

Н. П. СЕМЕНЕНКО

# ГЕО— ХИМИЯ

## СФЕР

# ЗЕМЛИ

Zn  
Ag


Cd Hg In Tl

Sn Pb

550.4

Н.П. СЕМЕНЕНКО **ГЕО-  
ХИМИЯ**

**СФЕР  
ЗЕМЛИ**



ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,  
ДОПОЛНЕННОЕ  
И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

5058

КИЕВ  
НАУКОВА ДУМКА  
1987



В книге рассматриваются движущие силы геохимических процессов Земли в свете ведущей роли кислорода и водорода. Прослеживаются стадии возникновения из космического вещества окисленных силикатов протопланет и геосфер Земли с кислородным каркасом мантии и гидридным ядром. Освещаются закономерности геологической стадии формирования литосферы — континентальной коры и перидотитового слоя под воздействием глубинных флюидов, в связи с замедленной дегазацией водорода Земли.

Ответственный редактор

доктор физико-математических наук *И. В. Матяш*

Рецензенты

академик АН УССР *Н. П. Щербак*

доктор геолого-минералогических наук *Л. С. Галецкий*

Редакция научно-популярной литературы

С  $\frac{1903020000-134}{M221(04)-87}$  561-87

© Издательство «Наукова думка», 1983  
© Издательство «Наукова думка», 1987  
Издание второе, дополненное и переработанное

Полученные человечеством знания о Земле дают возможность научно обосновать предположения о составе глубин Земли, ее становление на протяжении четырехмиллиардной истории как единой геохимической системы. Новую эпоху в познании Земли открыла геохимия — наука о закономерностях химических элементов в Земле. В основе геохимии, творцом которой был В. И. Вернадский, лежат свойства химических элементов, периодическая система Д. И. Менделеева. Геохимия и геофизика — источники основной информации о глубинном составе и происхождении Земли.

Доступная нам кора Земли состоит на 90 % по объему и около 50 % по массе из кислорода, в глубинах же ее, как впервые предположил В. И. Вернадский, преобладает водород.

В 1954 г. нами была выдвинута концепция, что периферическая оболочка Земли — это окисленное космическое вещество, затем (1974) сформирована концепция о кислородно-водородной модели Земли с кислородным каркасом из силикатов, слагающих внешнюю оболочку — мантию, и сжатым гидридно-металлическим ядром внутри. Кислород и водород являются ведущими в геохимических процессах формирования Земли. Информацию о глубинных флюидах Земли несет дегазация и тепловая разгрузка планеты, происходящая в настоящее время.

В последнее десятилетие ведется широкое изучение газовой составляющей Земли — дегазации подземной атмосферы и на ее основе — глубинных флюидов. Успешно ведется начатое в АН УССР и развитое В. А. Калюжным (1967) исследование флюидов по газовым включениям в минералах, их состава, температуры гомогенизации и давления. Важное значение имеет выдвинутое Д. С. Коржинским представление о сквозьмагматических глубинных флюидах. Обширную информацию о веществе Земли внесла кристаллохимия, разработанная А. Е. Ферсманом и В. М. Гольдшмидтом. Кристаллохимическое направление представлено в АН УССР в работах А. С. По-

варенных, В. С. Соболева, Е. К. Лазаренко. Важное значение имеют представления о плотнейшей упаковке кристаллической решетки, разработанные Н. В. Беловым, об энергии кристаллической решетки, развитые А. Е. Ферсманом и в последнее время — В. С. Урусовым. Изучению физики минералов, энергии и типа связи посвящены работы А. С. Марфуни-на, О. П. Шаркина, И. В. Матяша, Е. Г. Куковского.

Важнейшую информацию о Земле внесли экспериментальные минералогические изучения твердофазных реакций при сверхвысоких давлениях, особенно полученные данные о сжимаемости элементов и экспериментальные расчеты параметров металлизации водорода. Они дали возможность А. С. Бережному (1968) в АН УССР разработать диаграмму границ существования силикатов со сверхплотной упаковкой и диспропорционирования силикатов. Эти новые данные о кристаллическом веществе при сверхвысоких давлениях позволили подойти к представлениям о минеральных фазовых состояниях в глубинных сферах — литосфере, верхней и нижней мантии и ядре Земли.

Бурное развитие изотопной геохимии и абсолютной геохронологии оказало революционизирующее влияние на изучение геологической и геохимической истории, на разработки схемы разрастающихся континентов Земли в целом. Крупный вклад в развитие геохронологии внесли украинские ученые Е. С. Бурксер, Н. П. Семененко, Н. П. Щербак, в Академии наук СССР Г. Д. Афанасьев, Э. К. Герлинг, А. И. Тугаринов и А. П. Виноградов.

Изучение состава начального этапа докембрийской коры позволило внести новые представления в познание ранней истории коры и ее происхождения. Возникла возможность по-новому развить учение о цикличности геохимических процессов в возникновении и формировании коры. Роль астрономических факторов в изучении цикличности процессов под воздействием астрорезонансных явлений освещалась Н. Ф. Балуховским, Л. Н. Панкулем, а влияние приливно-отливных явлений рассмотрено Ф. П. Белянкиным.

Важным толчком к изучению связи астрономии, космохимии и геохимии земных процессов и их взаимосвязи послужило исследование космического вещества и картины Вселенной в свете данных радиоастрономии. Большой вклад в развитие радиоастрономии в АН УССР внесен С. Я. Брауде. В изучение взаимосвязи процессов в Земле и космосе и происхождения планет земной группы коренной вклад внесли космические исследования с помощью запускаемых в космос аппаратов, которые оказали мощное воздействие на развитие новой отрасли естествознания — сравнительной планетологии. Изучение

вещества метеоритов, космической пыли, проводимые в АН УССР Э. В. Соболичем и в АН СССР А. А. Маракушевым и А. К. Лаврухиной, позволили выявить новые закономерности формирования планет и роль воздействия солнечного излучения на течение геохимических процессов на Земле.

Получаемая новая информация из различных областей естествознания, обобщенная в единую геохимическую систему познания, помогает формировать новые концепции геологического мировоззрения.

## КОСМИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Свойства мира зависят от того, достаточно ли он плотен или разряжен. Представления о составе космического вещества дает всеволновое изучение картины Вселенной. Межзвездный газ малой плотности составляет одну частицу на кубический сантиметр. В мире тяготения гравитация воспринимается как кривизна, искривление пространства вблизи масс. Чем сильнее поле гравитации, тем больше модуль радиуса кривизны данной области пространства.

Астрономическая эволюция тесно связана с химической конденсацией газа, его сжатие за счет сил тяготения связано с возрастанием внутреннего давления при уплотнении среды, что вызывает нагрев.

Существование межзвездных молекул свидетельствует о преобладании синтеза над распадом. Величина пылинок галактических туманностей около десятой доли микрона, поверхности этих частиц ускоряют реакции реагирующих с водородом веществ. Чем выше плотность частиц, тем больше в межзвездном облаке обнаруживается сложных молекул. В непрозрачных запыленных облаках происходит образование молекул при значительных низких температурах.

В межзвездном газе малой плотности, где на один кубический сантиметр приходится только один атом водорода, жизнь молекулы воды или аммиака составляет в среднем 100 лет, в облаках же с концентрацией частиц в 1000 раз большей время существования молекул воды достигает десятков миллионов лет.

Ширина рекомбинаций линий водорода ( $\Delta\nu$ ) служит термометром измерения (по ширине линии) тепловых скоростей частиц. Области ионизированного водорода — основная составляющая часть плотных холодных молекулярных областей.

В молекулярных облаках более высокой концентрации, в основном двухатомных молекул ( $H_2$ ) и более сложных молекул, концентрация может достичь миллиона атомов на  $1\text{ см}^3$ . В са-

мых плотных облаках, образующихся из диффузных облаков, вследствие гравитационного коллапса рождаются звезды.

В молекулярном облаке создаются необходимые условия для окончательного сжатия вещества в звезду.

Вокруг горячих звезд возникают волны более высоких сжатий газов и они стимулируют, как ударная волна вокруг передающегося по всему газопылевому облаку звездообразования, рождение новых сжатых скоплений.

Солнечная система, как и большинство звезд ветвей Галактики, обязана своим происхождением волнам плотности.

Вокруг центрального тела сжатия и образования горячей звезды — Солнца, очевидно, возникли волны сжатия второго порядка — газопылевидного вещества по периферии.

Волны второго порядка по периферии единого протосолнечного облака вызвали образование своих гравитационных полей-объектов сжатия второго порядка, т. е. протопланетных облаков.

Согласно этим представлениям планеты образуются одновременно в плотном межзвездном облаке, гравитационно связываются с протосолнечной туманностью, из которой конденсировалось газопылевидное облако Солнечной системы. Планеты — периферическая часть неоднородного гравитационного поля.

Модель единого сжимающегося газового облака Солнечной системы согласуется с распределением момента и массы между центральным солнечным телом и периферийными планетными образованиями.

Они представляют собой многоступенчатые системы с определенным механизмом передачи момента и массы в процессе сжатия единого протосолнечного облака холодного газа.

Протопланетное облако удерживается от Солнца на расстоянии  $R_j$ , которое обратно пропорционально отношению  $Y_j/m$  (атомной постоянной). Расстояние между центральным телом и протопланетой определяется отношением между атомной постоянной  $Y_j/m$  и гравитационным потенциалом  $M/R_j$ .

Если два газовых облака одинакового состава, то они удерживаются на расстоянии  $R_j$ , пропорциональном массе центрального тела. Центральное тело — Солнце воздействует на окружающую газопылевидную массу и очищает межпланетное пространство, конденсируясь в центре, но часть вещества сжимаемого облака задерживается и дифференцируется в гравитационных протопланетных полях второго порядка.

Силы, оказывающие влияние на газопылевидную составляющую в окрестностях Солнца, — это господствующие гравитация и электромагнитные силы, сообщающие ей ускорение, угловую скорость (ту же, что и центрального тела).

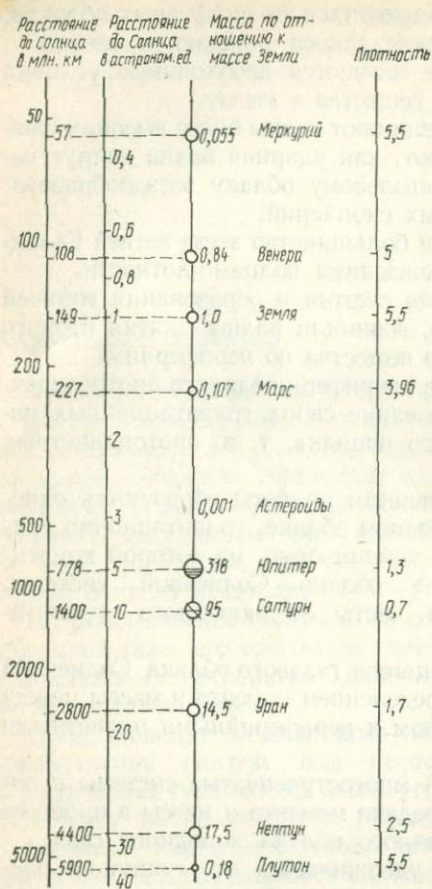


Рис. 1. Параметры планет Солнечной системы.

земной группы. Об этом процессе дифференциации свидетельствует тот факт, что и сейчас водород уносится из атмосферы Земли, в то время как другие более тяжелые газы и соединения молекул гравитационно стабильны в составе Земли.

Вывод о дифференциации и потере водорода планетами земной группы вытекает из сравнения состава планет. Параметры планет в зависимости от расстояния от Солнца, плотности и массы показаны на рис. 1.

Внутренние планеты земной группы, расположенные ближе всех к Солнцу на расстоянии одной астрономической единицы (Марс, Венера, Земля, Меркурий), являются сходными телами, сложенными окисленным силикатным веществом с

Состав протопланетных облаков был вначале, как и во всем межзвездном веществе, в основном водородным, и Солнце выметает все космические вещества из гравитации поля Солнечной системы, концентрируя его в массе центрального тела. Однако при этом происходит дифференциация в сжатых планетных облаках. Процесс сжатия протопланет земной группы сопровождается выделением и потерей массы водорода, поглощаемого Солнцем, и скоплением остаточных тяжелых компонентов протоблаков таких планет, как Земля.

Таким образом, Солнечная система — это область, где идет процесс скопления космического вещества, в основном водорода в центральном теле сжатия, а в его ближайшем окружении — в планетах Земной группы — происходит выметание водорода. Этот водородный вакуум ведет к скоплению оставшихся тяжелых элементов в обезводородистых сгустках планет

плотностью 3,96—5,5. Установлено сходство элементарного минералогического породного силикатного состава планет земной группы.

От них резко отличаются планеты-гиганты центральной группы — Юпитер и Сатурн, — удаленные от Солнца на пять астрономических единиц. Их плотность (1,3—0,7) близка к плотности воды, и характеризуются они в основном водородным составом. Юпитер сохранил свободный водород исходного состава космического вещества протосолнечного облака. Почему же Юпитер сохранил водородный исходный состав космического протопланетного вещества, на ранних стадиях общего для всей протяженной Солнечной системы? На Юпитере находится  $\frac{2}{3}$  всей массы планет, вращающихся вокруг Солнца, сила тяжести Юпитера в 2,3 раза больше, чем у Земли, а масса в 320 раз больше. Орбита Юпитера в пять раз длиннее, дальше от Солнца, чем Земля. Поэтому величина первой космической скорости на Земле 7,35 км/с, второй — 10,4 км/с, а на Юпитере составляет соответственно 41,4 и 52,3 км/с. Вследствие большой удаленности от Солнца и огромной массы утечка свободного водорода в область Солнца не происходила, и Юпитер сохранил свободный водород исходного состава космического вещества протосолнечного облака.

Юпитер считают несостоявшейся звездой, масса его настолько велика, что удержала водород, но недостаточна для начала термоядерной реакции, как на Солнце.

У Юпитера 14 спутников трех групп (вдвое больше, чем у Солнца), превосходящих по размерам Луну и Меркурий и в большинстве на 50 % состоящих из льда. Феноменальным является спутник Юпитера — Ио, который отличается могучей вулканической деятельностью.

Очевидно, вокруг планет-гигантов в периферических зонах наблюдается дифференциация и уплотнение вещества в формирующихся спутниках. Формирование колец и спутников в них, дифференциация вещества в связи с концентрацией водорода в центральном теле планеты-гиганта — это путь эволюции и образования вторичной ассоциации планет системы меньшего масштаба, вращающихся на орбите вокруг Солнца.

Юпитер имеет реликтовый характер исходного состава космического вещества, в то время как Солнце вследствие термоядерной реакции за время своего существования обогатилось гелием. Сравнивая стадии развития планет Солнечной системы, планет-гигантов, сохранивших исходный сугубо водородный состав ранних стадий эволюции космического вещества и всех планет земной группы, оболочки которых представляют кислородные тела на 91 % по объему и 50 % по массе, допускаем, что сначала образуются протопланетные облака

земной группы такого же первичного космического состава, а затем свободный водород в них полностью диссипирует в область Солнца, так как их гравитационное поле недостаточно для удержания свободного водорода. Вследствие этого на второй стадии образуются протопланеты земной группы, состоящие из более тяжелых гидридных компонентов.

Исчезновение первичного космического состава, потеря свободного водорода протопланетами связана с изменением массы  $M$ , общего вращательного импульса  $A$ , радиуса  $R$ , изменения запаса энергии  $E$ . Это сопровождается изменением в распределении внутренней температуры  $T$ , плотности  $P$  и концентрации вещества.

Таким образом, стадии развития планет земной группы выступают из водородного состава планет-гигантов — степени потери водорода в зависимости от их близости к Солнцу. Космические исследования позволили рассмотреть черты их эволюции, вулканической тектонической активности, ударных кратеров, щитовых вулканов, уступов, долин. В связи с космическими исследованиями произошло сближение астрономии планет со сравнительной планетологией, геохимией, геофизикой и геологией планет. Планеты Меркурий, Луна, Венера не содержат водорода. На Венере установлена углекислотная атмосфера и давление в 100 раз больше земного, температура  $470^{\circ}\text{C}$ . На высоте 50—60 км конденсируются «кислые дымы», содержащие серу и хлорсоединения, которые образовали слой облаков, очевидно, из серной кислоты и хлоридов. На Земле «кислые дымы» вулканов вымываются дождями из земной атмосферы в океаны. Наличие  $\text{CO}_2$  на Венере указывает на то, что вначале там была вода. Предполагается, что количество воды, потерянное Венерой благодаря ее близости к Солнцу, сопоставлялось с содержанием воды на Земле в океанах. На Марсе также наблюдается углекислотная атмосфера, но давление в 100—200 раз меньше земного. Вследствие низкой температуры из атмосферы конденсируется углекислота, образующая углекислотные шапки льда. На Марсе, вероятно, существовали климатические условия, когда атмосфера была в десятки раз плотнее, по поверхности текли реки. Предполагается наличие там подпочвенной воды, которая пребывает в состоянии вечной мерзлоты.

В сравнительной схеме эволюции планет Солнечной системы в связи с различной потерей водорода в зависимости от расстояния от Солнца меняется соотношение пяти основных компонентов  $U$ :  $U_1$  —  $\text{H}_2$  водород,  $U_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  воды;  $U_3$  — гидриды  $\text{SiH}_4$ ;  $U_4$  — оксиды и силикаты ( $\text{SiO}_2$ );  $U_5$  — Fe металлы.

В начальной стадии находится Юпитер и Сатурн, где сохранился весь водород их состава (свободный водород, гидриды,

вода) (рис. 2). При полной потере водорода образуются планеты, состоящие из окисленной силикатной периферической оболочки и металлического ядра, лишённые атмосферы. Эту конечную стадию представляет, очевидно, Меркурий. Промежуточный этап развития переживает Земля, которая находится в стадии частичной металлизации сохранившихся гидридов ядра, с мощной окисленной оболочкой мантии.

Первичное протооблако состояло из водорода, воды и гидридов. В нем на первой космической стадии в планетах земной группы прослеживалась потеря свободного водорода.

На второй стадии, когда в сжимающемся протооблаке остаются вода и гидриды, начинается процесс разложения гидридов и образования оксидов, формируется окисленная силикатная оболочка с гидридным ядром планеты. При этом вся первичная вода расходуется на образование кислородной силикатной оболочки. Происходит утечка водорода гидридов в область Солнца и образование планетного силикатного вещества.

На третьей геологической стадии, начиная с 3600 млн. лет, идет процесс образования силикатной земной коры и литосферы из силикатного пиролита мантии с гидридным ядром, сохранившимся в ядре. В связи с разложением гидридов идет дальнейшая замедленная потеря планетой водорода и преобразование первичного водорода флюидов во вторичную воду флюидов, развиваются процессы металлизации ядра.

Состав первичного протосолнечного космического облака был представлен на 85 % из свободного водорода и гелия, на 15 % из гидридов. Судя по составу окисленной мантии Земли, состоящей на 50 % по массе из кислорода и бескислородного ядра, составляющего  $\frac{1}{3}$  массы Земли, общее количество кислорода в веществе Земли составляет 30 %. Можно допустить, что в составе протокосмического облака вода также составляла 30 % массы гидридов. Поэтому состав космического облака был представлен на 85 % водородом и гелием, 5 % воды и 10 % гидридов элементов. Весь кислород сосредоточен в гидриде  $H_2O$  и только отчасти в радикале  $HCO$  — органических молекулах — формальдегидах. Судя по современной массе Земли —  $6040 \cdot 10^{24}$  г, начальная масса  $M$  протопланетного космического облака Земли в приливно-отливном поле растущего Солнца составила  $40200 \times 10^{24}$  г.

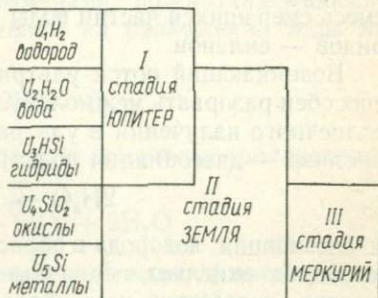
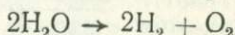


Рис. 2. Основные компоненты протопланет.

## СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ ПРОТОПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ

Облака свободного водорода планет земной группы исчезли благодаря испарению и диссипации — выметанию их в область центрального тела Солнца. Когда масса Солнца достигла критической величины и оно загорелось (термоядерный синтез), околокосмическое пространство было очищено от свободного водорода, протооблако Земли состояло из гидридов, представляющих 15 % первоначальной массы, в которых масса  $H_2O$  составила 30 % и представляла собой газопылевидную смесь сmerzшихся частиц воды и гидридов и газообразных гидридов — силанов.

Возникающий поток ультрафиолетового излучения Солнца способен разорвать межмолекулярные связи. Под воздействием солнечного излучения в ультрафиолете начался процесс фородиолиза — диссоциации воды на водород и кислород:



и диссипации водорода в область Солнца. Высвобождающийся кислород окисляет первичные гидриды протопланетного вещества, вследствие чего образуется вторичная вода.

Происходят такие реакции образования оксидов из гидридов:

	Использование кислорода на образование оксида
$SiH_4 + 4O \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$	1/2
$2AlH_3 + 6O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$	1/2
$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2O$	1/2
$CaH_2 + 2O \rightarrow CaO + H_2O$	1/2
$FeH_2 + 2O \rightarrow FeO + H_2O$	1/2
$2KH + 2O \rightarrow K_2O + H_2O$	1/4
$2NaN + 2O \rightarrow Na_2O + H_2O$	1/4

Идет процесс окисления гидридов и образования силикатов протопланет. В целом при окислении гидридов используется, с образованием оксидов, примерно половина первичной воды, разложенной в ультрафиолете на  $H_2$  и  $O$ . Поэтому происходит диссоциация циклически повторной воды до полного использования кислорода первичной космической воды протооблака планет для окисления гидридного вещества. За шесть циклов последовательно происходит диссоциация вторичной воды, используется 97,5 % первичного кислорода.

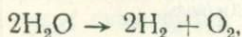
### Циклы

1	$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2O$	50 %
2	$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2$	25 %
3	$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2$	12 %

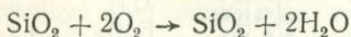
4	$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2O$	6 %
5	$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2O$	3 %
6	$MgH_2 + 2O \rightarrow MgO + H_2$	1,5 %
		97,5 %

Г. Дрейбус и Г. Венке (1984) считают, что Земля образовалась из окисленного вещества (В) под воздействием  $H_2O$  и восстановительного вещества (А). Окислительные процессы связаны с  $H_2O$ , находящейся в планетоземлях. Из определенных областей солнечной туманности  $H_2$  теряется быстрее, чем  $H_2O$ , которая удерживается в виде твердых крупинки льда.

Совместно с В. Е. Тепикиным нами подсчитана энергия, затраченная солнечным излучением на разложение воды на водород и кислород:



и энергия, пошедшая на окисление гидридов протопланетного облака по схеме



с образованием силикатов и вторичной воды, которая снова участвует в обороте.

В массе окисленной силикатной мантии Земли, равной  $4 \cdot 10^{27}$ , 50 % составляет кислород или масса кислорода —  $2 \cdot 10^{27}$  г, а так как вода при окислении участвовала дважды, то вся ее масса, разложенная Солнцем на Н и О, равна массе мантии —  $4 \cdot 10^{27}$  г, или  $1,2 \cdot 10^{26}$  молей.

При разложении  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$  затрачивается 485 808 Дж или для массы мантии —  $485\,808 \text{ Дж} \times 1,2 \cdot 10^{26} \text{ моль} = 6,10^{31} \text{ Дж}$ .

Таким образом, количество энергии, затраченное солнечным излучением на разложение воды на Н и О при окислении мантии, составляет  $6 \cdot 10^{31}$  Дж. При подсчете энергии, затраченной на образование оксидов элементов, слагающих силикаты пиролита мантии Земли, мы исходили из представленных в табл. 1 данных энергии бинарных соединений породообразующих оксидов и данных о составе пиролита мантии, базальта, трахибазальта и перидотита (табл. 2).

Тепловой эффект  $Q$  для 100 г среднего состава пиролита Украинского щита составляет 1 302 468 Дж, для 100 г трахибазальта — 1 271 058 Дж, для базальта — 1 286 972,4 Дж, для перидотита — 1 324 245,6 Дж.

Если масса мантии до глубины 2900 км составляет  $4 \cdot 10^{27}$  г, то тепловой эффект окисления вещества мантии составляет  $5,2 \times 10^{31}$  Дж. Это количество энергии теплового эффекта окисления вещества мантии адекватно количеству энергии, затрачен-

ной солнечным излучением на образование кислорода из воды, участвовавшей в окислении гидридного протопланетного облака, и образование оксидов силикатов мантии, равном  $6 \times 10^{31}$  Дж. Отсюда вытекает интересный вывод, что для планет земной группы солнечная энергия — радиация восполняла практически всю энергию для выноса. Планеты земной группы получили полное количество энергии, необходимое для рассеяния и утечки массы  $H_2$  и  $He$  в сферу Солнца. Давление сол-

Таблица 1. Энергии бинарных соединений породообразующих оксидо

Оксид	Энергия оксида, Дж/моль	Тепловой эффект, Q Дж/моль, $\Delta H^\circ K$
$SiO_2$	$13,01 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^6$
$Al_2O_3$	$15,36 \cdot 10^6$	$16,7 \cdot 10^6$
$Fe_2O_3$	$14,37 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^6$
$FeO$	$3,93 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$
$MoO$	$3,88 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^6$
$CaO$	$3,51 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^6$
$Na_2O$	$2,55 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^6$
$K_2O$	$2,38 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$

Таблица 2. Средние составы трахибазальта, базальта и перидотита (по Дэли) и пиролита (по Н. П. Семененко)

Оксид	Трахибазальт	Базальт	Перидотит	Пиролит
$SiO_2$	48,8	48,8	41,1	52,3
$Al_2O_3$	16,0	15,8	4,8	12,03
$Fe_2O_3$	4,3	5,4	4,0	3,41
$FeO$	6,3	6,3	7,1	9,18
$MoO$	5,4	6,0	32,0	12,34
$CaO$	8,2	8,9	4,4	7,17
$Na_2O$	3,9	3,2	0,1	1,42
$K_2O$	2,8	1,6	1,0	0,82

нечного излучения высвобождает у протопланет связанный водород.

О развитии нашей планеты — особенно о стадии окисления и образования силикатной оболочки — важную информацию дает изучение состава метеоритного вещества. Как отмечает А. А. Маракушев (1983), большинство исследователей рассматривают вещество метеоритов пояса астероидов Солнечной системы, развитое в гравитационном поле между Марсом и Юпитером, как продукт взрыва и раздробления планет, позволяющий видеть в них аналогию состава вещества Земли. Метеориты прошли первую стадию образования примитивного недифференцированного метеоритного вещества, представленного хондритами, и вторую стадию дифференциации на силикатно-пиролитовую и металлическую оболочку с выводом в ядро планеты, представленную безметаллическими ахондритами и железистыми метеоритами.

Среди метеоритов, как отмечает А. А. Маракушев (1984), хондриты представляют примитивное недифференцированное материнское планетное вещество, состоящее из основной силикатной составляющей и металлической составляющей, содержащей 1—11 % металлического железа. Хондриты делятся

на энстатитовые, форстеритовые, богатые железом, бедные железом, очень бедные железом и углистые хондриты. Из описания первой стадии недифференцированных метеоритов-хондритов, приведенного Э. В. Собоновичем (1984), наглядно выступает картина процессов образования силикатов — окисленного вещества из космических гидридов протооблака. Хондриты, сложенные силикатными хондрами и наполовину их обломками, содержат и металлическое неокисленное железо. Хондры — это спонтанная кристаллизация капель расплава с различным соотношением стекла и минеральных фаз силикатов. Наблюдаются структуры «хондры в хондре», где затвердевшие хондры захвачены каплей расплава более позднего образования.

Каждая хондра образовалась независимо друг от друга и принадлежит к различным химическим группам. Структура и состав их свидетельствуют о возникновении хондр в виде хаотически расположенных шариков и газовых пузырьков, быстро остывающих в виде стекла, которые частично успевают закристаллизоваться, а частично растрескиваются в связи с быстрым остыванием и соударением в газопылевидном облаке. Среда, в которой образовались хондры, — газ, представленный газообразными гидридами  $\text{SiO}_4$  и другими пылевидными частицами твердых гидридов. Из них возникают микроскопические шарики окислов, находящиеся в расплавленном состоянии.

Г. Курат (1984) также считает хондриты затвердевшими каплями огненного дождя. Хондры возникли из расплавленных, быстро остывших, частично закристаллизовавшихся частиц. Автор отмечает, что все описанное подтверждает магматическую природу хондр. Хондры состоят из нескольких фаз, имеющих непостоянные отношения, состав стекол и матриц: от пересыщенных до сильно недосыщенных кремнеземом. Пироксены и оливины переменного состава, плагиоклазы между альбитом и анортитом непостоянного состава.

Образование быстро остывающих капель расплава в холодном протооблаке можно объяснить окислением первичных гидридов кислородом, который выделяет при диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  под воздействием солнечного излучения, возникающего после загорания Солнца.

В сжимающемся протопланетном облаке, из которого уже раньше диссипировал в область Солнца свободный водород, при преобразовании гидридов в силикаты хондр возникла теплота. Огромные массы тепла, возникающие при окислении — горении гидридов, в «искрящемся» протооблаке планеты, вызывают мощное инфракрасное излучение. Тепловое излучение должно быть весьма интенсивным и достаточным, для того чтобы продолжался процесс сжатия протооблака планеты

до образования сплошной окисленной силикатной оболочки, подобной мантии Земли. Если бы не было мощного инфракрасного излучения, нагрев помешал бы дальнейшему сжатию и аккумуляции протопланетного облака

В формировании протопланет, как и всей Солнечной системы, основную роль играет процесс взаимодействия гравитационного сжатия и теплового расширения. Сжатие начинается, когда потенциальная энергия тяжести, вызываемая размером и массой, превысит кинетическую энергию движения, вызываемую температурой. Увеличивающаяся плотность вследствие роста сжатия может задерживаться ростом температуры, если недостаточно инфракрасное излучение.

Конденсация газа, его сжатие за счет сил тяготения связаны с возрастанием внутреннего давления при уплотнении среды, что вызывает нагрев. Чтобы гравитационное самосжатие не остановилось, необходим отвод тепла в виде инфракрасного излучения.

По мнению многих исследователей, это может привести к раздроблению планет, что имело место в гравитационном поле в метеоритном поясе астероидов.

Протоземля на стадии окисления гидридного протооблака Земли и образования недифференцированного хондритного вещества планет земной группы продолжала сжиматься, выделяя интенсивную тепловую энергию, затраченную на окисление. Если считать, что окисление гидридов, в результате которого образовался кислородный каркас, сложенный силикатным пиролитом мантии, закончилось 3600 млн. лет назад (возраст древнейших пород коры), а Солнечная система насчитывает 5000 млн. лет, т. е. первичное окисление и образование силикатов шло на протяжении 1500 млн. лет, то в год Протоземля выделяла  $35 \cdot 10^{22}$  Дж.

Земля сейчас ежегодно теряет энергии  $10^{21}$  Дж, следовательно, в период интенсивного окисления — образования хондритов тепловой поток (энерговыделение) был намного больше. Заметим, что тепловые потоки в подвижных зонах графитизации коры в геологическую стадию повышаются в десятки раз в сравнении с потоком на платформах в период покоя.

Аккумуляция хондритового состава, происходящая в сжимающемся окисленном протооблаке, приводит к дифференциации на ахондриты, представляющие дифференцированное расслоение силикатного вещества оболочки мантии, и железные метеориты, представляющие богатую железом внутреннюю часть Земли.

Как отмечает А. А. Маракушев (1983), они представляют вторую стадию дифференциации планеты на силикатную пиролитовую оболочку и металлическое ядро с водородом Эта

дифференциация связана и с тем, что вначале окислились газообразные гидриды кремния и алюминия, а твердые гидриды (в первую очередь гидриды железа) при недостатке кислорода, надо полагать, оставались неокисленными.

Для окисления космического гидридного вещества протопланетного облака, как известно, недоставало 30 % кислорода. Эти остаточные гидридные протопланетные вещества, в первую очередь гидрид железа, сосредоточились в ядре планеты, составляющем 30 % массы планеты. Сжимающееся окисленное протооблако привело к образованию окисленной силикатной оболочки мантии и сжатию остаточного бескислородного ядра Земли. Потенциальная гравитационная энергия Земли при ее конденсации, как отмечает С. И. Субботин, составляет  $2,5 \cdot 10^{32}$  Дж.

Сведения о составе силикатной наружной дифференцированной оболочки Земли несут ахондриты, среди которых выделяются богатые оксидами магния и бедные оксидами железа, кальцием орбиты, диагониты, близкие к дунит-гарцбургитам и ахондритам, богатые кальцием, содержащие в равных отношениях оксиды магния и железа — пироксенплагиоклазового состава, близкие оливиновым базальтам — эвкриты, шергиты, наклиты.

