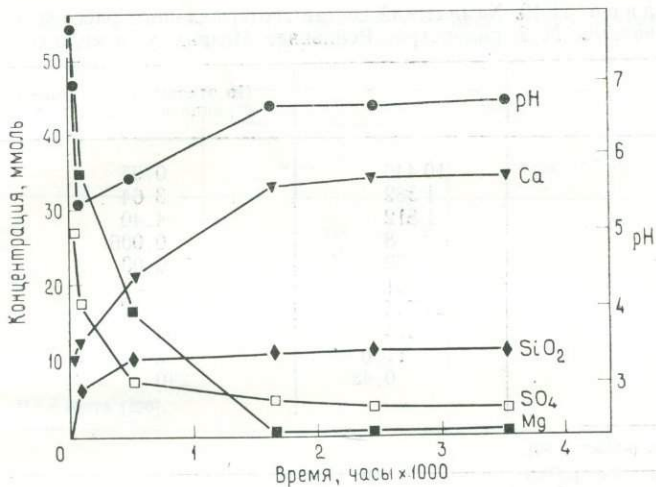


Рис. 11.3. Концентрации Ca, Mg, SiO₂, SO₄²⁻ и pH в морской воде при взаимодействии с базальтовым стеклом; 150 °С, 500 бар, отношение масс вода/порода=10 [358].

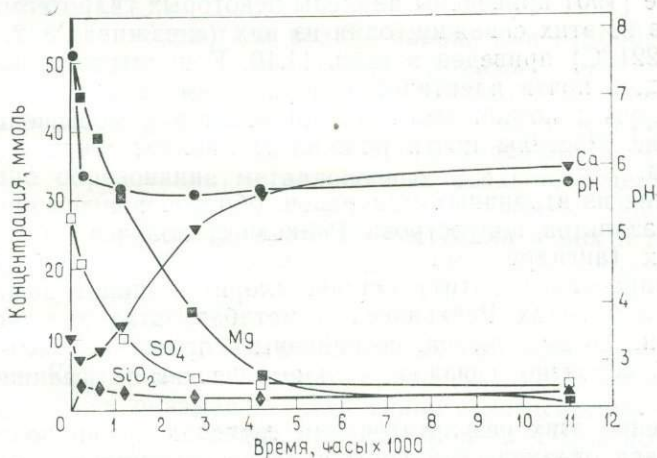


Рис. 11.4. Концентрации Ca, Mg, SiO₂, SO₄²⁻ и pH в морской воде при взаимодействии с диабазом; 150 °С, 500 бар, отношение масс вода/порода=10 [358].

ма, различия в составе свежих и измененных базальтов соответствуют предсказанным по результатам экспериментов (табл. 11.8, 11.9). Морская вода — источник воды в скважинах геотермальной области полуострова Рейкьянес в Исландии, но состав этих растворов резко отличается от морской воды вследствие

Таблица 11.10. Химический состав геотермального рассола из скважины № 2, полуостров Рейкьянес, Исландия (в мг/кг)

		По отношению к концентрации в морской воде
Na	10 440	0,97
K	1 382	3,64
Ca	1 812	4,40
Mg	8	0,006
SO ₄ ²⁻	72	0,03
S ²⁻	51	—
Cl	20 745	1,07
SiO ₂	374	93,5
B	11,6	2,61
Fe	0,48	240

По работе [190].

взаимодействия их с базальтами при повышенных температурах (200—300 °С). Томассон и Кристманнсдоттир [396] описали минеральные ассоциации в измененных базальтах этой области. В работе [190] приведены анализы некоторых гидротермальных рассолов из этих скважин; один из них (скважина № 2, температура 221 °С) приведен в табл. 11.10. Концентрации натрия и хлора здесь почти идентичны содержаниям их в морской воде, но по другим компонентам наблюдается или повышение, или обеднение. Рассолы почти полностью лишены магния и сульфат-иона.

Многие из вторичных минералов, образовавшихся при изменении базальтов полуострова Рейкьянес, получены и в экспериментах (ангидрит, монтмориллонит, альбит, пирит, халькопирит, пирротин, гематит). Однако хлорит и эпидот, зафиксированные в породах Рейкьянеса и метабазальтах зеленосланцевой фации со дна океана, не найдены в продуктах экспериментов, что, вероятно, связано с кинетическими ограничениями [265].

Значение этих результатов для изучения химии воды океана, состава океанической коры и происхождения рудообразующих флюидов огромно. Как уже указывалось в разд. 9.6.2, глубина, на которую морская вода может проникать в породы дна, составляет по меньшей мере 0,5 км, и более чем однокилометровый слой океанической коры может быть изменен гидротермальными процессами. Холланд [190], исходя из вероятной величины потока морской воды, циркулирующей через океаническую кору (примерно 10¹⁷ г/год), рассчитал вклад взаимодействия морской воды с породами в баланс океана для нескольких элементов (табл. 11.11). Сейчас уже ясно, что этот процесс

Таблица 11.11. Поток растворенных веществ между океаном и срединно-океаническими хребтами в результате циркуляции морской воды

	В % годового речного стока	
	$t_{\text{макс}} = 50^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс}} = 250^\circ\text{C}$
Mg^{2+}	-63	-68
Ca^{2+}	+48	+17
Na^+	-23	-16
K^+	~0	+100
SO_4^{2-}	-24	-50
SiO_2	+26	+15

По работе [190].

очень важен для многих элементов, а для некоторых он может быть даже доминирующим. Есть основания думать, что учет гидротермального изменения новообразованной океанической коры позволит ликвидировать кажущийся дефицит магния в расчетах баланса вещества в океане, выполненных Дривером [93] (см. разд. 11.4).

Важность взаимодействия вода — порода для рудообразования уже обсуждалась в предыдущих разделах этой книги. В дополнение упомянем только о металлоносных рассолах Красного моря. Горячие рассолы, богатые растворенными металлами, обнаружены в срединном трого Красного моря; с ними связано образование металлоносных осадков, содержащих окислы железа и марганца, сульфиды и сульфаты. Металлы, содержащиеся в рассолах, частично поступили в них в результате выщелачивания из осадков и вулканических пород [83, 23].

11.6. Кинетические аспекты некоторых процессов отложения минералов. Как во всякой стационарной системе, в океане кинетика процессов оказывает очень сильное воздействие на химию вод и донных осадков. Влияние кинетического контроля и сложность процессов образования и осаждения минералов могут быть показаны на двух примерах — осаждении карбонатов кальция и образовании железомарганцевых окислов.

Большая часть поверхностных вод океана пересыщена по отношению к карбонату кальция. Образование зародышей кальцита ингибируется магнием, возможно, благодаря тому, что последний дает ассоциаты с карбонатным ионом (см. разд. 11.2) и таким путем понижает активность карбонат-иона ниже уровня, требуемого для зародышеобразования кальцита. Если же кристаллизация происходит, то первым осажается арагонит,

метастабильный во всем диапазоне условий океана. Удаление карбоната кальция из раствора происходит главным образом за счет образования известковых скелетов организмов (кальцитовых или арагонитовых), и, по-видимому, большая часть карбоната кальция в известковистых осадках имеет биогенное происхождение.

Растворимость CaCO_3 растет с понижением температуры и ростом давления. Поэтому кальцит более растворим на больших глубинах в океане.

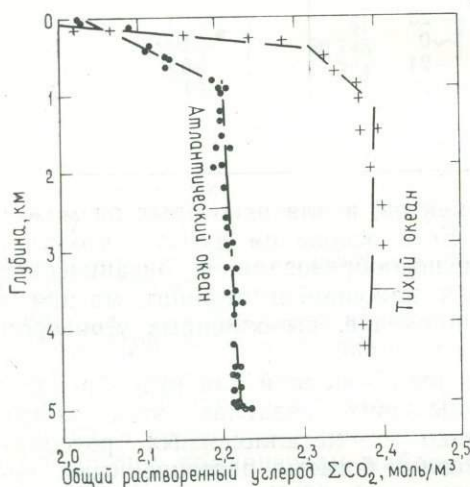


Рис. 11.5. Вариации содержаний общего растворенного неорганического углерода с глубиной в Атлантическом (36° с. ш., 68° з. д.) и Тихом (28° с. ш., 122° з. д.) океанах [36].

Его растворимость примерно вдвое больше на глубине 5000 м (при 2°С), чем на поверхности (также при 2°С). Начиная с некоторой глубины, морская вода уже становится недосыщенной по отношению к CaCO_3 . Эта глубина, называемая уровнем насыщения, непостоянна. В Атлантическом океане уровень насыщения для кальцита находится на глубине около 4200 м, а в Тихом океане — ниже примерно 3000 м. Эти вариации возникают в результате действия ряда факторов, в том числе из-за разницы в содержаниях суммы растворенной углекислоты между океанами и по их площади (см. рис. 11.5), а также из-за различной интенсивности потока падающих на дно скелетных остатков. Скорость растворения кальцита ниже уровня насыщения мала, вероятно, из-за защитного действия обволакивающих частицы пленок и ингибирующего эффекта адсорбированных на частицах веществ (например, PO_4^{3-}). Низкая скорость растворения ведет к тому, что кальцит может присутствовать на глубинах, существенно больших, чем уровень насыщения. Глубина, на которой скорость седиментации карбонатов уравнивается скоростью их растворения, называется критической глубиной карбонатонакопления (carbonate compensation depth). Она контролируется кинетическими факторами и может быть глубже уровня насыщения иногда даже на 2 км [371]. Критическая глубина может быть сопоставлена с уровнем, на котором происходит резкое уменьшение содержания CaCO_3

в осадках. Как и уровень насыщения, критическая глубина различна в разных точках Мирового океана. Очевидно, что кинетические факторы, кратко суммированные здесь, в значительной степени контролируют накопление известковистых осадков на дне океана. К сожалению, наши знания об этих факторах еще весьма ограничены, и корректный количественный подход к этой проблеме пока недоступен. (В работе [371] приведено детальное изложение состояния изученности карбонатной системы в морской воде.)

Происхождение отложений железомарганцевых окислов (в том числе железомарганцевых конкреций) в океане загадочно. Эти отложения распространены на обширных площадях на дне океана и привлекают большое внимание исследователей, причем не в последнюю очередь из-за их экономического значения. В северной части Тихого океана они покрывают 75% морского дна, но в южной части Тихого океана, Атлантическом и Индийском океанах их распространенность меньше. В этом отношении оказывается важной скоростью седиментации других веществ — низкие скорости осадконакопления благоприятствуют образованию окисных отложений. Описываемые отложения представляют собой осадки гидратированных окислов марганца и железа и присутствуют главным образом на поверхности осадочной толщи. Они имеют очень разнообразную морфологию: от конкреций до больших плит или в виде корок на других осадках. Внутреннее строение железомарганцевых отложений также разнообразно; они могут быть сложены концентрическими слоями, иметь глобулярную ламинарную дендритовую или катакластическую структуру. Главные марганцевые минералы в них — это две индивидуальные фазы; одна из них называется тодорокитом (смешанный гидратированный окисел Mn^{2+} и Mn^{4+}), а другая представлена одной из полиморфных разновидностей MnO_2 — δ - MnO_2 . Железо, по всей видимости, присутствует в виде $FeOOH$ — гётита или гидрогётита. (Однако следует заметить, что в вопросе о минералогии марганцевых конкреций существует некоторая путаница; см. работу [76].)

Состав отложений железомарганцевых окислов изменяется в широких пределах. Их средний состав для Мирового океана приведен в табл. 11.12, в которой также показано обогащение этих осадков различными элементами по отношению к распространенности в земной коре (см. гл. 4). По вопросу о возможных источниках марганца, железа и других металлов существует много точек зрения. В качестве таких источников рассматривались вулканические эманации, морская вода, выщелачивание из базальтов, гидротермальные растворы, но единодушия в этом вопросе не достигнуто. Впрочем, некоторые указания на возможный источник (источники) могут быть получены при рассмотрении кинетики роста железомарганцевых конкре-

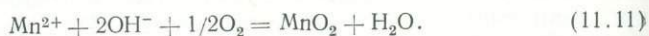
Таблица 11.12. Средняя распространенность элементов в железомарганцевых осадках Мирового океана и степень обогащения их элементами относительно земной коры

Элемент	Распростра- ненность, мас. %	Степень обогащения	Элемент	Распростра- ненность, мас. %	Степень обогащения
Na	1,94	0,82	Cu	0,26	47
Mg	1,82	0,78	Zn	0,071	10
Al	3,10	0,38	Sr	0,083	2,2
Si	8,62	0,31	Zr	0,065	3,9
P	0,22	2,1	Mo	0,041	270
K	0,64	0,31	Pd	$5,5 \cdot 10^{-7}$	0,83
Ca	2,53	0,61	Cd	$7,9 \cdot 10^{-4}$	40
Ti	0,64	1,1	Ba	0,20	4,7
V	0,056	4,1	Ir	$9,4 \cdot 10^{-7}$	71
Cr	0,001	0,14	Au	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,62
Mn	16,17	170	Hg	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,2
Fe	15,61	2,8	Tl	$1,3 \cdot 10^{-2}$	290
Co	0,30	120	Pb	$8,7 \cdot 10^{-2}$	70
Ni	0,49	65	Bi	$8 \cdot 10^{-4}$	47

По данным работы [77].

ций. Например, было показано, что поровые воды осадков не могут переносить достаточно марганца, если мощность окисленного слоя в разрезе осадков превышает 40 см, что обычно и наблюдается [34]. Контролируемый диффузией поток марганца из толщи морской воды через придонный пограничный слой также может поставлять марганец в глубоководные конкреции. Этот механизм согласуется с наблюдаемыми скоростями роста конкреций, которые были определены радиометрическими методами. Скорость роста конкреций имеет порядок несколько миллиметров в миллион лет, что соответствует скорости осаднения Mn порядка $1 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$.

Исследования скорости окисления Mn^{2+} (главного валентного состояния марганца в морской воде; см. табл. 11.3) до Mn^{4+} , сопровождающегося осаднением, показали важную роль каталитических реакций на поверхностях [379, 437]. Как только образуется осадок окислов железа, он начинает адсорбировать ионы Mn^{2+} , которые затем медленно окисляются до окислов Mn по реакции



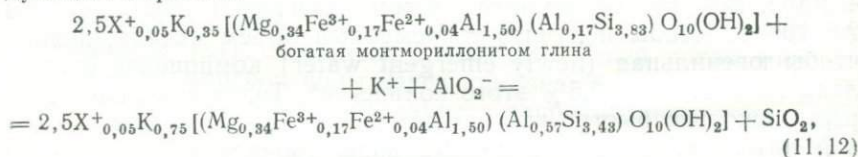
Возникший таким образом MnO_2 в свою очередь становится реакционной поверхностью для дальнейшего окисления. Уилсон [437] показал, что гётит и монтмориллонит могут служить хорошими катализаторами. В его опытах возрастание количества этих минералов (а следовательно, возрастание количества адсорбционных позиций) привело к тому, что реакция окисле-

ния стала реакцией первого порядка, т. е. скорость окисления Mn^{2+} стала прямо пропорциональной концентрации Mn^{2+} . Относительно низкая скорость этой реакции (при $pH \approx 8$) соответствует скорости роста конкреции на дне океана. В сочетании с результатами исследования диффузии это позволяет предполагать, что главным источником железа и марганца является морская вода.

11.7. Постоянство состава морской воды. Идея стационарного состояния океанической системы получила большую поддержку со стороны исследований, доказывающих постоянство осадочных минеральных ассоциаций в течение большей части фанерозоя, чем в доказательствах существования строгого баланса между привнесом и выносом элементов в океане (разд. 11.4). Проблемой выявления возможных изменений состава морской воды в геологической истории занимались многие авторы. Первые попытки решения этой проблемы — это классические работы Конвея [68, 69] и Руби [335].

Руби оценил разгрузку воды через горячие источники на континентах и морском дне, которая составила около $6,6 \cdot 10^{16}$ г/год. Если бы эта скорость сохранялась в течение 4 млрд. лет, то суммарный объем разгрузки составил бы $2,6 \cdot 10^{26}$ г. Чтобы получить современный объем океана, нужно, чтобы ювенильная (newly emergent water) компонента составляла только около 0,5% этого количества. Тогда возникает вопрос: насколько быстро шла начальная дегазация Земли и с какой интенсивностью ювенильные воды добавлялись в океан в течение фанерозоя? Поскольку атмосфера и ее эволюция оказывают влияние на химические свойства морской воды, важно попытаться оценить и изменение атмосферы в геологической истории. Имеющиеся на этот счет данные показывают, что, по-видимому, состав атмосферы не испытывал сильных колебаний на протяжении фанерозоя, в то время как в протерозое явно происходили значительные изменения. В вулканических эманациях кислород обычно отсутствует, и поэтому накопление атмосферного кислорода должно было происходить путем фотосинтеза (а также, вероятно, в некоторой степени за счет фотодиссоциации воды в верхних слоях атмосферы). Минералогические и биологические данные свидетельствуют о том, что изначально присутствовавшие в древней атмосфере восстановленные газы были почти полностью окислены 3 млрд. лет назад и что кислород стал существенным компонентом атмосферы в позднем докембрии. Недавно полученные данные о присутствии древесных углей в породах нижнего карбона также показывают, что уровень кислорода был выше 6 об.% в течение большей части фанерозоя [70].

Исследования состава поровых вод, отжатых из осадков различного возраста, указывают на изменения отношения $Na : K$, которые вначале интерпретировались как отражение изменения состава воды океана; однако сейчас их рассматривают как результат диагенетических процессов. Например, Сейлс и Манхейм [344] зафиксировали значительные изменения концентраций Mg , Ca , Sr , K и Na в поровых водах различных морских осадков, происходящие в результате реакций поровых вод с осадками. Кроме того, систематические изменения химического и минерального составов осадочных пород с возрастом могут быть связаны со вторичными процессами. В работе Маккензи [245] проведен тщательный анализ таких данных, включая результаты, полученные советскими геохимиками, главным образом А. Б. Роновым. Например, для многих элементов (M) отношение MO/Al_2O_3 в сланцах понижается с увеличением возраста. Эти изменения отражаются в минеральном составе глинистых минералов сланцев — молодые сланцы имеют «пестрый» минеральный состав, но часто обогащены монтмориллонитом, в то время как для древних характерно присутствие иллита и хлорита. На химический состав их влияют вторичные реакции, которые в обобщенном виде могут быть записаны следующим образом:



где X^{+} — обменные одновалентные катионы.

Тот факт, что чем древнее карбонатные породы, тем больше они содержат доломита, также может быть объяснен диагенезом (например, вторичной доломитизацией), а не изменением отношения Mg/Ca в морской воде во времени.

Таким образом, обсуждавшиеся выше данные по осадочным породам не являются достаточно чувствительными индикаторами каких-либо вероятных изменений состава морской воды. Они скорее показывают, что исходные свойства различных типов осадков остались существенно постоянными в течение всего фанерозоя. Тогда резонно спросить: насколько большими должны быть изменения состава морской воды, чтобы вызвать значимые изменения в составе осадков и аутигенных минералов? Холланд [189] поставил этот исключительно важный вопрос, изучая морские эвапориты, поскольку в них наблюдается одна и та же последовательность отложения (карбонаты — гипсо-ангидритовая толща — галит) начиная с позднего докембрия.

Холланд [189] оценил пределы, в которых могут меняться

содержания семи главных компонентов морской воды — Na, Mg, Ca, K, Cl, SO_4^{2-} и HCO_3^- , без изменения последовательности осаждения минералов при испарении морской воды. Он пришел к выводу, что содержания этих компонентов никогда не отличались от их содержаний в современной морской воде более чем вдвое в большую или меньшую сторону. Примененный Холландом подход к проблеме может быть продемонстрирован на примере двух главных компонентов — Ca^{2+} и

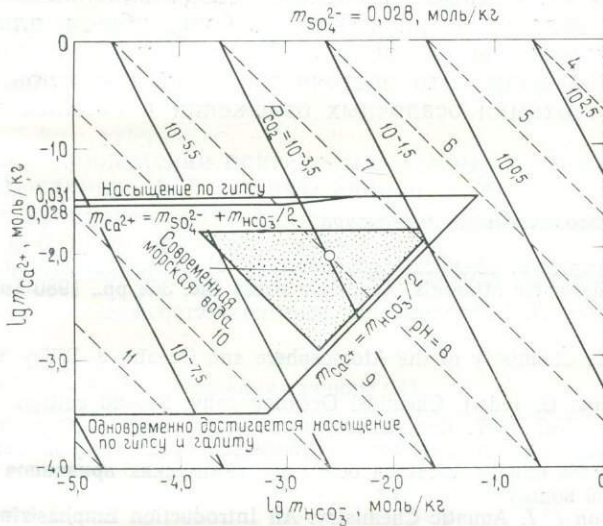


Рис. 11.6. Допустимые пределы концентраций кальция и бикарбоната в морской воде, согласующиеся с минералогией морских эвапоритов (при условии, что $m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,028$ моль/кг и $m_{\text{NaCl}} = 0,55$ моль/кг) [189].

HCO_3^- (рис. 11.6). На этом рисунке состав современной морской воды изображен кружком. Холланд установил, что точки состава воды для фанерозоя должны оставаться внутри заштрихованной области. Верхний предел концентрации кальция (втрое больше, чем в современной морской воде) определяется растворимостью гипса. Если бы морская вода была насыщена по отношению к гипсу, этот минерал должен был бы ассоциироваться с известняками в условиях слабого концентрирования воды путем испарения. Этого не наблюдается. Сходным образом, если бы концентрация кальция уменьшилась в 30 раз, морская вода достигала бы насыщения по галиту и гипсу одновременно. Такого явления в эвапоритовых сериях не обнаружено. Правая и левая наклонные границы на рис. 11.6 проведены с учетом pH (который не мог быть больше примерно 9,0, так

как при этом стал бы осаждаться брусит) и баланса Са и HCO_3^- . В современной морской воде ионов Ca^{2+} в четыре раза больше, чем ионов HCO_3^- . Поэтому при осаждении кальцита бикарбонат-ионы полностью удаляются, а остаток ионов кальция идет на образование гипса. Если бы ионов кальция было вполонину меньше, чем бикарбонат-ионов (что соответствует нижней правой границе), то кальция не хватило бы на гипс. Дальнейшие построения типа вышеописанных могут еще больше ограничить возможные изменения, сведя их только к заштрихованной области на рис. 11.6, а в более общем плане — подтвердить положение, выдвинутое Холландом о постоянстве состава морской воды. Это постоянство — важная основа для исследования геохимии осадочных отложений и баланса вещества в океане.

Рекомендуемая дополнительная литература

- Berner R. A. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill. 240 pp., 1971.
- Cronan D. S. Underwater Minerals. Academic Press Inc. 364 pp., 1980 [русский перевод: Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. — М.: Мир, 1983].
- Holland H. D. The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. J. Wiley & Sons. 351 pp., 1978.
- Riley J. P., Skirrow G. (eds.). Chemical Oceanography. Second edition. Academic Press Inc. Vol. 1—7. (Эта многотомная серия охватывает многие области исследований, относящихся к химической океанографии. Тематика тома I наиболее близко касается основных химических принципов геохимии океанской воды.)
- Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. J. Wiley & Sons. 583 pp., 1970.

Приложение I

Единицы измерения, переводные коэффициенты и физические константы

В этом приложении приведены основные и производные единицы Международной системы единиц (СИ), а также переводные коэффициенты для единиц измерения, которые хотя и не входят в СИ, но все еще часто применяются в геохимии. В табл. III.5 приведены значения некоторых физических констант.

Таблица III.1. Основные единицы СИ

Физическое свойство	Единица	Символ
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Абсолютная (термодинамическая) температура	кельвин	К
Количество вещества	моль	моль
Сила света	кандела	кд

Таблица III.2. Некоторые производные единицы СИ

Физическое свойство	Единица	Символ	Определение*
Энергия	джоуль	Дж	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Сила	ньютон	Н	$\text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Давление	паскаль	Па	$\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
Электрический заряд	кулон	Кл	$\text{с} \cdot \text{А}$
Разность электрических потенциалов	вольт	В	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$

* В основных единицах СИ.

Таблица П.3. Приставки для образования кратных единиц, используемые в СИ

Кратность	Приставка	Символ	Кратность	Приставка	Символ
10^{-1}	деци	д	10	дека	да
10^{-2}	санти	с	10^2	гекто	г
10^{-3}	милли	м	10^3	кило	к
10^{-6}	микро	мк	10^6	мега	М
10^{-9}	нано	н	10^9	гига	Г
10^{-12}	пико	п	10^{12}	тера	Т
10^{-15}	фемто	ф	10^{15}	пета	П
10^{-18}	атто	а	10^{18}	экса	Э

Таблица П.4. Некоторые другие единицы и переводные коэффициенты

Физическое свойство	Единица	Символ	Переводной коэффициент
Длина	ангстрем	А	10^{-10} м
Масса	тонна	т	10^3 кг = 1 Мг
Давление	бар	бар	10^5 Па
Давление	атмосфера	атм	101 325 Па
Энергия	калория (термохимическая)	кал	4,184 Дж
Энергия	электронвольт	эВ	$1 \text{ эВ} \approx 1,602189 \times 10^{-19}$ Дж
Кинематическая вязкость	стокс	Ст	$10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Динамическая вязкость	пуаз	П	$10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{с}$

Таблица П.5. Величины некоторых физических констант

Константа	Символ	Величина
Постоянная Планка	\hbar	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Число Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$
Число Фарадея	F	$9,648456 \cdot 10^4$ К·моль $^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	$1,380662 \cdot 10^{23}$ Дж·К $^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$

Приложение II

Периодическая система элементов

Период	Группа Ia	Группа IIa	Группа IIIa	Группа IVa	Группа Va	Группа VIa	Группа VIIa	Группа VIII			Группа Ib	Группа IIb	Группа IIIb	Группа IVb	Группа Vb	Группа VIb	Группа VIIb	Группа 0
1 1s	1 H																1 H	2 He
2 2s2p	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 3s4p	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 4s3d 4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s4d 5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s (4f) 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s (5f) 6d	87 Fr	88 Ra	89** Ac															

*Лантаноиды 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

**Актиноиды 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-------------------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Приложение III

Электронные конфигурации элементов

Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d ¹	5f	5g
1. H	1														
2. He	2														
3. Li	2	1													
4. Be	2	2													
5. B	2	2	1												
6. C	2	2	2												
7. N	2	2	3												
8. O	2	2	4												
9. F	2	2	5												
10. Ne	2	2	6												
11. Na	2	2	6	1											
12. Mg	2	2	6	2											
13. Al	2	2	6	2	1										
14. Si	2	2	6	2	2										
15. P	2	2	6	2	3										
16. S	2	2	6	2	4										
17. Cl	2	2	6	2	5										
18. Ar	2	2	6	2	6										
19. K	2	2	6	2	6		1								
20. Ca	2	2	6	2	6		2								
21. Sc	2	2	6	2	6	1	2								
22. Ti	2	2	6	2	6	2	2								
23. V	2	2	6	2	6	3	2								
24. Cr	2	2	6	2	6	5	1								
25. Mn	2	2	6	2	6	5	2								
26. Fe	2	2	6	2	6	6	2								
27. Co	2	2	6	2	6	7	2								
28. Ni	2	2	6	2	6	8	2								
29. Cu	2	2	6	2	6	10	1								
30. Zn	2	2	6	2	6	10	2								
31. Ga	2	2	6	2	6	10	2	1							
32. Ge	2	2	6	2	6	10	2	2							
33. As	2	2	6	2	6	10	2	3							
34. Se	2	2	6	2	6	10	2	4							
35. Br	2	2	6	2	6	10	2	5							
36. Kr	2	2	6	2	6	10	2	6							
37. Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1				
38. Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2				
39. Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				
40. Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2				
41. Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1				
42. Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1				
43. Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1				
44. Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1				
45. Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1				
46. Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10						
47. Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1				
48. Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2				
49. In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1			
50. Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2			
51. Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3			
52. Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4			
53. I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			
54. Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			

Приложение III (продолжение)

Элемент	K	L	M	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7
55. Cs	2	8	18	2	6	10		2	6				1						
56. Ba	2	8	18	2	6	10		2	6				2						
57. La	2	8	18	2	6	10		2	6	1			2						
58. Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6				2						
59. Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6				2						
60. Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6				2						
61. Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6				2						
62. Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6				2						
63. Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6				2						
64. Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1			2						
65. Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6				2						
66. Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6				2						
67. Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6				2						
68. Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6				2						
69. Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6				2						
70. Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6				2						
71. Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1			2						
72. Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2			2						
73. Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3			2						
74. W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4			2						
75. Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5			2						
76. Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6			2						
77. Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7			2						
78. Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9			1						
79. Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1						
80. Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1						
81. Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1						
82. Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	1					
83. Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	2					
84. Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	3					
85. At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	4					
86. Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	5					
87. Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					1
88. Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2
89. Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6			1		2
90. Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6			2		2
91. Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6			1		2
92. U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6			1		2
93. Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6					2
94. Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	5		2	6					2
95. Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7		6	6					2
96. Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7		6	6					2
97. Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	8		6	6					2
98. Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10		6	6			1		2
99. Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	11		6	6					2
100. Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	12		6	6					2
101. Md	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	13		6	6					2
102. No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14		6	6					2
103. Lr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14		6	6			1		2

По Коттону и Уилкинсону [73].

Приложение IV

Атомные веса [$^{12}\text{C} = 12,000$]

Элемент	Символ	Атом- ный номер	Атомный вес	Элемент	Символ	Атом- ный номер	Атомный вес
Азот	N	7	14,0067	Неодим	Nd	60	144,24
Алюминий	Al	13	26,98154	Неоон	Ne	10	22,179
Аргон	Ar	18	39,948	Никель	Ni	28	58,70
Барий	Ba	56	137,33	Ниобий	Nb	41	92,9064
Бериллий	Be	4	9,01218	Олово	Sn	50	118,69
Бор	B	5	10,81	Осмий	Os	76	190,2
Бром	Br	35	79,904	Палладий	Pd	46	106,4
Ванадий	V	23	50,9414	Платина	Pt	78	195,09
Висмут	Bi	83	208,9804	Празеодим	Pr	59	140,0977
Водород	H	1	1,0079	Протактиний	Pa	91	231,0395
Вольфрам	W	74	183,85	Радий	Ra	88	226,0254
Гадолиний	Gd	64	157,25	Рений	Re	75	186,207
Галлий	Ga	31	69,72	Родий	Rh	45	102,9055
Гафний	Hf	72	178,49	Ртуть	Hg	80	200,59
Гелий	He	2	4,00260	Рубидий	Rb	37	85,4678
Германий	Ge	32	72,59	Рутений	Ru	44	101,07
Гольмий	Ho	67	164,9304	Самарий	Sm	62	150,4
Диспрозий	Dy	66	162,50	Свинец	Pb	82	207,2
Европий	Eu	63	151,96	Селен	Se	34	78,96
Железо	Fe	26	55,847	Сера	S	16	32,06
Золото	Au	79	196,9665	Серебро	Ag	47	107,868
Индий	In	49	114,82	Скандий	Sc	21	44,9559
Иод	I	53	126,9045	Стронций	Sr	38	87,62
Иридий	Ir	77	192,22	Сурьма	Sb	51	121,7
Иттербий	Yb	70	173,04	Таллий	Tl	81	204,37
Иттрий	Y	39	88,9059	Тантал	Ta	73	180,9479
Кадмий	Cd	48	112,41	Теллур	Te	52	127,60
Калий	K	19	39,0983	Тербий	Tb	65	158,9254
Кальций	Ca	20	40,08	Титан	Ti	22	47,90
Кислород	O	8	15,9994	Торий	Th	90	232,0381
Кобальт	Co	27	58,9332	Тулий	Tm	69	168,9342
Кремний	Si	14	28,0855	Углерод	C	6	12,011
Криптон	Kr	36	83,80	Уран	U	92	238,029
Ксенон	Xe	54	131,30	Фосфор	P	15	30,97376
Лантан	La	57	138,906	Фтор	F	9	18,9984
Литий	Li	3	6,941	Хлор	Cl	17	35,453
Лютеций	Lu	71	174,97	Хром	Cr	24	51,996
Магний	Mg	12	24,305	Цезий	Cs	55	132,9054
Марганец	Mn	25	54,9380	Церий	Ce	58	140,12
Медь	Cu	29	63,546	Цинк	Zn	30	65,38
Молибден	Mo	42	95,94	Цирконий	Zr	40	91,22
Мышьяк	As	33	74,9216	Эрбий	Er	68	167,26
Натрий	Na	11	22,98977				

Приложение V

Ионные радиусы

В таблице приведены три серии ионных радиусов (в Å), обычно используемые в геохимии: по Шеннону и Превитту [360, 361], пересмотренные Шенноном [359], сокращенное обозначение S+P; по Уиттекеру и Мантусу [432], сокращенно W+M; по Аренсу [1], сокращенно Ah. Радиусы даны для разных координационных чисел (КЧ), обозначенных римскими цифрами, и где необходимо — для спиновых состояний (Сп) основных типов четверной координации: плоский квадрат (IV кв), тетрагональная пирамида (IV пи) и тетраэдр (IV). L и H обозначают низкоспиновое и высокоспиновое состояния соответственно. В таблицу не включены ионы в состояниях окисления, не свойственных природным геохимическим условиям, но помещены все координационные числа, приведенные в работе [359]. В списке радиусов Уиттекера и Мантуса приближенные значения для всех анионов, кроме O и F, даны в скобках. Величины радиусов Аренса, помещенные в скобки, сомнительны.

Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	
Ag ⁺	II	0,67	0,75	1,26	Ba ²⁺	VI	1,35	1,44	1,34	
	IV кв	1,02	1,10			VII	1,38	1,47		
	V	1,09	1,20			VIII	1,42	1,50		
	VI	1,15	1,23			IX	1,47	1,55		
	VII	1,22	1,32			X	1,52	1,60		
Al ³⁺	VIII	1,28	1,38	0,51	Be ²⁺	XI	1,57	1,68	0,25	
	IV	0,39	0,47			XII	1,61			0,25
	V	0,48	0,56			III	0,16			0,35
As ⁵⁺	VI	0,535	0,61	0,46	Bi ³⁺	IV	0,27	1,07	(0,96)	
	IV	0,335	0,42			VI	0,45			1,10
	VI	0,46	0,58			V	0,96			1,19
Au ³⁺	IV кв	0,68	0,78	1,96	Br ⁻	VI	1,17	(1,88)	1,96	
B ³⁺	III	0,10	0,10			VII	1,96			(1,84)
	IV	0,11	0,20			VIII	(1,84)			0,34
	VI	0,27				IV	0,25			0,34
					Br ⁷⁺	IV	0,25	0,34		

Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah		
Ca ²⁺	VI	1,00	1,08	0,99	Cu ²⁺	IV кв	0,57	0,70	(0,72)		
	VII	1,06	1,15			IV	0,57				
	VIII	1,12	1,20			V	0,65	0,73			
	IX	1,18	1,26			VI	0,73	0,81			
	X	1,23	1,36			Dy ³⁺	VI	0,912		0,99	0,92
	XII	1,34	1,43				VII	0,97			
Cd ²⁺	IV	0,78	0,88	0,9	Er ³⁺	VIII	1,027	1,11	0,89		
	V	0,87	0,95			IX	1,083				
	VI	0,95	1,03			VI	0,890	0,97			
	VII	1,03	1,08			VII	0,945				
	VIII	1,10	1,15			VIII	1,004	1,08			
XII	1,31	1,39	IX	1,062							
Ce ³⁺	VI	1,01	1,09	0,9	Eu ²⁺	VI	1,17	1,25	0,98		
	VII	1,07				VII	1,20				
	VIII	1,143	1,22			VIII	1,25	1,33			
	IX	1,196	1,23			IX	1,30				
	X	1,25				X	1,35				
	XII	1,34	1,37			Eu ³⁺	VI	0,947		1,03	0,98
VI	0,87	0,88	VII	1,01	1,11						
VIII	0,97	1,05	VIII	1,066	1,15						
X	1,07		IX	1,120							
XII	1,14		F ⁻	II	1,285	1,21	1,33				
Cl ⁻	IV			(1,67)	III	1,30		1,22			
VI		(1,72)		1,81	IV	1,31		1,23			
VIII		(1,65)		Cl ⁷⁺	VI	1,33		1,25			
IV	0,08	0,28	Fe ²⁺		IV H	0,63	0,71				
VI				IV кв H	0,64						
Co ²⁺	IV H	0,58	0,65	0,72	VI L	0,61	0,69	0,74			
	V	0,67			H	0,780	0,86				
	VI L	0,65	0,73		VIII	0,92					
	H	0,745	0,83		Fe ³⁺	IV H	0,49		0,57		
	VIII	0,90				V	0,58				
Cr ²⁺	VI L	0,73	0,81	0,63	VI L	0,55	0,63	0,64			
	H	0,80	0,90		H	0,645	0,73				
Cr ³⁺	VI	0,615	0,70	0,63	VIII H	0,78					
	VI	1,67	1,78		Ga ³⁺	IV	0,47	0,55			
VIII	1,74	1,82	V	0,55		0,63					
IX	1,78	1,86	VI	0,620		0,70	0,62				
Cs ⁺	X	1,81	1,89	0,97	Gd ³⁺	VI	0,938	1,02	0,97		
	XI	1,85				VII	1,00	1,12			
	XII	1,88	1,96			VIII	1,053	1,14			
	II	0,46	0,54			IX	1,107				
	IV	0,60				Cu ⁺	VI	0,77			0,96
VI	0,77										

Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	
Ge ⁴⁺	IV	0,390	0,48	0,53	Lu ³⁺	VIII	0,977	1,05		
	VI	0,530	0,62			IX	1,032			
Hf ⁴⁺	IV	0,58	0,79	0,78	Mg ²⁺	IV	0,57	0,66	0,66	
	VI	0,71				V	0,66	0,75		
	VII	0,76				VI	0,720	0,80		
	VIII	0,83				VIII	0,89	0,97		
Hg ⁺	III	0,97	1,05		Mn ²⁺	IV H	0,66	0,75		
	VI	1,19	VI L			0,67				
Hg ²⁺	II	0,69	0,77	1,10	V H	0,75	0,91	0,80		
	IV	0,96	1,04		VI H	0,830				
	VI	1,02	1,10		VII H	0,90				
	VIII	1,14	1,22		VIII	0,96				1,01
Ho ³⁺	VI	0,901	0,98	0,91	Mn ⁴⁺	IV	0,39	0,62	(0,60)	
	VIII	1,105	1,10	VI		0,530				
	IX	1,072			Mo ⁴⁺	VI	0,650	0,73	0,70	
	X	1,12								
I ⁻	VI		(2,13)	2,20	Mo ⁶⁺	IV	0,41	0,50		
	VIII		(1,97)			V	0,50	0,58		
In ³⁺	IV	0,62	0,88	0,81	Na ⁺	VI	0,59	0,68	0,62	
	VI	0,800				1,00	VII	0,73		0,79
	VIII	0,92								
Ir ³⁺	VI	0,68	0,81			IV	0,99	1,07	0,97	
Ir ⁴⁺	VI	0,625	0,71	0,68	V	1,00	1,08			
					VI	1,02	1,10			
					VII	1,12	1,21			
					VIII	1,18	1,24			
					IX	1,24	1,40			
K ⁺	IV	1,37	1,46	1,33	Nb ⁵⁺	IV	0,48	0,40	0,69	
	VI	1,38				VI	0,64	0,72		
	VII	1,46				VII	0,69	0,74		
	VIII	1,51				VIII	0,74			
	IX	1,55								
	X	1,59								
	XII	1,64								
La ³⁺	VI	1,032	1,13	1,14	Nd ³⁺	VI	0,983	1,06	1,04	
	VII	1,10	1,18	VIII		1,109	1,20			
	VIII	1,160	1,26	IX		1,163	1,17			
	IX	1,216	1,28		XII	1,27				
	X	1,27	1,36		Ni ²⁺	IV	0,55	0,77	0,69	
	XII	1,36	1,40			IV _{KB}	0,49			
						V	0,63			
				VI		0,690				
Li ⁺	IV	0,590	0,68	0,68	O ²⁻	II	1,35	1,27		
	VI	0,76	0,82			III	1,36	1,28		
	VIII	0,92				IV	1,38	1,30		
Lu ³⁺	VI	0,861	0,94	0,85	VI	1,40	1,32	1,40		
					VIII	1,42	1,34			

Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah					
Os ⁴⁺	VI	0,630	0,71	0,69	Re ⁵⁺	VI	0,58	0,60						
P ⁵⁺	IV	0,17	0,25		Re ⁶⁺	VI	0,55	0,60						
	V	0,29			Rh ³⁺	VI	0,665	0,75	0,68					
	VI	0,38		0,35										
Pa ⁴⁺	VI	0,90		0,98	Rh ⁴⁺	VI	0,60	0,71						
	VIII	1,01	1,09		Ru ³⁺	VI	0,68	0,76						
Pa ⁵⁺	VI	0,78		0,89	Ru ⁴⁺	VI	0,620	0,70	0,67					
	VIII	0,91	0,99		S ²⁻	IV VI VIII		(1,56) (1,72) (1,78)						
	IX	0,95	1,03											
Pb ²⁺	IV пп	0,98	1,02							S ⁶⁺	IV VI	0,12 0,29	0,20	
	VI	1,19	1,26	1,20										
	VII	1,23			Sb ³⁺	IV пп V	0,76 0,80	0,85 0,88						
	VIII	1,29	1,37											
	IX	1,35	1,41		Sb ⁵⁺	VI	0,60	0,69	0,62					
	X	1,40												
	XI	1,45	1,47		Sc ³⁺	VI VIII	0,745 0,870	0,83 0,95	0,81					
XII	1,49	1,57												
Pb ⁴⁺	IV	0,65			Se ²⁻	VI VIII		(1,88) (1,90)						
	V	0,73												
	VI	0,775	0,86	0,84	Se ⁶⁺	IV VI	0,28 0,42	0,37						
VIII	0,94	1,02												
Pd ⁺	II	0,59	0,67		Si ⁴⁺	IV VI	0,26 0,400	0,34 0,48	0,42					
Pd ²⁺	IV кв	0,64	0,72											
	VI	0,86	0,94	(0,80)	Sm ³⁺	VI VII VIII XIII	0,958 1,02 1,079 1,132 1,24	1,04 1,17	1,00					
Pd ⁴⁺	VI	0,615	0,70	0,65										
Pr ³⁺	VI	0,99	1,08	1,06						Sn ²⁺	VIII	1,22	1,30	
	VIII	1,126	1,22											
	IX	1,179			Sn ⁴⁺	IV V	0,55 0,62							
Pt ²⁺	IV кв	0,60	0,68											
	Pt ⁴⁺	VI	0,625	0,71	(0,65)	VI	0,690	0,77	0,71					
Ra ²⁺		VIII	1,48	1,56		Sr ²⁺	VI VII	1,18 1,21	1,21 1,29	1,12				
	XII	1,70	1,72											
Rb ⁺	VI	1,52	1,57	(1,47)	VII	1,26	1,33							
	VII	1,56	1,64											
	VIII	1,61	1,68		IX	1,31 1,36	1,40 1,48							
	IX	1,63												
	X	1,66	1,74		XII	1,44								
	XI	1,69												
	XII	1,72	1,81											
XIV	1,83													
Re ⁴⁺	VI	0,63	0,71	(0,72)										

Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	Ион	КЧ и Сп	S+P	W+M	Ah	
Ta ⁵⁺	VI	0,64	0,72	0,68	U ⁵⁺	VI	0,76	0,84		
	VII	0,69				VII	0,84	1,04		
	VIII	0,74	0,77							
Tb ³⁺	VI	0,923	1,00	0,93	U ⁶⁺	II	0,45	0,53	0,80	
	VII	0,98	1,10			IV	0,52	0,56		
	VIII	1,040	1,12			VI	0,73	0,81		
	IX	1,095				VII	0,81	0,96		
Te ⁴⁺	III	0,52	0,60	(0,70)	V ³⁺	VI	0,640	0,72		
	IV	0,66								
	VI	0,97								
Th ⁴⁺	VI	0,94	1,08	1,02	W ⁴⁺	VI	0,66	0,73	0,70	
	VIII	1,05	1,12			W ⁶⁺	IV	0,42		0,50
	IX	1,09	1,17				V	0,51		
	X	1,13			VI		0,60	0,68	0,62	
	XI	1,18			Y ³⁺	VI	0,900	0,98	0,92	
	XII	1,21				VII	0,96			
Tl ³⁺	VI	0,670	0,75	(0,76)	VIII	1,019	1,10			
					IX	1,075	1,18			
Tl ⁴⁺	IV	0,42		0,68	Yb ³⁺	VI	0,868	0,95	0,86	
	V	0,51	0,61			VII	0,925			
	VI	0,605	0,69			VIII	0,985	1,06		
	VIII	0,74				IX	1,042			
Tl ⁺	VI	1,50	1,58	1,47	Zn ²⁺	IV	0,60	0,68	0,74	
	VIII	1,59	1,68			V	0,68	0,76		
	XII	1,70	1,84			VI	0,740	0,83		
Tl ³⁺	IV	0,75		0,95	Zr ⁴⁺	VIII	0,90	0,98		
	VI	0,885	0,97			IV	0,59			
	VIII	0,98	1,08			V	0,66			
Tm ³⁺	VI	0,880	0,96	0,87		VI	0,72	0,80	0,79	
	VIII	0,994	1,07			VII	0,78	0,86		
	IX	1,052				VIII	0,84	0,92		
U ⁴⁺	VI	0,89		0,97		IX	0,89			
	VII	0,95	1,06							
	VIII	1,00	1,08							
	IX	1,05	1,13							
	XII	1,17								

Приложение VI

Электроотрицательности элементов

В таблице в порядке возрастания атомного номера приведены величины электроотрицательности (в электронвольтах), оцененные по методу Полинга (сокращенно Р), а также, где это возможно, рассчитанные по методу Малликена (сокращенно М). Обсуждение величин электроотрицательности см. в гл. 6, разд. 6.7.2. Значения, полученные по методу Полинга, даны для следующих состояний окисленности: элементы групп Ia и VIIb — 1, групп IIIa, IIIb и Vb — 3, группы IV — 4, остальных — 2.

Элемент	Р	М	Элемент	Р	М	Элемент	Р	М
3. Li	0,98	0,94	27. Co	1,88		55. Cs	0,79	
4. Be	1,57	1,46	28. Ni	1,91		56. Ba	0,89	
5. B	2,04	2,01	29. Cu	1,90	1,36	57. La		1,10
6. C	2,55	2,63	30. Zn	1,65	1,49	58. Ce		1,12
7. N	3,04	2,33	31. Ga	1,81	1,95	59. Pr		1,13
8. O	3,44	3,17	32. Ge	2,01		60. Nd		1,14
9. F	3,98	3,91	33. As	2,18	1,75	62. Sm		1,17
11. Na	0,93	0,93	34. Se	2,55	2,23	64. Gd		1,20
12. Mg	1,31	1,32	35. Br	2,96	2,76	66. Dy		1,22
13. Al	1,61	1,81	37. Rb	0,82		67. Ho		1,23
14. Si	1,90	2,44	38. Sr	0,95		68. Er		1,24
15. P	2,19	1,81	39. Y	1,22		69. Tm		1,25
16. S	2,58	2,41	40. Zr	1,33		71. Lu		1,27
17. Cl	3,16	3,00	42. Mo	2,16		74. W	2,36	
19. K	0,82	0,80	45. Rh	2,28		77. Ir	2,20	
20. Ca	1,00		46. Pd	2,20		78. Pt	2,28	
21. Sc	1,36		47. Ag	1,93	1,36	79. Au	2,54	
22. Ti	1,54		48. Cd	1,69	1,4	80. Hg	2,00	
23. V	1,63		49. In	1,78	1,80	81. Tl	2,04	
24. Cr	1,66		50. Sn	1,96		82. Pb	2,33	
25. Mn	1,55		51. Sb	2,05	1,65	83. Bi	2,02	
26. Fe	1,83		53. I	2,66	2,56	92. U		1,38

Приложение VII

Справочная литература по геохимии

Имеются две главные работы по общей геохимии:
«*Handbook of Geochemistry*» [421] (ответственный редактор К. Ведеполь). Руководство публиковалось (на англ. яз.) по частям в период между 1969 и 1978 гг. в издательстве Springer-Verlag. Оно состоит из двух томов. Первый содержит 12 глав, посвященных следующим проблемам: кристаллохимии, термодинамике, оценке геохимических данных, средним составам пород. Второй том (в 5 частях) содержит систематическое описание геохимии элементов с разделами, посвященными кристаллохимии элемента, его изотопам, распространению в метеоритах, главных типах пород и водах, поведению в магматическом, метаморфическом процессах, при выветривании и вторичных изменениях пород.
«*Data of Geochemistry*» [110], 6-е издание (на англ. яз.), технический издатель М. Флейшер (с 1962 г.). Издание Геологической службы США. Оно публиковалось по отдельным главам, список уже опубликованных глав приведен ниже.