Нами рассчитан состав пиролита астеносферы, питавшего вулканизм эвгеосинклиналей раннего докембрия, отвечающий составу основных базальтов, близкому к некоторым островодужным базальтам.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СТАДИЯ ЗАМЕДЛЕННОЙ ДИССИПАЦИИ ВОДОРОДА, ОБРАЗОВАНИЕ ЛИТОСФЕРЫ И КОРЫ ЗЕМЛИ

Метеоритное вещество пояса астероидов не имеет метеоритов гранитоидного состава, свойственных для континентальной коры Земли. Земля, очевидно, относится к следующей стадии — формирования континентами сиалической коры. Эта собственно геологическая стадия Земли, как отмечает А. А. Маракушев, представляет собой стадию дифференциации, свойственную планете Земля. Среди планет метеоритного пояса астероидов и на планетах земной группы (Меркурий, Венера, Марс), утративших водород на ранних стадиях образования силикатного планетного вещества, она отсутствует. Эта геохимическая стадия характеризуется дифференционной периферической оболочкой мантии Земли и образованием литосферы континентов из алюмосиликатной коры и симатического перидотитового слоя. Дифференциация и наступивший этап замедленной пульсирующей диссипации водорода проходят под воздействием поступающих из глубин Земли флюидов, продуктов разложе-

ния гидридов ядра и продолжающейся энергетической разгрузки планеты. Энергетика процессов преобразования силикатов мантии и интенсивной дифференциации в периферической оболочке литосферы Земли намного ниже, чем энергия окисления силикатов и общая энергия кристаллических решеток кислородного каркаса Земли. Общая энергия U-оксидов, слагающих минералы мантии, составляет, по нашим подсчетам,  $5,3 \times 10^{32}$  Дж, в 10 раз выше энергии Q оксидов: для 100 г перидотита —  $145 \cdot 10^7$ , для базальта —  $1,57 \cdot 10^7$ , для трахибазальта —  $1,55 \cdot 10^7$  Дж. Эти цифры не отражают еще всю величину общей энергии кристаллических решеток минералов, слагающих мантию. Она не учитывает энергии рекомбинации оксидов при образовании многокомпонентных силикатов.

Энергия реакции образования силикатов, сводящаяся к рекомбинации простых оксидов, намного меньше теплового эффекта образования оксидов.

Полная связанная энергия U решетки волластинита составляет  $U_{CaSiO_3} = U_{CaO} + U_{SiO_2} + Q_{CaSiO_3} = 35,3 \cdot 10^5 + 1,30 \cdot 10^5 + 0,7 \cdot 10^5 = 165,6 \cdot 10^5$  Дж/моль. Следовательно, энергия реакции минералообразования, происходящая в мантии и литосфере на геологическом уровне преобразования уже образованного ранее кислородного плотноупакованного каркаса, сравнительно мала — в 200 раз ниже, чем общая энергия конденсации планеты в предшествующие стадии. Замедленно пульсирующие реакции разложения гидридов ядра и их окисления — источник затрат энергии на минералообразование в мантии.

Таким образом, кислородно-водородная модель Земли представляется в следующем виде (рис. 3). В центре Земли внутреннее ядро сложено гидридами протовещества. Внешнее ядро разуплотнено и пластично. Оно сложено смесью металлов, водорода, углеводородов и разлагающихся остаточных гидридов. Здесь рождаются первичные флюиды. В нижней мантии под воздействием поднимающихся водорода и углеводорода происходит частичная металлизация и образование полуокисленных соединений. Наряду с водородом и углеводородами образуется окись углерода, вода, OH-группы с недоокисленными вюститам FeO, SiO, AlO, вторичные KН, NaH, H<sub>2</sub>, сульфиды, формируются смешанные первичные и вторичные флюиды, обуславливающие тепломассоперенос в верхнюю мантию. В верхней мантии, состоящей из силикатов и просачивающихся флюидов, на глубинах 700 км в области глубокофокусных землетрясений происходит трансформация и локализация во флюидные потоки, сопровождающиеся взрывными эффектами, порождающими первичный тектогенез; идет дифференциация вещества, устремляющегося в верхнюю кору.



Внешний кремнекислородный каркас является экраном, затрудняющим дегазацию водорода из ядра, объясняющим, почему на Земле еще сохранился водород. Эта модель открывает энергетические источники глубинных процессов, обеспечивающих энергетику геологических процессов земной коры.

Пульсирующее ритмическое изменение гравитационного потенциала — главный возбуждающий энергетический фактор, вызывающий нарушение равновесий в термодинамической системе Земли, периодически интенсифицирующий выделения свободной энергии, обуславливающие геологические и геохимические процессы; изменение гравитационного сжатия ведет к уменьшению энтропии открытой термодинамической системы Земли. В геохимической стадии в целом продолжается процесс дегазации Земли и диссипации водорода за пределы планеты, происходит выделение водорода из глубин Земли, главным образом в виде вторичных флюидов — воды, пополняющей океан. Но идет и процесс разложения — диссоциация воды под воздействием ультрафиолетового солнечного излучения. Нас интересует, каков баланс соотношений флюидов, поступающих при подземном дыхании выделенных глубинных флюидов, пополняющих гидросферу и океаны планеты, и какое количество водорода покинуло планету в связи с диссоциацией под воздействием солнечного ветра за время формирования континентальной коры Земли на протяжении 3600 млн. лет. Защитной сферой, удерживающей водород в ядре Земли, является плотноупакованный кислородный каркас мантии Земли.

Кругооборот кислорода и водорода атмосферы, гидросферы и литосферы строго взаимосвязан.

Установилось подвижное равновесие в атмосфере и гидросфере, и фотохимические процессы разложения воды хотя замедлены, но имеют решающее значение. Свободный кислород образуется в верхних слоях атмосферы, а затем идет на окисление литосферы и поступающих глубинных восстановительных флюидов  $H_2$  и  $CH_4$ , превращая их в  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$ , а  $NH$  — в  $N_2 + H_2O$ .

По Кайперу (1952), в ультрафиолете солнечное излучение разлагает  $7,7 \cdot 10^{-16}$  молей  $H_2O$   $cm^2/c$ , что отвечает разрушению  $2,5 \cdot 10^{11}$  г  $H_2O$  в год. За 3600 млн. лет геологического этапа формирования литосферы Земли могло быть разложено на  $H$  и  $O$  ( $2,5 \cdot 10^{11} \times 3,5 \cdot 10^9$ )  $\cdot 875 \cdot 10^9$  г воды. По другим подсчетам Земля сейчас теряет 300 г водорода в сутки, за 3600 млн. лет или за  $1246 \cdot 10^9$  суток было потеряно Землей  $3,75 \cdot 10^{20}$  г водорода или переработано солнечным излучением на  $H$  и  $O$   $33,7 \cdot 10^{20}$  г воды, что адекватно рассчитанной выше массе разложенной воды за геологическое время.

Количество воды, выделяемое из недр при образовании коры, может быть частично подсчитано: масса гранитизированной сиалической коры составляет  $28,2 \cdot 10^{24}$  г, замещающие магматические гранитные флюиды могут содержать более 10 % растворенной воды при давлении  $0,04 \cdot 10^{11}$  Па и  $900^\circ\text{C}$ . Поэтому можно допустить, что при гранитизации количество выделяемой воды флюидами достигает 10 % массы коры и составляет  $2,8 \cdot 10^{24}$  г. Кроме того, при вулканических извержениях в осадочно-вулканогенные формации эвгеосинклинали выделилось 4 % вулканической массы, или  $1,1 \cdot 10^{24}$  г.

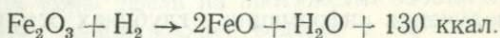
В целом при формировании континентальной коры выделилось  $4 \cdot 10^{24}$  г воды. Количество воды, поступающей из глубины, значительно превышает количество разложенной солнечным излучением воды за геологическое время. При современном вулканизме выделяется  $10^8$  т глубинной воды в год, что составляет 3—4 % вулканической массы. При таких объемах за  $35 \cdot 10^9$  лет могло выделиться  $3,5 \cdot 10^{23}$  г (или  $3,5 \cdot 10^{17}$  т) воды. В период активации тепловых выделений количество поступающих флюидов повышается в десятки раз по сравнению с фазой покоя.

Итак, на протяжении геологической стадии происходит рост гидросферы, пополняющейся глубинными флюидами. Их поступление превышает объем воды, разрушенной солнечным излучением вследствие диссипации водорода к Солнцу.

Изучение процессов дегазации Земли имеет важное значение для получения информации о глубинах Земли, о развитии геохимических процессов.

ГАЗОВАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ В ПОРОДАХ КОРЫ

Земля — это открытая система, где идет тепловая разгрузка и дегазация всей поверхности, особенно в активизированных подвижных зонах вулканизма, магматизма и формирования сиалической коры. В горных породах наблюдается недостаток кислорода для окисления железа. Во всех глубинных породах FeO преобладает над Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как в магматических, так и в метаморфических породах. Коэффициент окисления, по нашим данным, в метаморфизованных кислых и средних вулканогенных породах 0,08—0,16 ( $O = \frac{Fe_2O_3}{FeO}$ ), в основных — метабазитах — 0,01—0,015 и в ультрабазитах Украинского щита — 0,18—0,34. Окисленное на поверхности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на глубине восстанавливается, хотя и не полностью, в FeO. Экзотермическая реакция восстановления водорода окиси железа в закись



На протяжении четырехмиллиардной истории земная кора поглощает кислород из атмосферы, окисляя закись железа и сульфиды. Свободный кислород в атмосфере составляет всего  $1,5 \cdot 10^{15}$  т, а количество кислорода, необходимое для окисления всего закисного железа в коре в окисное при выветривании равно  $9—15 \cdot 10^{15}$  т. Этого свободного кислорода атмосферы достаточно только для окисления 10—15 % закисного железа, содержащегося в земной коре. Нехватка кислорода еще больше на Луне, где в силикатных породах находится металлическое железо.

Нами изучен состав газов в метаморфических породах Украинского щита, который свидетельствует о восстановительном характере газовой составляющей пород.

Газовая составляющая пропитывает породы в виде включений в изолированных полостях кристаллов минералов в междузерновых пространствах, вакансиях кристаллических решеток минералов, в абсорбированном состоянии.

Газовая составляющая представляет собой смесь первичных и вторичных флюидов, которые отделились при накоплении

вулканических толщ и вулканических дымов. Она отражает также состав потоков флюидов, неоднократно инфильтрировавших исходные породы и их метасоматические производные. Эти флюиды характерны для газов, которые образовались при метаморфизме в процессе теплообмена гранитных магматических флюидов, возникших в свою очередь под воздействием трансмагматических глубинных флюидов астеносферы мантии.

Т а б л и ц а 3. Средние содержания газовой составляющей в метаморфических породах формаций, неизмененных метасоматозом, см<sup>3</sup>/г

Газ	Формация			
	Кератофировая	Метабазитовая	Ультрабазитовая	Железисто-кремнистая
H <sub>2</sub>	0,69	0,73	0,67	0,69
CO	0,27	0,15	0,25	0,31
CH <sub>4</sub>	0,017	0,017	0,04	0,36

Нами установлены средние содержания газовой составляющей в породах различных формаций Украинского щита, представляющих продукты метаморфизации кислых, средних, основных и ультраосновных вулканических пород и чередующихся с ними хемогенных железисто-кремнистых отложений (табл. 3 и 4).

Среди восстановительных газов первое место занимает водород, затем (в два-три раза меньшем количестве) оксид углерода и в наименьшем — углеводород.

Наиболее высокие средние значения CH<sub>4</sub> наблюдаются в ультрабазитах и железисто-кремнистых формациях. Характерно, что наряду с более высоким содержанием CH<sub>4</sub> в ультраосновных породах отмечены и более высокие содержания элементарного углерода, достигающие иногда в серпентинитах 2 %. Среднее содержание самородного углерода составляет 0,1—0,3 %. Для всех формаций характерны отношения типа H<sub>2</sub> > CO > CH<sub>4</sub>, однако различающиеся по абсолютным значениям.

В метасоматических породах, залегающих в зонах тектонической активизации и интенсивной фильтрации глубинных

Т а б л и ц а 4. Изменение отношений H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub>

Формация	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
Кератофировая	30	20	1
Метабазитовая	15	10	1
Ультрабазитовая	15	6	1

флюидов среди метаморфических исходных пород, соотношения газовых компонентов резко меняются. В них нередко увеличивается общее содержание компонентов и обычно наблюдаются соотношения  $\text{CO} > \text{H}_2 > \text{CH}_4$ , как правило, с резким преобладанием окиси углерода. Для них характерны такие соотношения газовых компонентов  $\text{CO} (20-40-80) > \text{H}_2 (1-7-10) > \text{CH}_4 (1)$ . Реже наблюдаются иные отношения  $\text{CO} > \text{CH}_4 > \text{H}_2$ , где над водородом преобладают и оксид углерода и метан:  $\text{CO} (40-80) > \text{CH}_4 (2-10) > \text{H}_2 (1)$ . Выявленные различия в поведении газовой составляющей в метаморфических и метасоматических породах позволяют сделать вывод о том, что газовая составляющая может служить поисковым критерием металлоносности.

Общее содержание суммы восстановительной газовой составляющей определено в среднем  $1,0-1,3 \text{ см}^3/\text{г}$ , иногда оно повышается до  $2,0-2,5 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Восстановительная газовая составляющая представляет только меньшую часть флюидов — как остаточных в породах, так и связанных в минералах горных пород.

Среди продуктов дегазации Земли главная роль принадлежит воде. В осадочно-вулканогенных метаморфических толщах эвгеосинклиналей Украинского щита содержание свободной воды, находящейся в породах, составляет в среднем  $0,5 \%$ , а связанной в виде ОН-групп в минералах — до  $3 \%$ . В континентальной коре содержание дегазированной из мантии воды составляет  $0,48 \cdot 10^{24} \text{ г}$ , в гидросфере —  $1,46 \cdot 10^{24} \text{ г}$ .

Важную роль в продуктах дегазации играет  $\text{CO}_2$ , содержание которой в метаморфических осадочно-вулканогенных толщах эвгеосинклиналей докембрия равно  $1,8-2,0 \%$ .

Среди продуктов дегазации наблюдается и азот. По данным В. А. Калюжного (1967), насыщенность инертными газами вблизи пегматитов в гранитах уменьшается, составляя  $13-19 \%$ , а вдали увеличивается до  $75-80 \%$ . И. В. Матяш установил  $\text{NH}_4$ , связанный в баддингтоните из коростенских гранитов.

Среди кислотных газов важную роль играет  $\text{H}_2\text{S}$ . Содержание сульфидной серы составило в изучаемых нами метаморфических толщах в среднем  $0,19 \%$  и оно увеличивается при метасоматических процессах. Инертный газ Не представлен преобладающим радиогенным  $\text{He}_4$  и первично космогенным  $\text{He}_3$ , особенно в мантийных алмазонасных перидотитах.

Первичными источниками глубинных флюидов, как отмечалось, являются гидриды ядра планеты, которые, разлагаясь, выделяют водород и метан во внешнее ядро Земли. В результате разложения карбидов наряду с водородом образуются углеводороды, цианидов — аммиак.

В мантии в процессе окисления образуются вторичные флюиды  $H_2O$  (ОН-группа) и  $CO_2$ . Мигрирующие смешанные первичные и вторичные флюиды:  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $H_2O$  трансформируются на глубине 700 км в сфере глубокофокусных землетрясений и порождают тепломассоперенос, первичный тектогенез, дифференциацию вещества и магматизацию.

Магматические флюиды последовательно перемещаются и трансформируются в астеносфере, проникают в подвижные зоны литосферы, состоящие из кумулятивного перидотитового слоя и гранитной сиалической коры, образующейся вследствие магматического флюидного замещения.

Выделяющиеся первичные газы  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  — это те горючие компоненты, которые доставляют тепловую энергию по магматическим системам глубинным газовым потокам. Они преобразуются во вторичные флюиды  $H_2O$  и  $CO$ , обильно выделяющиеся при вулканических извержениях.

Одновременно с утечкой водорода из ядра Земли происходит циклический оборот кислорода в ее периферической кислородной оболочке. Этот процесс протекает периодически, что связано с астрорезонансным воздействием на гравитационное поле Земли.

Дегазации Земли и ее тепловой разгрузке в последнее десятилетие придается большое значение как энергетическому фактору, обеспечивающему геологическую жизнь планеты. Планетарной дегазации Земли, ее глобальной роли в геотектонике, петролого-геохимическим аспектам было посвящено совещание в Москве в феврале 1985 г.

В свете данных дегазации Земли ученые рассматривают принципиальные вопросы тектонического сжатия и механизма глубинной дегазации, анализируют флюидный режим разломов по признаку обогащения флюидов водородом и углеводородом. Газовая составляющая подземной атмосферы Земли, как видим, несет информацию о ее глубинном составе, энергетических источниках геологических и геохимических процессов и позволяет подойти к рассмотрению истории нашей планеты с новых позиций. Изучение газовой составляющей Земли поможет решить проблемы практической геологии, определить связи с минералогическими поясами. Нами показана практическая информативность газовой составляющей как критерия для поисков рудоносных метасоматитов в докембрийских метаморфических толщах.

Взрывной вулканизм рассматривается также как форма глубинной дегазации и связь с алмазностью. Этот аспект затронут в статье И. В. Матяша и Л. Ф. Пасальской о газовой составляющей в некоторых мантийных породах Украины (1980). Проблемы первичных глубинных углеводородов и

нефтегазоносности разрабатываются Г. Н. Доленко и В. А. Краюшкиным (1985). В. А. Калюжный (1967) установил закономерности распределения углеродсодержащих газов в околопегматитовом граните и кварце занорышевых пегматитов Украинского щита. Им установлена четкая и стабильная закономерность изменения содержания основных компонентов газовой смеси — углекислоты и азота, а также предельных углеводородов и водорода.

Д. С. Коржинский (1972) выдвинул предположение о сквозьмагматических глубинных флюидах, как источниках магматизма и о вторичном характере флюидов магматической и постмагматической стадий. В глубинных флюидах водород играет ведущую роль в создании щелочных и кислотных свойств сквозьмагматических флюидов и связанной с этим закономерности формирования различных семейств магматических пород. С водородом связана и высокая замещающая способность флюидно-магматических потоков в коре.

А. А. Маракушев и Л. Л. Перчук (1974) допускают привнос первичными флюидами  $\text{KH}$  и  $\text{NaH}$ .

Г. Лутц также развивает представление о кислотном выщелачивании. Вода и свободный водород, количество которых с глубиной увеличивается, ведут к кислотному выщелачиванию кремнезема, глинозема, щелочей и редких радиоактивных элементов, которые выносятся вверх — в сиалическую кору.

В нефелиновых породах Кольского полуострова выделяется  $354 \text{ см}^3/\text{кг}$  водорода и  $60 \text{ см}^3/\text{кг}$  метана.

Водородно-восстановительный состав подземных флюидов постоянен, начиная от древнейшего возраста и до современного вулканизма океанов, островных дуг и континентов. Выделение водорода трубки «Удачная» составляет  $100\,000 \text{ м}^3$  в сутки. «Флюидный вывод» на глубине 10 км зафиксирован в Кольской сверхглубокой скважине, содержащий метан, тяжелые углеводороды, водород и гелий. За год современные вулканы выделяют  $10^8 \text{ т}$  воды — 3—4 % массы вулканического вещества. Рост воды в Мировом океане соответствует количеству изверженного вещества на континентах и в океанах. В пеплах вулканов Курильских островов, по данным Е. К. Мархинина (1979), установлены углеводороды, альдегиды, аминокислоты в количестве 0,04 % массы пепла. Вулканы островных дуг извергают  $3 \cdot 10^9 \text{ т}$  вулканического пепла в год и выносимые вместе с ним органические соединения составляют  $1 \cdot 10^8 \text{ т}$ . В течение мезозоя 95 % дегазации поступает из срединных хребтов океанов.

Потоки флюидов в подвижных зонах изменяют термодинамические режимы, температуры, концентрации, потенциалы

и давления. С глубиной в них изменяются водо-водородные отношения.

Таким образом, в геохимической модели водород играет ведущую роль в глубинных процессах.

## ВОДОРОД В ГЕОСФЕРАХ

Суммарная масса водорода составляет 1 % массы и (по А. Е. Ферсману, 1937) 16 % по числу атомов. Водород распределен в атмосфере, биосфере, гидросфере и литосфере, связанной в кристаллических решетках минералов и в газовой составляющей флюидов. Водород играет ведущую роль в геохимии и энергетике Земли. Масса водорода в воде составляет 11,9 %, он в 14 раз легче воздуха.

В атмосфере имеется 0,0001 % атомов свободного водорода. В виде водяного пара в атмосфере его содержится 13 тыс. км<sup>3</sup>. Концентрация водяного пара на высоте приблизительно 1 км в среднем 2 %. В нижних слоях над поверхностью океана влажность составляет 4 % объема, до 0 % при сильных холодах. Масса воздуха на Земле  $5 \cdot 10^{15}$  т, или 0,025 % массы земной коры, из них 75,1 % составляет азот, 23,1 % — кислород и 1,28 % — аргон. В атмосфере выделяются: тропосфера, стратосфера, мезосфера, термосфера и экзосфера. Водород образует протонный радиационный пояс Земли. В состав корпускулярного излучения и космических лучей он входит в виде потока протонов.

Природный водород — это смесь протия и дейтерия, содержащая  $1,3 \cdot 10^{-4}$ — $1,6 \cdot 10^{-4}$  молекулярных долей дейтерия (на 6800 атомов водорода приходится один атом дейтерия).

В биосфере водород в составе углеводов принимает участие в кислородно-водородном кругообороте. Ежегодно в результате фотосинтеза из  $\text{CO}_2$  образуется  $36 \cdot 10^{10}$  т углерода. Для этого используется  $59 \cdot 10^{10}$  т  $\text{CO}_2$  и  $21 \cdot 10^{11}$  т  $\text{H}_2\text{O}$ , освобождается  $43 \cdot 10^{10}$  т кислорода. При образовании массы углерода, накопленного Землей ( $1148 \cdot 10^{10}$  т), освобоилось  $3054 \cdot 10^{10}$  т кислорода. При этом использовано  $41 \cdot 89 \times 10^{10}$  т  $\text{CO}_2$  и  $14,20 \cdot 10^{11}$  т  $\text{H}_2\text{O}$ .

Атмосфера, по мнению многих исследователей, образовалась из воды и аммиака в результате фотодиолиза под воздействием солнечного излучения и диссипации высвободившегося свободного водорода за пределы Земли. Поэтому, по нашему представлению, не возникновение живого вещества способствовало появлению кислорода в атмосфере, а наоборот, наличие свободного кислорода в связи с появлением атмосферы и гидросферы обусловило появление биосферы.

Кислород, возобновленный фотосинтезом в биосфере, является лишь дополнением к кислороду атмосферы, возникающему в результате постоянного фотодиолиза воды гидросферы под воздействием солнечного излучения.

В. И. Вернадский (1927) считал, «что количество живого вещества является планетной константой со времени архейской эпохи, то есть за все геологическое время; как только появились живые организмы, они использовали все возможности природы для своего роста».

В. С. Соколов (1976) отмечает, что «в кислородно-водородной модели Земли Н. П. Семеново окисные железистые породы занимают уровень более 3,5 млрд. лет. Основной источник  $O_2$  Н. П. Семеново видит в фотодиолизе паров воды в верхних слоях стратосферы. Сейчас трудно сказать, сколь непримиримы биогенная модель кислородного цикла с абиогенной»...

Устойчивость объема биосферы, состава атмосферы, как отмечал В. И. Вернадский, «должна указывать нам, что мы имеем дело с такими явлениями, изменение которых не может происходить без разрушения очень глубоких черт природы». Кругооборот кислорода и водорода атмосферы, гидросферы и литосферы строго взаимосвязан и уравновешен. Гидросфера и атмосфера Земли постоянно обновляются за счет дегазации подземного дыхания Земли. Циклы кругооборота вещества протекают с разной скоростью: циклы обращения двуокиси углерода и метана составляют 10 лет, воды — 2 года, азота — 100 тыс. лет.

## ВОДА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Роль воды, поступающей из глубин, в природных процессах уникальна, что вызвано особенностями структуры ее молекул, обуславливающими образование водородных связей. Возникающее дополнительное взаимодействие — водородная связь — больше обычного молекулярного (ван-дер-ваальсовского), но меньше химической связи. За счет резко выраженной направленности водородных связей и тетраэдрической геометрии молекул воды возникает ажурность структуры льда, которая в какой-то степени наследуется водой при переходе в жидкое состояние. Из-за близости действия и небольшой интенсивности эти связи легко разрушаются как при повышении температуры, так и при возмущении частиц веществ, растворяющихся в воде. В растворах электролитов эта связь между молекулами разрушается. Этим объясняется широкое многообразие структурных и энергетических состояний воды в конденсированном состоянии. Наличие водородных связей между молекулами — причина повышенной (примерно на

100°) температуры замерзания воды по сравнению с ожидаемой из анализа свойств гидридов — аналогов кислорода в периодической системе  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ . Отсутствие водородных связей между молекулами воды в адсорбированном состоянии является причиной снижения температуры вымерзания их степеней свободы на 100 К (И. В. Матяш, 1973).

Как отмечает Л. А. Кульский (1978), водородные связи создают структурные разновидности воды и оформляются в более сложные группировки-ассоциации, существующие временно. Разрыв водородных связей позволяет присоединять молекулы других веществ, способствовать их растворению. Ассоциативность воды сказывается на высокой теплоте ее испарения — парообразования, поэтому вода является мощным энергоносителем на планете. Особенности структуры, высокие поверхностные натяжения ( $72,7$  эрг/см<sup>2</sup> при 20 °С) воды объясняют ее поведение в капиллярах горных пород земной коры.

Адсорбированный слой воды в парах находится в спокойном состоянии. Толщина водных пленок на поверхности силикатов не превышает размеров нескольких молекул. Слой толщиной до  $10^{-5}$  отличается повышенной концентрацией растворенных молекул. Поверхностные пленки являются растворителями.

Ближайшая гидратация характеризуется прочной связью с ближайшими молекулами воды. Структуры слоистой воды в тонких пленках, согласно с А. С. Давыдовым (1983), характеризуются высокой протонной проводимостью вдоль слоистости. В слабо диссоциированной воде ( $10^{-7}$ )  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$  ионы гидроксония ( $H_3O^+$ ) и гидроксил ( $OH^-$ ) могут перемещаться под действием внешнего электрического поля.

Для геохимических процессов принципиальной является гидрофильность поверхности минерального вещества. Большое значение имеет структура водных растворов электролитов. Существует два типа гидратаций — положительная и отрицательная. Положительная гидратация возникает, если энергия выхода молекулы воды из ближайшего окружения иона в растворе больше, чем энергия выхода из ближайшего окружения молекул воды в чистой воде, при обратном отношении возникает отрицательная гидратация.

Для таких ионов, как  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs$ , в зависимости от температуры характер гидратации меняется от отрицательной при низких температурах, к положительным — при высоких. Граничная температура для  $Na^+$  равна 10 °С, для  $K^+$  — 40 °С. Такое явление объясняется тем, что энергия связи взаимодействия между молекулами воды с повышением тем-

пературы ослабевает быстрее, чем энергия взаимодействия иона и молекулы воды.

Заряды стенок пор влияют на кислотные и щелочные свойства отрицательных растворов в сторону щелочности, а положительных — в сторону кислотности. Растворимость воды в магматических флюидах повышается с возрастанием давления при той же температуре и в гранитных флюидах может превышать 10 %.

## ВОДОРОД И ГИДРИДЫ — ГОРЮЧЕЕ ПЛАНЕТЫ

Элементарный водород существует в виде двухатомных молекул  $H_2$  и может при высоких температурах существовать в виде атомов  $H$ . Для диссоциации молекулярного водорода на атомы необходимо затратить 433039,2 Дж на 1 моль  $H_2$ . По отношению к 1 г атомарного водорода эта энергия составляет 213 588 Дж. Энергия ионизации на положительный ион водорода — протон и электрон составляет 1 306 656 Дж на один моль  $H$  и 13,53 электронвольт. Эта энергия больше, чем ионные потенциалы щелочных металлов. При нагревании газообразного водорода разложение на атомы начинается при 2000 °С. Атомарный водород более активен, чем молекулярный; он является сильным восстановителем, взаимодействуя с металлами-металлоидами, образует гидриды.

Атом водорода при низких температурах реагирует с молекулой кислорода, образуя перекись  $H_2O_2$ . При повышении температуры образуется вода. Теплотворная способность водорода составляет 119 776 800 Дж/кг — в 2,8 раза выше по сравнению с бензином.

Мощность теплоотвода жидкого водорода в 30 раз больше, чем жидкого углеводорода. Водород можно рассматривать как энергоаккумулирующее вещество-энергоноситель — универсальное топливо будущего. Солнечные печи с температурой 3500—4000° могут применяться для термического разложения воды — получения водорода. При температуре 20,4 К водород переходит в жидкое состояние, при 14 К — в твердое. В твердом состоянии водород образует молекулярный кристалл, в узлах которого находятся молекулы  $H_2$ . Теоретически показано, что при давлениях порядка  $1 \cdot 10^{11}$  Па водород переходит в твердое состояние, при давлениях  $2 \cdot 10^{11}$  Па совершается переход из молекулярного в атомарное состояние. Электроны при этом коллективизируются, а кристаллы будут обладать металлической проводимостью.

Давление для получения металлического водорода находится в пределах  $1,8 \cdot 10^{11}$ — $2,0 \cdot 10^{11}$  Па, при этих усло-

виях возможен разрыв химической связи в молекуле водорода и накопление электронов для металлической связи. С помощью ударных волн можно кратковременно получать давления до  $1 \cdot 10^{11}$  Па. Атом водорода имеет способность образовывать пары электронов. Водород — сильный акцептор электронов, стремится оттянуть электронную пару к себе, образуя электроотрицательные ионы  $H^-$ .

Вместе с тем химические связи между водородом и электроотрицательным элементом в значительной мере ковалентны, когда электроны, образующие связь, распределяются равномерно. Водород образует электроотрицательные ионы  $H^-$  с щелочными и щелочноземельными элементами (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba). В гидрид-ионах энергия связи второго электрона с нейтральным атомом в отрицательном ионе  $H^-$  составляет 0,78 эв. Радиус свободного иона гидрида  $H^-$  оценивается 0,208 нм, но эффективный радиус значительно меньше, так как ковалентный радиус водорода 0,03 нм. В гидриде лития измеренный радиус водородного иона составляет 0,058 нм. В гидриде кальция радиус водорода 0,145 нм. Ковалентный радиус во втористом водороде 0,028 нм, в метане — 0,032 нм, в гидриде бериллия — 0,041 нм.

Стабильность к термической диссоциации водородных соединений на первичный элемент и молекулярный водород убывает при переходе к менее электроотрицательным элементам. У более тяжелых элементов ковалентные связи гидридов оказываются слабее. Среди гидридов переходных металлов соединения более тяжелых элементов менее устойчивы, чем гидриды легких металлов. Особенность гидридов — их большая химическая активность в реакциях.

Ковалентный радиус водорода в два раза меньше ковалентного радиуса атомов других элементов. Поэтому водород в химических реакциях обладает большой подвижностью. Гидрид-ион отрицательно заряженного атома водорода может объединять свои электроны с атомом — акцептором электронов. Наблюдается металлическая связь водорода. В многочисленных металлических соединениях тяжелых переходных металлов наблюдаются соединения с неметаллическими элементами малых размеров, водородом и другими, которые сохраняют металлический характер. Небольшие атомы водорода располагаются в промежутках кристаллической решетки между большими атомами металлов, образуя связи за счет обобществленных валентных электронов с окружающими атомами металлов. Прочность внутренних связей в решетке при этом сильно возрастает, пластичность уменьшается, твердость увеличивается.

Водородная связь как межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие обуславливает, в частности, гидратацию солей щелочных и щелочноземельных металлов. Водородная связь проявляется в заметной степени между сильно электроотрицательными атомами малых размеров. Малые размеры атома водорода и большая электроотрицательность обуславливают полярность связи соединений водород — элемент. С помощью водородной связи два отрицательных атома через водород соединяются электростатическими силами.

Согласно Д. Херду (1955), гидриды — бинарные соединения представлены тремя классами: ионные, ковалентные и гидриды переходных металлов (см. рис. 10). Ионные — это солеобразные соединения, в которых водород находится в виде отрицательно заряженного гидрида иона  $H^-$ . Он состоит из протона — ядра атома, водорода и двух электронов. В соединении с сильно электроположительными элементами — щелочными и щелочноземельными металлами — водород является электроотрицательным. Ковалентные гидриды — чаще летучие, газообразные, жидкие и реже твердые вещества, в которых химическая связь осуществляется обобществленными парами электронов. К этому классу относится большинство гидридов третьей, четвертой и других групп. Некоторые гидриды переходных металлов относятся к соединениям, в которых молекулярный водород удерживается силами физической адсорбции. Многие гидриды переходных металлов представляются как сплавы, так как водород в них ведет себя подобно металлу. В целом соединения обладают металлическими свойствами. Некоторые гидриды переходных металлов похожи на ионные гидриды. Наблюдаются и промежуточные гидриды, имеющие промежуточные свойства. Гидриды могут содержать 2—7 % водорода. В гидриде  $LaNi_5H_4$  при  $4 \cdot 10^{-5}$  Па водорода аккумулируется столько, сколько его хранится в сжатом при  $1,10^8$  Па баллоне, эквивалентном по объему.

При образовании ионных гидридов металлов первой и второй группы происходит уменьшение элементарной ячейки. Удельный объем гидрида натрия на 27 % меньше, чем удельный объем металлического натрия, а удельный вес его соответственно больше. Объем поглощенного калием водорода в 125 раз больше объема металла. При образовании гидрида кальция объем металла уменьшается на 4,2 %. Водородные соединения магния и бериллия, обладающие промежуточными свойствами между ионными и ковалентными гидридами, образуют переходный мостик между двумя классами соединений. Переход от ионных гидридов к гидридам переходных металлов наблюдается в следующих периодах, которые являются относительно устойчивыми твердыми соединениями. Однако при образова-

нии гидридов этой группы объем элементарной ячейки кристалла увеличивается по сравнению с элементарной ячейкой металла. Остальные элементы периодической системы — неметаллы образуют летучие ковалентные гидриды. Химические свойства ковалентных гидридов зависят от объема и веса атома первичного элемента и его положения в периодической системе.

Гидрид натрия воспламеняется при температуре выше  $230^{\circ}\text{C}$ , калий начинает поглощать водород при  $200^{\circ}$ , гидрид кальция образуется при  $400^{\circ}\text{C}$ . В атмосфере водорода гидрид кальция  $\text{CaH}_2$  переходит из кристаллического состояния в жидкое при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Разложение  $\text{MgH}_2$  начинается в атмосфере при  $280\text{--}300^{\circ}\text{C}$ .