Глава В-1. Космохимия. Часть 1. Метеориты. Б. Мейсон, 1979 [254].

- D. Состав земной коры. Р. Л. Паркер, 1967 [300].
- F. Химический состав подземных вод. Д. Д. Хем и Д. А. Уоринг, 1963.
- G. Химический состав рек и озер. Д. А. Ливингстон, 1963 [234].
- K. Вулканические эманации. Д. Е. Уайт и Д. А. Уоринг, 1963 [426].
- L. Фазовые равновесия главных породообразующих окислов, за исключением воды. Д. В. Мори, 1964.
- N. Химия изверженных пород. Часть 1. Химия агпаитовых перенасыщенных обсидианов. Р. Макдональд, Д. К. Бейли, 1973.
- S. Химический состав песчаников, исключая карбонатные и вулканические пески. Ф. Д. Петтиджон, 1963.

- Т. Необломочные кремнистые осадки. Э. Р. Крессман, 1962.
- W. Химия железистых осадочных пород. Х. Л. Джеймс, 1966.
- У. Морские эвапориты. Ф. Х. Стюарт, 1963.
- JJ. Состав газово-жидких включений. Э. Реддер, 1972 [332].
- KK. Сводка геохимически важных констант фракционирования стабильных изотопов. И. Фридман, Д. Р. О'Нил, 1977 [118].

Первое издание *Data of Geochemistry* было опубликовано Ф. Кларком в 1908 г. (Бюллетень Геологической службы США № 330). Последующие издания также выпущенные Ф. Кларком, вышли в 1911, 1916, 1920 и 1924 гг. (Бюллетени № 491, 616, 695, 770). Эти первые издания содержат информацию, используемую и по сей день.

Следующие две книги также полезны как общие обзоры геохимии отдельных элементов (но нужно помнить, что они опубликованы более 25 лет назад):

В. М. Гольдшмит. Геохимия, 1956 [137].

К. Ранкама, Т. Д. Сахама. Геохимия, 1950 [317].

Ниже приведены избранные работы, содержащие данные по отдельным разделам геохимии:

Метеориты

Mason B. Handbook of Elemental Abundances in Meteorites, 555 pp. Gordon & Breach, 1971.

Термодинамика

Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. F. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperatures. U. S. Geol. Surv. Bull. 1452, 456 pp., 1978.

Helgeson H. C., Delaney J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. Am. J. Sci., v. 278-A, 1—229, 1978.

Электродные потенциалы и равновесная растворимость

Charlot G. Selected Constants and Oxidation-reduction Potentials, Pergamon, 1958.

Latimer W. M. Oxidation potentials, 2nd edn. Prentice Hall, 1952 (русский перевод: *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. — М.: ИЛ, 1954).

Sillen L. G., Martell A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. 1964. Special Publication No. 17. The Chemical Society, London; Supplement 1 to above. Special Publication No. 25. The Chemical Society, London, 1971.

Литература

1. *Ahrens L. H.* The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, 155—169, 1952.
2. *Allègre C. J., Minster J. F.* Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 1—25, 1978.
3. *Aller L. H.* The Abundance of the Elements, 283 pp. Interscience, Wiley, 1961.
4. *Aller L. H.* Chemical composition of diffuse nebulae. In: *Origin and Distribution of the Elements* (ed. *L. H. Ahrens*), pp. 191—193, Pergamon Press, 1968.
5. *Anders E.* Meteorite ages. In: *The Solar System. Vol. IV. The Moon Meteorites and Comets* (eds. *B. M. Middlehurst, G. P. Kuiper*), pp. 402—495. Univ. Chicago Press, 1963.
6. *Anders E.* How well do we know «cosmic» abundances? *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 516—522, 1971.
7. *Anders E.* Chemical compositions of the Moon, Earth, and eucrite parent body. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 285, 23—40, 1977.
8. *Anderson A. T.* Some basaltic and andesitic gases. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, 37—55, 1975.
9. *Anderson A. T., Jr., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. *J. Geol.* 79, 715—729, 1971.
10. *Anderson D. L., Hanks T. C.* Formation of the Earth's core. *Nature* 237, 387—388, 1972.
11. *Anderson D. L., Sammis C., Jordan T.* Composition of the mantle and core. In: *The Nature of the Solid Earth* (ed. *E. C. Robertson*), pp. 41—66. McGraw-Hill, 1972.
12. *Apted M. J., Roy S. D.* Correlations to the trace element fractionation equations of Hertogen and Gijbels (1976). *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 777—778, 1981.
13. *Arrhenius G., Alfvén H.* Fractionation and condensation in space. *Earth Planet. Sci. Lett.* 10, 253—267, 1971.
14. *Atherton M. P.* Crystal growth models in metamorphic tectonites. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 283, 255—270, 1976.
15. *Bailey J. C.* Fluorine in granitic rocks and melts: a review. *Chem. Geol.* 19, 1—42, 1977.
16. *Barth T. F. W.* The feldspar geological thermometers. *Neues Jahrb. Mineral.* 82, 143—154, 1951.
17. *Barth T. F. W.* *Theoretical Petrology*, 387 pp., Wiley, 1952.
18. *Bermann B. L., Van Hemert R. L., Bowman C. D.* Threshold photoneutron cross section for Mg^{26} and a source of stellar neutrons. *Phys. Rev. Lett.* 23, 386—389, 1969.
19. *Bernal J. D.* Geometry of the structure of monatomic liquids. *Nature* 185, 68—70, 1960.
20. *Bernal J. D.* The structure of liquids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 280, 299—322, 1964.

21. Berner R. A. Principles of Chemical Sedimentology, 240 pp. McGraw-Hill, 1971.
22. Berner R. A., Holdren G. R. Mechanism of feldspar weathering. II. Observations on feldspars from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1173—1186, 1979.
23. Bignell R. D., Cronan D. S., Tooms J. S. Red Sea metalliferous brine precipitates. *Geol. Assoc. Can. Spec. Publ.* 14, 147—179, 1976.
24. Bischoff J. L., Dickson F. W. Seawater—basalt interaction at 200 °C and 500 bars: implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 25, 385—397, 1975.
25. Bischoff J. L., Seyfried W. E. Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350 °C. *Am. J. Sci.* 278, 838—850, 1978.
26. Biither T. A., Bouchard R. J., Cloud W. H., Donahue P. C., Siemons W. J. Transition metal pyrite dichalcogenides. High pressure synthesis and correlation of properties. *Inorg. Chem.* 7, 2208—2220, 1968.
27. Black L. P., Gale N. H., Moorbath S., Pankhurst R. J., McGregor V. R. Isotopic dating of very early Precambrian amphibolite facies gneisses from the Gorthaab district. West Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 12, 245—259, 1971.
28. Blander M., Abdel-Gawad M. The origin of meteorites and the constrained equilibrium condensation theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 701—716, 1969.
29. Blank H. R., Gettings M. E. Subsurface form and extent of the Skaergaard intrusion, east Greenland. *Trans. Am. Geophys. Union* 54, 507, 1973.
30. Blaxland A. B., Van Breemen O., Emeleus C. H., Anderson J. G. Age and origin of the major syenite centers in the Gardar province of south Greenland: Rb—Sr studies. *Bull. Geol. Soc. Am.* 89, 231—244, 1978.
31. Boon J. A., Fyfe W. S. The co-ordination number of ferrous ions in silicate systems. *Chem. Geol.* 10, 287—298, 1972.
32. Bottinga Y., Kudo A., Weill D. Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase. *Am. Mineral.* 51, 792—806, 1966.
33. Bottinga Y., Weill D. F. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation. *Am. J. Sci.* 272, 438—475, 1972.
34. Boudreau B. P., Scott M. R. A model for the diffusion-controlled growth of deep sea manganese nodules. *Am. J. Sci.* 278, 903—929, 1978.
35. Brewer P. G. Minor elements in sea water. In: *Chemical Oceanography* (eds. J. P. Riley, G. Skirrow), vol. 1, pp. 415—496. Academic Press, 1975.
36. Broecker W. S. *Chemical Oceanography*, 214 pp. Harcourt Brace Jovanovich, Inc., 1974.
37. Brooks C. K. On the distribution of zirconium and hafnium in the Skaergaard intrusion. East Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 357—374, 1969.
38. Brooks C. K., Henderson P., Rønsbo J. G. Rare-earth partition between allanite and glass in the obsidian of Sandy Braes, Northern Ireland. *Mineral. Mag.* 44, 157—160, 1981.
39. Brown G. M., Peckett A., Phillips R., Emeleus C. H. Mineral-chemical variations in the Apollo 16 magnesio-feldspathic highland rocks. *Proc. 4th Lunar Sci. Conf.*, pp. 505—518, 1973.
40. Buchwald V. F. *Handbook of Iron Meteorites*, 3 vols. Univ. California Press, 1975.
41. Buddington A. F., Lindsley D. H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.* 5, 310—357, 1964.
42. Burbidge E. M., Burbidge G. R., Fowler W. A., Hoyle F. Synthesis of the elements in stars. *Rev. Mod. Phys.* 29, 547—650, 1957.
43. Burnham C. W. Magmas and hydrothermal fluids. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (ed. H. L. Barnes), 2nd edn., pp. 71—136, Wiley, 1979.

44. *Burns R. G.* Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, 224 pp. Cambridge, 1970.
45. *Burns R. G., Fyfe W. S.* Trace element distribution rules and their significance. *Chem. Geol.* 2, 89—104, 1967.
46. *Burns R. G., Vaughan D. J.* Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. *Am. Mineral.* 55, 1576—1586, 1970.
47. *Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P.* The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part 1. Theoretical. *J. Chem. Physics* 21, 1987—1999, 1953.
48. *Burton J. D., Liss P. S.* Processes of supply and removal of dissolved silicon in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1761—1773, 1973.
49. *Buseck P. R., Goldstein J. I.* Olivine compositions and cooling rates of pallasitic meteorites. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80, 2141—2158, 1969.
50. *Cameron A. G. W.* A revised table of the abundances of the elements. *Astrophys. J.* 129, 676—699, 1959.
51. *Cameron A. G. W.* A new table of abundances of the elements in the solar system. In: *Origin and Distribution of the Elements* (ed. *L. H. Ahrens*), pp. 125—143, Pergamon, 1968.
52. *Cameron A. G. W.* Abundances of the elements in the solar system. *Space Science Rev.* 15, 121—146, 1973.
53. *Carmichael D. M.* On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartzbearing pelitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 20, 244—267, 1969.
54. *Carmichael D. M.* Chemical equilibria involving pure crystalline compounds. In: *Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits* (ed. *H. J. Greenwood*), pp. 47—65. Mineral. Assoc. Can. Short Course Handbook, 2, 1977.
55. *Carmichael I. S. E., Nicholls J., Smith A. L.* Silica activity in igneous rocks. *Am. Mineral.* 55, 246—263, 1970.
56. *Carmichael I. S. E., Turner F. J., Verhoogen J.* *Igneous Petrology*, 739 pp. McGraw-Hill, 1974.
57. *Carruthers J. R.* Crystal growth from the melt. In: *Treatise on Solid State Chemistry* (ed. *N. B. Hannay*), vol. 5. Changes of State. Plenum Press, 1975.
58. *Charlot G.* Selected Constants and Oxide-Reduction Potentials. Pergamon, 1958.
59. *Chesworth W.* The residua system of chemical weathering: a model for the chemical breakdown of silicate rocks at the surface of the earth. *J. Soil Sci.* 24, 69—81, 1973.
60. *Christian J. W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Part 1 Equilibrium and General Kinetic Theory, 2nd edn. 586 pp. Pergamon, 1975.
61. *Clark A. M., Long J. V. P.* The anisotropic diffusion of nickel in olivine. In: *Thomas Graham Memorial Symposium on Diffusion Processes*, pp. 511—521. Gordon & Breach, 1971.
62. *Clark S. P., Turekian K. K., Grossman L.* Early history of the earth. In: *The Nature of the Solid Earth* (ed. *E. C. Robertson*), pp. 3—18. McGraw-Hill, 1972.
63. *Clarke E. W.* The data of geochemistry. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 330, 716 pp., 1908.
64. *Clarke F. W., Washington H. S.* The composition of the earth's crust. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 127, 117 pp., 1924.
65. *Clayton D. D.* Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis, 612 pp. McGraw-Hill, 1968.
66. *Clayton D. D., Fowler W. A., Hull T. E., Zimmerman B. A.* Neutron capture chains in heavy element synthesis. *Ann. Phys.* 12, 331—408, 1961.
67. *Clayton R. N., Onuma N., Mayeda T. K.* A classification of meteorites based on oxygen isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 30, 10—18, 1976.

68. *Conway E. J.* Mean geochemical data in relation to oceanic evolution. Proc. R. Irish Acad. B, 48, 119—159, 1942.
69. *Conway E. J.* The chemical evolution of the ocean. Proc. R. Irish Acad. B, 48, 161—212, 1943.
70. *Cope M. J., Chaloner W. G.* Fossil charcoal as evidence of past atmospheric composition. Nature 283, 647—649, 1980.
71. *Coruelli C. G., Chase J. W., Winchester J. W.* A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. J. Geophys. Res. 68, 559—566, 1963.
72. *Cotton F. A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text, 2nd edn., 1366 pp. Wiley, 1966.
73. *Cotton F. A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text, 4th edn., 1396 pp. Wiley, 1980.
74. *Cox K. G., Bell J. D., Pankhurst R. J.* The Interpretation of Igneous Rocks, 450 pp. George Allen & Unwin, 1979.
75. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion, 2nd edn., 414 pp. Oxford, 1975.
76. *Cronan D. S.* Manganese nodules and other ferro-manganese oxide deposits. In: Chemical Oceanography, 2nd edn. (eds. *J. P. Riley, R. Chester*), vol. 5, pp. 217—263, Academic, 1976.
77. *Cronan D. S.* Underwater Minerals, 364 pp. Academic, 1980.
78. *Curtis D., Gladney E., Jurney E.* A revision of the meteorite based cosmic abundance of boron. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1945—1953, 1980.
79. *Dale I. M., Henderson P.* The Partition of transition elements in phenocryst-bearing basalts and the implications about melt structure. 24th Int. Geol. Congress, Sect. 10, 105—111, 1972.
80. *Darken L. S.* Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Am. Inst. Mining Metall. Engineers Trans. 175, 184—201, 1948.
81. *Davis D. W., Gray J., Cumming G. L., Baadsgaard H.* Determination of the ^{87}Rb decay constant. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1745—1749, 1977.
82. *Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.* An Introduction to the Rock Forming Minerals, 528 pp. Longmans, 1966.
83. *Degens E. T., Ross D. A.*, eds. Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea, 600 pp. Springer, 1969.
84. *Dienes P.* On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous and metamorphic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1709—1730, 1977.
85. *Denbigh K.* The Principles of Chemical Equilibrium, 3rd edn., 494 pp. Cambridge, 1971.
86. *De Pieri R., Quarenzi S.* Partition coefficients of alkali and alkaline-earth elements between alkali feldspar phenocrysts and their lava matrix. Mineral. Mag. 42, 63—67, 1978.
87. *Dissanayake C. B., Vincent E. A.* Zinc in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, east Greenland. Chem. Geol. 9, 285—297, 1972.
88. *Dissanayake C. B., Vincent E. A.* Mercury in rocks and minerals of the Skaergaard intrusion, east Greenland. Mineral. Mag. 40, 33—42, 1975.
89. *Donaldson C. H.* Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in a basalt magma. Lithos 8, 163—174, 1975.
90. *Dowty E.* Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization. In: Physics of Magmatic Processes (ed. *R. B. Hargraves*), Princeton Univ. Press, Chapter 10, pp. 419—485, 1980.
91. *Drake M. J., Holloway J. R.* «Henry's Law» behaviour of Sm in a natural plagioclase/melt system: Importance of experimental procedure. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 679—683, 1978.
92. *Drake M. J., Holloway J. R.* Partitioning of Ni between olivine and silicate melt: the «Henry's Law problem» reexamined. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 431—437, 1981.

93. *Drever J. I.* The magnesium problem. In: *The Sea*, vol. 5: *Marine Chemistry* (ed. *E. D. Goldberg*), pp. 337—357, 1974.
94. *Duchesne J.-C.* Iron-titanium oxide minerals in the Bjerkrem—Sogndal massif, southwestern Norway. *J. Petrol.* 13, 57—81, 1972.
95. *Dudas M. J., Schmitt R. A., Harward M. E.* Trace element partitioning between volcanic plagioclase and dacitic pyroclastic matrix. *Earth Planet. Sci. Lett.* 11, 440—446, 1971.
96. *Du Fresne E. R., Anders E.* On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 1085—1114, 1962.
97. *Dunitz J. D., Orgel L. E.* Electronic properties of transition—metal oxides. II. Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 318—323, 1957.
98. *Dupuy C.* Coefficients de partage du strontium entre phases leucocrates des ignimbrites de Toscane (Italie). *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 95, 322—329, 1972.
99. *Edmunds W. M.* Geochemistry of brines in the Coal Measures of northeast England. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.)* 84, B39—B52, 1975.
100. *Edmunds W. M., Atherton M. P.* Polymetamorphic evolution of garnet in the Fanad aureole, Donegal, Eire. *Lithos* 4, 147—161, 1971.
101. *Eggler D. H., Rosenhauer M.* Carbon dioxide in silicate melts: II. Solubilities of CO_2 and H_2O in $\text{Ca MgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) liquids and vapors at pressures to 40 kb. *Am. J. Sci.* 178, 64—94, 1978.
102. *Elderfield H.* Authigenic silicate minerals and the magnesium budget in the oceans. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 286, 273—281, 1977.
103. *Ewart A., Taylor S. R.* Trace element geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks, Central North Island, New Zealand, Phenocryst data. *Contrib. Mineral. Petrol.* 22, 127—146, 1969.
104. *Faure G.* Principles of Isotope Geology, 464 pp. *J. Wiley & Sons*, 1977.
105. *Faure G., Powell J. L.* Strontium Isotope Geology, 188 pp. *Springer-Verlag*, New York, 1972.
106. *Fegley B., Jr., Lewis J. S.* Volatile element chemistry in the solar nebula: Na, K, F, Cl, Br and P. *Icarus* 41, 439—455, 1980.
107. *Fenn P. M.* The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts. *Can. Mineral.* 15, 135—161, 1977.
108. *Fisher G. W.* The application of ionic equilibria to metamorphic differentiation: an example. *Contrib. Mineral. Petrol.* 29, 91—103, 1970.
109. *Fisher G. W.* Nonequilibrium thermodynamics in metamorphism. In: *Thermodynamics in Geology* (ed. *D. G. Fraser*), pp. 381—403. *Reidel*, 1977.
110. *Fleischer M.*, ed. *Data of Geochemistry*, 6th edn. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 440, 1962.
111. *Flood H., Knapp W. J.* Structural characteristics of liquid mixtures of feldspar and silica. *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 259—263, 1968.
112. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry, 688 pp. *Cornell University Press*, 1953.
113. *Foland K. A.* Alkali diffusion in orthoclase. In: *Geochemical Transport and Kinetics* (eds. *A. W. Hofmann, B. J. Giletti, H. S. Yoder, Jr., R. A. Yund*), pp. 77—98. *Carnegie Inst. Washington, Publ.* 634, 1974.
114. *Forester R. W., Taylor H. P., Jr.* ^{18}O -depleted igneous rocks from the Tertiary Complex of the Isle of Mull, Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 32, 11—17, 1976.
115. *Fraser D. G.*, ed. *Thermodynamics in Geology*. *D. Reidel Publ. Co.* 410 pp., 1977.
116. *Freer R.* An experimental measurement of cation diffusion in almandine garnet. *Nature* 280, 220—222, 1979.
117. *Freer R., O'Reilly W.* The diffusion of Fe^{2+} ions in spinels with relevance to the process of magnetization. *Mineral. Mag.* 43, 889—899, 1980.
118. *Friedman I., O'Neil J. R.* Compilation of stable isotope fractionation factors

- of geochemical interest. In: Data of Geochemistry (ed. M. Fleischer), 6th edn, U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-KK, 1977.
119. Froese E. Applications of thermodynamics in metamorphic petrology. Pap. Geol. Surv. Can. 75—43, 1—37, 1976.
 120. Frondel J. W. Lunar Mineralogy, 323 pp., Wiley, 1975.
 121. Fuge R. On the behavior of fluorine and chlorine during magmatic differentiation. Contrib. Mineral. Petrol. 61, 245—249, 1977.
 122. Fumi F. G., Tosi M. P. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides. I. J. Phys. Chem. Solids 25, 31—43, 1964.
 123. Fyfe W. S., Price N. J., Thompson A. B. Fluids in the Earth's Crust, 383 pp., Elsevier, 1978.
 124. Gale N. H., Arden J. W., Hutchison R. The chronology of the Nakhla achondritic meteorite. Earth Planet. Sci. Lett. 26, 195—206, 1975.
 125. Ganapathy R., Anders E. Bulk compositions of the moon and earth, estimated from meteorites. Proc. 5th Lunar Sci. Conf., pp. 1181—1206, 1974.
 126. Garrels R. M. Mineral species as functions of pH and oxidation—reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits. Geochim. Cosmochim. Acta 5, 153—168, 1954.
 127. Garrels R. M., Christ C. L. Solutions, Minerals and Equilibria, 450 pp. Harper, 1965.
 128. Garrels R. M., Mackenzie F. T. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. In: Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Am. Chem. Soc. Advances in Chem. Series No. 67 (ed. R. F. Gould), pp. 222—242, 1967.
 129. Garrels R. M., Mackenzie F. T. Evolution of the Sedimentary Rocks, 397 pp. W. W. Norton & Co. Inc., 1971.
 130. Garrels R. M., Mackenzie F. T. A quantitative model for the sedimentary rock cycle. Marine Chem. 1, 27—41, 1972.
 131. Garrels R. M., Thompson M. E. A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci. 260, 57—66, 1962.
 132. Gast P. W. Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. Geochim. Cosmochim. Acta 32, 1057—1086, 1968.
 133. Ghose S. Mg^{2+} — Fe^{2+} order in an orthopyroxene $Mg_{0.93}Fe_{1.07}Si_2O_6$. Zeit. Krist. 125, 1—6, 1965.
 134. Goldich S. S. A study in rock weathering. J. Geol. 46, 17—58, 1938.
 135. Goldschmidt V. M. Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortsch. Mineral. Kristall. Petrogr. 17, 112—156, 1933.
 136. Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. Lond. 655—673, 1937.
 137. Goldschmidt V. M. Geochemistry, 730 pp. Clarendon Press, Oxford, 1954.
 138. Goldstein J. I., Ogilvie R. E. The growth of the Widmanstätten pattern in metallic meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 893—920, 1965.
 139. Goldstein J. J., Short J. M. Cooling rates of 27 iron and stony-iron meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1001—1023, 1967.
 140. Goldstein J. I., Short J. M. The iron meteorites, their thermal history and parent bodies. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1733—1770, 1967.
 141. Goles G. G. Cosmic abundances, nucleosynthesis and cosmic chronology. In: Handbook of Geochemistry, Part 1 (ed. K. H. Wedepohl), pp. 116—133. Springer-Verlag, 1969.
 142. Goodman R. J. The distribution of Ga and Rb in coexisting groundmass and phenocryst phases of some basic volcanic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 303—318, 1972.
 143. Govorov I. N., Stunzhas A. A. Mode of transport of beryllium in alkali metasomatism. Geochemistry No. 4, 402—409. Transl. from Geokhimiya (Publ. Acad. Sci. USSR), No. 4, 383—390, 1963.
 144. Gray C. M., Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. The identification of early condensates from the solar nebula. Icarus 20, 213—239, 1973.

145. *Green D. H., Ringwood A. E.* The genesis of basalt magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 15, 103—190, 1967.
146. *Green T. H., Green D. H., Ringwood A. E.* The origin of high-alumina basalts and their relationship to other basaltic magma type. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2, 41—51, 1967.
147. *Greenland L. P.* An equation for trace element distribution during magmatic crystallization. *Am. Mineral.* 55, 455—465, 1970.
148. *Greenwood H. J., ed.* Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits. *Mineral. Assoc. Can., Short Course Handbook*, 2 (Vancouver), 1977.
149. *Greenwood N. N.* Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, 194 pp. Butterworths, 1968.
150. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 579—619, 1972.
151. *Grossman L., Larimer J. W.* Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Sci.* 12, 71—101, 1974.
152. *Grover J.* Chemical mixing in multicomponent systems: an introduction to the use of Margules and other thermodynamic excess functions to represent non-ideal behaviour. In: *Thermodynamics in Geology* (ed. *D. G. Fraser*), NATO Advanced Study Institutes Series, pp. 67—97. Reidel Publ. Co., 1977.
153. *Guggenheim E. A.* Mixtures, Clarendon Press, Oxford, 1942.
154. *Gunner J. D.* Investigations of lower Palaeozoic granites in the Beardmore Glacier region. *Ant. J.U.S.* 9, 76—81, 1974.
155. *Haggerty S. E.* Apollo 14: Subsolidus reduction and compositional variations of spinels. *Proc. 3rd Lunar Sci. Conf.*, pp. 305—332, 1972.
156. *Hajash A.* Hydrothermal processes along mid-ocean ridges: an experimental investigation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 53, 205—226, 1975.
157. *Hakli T., Wright T. L.* The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 877—884, 1967.
158. *Hamilton D. L., Burnham C. W., Osborn E. F.* The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization of mafic magmas. *J. Petrol.* 5, 21—39, 1964.
159. *Hanov J. S.* Barite saturation in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 894—898, 1969.
160. *Hanson G. N.* The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 26—43, 1978.
161. *Hargraves R. B., ed.* Physics of Magmatic Processes, 585 pp. Princeton University Press, 1980.
162. *Harriss R. C., Adams J. A. S.* Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks. *Am. J. Sci.* 264, 146—173, 1966.
163. *Harrison W. J., Wood B. J.* An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.* 72, 145—155, 1980.
164. *Hart R.* Chemical exchange between sea water and deep ocean basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 9, 269—279, 1970.
165. *Hart S. R.* Diffusion compensation in natural silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 279—291, 1981.
166. *Hart S. R., Brooks C.* Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1799—1806, 1974.
167. *Hart S. R., Erlank A. J., Kable J. D.* Sea floor basalt alteration: some chemical and Sr isotopic effects. *Contrib. Mineral. Petrol.* 44, 219—230, 1974.
168. *Haskin L. A., Shik C.-Y., Bansal B. M., Rhodes J. M., Wiesmann H., Nyquist L. E.* Chemical evidence for the origin of 76535 as a cumulate. *Proc. 5th Lunar Sci. Conf.*, pp. 1213—1225, 1974.
169. *Haughton D. R., Roeder P. L., Skinner B. J.* Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ. Geol.* 69, 451—467, 1974.

170. *Helgeson H. C.* Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions — I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 853—877, 1968.
171. *Helgeson H. C.* Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 421—469, 1971.
172. *Helgeson H. C.* Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions: Correlation and clarification. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1067—1070, 1972.
173. *Helgeson H. C., Delaney J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.* 278-A, 1—229, 1978.
174. *Helgeson H. C., Garrels R. M., Mackenzie F. T.* Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions — II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 455—482, 1969.
175. *Henderson L. M., Kracek F. C.* The fractional precipitation of barium and radium chromates. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 739—749, 1927.
176. *Henderson P.* Geochemical indicator of the efficiency of fractionation of the Skaergaard intrusion. *East Greenland. Mineral. Mag.* 40, 285—291, 1975.
177. *Henderson P.* Irregularities in patterns of element partition. *Mineral. Mag.* 43, 399—404, 1979.
178. *Henderson P., Dale I. M.* The partitioning of selected transition element ions between olivine and groundmass of oceanic basalts. *Chem. Geol.* 5, 267—274, 1969.
179. *Henderson P., Williams C. T.* Variation in trace element partition (crystal magma) as a function of crystal growth rate. In: *Origin and Distribution of the Elements* (ed. *L. H. Ahrens*), pp. 191—198. Pergamon, 1979.
180. *Hertogen J., Gijbels R.* Calculation of trace element fractionation during partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 313—322, 1976.
181. *Hess P. C.* Structure of silicate melts. *Can. Mineral.* 15, 162—178, 1977.
182. *Hess P. C.* Polymerization model for silicate melts. In: *Physics of Magmatic Processes* (ed. *R. B. Hargraves*), pp. 3—48. Princeton Univ. Press, 1980.
183. *Higuchi H., Nagasawa H.* Partition of trace elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 7, 281—287, 1969.
184. *Hildebrand J. H.* Solubility. XII, Regular solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 51, 66—80, 1929.
185. *Hildebrand J. H., Scott R. H.* Regular Solutions. Prentice Hall, 1962.
186. *Hoefs J.* Stable Isotope Geochemistry, 140 pp. Springer-Verlag, 1973.
187. *Hofmann A. W.* Diffusion in natural silicate melts: a critical review. In: *Physics of Magmatic Processes* (ed. *R. B. Hargraves*), pp. 385—417. Princeton Univ. Press, 1980.
188. *Holdren G. R., Jr., Berner R. A.* Mechanism of feldspar weathering — 1. Experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1161—1171, 1979.
189. *Holland H. D.* The geologic history of sea water — an attempt to solve the problem. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 637—651, 1972.
190. *Holland H. D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans, 351 pp. Wiley, 1978.
191. *Holland J. G., Lambert R. St. J.* Major element chemical composition of shields and the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 673—683, 1972.
192. *Humphris S. E., Thompson G.* Hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 107—125, 1978.
193. *Humphris S. E., Thompson G.* Trace element mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 127—136, 1978.
194. *Hurley P. M.* Absolute abundances and distribution of Rb, K and Sr in the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 273—284, 1968.

195. *Hurley P. M.* Correction to: Absolute abundances and distribution of Rb, K and Sr in the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 1025—1030, 1968.
196. *Hutchison R.* The formation of the Earth. *Nature* 250, 556—568, 1974.
197. *Hutchison R., Bevan A. W. R., Hall J. M.* Appendix to the Catalogue of Meteorites, 297 pp. British Museum (Natural History), 1977.
198. *Hutchison R., Bevan A. W. R., Easton A. J., Agrell S. O.* Mineral chemistry and relations among H-group chondrites. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 374, 159—178, 1981.
199. *Irvine T. N., Smith C. H.* The ultramafic rocks of the Muskox intrusion Northwest Territories, Canada. In: *Ultramafic and Related Rocks* (ed. *P. J. Wyllie*), pp. 38—49. Wiley, 1967.
200. *Irving A. J.* A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 743—770, 1978.
201. *Irving A. J., Frey F. A.* Distribution of trace elements between garnet megacrysts and host volcanic liquids of kimberlitic to rhyolitic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 771—787, 1978.
202. *Jacobs J. A., Russel R. D., Wilson J. T.* *Physics and Geology*, 2nd edn., 622 pp. McGraw-Hill, 1974.
203. *Jäger E., Hunziker J. C.*, eds. *Lectures in Isotope Geology*, 329 pp. Springer-Verlag, 1979.
204. *Jambon A., Carron J.-P.* Étude expérimentale de la diffusion cationique dans un verre basaltique: alcalins et alcalino-terreux. *Bull. Minéral.* 101, 22—26, 1978.
205. *Jambon A., Carron J.-P., Delbove F.* Données préliminaires sur la diffusion dans les magmas hydratés: le césium dans un liquide granitique à 3 kbar. *C. R. Acad. Sci. Paris D*, 287, 403—406, 1978.
206. *Jensen B. B.* Patterns of element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2227—2242, 1973.
207. *Jessberger E. K., Huneke J. C., Wasserburg G. J.* Evidence for a ~4.5 aeon age of plagioclase clasts in a lunar highland breccia. *Nature* 248, 199—202, 1974.
208. *Johannes W.* Experimente zur metasomatischen Magnesitbildung. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 321—333, 1967.
209. *Kastner M.* The contribution of authigenic feldspars to the geochemical balance of alkali metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 650—653, 1974.
210. *Katsura T., Nagashima S.* Solubility of sulfur in some magmas at 1 atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 517—531, 1974.
211. *Keil K.* Meteorite composition. In: *Handbook of Geochemistry* (ed. *K. H. Wedepohl*), 1, pp. 78—115. Springer, 1969.
212. *Kirkpatrick R. J.* Crystal growth from the melt: a review. *Am. Mineral.* 60, 798—814, 1975.
213. *Kirkpatrick R. J.* Nucleation and growth of plagioclase, Makaopuhi and Alae lava lakes, Kilauea Volcano, Hawaii. *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 1977.
214. *Klein C., Jr.* Lunar materials: their mineralogy, petrology and chemistry. *Earth Sci. Rev.* 8, 169—204, 1972.
215. *Krauskopf K.* *Introduction to Geochemistry*, 721 pp. McGraw-Hill, New York, 1967.
216. *Kushiro I.* The system forsterite—diopside—silica with and without water at high pressures. *Am. J. Sci.* 267-A, 269—294, 1969.
217. *Kushiro I.* Effect of water on the compositions of magmas formed at high pressures. *J. Petrol.* 13, 311—334, 1972.
218. *Kushiro I.* On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift on the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. *Am. J. Sci.* 275, 411—431, 1975.
219. *Kushiro I., Yoder H. S., Jr., Mysen B. O.* Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures. *J. Geophys. Res.* 81, 6351—6356, 1976.
220. *Lacy E. D.* A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6, 1965.