Железо, как и никель, кобальт, оклюдирует водород в относительно меньших количествах по сравнению с другими переходными металлами. Тонкодисперсные порошки могут воспламеняться, так как содержат большое количество водорода. Предполагается, что водород находится на поверхности металла в атомарном состоянии и образует химическую связь.

Гидриды элементов третьей группы, к которым относится гидрид алюминия, находятся в начале семейства летучих ковалентных гидридов. Гидрид алюминия образует соединения —  $\text{AlH}_3$ , представляющие цепи молекул  $\text{AlH}_3$ , связанные водородными мостиками. Интересен комплексный литий-алюминиевый гидрид  $\text{LiAlH}_4$ .

В спектрах некоторых звезд обнаружены промежуточные нестабильные соединения ( $\text{AlH}$ ).

Термическая стабильность гидридов элементов четвертой группы постепенно уменьшается с увеличением атомного веса этих элементов. Метан  $\text{CH}_4$  может существовать в сравнении с углеродом и водородом при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Гидриды кремния — газы, аналогичные по структуре углеводородам, температура кипения их  $-111^{\circ}\text{C}$ , а в твердом состоянии —  $180^{\circ}\text{C}$ . Газообразные гидриды кремния — силаны  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  и др. самопроизвольно воспламеняются и взрываются при соприкосновении с воздухом. Силаны нерастворимы в воде — чистая вода не реагирует с силанами. Моносиланы легко детонируют с жидким кислородом даже при  $-180^{\circ}\text{C}$ , образуя воду и  $\text{SiO}_2$ . При комнатной температуре силаны не реагируют с аммиаком.

Таким образом, ионные гидриды металлов первой и второй групп K, Na, Ca устойчивы при температурах  $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$  и выше. В газопылевидном протооблаке планеты они находились в твердом состоянии. При повышенном давлении они становятся термически более стабильными, в сжатом состоянии могут достигать большой плотности.

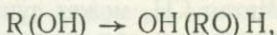
Гидриды четвертой группы, ковалентные гидриды кремния, находились в протооблаке в газообразном состоянии. При появлении свободного кислорода после потери свободного водорода в результате разложения  $H_2O$  под воздействием солнечного излучения газообразные силаны окислялись в первую очередь. Промежуточное положение занимает и  $AlH_3$ , который, как и кремний, находится в газообразном состоянии.

Поэтому, очевидно, уже на ранних этапах окисления гидридов и образования кислородного каркаса Земли идет дифференциация гидридов и накопление преимущественно кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в периферической окисленной оболочке мантии Земли.

В глубинах Земли, в ядре, как менее активные сохранились преимущественно твердые гидриды Mg, Fe, Ca, K, Na. Основные гидриды содержат по массе до 2 % водорода, а перспективные — до 6—7 %.

#### ВОДОРОД В СОСТАВЕ МИНЕРАЛОВ

Водород входит в состав 908 минералов, в то время как кислород образует 1360 минеральных видов. В слоистых слюдястых минералах воды содержится 4—5 %, в хлоритах — 11—14, в глинистых минералах — каолините осадочных пород — 14, в структурах полос — в амфиболах — 1,5 %. Водород входит в состав кислородного каркаса земной коры в основном в виде OH-групп,  $H_2O$  и  $H_3O$ . При этом повышение прочности OH-связи обуславливает переход от чисто гидроксильно-ионной OH-связи основных гидратов к кислотной водородной существенно ковалентной связи по схеме



что приводит к увеличению расстояния  $O-H$  и уменьшению расстояния  $R-O$  (где  $R$  — катион).

Наблюдается два типа ионно-ковалентной связи группы OH с кислородом:  $O$  и  $OH$  с расстоянием 0,09—0,1 нм и связь  $O$  — водородная связь  $H...O$  — с расстоянием 0,15—0,17 нм. Расстояние между кислородами укорачивается  $O-H...O$  до 0,25—0,27 нм. Оно меньше суммы ван-дер-ваальсовских связей, равных 0,32—0,35 нм.

Водород, обладая более высокой энергией связи к кислороду, чем катион  $R$  (K, Na, Ca, Mg), увеличивает расстояние  $R-O$  и, присоединяя кислород, образует  $(OH)^{-1}$  группы, ослабляет связи их в структурах минералов, увеличивает расстояние  $R-O$ , что приводит к их миграции и образованию других структурных мотивов кристаллических решеток — открытых бесконечных группировок — цепочек, лент, листов.

Содержание водорода увеличивается при переходе от структур полос, цепочек к слоистым структурам: полосы амфибола  $(Si_4O_{11})OH$ ; слои слюды  $Si_4O_{10}(OH)_2$ ; слои хлорита  $Si_4O_{10}(OH)_8$ . Ионы гидроксила обычно связаны со слабыми породообразующими основаниями  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  реже с  $Ca^{+2}$ . Входящие в структуры силикатов  $OH^- - H_2O$  играют роль аниона наряду с  $[SiO_4]^-$  — анионом кремнекислородного тетраэдра. Когда кремнекислородный радикал представлен структурами ленты или слоя из шестерных колец, анион  $OH^-$  слагает самостоятельные слои, входя обязательно по одному гидроксилу на каждое шестерное кольцо. Сетка алюмосиликатных октаэдров и сетка кремнекислородных тетраэдров создают двухмерные плоские слои алюмосиликатов. Как отмечает Е. Г. Куковский (1973), основу структуры слоистых силикатов составляют катионы слабых оснований  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  в октаэдрическом окружении шести кислородов, образуя слой октаэдрического окружения, который формируется из вершин ортогрупп кремнекислородных тетраэдров.

Вода в слоистых структурах входит и в структуры решетки в виде  $OH^-$  групп, и в межслоевое пространство. Межслоевая вода в глинистых минералах типа монтмориллонита относится к переходному кристаллизационно-адсорбированному типу. Слои становятся подвижными по отношению друг к другу, отделяясь слоями воды, разбухают и сжимаются при выделении и впитывании воды. Образуется два структурных типа слоистых силикатов: 1 : 1 — когда сетки кремнекислородных тетраэдров окаймляются сеткой октаэдрических катионов с одной стороны, и структурный тип слоя 2 : 1, когда сетка кремнекислородных тетраэдров окаймляется с двух сторон сеткой октаэдрических катионов (рис. 4). Слоистым силикатам, где одна катион-гидроксильно-октаэдрическая сетка с двумя сетками кремнекислородных тетраэдров образует один слой, свойствен изоморфизм  $Si^{+4}$  на  $Al^{+3}$  в тетраэдрических позициях и изоморфизм  $R^{+3}$  на  $R^{+2}$  и  $2R^{+2}$  на  $R^{+3}$  в октаэдрических слоях, где  $R$  — катион в октаэдрических позициях. Такое

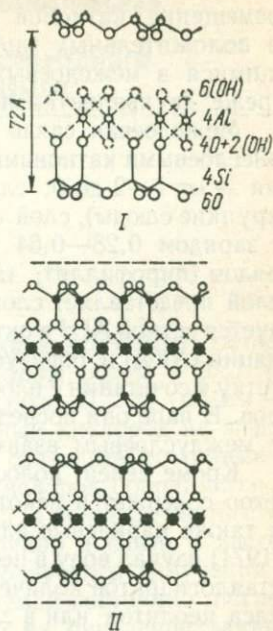


Рис. 4. Структурные типы слоистых силикатов:

I — тип слоя 1 : 1 — структура каолинита; II — тип слоя 2 : 1 — структура талька-пиррофилита.

замещение катионов разных валентностей создает дефицит в положительных зарядах, который компенсируется находящимися в межслоевых позициях одновалентными катионами (реже двухвалентными).

Межслоевая связь осуществляется также одновалентными внеслоевыми катионами. Слои обладают различными зарядами — от 1—2 до 0; слой с зарядом 1—2 (мусковит, биотит, хрупкие слюды), слой с зарядом 0,84—1,25 (вермикулит), слой с зарядом 0,28—0,64 (монтмориллонит), слой с нулевым зарядом (пирофиллит, тальк, группа хлоритов). Каолинитовый слой представляет слоистую структуру типа 1 : 1, характеризуется сеткой  $Al^{+3}$  в октаэдрической позиции шестерной координации ( $AlO_6$ ) и образует катион-гидроксильно-октаэдрическую сетку в сочетании с плоской сеткой кремнекислородных тетраэдров. В паре они посредством водородных связей образуют слой с междуслоевым взаимодействием.

Кроме цепей, полос, листов, добавочный анион водорода и фтор содержат и некоторые островные и кольцевые силикаты, а также каркасные алюмосиликаты — цеолиты. И. В. Матяш (1971) изучал воду в цеолитах и глинах, где в отличие от кристаллогидратов количество воды не определяет структуры каркаса цеолитов или в слое монтмориллонита и палыгорскита, где размещается межслоевая вода. В каркасной структуре цеолита, сложенной алюмокислородными и кремнекислородными тетраэдрами, имеется избыточный отрицательный заряд вследствие вхождения  $Al^{+3}$  в тетраэдр, который компенсируется ионами натрия и кальция.

Внутри структурной единицы, состоящей из 24 тетраэдров, наблюдаются полости кислорода — окна диаметром 0,11, 0,8—0,9, 0,66, 0,42, 0,22 нм, которые обладают способностью к обмену катионов натрия на калий. Роль аниона играет каркас — носитель отрицательного заряда. Интенсивная диффузия воды в полостях обеспечивает большую скорость и обратимость процессов гидратации цеолита.

На изменение силовых полей внутри кристаллических связей решающее влияние оказывает водород, обуславливающий и подвижность крупных катионов в кислородном каркасе.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ  
СТРУКТУРА  
КРЕМНЕКИСЛОРОДНОГО  
КАРКАСА ЗЕМЛИ**

---

Масса кислорода в свободном состоянии в атмосфере составляет  $15 \cdot 10^{24}$  г, или 23,85 % массы атмосферы, объем — 20,3 %. Масса связанного в земной коре кислорода 47,2 %, объем — 91,77 %. При дегазации Земли свободный кислород не выделяется. Он поступает из земных недр в связанном состоянии в виде воды и углекислоты. Свободный кислород пополняется в атмосфере за счет фотосинтеза растений, а большая часть его, как уже отмечалось, образуется постоянно в связи с диссоциацией паров воды в ультрафиолете солнечного излучения в верхних слоях атмосферы. Литосфера Земли постоянно поглощает кислород из атмосферы, идущий на окисление закиси железа, сульфидов и органических продуктов.

Кислород, по определению В. И. Вернадского (1934), — самый могущественный элемент в верхней оболочке Земли.

Периферическая оболочка Земли — литосфера и мантия — до глубины 2900 км по сути представляет собой кислородный каркас, в котором вкрапления остальных элементов занимают по объему всего 8,5 %. Кислородный каркас Земли отличается плотной упаковкой кислорода с расстоянием  $\text{Me—O}$  0,161 нм в тетраэдрической и 0,191 нм в октаэдрической позиции.

Силиций и алюминий вследствие малых размеров радиусов ионов ( $\text{Si}^{+4}$  — 0,039;  $\text{Al}^{+3}$  — 0,057 нм) входят в кислородный каркас в тетраэдрических позициях, не раздвигая плотной упаковки, и образуют кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдры, составляющие основной конструктивный элемент кристаллических решеток минералов алюмокремневой — силосилической коры. Ионы магния и железа ( $\text{Mg}^{+2}$  — 0,078 и  $\text{Fe}^{+2}$  — 0,083 нм) раздвигают кислородный каркас, а еще более крупные ионы калия, натрия и кальция ( $\text{K}^{+}$  — 0,133;  $\text{Na}^{+}$  — 0,098 и  $\text{Ca}^{+}$  — 0,106 нм) разрывают плотную упаковку, входя в октаэдрические позиции. В кремнекислородном каркасе коры, сложенном из основных конструктивных элементов — кремнекислородных тетраэдров (радикалов), построенные кристаллических решеток определяется октаэдрическими

катионами, которые перегруппировывают кремнекислородные радикалы, образуя различные типы кристаллических структур минералов. При этом превращение одних структур кристаллических решеток в другие комбинации связано с изменением типов симметрии — силовых полей внутри кристаллических связей. Перераспределение полей с силовыми линиями определенной симметрии внутри зерновой кристаллической связи вызвано изменением расстояний Si—O — плотности упаковки, энергии и типов связи в кислородном каркасе.

В кристаллической систематике силикатов, слагающих периферическую оболочку Земли, по признаку структурного

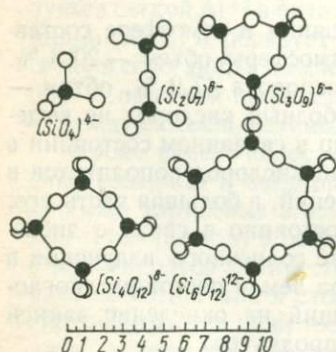


Рис. 5. Отдельные кислородные комплексы силикатов (белые кружочки — атомы Si, черные — атомы O; масштаб в ангстремах).

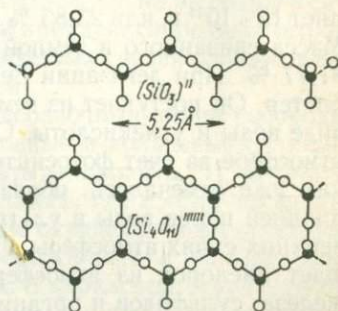


Рис. 6. Кремнекислородные цепочки и ленты.

мотива основной структурной единицей является кремнекислородный тетраэдр  $(SiO_4)^{4-}$  — анион, лежащий в основе всех силикатов коры. Выделяется пять классов структур: островные, кольцевые, цепные (поясовые), слоистые и каркасные. Благодаря мезодинамическому характеру группы  $(SiO_4)^{4-}$  могут поляризоваться и образовывать сложные кремнекислородные радикалы.

В самых простых островных мотивах (ортосиликатах) с единичным кремнекислородным тетраэдром  $(SiO_4)^{4-}$  вступают во взаимосвязь небольшие катионы (Mg, Fe) с шестерной координацией, образующие вокруг себя кислородные октаэдры, ребра которых (0,27—0,28 нм) соизмеримы с ребрами кремнекислородного тетраэдра  $(SiO_4)^{4-}$  (0,255—0,27 нм). Они входят свободно, почти не нарушая и слабо раздвигая ее, в плотноупакованную структуру кислородного каркаса (0,161 нм). К этому островному структурному мотиву относятся оливин (форстерит-фаялитового ряда), гранат и др. (рис. 5).

Крупные катионы Ca (Na) занимают октаэдрическую позицию в октаэдрах с ребрами 3,8 Å, которые значительно превосходят по размерам ребра кремнекислородных тетраэдров. Поэтому соединившиеся своими вершинами (общие атомы кислорода) кремнекислородные тетраэдры образуют анионную группировку  $Si_2O_7$  в виде тригональной призмы длиной ~ 4,0—4,2 Å, соизмеримую с размерами ребра кальцийкислородного октаэдра 3,8 Å.

Дальнейшая последовательная конденсация кремнекислородных тетраэдров в более крупные агрегаты — поляризация в одном из геометрических направлений силовых линий — приводит к образованию цепочечных и плоских структур (групп ам-

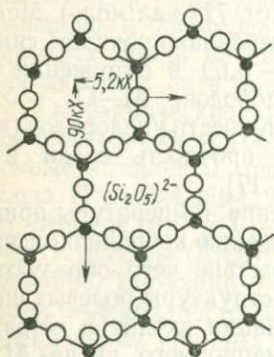


Рис. 7. Кремнекислородный слой.

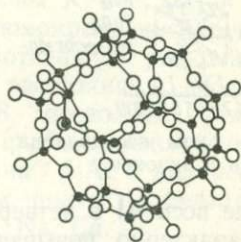


Рис. 8. Алюмокремнекислородный каркас в структуре нозеана.

фибола, пироксена и других диортосиликатов) (рис. 5—6). Полимеризация в двух измерениях приводит к формированию слоистых силикатов — типа слюд (рис. 7), в трех — к образованию каркасных минералов типа полевого шпата (рис. 8). На их формирование оказывает влияние величина крупных октаэдрических катионов K, Na, Ca и добавочных анионов, которая приводит к разрыхлению структуры плотной упаковки кислорода. В процессе полимеризации выстраиваются бесконечные группировки — цепочки, ленты, каркасы.

В структуре кристаллической упаковки важную роль играет координационное число. В силикатах координационное число катионов рассчитывается по отношению к ионам кислорода, его окружающему. Координационное число зависит от отношения радиуса катиона и аниона, но в силикатах при одинаковых размерах аниона (кислорода —  $O^{2-}$ ) оно возрастает по мере увеличения радиуса катиона. Типы координаций показаны на рис. 9 в соответствующих номерах: в треугольнике — 3, в тетраэдре — 6, в кубе — 8, в додекаэдре — 12. Изменение координации связано с переходом к валентному состоянию другой энергии, при переходе от координационного числа

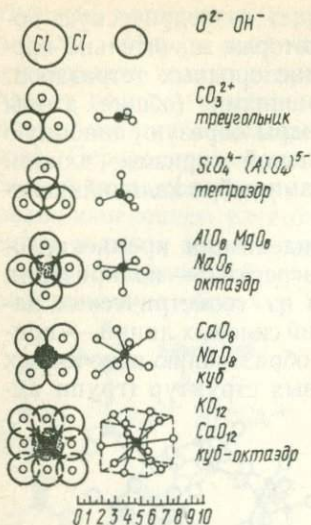


Рис. 9. Типы координации катионов и анионов.

тов, где весь Al в четверной координации входит в тетраэдры. Характерно повышение координационного числа Al — переход его в шестерную координацию при высоких давлениях, когда образуется дистен, жадеит, глаукофан вместо каркасной структуры альбита.

Островные структуры — ортосиликаты, содержащие мелкие катионы (Mg, Fe,  $Al_{VI}$ ) (оливин, гранат, дистен) ( $Al_2SiO_4$ ), отличаются более высокой плотностью упаковки. Особая роль в формировании силикатов принадлежит алюминию, который проявляется в тетраэдрическо-четверной и реже в шестерной координации в октаэдрических позициях (типы координаций показаны на рис. 9). Благодаря малым размерам ионы алюминия соизмеримы с кремнием. Он обычно свободно входит в кислородные тетраэдры, изоморфно замещая кремний в четверной координации ( $SiO_4$ )<sup>-4</sup>, входя в анионную часть. Это особенно характерно для каркасных структур бесконечной протяженности.

Замена  $Al^{+3}$  на  $Si^{+4}$  ( $AlO_4$ )<sup>-5</sup> ( $SiO_4$ )<sup>-4</sup> ведет к изменению баланса валентностей, общий заряд радикала возрастает на единицу на каждый атом алюминия.

Свободный отрицательный заряд Al в алюмокислородном тетраэдре компенсируется присоединением катионов сильных оснований — крупных катионов K, Na, Ca.

В алюмокислородных каркасных постройках группы  $Al^{+3}$

4 к 6 ( $Al_{IV}$  к  $Al_{VI}$ ) происходит перемещение из тетраэдрических пустот в октаэдрические. При переходе к более высокому координационному числу происходит экономия пространства, уменьшение удельного объема, увеличение удельного веса. Переход от тетраэдрического  $Cr^3$  гидроксида к октаэдрической d-орбите требует энергии перехода для Al около 4 эв (92 777 кал/моль). Меняется относительная прочность связи в  $Al-O_4$  — 0,69 в окружении четырех кислородов,  $Al-O_6$  — 0,39 в окружении шести кислородов (для сравнения: прочность связи в 4  $Si-O_4$  — 1,17).

Повышение температуры приводит к понижению координации числа Al, вследствие чего образуются каркасные структуры полевых шпатов,

замещают  $\text{Si}^{+4}$  при построении решетки ортоклаза (K) и альбита (Na) в отношении  $\text{Al} : 3\text{Si}$ , а в анортите (Ca)  $\text{Al} : \text{Si}$ , т. е.  $\text{Al}^{+3}$  замещает  $\text{Si}^{+4}$  на одну треть и на половину. В ленточных радикалах  $\text{Al}^{+3}$  может замещать до одной четверти  $\text{Si}^{+4}$ , в слоистых силикатах — до половины и больше. Для радикалов конечного типа замещение  $\text{Si}^{+4}$  на  $\text{Al}^{+3}$  не характерно, а в ортосиликатах — невозможно.

Таким образом происходит группировка сиалических компонентов  $\text{SiAl}$  в одних типах кристаллических решеток, а симатических  $\text{SiMg}$  — в других типах, что приводит к их разделению и дифференциации в верхней части кислородного каркаса Земли на сиалические и симатические компоненты, являющиеся антагонистами.

Октаэдрические крупные катионы K, Na, Ca, к которым приспособляются бесконечные алюмокремнекислородные анионные комплексы, раздвигают плотнейшую упаковку кислорода. Меньший заряд Al и большее расстояние Al—O (0,174 нм) в отличие от SiO — 1,602—1,698 позволяют утверждать, что тетраэдры  $(\text{AlO}_4)^{-5}$  являются слабым звеном в общей постройке. Вариации в распределении  $\text{SiAl}$  в каркасных кристаллических постройках (полевых шпатах) определяются соотношением крупных катионов K, Na, Ca.

Поведение кристаллических фаз полевых шпатов определяется также сродством Na и Ca (в алюмосиликатном каркасе), гетеровалентным изоморфизмом их и образованием общей кристаллической решетки ряда плагиоклазов переменного состава  $\text{Na} [\text{Si}_3\text{AlO}_8] - \text{Ca} [\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ , где  $\text{Na}^{+1}$  заменяется близким по отношению к нему и объему  $\text{Ca}^{+2}$  ( $\text{Na}^{+1} - 0,098$  нм;  $\text{Ca}^{+2} - 0,106$  нм) и одинаково общую валентность замещающих и замещаемых ионов  $\text{Na}^{+1}\text{Si}^{+4} = \text{Ca}^{+2}\text{Al}^{+3}$ .

Алюмосиликаты не отвечают плотнейшей упаковке кислорода, для них характерна рыхлость структуры.

Очевидно, формирование самой верхней каркасной алюмосиликатной гранитной оболочки коры Земли характеризуется процессами разуплотнения и накопления крупных катионов, особенно калия с ионным радиусом 0,133 нм, разрывающим плотнейшую кислородную упаковку. Калий, имеющий большой ионный радиус, образует самостоятельную каркасную структуру ортоклаза, обладающую ограниченным изоморфизмом с альбитом и увеличивающуюся с повышением температуры. Кварц составляет 30 %, а полевой шпат — 60 % гранитной оболочки Земли, для них характерны мостиковые связи кремнекислородных тетраэдров с большим Si—O расстоянием.

Энергия решетки является функцией межатомных расстояний. Зависимость энергии решетки от ее объема и межатомных расстояний вытекает из первой производной свободной



но, что при этом имеется возможность работать практически со всеми минералами, даже традиционно считающимися «немыми». Так, в результате широкого систематического изучения радиоспектроскопических характеристик минералов из пород Украинского щита в Институте геофизики минералов АН УССР под руководством проф. Матяша И. В. установлена корреляция между содержанием различных парамагнитных примесей в минералах и их геохимическая история. Установлено влияние радиационного фона (усиление) на самоочистку минералов от примесей, в том числе на самоочистку кварца от примесей алюминия. Обнаружено широкое распространение изоморфизма в щелочных полевых шпатах  $K^+ \rightarrow NH_4^{++}$ ,  $NH_3^+$ , вплоть до выделения самостоятельной фазы в виде баддингтонита ( $NH_4^+ AlSi_3O_8$ ). Впервые этот минерал обнаружен в пегматитах Украинского щита. Установлена корреляция между набором и содержанием парамагнитных центров минералов и процессами рудонакопления.

Воздействие междузерновой связи кристаллических полей сказывается в явлении эпитаксии, например, совместном росте альбита на кристалле кварца с общей ориентировкой кристаллических решеток.

Практически бездефектных кристаллов нет, степень дефектности решетки пропорционально снижает энергетический барьер (перестройки фазовых переходов и возникновение зародышей новых кристаллических полей).

Многие модификации  $SiO_2$  были изучены Б. М. Мицюком, им получены новые модификации  $x - SiO_2$ , отличающиеся высокими сорбционными способностями, что имеет важное значение для учения о рудных месторождениях, о рудоносных и нерудоносных кварцах. Установлено, что драгоценные опалы составлены из огромных в атомном масштабе (100—200 Å в диаметре) шариков двуокиси кремния. Их удалось вырастить лишь недавно.

#### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА И СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Малые элементы не хаотически распределяются среди девяти породообразующих элементов земной коры, а связаны закономерно в группы. Если распространенность элементов связана со свойствами и строением ядра, то распределение элементов в природе зависит от свойств и строения электронных оболочек. Наблюдается закономерная связь между естественными геохимическими ассоциациями и их энергетическими параметрами. Близкие по энергетическим параметрам элементы объединяются в группы по их геохимическому распределению в природе. Устанавливается связь между свойствами гидридов протопланетного вещества и их естественными группами элементов. Распределение элементов также связано со свойствами изоморфизма, зависящего от эффективных ионных радиусов элементов. Наконец, устанавливается связь распределения элементов в оболочках Земли со свойствами их сжимаемости — электронными переходами, которые наблюдаются у групп элементов, имеющих незаселенные уровни.

В геохимической систематике элементов выделяются такие группы: породообразующие элементы, редкие щелочи и редкие щелочноземельные, литофильные переходные металлы, сидерофильные, халькофильные; минерализаторы — металлы, инертные газы (рис. 10).

Редкие щелочные металлы Rb, Li, Cs образуют твердые солеобразные ионные гидриды, теплота образования которых низкая —  $\text{LiH}$  84 000 Дж/моль,  $\text{RbH}$  48 200. Они изоморфно связаны с калием — отношение калия к рубидию изменяется от 100 до 600. В гранитах отношение  $\text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$  составляет 100 : 10 : 1. В редкометальных пегматитах литий резко преобладает над рубидием. Редкие щелочноземельные металлы Ba и Sr также образуют твердые ионные гидриды. Теплота образования  $\text{BaH}_2$  180 600,  $\text{SrH}_2$  168 500 Дж/моль. Барий образует алюмосиликаты — гиалофаны и цельзианы, содержание которых повышается в метасоматитах. Обычно барий преобладает над стронцием, но иногда в метасоматитах —

фенитах, карбонатитах — содержание стронция преобладает над барием. Обычно барий и стронций распространены в породах в сотых и редко в десятых долях процента в виде изоморфных примесей в полевых шпатах.

Литофильные элементы переходных металлов при предельной насыщенности образуют твердые гидриды определенного состава ( $\text{HfH}$ ,  $\text{ZrH}_2$ ,  $\text{LaH}_2$ ), теплота образования которых 1400—25 200 Дж/моль, за исключением молибдена, который адсорбирует водород. В таблице они стоят рядом со щелочами, относящимися к ионным гидридам.

Соединения с кислородом отличаются высокой теплотой образования — от 1800 до 3300 °С. Кристаллические решетки

Группа	I	II											III	IV	V	VI	VII	0	
Период I	H																		
Период II	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Период III	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Подгруппа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	Ar	
Период IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	0	
Период V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Период VI	Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Период VII	Fr	Ra	89-96																
Ионные гидриды			Гидриды переходных металлов										Промежуточные гидриды		Ковалентные гидриды				
	2		3	4						5		6			7				

Рис. 10. Геохимическая система: ика элементов по группам на периодической таблице.

1 — порообразующие, 2 — щелочные и щелочноземельные, 3 — литофильные переходных металлов, 4 — сидерофильные, 5 — халькофильные, 6 — неметаллы-минерализаторы, 7 — инертные — благородные.

оксидных металлов образуют кислородно-анионные группы: титанаты, ниобаты, вольфраматы ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ), которые дают минералы в соответствии с кислотно-основным взаимодействием с катионами железа и кальция С катионами  $\text{FeO}$ : колумбит ( $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), танталит ( $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_6$ ), вольфрамит ( $\text{Fe}^{2+}\text{WO}_4$ ), ильменит ( $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ); с катионами  $\text{CaO}$ : перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ), кюпит ( $\text{Ca, Ce}$ ) ( $\text{TiO}_3$ ).

Переходные литофильные металлы образуют простые оксиды:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  (рутил, торит, уранит, бадделейт), фосфаты ( $\text{Ce, La}$ )  $\text{PO}_4$ , монацит, силикаты  $\text{ZrO}_3$ , циркон,  $\text{CaTi}$  ( $\text{SiO}_4$ ) сфен;  $(\text{Ca, Ce})_2 (\text{Al, Fe})_3 \text{Si}_3\text{O}_{12} [\text{O, OH}]$  ортит.

По естественным ассоциациям и концентрации выделяется четыре плеяды элементов. Плеяда  $\text{Mo, W}$  с изоморфными  $\text{Re, Tc}$  кислых литофильных элементов с кварцем грейзенов и кварцем полевошпатовых метасоматитов; плеяда  $\text{Ti, V, Cu}$ , связанная с основными породами, обнаруживает переходы с соседствующими сидерофильными элементами; плеяда редкоземельных и радиоактивных элементов ( $\text{TR, Th}$  и  $\text{U}$ ) с фосфором, связанная с постпегматитовыми щелочными метасоматитами гранитов.

Сидерофильные элементы вместе с породообразующим железом не дают гидридов определенного состава, а образуют металлоподобные растворы водорода. Сродство к водороду понижается по мере увеличения порядкового номера, и элементы группы платины растворяют малые количества водорода. Интенсивность адсорбции увеличивается с повышением температуры, при высоких давлениях адсорбция водорода увеличивается (в условиях ядра). В общем Ni, Fe, Co, Cr поглощают до 20—100 см<sup>3</sup> на 100 г водорода, намного меньше, чем литофильные элементы.

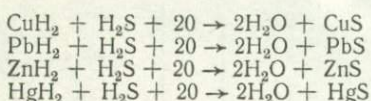
Группа сидерофильных элементов, всегда связанная с ультрабазиитами, состоящими из островных силикатов Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, делится на три подгруппы: самородная платина, оксидная подгруппа хрома и железа, оксидная и сульфидная подгруппа никеля и кобальта, изоморфная с силикатами MgO—SiO<sub>2</sub>.

При наличии H<sub>2</sub>S изоморфные в оливине оксиды NiO и CoO образуют сульфиды: NiO + H<sub>2</sub>S = H<sub>2</sub>O + NiS, что ведет к концентрации сульфидо-арсенидов в ультрабазиитах. Соседствуя в периодической системе с халькофильными элементами, сульфиды Ni и Co ассоциируют с сульфидами меди. С оксидной группой хромшпинелидов FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ассоциирует самородная платина.

Халькофильные элементы относятся к ковалентным промежуточным гидридам, которые не активны по отношению к кислороду и образуют соединения — сульфиды с анионной группой серы. В таблице гидридов они соседствуют с ковалентными газообразными гидридами группы серы. При этом степень ковалентности их увеличивается слева направо. Они образуют с группой серы труднорастворимые соединения и обнаруживают способность к образованию комплексных соединений.

Для халькофильных элементов эндотермический эффект образования гидридов от +24 600 до 27 300 Дж/моль и более низкий для Cu — 33 180 Дж/моль. Теплота образования сульфидов в два раза ниже, чем таковая оксидов тех же металлов, и намного ниже, чем у литофильных переходных металлов. Степень самородности у халькофильных элементов увеличивается слева направо и снизу вверх — Au → Ag → Cu. Поэтому при недостатке кислорода халькофильные элементы образуют сульфиды, в первую очередь с флюидами H<sub>2</sub>S. Только при избытке кислорода сульфиды окисляются в оксиды, за исключением киновари HgS. Как отмечает В. С. Урусов (1975), халькофильные элементы образуют катионные группы — мягкие основания, способные соединяться с мягкими кислотами — S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>.

Очевидно, при разложении гидридов в протопланетном облаке в связи с окислением свободным кислородом, образующимся в результате диссоциации в ультрафиолетовых лучах первичной воды, идет процесс образования вторичной воды и сульфидов:



Концентрация халькофильных элементов в коре Земли в большинстве случаев парагенетически связана с процессами гидротермального кислотного выщелачивания, флюидами, обогащенными  $\text{H}_2\text{S}$ .

Минерализаторы-неметаллы — ковалентные газообразные гидриды, образующие воду, сероводород, аммиак, галогеноводороды. По свойствам ковалентных гидридов, отражающих их геохимическую роль, делятся на группу, дающую кислотную диссоциацию в воде S, Se, Te, F, Cl, J, Br, N с положительной поляризацией водорода  $\text{H}^+$ , и группу неметаллов, которая не реагирует с водой, с химической связью, близкой к неполярной (As, Sb, Bi, C, P). Гидриды неметаллов  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{F}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  входят вместе с  $\text{H}_2$  в состав первичных глубинных флюидов, которые являются минерализаторами — геохимическими концентраторами малых рудных элементов в решетках сульфидов, фосфидов групп халькофильных и литофильных переходных элементов. По геохимической роли они делятся на халькофильные анионные группы серы (S, Se, Te, As, Sb, Bi), комплексные анионы фосфатов ( $\text{P} - \text{OH}_3$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ), галогениды и летучие добавочные анионы силикатов (F, Cl, Br, J, B), флюиды группы углерода (C,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ), группу азота ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ). В эту группу ковалентных газообразных гидридов входят также породообразующие Si и Al, образующие комплексные кислородные анионные группы  $\text{SiAlO}$ .

Группа инертных газов в большинстве представляет в коре и атмосфере продукты радиоактивного распада, но наблюдаются и первичные протопланетные элементы, содержание которых увеличивается в глубинных продуктах Земли.

#### СВЯЗЬ СИСТЕМАТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ С ИХ ЭНЕРГЕТИКОЙ

Прослеживается связь групп элементов с их энергетикой — температурами плавления и энергиями атомизации. Так, на диаграмме (рис. 11) температур плавления и энергий атомизации выделяется поле элементов с низкими (до 1100—1200 °C)

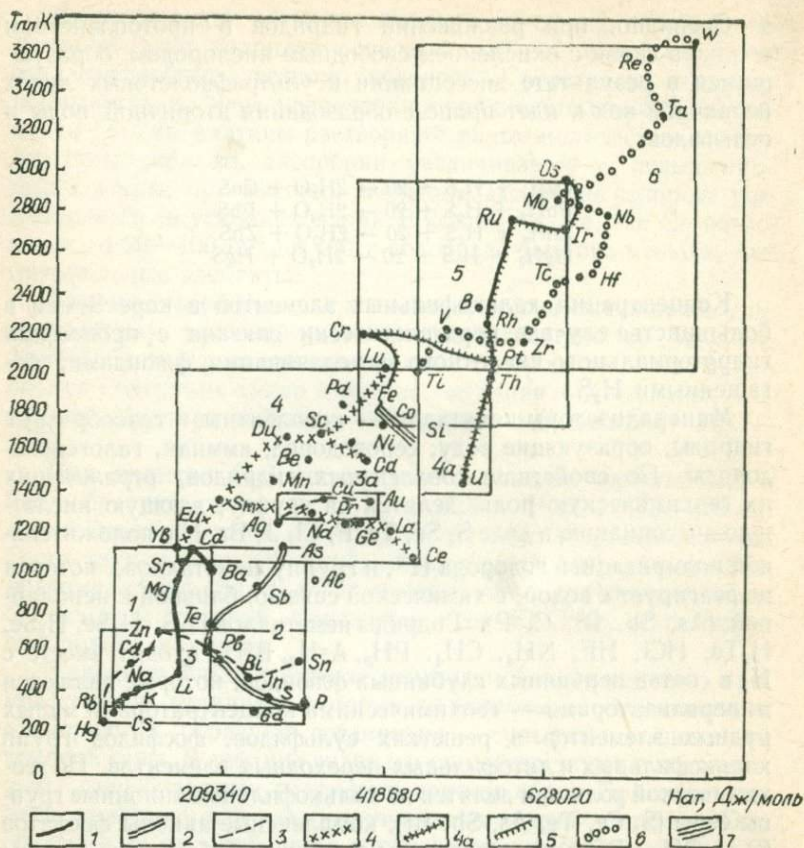


Рис. 11. Связь между группами элементов, энергиями атомизации и температурами плавления.

Поля групп элементов: 1 — породообразующих, редкощелочных и щелочноземельных, 2 — минерализаторов, 3 — халькофильных элементов, 3а — Ag, Cu, Au; 4 — редкоземельных элементов; 4а — радиоактивных, 5 — сидерофильных, 6 — литофильных, 7 — породообразующих Fe и Si

температурами плавления и низкими энергиями атомизации, где располагаются ионные солеобразные гидриды, представленные щелочными и щелочноземельными элементами — K, Na, Li, Rb, Cs, Ca, Mg, Br, Sr. Справа, с такими же низкими температурами плавления и более высокими энергиями атомизации, располагается крайнее поле неметаллов — минерализаторов (P, S, Bi, Sb, As и др.), газообразных ковалентных гидридов. В этих же областях низких энергий атомизации и температур плавления располагается группа халькофильных элементов (Zn, Pb, Hg и др.), а вторая часть халькофильных элементов (Cu, Ag, Au) располагается выше в области средних

температур плавления. Таким образом, халькофильные элементы разделяются на две подгруппы.

Самое высокое положение на диаграмме в поле с наиболее высокими энергиями атомизации и температурами плавления занимают литофильные элементы: молибден, рений, ниобий, тантал, вольфрам, цирконий, титан. За ними расположена группа сидерофильных элементов Cr, группа Pt, Ni, Co. Среднее положение занимают редкоземельные и радиоактивные элементы. Устанавливается также связь групп геохимических элементов с энергетическими уровнями — спектральными термами (ТС). Термы представляют уровни энергии атома до и после изучения, являясь одним из энергетических параметров — величин, определяющих волновые числа спектральных линий в атомных спектрах. Устанавливается связь между типами оптических спектров и геохимическими группами элементов. В периодической системе элементов Д. И. Менделеева выделяется шесть типов оптических спектров в форме, показывающей заполнение электронных слоев. Им соответствуют разные группы элементов:

1-й тип — одновалентные спектры с внешней *s*-оболочкой представлены группой щелочей;

2-й тип — двухвалентные спектры элементов с внешней *s*-оболочкой ( $ns^2$ ) представлены щелочноземельными элементами;

3-й тип — спектры элементов с заполняющими *p*-оболочками отвечают газообразным гидридным минерализаторам;

4-й тип — спектры элементов с заполненными *p*-оболочками отвечают группе инертных газов;

5-й тип — спектр элементов с достраивающимися *d*-оболочками, отвечает группам переходных литофильных и группе сидерофильных элементов.

6-й тип — спектр элементов с достраивающимися оболочками представлен редкоземельными и радиоактивными элементами.

М. Н. Ивантишин (1960) пришел к выводу, что главными параметрами, характеризующими зависимость распределения элементов в природе, являются порядковый номер  $N$ , валентность  $W$  и ионный радиус  $R$ . При расчетах на треугольной диаграмме  $x_{R_i} - Y_w - Z_N$  (рис. 12) он выделил в отдельные поля группы элементов, ассоциирующие в природе: летучие элементы — минерализаторы; порообразующие элементы; сидерофильные элементы, связанные с ультраосновными породами; литофильные переходные элементы — как аксессуарные элементы, связанные с гранитами, пегматитами и щелочными комплексами; халькофильные элементы — рудообразующие металлы гидротермалитов.

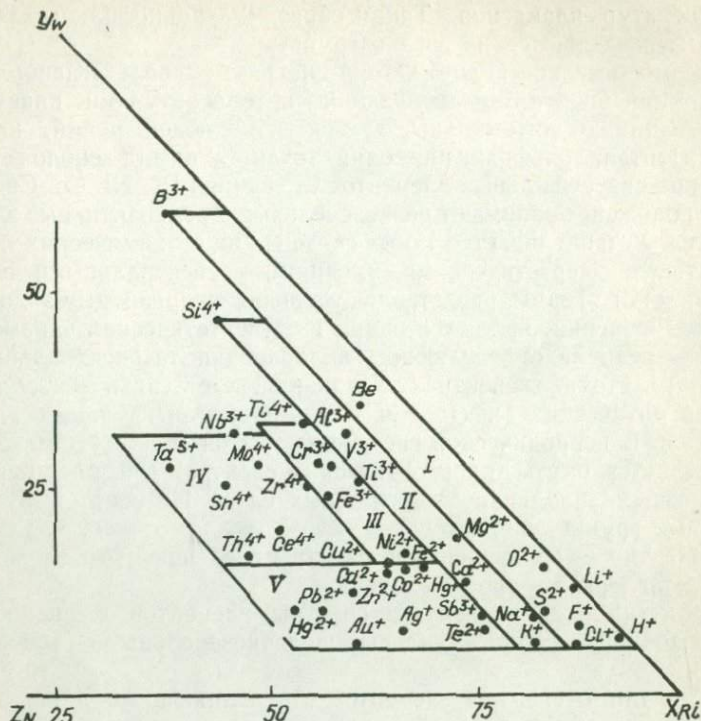


Рис. 12. Диаграмма (R, W, N) парагенетических групп элементов (по Н. М. Ивантишину, 1960).

Поля: I — легколетучих — неметаллов, II — породообразующих, III — сидерофильных элементов ультраосновных пород, IV — литофильных акцессорных элементов пневматолитов — пегматитов, V — халькофильных рудообразующих элементов — гидротермалитов

Пересчеты соответствующих параметров элементов показаны на табл. 5.

А. Е. Ферсман (1937) установил, что «закономерность геохимических зон и концентратов является связанной с определяющими геохимическими параметрами атома, и грандиозные процессы образования геохимических дуг, поясов, глубинных зон и так далее являются зависимыми от величины ( $N$ ) — порядкового номера, ( $W$ ) — валентности и ( $R_i$ ) — ионного радиуса».

#### ИЗОМОРФНАЯ СМЕСИМОСТЬ — КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Изоморфизм — способность элементов замещать друг друга — и его различные формы (изовалентность, гетеровалентность) создает гибкость (переменный состав кристаллических решеток

Т а б л и ц а 5. Ионные радиусы, валентность и порядковый номер элемента и их соотношения (М. Н. Ивантишин, 1960)

Элементы	$R_i$	$w$	$N$	$X_{R_i}$	$Y_w$	$Z_w$
----------	-------	-----	-----	-----------	-------	-------

*Элементы аксессуарной минерализации гранитов, пегматитов и пегматито-пневматолитовых образований УЩ*

Ниобий	0,69	5	41	43	31	26
Тантал	0,69	5	73	36	26	38
Молибден	0,68	4	42	45	27	28
Олово	0,74	4	50	45	24	31
Цирконий	0,87	4	40	52	24	24
Торий	1,10	4	90	46	17	37
Церий	1,02	3	58	51	20	29

*Элементы гидротермалитов УССР*

Цинк	0,83	2	30	62	15	23
Свинец	1,32	2	82	56	9	35
Медь	0,76	2	29	61	16	23
Железо	0,83	2	26	64	16	20
Ртуть	1,12	2	80	53	9	38
Сурьма	0,90	3	51	53	17	30
Золото	1,37	1	79	61	5	34
Серебро	1,13	1	47	67	6	27

*Элементы минерализации ультраосновных и основных пород УЩ*

Хром	0,64	3	24	54	26	20
Титан	0,69	3	22	57	25	18
Ванадий	0,65	3	23	55	26	19
Железо	0,67	3	26	55	24	21
Никель	0,78	2	28	62	16	22
Железо	0,83	2	26	64	16	20

*Породообразующие элементы*

Кремний	0,39	4	14	42	43	15
Алюминий	0,57	3	13	57	30	13
Магний	0,78	2	12	71	18	11
Кальций	1,06	2	20	72	14	14
Натрий	0,98	1	11	2	8	10
Калий	1,33	1	19	32	6	12

минералов), связывает с историей породообразующих элементов концентрирующие рудообразующие элементы, которые содержатся в малых количествах, объясняет их совместное нахождение — парагенезис элементов.

Изоморфизм — важнейший фактор парагенезиса элементов — кристаллохимического сродства в пределах геохимических групп в таблице элементов. Изоморфная смесимость — это образование смешанных кристаллов при сохранении строения кристаллической решетки. Для изоморфной смесимости основ-

ным является сходство в размерах эффективных радиусов, которые могут отличаться (по В. М. Гольдшмидту, 1926) при изоморфизме от наименьшего радиуса не больше чем на 15 %.

Эффективный радиус зависит не только от валентности, но и от поляризационной способности или деформации ионов. Положительный ион (с малым радиусом) поляризует сильнее, а отрицательный (с большим радиусом) — слабее. Близкое значение эффективных радиусов по диагонали, как отмечает А. Е. Ферсман (1936—1939), обуславливает кристаллохимическое сродство элементов разной валентности или гетерогенный изоморфизм. Эффективный радиус зависит не только от валентности, но и от поляризационной способности, координационного числа, т. е. количества соединенных ионов и рода координации, от относительной величины ионов. Изменение эффективного радиуса элемента приводит к разрыву связей элементов — переходу их к другим типам кристаллических полей (1934).

Когда сильно поляризующие и сильно поляризуемые ионы различного знака окружают друг друга, наступает сильная поляризация и образуются тесно связанные друг с другом атомные группы или комплексные анионы (которые имеют сильно поляризуемый атом, окруженный сильно поляризуемыми атомами противоположного знака). Такие комплексные кислородные анионы — радикалы кислот: титановой, ниобиевой, танталовой, ванадиевой, вольфрамовой — характерны в группе переходных металлов, образующих с катионными группами СаО и FeO кристаллические решетки минералов. От эффективных радиусов зависят и такие свойства, как твердость, плотность, плавкость минералов.

Группа литофильных переходных металлов образует очень плотные и стойкие при выветривании минералы, накапливающиеся в россыпях: колумбит, танталит, шеелит, вольфрамит, пирохлор, ильменит, рутил. Плотность (в г/см<sup>3</sup>) вольфрамита — 7, шеелита и танталита — 8, колумбита — 5, пирохлора — 4,3, ильменита — 4,5—5, рутила — 4,1. Очень стойкие силикат циркония и фосфаты — монацит и ксенотима.

Группа переходных металлов отличается высокой степенью кристаллохимического сродства, обусловленного изоморфной сместимостью примеси урана и тория, которые содержат фосфаты редкоземельных элементов — монацит, ксенотим и изредка апатит; титанаты — ильмено-рутил, сфен; ниобаты — пирохлор, бетафит, фергусонит; силикат — циркон и силикат редкоземельных элементов — ортит. Примеси редкоземельных элементов наблюдаются во многих соединениях оксидов переходных металлов. Изоморфны между собой пары Zr и Hf,

Ti и V, Mo и Re. Однако не всегда изоморфизм в группах литофильных переходных металлов объясняется близостью эффективных радиусов элементов.

Как видно из рис. 13, свойства величин ионных радиусов переходных литофильных элементов близки, различия ионных радиусов не превышают 15 %:  $Ca^{+2} - La^{+3} = 2\%$ ,  $Ca^{+2} - Th^{+4} = 6\%$ ,  $Th^{+4} - La^{+3} = 8\%$ ,  $U^{+4} - La^{+3} = 13\%$ ,  $La^{+3} - Y^{+3} = 12\%$ ,  $Sc^{+3} - Zr^{+4} = 3\%$ ,  $Zr^{+4} - Hf^{+4} = 1\%$ ,  $Mo^{+6} - W^{+6} = 12\%$ ,  $Ti - V = 11\%$ . Однако для изоморфизма  $Mo^{+6} - Re^{+6}$ , имеющих радиусы 0,83 и 0,69, разница ионных радиусов превышает 33 %; для изоморфных  $Nb^{+5} - Ta^{+5}$  с радиусом 62 и 78 разница радиусов составляет 25 %. К. А. Власов (1963) показал, что степень изоморфизма определяется у этих элементов отношением порядковых номеров и атомных весов. Он отмечает, что «элементы (в форме катионов и анионов) изоморфны, если отношения их порядковых номеров и атомных весов близки к единице или четным числам 2 и 4».

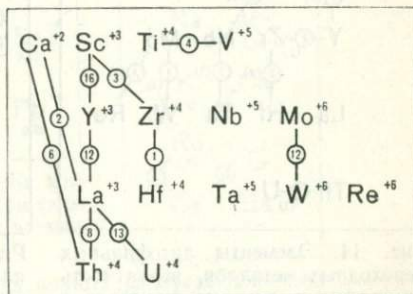


Рис. 13. Сходство величин ионных радиусов изоморфных литофильных переходных металлов (не выше 15 %).

близкие значения атомных весов и кратные отношения, наблюдающиеся у  $Mo$  и  $Re = 3\%$  (2),  $Mo$  и  $W = 4\%$  (2), у  $Nb$  и  $Ta = 3\%$  (2),  $Zr - Hf = 2\%$  (2);  $Ti - Nb = 3\%$  (2),  $Sc - Y = 1\%$  (рис. 13, 14).

Группа сидерофильных элементов характеризуется высокой изоморфной смесимостью плеяды оксидов  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ ,  $CoO$  в решетках островных силикатов оливина и энстатита. Кроме того, высокой изоморфной смесимостью отличается группа самородных элементов платины.

Сходство величин ионных радиусов наблюдается в группе оксидов:  $Mg^{+2} - Ni^{+2} = \sim 0\%$ ;  $Mg^{+2} + Co^{+2} = 4\%$ ;  $Fe^{+2} - Co^{+2} = 2\%$ ;  $Co^{+2} - Ni^{+2} = 4\%$ . Смена ионных радиусов при переходе  $Ni$  и  $Co$  в решетки арсенидов приводит к разрыву кристаллохимической связи  $Ni$  и  $Co$ , что вызывает изменение соотношений  $Ni$  и  $Co$  и образование кобальта в самостоятельных решетках.

Сходство атомных радиусов самородных элементов группы платины (1,30—1,39) обуславливает их изоморфную смесимость (рис. 15). Их атомные радиусы по вертикали почти тождественны, поэтому они легче образуют изоморфные группы

по вертикали: осмия и рутения, иридия и родия, палладия и платины.

В группе халькофильных элементов сходство величин атомных радиусов у самородного золота и серебра (1.42) отличает их ионную смесимость от высокопробного золота до электрума и кюстелита — серебра, содержащего золото. С изменением величины ионного радиуса у серебра и образованием сульфосолей изоморфное кристаллохимическое средство разрушается,

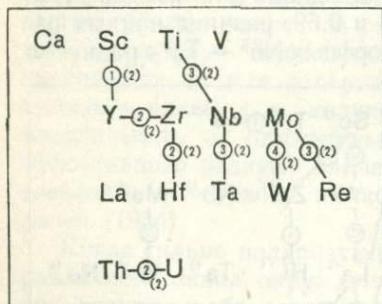


Рис. 14. Элементы литофильных переходных металлов, вероятность изоморфизма которых показана в процентных расхождениях атомных весов и их кратного отношения (по К. А. Власову, 1963).

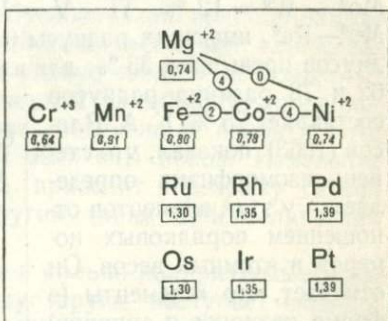


Рис. 15. Сходство величин ионных или атомных радиусов сидерофильных изоморфных элементов в группе.

происходит накопление серебра в самостоятельных кристаллических решетках.

Сходство величин ионных радиусов в халькофильной группе элементов наблюдается: у  $\text{In}^{+3} - \text{Tl}^{+3} = 9\%$ ,  $\text{In} - \text{Zn} = 6\%$ ,  $\text{Cu} - \text{Zn} = 1\%$ ,  $\text{In} - \text{Pb} = 2\%$  (рис. 15, 16). У изоморфной пары  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  заметно значительное расхождение ионных радиусов —  $\sim 24\%$ . В группе редких щелочей наблюдается близость ионных радиусов ( $\text{K} - \text{Rb} = 9\%$  и  $\text{Rb} - \text{Cs} = 9\%$ ) и резкое различие в размерах ионных радиусов  $\text{Li}$ , который обычно создает самостоятельные решетки сподумена и литиевых слюд (рис. 17). В группе щелочноземельных элементов также существует близость ионных радиусов к  $\text{Ca}^{+2} : \text{Sr}^{+2} = 15\%$  и  $\text{Sr}^{+2} : \text{Ba}^{+2} = 12\%$  (см. рис. 17). Наблюдается изоморфная смесимость и близость ионных радиусов  $\text{K} - \text{Ba} = 2\%$ ; они образуют изоморфный ряд алюмосиликатов — гиалофана.

Для породообразующих элементов характерен изоморфизм  $\text{Si} - \text{Al}$ ,  $\text{Al} - \text{Mg}$ ,  $\text{Mg} - \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Na} - \text{K}$ ,  $\text{Na} - \text{Ca}$ . Из них только у  $\text{Mg} - \text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Na} - \text{Ca}$  близки ионные радиусы, у остальных изоморфизм определяется отношением порядковых номеров и

атомных весов. Так, у изоморфных Al и Si, играющих перво-степенную роль в силикатной коре, расхождение между их порядковыми номерами составляет только 7 % ( $Z_{Al} = 13$ ,  $Z_{Si} = 14$ ), расхождение между атомными весами — 4 % ( $A_{Al} = 26,98$ ,  $A_{Si} = 29,9$ ), а разница ионных радиусов равна 46,2 ( $R_{Al} = 0,057$  нм,  $R_{Si} = 0,039$  нм). У изоморфной пары Al—Mg расхождение величин порядкового номера 8,2 % ( $Z_{Al} = 13$ ,  $Z_{Mg} = 12$ ), расхождение атомных весов 10,9 % ( $A_{Al} = 26,09$ ,  $A_{Mg} = 24,82$ ), а разница ионных радиусов достигает

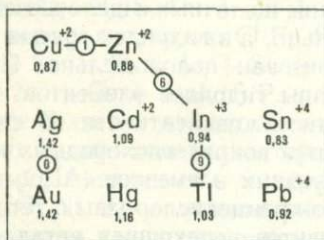


Рис. 16. Сходство величин ионных или атомных радиусов халькофильных изоморфных элементов в группе.

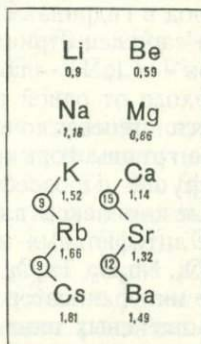


Рис. 17. Сходство величин ионных радиусов цепочных и щелочноземельных редких изоморфных элементов в группе.

29,8 %. У изоморфной пары Na—K, значительно различающейся по величине атомного веса и порядкового номера, согласно правилу кратного отношения, выведенного К. А. Власовым, расхождение порядковых номеров по кратным отношениям составляет 13,6 % ( $Z_{Na} 11 \cdot 2 = 22$ ,  $Z_K = 19$ ), атомных весов по четным отношениям — 15 % ( $A_{Na} = 22,9 \cdot 2 = 45,98$ ,  $A_K = 39,10$ ), а разница ионных радиусов Na и K — 35,7 %.

Кристаллохимическое сходство элементов, обуславливающее степень их изоморфной смесимости, имеет важное геохимическое значение, определяющее закономерности их распространения и парагенезисы.

Важное значение в изучении закономерностей химического состава вещества Земли имеет определение геохимической роли элемента в распределении и концентрации в минеральных кристаллических решетках, место элемента в кислотноосновном взаимодействии анионных и катионных комплексов, слагающих кристаллические решетки, фундаментальным свойством материи является симметрия, определяемая силовыми линиями кристаллического поля, обуславливающего геохимические связи элементов.

Возникновение — зарождение кристаллических решеток с определенной симметрией силовых линий связи элементов и их смена связаны с изменением геохимических и термодинамических условий — концентрации — потенциалов элемента  $P$ ,  $V$ . Известно, что все элементы, кроме кислорода, изменяют свойства валентности и могут выступать как в роли катионных комплексов, так и анионных, что особенно касается амфотерных элементов —  $Al$ ,  $Fe$ , а также  $Sb$ ,  $Bi$ ,  $As$ : здесь играет роль смена координационного числа.

Водород в гидридах группы щелочных и щелочноземельных металлов заряжен отрицательно, а в гидридах группы минерализаторов —  $Cl$ ,  $F$  — поляризован положительно. При этом при переходе от одной группы гидридов элементов к другой изменяется степень ионности и ковалентности. В силикатах анионные группы формируются вокруг кислородных комплексов: в группе породообразующих элементов ( $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) (анионные комплексы алюмо-кремнекислородных тетраэдров), в группе литофильных элементов переходных металлов ( $TiO_4$ ,  $ZrO_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$ ), в группе сидерофильных ( $Cr_2O_3$ ), в группе минерализаторов ( $PO_4$ ,  $CO_2$ ,  $NO_4$ ). Анионы серы,  $Se$ ,  $Te$  и комплексных анионов  $S$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$ , анионы  $F$ ,  $Cl$  — в группе минерализаторов.

Катионные комплексы: в породообразующей группе —  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$  и в группе редкощелочных и щелочноземельных элементов —  $Li_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , в халькофильной группе —  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$  (самородный), в сидерофильной группе —  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $NiO$ ,  $MnO$  — в силикатах,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  — в сульфидах, группа платины — самородная — отчасти халькофильная; в литофильной группе переходных металлов —  $TR_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , как катионы в силикатах и фосфатах.

Закономерности геохимических параметров определяют анализ количественного распределения элементов в различных группах пород — формациях, последовательность геохимического ряда — убывания и концентрации, анализ частоты встречаемости и отклонений в распределении.

Наиболее важный геохимический параметр — изучение геохимических связей по изменению соотношений изоморфных и парагенетически связанных элементов. Изменение соотношений элементов — один из главных геохимических критериев типоморфизма и смены термодинамических условий.

Геохимические отношения элементов тонко отражают изменение геохимических условий кристаллизации среды. Изменение численных отношений элементов связано с изменением кристаллических полей. Параметры числовых отношений — это и важнейшие геохимические параметры.

Для группы редких щелочей и редких щелочных земель: K/Rb, Rb/Li, Li/Cs, Rb/Sr, Ba/Sr, Ca/Sr, Mg/Ba.

Для редкоземельных и радиоактивных элементов: TR/Th, Ca/TR, Ce + La.../; Ce/La, P/TR, Th/U, Zr/Th.

Для литофильных переходных металлов: Mo/W, Mo/Re, Mo/Sn, Cu/Mo, Nb/Ta, Zr/Nb, Zr/Hf, Nb/TR, T/V.

Для сидерофильных элементов: Ni/Co, Mo/Ni, Fe/Ni, Cr/Ni, Mg/Ni + Co + Cr, Ti/Cr, Mg/Fe.

Для халькофильных элементов: Cu/Zn, Zn/Pb, Zn/Co, Cu/Ni, Au/Ag, Hg/S, Cu + Zn + Pb/S.

Для минерализаторов: Cl/F, S/Se, S/Te, S/As + S + Bi, F/B, (S + Se + Tl + As + Sb + B)/(Cu + Zn + Pb + Ag + Hg + Ni + Co + Mo), S/P.

Важное значение для геохимической характеристики имеет не только сумма минерализаторов — насыщенность минерализаторами, связанными в минералах (Se, Tl, As, Sb, Bi, P, Cl, F, B, C, N), но и минерализаторы газовой составляющей, заключенные в вакансиях минералов — H, (H<sub>2</sub>O), CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, N, которые характеризуют состав подземных флюидов, выделяющихся при дыхании Земли. Нужно иметь в виду также связанный в кристаллических решетках полевых шпатов NH<sub>4</sub>, замещающий калий.

#### СВЯЗЬ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ПОРОД И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наряду с дифференциацией породобразующих элементов в магматических продуктах на кислые, средние, основные и ультраосновные семейства происходит дифференциация и концентрация в них малых элементов. Так, в вулканогенных метаморфизованных формациях докембрийской коры Украинского щита, дифференцированных на кислые и средние — кератофиновые, основные — метабазитовые и ультраосновные — ультрабазитовые формации, наблюдается распределение малых распространенных элементов (табл. 6).

Для кислых и средних вулканогенных продуктов (кератофинов) характерны повышенные фоновые содержания Rb, Ba, Sr, редкоземельных La, Ce, литофильных элементов Zr, минерализаторов S, B, F. Для основных вулканогенных пород характерна повышенная фоновая концентрация Ti, V, Cu. Для ультраосновных вулканических продуктов повышен фон сидерофильных элементов Cr, Ni, Co, в щелочных магматических продуктах повышается фон Nb, Ta, Zr. Повышенные средние содержания характерны для минерализаторов S, P, F, Cl, B, C.

Такая дифференциация распространения определяется концентрацией малых элементов вокруг вмещающих породоб-

Т а б л и ц а 6. Элементы, входящие в состав формаций Украинского щита (0,1—0,01 %)

Элемент	Формация				Средние для всех формаций
	Кератофи- ровая	Метабазитовая	Ультраба- зитовая	Железисто- кремнистая	
Rb	0,007				0,0025
Ba	0,03	0,04			0,0238
Sr	0,01	0,01			0,0107
Ce	0,02	0,009			0,063
Zr	0,01	0,005			0,01
Ti	0,2	0,37	0,1	0,1	0,218
V	0,01	0,013	0,008	0,009	0,0158
Cr	0,02	0,02	0,195	0,01	0,420
Ni	0,01	0,02	0,14	0,009	0,029
Co			0,012		
Mn	0,06	0,16	0,12	0,15	0,0883
Cu	0,008	0,014	—	—	0,01
Zn	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
S	0,39	0,14	0,19	0,46	0,349
P	0,055	0,048	0,031	0,067	0,051
F	0,02	0,016	0,01	0,01	0,017
Cl	0,02	0,048	0,04	0,02	0,047
B	0,008	0,009	0,01	0,045	0,002
C	0,096	0,076	0,21	0,26	0,132
C <sub>карб</sub>	0,436	0,62	1,87	1,09	0,796

разующих элементов Al, K, Na в кислых, Ca, Mg, Al в основных и Mg, Fe — в ультраосновных продуктах. С кислыми гранитоидными продуктами и сопровождающими их флюидами связаны ассоциации и концентрации литофильных переходных металлов Be, Mo, Re, W, Sn, TR, Th, U, Zr, Nb, Ta, Li, Rb, Sr, Ba, U, P, B, F. С ультраосновными породами связан вынос в сиалическую кору сидерофильных металлов Cr, Ni, Co, Mn, группы платины Pd, Ir, Rh, Os, Ru. В основных породах отмечается концентрация Ti, V, P, Cu. В щелочных породах характерны концентрации Zr, Ti, P, Nb, Ta, TR. Халькофильные элементы Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sb связаны с группой серы и концентрируются в магматических флюидах пневматолитовой и гидротермальной стадий в разных группах магмати-

ческих семейств. Они концентрируются в месторождении в связи с восстановительным составом флюидов, высоких парциальных давлений серы, интенсивно фильтрующих в подвижных зонах. Смена различных физико-химических условий ведет к изменению изоморфных свойств и концентраций элементов.

Параллельно с этим в связи с дифференциацией на кислые, средние, основные и ультраосновные продукты в области магматизма наблюдается закономерное изменение магнезиально-железистых отношений, определяемых коэффициентом общей железистости:

$$F_{\text{общ.}} = \frac{\text{FeO} + \text{MnO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO} + \text{MnO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}} \cdot 100.$$

В ультраосновных — дунитах  $F_{\text{общ.}} = 7-20$ , в перидотитах —  $14-30$ , в основных базальтах  $F_{\text{общ.}} = 35-70$ , в кислых и средних — андезит-риолитах  $F_{\text{общ.}} = 50-95$ . Среднее для гранитов Украины  $F_{\text{общ.}} = 85$ . Увеличение железистости более низко-температурных кислых продуктов связано с большей легкоплавкостью железистых силикатов по сравнению с магнезиальными.

В. И. Вернадский выделил по термодинамическим условиям минерализации три группы изоморфных рядов. Первая группа — элементы, изоморфизм которых изменяется при низких температурах в коре выветривания. Вторая — элементы, изоморфизм которых изменяется в условиях метаморфизма и метасоматоза. Третья группа — элементы, изоморфизм которых изменяется при высоких температурах и давлениях в области магматизма.

Изменения параметров отношений элементов, их изоморфизма и концентраций в связи с разными физико-химическими условиями можно проследить на примере никеля и кобальта.

В магматических условиях характерен высокий изоморфизм в силикатах ультраосновных пород с Mg, Ni и Co, отношение Ni и Co больше 10. В халькофильных флюидных условиях при высоких парциальных давлениях  $\text{H}_2\text{S}$  изоморфизм с Mg нарушается и образуются сульфиды и сульфоарсениды никеля и кобальта в разных решетках, отношения Ni и Co составляют 1—4 и меньше, когда идет накопление кобальта в самостоятельных решетках кобальтина ( $\text{CoAsS}$ ). В условиях выветривания никель накапливается в гидросиликате гарниерите, происходит концентрация месторождений силикатного никеля.

Для редких щелочей в гранитах характерен рубидиевый ряд отношений  $\text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs} - 100 : 10 : 1$ . В литневых пегматитах скрещивания с пневматолитами возникает литневый ряд  $\text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . В грейзеновых флюидах нередко повышаются содержания цезия, образуется цезиевый ряд  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Li}$ .

Для редкощелочных элементов в гранитах обычно преобладает барий над стронцием, а в фенитах и карбонатитах стронций преобладает над барием.

В условиях поверхности при высокой гидратации и окислении в осадочных породах происходит резкая дифференциация элементов. В виде гидроксидов и карбонатов образуются концентрации Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Se, Sr, U, фосфоритов и других рудных элементов.

Изучение закономерностей геохимии элементов и их концентрации в земной коре — одно из важнейших и острых направлений в научно-техническом прогрессе для обеспечения нарастающего потребления минеральных ресурсов.

Потенциальная энергия сжатия тел в гравитационном поле Земли распределяется в виде концентрических оболочек, плотность которых возрастает от периферии к ядру. Внешняя оболочка литосферы характеризуется неустойчивостью, в ней периодически нарушаются равновесия, наблюдаются неравные температуры и давления.

Ниже под литосферной плитой на глубине 120—150 км в слое верхней мантии до глубины 900 км находится сфера высокоплотных силикатов, а в нижней мантии до глубины 2700—2900 км (граница с внешним ядром) — сфера диспропорционирования высокоплотных минеральных фаз.

Накопленные экспериментальные и теоретические расчетные данные позволяют подойти к схеме представлений о возможных фазовых состояниях в глубинных сферах Земли, показанных на диаграмме (рис. 18). Прослеживается связь между естественными геохимическими ассоциациями элементов и строением электронных оболочек элементов. Наличие у ряда групп элементов промежуточных глубинных незамещенных уровней создает рыхлость структуры элементов.

При высоких давлениях и температурах может осуществляться перестройка электронных оболочек — перемещение внешних электронов на некоторые незаселенные нижние уровни при экстремальных давлениях. Таким образом, элементы, которые имеют недостроенные внутренние оболочки, в процессе сжатия при сверхвысоких давлениях обладают свойством электронных фазовых переходов, когда электроны перемещаются с внешних оболочек на внутренние недостроенные оболочки. Такие перестройки происходят наиболее свободно в группе щелочей, у которых происходит электронный фазовый переход с внешнего уровня  $s$  на внутренний незаполненный уровень  $d$ ; у цезия при давлении  $0,045 \cdot 10^{11}$  Па, у калия —  $0,2 \times 10^{11}$  Па. При более высоких давлениях электронные фазовые переходы с  $s$  на незаполненный уровень  $d$  происходят в группе щелочноземельных элементов — у кальция при давлении



давлении  $1,64 \cdot 10^{11}$  Па. При еще более высоких давлениях электронные фазовые переходы происходят у железа — при  $2,0-2,5 \cdot 10^{11}$  Па.