221. *Lacy E. D.* The Newtonian flow of simple silicate melts at high temperature. *Phys. Chem. Glasses* 8, 238—246, 1967.
222. *Lagache M.* Contribution a l'étude de l'alteration des feldspaths dans l'eau, entre 100 et 200 °C, sous diverses pressions de CO₂, et application à la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 88, 223—253, 1965.
223. *Lagache M.* New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200 °C in CO₂ charged water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 157—161, 1976.
224. *Larimer J. W.* Chemical fractionations in meteorites — I. Condensation of elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1215—1238, 1967.
225. *Larimer J. W.* Composition of the earth: Chondritic or achondritic? *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 769—786, 1971.
226. *Larimer J. W., Anders E.* Chemical fractionations in meteorites — II. Abundance patterns and their interpretations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1239—1270, 1967.
227. *Latimer W. M.* *Oxidation Potentials*, 2nd edn. Prentice Hall, 1952.
228. *Leeman W. P.* Partitioning of Pb between volcanic glass and coexisting sanidine and plagioclase feldspars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 171—175, 1979.
229. *Leeman W. P., Scheidegger K. F.* Olivine/liquid distribution coefficients and a test for crystal-liquid equilibrium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 35, 247—257, 1977.
230. *Lerbekmo J. F., Platt R. L.* Promotion of pressure-solution of silica in sandstones. *J. Sediment. Petrol.* 32, 514—519, 1962.
231. *Lerman A.* Chemical equilibria and evolution of chloride brines. *Spec. Pap. Mineral. Soc. Am.* 3, 291—306, 1970.
232. *Lerman A.* *Geochemical Processes. Water and Sediment Environments*, 481 pp. Wiley, 1979.
233. *Levin B. J.* On the core of the moon. *Proc. 10th Lunar Sci. Conf.*, pp. 2321—2323, 1979.
234. *Livingstone D. A.* Chemical composition of rivers and lakes. In: *Data of Geochemistry* (ed. *M. Fleischer*), 6th edn. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-G, 64 pp., 1963.
235. *Loomis T. P.* Kinetics of a garnet granulite reaction. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 1—22, 1977.
236. *Long D. T., Angino E. E.* Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1183—1191, 1977.
237. *Lord H. C. III.* Molecular equilibria and condensation in a solar nebula and cool stellar atmospheres. *Icarus* 4, 279—288, 1965.
238. *Loughnan F. C.* *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*, 154 pp. American Elsevier, 1969.
239. *Lovering J. F., Nichiporuk W., Chodos A., Brown H.* The distribution of gallium, germanium, cobalt, chromium, and copper in iron and stony-iron meteorites in relation to nickel content and structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 11, 263—278, 1957.
240. *Lowry R. K., Henderson P., Nolan J.* Tracer diffusion of some alkali, alkaline-earth and transition element ions in a basaltic and an andesitic melt, and the implications concerning melt structure, 1982.
241. *Lowry R. K., Reed S. J. B., Nolan J., Henderson P., Long J. V. P.* Lithium tracer-diffusion in an alkali-basaltic melt — an ion-microprobe determination. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 36—40, 1981.
242. *McClure D. S.* The distribution of transition metal cations in spinels. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 311—317, 1957.
243. *McElhinney M. W.*, ed. *The Earth: Its Origin, Structure and Evolution*, 597 pp. Academic Press, 1976.
244. *McIntire W. L.* Trace element partition coefficients — a review of theory and applications to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1209—1264, 1963.

245. *Mackenzie F. T.* Sedimentary cycling and the evolution of sea water. In: Chemical Oceanography (eds. *J. P. Riley, G. Skirrow*), 2nd edn. 1, 309—364, 1975.
246. *Mackenzie F. T., Garrels R. M.* Chemical mass balance between rivers and oceans. *Am. J. Sci.* 264, 507—525, 1966.
247. *MacKenzie J. D.* Oxide melts. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 4, 293—318, 1962.
248. *McKie D., McKie C.* Crystalline Solids, 628 pp. Nelson, London, 1974.
249. *Martin R. F., Whitley J. E., Woolley A. R.* An investigation of rare-earth mobility: fenitized quartzites, Borrelan Complex, N. W. Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 66, 69—73, 1978.
250. *Mason B.* Meteorites, 274 pp. Wiley, 1962.
251. *Mason B.* Principles of Geochemistry, 3rd edn., 329 pp. Wiley, 1966.
252. *Mason B.* Handbook of Elemental Abundances in Meteorites, 555 pp. Gordon & Breach, 1971.
253. *Mason B.* The Allende meteorite—Cosmochemistry's Rosetta Stone? *Accounts Chem. Res.* 8, 217—224, 1975.
254. *Mason B.* Cosmochemistry. Part 1, Meteorites. In: Data of Geochemistry (ed. *M. Fleischer*), 6th edn. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-B-1, 132 pp., 1979.
255. *Mason B., Jarosewich E.* The Barea, Dyarrl Island, and Emery meteorites, and a review of the mesosiderites. *Mineral. Mag.* 39, 204—215, 1973.
256. *Mason B., Wiik H. B.* The amphoterites and meteorites of similar composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 533—538, 1964.
257. *Masson C. R., Smith I. B., Whiteway S. G.* Activities and ionic distributions in liquid silicates: application of polymer theory. *Can. J. Chem.* 48, 1456—1464, 1970.
258. *Masuda A.* Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation—index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 10, 173—187, 1962.
259. *Matsui A., Onuma N., Nagasawa H., Higuchi H., Banno S.* Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 100, 315—324, 1977.
260. *Medaris L. G.* Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene. *Am. J. Sci.* 267, 945—968, 1969.
261. *Milne-Thomson L. M., Combrie L. J.* Standard four-figure mathematical tables. Macmillan, London.
262. *Misener D. J.* Cationic diffusion in olivine to 1400 °C and 35 kbar. In: Geochemical Transport and Kinetics (ed. *A. W. Hofmann, B. J. Giletti, H. S. Yoder, Jr., R. A. Yund*), pp. 117—129. Carnegie Inst. Washington, Publ. 634, 1974.
263. *Moorbath S., O'Nions R. K., Pankhurst R. J., Gale N. H., McGregor V. R.* Further rubidium—strontium age determination on the very Precambrian rocks of the Godthaab district, West Greenland. *Nature Phys. Sci.* 240, 73—82, 1972.
264. *Morris R. V., Haskin L. A.* EPR measurement of the effect of glass composition on the oxidation state of europium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1435—1445, 1974.
265. *Mottl N. J., Holland H. D.* Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater—I. Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1103—1115, 1978.
266. *Mottl M. J., Holland H. D., Corr R. F.* Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater-II. Experimental results for Fe, Mn and sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 869—884, 1979.
267. *Muehlenbachs K., Clayton R. N.* Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts. *Can. J. Earth Sci.* 9, 172—184, 1972.
268. *Muehlenbachs K., Clayton R. N.* Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on sea water. *J. Geophys. Res.* 81, 4365—4369, 1976.

269. *Mueller R. F.* Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.* 2, 83—93, 1969.
270. *Murthy V. R., Hilt H. T.* The chemical composition of the Earth's core: possibility of sulphur in the core. *Phys. Earth Planet. Inter.* 6, 125—130, 1970.
271. *Mysen B. O.* The role of volatiles in silicate melts: solubility of carbon dioxide and water in feldspar, pyroxene and feldspathoid melts to 30 kb and 1625°C. *Am. J. Sci.* 276, 969—996, 1976.
272. *Mysen B. O.* Partitioning of samarium and nickel between olivine, orthopyroxene, and liquid; preliminary data at 20 kbar and 1025°C. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 1—7, 1976.
273. *Mysen B. O.* The solubility of H₂O and CO₂ under predicted magma genesis conditions and some petrological and geophysical implications. *Rev. Geophys. Space Phys.* 15, 351—361, 1977.
274. *Mysen B. O.* Nickel partitioning between olivine and silicate melt: Henry's law revisited. *Am. Mineral.* 64, 1107—1114, 1979.
275. *Mysen B. O., Virgo D.* Trace element partitioning and melt structure: an experimental study at 1 atm. pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1917—1930, 1980.
276. *Mysen B. O., Virgo D., Harrison W. J., Scarfe C. M.* Solubility mechanisms of H₂O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* 65, 900—914, 1980.
277. *Nafziger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO—FeO—SiO₂. *Am. Mineral.* 52, 1364—1385, 1967.
278. *Nagasawa H.* Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 9, 359—364, 1970.
279. *Nagasawa H., Schnetzler C. C.* Partitioning of rare earth, alkali and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magma. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 953—968, 1971.
280. *Nagasawa H., Wakita H.* Partition of uranium and thorium between augite and host lavas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 917—921, 1968.
281. *Nagy B.* Carbonaceous Meteorites, 747 pp. Elsevier, 1975.
282. *Navrotsky A.* Silicates and related minerals: solid state chemistry and thermodynamics applied to geothermometry and geobarometry. *Prog. Solid State Chem.* 11, 203—264, 1976.
283. *Navrotsky A.* Thermodynamics of element partitioning: (1) Systematics of transition metals in crystalline and molten silicates and (2) Defect chemistry and «the Henry's Law problem». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 887—902, 1978.
284. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* The thermodynamics of cation distribution in simple spinels. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2701—2714, 1967.
285. *Nelson L. S., Blander M., Skaggs S. R., Keil K.* Use of a CO₂ laser to prepare chondrule like spherules from supercooled molten oxide and silicate droplets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 338—344, 1972.
286. *Nesbitt H. W.* A consistency test for single ion activity coefficients in electrolytic solutions, including seawater. *Chem. Geol.* 29, 107—116, 1980.
287. *Nicholls J., Carmichael I. S. E., Stormer J. C., Jr.* Silica activity and P_{total} in igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 33, 1—20, 1971.
288. *Noble D. C., Hedge C. E.* Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural silicic liquid. *Contrib. Mineral. Petrol.* 29, 234—241, 1970.
289. *Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67, 551—578, 1972.
290. *Ohmoto H., Rye R. O.* Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in the Kuroko Deposits, Japan. *Econ. Geol.* 69, 947—953, 1974.
291. *Ollier C. D.* Weathering, 303 pp. Longmans, 1975.
292. *O'Nions R. K., Smith D. G. W.* Bonding in silicates: an assessment of bonding in orthopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 249—257, 1973.

293. *Onuma N., Higuchi H., Wakita H., Nagasawa H.* Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 47—51, 1968.
294. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope temperatures of «equilibrated» ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 157—168, 1972.
295. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope cosmothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 169—188, 1972.
296. *Owen D., McConnell J. D. C.* Spinodal unmixing in an alkali feldspar. In: *The Feldspars* (Proc. NATO Advanced Study Inst. July 1972) (eds. *W. S. Mackenzie, J. Zussman*), pp. 424—439. Manchester Univ. Press, 1974.
297. *Pačes T.* Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2641—2663, 1973.
298. *Pakiser L. C., Robinson R.* Composition of the continental crust as estimated from seismic observations. In: *The Earth Beneath the Continents* (ed. *J. S. Steinhart, T. J. Smith*). *Am. Geophys. Union, Geophys. Mon.* 10, 620—626, 1967.
299. *Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J.* The determination of small time differences in the formation of planetary objects. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 361—376, 1969.
300. *Parker R. L.* Composition of the Earth's crust. In: *Data of Geochemistry* (ed. *M. Fleischer*), 6th edn., 19 pp. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-D, 1967.
301. *Patchett P. T., Tatsumoto M.* Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature* 288, 571—574, 1980.
302. *Pauling L.* *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., 644 pp. Cornell University Press, 1960.
303. *Pauling L.* Crystallography and chemical bonding of sulfide minerals. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.* 3, 125—131, 1970.
304. *Petrović R., Berner R. A., Goldhaber M. B.* Rate control in dissolution of alkali feldspars — I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 537—548, 1976.
305. *Phillips C. S. G., Williams R. J. P.* *Inorganic Chemistry*, 2 vols., 685 pp. and 683 pp. Clarendon Press, Oxford, 1965/1966.
306. *Philpotts J. A., Schnetzler C. C.* Phenocryst — matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba with applications to anorthosite and basalt genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 307—322, 1970.
307. *Pinckney D. M., Raftar T. A.* Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the Upper Mississippi Valley zinc — lead deposit. *Econ. Geol.* 67, 315—328, 1972.
308. *Poldervaart A.* Chemistry of the earth's crust. In: *Crust of the Earth — a symposium* (ed. *A. Poldervaart*), pp. 19—144. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 62, 1955.
309. *Powell R.* A comparison of some mixing models for crystalline silicate solid solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 46, 265—274, 1974.
310. *Powell R.* Activity — composition relationships for crystalline solutions. In: *Thermodynamics in Geology* (ed. *D. G. Fraser*), pp. 57—65. *D. Reidel Publ. Co.*, 1977.
311. *Powell R.* *Equilibrium Thermodynamics in Petrology. An Introduction*, 284 pp. Harper & Row, 1978.
312. *Powell R.* The thermodynamics of pyroxene geotherms. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 288, 459—469, 1978.
313. *Powell M., Powell R.* Plagioclase — alkali-feldspar geothermometry revisited. *Mineralog. Mag.* 41, 253—256, 1977.
314. *Preston M. A.* *Physics of the Nucleus*, 671 pp. Addison-Wesley Publ. Co., 1962.
315. *Putnis A., McConnell J. D. C.* *Principles of Mineral Behaviour*, 257 pp. Blackwells, 1980.