Таким образом, в группах элементов идет нарастание энергий фазовых переходов электронов с внешних оболочек на внутренние недостроенные уровни. С электронными фазовыми переходами, естественно, растут потенциалы ионизации. Поэтому во внутренних оболочках литосферы и мантии Земли с ростом давлений происходит диспропорционирование силикатов на плотные оксиды и образование силикатов с более плотной упаковкой.

Структуры оболочек и электронных фазовых переходов у щелочей и редкощелочных элементов при экстремальных давлениях даны в табл. 7.

Т а б л и ц а 7. Структуры оболочек и электронные фазовые переходы у щелочей и редкощелочных элементов при экстремальных давлениях

Незаполненные электронные уровни	Внешние электронные уровни	I электронный фазовый переход	II электронный фазовый переход
II Li	$2s_1$		
III Na	$3s_1$		
IV K $3d_0$	$4s_1$	$(3d_1)$	
V Rb $4d_0 4f_0$	$5s_1$	$4d_0 4f_1$	$(4d_1)$
VI Cs $4f_0 5s_2 p_{60}^0$	$6s_1$	$4f_0 5s_2 5p_6 (5d_1)$	$4f_{10}$

У цезия первый электронный фазовый переход с  $6s_1$  на  $5d_0$  происходит при давлении  $0,045 \cdot 10^{11}$  Па, у калия с  $4s_1$  на  $3d_0$  — при давлении  $0,20 \cdot 10^{11}$  Па. Глубины экстремальных давлений, при которых осуществляются электронные фазовые переходы Cs, K, Ca, Sc, V, Fe, показаны на диаграмме минеральных фазовых состояний в глубинных сферах (рис. 18).

На глубине более 140 км давление достигает  $0,045 \cdot 10^{11}$  Па, при этом в атомах уже возможно вдавливание электронов в нижние уровни. У цезия, по расчетам Р. Штернмахера (1950), переход электронов с оболочки  $P$  на предыдущий незаполненный подуровень происходит под давлением  $0,045 \cdot 10^{11}$  Па. При этом плотность увеличивается на 5,6 %.

На глубине более 110—120 км в эклогитовой и кимберлитовой области с кристаллохимических позиций развивается сфера преобладания фазовых переходов сверхвысоких давлений, когда происходит смена координации  $Al_{IV}$  на  $Al_{VI}$ ,  $Mg_{VI}$  на  $Mg_{VII}$ ,  $Si_{IV}$  на  $Si_{VI}$  и образование плотных модификаций высоких давлений: андалузит — — → дистен; альбит — — → жа-

деит, глаукофан; гранат — — → пироп; ильменит — — → пикроильменит; графит — — → алмаз; графит — — → лондейлит; кварц — — → коэсит — — → стишовит и др.

Происходит смена изоморфизма, никель и кобальт становятся не изоморфными с магнием, поэтому оливин кимберлитов не никеленосен в отличие от дунитов перидотитового слоя. Хром уходит в кларингитовую молекулу пиропа. Наряду с недосыщенными силикатами развиваются карбонаты карбонатитов. Развитие этих плотных парагенезисов сверхвысоких давлений, известных во внутриматериковых взрывных структурах кимберлитов, вероятно, продолжается до глубины 300 км, где давление достигает  $0,1 \cdot 10^{11}$  Па. Поэтому здесь начинают проявляться процессы диспропорционирования силикатов, связанные с электронной изомеризацией атомов.

Приближенные границы стабильности силикатов и их диспропорционирование приводит А. С. Бережной (1976). Они использованы нами на Рт-диаграмме фазовых состояний и электронных фазовых переходов в глубинных сферах Земли (см. рис. 18).

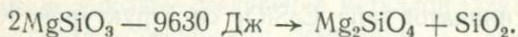
А. С. Бережной (1976) рассчитал область устойчивости ( $C$ ) твердых силикатов в координатах  $T-P$ . Эта область стабильности силикатов ( $C$ ) ограничивается линией плавления ( $Pn$  — расплав) и линией диспропорционирования силикатов на оксиды ( $Q$ ). А определение точки соотношений твердых силикатов ( $C$ ), свободных оксидов ( $Q$ ) и расплава ( $Pn$ ) при 8200 К и давлении  $1,75 \cdot 10^{11}$  Па показаны нами на диаграмме фазовых состояний в глубинных сферах (см. рис. 18).

А. Ф. Капустинский (1958) отмечал, что в условиях сверхвысоких давлений электроны атомов начинают вдавливаются в нижележащие квантовые уровни, прежде всего неполностью заполненные. Происходит электронная изомеризация атомов. При сжатии решетки силикатов, состоящих из отрицательных ионов кислорода и положительных ионов магния, железа и др., прежде всего должны перестраиваться волновые функции электронов кислорода, как имеющего большие ионные радиусы. Изменяются структурные типы, увеличивается координационное число для катиона и аниона кислорода  $O_{II}$ ,  $O_{III}$ ,  $O_{IV}$ . Образование плотных модификаций, например, стишовита вместо кварца, как уже отмечалось, связано с увеличением эффективных зарядов кремния — в стишовите 1,48; в кварце — 1 ат. ед. Наблюдается падение химической связи между оксидами, образующими кремне- и алюмокислородные тетраэдры, слагающие сложные структуры кристаллических систем (каркасы, ленты, листы). Они распадаются на оксиды и соединения типа островных кристаллических структур с преобладающей кубической симметрией.

При перестройке электронных оболочек элементов в мантии — переходе на внутренние более глубокие незаселенные уровни, определяющие химическую природу вещества — ионные радиусы уменьшаются. Потенциалы ионизации повышаются, что вызывает универсализацию вещества, нейтрализацию катионных и анионных комплексных групп (затрудняется кислотноосновное взаимодействие). Вследствие этого разрушается молекула — идет диспропорционирование силикатов на оксиды, образование плотноупакованных оксидов типа стишовита и шпинелевых молекул, а также плотноупакованных силикатов с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ) и кубической гранецентрированной упаковкой (КГУ) (перовскитовая модификация пироксена и  $MgO$  со структурой поваренной соли).

При фазовых переходах плотность колеблется от 3 до 20 %. Оливин приобретает кубическую структуру шпинели, ромбический пироксен — гексагональную форму — структуру корунда, калиевый полевой шпат при давлении  $0,12 \cdot 10^{11}$  Па — структуру типа голандита, альбит-жадеит диспропорционирует на  $NaAlO_2$  — → плотную модификацию типа шпинели, образующуюся при давлении  $0,1 \cdot 10^{11}$  Па, и стишовит.

В. А. Магницкий (1955) придает большое значение реакции перехода пироксена в оливин:



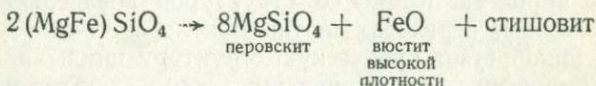
Эта реакция на глубинах 300—500 км происходит с уменьшением объема, а на меньших глубинах — с расширением объема. На глубине 700 км, где давление  $0,26 \cdot 10^{11}$  Па, и до 880 км, где давление достигает  $0,3 \cdot 10^{11}$  Па, в системе  $MgO-SiO_2$  уже не существует силикатов Mg. Оливин диспропорционирует на  $MgO$  и  $SiO_2$  — стишовит. Такой вывод о распаде оливина на оксиды на глубине 900 км был сделан и В. А. Магницким (1955). Как полагает Рингвуд (1981), на глубине 1000 км оливин  $MgSiO_3$  переходит в более плотную структуру, чем перовскитовая модификация пироксена  $MgSiO_3$ , и  $MgO$  имеет структуру поваренной соли.

Эта сфера (700—900 км) фазовых переходов кверху к структурам плотных модификаций силикатов и вглубь в сферу диспропорции их на оксиды и образование новых сверхплотных модификаций соответствует области глубокофокусных землетрясений и трансформации глубинных флюидов взрывного типа. Она отвечает сфере развития первичного тектогенеза магмообразования, подъема магматических флюидов, вызывающих дифференциацию глубинного пиrolита на сиалическую и симатическую составляющие.

В этой области верхней мантии калиевый полевой шпат при давлении  $0,12 \cdot 10^{11}$  Па образует плотную модификацию типа

голандита. Для аналога  $\text{NaAlO}_2$  получена плотная модификация при  $0,11 \cdot 10^{11}$  Па. Для  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , имеющего четыре модификации, при давлении  $0,17 \cdot 10^{11}$  Па получена плотная модификация типа  $(\text{K}_2\text{NiF}_4)$ . Ортосиликат кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  плавится при 2403 К ( $P = 1$  атм).

Глубже 700—1000 км в сферах нижней мантии предполагается высокоплотная модификация  $\text{NaAlSiO}_4$  со структурой феррита  $\text{Ca}$ , при давлении  $0,6 \cdot 10^{11}$  Па проходит граница устойчивости мервинита. При образовании сверхплотных  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$  типа перовскита и ильменита идет диспропорционирование Mg и Fe и развитие сверхплотных модификаций FeO — вюстита:



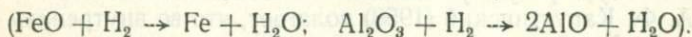
При давлении более  $0,7 \cdot 10^{11}$  Па происходит граница устойчивости плотной модификации  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  типа голандита, который диспропорционирует на  $\text{KAlO}_2$  и стишовит и отвечает глубине 1500—1600 км. В нижней части пиrolита мантии при давлениях  $0,9 \cdot 10^{11}$  Па совершается электронный фазовый переход у скандия. Здесь проходит граница устойчивости сверхплотных силикатов типа  $\text{CaSiO}_4$  со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . На глубине 2200 км при давлениях более  $1 \cdot 10^{11}$  Па плотная модификация  $\text{Ca}_4\text{SiO}_4$  (типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) диспропорционирует на  $\text{CaO}$  и стишовит. Ниже этой границы силикаты неустойчивы, до границы кислородного каркаса нижней мантии 2700—2900 км развиты только оксиды.

На основе экспериментальных исследований В. С. Урусов и В. И. Хитаров (1973) высказывают предположение о переходе стишовита — рутилоподобной модификации  $\text{SiO}_2$  в флюоритоподобную при давлении  $10^{11}$  Па с увеличением плотности до  $5,2$  г/см<sup>3</sup> — на 12—20 % больше по сравнению со стишовитом и дальнейший переход к восьмерной координации кремнезема и четверной координации кислорода в полиэдре куба.

Нижняя сфера кислородного каркаса Земли, отвечающая нижней мантии — это область кислородного каркаса, сложенная преобладающими диспропорциональными оксидами, смешанными с рассеянными флюидами, где резко падает парциальное давление кислорода, появляется водород, углеводороды и аммиак. Эти первичные флюиды со сверхвысокими давлениями представляют ионизированные рассеянные, с высокой проникающей способностью, мигрирующие горючие компоненты в кислородном каркасе.

Первичные флюиды, перемещенные из нижней сферы — субъядра с высокими гравитационными потенциалами внешнего

ядра, смешанные с диспропорционированными оксидами кислородного каркаса, образуют здесь вторичные флюиды  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и полуоксиды  $AlO$ ,  $Al_2O$ ,  $SiO$ ,  $Ca_2O$ ,  $Mg_2O$ ,  $Fe_2O$ ,  $Fe$ . Происходит восстановление оксидов, в первую очередь  $FeO$  с тепловыделением по схеме:

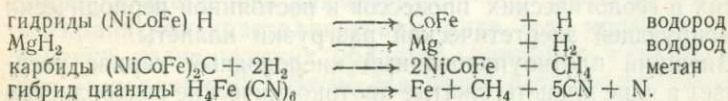


Здесь также присутствуют наиболее устойчивые плотные соединения  $Ca_2SiO_4$  (типа  $K_2NiF_4$ ),  $KAlO_2$ , сульфиды:  $CaS$ ,  $SiS$  и др.

Эта область представляет сферу перехода от сугубо кислородной внешней оболочки к сугубо водородным внутренним сферам Земли, где царствует водород. Здесь происходят энергоемкие процессы восстановления оксидов и образования вторичных флюидов, в отличие от верхней мантии, где происходит только рекомбинация оксидов в кристаллические решетки в реакциях, характеризующихся сравнительно небольшим энергетическим эффектом по сравнению с восстановительными процессами.

Внешнее ядро ниже глубины 2900 км представляет геосферу, где отсутствует уже кислород, по термодинамическим условиям неустойчивы водородные соединения металлов (давления ниже критических для устойчивости гидридов).

Эта сфера сложена из смеси первичных флюидов  $H_2$ ,  $C_nH_m$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и металлов  $Fe$ ,  $N$ ,  $Co$ ,  $Mg$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $Ca$  и других соединений металлов — ферритов:  $FeMg$ ,  $FeCa$ ,  $FeNa$ ,  $FeNiCo$ ,  $FeNi_3$ ,  $Fe_3Ni$ . Внешнее ядро до глубины 5100 км отличается пластичностью. Здесь происходит разложение сверхплотных водородистых соединений металлов — типа условных гидридов, в связи с гравитационными изменениями, порождающими неустойчивость сверхплотных гидридов по схеме:



В гидридных типах соединений присутствует гидрид ион  $H^-$  — протон с двумя электронами:  $H^- \longrightarrow H^+ + 2e$ .

При диссоциации гидридов образуются протонные потоки, которые переносят положительный заряд. Глубже 3200 км при давлении  $1,64 \cdot 10^{11}$  Па осуществляются электронные фазы перехода ванадия.

В сфере внешнего ядра происходит металлизация водорода в интервале давлений по разным пересчетам от  $1,8$  до  $2,4 \cdot 10^{11}$  Па на глубине 3400—3800 км. По расчетам Б. И. Давыдова

(1955), фазовый переход водорода в металлическое состояние происходит при давлении  $1,8 \cdot 10^{11}$  Па.

По расчетам А. А. Абрикосова (1945), фазовый переход в твердый водород происходит при более высоком давлении —  $2,4 \cdot 10^{11}$  Па. При переходе в металлическую фазу плотность может меняться на 25—50 %. Так, фосфор переходит в металлическую фазу с увеличением плотности на 21 %.

А. Ф. Капустинский (1958) полагает, что во внутреннем ядре — центросфере — полностью отсутствуют различия химических составов атомов. Оно состоит из ядер атомов, иммерсированных в общей массе в плазме сжатой электронной жидкости, и обладает свойствами металлического состояния. Электронные фазовые переходы в железе совершаются при давлениях  $2,5—3,0 \cdot 10^{11}$  Па на границах ядер на глубине 4000—5000 км.

Внутреннее ядро ниже 5100—6300 км сложено металлизированными водородистыми соединениями металлов, карбидами и нитридами типа:  $\text{FeH}$ ,  $\text{FeH}_n$ ,  $(\text{NiCo})\text{H}_n$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит),  $\text{Fe}_2\text{C}$  (чаленит),  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (гидрид цианид). Внутреннее ядро, по определению А. Ф. Капустинского, — квазикристаллическая жидкость с высокой тепло- и электропроводностью.

Поведение элементов здесь определяется их связью с водородом, устойчивостью при сверхвысоких давлениях типа металлизированных решеток.

Ядро — продукт эволюции сугубо водородистого космического протовещества, изначально содержащего 85 % водорода, сохранившегося в ядре планеты (Н. П. Семененко, 1974, 1975). Здесь во внутренних сферах Земли проявляются периодические свойства элементов по водороду, в то время как во внешних сферах, представляющих кислородный каркас, проявляются периодические свойства элементов по кислороду.

В ядре Земли заложены энергетические источники геохимических и геологических процессов и постоянной периодически пульсирующей энергетической разгрузки планеты.

Внешний плотноупакованный кислородный каркас удерживает в ядре планеты сжатые протокосмические водородистые продукты, которые под влиянием изменяющихся гравитационных сил разлагаются. Освободившийся водород через верхние сферы диссипирует за пределы планеты (Н. П. Семененко, 1954, 1974, 1975, 1976).

## **ЭНЕРГЕТИКА ЗЕМЛИ**

Земля ежегодно излучает только в виде теплового потока, по данным А. П. Виноградова (1959),  $10^{21}$  Дж энергии. Эта энергетическая тепловая разгрузка планеты связана с процессами формирования литосферы, вызванными геохимическими явлениями эволюции глубинного вещества, протекающего в недрах планеты. Энергетические процессы связаны с энергетикой кристаллических решеток и фазовыми переходами, вызванными нарушениями равновесий в перестройке минерального вещества, перемещениями подземной атмосферы, трансформацией первичных флюидов, фильтрацией флюидно-магматических потоков, порожденных глубинным магматизмом, вулканизмом, метаморфизмом, взрывными явлениями — землетрясениями.

Энергетика геохимических процессов связана также с астрономическими факторами: гравитационными силами и воздействием лучистой энергии Солнца. Земля представляет открытую систему.

Тепловые потоки поверхности коры континентов и океанов близки и в среднем составляют  $64,1$  Вт/м<sup>2</sup>, однако распределяются они на поверхности неравномерно. На древних стабилизированных докембрийских платформах континентов тепловые потоки наименьшие —  $33,5$  Вт/м<sup>2</sup>, в том числе в Украинском кристаллическом щите. Для молодых кайнозойских вулканических областей, например в Закарпатье, они составляют  $92,1$  Вт/м<sup>2</sup>. Наиболее высокие тепловые потоки (до  $335$  Вт/м<sup>2</sup>) характерны для современных океанических хребтов с активной вулканической деятельностью. Зоны землетрясений и вулканизма представляют области наиболее высоких современных тепловых потоков. Они показаны на карте плит коры (рис. 19).

В пределах стабильных докембрийских платформ континентов, таких, как Украинский щит, на глубине 30—40 км под гранитом континентальной коры температура составляет  $250—300$  °С, а в молодых вулканических областях достигает  $1200$  °С (в Закарпатье) в связи с фильтрацией глубинных потоков в активизированных зонах.

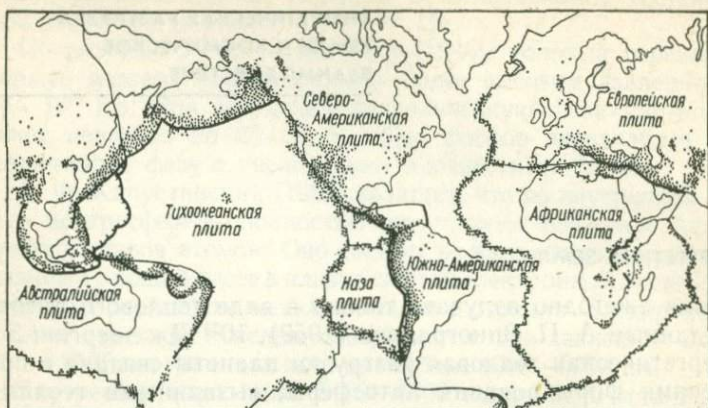


Рис. 19. Карта плит коры.

Коэффициент теплопроводности на поверхности Земли равен  $250 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . В связи с экситонной составляющей теплопроводность с глубиной возрастает и на глубине 500 км достигает  $630 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

Под земной корой, по расчетам Е. А. Любимовой (1962), находятся два размягченных слоя на глубине 100—200 км под литосферой и 500—700 км в области глубокофокусных землетрясений. Тепловой поток литосферы был неодинаков на протяжении истории Земли. В образовании континентальной коры отчетливо наблюдались периоды активизации разгрузки, связанной с геолого-геохимическими циклами усиления вулканизма, магматизма, метаморфизма в геосинклинальных подвижных поясах.

Исключительно высокий тепловой поток в виде инфракрасного излучения наблюдался, очевидно, в догеологический период окисления протопланетного вещества и образования кислородного каркаса Земли.

Общая энергия ( $U$ ) оксидов, слагающих минералы мантии, составляет, по нашим подсчетам,  $5,9 \cdot 10^{32}$  Дж, в 10 раз превышает энергию образования оксидов.

Химические элементы закономерно связаны в кристаллические решетки минералов энергией химической связи. Энергия кристаллической решетки равна энергии, выделяющейся при образовании кристалла из газа отдельных ионов. Энергия кристаллической решетки экспериментально определяется по термохимическим данным.

А. Е. Ферсман впервые предложил в качестве метода расчета считать энергию решетки как сумму паев энергии, вносимых отдельными ионами, которые входят в соединения

и называются энергетическими коэффициентами — эками (эк).

По данным Сорохтина, Земля выделила энергии  $4,8 \times 10^{37}$  Дж, в том числе за счет гравитационной дифференциации вещества  $2,5 \cdot 10^{30}$  Дж, за счет окисления свободных элементов  $2,5 \cdot 10^{30}$  Дж. По подсчетам Н. П. Семененко и В. Е. Тепикина, при окислении периферической оболочки мантии Земли выделилось  $5,2 \cdot 10^{31}$  Дж, т. е. в 20 раз больше, чем предполагает Сорохтин.

### ЭНЕРГИЯ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ, ВУЛКАНИЗМА И МАГМАТИЗМА

Мощность освобождающейся сейсмической энергии —  $10^7$  кВт/год, а максимальная энергия землетрясений  $5,5 \cdot 10^{17}$  Дж. В год регистрируется до миллиона землетрясений, из них сто разрушительных. Землетрясения распределяются вдоль сейсмических поясов, судя по которым литосфера делится на плиты (см. карту плит сейсмической активизации, рис. 19.). Самые глубокие землетрясения фиксируются в нижней части верхней мантии на глубине более 750 км. Эта сфера является областью трансформации флюидов, сопровождающейся взрывными процессами.

Землетрясения делятся на глубокофокусные, возникающие на глубинах 300—750 км, промежуточные — 60—300 км и неглубокие — меньше 60 км. Наблюдается Тихоокеаническое кольцо, где сейсмичность, гравитационные аномалии и вулканизм сопровождаются глубоководными впадинами. В Индийском и Атлантическом океанах области землетрясений приурочены к океаническим хребтам. На континентальной коре сейсмические пояса вытянуты в широтной Средиземноморской зоне вдоль молодых кайнозойских подвижных поясов и вытянутых депрессий: озеро Байкал в Азии, озера Ньязи и Танганьика в Африке и др. Более мощным источником тепловыделения Земли являются вулканические извержения.

Тепловая энергия, выделяемая вулканами, в тысячу раз превышает кинетическую энергию взрывов, выбросов пирокластики и энергию землетрясений. По расчетам Е. К. Мархина (1965), масса вулканических продуктов, извергающихся в год, составляет  $\sim 9,3 \cdot 10^8$  т, а общая масса за всю историю существования земной коры —  $14 \cdot 10^{18}$  т. Современный вулканизм наиболее интенсивно наблюдается в зонах океанических хребтов, где в год, по данным А. П. Лисицина (1978), объем вулканического материала составляет  $4 \text{ км}^3$  в год, или за год выделяется около 45—60 млрд. т базальтовых продуктов. Длина океанических хребтов 60 тыс. км, мощность океанической коры 6,5 км (7—10 км). Подъем вулканических

продуктов происходит, как полагают, из пиролитового вещества на глубине 60 км, толеитовые базальты в нижнем слое содержат интрузии габбро. Андезито-риолитовый вулканизм развит в зонах активных окраин континентов. Все 22 островные дуги дают 3,5 млрд. т в год, или 1—1,5 км<sup>3</sup>. Из них, по данным Е. К. Мархинина, 46 % вулканов в Тихоокеанском кольце; 18 — в поясе Средиземного моря до Индонезии и на других континентах; 3 — в восточной рифтовой зоне; 10 % — во внутриконтинентальных впадинах.

Для вулканических гор, развитых на дне океанов, порядок цифр для Тихого и Атлантического океанов одинаков, в год на дне вулканов извергается около 12—20 млн. т базальтовых лав, в Индийском ~ 15 млн. т, а в целом в Мировом океане извергается ежегодно 50 млн. т. Это в сотни раз меньше, чем излияние в области океанических хребтов. В Тихом океане насчитывается до 10 тысяч вулканов, средняя высота которых 1,5 км, а поверхность океанов под осадочным покровом напоминает поверхность Луны. В Тихом океане находятся вулканы Гавайских островов — северо-западный хребет длиной 5500 км, цепь островов Джонсон Питкерн — 6500 км; Маршалловы острова — Самон, Табуи — 7000 км. В Атлантическом океане насчитывается 569 гор вулканов, в срединном хребте — 239 (острова Ян Майен, Исландия, Азорские, Канарские, Зеленый Мыс, Святой Елены, Вознесения и др.). В Индийском океане известно около 1000 гор вулканов. Возникновение активных вулканов — горячих точек океанов — связано с поднимающимся мантийным веществом, начиная от границы мантия — ядро идет сквозькоровое мантийное питание вулканов (Горюнов, 1967). С увеличением глубинных магматических очагов увеличивается и возрастает щелочность и содержание калия — по направлению от океана к континенту. Коэффициент эксплозивности (90 %) вызывает резкое преобладание кислой пирокластики, характерной для вулканов окраин континентов. В начальные стадии безоливиновые толеитовые базальты сменяются щелочными оливиновыми базальтами, затем породами среднего состава (гавайтами, муджееритами). В заключительных, омоложенных вулканических стадиях — базанитами, нефелинитами, анкаромитами, нефелиновыми сериями пород. Характерны неоднократные стадии обрушения и образования гайотов и атолловых островов. Наблюдаются риолит-андезитовые подводные вулканы, нефелиновые сниты, фонолиты, тералиты. Для океанических хребтов характерны толеитовые базальты и реже — щелочные базальты и пикриты.

И. В. Лучицкий (1966) рассчитал суммарную энергию, выделившуюся при вулканизме в девонское время на террито-

рии юга Сибири и Восточного Казахстана, равную  $0,37 \times 10^{24}$  Дж. Им подсчитано также, по данным А. Б. Ронова (1959), что количество энергии, выделившееся в результате вулканической деятельности в девонское время на всем земном шаре, равно  $7,08 \cdot 10^{25}$  Дж.

Как отмечает А. К. Грейтон (1944), радиоактивность не может дать достаточного количества тепла для локального нагрева объема породы, обеспечивающего питание области вулканизма. Если бы тепловая энергия разогрева вулканической массы до плавления была вызвана радиоактивностью, то в состав газов вулканов входило бы большое количество гелия, чего в действительности не наблюдается. По данным Эванса, тепла, производимого радиоактивностью, достаточно, чтобы возместить расход тепла через тепловой поток поверхностью. Однако оно не может объяснить географического распределения вулканов и источников радиоактивности. Генерация тепла, порождаемая радиоактивностью в поясах Земли, показана в табл. 8. Источники вулканического тепла связаны,

Т а б л и ц а 8. Генерация тепла в поясах Земли

Слой Земли	Глубина верхней и нижней границы, км	Содержание радиоактивных элементов, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Генерация тепла 10 <sup>-7</sup> Вт/м <sup>3</sup>	Средний коэффициент теплопроводности, Вт/(м <sup>2</sup> · К)
Осадочный	0—12	$U = 2,5 \cdot 10^{-4}$ $Th = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $K = 2,0$	2,2	12,56	1,25
Гранитный	0—40	$U = 3,5 \cdot 10^{-4}$ $Th = 1,4 \cdot 10^{-3}$ $K = 2,8$	2,6	21,35	2,51—3,77
Базальтовый	40—70	$U = 0,9 \cdot 10^{-4}$ $Th = 0,4 \cdot 10^{-3}$ $K = 1,0$	2,8	6,28	2,51—3,77
Перидотитовый	70—200	$U = 0,1 \cdot 10^{-4}$ $Th = 0,1 \cdot 10^{-3}$ $K = 0,3$	3,2	1,25	3,35—4,19
Нижележащий	200—800	$U = 0,02 \cdot 10^{-4}$ $Th = 0,02 \cdot 10^{-3}$ $K = 0,1$	3,5	0,23	3,77—5,02

очевидно, с выносом глубинными флюидами тепла экзотермических реакций. По данным последнего извержения вулкана Толбочек установлено, что вулканические газы имеют температуру на 100—200 °С выше температуры лавы. Очевидно, глубинные флюиды выносят к поверхности рассеянное тепло,

порожденное радиоактивностью. Огромное количество энергии выделяется при минерализации континентальной коры в связи с гранитными высокотемпературными интрузивными замещениями и метаморфизмом. Масса земной коры, по данным А. Б. Ронова, составляет  $28,4 \cdot 10^{24}$  г. Она формируется с участием глубинных флюидов при температуре выше 900—1000 °С. Можно подсчитать тепловыделение при формировании гранитной континентальной коры, однако трудно учесть многократность длительных процессов гранитизации. По данным исследований гранитоидных комплексов докембрия Украины, становление коры характеризуется многократной активизацией флюидных замещений протяженностью каждого цикла до 200—300 млн. лет.

### ГРАВИТАЦИОННЫЕ СИЛЫ

Энергетику Земли, ее изменения, связанные с эволюцией Земли, нужно рассматривать соответственно гравитационным силам Солнечной системы. Как отмечал С. И. Субботин (1963), потенциальная гравитационная энергия Земли при ее конденсации составляет  $2,5 \cdot 10^{32}$  Дж, которая идет на упругие деформации, изменения плотности упаковки минерального вещества в глубинных поясах. Энергия, выделенная за счет приливного трения за время существования Земли, достигла  $3,6 \times 10^{30}$  Дж. Упругопластические деформации земной коры, связанные с образованием в ней складок, приводят к накоплению запасов энергии в потенциальной форме.

Волноподобный характер приливо-отливных движений земной коры, возникающий под воздействием Луны, Солнца и вращения Земли, как рассчитал с точки зрения теории оболочек Ф. П. Белянкин (1962), определяет характер деформаций всей земной коры и смену их во времени. Разломы связаны с преобразованием потенциальной энергии в кинетическую (до  $10^{23}$  Дж) в местах воздымания изгибов-складок.

Изменения, происходящие в центральном теле — Солнце, их пульсационный характер неразрывно связаны с изменением гравитационного потенциала — массы центрального тела, изменением вращательного момента, влияющего на секториальную скорость и параметры орбит планет.

Рубежи и эпохи внутреннего развития Солнца и планет, как указывает Л. Н. Панкуль (1969), зависят от галактической периодизации движения Солнечной системы, с которой синхронны интенсивные процессы выделения Солнцем энергии, что сопровождается уменьшением его массы. Как отмечает Л. Н. Панкуль (1969), основой всех процессов динамики Солнечной системы является периодическая потеря массы Солнца

и увеличение в связи с этим планетарных орбит в соответствии с законом Джонсона  $d(M + m) = \text{const}$ , (где  $d$  — радиус орбиты,  $M$  — масса центрального тела,  $m$  — масса планеты).

Периодичность в развитии земной коры связана с ритмами дыхания тепловой разгрузки Земли. Глобальная, планетарная ритмичность геологической цикличности, ее происхождение связаны с астрофизическими факторами. В работе Н. Ф. Балуховского «О геологической цикличности» (1966) сказано, что Земля получает из космоса астрорезонансные импульсы с периодичностью изменения астрофизических констант. Циклы периодичности в среднем 45 млн. лет (35—55) отвечают периодическим пересечениям Солнечной системы с плоскостью Галактики, сопоставимым с длительностью тектономагматических фаз. С периодами орогенических альпийского, герцинского, каледонского циклов сопоставима продолжительность галактического года, отвечающая периоду 176 млн. лет.

С изменением гравитационных сил, увеличением радиуса орбит Земли тормозится ее осевое вращение и изменяется динамика оболочек. Уменьшение сфероидного сжатия сопровождается перемещением вещества в связи с разуплотнением, происходит распад гидридов протозвещества ядра, металлизация и выделение водорода и углеводородов, развитие процессов энергоотдачи и выхода тепловой энергии из недр планеты.

Пульсирующее ритмическое изменение гравитационного потенциала является главным возбуждающим энергетическим фактором — первопричиной, вызывающей нарушение равновесий в термодинамической системе Земли, периодически интенсифицирующей выделение свободной энергии, обуславливающей геологические и геохимические процессы. Изменение гравитационного сжатия ведет к уменьшению энтропии — открытой термодинамической системы Земли.

#### ЛУЧИСТАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛНЦА НА ЗЕМЛЕ

Процессы на Солнце определяют состояние межпланетной среды, атмосфер планет, от них зависит жизнь на Земле. Большинство процессов, протекающих на поверхности Земли, в атмосфере и гидросфере, связано с энергией, поступающей от Солнца. Солнце — это своеобразный термоядерный реактор. В его недрах происходят термоядерные реакции перехода водорода в гелий при температуре 5 млн. градусов. Энергия, поступающая на Землю от Солнца, излучается его внешними слоями. От Солнца движутся потоки заряженных частиц — так называемый солнечный ветер. В настоящее время установлено, что в солнечной плазме протоны составляют 91,3 %,

ионизированные атомы гелия—0,1 и альфа-частицы, дважды ионизированные атомы гелия — 8,6 %.

Наблюдаются как корпускулярные, так и электромагнитные излучения Солнца, гамма-рентгеновского, ультрафиолетового, видимой области, инфракрасного и радиоволнового солнечного спектра излучений, именуемых в целом солнечной активностью. Соответственно длины волн излучений: 0,02 нм — гамма; 0,01—10 нм — рентгеновского; 10—390 нм — ультрафиолетового; 390—760 нм — видимого; 760— $3 \cdot 10^6$  нм инфракрасного и более 0,3 см — радиоволнового излучения. Квантами с большой энергией обладают короткие волны, а с меньшей энергией — более длинноволновые излучения.

Следует отметить, что кванты коротковолновой радиации (дальние ультрафиолетовые, рентгеновские и гамма-излучения) с длиной волны меньше 290 нм полностью поглощаются в верхних слоях атмосферы Земли. Они обладают такой большой энергией, что способны разрушить встречающиеся на их пути органические молекулы. Если бы верхние слои атмосферы не поглощали их и не предохраняли биосферу от этих видов излучения, то существование органической жизни на Земле было бы невозможным.

Благодаря прозрачности атмосферы для радиации в области оптического окна, 80 % энергии солнечной радиации достигает поверхности земной коры, поглощается и превращается в тепло. Влияние коротковолнового излучения на процессы, протекающие в верхней атмосфере — термосфере, чрезвычайно велико. С ними связаны процессы фотодиссоциации паров воды, ионизации кислорода, азота, водорода, нагрева воздуха верхней атмосферы до 1800 °С. Ниже, в мезосфере и верхней стратосфере, где поглощаются более длинноволновые излучения, энергия идет, главным образом, на нагревание воздуха. Ведущую роль в поглощении энергии радиации играет озон на высоте 55 км, а максимальная концентрация озона достигается на высоте 20—30 км. Озон поглощает около 4 % энергии радиации Солнца.

Изменение фазы солнечной активности особенно сказывается на усилении потока коротковолнового излучения; так, во время солнечной активности для области волн короче 0,8 нм наблюдается увеличение в 600 раз, а для волн 4,4—6,0 нм — только в семь раз.

Общая энергетическая светимость Солнца всех длин волн  $\sim 1400$  Вт/м<sup>2</sup>.

Большая часть наиболее интенсивного излучения Солнца приходится на видимую область оптического окна — 47 %, на инфракрасную область — 45 % и 8 % — на долю главным

образом ультрафиолетового и более коротковолнового излучения. На Землю поступает, по данным А. И. Тугаринова (1973) и по материалам Н. А. Куликова и Н. С. Сидорова (1972), лучистая энергия в количестве  $1,8 \cdot 10^{17}$  Вт/год. Последняя величина получена как произведение солнечной постоянной  $F = 1400$  Вт/м<sup>2</sup> на площадь поперечного сечения Земли  $\pi R^2$ , где  $R$  — радиус Земли, равный  $6,37 \cdot 10^8$  см.

До 30—40 % потока (альbedo Земли) солнечной радиации отражается, 60—70 % поглощается атмосферой и земной поверхностью, идет на нагревание поверхности, реакции фотосинтеза биосферы, фотохимические реакции, на различные гипергенные процессы.

### ЗЕМЛЯ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Процессы, протекающие в земной коре, с общих позиций термодинамики проанализированы Г. Рамбергом (1957). Термодинамика позволяет рассматривать направление эволюции земной коры с позиций равновесного состояния системы — как выглядела бы земная кора, если бы было достигнуто устойчивое равновесие, состояние конечной стабильности и максимальной энтропии?

Если бы земная кора и Земля в целом как физико-химическая система достигла состояния конечной стабильности равновесия, а энтропия — максимума, то все геологические и геохимические процессы прекратились бы. Применение принципов термодинамики к геологическим и геохимическим процессам, которые представляют ступени к устойчивому равновесию Земли, позволяет выразить уверенность, что наша планета не может рассматриваться с позиций геоцентризма как полностью изолированная замкнутая система.

Согласно первому закону термодинамики в замкнутой физико-химической системе количество энергии постоянно. Согласно второму закону любое изменение в замкнутой системе вызывает возрастание энтропии, если процессы необратимы, или же, в крайнем случае, остается постоянной при обратимых процессах. Энтропия — это представление об обесцененной, или рассеянной, энергии. Когда значение энтропии достигнет максимума, т. е. в данных условиях не останется энергии, способной вызвать изменения, система достигнет устойчивого равновесия.

В открытой системе энтропия может значительно понизиться. А Земля в энергетическом отношении представляет собой открытую систему. Здесь наблюдается утечка легких компонентов — водорода, потеря тепла, поступление метеоритной пыли, поглощение лучистой энергии Солнца атмосферой,

диссоциация воды в ультрафиолете и другие процессы обмена. Как отмечает Г. Рамберг, «центробежное течение энтропии, устремляющееся прочь от Земли, более чем уравнивает энтропию, которая создается спонтанными геологическими и геохимическими процессами... Если такое соотношение имеет место в действительности, энтропия Земли уменьшается в ходе ее развития».

Важное значение имеет изучение генезиса энергии, источника эффективной энергии, природы утечки энергии от источника с низкой энтропией и рассеивания с повышением энтропии.

Энергетическая активность Земли, наблюдающаяся энергетическая тепловая разгрузка земной коры должны вызывать постепенное направленное уменьшение энергии земных недр. Вместе с тем источником первичного возбуждения могут быть внеземные факторы, периодически воздействующие на гравитационное поле Земли. Возбуждающим источником энергии является также влияние солнечного излучения, обуславливающего диссоциацию в ультрафиолете паров воды на водород и кислород, утечка за пределы поля Земли водорода и др.

При любых необратимых процессах, протекающих в земной коре и вызывающих перемещение вещества и его минеральные преобразования, количество свободной энергии уменьшается. Для ее возбуждения необходимы источники механической, химической и тепловой энергий (приращение механической работы сжатия —  $Pdv$ ; приращение химической работы, или работы сил молекулярного взаимодействия, —  $Mdm$ , где  $P$  — давление,  $dv$  — изменение объема,  $M$  — химический потенциал,  $dm$  — приращение числа молей компонента). Изменение энергии реакции связано с изменением температуры, давления и суммы энергий химических потенциалов компонентов  $\mu_1 \dots \mu_k$ , входящих в соединение.

Химические потенциалы обуславливают относительное движение атомов, ионов и молекул, объединение атомов в молекулы и их разложение. Эти процессы происходят в веществе в твердом виде, во взаимодействии — диффузии твердого, жидкого, газообразного состояния, расплавления и кристаллизации.

Химические процессы обуславливаются химическими потенциалами компонентов системы и вызывают диффузионную транспортировку атомов, ионов или молекул, понижают их градиенты свободных энергий.

Диффузионные токи вызываются градиентами свободной энергии взаимодействующих фаз. Свободная энергия — функция большого числа независимых переменных.

Химический процесс массообмена включает и диффузионный перенос вещества, и изменение плотности упаковки элементов, и энергетические затраты. Он вызывается нарушениями химического равновесия, связанного с  $PT$ -условиями и градиентами концентрации — потенциалами элементов, стремится к выравниванию градиентов — химическому равновесию.

Процессы теплопереноса обуславливаются температурными градиентами и вызывают тепловые потоки, которые стремятся к выравниванию — достижению термического равновесия.

Процессы механического переноса в твердом, жидком и газообразном состоянии создаются фильтрационными потоками расплавов, растворов, газов, пластическим течением горных масс в твердом состоянии, деформациями пород, а также сейсмическими колебаниями и др.

Механический перенос вещества в земной коре связан с перепадами механической энергии, или, иначе, с механическим потенциалом. Это применимо и к флюидам, которые заполняют капиллярную поровую систему в твердом комплексе пород.

В диффузионных процессах переноса происходит транспортировка только активных частиц, богатых энергиями. В отличие от этого в механическом переносе транспортируются и частицы, потерявшие активность. Однако механический перенос фильтрацией растворов и газов вызывает и создание неравновесных условий перепадов концентраций, т. е. диффузионную активизацию энергией частиц. С другой стороны, механические потоки переноса газов, растворов, излияния гейзеров, лав вызываются химическими, ядерными и другими процессами в глубинах Земли.

Механический потенциал фазы может быть представлен как сумма гравитационной энергии  $E$ , кинетической  $E_k$  и потенциальной энергии всестороннего сжатия тел  $E_p$ . Г. Рамберг отмечает, что «система, состоящая из нескольких фаз, в гравитационном поле находится в устойчивом механическом равновесии в том случае, когда эти фазы расположены в виде концентрических оболочек, плотность которых последовательно возрастает по направлению к центру Земли».

Если в результате какого-нибудь первоначального нарушения часть глублежащего слоя  $B$  переходит потенциальную граничную поверхность  $A$  и оказывается заключенной в слое  $A$ , лежащем выше, вертикально направленный градиент давления, вызванный частью слоя  $B$ , заключенного в слой  $A$ , будет нестабильным гидростатическим градиентом.

Потенциал механической энергии  $\Phi_v$  уменьшается с возрастанием высоты. Отсюда следует, что материал слоя  $B$  земных оболочек имеет тенденцию к подъему сквозь слой  $A$ .

Так происходит перенос давления вещества с большей плотностью, залегающего на большей глубине, в слой с меньшей плотностью, залегающий выше.

Механическое устойчивое равновесие не будет достигнуто до тех пор, пока фаза с большей плотностью не аккумулируется благодаря рассеиванию избыточной плотности, связанной с фазовыми переходами. Механическая транспортировка материала нивелирует градиенты механического потенциала и снижает их значения.

Механические процессы массопереноса могут вызываться немеханическими процессами и не быть изолированными в отношении энергетического обмена. Механическую энергию, или, вернее, возникновение градиентов механического потенциала, могут вызвать тепловые потоки, обусловленные термическими градиентами. Химические реакции могут вызывать изменения плотностей вещества и приводить к неравенству механических потенциалов — тенденции к механическому движению материала.

Нарушения механического равновесия обуславливают также нарушение химического потенциала.

Конвекционное течение, наличие которого в твердой земной коре и подкоровых массах допускают многие исследователи, представляет собой процессы механической транспортировки, возникающей в связи с температурными градиентами (перепадом температур). Конвекционные течения не возникают, если изменения температуры не вызывают изменения удельного объема. От перепада температур во многом зависит перенос тепла и масс в недрах Земли. Температура — важный параметр в изучении причин движения и мобильности вещества. Величина движущей силы в тепловой машине Земли и ее тепловом механизме обусловлена вязкостью и подвижностью и связана с кристаллохимической ролью водорода, снижающего вязкость и энергетические барьеры, повышающего пластичность — миграционную и диффузионную способность.

Теоретический анализ может позволить определить условия, при которых происходит обмен энергии, достаточной для механизма переноса.

Дискуссия об образовании гранитной оболочки коры сводится к тому, возникла ли она в результате последовательных восходящих потоков гранитного расплава или в результате диффузии гранитного материала. Плутонические породы, по мнению одних исследователей, перемещались как расплавы; по мнению других — образовались под воздействием просачивающихся растворов; по мнению третьих — появились в результате диффузии сквозь магматическую кору. Диффузия — явление химическое, а течение магмы или водного

раствора — механический процесс. При рассмотрении термодинамических проблем эволюции гранитной оболочки решающей является скорость диффузионного процесса, когда он становится нереальным.

Процессы, протекающие в земной коре, не изолированы, а энергетически взаимосвязаны между собой. Эти процессы не стабильны, энергетическая интенсивность их колеблется и они обнаруживают цикличность. Возбуждаемая геологическими событиями энергия проходит периоды бурной активности и сменяется периодами относительного покоя. К ним относятся: вулканическая активность, магматизм и гранитизация, метаморфизм, характеризующийся цикличностью; наблюдаются и процессы, стабильные в течение длительного периода, такие, как тепловые потоки, колебания и приливные явления коры и др., активность которых периодически усиливается и падает.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОРОДООБРАЗУЮЩЕГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Слагающие континентальную кору магматические, метаморфические и метасоматические кристаллические породы представляют собой сочетание силикатных минералов, построенное по определенным законам. Силикаты выступают во многокомпонентных системах как представители одной из наиболее устойчивых групп соединений. Петрология Земли основывается в большей мере на закономерностях фазовых равновесий в силикатных системах. Эти закономерности сочетания элементов в минералах связаны с энергией связи химических элементов, организующих их в кристаллические решетки минералов. Эффекты химической связи, степень ионности, размеры межатомных расстояний и заряды ионов — движущие силы размещения катионов и анионов в обменных реакциях кислотно-основного взаимодействия при минералообразовании.

Электроотрицательность полнее других характеристик, по определениям А. С. Поваренных, отражает энергетические свойства химических элементов и представляет собой энергию притяжения данного атома при их соединении с другими. Она зависит от валентности, проявленной данным атомом в соединении. Электроотрицательность (связанная с потенциалом ионизации) обратно пропорциональна силе атома аниона основания — донора электронов и прямо пропорциональна силе атома иона кислоты — акцептора электронов. Электроотрицательность, примерно пропорциональная потенциалу ионизации валентного состояния атома, отражает свойства атома притягивать к себе электроны, когда электроны, образующие связь, распределяются равномерно (ковалентная связь) или перейдут к одному из них (ионная связь). При ионной связи электроны, образующие связь, перейдут от катиона к аниону, произойдет перенос ионной плотности. При ковалентной связи электроны, образующие связь, обобществляются и распределяются равномерно. Ковалентные соединения образуются, когда кислотно-основные свойства и электро-

отрицательность ( $\Sigma O$ ) компонентов близки, а ионная — когда взаимодействуют компоненты с сильными основными свойствами и небольшой электроотрицательностью и компоненты (X) с сильными кислотными свойствами и большой электроотрицательностью.

Характеристиками кислотно-основных свойств являются также ионные потенциалы, показанные на диаграмме ионных потенциалов Картлинджа, где выделены поля распределения элементов на: I — щелочи (K, Na); II — сильные основания (Ca, Mg,  $Fe^{2+}$ ); III — амфотерные (Al); IV — комплексообразователи (Si); V — кислоты (Cl, F); ионные потенциалы пропорциональны электроотрицательности ( $\Sigma O$ ).

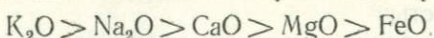
Теория обобщенных кислот и оснований, как отмечает В. С. Урусов (1975), так же объясняет кислотно-основные свойства в реакциях с участием твердых веществ, учитывая сравнительную силу кислот и оснований. Обычно сильная кислота соединяется с сильным основанием, поэтому преобладают соединения сильных кислот и сильных оснований и более слабых кислот и слабых оснований, так как сильная кислота вытесняет слабую из соединения. Выстраивается ряд относительно сильных оснований и кислот. В. С. Урусов выделяет классы жестких и мягких кислот и оснований; жесткие — с низкой поляризуемостью, мягкие — с высокой. При этом жесткости соответствует потенциал ионизации Картлинджа, средние потенциалы ионизации и группировки электроотрицательности взаимосвязаны и являются критериями жесткости соединения.

Наблюдается зависимость теплот образования сложных соединений из оксидов от поляризуемости входящих катионов. Используя теплоты образования  $\Delta H_{ок}^{\circ}$ , получаем ряд уменьшения основных и увеличения кислотных свойств:  $Cs_2O \rightarrow Rb_2O \rightarrow K_2O \rightarrow Na_2O \rightarrow BaO \rightarrow SrO \rightarrow CaO \rightarrow MgO \rightarrow MnO \rightarrow FeO \rightarrow Al_2O_3$ ; в начале ряда  $\Delta H_{ок}^{\circ}$  у  $Cs_2O$  — 169 и в конце ряда у  $Al_2O_3$  — 46.

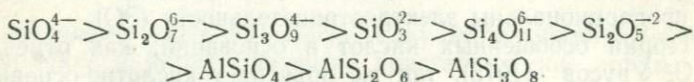
Этот ряд адекватен в соответствии с концепцией электроотрицательности ряду изменения — увеличения  $\Sigma O$  от сильного электроположительного калия до промежуточного  $Al_2O_3$ .

По данным А. С. Поваренных (1963), наиболее сильные электроположительные порообразующие элементы Cs, Rb, K ( $\Sigma O = 100$ ), сильные электроотрицательные — Na ( $\Sigma O = 118$ ) и Ca ( $\Sigma O = 137$ ), слабые — Mg ( $\Sigma O = 175$ ) и  $Fe^{2+}$  ( $\Sigma O = 185$ ). К промежуточным элементам относятся Al ( $\Sigma O = 220$ ) и  $Fe^{3+}$  ( $\Sigma O = 245$ ). Слабо отрицательным элементом является Si ( $\Sigma O = 270$ ), более сильным — водород ( $\Sigma O = 312$ ) и сильным — кислород ( $\Sigma O = 530$ ).

Таким образом, оксиды породообразующих элементов выстраиваются в закономерные ряды кислотных и щелочных компонентов. В соответствии с электроотрицательностью в порядке щелочных свойств выстраивается ряд катионов:



Ряд анионов в порядке кислотных свойств определяется порядком жесткости относительной силы кремнекислородных и алюмокремнекислородных анионов и увеличения силы гипотетической кислоты. Для его обоснования используются ионные потенциалы, теплоты образования анионов:



Размер аниона, приходящегося на единицу отрицательного заряда в этом ряду, увеличивается с уменьшением жесткости.

Согласно правилу «сильная кислота соединяется с сильным основанием», породообразующие компоненты соответственно распределяются в соединении минералов сильных кислот  $[AlSi_3O_8]$  и сильных оснований  $K_2O$  и  $Na_2O$ , образуя каркасные структуры кислых полевых шпатов — ортоклаза и альбита:  $KAlSi_3O_8$  и  $NaAlSi_3O_8$ . Менее электроположительный Ca ( $\Sigma O = 137$ ) занимает промежуточное положение к слабым основаниям, образует соединения с кислотным анионом  $AlSiO_4$  в виде молекул анортита  $CaAl_2Si_2O_8$ . Однако  $Ca^{2+}$  входит и в цепочечные силикаты с анионом  $SiO_3$ , например в пироксенах —  $CaMgSi_2O_6$  и в амфиболах — полосовых силикатах  $Si_4O_{11}^{6-}$ . Наконец, более слабые основания и мелкие катионы  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  входят как в цепочечные метасиликаты с анионом  $SiO_3^{2-}$ , так и в островные силикаты с анионом ортокремневой кислоты  $SiO_4^{4-}$ , стоящим крайним в ряду кислотности  $MgSiO_4$  — оливин — фаялит  $Fe_2SiO_4$  — фторстерит. Они представляют соединения первых членов анионного и катионного ряда жесткости, при этом форстерит и фаялит образуют изоморфную пару, в которой крайним является  $Fe^{2+}$ , в нем наблюдается наиболее ковалентная связь в фаялите  $Fe_2SiO_4$ .

С учетом изложенных закономерностей выделяется такой последовательный ряд силикатных минералов от соединений мелких слабых катионов и анионов к крупным и сильным:

$(MgFe)_2 SiO_4$  — оливин, островные структуры ортосиликатов;  
 $(MgFe) SiO_3$  — пироксены, цепочечные структуры метасиликатов;  
 $(MgFe)_7 [Si_4O_{11}]_2 [OH_2]$  — амфиболы, поясовые структуры метасиликатов;

$K(MgFe)_3 [AlSi_3O_{10}][OH]_2$	— биотит, слоистые алюмосиликаты;
$CaAl_2Si_2O_8$	— анортит, каркасные алюмосиликаты;
$NaAlSi_3O_8$	— альбит, каркасные алюмосиликаты;
$KAlSi_3O_8$	— ортоклаз, каркасные алюмосиликаты.

$K^+$  находится в конце ряда катионов, с калиевым полевым шпатом ассоциирует кварц и развиваются кислотные компоненты F, Cl, B. Важное значение имеет водород. Содержание гидроксила возрастает в ряду минералов: полосы — амфиболы  $[L_4O_{11}][OH]$ ; слоистые слюды  $[L_4O_{10}] \cdot [OH]_2$ ; слоистые хлориты  $[L_4O_{10}] \cdot [OH]_8$ , где  $L = Si + Al$ , в связи с чем увеличивается и содержание Al. Усиление гидроксильных групп наблюдается в слоистых силикатах, где одновременно происходит смешение в одной решетке сиалических и симатических компонентов.

Наибольшая дифференциация SiAl и SiMg в разных кристаллических решетках наблюдается в островных структурах (SiMg) и в каркасных структурах (SiAl).

Таким образом, правила кислотно-основного взаимодействия определяют закономерное кристаллизационное разделение на ряд сиалических и симатических минералов, который лежит в основе грандиозного процесса дифференциации вещества литосферы Земли. В этом процессе идет деление на сиалический гранитный и симатический перидотитовый слой литосферных плит, образующих самую верхнюю периферическую сферу Земли и возникающих под воздействием глубинных флюидов. Этот процесс идет на протяжении геологической истории формирования литосферы Земли.

#### МАГМАТИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ПОРОДООБРАЗОВАНИЯ

Опыт изучения магматических пород, из которых в континентальной коре главными являются гранитоиды, показывает, что они не случайные сочетания минералов, а построены по определенным закономерностям. Количественные соотношения девяти пороодообразующих компонентов оксидов ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , FeO, MgO, CaO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $H_2O$ ) статистически отражают закономерности их распределения, связанные с физико-химическими законами, с проявлением сродства между различными компонентами системы — пространства. Соотношение состава минеральных фаз прежде всего зависит от взаимосвязи их с содержанием  $SiO_2$ , т. е. кремнекислородного тетраэдра.

Явления физико-химического анализа показывают, что химические равновесия  $n$ -независимых компонентов могут быть выражены геометрическими поверхностями геометрически

многомерных пространств стольких измерений, сколько независимых переменных. Однако они не могут быть выражены в пространстве трех измерений, и отвечающие им сложные поверхности можно рассматривать как проекции в трехмерном пространстве поверхностей многомерных пространств.

Для анализа закономерностей, выявленных статистическими химико-минералогическими анализами, рассматриваемой девятикомпонентной системы нами (1963) выбрана трехмерная геометрическая модель пяти минеральных компонентов:

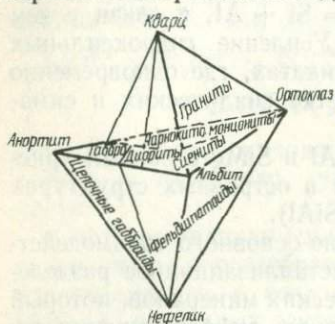


Рис. 20. Модель состава и систематика сиалических магматических пород.

ортоклаза, альбита, анортита, кварца и нефелина. Классификационная модель систематики сиалических магматических пород коры представлена тетраэдрической бипирамидой с треугольником в основании, в углах которого расположены ортоклаз, альбит и анортит (рис. 20). В вершинах бипирамиды расположен кварц для области пространства пересыщенных кремнеземом пород гранитоидного состава, в основании пирамиды — область пространства насыщенных кремнеземом пород (сиенит, диорит, габбро) и в нижней вершине бипирамиды — нефелин для области пространства недосыщенных  $\text{SiO}_2$  пород фельдшпатоидного состава.

Соотношения  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , недосыщенность и пересыщенность  $\text{SiO}_2$  лежат в основе разделения пород на семейства гранитов, диоритов, сиенитов, габбро, чарнокито-монцонитов, фельдшпатоидов и щелочных габброидов, как это видно на модели (рис. 20). Эта пятикомпонентная модель позволяет проводить количественную сравнительную петрохимическую систематику пород.

На классификационной диаграмме (рис. 21) на треугольнике  $\text{OrAbAn}$ , характеризующем соотношения минералов полевых шпатов, выделены границы содержания ортоклаза в составе полевых шпатов: 0, 25, 50, 75, 100 %. По соотношению альбита и анортита установлены границы содержания анортита: 0, 10, 25, 50, 75, 100 %, что соответствует номерам плагиоклазов. В зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$  выделены сечения треугольников ( $\text{OrAbAn}$ ) на уровне значений содержаний кварца более 25 % для сильно пересыщенного семейства гранитов; 15—25 % — для семейства пересыщенных пород; 5—15 % — для семейства слабо пересыщенных пород; 0,5 %, а также с сечением треугольника с нулевым значением  $Q$  и  $Ne$  (кварц и

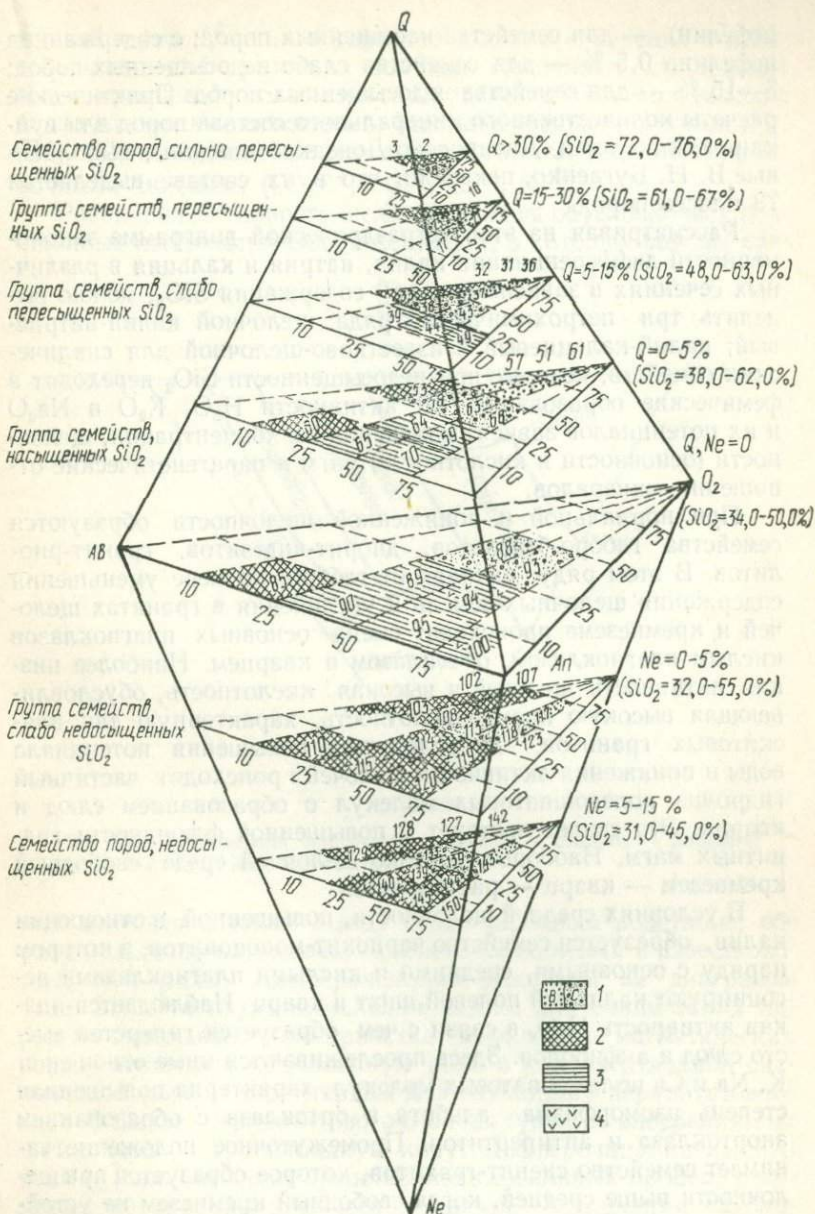


Рис. 21. Тетраэдрическая диаграмма Q — Ab — An — Or — Ne петрохимической систематики вулканических пород Днепровско-Донецкой впадины:  
 1 — B — высококальциевый ряд, 1 — C — среднекальциевый ряд, 2 — натрий-кальциевый щелочной ряд, 3 — известково-щелочной ряд, 4 — магnezияльно-железистые пикриты.

нефелин) — для семейства насыщенных пород; с содержанием нефелина 0,5 % — для семейства слабо недосыщенных пород; 5—15 % — для семейства недосыщенных пород. Практические расчеты количественного минерального состава пород для вулканических толщ Днепровско-Донецкой впадины, выполненные В. Н. Бугаенко, показали, что в их составе выделяется 73 класса пород.

Рассматривая на этой тетраэдрической диаграмме закономерности дифференциации калия, натрия и кальция в различных сечениях в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$ , можно выделить три петрохимических ряда: щелочной калий-натриевый; калий-кальциевый и известково-щелочной для силикатных семейств, которые при недосыщенности  $\text{SiO}_2$  переходят в фемические образования. От активности  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  и их потенциалов зависят изменения их концентрации, щелочности (основности и кислотности) магм и парагенетические отношения минералов.

При нормальной и пониженной щелочности образуются семейства габбро-базальтов, диорит-андезитов, гранит-риолитов. В этом ряду, начиная от габбро, по мере уменьшения содержания щелочных земель и увеличения в гранитах щелочей и кремнезема происходит смена основных плагиоклазов кислым плагиоклазом, ортоклазом и кварцем. Наиболее низкая активность щелочей и высокая кислотность, обуславливающая высокую кремнекислотность, характерную для аляскитовых гранитов, где вследствие повышения потенциала воды и понижения активности щелочей происходит частичный гидролиз полевошпатовых молекул с образованием слюд и кварца. Это свидетельствует о повышенной флюидности гранитных магм. Наоборот, в резко щелочной среде свободный кремнезем — кварц — растворяется.

В условиях средней щелочности, повышенной в отношении калия, образуется семейство чарнокит-монозонитов, в котором наряду с основными, средними и кислыми плагиоклазами ассоциируют калиевый полевой шпат и кварц. Наблюдается низкая активность  $\text{H}_2\text{O}$ , в связи с чем образуется гиперстен вместо слюд и амфиболов. Здесь прослеживаются иные отношения  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$  полевошпатовых молекул, характерна повышенная степень изоморфизма альбита и ортоклаза с образованием анортоклаза и антипертитов. Промежуточное положение занимает семейство сиенит-грахитов, которое образуется при щелочности выше средней, когда свободный кремнезем не устойчив — растворяется и выносятся.

В условиях высоких потенциалов щелочей и особенно натрия возникает недосыщенное кремнеземом семейство фельдшпатоидов — нефелиновых сиенитов. Энергия связи, эффек-

тивный заряд кремния в нефелине падает в сравнении с полевым шпатом. В условиях высокой щелочности происходит вынос кремневой кислоты и в то же время наблюдаются высокие водно-водородные отношения, восстановительные флюиды ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ) и образование группы канкринита, содалита с добавочными анионами  $(CO_2)^{-2}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $Cl^{-1}$ ,  $S^{-2}$ .

Различная активность щелочей и воды обуславливает родственные комагматические ассоциации, в которых породы раз-

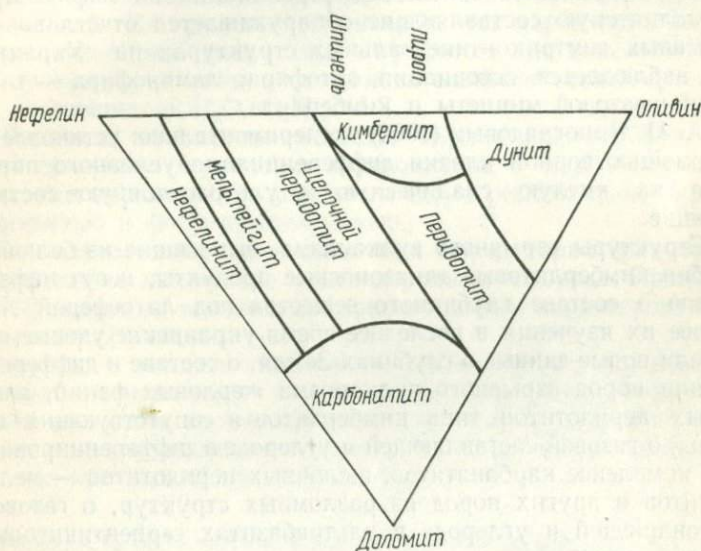


Рис. 22. Треугольная диаграмма (оливин — доломит — нефелин) полей недосыщенных мафических пород.

ных семейств связаны между собой «кровным родством», образуя щелочно-натриевый, калиево-кальциевый и известково-щелочной ряды. Дифференциации показаны на диаграмме (рис. 21). Эта пятиминеральная модель для сиалических пород не охватывает пространства мафических магматических пород, играющих подчиненную роль в континентальной сиалической коре и характерных для глубинного перидотитового слоя. О составе перидотитового слоя мы судим по внедрениям их в сиалическую гранитоидную кору. Дифференциация на  $SiAl$  и  $SiMg$  (сиаль и сима) представляет глобальный процесс и вытекает из природы химических связей. Ассоциация глубинных мафических пород может быть рассмотрена на треугольнике с вершинами: оливин, нефелин и доломит (рис. 22). На этой треугольной диаграмме выделяются поля дунитов, перидотитов, кимберлитов, щелочных перидотитов, мельтейгитов,

нефелинитов и карбонатитов, отражающие ассоциации, внедряемые в сиалическую кору глубинных мантийных продуктов.

Процессы дифференциации глубинного вещества на сиалическую и магнезиально-силикатную составляющие наблюдаются во время накопления вулканических офиолитовых толщ, состоящих последовательно из основных базальтов — метабазитов, ультрабазитов и кислых кератофировых алюмосиликатных формаций, завершающих формирование мощных толщ в подвижных зонах. Дифференциация на мафическую и сиалическую составляющие обнаруживается отчетливо во взрывных внутриконтинентальных структурах на Украине, где наблюдается ассоциация ортофира, лампрофира — типа калий-шпатовой миннеты и кимберлита.

А. П. Виноградовым (1962) экспериментально установлена с помощью зонной плавки дифференциация условного пиролита на кислую сиалическую и ультраосновную составляющие.

Структуры взрывного вулканизма, выносящие из больших глубин кимберлитовые алмазоносные продукты, несут информацию о составе глубинного вещества под литосферой. На основе их изучения в последнее время украинские ученые получили новые данные о глубинах Земли, о составе и дифференциации пород взрывного вулканизма жерловых фаций, слюдяных перидотитов типа кимберлитов и сопутствующих им пород, о газовой составляющей и углероде в дифференцированном комплексе карбонатитов, щелочных перидотитов — мельтейгитов и других пород из разломных структур, о газовой составляющей и углероде в ультрабазитах серпентинитовых поясов докембрия.

При этом, как отмечалось выше, наблюдается дифференциация пиролита на кимберлитовую составляющую и более кислую трахитондную ветвь в условиях сверхвысоких давлений, когда алюминий переходит из четверной координации (в полево шпате) в шестерную (в гранате, дистене, корунде). Такие сопряженные пары пород жерловых фаций встречаются рядом во взрывных брекчиевых структурах, где установлено несколько чередующихся пород переходного ряда от кимберлитов, щелочных перидотитов до ортофиров. Эти брекчиевые структуры являются долгоживущими многократно активизированными диатремами длительностью десятки и сотни миллионов лет.