316. *Pytkowicz R. M.* Some trends in marine chemistry and geochemistry. *Earth Sci. Rev.* 11, 1—46, 1975.
317. *Rankama K., Sahama Th. G.* *Geochemistry*, 912 pp. University of Chicago Press, 1950.
318. *Rayleigh J. W. S.* Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philos. Mag.* 5th ser. 42, 493—498, 1896.
319. *Rayleigh J. W. S.* On the distillation of binary mixtures. *Philos. Mag.* 6th ser. 4, 521—537, 1902.
320. *Reeves H.* *Nuclear Reactions in Stellar Surfaces and their Relation with Stellar Evolution*, 87 pp. Gordon & Breach Science Publ., 1971.
321. *Richard P., Shimizu N., Allegre C. J.* $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 31, 269—278, 1976.
322. *Richardson F. D.* *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, 2 vols., 559 pp. Academic Press, 1974.
323. *Riley J. P., Skirrow G.*, eds. *Chemical Oceanography*, 2nd edn., 7 vols. Academic Press, 1975—1978.
324. *Ringwood A. E.* The chemical composition and origin of the earth. In: *Advances in Earth Sciences* (ed. *P. M. Hurley*), pp. 287—356. MIT Press, 1966.
325. *Ringwood A. E.* Chemical evolution of the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 41—104, 1966.
326. *Ringwood A. E.* Composition of the core and implications for origin of the earth. *Geochem. J.* 11, 111—135, 1977.
327. *Ringwood A. E.* *Origin of the Earth and Moon*, 295 pp. Springer-Verlag, 1979.
328. *Ringwood A. E.* Composition and origin of the Earth. In: *The Earth: Its Origin, Structure and Evolution* (ed. *M. W. McElhinney*), pp. 1—58. Academic Press, 1979.
329. *Robertson D. E.* The distribution of cobalt in oceanic waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 553—567, 1970.
330. *Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp., 1978.
331. *Rock P. A.* *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*. Macmillan, 1969.
332. *Roedder E.* Composition of fluid inclusions. In: *Data of Geochemistry* (ed. *M. Fleischer*), U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-JJ, 1972.
333. *Ronov A. B., Yaroshevskiy A. A.* A new model for the chemical structure of the Earth's crust. *Geochem. Int.* 13, No. 6, 89—121, 1976.
334. *Ross J. E., Aller L. H.* The chemical composition of the Sun. *Science* 191, 1223—1229, 1976.
335. *Rubey W. M.* Geologic history of sea water. An attempt to state the problem. *Geol. Soc. Am. Bull.* 62, 1111—1148, 1951.
336. *Rucklidge J.* Chlorine in partially serpentinized dunite. *Econ. Geol.* 67, 38—40, 1972.
337. *Ruxton B. P.* Measures of the degree of chemical weathering of rocks. *J. Geol.* 76, 518—527, 1968.
338. *Rye R. O., Ohmoto H.* Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. *Econ. Geol.* 69, 826—842, 1974.
339. *Ryerson F. J., Hess P. C.* Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 921—932, 1978.
340. *Sato M., Hickling N. L., McLane J. E.* Oxygen fugacity values of Apollo 12, 14 and 15 lunar samples and reduced state of lunar magmas. *Proc. 4th Lunar Sci. Conf.*, pp. 1061—1079, 1973.
341. *Samford R. F.* Three Fortran programs for finite-difference solutions to

- binary diffusion in one and two phases with composition- and time-dependent diffusion coefficient. *Computers Geosci.* 7, 1981.
342. Saxena S. K., Ghose S. Mg^{2+} - Fe^{2+} order — disorder in orthopyroxenes and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. *Am. Mineral.* 56, 532—559, 1971.
343. Saxena S. K., Ribbe P. H. Activity — composition relations in feldspars. *Contrib. Mineral. Petrol.* 37, 131—138, 1972.
344. Sayles F. L., Mannheim F. T. Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: results from the Deep Sea Drilling Project. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 103—127, 1975.
345. Scarfe C. M. Viscosities of basic magmas at varying pressures. *Nature Phys. Sci.* 241, 101—102, 1973.
346. Schmitt H. H. Apollo and the geology of the Moon. *J. Geol. Soc. Lond.* 131, 103—119, 1975.
347. Schnetzler C. C., Philpotts J. A. Partition coefficients of rare-earth elements and barium between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts — I. In: *Origin and Distribution of the Elements* (ed. L. H. Ahrens), pp. 929—938. Pergamon, 1968.
348. Schnetzler C. C., Philpotts J. A. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts — II. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 331—340, 1970.
349. Schock H. H. Trace element partitioning between phenocrysts of plagioclase, pyroxenes and magnetite and the host pyroclastic matrix. *J. Radioanal. Chem.* 38, 327—340, 1977.
350. Schwarcz H. P., Scott S. D., Kissin S. A. Pressure of formation of iron meteorites from sphalerite compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1457—1466, 1975.
351. Scott E. R. D., Wasson J. T. Classification and properties of iron meteorites. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, 527—546, 1975.
352. Scott S. D. Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains. *Am. Mineral.* 61, 661—670, 1976.
353. Scott S. D., Barnes H. L. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.* 66, 653—669, 1971.
354. Sears D. W. *The Nature and Origin of Meteorites*, 187 pp. Adam Hilger Ltd. (Bristol), 1978.
355. Seifert F. A., Virgo D. Kinetics of the Fe^{2+} - Mg , order — disorder reaction in anthophyllites: Quantitative cooling rates. *Science* 188, 1107—1109, 1975.
356. Selbin J. The origin of the chemical elements. I. *J. Chem. Ed.* 50, 1973.
357. Selbin J. The origin of the chemical elements. II. *J. Chem. Ed.* 50, 380—387, 1973.
358. Seyfried W. E., Bischoff J. L. Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1937—1947, 1979.
359. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 32, 751—767, 1976.
360. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst. B*, 25, 925—946, 1969.
361. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst. B*, 26, 1046—1048, 1970.
362. Shapiro M. M., Silberrerg R., Tsao C. H. Relative abundances of cosmic rays at their sources. *Acta Physica Academiae Scientiarum, Hungaricae* 29, Suppl. 1, 479—484, 1970.
363. Shaw D. M. The camouflage principle and trace element distribution in magmatic minerals. *J. Geol.* 61, 142—151, 1953.
364. Shaw D. M. Trace element fractionation during anatexis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 237—243, 1970.

365. *Shaw D. M.* Trace element behaviour during anatexis in the presence of a fluid phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 933—943, 1978.
366. *Shido F., Miyashiro A., Ewing M.* Compositional variation in pillow lavas from the mid-Atlantic ridge. *Marine Geol.* 16, 177—190, 1974.
367. *Shieh Y. N., Taylor H. P., Jr.* Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. *J. Petrol.* 10, 307—331, 1969.
368. *Sillén L. G.* The physical chemistry of sea water. In: *Oceanography* (ed. *M. Sears*), pp. 549—581. *Am. Assoc. Advance Sci. Publ. No. 67*, 1961.
369. *Sillén L. G., Martell A. E.* Stability Constants of metal-Ion Complexes, *Spec. Publ. No. 17*, The Chemical Society, London, 1964.
370. *Sillén L. G., Martell A. E.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes (Suppl. 1 to *Spec. Publ. No. 17*) *Spec. Publ. No. 25*, The Chemical Society, London, 1971.
371. *Skirrow G.* The dissolved gases—carbon dioxide. In: *Chemical Oceanography* (eds. *J. P. Riley, G. Skirrow*), 2nd edn., 2, 1—192, 1975.
372. *Smith B. A., Goldstein J. I.* The metallic microstructures and thermal histories of severely reheated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1061—1072, 1977.
373. *Smith J. V.* Possible controls on the bulk composition of the earth: implications for the origin of the earth and moon. *Proc. 8th Lunar Sci. Conf.*, pp. 333—369, 1977.
374. *Smith J. V.* Mineralogy of the planets: a voyage in space and time. *Mineral. Mag.* 43, 1—89, 1979.
375. *Spooner E. T. C., Beckinsale R. D., Fyfe W. S., Smewing J. D.* O¹⁸ enriched ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pindos (Greece), and Troodos (Cyprus). *Contrib. Mineral. Petrol.* 47, 41—62, 1974.
376. *Stromer J. C., Jr.* A practical two-feldspar geothermometer. *Am. Mineral.* 60, 667—674, 1975.
377. *Storzer D., Selo M.* Uranium content and fission track ages of some basalts from the FAMOUS area. *Bull. Soc. Geol. France XVIII*, 807—810, 1976.
378. *Stumm W., Brauner P. A.* Chemical speciation. In: *Chemical Oceanography* (eds. *J. P. Riley, G. Skirrow*), 2nd edn., 1, 173—239, 1975.
379. *Stumm W., Morgan J. J.* *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 583 pp. Wiley, 1970.
380. *Suess H. E., Urey H. C.* Abundances of the elements. *Rev. Mod. Phys.* 28, 53—74, 1956.
381. *Sun C.-O., Williams R. J., Sun S.-S.* Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclase—liquid and clinopyroxene—liquid equilibria in oceanic ridge basalt: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1415—1433, 1974.
382. *Takahashi E.* Partitioning of Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1829—1844, 1978.
383. *Taylor G. F., Heymann D.* The formation of clear taenite in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 175—188, 1971.
384. *Taylor H. P., Jr.* The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 19, 1—71, 1968.
385. *Taylor H. P., Jr.* The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.* 69, 843—883, 1974.
386. *Taylor H. P., Jr.* Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 38, 177—210, 1978.
387. *Taylor H. P., Jr., Epstein S.* Relationship between O¹⁸/O¹⁶ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Part I. Principles and experimental results. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 73, 461—480, 1962.
388. *Taylor H. P., Jr., Forester R. W.* Low-O¹⁸ igneous rocks from the intrusive complexes of Skye, Mull, and Ardnamurchan, Western Scotland. *J. Petrol.* 12, 465—497, 1971.

389. *Taylor H. P., Jr., Turi B.* High ^{18}O igneous rocks from the Tuscan magmatic province, Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 55, 33—54, 1976.
390. *Taylor S. R.* The abundance of chemical elements in the continental crust — a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273—1285, 1964.
391. *Taylor S. R.* Tektites: a post-Apollo view. *Earth Sci. Rev.* 9, 101—123, 1973.
392. *Taylor S. R.* *Lunar Science: A Post-Apollo View*, 372 pp. Pergamon, 1975.
393. *Thompson G.* A geochemical study of the low-temperature interaction of sea-water and oceanic igneous rocks. *Trans. Am. Geophys. Un.* 54, 1015—1019, 1973.
394. *Tickle R. E.* The electrical conductance of molten alkali silicates. Part 1. Experiments and results. *Phys. Chem. Glasses* 8, 101—102, 1967.
395. *Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmers B.* The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Met.* 1, 428—437, 1953.
396. *Tomasson J., Kristmannsdottir H.* High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 36, 123—134, 1972.
397. *Toop G. W., Samis C. S.* Activities of ions in silicate melts. *Trans. Met. Soc. AIME* 224, 878—887, 1962.
398. *Tossell J. A., Vaughan D. J., Johnson K. H.* The electronic structure of rutile, wustite, and hematite from molecular orbital calculations. *Am. Mineral.* 59, 319—334, 1974.
399. *Toulmin P., Barton P. B., Jr.* A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 641—671, 1964.
400. *Treuil M., Varet J.* Critères volcanologiques, pétrologiques et géochimiques de la genèse et de la différenciation des magmas basaltiques: exemple de l'Afar. *Bull. Soc. Geol. France* 7th ser., 15, 506—540, 1973.
401. *Turner F. J.* *Metamorphic Petrology. Mineralogical and Field Aspects*, 403 pp. McGraw Hill, 1968.
402. *Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R.* Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* 62, 399—416, 1951.
403. *Van Schmus W. R.* Mineralogy and petrology of chondritic meteorites. *Earth Sci. Rev.* 5, 145—184, 1969.
404. *Van Schmus W. R., Hayes J. M.* Chemical and petrographic correlations among carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 47—64, 1974.
405. *Van Schmus W. R., Wood J. A.* A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 747—765, 1967.
406. *Vaniman D. T., Papike J. J.* Very low Ti (VLT) basalts: a new mare rock type from the Apollo 17 drill core. *Proc. 8th Lunar Sci. Conf.*, pp. 1443—1471, 1977.
407. *Vaughan D. J., Burns R. G., Burns V. M.* Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 365—381, 1971.
408. *Vincent E. A., Nightingale G.* Gallium in rocks and minerals of the Skaergaard intrusion. *Chem. Geol.* 14, 63—73, 1974.
409. *Virgo D., Hafner S. S.* Fe^{2+} , Mg order — disorder in natural orthopyroxenes. *Am. Mineral.* 55, 201—223, 1970.
410. *Waff H. F.* Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids. *Geophys. Res. Lett.* 2, 193—196, 1975.
411. *Wager L. R.* The major element variation of the layered series of the Skaergaard intrusion and a re-estimation of the average composition of the hidden layered series and of the successive residual magmas. *J. Petrol.* 1, 364—398, 1960.
412. *Wager L. R., Brown G. M.* *Layered Igneous Rocks*, 588 pp. Oliver & Boyd, 1968.
413. *Wager L. R., Deer W. A.* Geological investigations in east Greenland,

- Pt. III. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuaq, east Greenland, *Medd. Grønland* 105, No. 4, 1—352, 1939.
414. *Wager L. R., Mitchell R. L.* 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, 1951.
 415. *Walsh D., Donnay G., Donnay J. D. H.* Ordering of transition metal ions in olivine. *Can. Mineral.* 14, 149—150, 1976.
 416. *Wanke H., Baddenhausen H., Dreibus G., Jagoutz E., Kruse H., Palme H., Spettel B., Teschke F.* Multielement analyses of Apollo 15, 16 and 17 samples and the bulk composition of the moon. *Proc. 4th Lunar Sci. Conf.*, pp. 1461—1481, 1973.
 417. *Wasson J. T.* *Meteorites: Classification and Properties*, 316 pp. Springer-Verlag, 1974.
 418. *Wasson J. T., Wai C. M.* Composition of the metal, schreibersite and perpyrite of enstatite achondrites and the origin of enstatite chondrites and achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 169—184, 1970.
 419. *Watson E. B.* Two-liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 56, 119—134, 1976.
 420. *Watson E. B.* Partitioning of manganese between forsterite and silicate liquid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1363—1374, 1977.
 421. *Wedepohl K. H.*, executive editor. *Handbook of Geochemistry*, 2 vols. Springer, 1969—1978.
 422. *Wei G. C. T., Wuensch B. J.* Tracer concentration gradients for diffusion coefficients exponentially dependent on concentration. *J. Am. Ceram. Soc.* 59, 295—299, 1976.
 423. *Wells A. F.* *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edn., 1095 pp. Clarendon Press, Oxford, 1975.
 424. *Wells P. R. A.* Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 129—139, 1977.
 425. *White D. E.* Environments of generation of some base-metal ore deposits. *Econ. Geol.* 63, 301—335, 1968.
 426. *White D. E., Waring G. A.* Volcanic emanations. In: *Data of Geochemistry*, 6th edn. (ed. *M. Fleischer*), U. S. Geol. Surv. Bull. 440-K, 1963.
 427. *White D. E., Hem J. D., Waring G. A.* Chemical composition of sub-surface waters. In: *Data of Geochemistry*, 6th edn. (ed. *M. Fleischer*), U. S. Geol. Surv. Bull. 440-F, 1963.
 428. *Whiteway S. G., Smith I. B., Masson C. R.* Theory of molecular size distribution in multichain polymers. *Can. J. Chem.* 48, 33—45, 1970.
 429. *Whittaker E. J. W.* Factors affecting element ratios in the crystallization of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2275—2299, 1967.
 430. *Whittaker E. J. W.* Madelung energies and site preferences in amphiboles. *I. Am. Mineral.* 56, 980—996, 1971.
 431. *Whittaker E. J. W.* The cavities in a random close-packed structure. *J. Non-Crystal. Solids* 28, 293—304, 1978.
 432. *Whittaker E. J. W., Muntus R.* Ionic radii for use in geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 945—956, 1970.
 433. *Wiik H. B.* The chemical composition of some stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9, 279—289, 1956.
 434. *Wilcox R. E.* The liquid line of descent and variation diagrams. In: *The Evolution of the Igneous Rocks. Fiftieth Anniversary Perspectives* (ed. *H. S. Yoder, Jr.*), pp. 204—232, Princeton Univ. Press, 1979.
 435. *Williams R. J. P.* Deposition of trace elements in basic magma. *Nature* 184, 44, 1959.
 436. *Wilson A. F., Green D. C., Davidson L. R.* The use of oxygen isotope geothermometry on the granulites and related intrusives, Musgrave Ranges, Central Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 27, 166—178, 1970.
 437. *Wilson D. E.* Surface and complexation effects on the rate of Mn (II) oxidation in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1311—1317, 1980.