Глубинные магматические флюиды характеризуются восстановительной обстановкой, гетерогенностью условий сверхвысокого давления, когда наряду с магнезиальной силикатной ультрабазитовой ветвью бывают стабильными алмаз, лонсдейлит, графит, твердые углеводороды, муассанит, карбиды железа, пикроильменит, гранаты переменного состава от аль-

мандина до пироба. Температура, судя по  $\beta$ -кristобалиту, превышает 1800 °C.

Магнезиально-силикатные ультраосновные дифференциаты семейства габбро и щелочных габброидов также образуются в дифференцированных интрузивных массивах и залежах, богатых флюидами, несущими рудные компоненты из глубин Земли, они играют важную промышленную роль. Для дифференцированных рудоносных габбро-перидотитовых залежей характерна повышенная флюидность, наличие газовой составляющей. Для рудоносных гипербазитов характерна ассоциация сульфидов никеля, меди с графитом, при этом отложения сульфидов связаны с восстановительными типами флюидов, состоящих из  $H_2O$ ,  $C_nH_m$ ,  $H_2S$ .

Щелочные перидотиты семейства нефелиновых габброидов характеризуются переходами к ассоциации с карбонатитами с высоким парциальным давлением  $CO_2$  и редкоземельной рудоносностью и фосфоритоносностью.

Газовая составляющая щелочных пород характеризуется содержанием в них метана, углеводородов и водорода. Процесс формирования их связан с восстановительным характером поступающих флюидов.

Наряду с ультраосновными породами дифференцированных залежей и массивов в сиалическую кору поступают мантийные продукты перидотитового слоя в виде серпентинитовых поясов в офиолитовых формациях и океанических хребтах, на которых остановимся ниже.

#### ЗАВИСИМОСТЬ МЕТАМОРФИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОТ ПОДВИЖНОСТИ ВОДЫ, ЩЕЛОЧЕЙ И $CO_2$

Метаморфические процессы неразрывно связаны со складчатыми тектоническими и магматическими явлениями, приуроченными к подвижным геосинклинальным складчатым зонам земной коры. Источники метаморфизма — те же глубинные процессы, обуславливающие генерацию магматических явлений и пластическое перемещение — складкообразование и метаморфическую кристаллизацию, которые связаны с привнесением энергии глубинными восходящими флюидными потоками в активных зонах земной коры. Эту синхронность и временную связь процессов минералообразования с тектоническими фазами движения позволили установить геохимические методы абсолютной геохронологии.

Метаморфическая минерализация пород происходит во взаимодействии метаморфизирующих газодных поровых флюидов с твердыми силикатами. Водород, связанный с водой в виде ОН-групп, имеет основное значение при перестройке

минералов в процессах метаморфизма. Он обуславливает высокую химическую активность в перестройке связей породообразующих оксидов. Вхождение водорода в кристаллические решетки ведет к преобразованию каркасных и островных структур в цепочечные, поясовые и, наконец, в листоватые, характеризующиеся наиболее высокими содержаниями ОН-групп. Флюиды — энергетический источник метаморфических реакций и катализаторы образования ряда минералов. В их присутствии реакции резко ускоряются по сравнению с сухим состоянием системы.

Породообразующие компоненты  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  остаются при метаморфизме неподвижными. Они инертны при метаморфической кристаллизации пород и при любых ступенях метаморфизма их соотношения остаются постоянными — такими же, как они были в исходных породах. На этой закономерности — неподвижности ряда породообразующих компонентов — нами (1966) предложена треугольная диаграмма инертных при метаморфизме компонентов  $A$ ,  $C$ , ( $FM$ ), которая позволяет установить исходный состав метаморфизованных пород — их изохимические ряды.

Наряду с этим при метаморфических процессах минерализации пород в твердом состоянии обнаруживается высокая подвижность  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Их соотношение резко меняется при метаморфизме в сравнении с исходными породами. Это объясняется тем, что ион водорода, входя в решетку минералов, ослабляет связи ионов кислорода с другими ионами ( $R$ ), так как за счет уменьшения расстояния  $\text{O} - \text{H}$  увеличивается расстояние  $R - \text{O}$  между кислородом и другими ионами. При этом энергия связи иона водорода с кислородом выше, чем энергия связи с такими крупными катионами, как калий и натрий, поэтому они отличаются высокой подвижностью. Высокоподвижные компоненты  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  характеризуются той закономерностью, что они входят в структуры минералов в обратно пропорциональной зависимости. При высоких потенциалах ОН-групп низкими потенциалами обладают  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . При гидратации щелочи вытесняются из кристаллической решетки, и наоборот, при дегидратации повышаются потенциалы щелочей и они входят в структуру минералов, вытесняя воду ОН-группы.

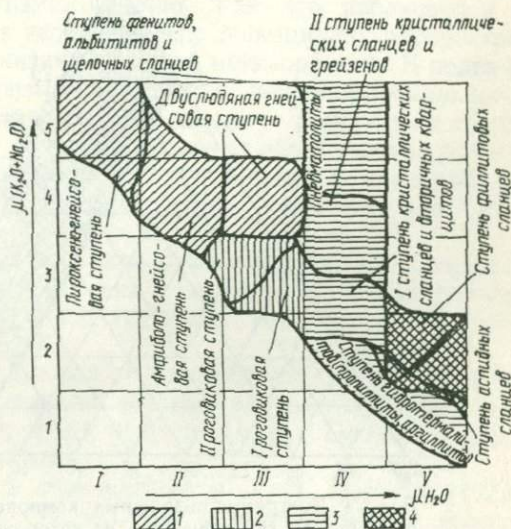
В основу геохимической систематики метаморфических пород нами и положена эта закономерность обратно пропорционального соотношения  $\text{H}_2\text{O}$  и щелочей в метаморфических реакциях кристаллизации. Эта зависимость показана на диаграмме потенциалов ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$ , представляющей модель метаморфизма в зависимости от потенциалов щелочей  $\mu$  ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) по оси абсцисс и потенциала  $\mu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) по оси

ординат (рис. 23). На диаграмме выделяются поля устойчивости групп — пород различных ступеней метаморфизма — изофизических рядов: группа метаморфических сланцев — аспидной и филлитовой ступеней, группа роговиков ступени узловатых сланцев и роговиков и ступени амфиболовых и пироксеновых роговиков и микрогнейсов; группа гнейсов — ступеней двуслюдяной (эпидот-амфиболовой), амфибол-гнейсовой и пироксен-гнейсовой.

На предложенной нами тройной диаграмме подвижных при метаморфизме компонентов  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $H_2O$  метаморфиче-

Рис. 23. Диаграмма потенциалов ( $K_2O + Na_2O$ ), поля устойчивости различных метаморфических ступеней пород:

1 — область инъекционного плутоно-метаморфизма (группа гнейсов), 2 — область термоконтактного метаморфизма (группа роговиков), 3 — область метасоматического метаморфизма (группа метасоматических крупнокристаллических сланцев), 4 — область динамометерального метаморфизма (группа метаморфических сланцев)



ские породы, по количественным расчетам данных химического анализа, размещаются в полях различных ступеней метаморфизма. Так, на треугольной диаграмме (рис. 24), рассчитанной для пород различных ступеней метаморфического преобразования исходных основных базальтоидных вулканических продуктов — метабазитов Украинского щита, метаморфические породы отчетливо разделяются на поля (см. рис. 24). Поле I — аспидной ступени; поле II — филлитовой зеленосланцевой ступени; поле II<sub>2</sub> — роговиковой ступени; поле III — III<sub>1</sub> — аспидитовой ступени и III<sub>2</sub> — эпидот-амфиболовой ступени; поле IV — амфибол-гнейсовой ступени и поле V — гнейсово-пироксеновой ступени.

По мере смены парагенезисов от аспидной зеленосланцевой ступени до гнейсово-амфиболовой уменьшается коэффициент гидратации  $H_2O$  — потенциалы воды падают и увеличиваются коэффициенты  $Na_2O + K_2O$ , повышаются потенциалы

щелочей. Коэффициент гидратации  $H_2O$  составляет соответственно для поля групп: I — 80—99 %, II — 72—83, III — 41—71, IV — 10—45, V — 3—10 %. Весовые содержания воды в сланцево-аспидной ступени 7,5—3,0 %, в филлитовой — 3,3—1,5, в апоспилитовой — 2,9—1,3, в эпидот-амфиболовой — 1,7—0,5 и в амфиболитовой — 1,3—0,5 %.

Среди щелочей в метаморфическом ряду пород метабазитового — базальтового исходного состава преобладает  $Na_2O$ .

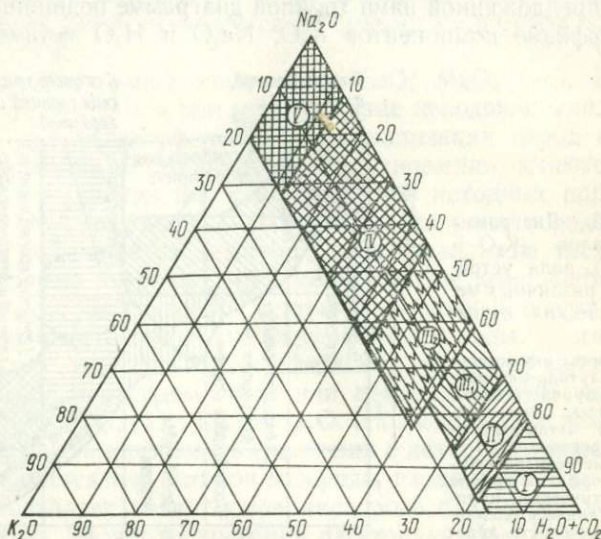


Рис. 24. Диаграмма подвижных компонентов  $H_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  (по Н. П. Семенову), на которой выделены ступени метаморфизма метабазитов:

I — аспидная ступень, II — филлитовая зеленосланцевая ступень, III<sub>1</sub> — апоспилитовая ступень, III<sub>2</sub> — эпидот-амфиболовая ступень, IV — гнейсово-амфиболовая ступень, V — гнейсово-пироксеновая ступень.

Коэффициент  $Na_2O$  составляет для групп: I — 0—17 %, II — 16—26, III — 27—57 и IV — 58—84 %.

Для поля устойчивости группы гнейсов характерны высокие потенциалы натрия, входящего в устойчивые здесь каркасные структуры плагиоклазов, наблюдаются низкие потенциалы воды, входящей в амфиболы и отсутствующей в пироксенах и гранатах в гнейсово-пироксеновой ступени.

Для полей метаморфических сланцев аспидной и филлитовой ступеней, наоборот, характерны наиболее низкие потенциалы щелочей, высокие потенциалы воды. Здесь развиваются листоватые структуры. В аспидной ступени наряду с магнезиально-железисто-гидроалюмосиликатными хлоритами раз-

виваются карбонаты, содержание  $\text{CO}_2$  достигает 4—9 % в зеленых хлорит-карбонатных сланцах.

Метаморфизм, как и магматизм, вызывается потоками первично восстановительных флюидов, проистекающих из глубоких сфер Земли, которые вследствие окисления  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_n\text{H}_m$  повышают геотермические градиенты в подвижных складчатых ярусах коры. По мере развития в подвижных геосинклинальных активных зонах геоантиклинальных условий и увеличения окисления  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  наблюдается разогрев флюидов, развитие высокотемпературных гнейсовых ступеней и гранитоидного магматизма. Обычно, как это наблюдается в Украинском щите, в необращенных синклиналях распространены породы более низких ступеней метаморфизма. В подвижных зонах метаморфизма наблюдается непропорциональность роста давлений и температур. Здесь могут возникать и сверхвысокие давления, сопровождающиеся образованием эклогитов, жадеитов, глаукофанов, дистенов среди филлитовой, зеленосланцевой ступеней, характерных, например, для Тихоокеанского и Альпийского складчатых поясов.

По мере перехода от группы метаморфических сланцев к гнейсово-пироксеновой ступени в составе флюидов закономерно уменьшается на два порядка  $\text{H}_2\text{O}$  и увеличивается количество  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{CO}$ .

В гнейсово-амфиболовой ступени  $\text{CO}$  преобладает над  $\text{CO}_2$ , а в гнейсово-пироксеновой ступени водно-водородные отношения сдвинуты в сторону углеводородного состава аклюдированных в них флюидов.

По мнению А. А. Маракушева и Л. Л. Перчука (1971), анализ режима  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  при метаморфизме показывает, что они образуются в процессе подъема и окисления первичных восстановительных флюидов, в связи с чем выделяется тепловая энергия, расходуемая на метаморфические реакции и гранитообразование.

#### МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТОВ

В отличие от метаморфических процессов минерализация при метасоматических процессах вызывается резкой подвижностью всех породообразующих компонентов. Метасоматоз возникает в зонах тектонической подвижности под воздействием фильтрации потоков флюидов, которые порождают высокую подвижность породообразующих компонентов и резкое изменение химического состава пород. Соотношение потенциалов подвижных компонентов для различных ступеней метаморфизма и для типов метасоматоза показано на диаграмме (рис. 25).

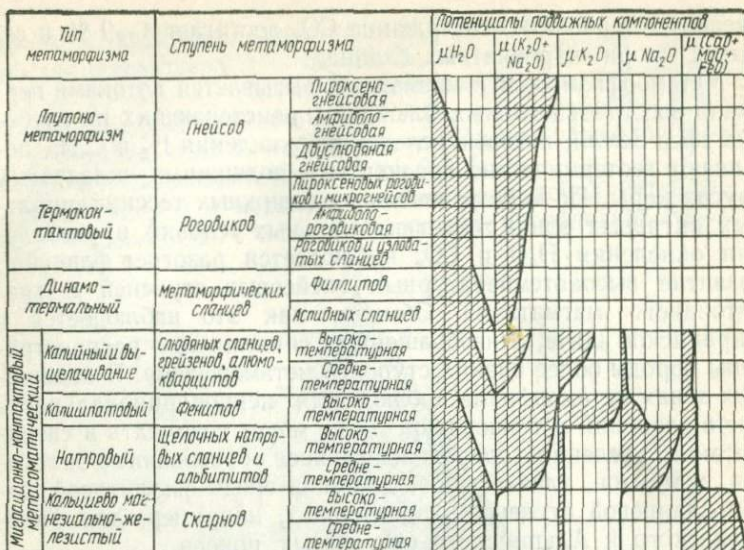


Рис. 25. Схема соотношений потенциалов подвижных компонентов (катионов) различных ступеней метаморфизма и метасоматоза.

На диаграмме АС (FM) метасоматических пород Карпат показано, что неподвижные при метаморфизме  $Al_2O_3$ , CaO, MgO, FeO, концентрирующиеся в строго локализованных полях и отражающие исходный состав пород, в зонах кварц-карбонатного и кварц-полевошпатового метасоматоза характеризуются переменным составом и вытягиваются в пояса метасоматических пород (рис. 26).

В отличие от широко развитой метаморфической минерализации пород в твердом состоянии метасоматическая минерализация развивается в более узких зонах высокой тектонической подвижности, с которыми связано накопление минеральных месторождений руд. Число минеральных фаз в метасоматических породах уменьшается в связи с подвижностью большого числа порообразующих компонентов  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , FeO, MgO, CaO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $H_2O$ , поэтому нередко образуются породы, состоящие из одного минерала: из кварца — кварциты, из альбита — альбититы, из микроклина — пертозиты.

Метасоматические флюиды связаны в большинстве с гранитной магмой, в которой растворимость воды увеличивается с повышением давления и понижением температуры. При этом протон водорода, образуя OH-группы, ослабляет связь катионов в расплаве. Потенциалы порообразующих катионов  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , CaO, MgO, FeO, BaO резко меняются и могут быть

высокими для одного компонента и низкими для остальных, которые выносятся. Систематика метасоматических процессов и их продуктов может быть основана на химической энергии, выраженной в химических потенциалах подвижных компонентов с эффективной концентрацией их в растворах.

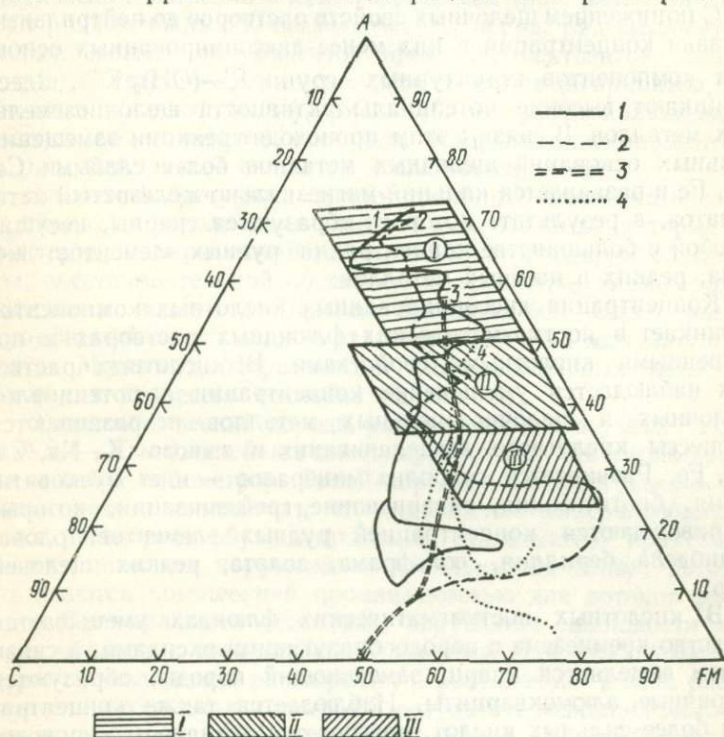


Рис. 26. Диаграмма AC (FM) химических коэффициентов исходных составов осадочно-вулканогенных пород и развитых по ним зон метасоматитов (кварц-карбонато-полевошпатовых):

I — поле апириолит-дацитовых кератофилов, II — поле андезитовых кератофилов, III — поле магнезиально-железисто-глиноземистых орто-парпаород; 1, 2, 3, 4 — зоны карбонатного и полевошпатовкварцевого метасоматоза переменного состава.

В растворенных в магме флюидах ионы щелочных металлов образуют свободные структурные группы R—OH (KOH и NaOH), щелочноземельные металлы образуют свободные структурные группы R(OH)<sub>2</sub> [Ca(OH)<sub>2</sub>Mg(OH)<sub>2</sub>], которые могут выноситься отщепляющимися внутримигматическими растворами.

Во флюидных растворах щелочные свойства сильнее проявляются при концентрации диссоциированных в них структурных групп R—OH. В этих растворах возникают высокие

потенциалы калия и натрия, в связи с чем идут процессы щелочного метасоматоза — калишпатизация, фенитизация, альбитизация, которые несут с собой концентрацию редких металлов (бериллия, ниобия, тантала, урана, тория, циркония и редких земель).

С понижением щелочных свойств растворов до нейтральных связана концентрация в них менее диссоциированных основных компонентов структурных групп  $R-(OH)_2 R^{+}$ . Здесь возникают высокие потенциалы активности щелочноземельных металлов. В связи с этим происходят реакции замещения сильных оснований щелочных металлов более слабыми Ca, Mg, Fe и развивается кальций-магнезиально-железистый метасоматоз, в результате которого образуются скарны, несущие с собой в большинстве концентрации рудных элементов: железа, редких и цветных металлов.

Концентрация диссоциированных кислотных компонентов возникает в постмагматических флюидных растворах с повышенными кислотными свойствами. В кислотных растворах наблюдается уменьшение концентрации и потенциалов щелочных и щелочноземельных металлов и развиваются процессы кислотного выщелачивания и выноса K, Na, Ca, Mg, Fe. Развивается гидролиз минералов — идет мусковитизация, биотитизация, окварцевание, грейзенизация, которые сопровождаются концентрацией рудных элементов: олова, молибдена, бериллия, вольфрама, золота, редких щелочей и др.

В кислотных постмагматических флюидах уменьшается сродство кремнезема с породообразующими оксидами, в связи с чем выделяется кварц, замещающий породы, образуются вторичные алюмокварциты. Наблюдается также концентрация более сильных кислот, повышается активность сероводородной кислоты и отложения пирита, пирротина, сульфидов, халькофильных элементов, цветных металлов. Концентрация рудных элементов в связи с зонами окварцевания вызывается, очевидно, сорбционными свойствами переходных модификаций кварца, установленных экспериментально Б. М. Мицюком (1979). В зонах метасоматоза, как это видно во включениях флюидов, они обогащены  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $C_nH_m$ , характерна восстановительная обстановка, отлагаются  $FeS$  и  $FeS_2$ . Водно-водородные отношения варьируют.

Наряду с окварцеванием в кислотных растворах повышается активность  $CO_2$ , происходит кварц-карбонатный метасоматоз, отложение кальцита, анкерита, доломита. Наблюдается и карбонатно-магнезиальный и карбонатно-железистый метасоматоз с отложением магнезита и сидерита, развивающихся иногда в известняках. Низкотемпературный карбонат-

ный метасоматоз, сменяющий щелочной метасоматоз, иногда несет с собой концентрацию руд урана и редких металлов.

Рассмотренные три главные ветви метасоматоза представлены на пространственной модели дифференциации пневматолитических метасоматических процессов (рис. 27). Они дают три ряда основных метасоматических пород: ряд щелочно-полевошпатовых метасоматитов (фенитов, пертозитов, альбититов) и натрово-железистых метасоматитов (эгиринитов, рибекитов, глаукофанитов), ряд кальциево-магнезиально-железистых метасоматитов (скарнов, эпидозитов, скаполититов) и ряд грейзенов — слюдитов и алюмокварцитов.

Низкотемпературные гидротермальные метасоматические процессы минерализации дают гидротермалиты, которые характеризуются высокими потенциалами сероводородной кислоты, восстановительной обстановкой, наличием углеводов, высокими водно-водородными отношениями. Здесь развит сульфидный метасоматоз и отложение цветных металлов и золота. Модель дифференциации гидротермальных метасоматических процессов показана на рис. 28.

Метасоматические породы развиты обычно в узких (шириной 0,1—10 км) линейных зонах, прослеживающихся на десятки и сотни километров. Такой характер распространения зон метасоматоза показывает, что отщепление минералообразующих растворов, обуславливающих метасоматоз, происходит в тектонических нарушениях, в подвижных зонах, которые отличаются повышенной проницаемостью для потоков флюидов. Они являются областями нарушения сплошности пород, т. е. областями возникновения в земной коре свободных пространств вследствие расширения и растяжения в зоне разломов или расслоения и смятия в результате межпластового волочения вблизи и в удалении от разлома. С другой стороны, зоны метасоматоза размещаются как вблизи контактов с интрузивными массивами, так и в самих массивах. Они также ассоциируют с вулканоплутоническими областями. В этих зонах нарушения сплошности пород возникают вакуумы и перепады давлений, вызывающие фильтрацию растворов из магматических тел или более глубоких очагов и перемещение потоков флюидов из области повышенных температур и давлений в область пониженных температур и давлений в зонах раскола.

Главный фактор в перемещении фильтрующего в коре потока — перепады давлений. При глубоком заложении разломов происходит передача высоконапорными флюидами высоких и сверхвысоких давлений в подвижную зону разлома верхнего структурного яруса. На такие сверхвысокие давления, возникающие в зоне метасоматоза, указывают минералы

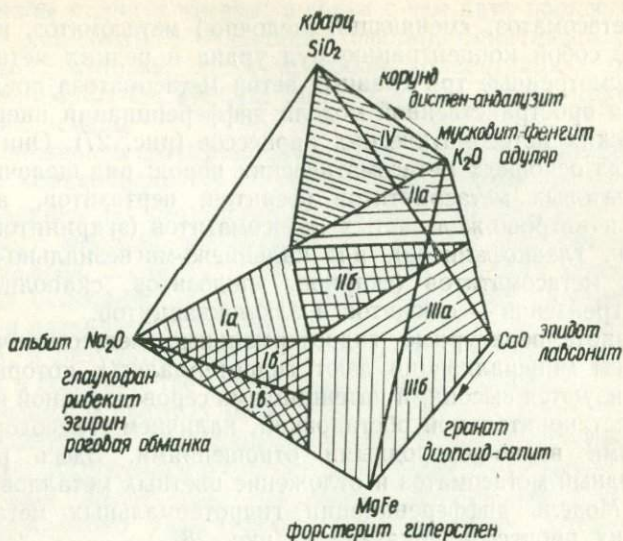


Рис. 27. Модель дифференциации пневматолитических метасоматических процессов:

I — Na-щелочной метасоматоз, Ia — альбитизация, Ib — рибекизация, эгиринизация, альбитизация, Ia — базавлукитизация; II — калишпатизация; IIa — фенитизация, адуляризация, IIb — сиенитизация; III — Ca, Mg, Fe-скарнигование, IIIa — эпидотизация, IIIb — скарнирование; IV — выщелачивание, грейзенизация.

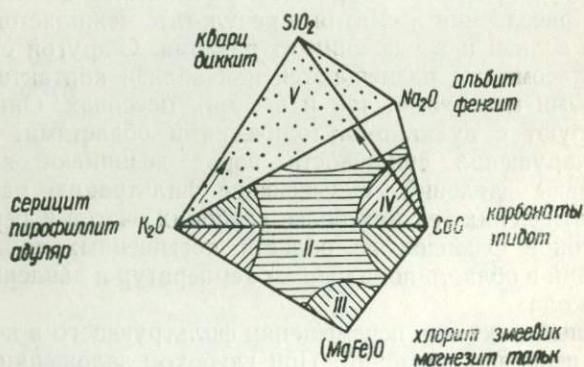


Рис. 28. Модель дифференциации гидротермальных метасоматических процессов:

I — серицитолиты, II — пропилиты, III — хлоритизированные постскарновые гидротермалиты, IV — карбонатиты, V — алюмокварциты.

высоких давлений (главкофан, жадеит, дистен, пироп), появляющиеся участками в зонах метасоматоза.

Отщепление флюидов из магматических расплавов возникает в связи с нарушениями термодинамического равновесия тектоническими подвижками в области остывающего кристаллизующегося массива. В подвижных зонах внутри и вблизи температурного поля гранитного массива происходит расширение — приращение объема, который вызывает нарушение подвижного термодинамического равновесия процесса становления интрузии, изменение температуры и давления и осмотическую дистилляцию рассеянных флюидов в магматическом массиве. Таким путем мобилизуются из корового пространства источники постмагматических растворов. Открытый поток интенсивной фильтрации, локализованный в тектонически ослабленных зонах, сопровождается инфильтрационным массообменом, привнесом и выносом вещества. Именно в условиях пульсирующих тектонических подвижек по ослабленным зонам коры, куда устремляется инфильтрационный поток растворов, обогащенный адсорбированными рудными компонентами, происходит оруденение метасоматически измененных зон. В этих условиях повышаются потенциалы рудных компонентов и они отлагаются из фильтрующих растворов.

### СОСТАВ КОРЫ НАЧАЛЬНЫХ ЭТАПОВ ДОКЕМБРИЯ

Начальные этапы истории Земли — наиболее загадочные, знание о ее исходном составе и закономерностях формирования несет информацию о возникновении континентальной коры.

Нами изучен состав начальных докембрийских ярусов коры, которые сохранились в эвгеосинклиналях докембрия Украинского щита возрастом от 3600 млн. лет до 1700 млн. лет. В Украинском щите с помощью бурения прослежены непрерывные разрезы многокилометровых толщ древних эвгеосинклиналей докембрия, которые показали их первичную осадочно-вулканогенную природу. Это позволило исследовать проблему древнего начального вулканизма, закономерности дифференциации и цикличности накопления ритмических толщ, подойти к развитию представления о возникновении в начале этапов докембрийской коры континентов и ее последовательного разрастания.

Н. П. Семененко, В. Д. Ладиева, В. А. Стульчиков, В. Л. Бойко, Э. А. Ярошук и другие (1978, 1979, 1982) изучали метаморфические толщи, сложенные ультрабазитовыми формациями, аналогами перидотитового слоя, метабазитовыми формациями — продуктами основного вулканизма; кератофировыми алюмосиликатными формациями — продуктами среднего апоандезитового и кислого дацит-риолитового вулканизма; железисто-кремнистыми хемогенными формациями, входящими закономерно в состав ритмических циклических эвгеосинклинальных вулканических подвижных поясов древнейших ярусов докембрия.

Для самых древних эвгеосинклиналей земной коры характерны закономерные сочетания и ритмическая дифференциация вулканических продуктов кислых и средних кератофиров, основных метабазитов и ультраосновных ультрабазитовых формаций, отложения хемогенных эксгалационных кремнисто-железистых и колчеданных слоев.

Разработанная петрохимическая систематика метаморфических пород по исходному составу, а также по ступеням метаморфизма и по подвижным компонентам позволила восстановить первичную природу толщ пород.

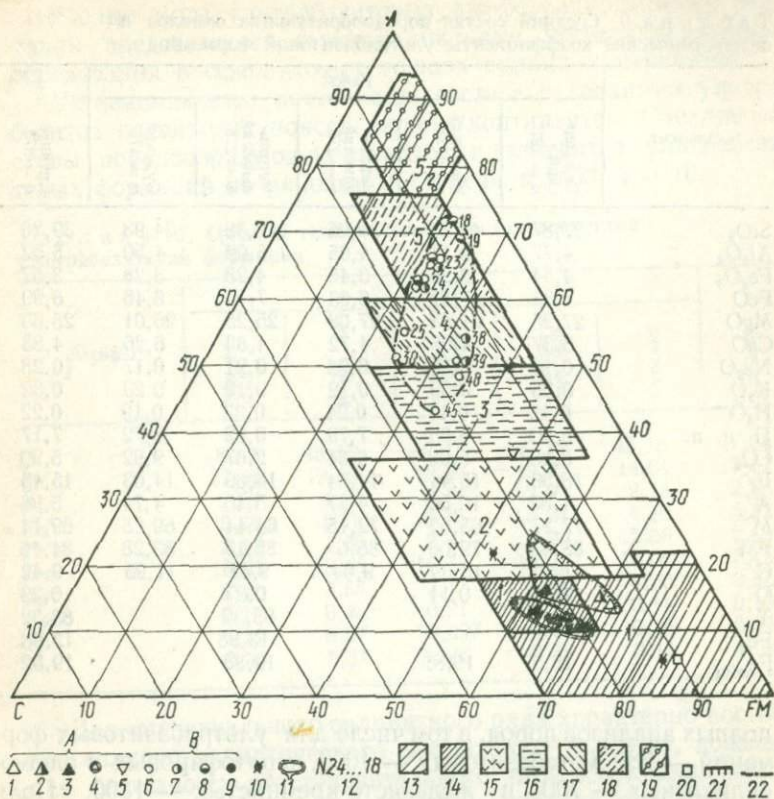


Рис. 29. Петрохимическая диаграмма AC (FM) среднего состава осадочно-вулканогенных толщ и замещающих их гранитных комплексов:

Поля составов осадочно-вулканогенных формаций: 1 — ультрабазитовой, 2 — габбро-пироксенитовой, 3 — метабазитовой, 4 — анопорфирит-кератофировой, 5 — аподацит-кератофировой, 6 — апириолит-кератофировой, 7 — кислой апириолит-кератофирово-туфовой. Поле средневзвешенного состава осадочно-вулканогенных формаций эвгеосинклиналией районов: 8 — Конкско-Белозерского, 9 — Верховцевского, 10 — Сурского, 11 — Чертомлыкско-Соленовского, 12 — Криворожского, 13 — граница поля состава пиролита, питавшего древние эвгеосинклиналии щита, 14 — средний состав всех эвгеосинклиналией ( $n = 4500$ ), отвечающий пиролиту. Поле состава замещающих гранитных комплексов: 15 — граница состава замещающих гранитов, 16 — средний состав гранитов сналического слоя докембрийской коры Украинского щита ( $n = 1500$ ), 17 — виды гранитов; 18, 19, 23, 24, 25, 30 — номера видов гранитов, 38, 39, 40, 45 — номера видов гранодиоритов; 19 — средний состав ультрабазитовой формации.

На диаграмме коэффициентов ACFM составов инертных малоподвижных при метаморфизме оксидов, по Н. П. Семенову, выделяются изохимические поля исходных составов ультраосновных дунит-перидотитов, основных базальтов, средних — андезитовых и кислых — дацит-риолитовых вулканогенных пород (рис. 29). Для выделенных на диаграмме изохимических полей составов нами было использовано 4300

Т а б л и ц а 9. Средний состав породообразующих окислов и петрохимические коэффициенты ультрабазитовой формации

Элемент	Район					Среднее n = 978
	Белозер- ский n = 121	Конкский n = 121	Верхов- цевский n = 275	Чертом- лыкский n = 221	Сурский n = 173	
SiO <sub>2</sub>	37,87	42,14	39,05	42,38	34,98	39,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,77	9,17	4,05	5,09	4,50	5,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,54	2,29	3,45	4,28	3,28	3,57
FeO	7,33	7,41	6,63	7,13	6,46	6,99
MgO	27,95	21,88	27,08	25,25	26,01	25,63
CaO	3,37	4,96	4,72	4,83	6,26	4,83
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,58	0,28	0,21	0,17	0,28
K <sub>2</sub> O	0,36	0,69	0,12	0,19	0,23	0,32
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,19	0,13	0,24	0,33	0,19	0,22
П. п. п.	6,90	5,65	7,79	6,82	8,72	7,17
CO <sub>2</sub>	5,28	5,08	6,54	2,67	9,92	5,90
F	16,56	15,44	14,54	16,69	14,03	15,45
A	4,88	10,56	4,27	5,46	4,74	5,98
M	72,27	63,62	72,15	68,44	69,25	69,14
FM	88,83	79,06	86,0	85,13	83,28	84,46
C	6,28	10,39	9,04	9,41	11,98	9,42
O	0,28	0,14		0,27		0,23
T				83,32		83,32
Fe <sub>с</sub>				13,98		13,98
Fe <sub>общ</sub>	18,87	19,81		19,88		19,52

полных анализов пород, в том числе для ультрабазитовых формаций — 980, metabазитовых — 1000, кератофировых и алюмосиликатных — 700 и железисто-кремнистых — 1300. Поля исходных составов вулканогенных пород на диаграмме ACFM показывают резкую ритмическую дифференциацию вулканизма, питавшего накопление ритмических толщ эвгеосинклиналей из астеносферного слоя, сложенного пиролитом мантии на глубине 150—250 км.