438. *Wilson T. R. S.* Salinity and the major elements of sea water. In: *Chemical Oceanography* (eds. *J. P. Riley, G. Skirrow*), 2nd edn., 1, 365—413, 1975.
439. *Winchell P.* The compensation law for diffusion in silicates. *High Temp Sci.* 1, 200—215, 1969.
440. *Windley B. F.*, ed. *The Early History of the Earth*, 619 pp. Wiley, 1976 [русский перевод: *Ранняя история Земли*. Под ред. *Б. Уиндли*. — М.: Мир, 1980, 620 с.].
441. *Wollast R.* Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 635—648, 1967.
442. *Wollast R.* The silica problem. In: *The Sea*, vol. 5, *Marine Chemistry* (ed. *E. D. Goldberg*), pp. 359—392. Wiley, 1974.
443. *Wood B. J.* Crystal field spectrum of Ni^{2+} in olivine. *Am. Mineral.* 59, 244—248, 1974.
444. *Wood B. J.* The application of thermodynamics to some subsolidus equilibria involving solid solutions. *Fortsch. Mineral.* 52, 21—45, 1975.
445. *Wood B. J.* Samarium distribution between garnet and liquid at high pressure. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 75, 659—662, 1976.
446. *Wood B. J.* The activities of components in clinopyroxene and garnet solid solutions and their application to rocks. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 286, 331—342, 1977.
447. *Wood B. J., Banno S.* Garnet—orthopyroxene and orthopyroxene—clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 42, 109—124, 1973.
448. *Wood B. J., Fraser D. G.* *Elementary Thermodynamics for Geologists*, 303 pp. Oxford Univ. Press, 1976.
449. *Wood J. A.* The cooling rates and parent planets of several iron meteorites. *Icarus* 3, 429—459, 1964.
450. *Wood J. A.* Chondrites: their metallic minerals, thermal histories, and parent planets. *Icarus* 6, 1—49, 1967.
451. *Wood J. A.* *Meteorites and the Origin of Planets*, 117 pp. McGraw Hill, 1968.
452. *Wood M. I., Hess P. C.* The structural role of Al_2O_3 and TiO_2 in immiscible silicate liquids in the system SiO_2 — MgO — CaO — FeO — TiO_2 — Al_2O_3 . *Contrib. Mineral. Petrol.* 72, 319—328, 1980.
453. *Wyllie P. J.* *The Dynamic Earth: Textbook in Geosciences*, 416 pp. Wiley, 1971.
454. *Yoder H. S., Jr.* *Generation of Basaltic Magma*, 265 pp. National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1976.
455. *York D., Farquhar R. M.* *The Earth's Age and Geochronology*, 178 pp. Pergamon, 1972.
456. *Yund R. A., McCallister R. H.* Kinetics and mechanisms of exsolution. *Chem. Geol.* 6, 5—30, 1970.
457. *Zachariasen W. H.* The atomic arrangement in glasses. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841—3851, 1932.

Предметный указатель

- Аккреция, теоретические модели 68
Активность 163
Амфотериты 15
Ангриты (авгитовые ахондриты) 15, 21
Анионы 281
Армоколит 54
Аррениуса диаграмма 194
— уравнение 210
Астеносфера 78
Астероиды 12
Атакситы 15, 21
Атмосфера 82
Атмофилы 85
Ахондриты 14—16, 20, 21, 62
Большой литофильный ион, термин 96
Бравойт 113
Вант-Гоффа соотношение 151
Вэсит 113
Взаимодействие вода — порода 247—249
Воды континентальные 252—273
Возраст космической экспозиции (время отрыва метеорита от родительского тела) 25
Время пребывания (элемента), понятие 283
Вулканические эманации и возгоны 103
Высокоспиновое состояние 146
Гальмиролиз 288
Гексаэдриты 15, 21
Генезис магмы 243—246
— рудных месторождений 249—251
Генри закон 164
— константа 164
Геобарометр сфалеритовый 186
Геобарометрия 180—187
Геотермометр двухполюшовпатовый 185
— железотитановый 186
— основанный на разрыве смесимости между диопсидом и энстатитом 183
— пирротин-пиритовый 185
Геотермометрия 180—187
Гетеровалентные замещения 130
Гетерогенное зародышеобразование 202
Гиббса функция (свободная энергия) 160
Гиббса — Дюгема уравнение 167
Гидросфера 82
Говардиты (пироксен-плагиоклазовые ахондриты) 15, 16, 21
Гольдшмидта правила 131
Горение водорода 40
— гелия 42
— кислорода 43
— углерода 43
Диогениты (гиперстенные ахондриты) 15, 16, 21
Диффузия 189—200
— в расплавах 194—196

- — твердых телах 196—200
- межзерновая 189
- объемная 189
- — в кристалле 197
- поверхностная 189
- температурная зависимость и компенсация 193, 194
- Добреилит 17
- Европиевая аномалия 62, 64, 88
 - — отрицательная 62
 - — положительная 62, 88
- Железомарганцевые конкреции 195
- Закон компенсации 195
- Зарождение кристаллов в расплаве 200—203
- Заряд иона 131—143
- Земная кора континентальная 78
 - — океаническая 78
 - — состав 78—82
- Земля, ахондритовая модель состава 72
 - геохимическая дифференциация 83—85
 - оболочки 69
 - — атмосфера 69
 - — гидросфера 69
 - — кора 69
 - — мантия 69
 - — ядро 69
 - пиролитовая модель состава 77
 - природа мантии 75—78
 - слоистая, или оболочечная, структура 68
 - состав в целом 70—74
 - — ядра 74, 75
 - хондритовая модель состава 72
- Зонная плавка 226
- Идеальный газ 164
- Изотипизм 129
- Изотопная геотермометрия 238—243
- Изотопы радиоактивные 233—236
 - распределение в геохимии 227—251
 - стабильные 236—238
- Индекс закристаллизованности 88
- Ионная сила раствора электролита 279
- Ионный радиус 131—143
- Ионы крупные литофильные (LLL-элементы) 141
- Истинная свободная энергия в стандартном состоянии 161
- Камасит 17, 21—23
- Карбонатное равновесие 254, 255
- Катионное упорядочение 110, 209, 210
- Катионы 281
- Каттерит 113
- Клаузиуса — Клапейрона* уравнение 163
- Ковалентная модель химической связи 154
- Ковалентность 153—159
- Ковалентные радиусы 158, 159
- Компенсационный эффект 193
- Константа равновесия 166
 - распределения 180
- Координация октаэдрическая 145
 - тетраэдрическая 147
- Коэффициент активности 164
 - изотопной диффузии 190
 - распределения валовый 94, 95
 - химической диффузии 190
- Коэффициенты диффузии перекрестные 191
 - распределения 93—102, 180
 - — зависимость от давления 101
 - — — — состава 101, 102
 - — — — температуры 101
 - самодиффузии 191
 - собственно диффузии 191
- Кристаллизационное фракционирование 216—223
- Кристаллизация равновесная 217
 - фракционная 217
- Кристаллическая структура 108—113
- Лиганды 143
- Литосфера 78
- Литофилы 85
- Луна 51—67

- общая характеристика минералогии и петрографии лунных образцов 54—57
- параметры 51
- состав 64—67
- характеристика ландшафта 52
- химические характеристики пород 58—64
- эволюция коры 57, 58
- Мантия верхняя** 76
 - нижняя 76
 - переходная зона 76
- Масуды* — *Кориэлла* диаграммы 87, 88
- Мезосидериты (пироксен-плагноклазовые железокламенные метеориты) 15, 22
- Мезосфера 82
- Метаморфизм 103
 - в закрытой системе 214—216
- Метасоматоз 103—106
- Метеориты 12—32
 - возраст космической экспозиции 25
 - — нуклеосинтеза 27
 - — образования 27
 - — удержания газа 25, 26
 - дата падения 25
 - железные 14, 15, 20—22
 - — аномальные 15
 - — I АВ 15
 - — II АВ 15
 - — III АВ 15
 - — скорость остывания 22—24
 - железокламенные 14, 15, 22
 - — скорость остывания 22—24
 - каменные 14, 15
 - минералогия и состав 14, 16—22
 - определение и классификация 12, 14, 15
 - происхождение 28—31
 - размер 14
 - форма 14
- Микроэлементы, распределение между фазами 176—179
- Молекулярные орбитали 154—156
 - — несвязывающие 155
 - — связывающие 155
- Мольная теплоемкость 162
- Морская вода, взаимодействие с породами 287—293
 - — постоянство состава 297—300
 - — формы нахождения элементов 279—282
 - — химический состав 273
 - — электропроводность 275
- Мостиковые кислородные связи 115
- Мохоровичи* (Мохо раздел 78
- Наклиты** (диоксид-оливиновые ахондриты) 15, 21
- Неохимический баланс вещества 285—287
- Нернста* коэффициент распределения 179
- Низкоспиновое состояние 146
- Нуклеосинтез, теории 38—45
- Орбиты** (энстатитовые ахондриты) 15, 16, 21
- Октаэдриты 15, 21
- Орбитали 144
- Ортопироксен 109
- Ортоферросилит 109
- Палласиты** (оливиновые железокламенные метеориты) 15, 22
- Параметры расщепления кристаллического поля 149
- Пегматиты 90
- Перидотиты 77, 78
- Пирит 113
- Пироксферроит 54
- Пиролит 77, 78
- Плавление равновесное 223
 - фракционное 223
- Плессит 23
- Полиморфные превращения 214
- Порядок — беспорядок в минералах 169—175
- Предпочтение структурных позиций 170—172
- Принцип дистраивания 156

- равной реакционной способности 123
- Радиогенные (дочерние) атомы 231
- Распад радиоактивных веществ 228
- твердых растворов 210—214
- Растворимость инконгруэнтная 255, 256
- конгруэнтная 253, 254
- Расщепление кристаллического поля 145
- Реакции нейтронного захвата 45
- протонного захвата 49
- расщепления 59
- Реголит, лунный грунт 53, 54, 56
- Регулярные растворы 174
- Рост кристаллов в расплаве 203, 204
- — контролируемый диффузией 205—209
- — — реакцией на поверхности 204, 205
- Серии или семейства горных пород 88
- Сеткомодификаторы 116
- Сеткообразователи 116
- Силикатные расплавы 113—129
- — влияние добавок воды 117—120
- — общая характеристика структуры 113—116
- — полиморфные модели 122—126
- — растворимость серы 121
- — — углекислого газа 120
- — — хлора 120
- — роль углекислого газа и других летучих 120—122
- — структурная позиция катионов 126—129
- Скргаардский интрузив 90, 202, 216
- Скорость радиоактивного распада 228
- Скрытая теплота кристаллизации 204
- Спинодаль 211
- Спиноды 211
- Стандартная свободная энергия образования 161
- Статистическая теория полимеров 123
- Стратосфера 82
- Твердофазные превращения 209—216
- Твердые растворы замещения 130
- — интерстициальные (внедрения) 130
- — непрерывного ряда 129
- — ограниченные 130
- Тектиты 31
- Теоретические модели структуры жидкости 127
- Теория кристаллического поля 143—153
- молекулярных орбиталей 154—156
- Термодинамическая температура (по Кельвину) 160
- Термосфера 82
- Транквиллитит 54
- Треугольные вариационные диаграммы 88
- Тропопауза 82
- Тропосфера 82
- Тэнит 17, 22, 23
- Тяжелые элементы, образование 45—49
- Уреилиты (оливин-пижонитовые ахондриты) 15, 16, 21
- Фика* законы 190
- Фотодезинтеграция 43
- Фракционирование изотопов 237
- Фракционная кристаллизация, вариации содержания элементов 89
- Фугитивность 163
- относительная 165
- Ханда* правило электронной конфигурации 145
- Харкера* диаграмма 88
- Химический потенциал 160—162
- Химическое выветривание 252
- Хлорность 275
- Хондриты 14—20, 62
- высокожелезистые (оливин-бронзовые), Н 15, 16, 19

- низкожелезистые (оливин-гиперстеновые), L 15, 16, 19
- — (с низким содержанием металла), LL 15, 16, 19
- углистые 15, 16, 19
- энстатитовые 15, 16, 19
- Хондры 17
- Цепемодификаторы 117
- Цепеобразователи 117
- Шассиньиты (оливиновые ахондриты) 15, 21
- Шпинели 110—112, 170
 - нормальные 111
 - обратные 111
- Шрейберзит 117
- Эвкриты (пироксен-плаггиоклазовые ахондриты) 15, 16, 21
- Эволюция звезд 39
- Эклогит 77, 78
- Электроотрицательность 157, 158
- Элементы атофильные 85
 - биофильные 85
 - взаимозамещаемые, или изоморфные 129
 - гидромагматофильные 96
 - кинетический контроль распределения 188—227
 - «космическая» распространенность и нуклеосинтез 32—51
 - литофильные 85
 - несовместимые 96, 141
 - распределение 86
 - — между фазами 175—180
 - распространенность 33—38
 - рассеянные 87
 - сидерофильные 85
 - структурный контроль распределения 107—159
 - термодинамический контроль распределения 160—188
 - халькофильные 85
- Энергия предпочтения октаэдрической позиции (OSPE) 150
- стабилизации кристаллического поля (CFSE) 146
- Энстатит 109
- Энтальпия 160
- Энтропия 160
- Эффективность фракционной кристаллизации 219
- Яна — Теллера эффект 149
- Allende, метеорит 19
- e-Процесс (равновесный процесс) 44, 45
- KREEP-базальты 56
- Moore County, метеорит 20
- p-Процесс 49
- r-Процесс 46, 47
- s-Процесс 46, 47

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Введение. Перевод <i>Е. В. Коптева-Дворникова</i>	8
Часть I	
ОСНОВЫ ХИМИЗМА	
1. Метеориты. Перевод <i>Е. В. Коптева-Дворникова</i>	12
2. «Космическая» распространенность элементов и нуклеосинтез. Перевод <i>Е. В. Коптева-Дворникова</i>	32
3. Луна. Перевод <i>Е. В. Коптева-Дворникова</i>	51
4. Земля. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	68
Часть II	
МАГМАТИЧЕСКИЕ И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	
5. Сведения о распределении элементов. Перевод <i>Е. В. Коптева-Дворникова</i>	86
6. Структурный контроль распределения элементов. Перевод <i>Е. В. Коптева-Дворникова</i>	107
7. Термодинамический контроль распределения элементов. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	160
8. Кинетический контроль распределения элементов. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	188
9. Распределение изотопов в геохимии. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	227
Часть III	
ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ	
10. Континентальные воды. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	252
11. Химическая океанография. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	273
Приложения. Перевод <i>Д. В. Гричука</i>	301
Литература	315
Предметный указатель	334

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Пол Хендерсон

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Старший научный редактор М. Е. Яковенко
Младший научный редактор А. В. Швыряева
Художник В. Е. Карпов
Художественный редактор А. Я. Мусин
Технический редактор А. Л. Гулина
Корректор А. Я. Шехтер

ИБ № 5037

Сдано в набор 25.09.84.
Подписано к печати 18.02.85.
Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1.
Печать высокая. Гарнитура литературная.
Объем 10,75 бум. л. Усл. печ. л. 21,50.
Усл. кр.-отт. 21,50. Уч.-изд. л. 22,93.
Изд. № 5/3406. Тираж 1750 экз.
Зак. 398. Цена 3 р. 80 к.

Издательство «Мир»
129820, ГСП, Москва, И-110,
1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

Издательство «Мир»
готовит к выпуску в 1985 г.

Циклическая и событийная седиментация: Пер. с англ./Под ред. Г. Эйзеле и А. Зейлахера. — 35 л., ил. — В пер.: 5 р. 50 к.

Коллективная монография, посвященная природе цикличности осадконакопления, лежащей в основе генетического, палеоэкологического и формационного анализов. Используя различные современные методы исследования и оригинальные идеи, авторы всесторонне характеризуют состав и строение отложений, выявляют часто скрытую цикличность и дают ей генетическую интерпретацию. Детальность, глубина изучения проблемы, большое количество прекрасных иллюстраций делают книгу полезным и необходимым пособием для широкого круга геологов, особенно литологов, палеонтологов, нефтяников, геохимиков.

**Издательство «Мир»
готовит к выпуску в 1985 г.**

Буалло Г. Геология окраин континентов: Пер. с франц. — 11 л., ил. — 1 руб. 70 к.

В книге дана характеристика различных аспектов геологии континентальных окраин с акцентом на общих закономерностях, геодинамике и моделях происходящих здесь процессов. Хотя значительная часть информации уже известна ученым, специально занимающимся этими вопросами, она разбросана по многочисленным журнальным статьям. Книга Г. Буалло — первая в зарубежной литературе — синтезирует всю эту обширную информацию, причем в сжатом, легко доступном, логично построенном и хорошо иллюстрированном тексте.

Для геологов всех специальностей, преподавателей и студентов геологических вузов.

**Издательство «Мир»
готовит к выпуску в 1985 г.**

Количественная стратиграфическая корреляция:
Пер. с англ./Под ред. Дж. Кубитта и Р. Реймента. —
24 л., ил. — В пер.: 3 р. 90 к.

Практически первое в геологической литературе обобщение материалов, посвященных различным аспектам применения математических методов и ЭВМ в стратиграфических исследованиях. Рассматриваются как теоретические основы, так и простые методики количественных расчетов, что позволяет использовать часть книги как практическое руководство для стратиграфов, особенно при проведении нефтепоисковых работ. Предлагаются новые методы анализа цикличности осадконакопления и алгоритмизации каротажных данных.

Для геологов-съемщиков и поисковиков, стратиграфов, литологов, нефтяников, студентов и преподавателей геологических специальностей.

103

4461