Исключительный интерес представляют ультрабазитовые формации — аналоги перидотитового слоя в сиалической коре. Они образуют серпентинитовые пояса, связанные с вулканическими толщами, циклически переслаивающиеся в структурных ярусах коры. Ультрабазиты занимают определенное место в формировании складчатых ярусов докембрийской коры во всех геосинклинальных толщах начальных доскладчатых этапов и представляют стратифицированные толщи подвижных поясов, связанных с расколами начальных этапов формирования подвижных зон.

Парагенезис серпентинитов с вулканическими толщами эвгеосинклиналей присущ докембрийским зонам Украинского щита.

Разные типы ультрабазитовых дифференцированных формаций представляют геосинклинальные метаморфизованные образования в офиолитовых толщах окраин континентов.

Устанавливается постоянство состава и геохимии ультрабазитов подвижных поясов окраин континентов. Средние составы породообразующих оксидов и элементов ультрабазитовых формаций по районам приведены в табл. 9 и 10.

Т а б л и ц а 10. Средний геохимический состав элементов ультрабазитовой формации

Элемент	Район					Среднее
	Белозерский	Конкский	Верховцевский	Чертомлыкский	Сурский	
O	48,12	48,55	49,41	47,98	45,18	47,84
Si	17,00	19,69	18,26	19,81	14,64	17,87
Al	2,52	4,85	2,14	2,69	2,13	2,86
Fe <sup>II</sup>	5,69	5,76	5,15	5,54	4,49	5,32
Fe <sup>III</sup>	3,18	1,60	2,41	2,99	2,06	2,44
Mo	16,85	13,18	16,33	15,23	14,04	15,12
Ca	2,41	3,55	3,37	3,45	4,00	3,35
Na	0,12	0,36	0,21	0,15	0,11	0,19
K	0,29	0,57	0,097	0,16	0,16	0,25
H	0,38	0,31	0,43	0,38	0,44	0,38

Для магнезиального силикатного ряда характерно постоянное наличие магматического самородного углерода, повышенная флюидность восстановительного типа, состоящая из  $H_2$ ,  $C_nH_m$ ,  $H_2S$ ,  $CO$ , и развитие сульфидов железа, никеля, кобальта, хрома. Ультрабазитовые залежи сложены аподунитами и краевыми дифференцированными комплексами апоперидотитов, апопироксенитов, габбро-пироксенитов, переходящих к метабазитам.

Для всех ультрабазитов аподунитового состава, как докембрийских, так и фанерозойских, характерны сидерофильные элементы, содержащиеся в десятых долях процента. С переходом к кальцийсодержащим перидотитовым дифференцированным комплексам содержание сидерофильных элементов резко уменьшается — на порядок.

Геохимическая специализация ультрабазитовых формаций, являющихся источником накопления сидерофильных элементов в эвгеосинклиналях, типична для докембрийских и фанерозойских эвгеосинклинальных подвижных зон. Она отличается от геохимической специализации щелочных гипербазитов.

Железисто-кремнистые формации — основной сырьевой источник металлургии Советского Союза. К ним приурочены

основные запасы железа на всех докембрийских континентах. В Украинском щите их общий объем оценен в 700 млрд. т (до 3—5 км). Установлен хемогенно-эксталяционный генезис железисто-кремнистых осадков. Их отложение проходило в периоды затухания вулканической деятельности и развития подводных гидротермально-вулканических процессов.

Железисто-кремнистые формации закономерно связаны с вулканогенными толщами, установленными во всех мегациклах

Т а б л и ц а 11. Средний состав породообразующих оксидов и петрохимические коэффициенты железисто-кремнистой формации

Элемент	Район						Среднее n = 1278
	Бело- зерский n = 132	Конковский n = 132	Криво- рожский n = 1089	Верхов- цевский n = 39	Черто- млыцкий	Сурский n = 68	
SiO <sub>2</sub>	32,04	48,76	46,703	44,14	43,85	44,07	43,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,72	7,34	3,032	2,06	3,92	7,21	4,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,81	10,72	23,747	24,06	17,53	8,88	21,12
FeO	11,03	21,04	15,408	18,74	28,03	20,39	19,11
MgO	1,97	3,21	3,242	2,27	2,80	3,30	2,80
CaO	1,25	3,10	1,187	2,71	1,53	3,46	2,21
Na <sub>2</sub> O	0,89	0,54	0,323	0,24	0,27	0,41	0,44
K <sub>2</sub> O	0,41	0,80	0,689	0,18	0,90	0,88	0,64
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,19	0,10	1,449	0,15		0,08	0,39
П. п. п.	2,08	2,14	1,106	1,80		3,29	2,08
CO <sub>2</sub>	2,23	1,87	4,036	3,65		7,12	3,78
F	85,20	79,32	78,61	81,79	81,82	64,80	78,59
A	4,72	5,37	5,308	2,94	5,17	11,66	5,86
M	6,15	6,56	12,826	8,23	9,34	13,50	9,43
FM	91,35	85,88	91,43	89,00	91,16	78,30	87,85
C	2,83	8,75	3,26	7,03	3,67	10,10	5,94
O	1,71	0,23	0,706				0,88
T			-229,619				-229,62
F <sub>ч</sub>			72,735				72,74
Fe <sub>общ</sub>	93,30	84,80	85,592				87,76

от 3500 до 1700 млн. лет. Установлены закономерности цикличности ритмов разных по составу железисто-кремнистых полосчатых слоев, связанных с ритмическим изменением окислительно-восстановительного потенциала. В связи с этим прослежена смена красноцветных и сероцветных окисно-закисных железисто-кремнистых, железисто-карбонатных и колчеданных отложений.

Химический состав породообразующих оксидов и элементарный состав железисто-кремнистых формаций показан на таблицах 11 и 12. Установлены закономерности соотношения железа и кремния и дифференциация железа и магния в хемо-

генных отложениях докембрийских эвгеосинклиналей. Они систематизируются по коэффициенту окисления  $O$  ( $Fe_2O_3 - FeO$ ). В них коэффициент окисления выше, чем в вулканических породах. Очевидно, отложение железа связано с его окислением и наличием свободного кислорода. Железо из эксгаляционных вулканических продуктов в растворах было осаждено кислородом. Подсчеты показали, что соотношения кремния и оксида железа в железисто-кремнистых формациях для

Т а б л и ц а 12. Средний геохимический состав элементов железисто-кремнистой формации

Элемент	Район					Среднее
	Белозерский	Конкский	Криво-рожский	Верховцевский	Сурский	
O	32,69	37,94	43,63	42,10	41,88	38,65
Si	12,38	19,90	21,836	20,64	19,29	18,80
Al	2,05	3,39	1,604	1,09	3,57	2,34
Fe <sup>II</sup>	7,05	14,28	16,609	14,56	14,84	13,47
Fe <sup>III</sup>	24,05	6,55	11,975	16,83	5,82	13,05
Mg	0,97	1,69	1,937	1,37	1,86	1,57
Ca	0,73	1,93	0,845	1,84	2,32	1,55
Na	0,54	0,35	0,246	0,18	0,288	0,32
K	0,28	0,57	0,599	0,15	0,685	0,46
H <sub>2</sub>	0,09	0,10	0,036	0,10	0,17	0,10

большинства составляют 1 : 05 и 1 : 1, т. е. отвечают составу  $Fe_2SiO_4$  и  $FeSiO_2$ . Железисто-кремнистые образования отложены из вулканических эманаций, они как бы отвечают по составу железистым фаялит-перидотитам.

Метабазитовые формации развиваются в начальные этапы формирования подвижных зон, сопровождающиеся вулканизмом и накоплением базальтовых лав, туфолав и тубофрекчий. В результате ритмической пульсации вулканической деятельности и опусканий депрессий проходило циклическое накопление чередующихся покровов подушечных лав, слоев с ноздревой структурой, туфо-ингимбритовых слоев.

В процессе превалирующего основного вулканизма при формировании метабазитовых формаций наблюдается дифференциация — смена во времени вулканических ритмов-пульсаций как в сторону ультраосновного-пикритового вулканизма, так и в сторону порфирито-андезитного и кислого кераатофирового вулканизма.

Средние составы пороодообразующих оксидов и элементов приведены в табл. 13 и 14.

Т а б л и ц а 13. Средний состав породообразующих оксидов и петрохимические коэффициенты метабазитовой формации

Элемент	Район						Среднее n = 1023
	Белозер- ский n = 229	Конкский n = 229	Криво- рожский n = 45	Верхов- цевский n = 249	Чертом- лякский n = 200	Сурский n = 242	
SiO <sub>2</sub>	48,78	49,50	53,18	47,62	51,18	44,45	49,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,03	14,79	14,24	13,60	14,74	12,80	13,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	2,62	2,60	3,13	2,89	3,39	2,78
FeO	10,27	8,77	8,97	9,87	8,24	10,007	9,35
MgO	8,13	6,75	7,05	7,22	6,30	6,105	6,92
CaO	8,89	8,96	4,37	8,54	9,48	10,51	8,46
Na <sub>2</sub> O	2,01	2,35	2,22	2,03	2,41	2,067	2,18
K <sub>2</sub> O	1,12	0,96	2,11	0,56	0,56	0,563	0,97
H <sub>2</sub> O	0,13	0,09	3,18	0,14	0,13	0,178	0,64
П. п. п.	2,83	2,37	3,65	5,12	1,92	2,508	3,07
CO <sub>2</sub>	1,90	1,67	0,73	2,02	1,30	5,165	2,13
F	25,69	27,97	28,61	27,53	24,29	23,51	26,26
A	19,45	20,43	25,41	20,80	23,30	20,05	21,57
M	30,72	26,57	31,81	27,92	25,18	28,25	28,41
FM	56,41	54,54	60,42	51,00	49,47	51,76	53,93
C	24,15	25,02	14,18	23,75	27,24	28,20	23,76
O	0,09	0,14	0,13		0,16	0,15	0,13
T			2,54		47,91		25,22
Fe <sub>г</sub>			42,01		42,80		42,40
Fe <sub>общ</sub>	45,87	49,19	47,66		49,50		48,05

Т а б л и ц а 14. Средний геохимический состав элементов метабазитовой формации по районам

Элемент	Район						Сред- нее
	Белозер- ский	Конкский	Криво- рожский	Верховцев- ский	Чертом- лякский	Сурский	
O	45,97	45,97	44,57	46,96	45,89	39,34	44,78
Si	22,80	23,12	22,3753	22,26	23,92	17,88	22,06
Al	6,89	7,82	6,781	7,20	7,80	5,84	7,05
Fe <sup>г</sup>	7,98	6,81	6,5769	7,68	6,40	6,69	6,20
Fe <sup>гг</sup>	1,44	1,83	1,6343	2,18	2,02	2,04	2,68
Mg	4,90	4,07	3,8283	4,36	3,80	3,17	4,02
Ca	6,35	6,20	2,812	6,10	6,78	6,46	5,78
Na	1,49	1,75	1,4823	1,50	1,78	1,32	1,55
K	0,92	0,79	1,5746	0,47	0,47	0,4	0,77
H	0,15	0,13	0,1824	0,28	0,10	0,12	0,168

Т а б л и ц а 15. Средний состав породообразующих оксидов и петрохимические коэффициенты кератофировых и алюмосиликатных формаций

Элемент	Район						Среднее n = 6711	
	Бело- зер- ский	Ковк- ский	Криворожский n = 16	Верховцевский		Чертомлыкский <sup>1</sup> n = 87		Сурекский n = 99
	n = 107			Кератофир n = 35	Алюмосили- катные n = 121			
SiO <sub>2</sub>	63,86	63,03	59,56	59,96	63,86	87,13	66,67	63,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,26	16,56	13,90	16,58	12,93	15,47	14,76	15,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61	1,42	1,91	1,19	2,18	1,39	1,30	1,57
FeO	5,21	5,20	6,49	5,06	6,49	2,78	2,10	4,76
MgO	2,75	2,84	3,93	2,86	2,84	2,15	1,53	2,70
CaO	2,24	2,31	3,56	2,00	2,29	3,41	2,85	2,66
Na <sub>2</sub> O	2,30	2,64	2,20	2,37	1,89	3,53	3,15	2,58
K <sub>2</sub> O	2,01	2,23	3,09	2,20	1,44	1,27	2,39	2,09
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,18	0,11	2,43	0,21	0,21	0,13	0,12	0,48
П. п. п.	2,72	2,00	—	3,96	2,80	1,51	1,66	2,44
CO <sub>2</sub>	1,98	0,77	2,44	1,88	2,63	0,35	2,60	1,81
F	26,44	24,74	27,60	24,03	33,05	17,41	16,29	24,24
A	42,68	44,59	33,10	45,86	35,67	47,14	51,91	42,99
M	19,45	19,32	23,70	20,00	19,81	16,56	13,59	18,92
FM	45,89	44,06	51,4	44,0	53,0	33,97	29,88	43,17
C	11,44	11,35	15,4	10,11	11,48	18,89	18,21	13,84
O	0,14	0,12	0,13	—	—	0,23	0,28	0,18
T	—	—	3,4	—	—	13,52	12,34	9,75
Fe <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	42,72	44,41	43,56
Fe <sub>общ</sub>	—	—	—	—	—	51,75	55,12	53,44

В перерывах, при затухании вулканических излияний, развиваются вулканическая гидротермальная деятельность и подводные эксгаляции, проходят пропилитизация метабазиловых толщ, а также образование хемогенных вулканогенно-кремнистых и колчеданных отложений.

Смена метабазиловых формаций в разрезе ультрабазиловыми, а затем продуктами среднего и кислого вулканизма кератофиристо-порфиристыми и пирокластическими алюмосиликатными формациями характеризует крупные мегациклы формирования прогрессивных и регрессивных стадий эвгеосинлиальных вулканических поясов.

Метасоматические процессы, послонно развитые в метабазиловых толщах в виде пропилитизации и более поздних вкрапений сульфидов, окварцевания и образования колчеданных варцитов с медью и окварцевания, сопровождаются золотой, олибденитовой и шеелитовой минерализацией. Они имеют

**Т а б л и ц а 16. Средний геохимический состав элементов кератофировой и алюмосиликатной формаций**

Элемент	Район							Среднее
	Белозерский	Конкинский	Криворожский	Верховцевский		Чертомлыкский	Сурский	
				кератофи- ровая	терриген- ная			
O	49,62	49,59	47,98	49,08	49,26	49,08	49,62	48,46
Si	29,85	29,46	27,8	28,03	29,85	31,38	31,17	29,65
Al	8,07	8,73	7,35	8,77	6,84	8,18	7,81	7,96
Fe <sup>+</sup>	3,97	4,04	5,04	3,93	5,04	2,16	1,64	3,69
Fe <sup>++</sup>	1,05	0,99	1,34	0,83	1,52	0,97	0,90	1,08
Mg	1,65	1,71	2,37	1,72	1,71	1,30	0,92	1,62
Ca	1,60	1,65	2,54	1,43	1,63	2,44	2,04	1,90
Na	1,71	1,95	1,56	1,76	1,40	2,62	2,33	1,90
K	1,63	1,85	2,56	1,83	1,19	1,05	1,98	1,73
H	0,15	0,11	0,17	0,22	0,16	0,08	0,09	0,14

сходные черты с пропилизацией вулканических образований Канады, Австралии, вмещающих медные и золоторудные месторождения.

Продукты вулканизма кислого и среднего состава в эвгеосинклинальных областях представлены андезит-порфиритовыми, дацит-кератофировыми и липаритовыми туфолавами, отличающимися высокой эксплозивностью, представляют туфо-песчано-сланцевые ритмические формации, являющиеся аналогами молласово-андезито-липаритовых формаций, завершающих стадий эвгеосинклиналей.

Кератофировые алюмосиликатные формации характерны для верхних частей разреза, замыкающих формирование вулканических мегациклов подвижных зон. Интенсивная гидротермальная вулканическая подводная деятельность обуславливает обогащение этих толщ аномальной металлоносностью, альбитизацией, аргиллитизацией, базавлукитизацией, окварцеванием. Эти процессы связаны также с последующими пропитываниями гранитными эманациями (табл. 15, 16).

**СРЕДНЕВЗВЕШЕННЫЙ СОСТАВ ФОРМАЦИЙ  
ЭВГЕОСИНКЛИНАЛЕЙ И СОСТАВ ПИРОЛИТА, ПИТАВШЕГО  
ВУЛКАНИЗМ ПОДВИЖНЫХ ЗОН ДОКЕМБРИЯ**

Средневзвешенный элементарный геохимический состав толщ формации по каждой эвгеосинклинали и в среднем для всех эвгеосинклиналей показан на табл. 17.

Таблица 17. Средний взвешенный состав породообразующих оксидов осадочно-вулканогенных формаций по районам докембрийских эвгеосинклиналей

Оксид	Район					Среднее
	Белозерско-Конкский	Криворожский	Верховцевский	Чертомлыкский	Сурский	
	590	1107	1065	508	617	4270
SiO <sub>2</sub>	54,57	54,149	49,29	54,86	45,03	51,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,32	11,355	10,24	13,67	11,41	12,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,76	7,506	3,59	3,02	3,76	4,53
FeO	7,77	9,555	8,24	7,08	9,99	8,53
MgO	6,29	0,089	11,85	6,84	7,85	6,74
CaO	4,23	3,264	5,53	6,91	8,68	5,72
Na <sub>2</sub> O	1,98	1,747	1,42	2,46	1,76	1,87
K <sub>2</sub> O	1,49	2,154	0,66	0,75	0,70	1,15
H <sub>2</sub> O—	0,14	2,455	0,19	0,15	0,17	0,62
П. п. п.	2,81	1,563	5,21	2,30	3,26	3,03
CO <sub>2</sub>	1,96	2,227	3,58	1,15	5,73	2,93
F	31,21	40,50	26,65	23,19	29,14	30,14
A	23,93	23,563	19,42	28,12	19,50	22,91
M	29,71	23,902	38,41	26,44	27,13	29,12
FM	60,91	64,4	65,0	49,64	56,28	59,25
C	15,15	11,991	15,51	21,34	24,12	17,64
O	0,23	0,271	—	0,19	0,18	0,22
T	—	—53,913	—	—32,56	—77,97	—54,81
Fe <sub>ч</sub>	—	32,703	—	39,80	46,73	39,74
Fe <sub>общ</sub>	54,27	37,855	—	47,14	53,22	48,12

Как видно из коэффициентов АСFM (рис. 29), средневзвешенный состав породообразующих оксидов для всех толщ эвгеосинклинали близок и отвечает базальтам на границе базальто-пикритов.

Постоянный петрохимический состав толщ эвгеосинклиналей докембрия, сложенных резко дифференцированными ритмическими вулканогенно-осадочными формациями, отличающихся закономерностями циклических процессов, свидетельствует о составе глубинного пиролита астеносферы, питавшего древние докембрийские эвгеосинклинали.

Средневзвешенные пропорционально площади и мощности каждой формации значения коэффициентов по районам эвгеосинклиналей — глиноземистости *A* — 19—28, известковистости *C* — 15—24, магнизиальности-железистости *FM* — 50—65 — оконтуривают площадь состава пиролита в пределах нижней части поля базальтов. Среднее значение коэффициентов для всех районов: *A* = 22; *C* = 18; *FM* = 60.

Постоянный варьирующий в пределах нижней части поля базальтов петрохимический состав толщ эвгеосинклиналей

Т а б л и ц а 18. Средний геохимический состав элементов докембрийских эвгеосинклиналей

Элемент	Район					Средний состав эвгеосинклиналей
	Белозерско-Конский	Криво-рожекский	Верхов-цевский	Чертов-лякский	Сурекский	
O	46,89	45,71	48,17	46,85	41,12	45,65
Si	25,20	24,418	23,04	25,65	18,70	23,40
Al	6,99	5,739	5,42	7,23	5,33	6,14
Fe <sup>n</sup>	5,82	7,285	6,4	5,22	6,84	6,31
Fe <sup>m</sup>	2,96	5,189	2,5	2,25	2,33	3,04
Mg	3,76	2,78	7,14	4,13	4,16	4,39
Ca	3,00	2,22	3,94	4,97	5,40	3,91
Na	1,46	1,21	1,05	1,82	1,15	1,34
K	1,21	1,73	0,55	0,62	0,53	0,93
H <sub>2</sub>	0,15	0,18	0,29	0,12	0,16	0,18
Rb	0,006	0,001	0,0016	0,0015	0,0022	0,0025
Li	0,002	0,003	0,00067	0,00087	0,00049	0,00014
Cs	0,002	0,00006	0,00014	0,00015	0,00041	0,00055
Ba	0,047	0,013	0,02	0,022	0,017	0,0238
Sr	0,022	0,005	0,0089	0,0098	0,0079	0,01072
La	0,009	0,004	0,0029	0,0030	0,0025	0,00428
Ce	0,014	0,006	0,0047	0,0031	0,0039	0,0063
Yb	0,000	0,0002	0,00019	0,00024	0,0001	0,00014
Y	0,002	0,002	0,0013	0,0016	0,0011	0,0016
Sc	0,001	0,0032	0,0015	0,0023	0,0011	0,0018
Th	0,00033	—	0,00027	0,00034	0,00	0,0003
U	0,0002	0,0001	0,0001	0,00024	—	0,0001
Pb <sub>рад</sub>	—	—	0,00077	0,00064	—	0,0007
Zr	0,014	0,015	0,015	0,0059	0,0014	0,0104
Sn	—	0,002	0,00014	0,00025	0,0073	0,0024
Nb	0,0002	0,002	0,00024	0,00031	0,00015	0,00058
Ta	0,000	0,0004	—	—	0,0001	0,00016
Ti	0,137	0,299	0,026	0,412	0,22	0,2188
V	0,007	0,030	0,014	0,014	0,014	0,0158
Mo	0,0001	0,001	0,00014	0,00017	0,00014	0,00031
W	0,000	0,0004	He опр.	0,00012	0,00024	0,00019
Be	—	0,0002	0,00012	0,00025	0,0001	0,00016
Cr	0,029	0,024	0,09	0,043	0,024	0,042
Ni	0,024	0,016	0,055	0,019	0,032	0,029
Co	0,003	0,004	0,0064	0,0036	0,0082	0,0050
Pt	—	—	—	0,005	—	0,005
Mn	0,096	0,0127	0,11	0,104	0,119	0,0883
Cu	0,0120	0,006	0,0096	0,0108	0,012	0,0101
Ag	0,0005	0,0004	He опр.	0,00036	0,00001	0,00031
Au	0,002	0,0001	He опр.	—	0,056 г/т	0,0195
Zn	0,020	0,011	0,015	0,0135	0,006	0,0131
Pb	0,001	0,006	0,0007	0,00065	0,0003	0,0017

Элемент	Район					Средний состав эвгеосинклинали
	Белозерско-Копицкий	Криво-рожский	Верховцевский	Чертомлыцкий	Сурский	
Cd	0,0001	0,001	—	—	—	0,0005
Ge	0,0002	0,0004	0,00014	0,00018	0,0001	0,0002
Ga	0,001	0,002	0,0014	0,0016	0,0016	0,0015
S	0,098	0,237	0,42	0,12	0,87	0,349
As					0,0014	0,0014
Sb	0,005	—	Не опр.	0,005		0,005
Bi	0,0004	—	Не опр.	0,0001	0,00002	0,00017
P	0,054	0,077	0,037	0,053	0,036	0,051
F	0,020	0,018	0,014	0,015	0,019	0,017
Cl	0,017	—	0,047	0,024	0,075	0,041
B	0,013	0,089	0,0047	0,0025	0,003	0,0224
C	0,114	0,334	0,066	0,036	0,112	0,132
C <sub>карб</sub>	—	0,58	0,51	—	1,30	0,796
H <sub>2</sub> *	1,1	0,618	0,6	0	0,967	0,819
CO*	0,15	0,12	0,25	—	0,516	0,256
CH <sub>4</sub> *	0,014	0,285	0,01	—	0,16	0,115
He*	0,075	0,26	Не опр.	—	0,18	0,172
Ar <sup>40</sup> *	0,196	0,54	Не опр.	—	0,15	0,295
Ar <sup>36</sup> *	0,036	0,055	Не опр.	—	0,02	0,036
H <sub>2</sub> O	0,127	1,39	0,19	—	—	0,569
CO <sub>2</sub>	1,806	0,977	3,58	—	—	2,121

\* Данные приведены в см<sup>3</sup>/г

докембрия, сложенных резко дифференцированными ритмическими вулканогенно-осадочными формациями, отличающимися закономерностями циклических процессов, свидетельствует о составе глубинного пиролита астеносферы, питавшего древние докембрийские эвгеосинклинали. Поскольку такой постоянный базальтовый состав пиролита прослежен нами на протяжении миллиардов лет от 3500 до 1700 млн. лет — его можно распространить на состав пиролита мантии в целом.

Средневзвешенный элементарный геохимический состав малых элементов пиролита (табл. 18), питавшего древние эвгеосинклинали, отличается от состава пиролита, питавшего внутриконтинентальный вулканизм палеозойского времени в ДДВ. Здесь наряду с характерной для эвгеосинклинали дифференциацией малых элементов в кислых, основных и ультраосновных вулканических продуктах наблюдается увеличение содержания ниобия и циркония в щелочных пироксенитовых

ультрабазитах и в ортофирах. В то же время остаются характерными, как и для эвгеосинклинали, увеличение содержания редкощелочных радиоактивных элементов, меди и титана в основных и увеличение сидерофильных элементов в ультраосновных пироксенитах. Это объясняется, вероятно, химически истощенным составом пиролита под континентальной литосферой в сравнении с краевыми эвгеосинклинальными зонами начальных этапов формирования континентальной коры.

Итак, формирование сиалической континентальной коры началось, очевидно, 3600 млн. лет назад на первичных базальтах океанической коры, близких по составу недифференцированному пиролиту мантии, аналогичному лунному составу. Установлена общая для всех эвгеосинклиналей докембрия закономерность, начало формирования дифференциации цикличности вулканических процессов на ультраосновные, основные и кислые продукты, тонкое ритмическое чередование которых фиксирует пульсацию извержений лав разного состава. Каждый мегацикл формирования эвгеосинклинали завершается развитием алюмосиликатных кератофирировых кислых продуктов и гранитизацией толщ при складкообразовании. Составы гранитов, замещающих вулканические толщи докембрия Украины, показаны на диаграмме АСFM (см. рис. 29).

Как видим, замещаемые исходные вулканогенные толщи лежат на диаграмме в нижней части поля базальтов, а замещающие их граниты — в поле кислых пород в верхней части диаграммы. Завершающие формирование коры процессы гранитизации показывают, что сиализация проходит в связи с всплыванием кислых флюидов, накопившихся в дифференцирующей астеносфере к концу каждого цикла становления коры на месте эвгеосинклинали. Это явление дифференциации на антагонистические сиалические и симатические продукты представляет собой направленный процесс образования гранитной сиалической коры, происходящий на протяжении всей геологической истории литосферы, начиная с древнейших образований возрастом 3600 млн. лет.

#### ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ СИАЛИЧЕСКОЙ КОРЫ

Схема процессов гранитизации и метаморфизма верхних структурных ярусов сиализирующейся коры показана на диаграмме в условиях переменных температур и давлений в связи с потоками магматических флюидов, поступающих из подкорового пиролита (рис. 30). На диаграмме показано, что и магматические гранитные замещения и метаморфизация обусловлены потоками первично-восстановительных флюидов, перетекающих



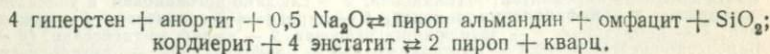
из глубин Земли, которые вследствие окисления ( $H_2$  и  $C_nH_m$ ) порождают тепло-массоперенос и приводят к дифференциации вещества глубинного пиролита и образованию потоков флюидов, устремляющихся в подвижные зоны верхней коры.

При геотермических градиентах  $7^\circ$  на километр, наблюдающихся на докембрийских платформах, температура, при которой возможно возникновение гранитных флюидов ( $700\text{—}900^\circ\text{C}$ ), соответствует глубине 120 км. В подвижных зонах метаморфизма и магматизма тепловые флюидные потоки повышают градиент в десять раз, когда происходит метаморфизм и магматическое гранитное замещение на глубине  $10\text{—}15$  км, отвечающей мощности толщ верхнего структурного яруса подвижной зоны.

Для подвижных складчатых зон коры характерны изменяющиеся в процессе движения и минерализации неравномерные тепловые флюидные потоки, в десятки раз превышающие нормальные тепловые потоки в спокойных платформенных участках и, очевидно, достигающие  $70$  град/км.

В гранитной магме растворимость воды увеличивается с повышением давления и понижением температуры. При  $1200^\circ\text{C}$  и давлении  $0,0005 \cdot 10^{11}$  Па растворяется  $2,75\%$  воды, а при давлении  $0,004 \cdot 10^{11}$  Па и температуре  $900^\circ\text{C}$  — уже  $10\%$  воды. Флюидность расплава повышается при образовании аплит-пегматитовых флюидов до  $500^\circ\text{C}$ , и, как видно на диаграмме, флюиды с более высоким давлением — до  $0,008 \cdot 10^{11}$  Па образуют фронт инъекции в зонах образования гнейсово-амфиболовой, гнейсово-пироксеновой и двухслюдяной гнейсовой ступеней. За пределами фронта инъекции гранитных флюидов развиваются роговиковые ступени и ступени метаморфических филлитовых сланцев.

В сиалической земной коре возникают также тектонометаморфические зоны сверхвысоких давлений, где образуются минералы — дистен, главкофан, жадеит, лавсонит, пироп и др. При сверхвысоких давлениях  $0,02 \cdot 10^{11}\text{—}0,05 \cdot 10^{11}$  Па реакции идут с образованием фаз малого молекулярного объема, образуются ассоциации более плотных минералов. Уменьшение объема наблюдается при переходе альбита в жадеит при  $0,016\text{—}0,02^{11}$  Па и температуре  $900^\circ\text{C}$ , при переходе альбита в главкофан, силлиманитов в дистен при  $0,016\text{—}0,02 \cdot 10^{11}$  и  $600\text{—}900^\circ\text{C}$ . Объем уменьшается на  $20\%$  при переходе к парагенезису минералов-эклогитов, что иллюстрируется такими уравнениями:



Плотность эклогитов 3,9—3,6 — выше, чем габбро (2,9—3,1). Клинопироксены в эклогитах содержат 15—30 молекулярных процентов жадеитовой молекулы. Встречаются чистые (до 15 % примеси) жадеиты, иногда в ассоциации с лавсонитом. Вхождение алюминия в шестерной координации в решетку диопсида при образовании омфациита (диопсит-жадеит) связано с уплотнением упаковки. Вообще характерно, что при изменении координации алюминия из четверной координации в шестерную, т. е. переход его из тетраэдрических пустот (в альбите) в октаэдрические при образовании жадеита, главкофана, дистена, приводит к экономии пространства, уменьшению удельного объема и увеличению удельного веса.

Меняется относительная прочность связи  $\sigma\text{Al} - \text{O}_4 = 0,69$  в окружении четырех кислородов,  $\sigma\text{Al} - \text{O}_6 = 0,39$  в окружении шести кислородов.

Ассоциация минералов сверхвысоких давлений с дистеном и главкофаном возникает, например, в надвиговой антиклинальной зоне Криворожского синклинория Украинского щита. Среди альпийской складчатости в молодых подвижных зонах Тихоокеанских поясов и Европы наблюдается развитие эклогитов с гранатами и жадеитсодержащими пироксенами в ассоциации с дистеном и главкофаном в виде прослоев среди аспидной, филлитовой и двуслюдяной гнейсовой ступеней, а также среди амфиболо-гнейсовой и, реже, гнейсово-пироксеновой ступени. Это свидетельствует о том, что развитие сверхвысоких давлений в земной коре происходит в узких участках тектонически подвижных зон. Сверхвысокие давления нередко сопровождают зоны метасоматических процессов. Вдоль этих складчатых цепей и разломов происходит изменение величины давлений и выделяются участки максимума давлений.

Как видно на диаграмме (рис. 30), фазовые переходы силлиманит → дистен, альбит → жадеит, главкофан находятся на глубине под сиалической корой. Следовательно, с флюидными потоками с глубин переносится не только тепло, но и сверхвысокие давления. На диаграмме (рис. 30) показаны также фазовые переходы в ультрабазитах перидотитового слоя: пироксен — оливин — плагиоклаз → пироксен — оливин — шпинель → пироксен — оливин — гранат. Показан также переход графит → алмаз в пиролитовом слое на глубине 120 км. Эти фазовые переходы проходят соответственно при давлениях  $1,10^8$ ,  $2,10^8$ ,  $3 \cdot 10^8$  и  $4 \cdot 10^8$  Па в соответствии с диаграммой О'Хара.

В кимберлитовых взрывных брекчиях, поступающих из этих глубин, в платформенных условиях в трубках взрыва, известных на Украине, как и в других регионах, присутствует калий в виде флогопита, ассоциирующего с оливином. Как

показали исследования, в этих кимберлитах Украины наблюдается дифференциация на слюдяно-перидотитовую и ортофиоровую кислую остаточную составляющую. Это связано с переходом в условиях сверхвысоких давлений алюминия из четверной координации в шестерную:  $Al_{IV} - Al_{VI}$ , плагиоклаз  $\rightarrow$  шпинель  $\rightarrow$  пироп.

При этом происходит высвобождение кремневой кислоты с образованием кислотного остатка. Все это свидетельствует о тех процессах дифференциации, которые происходят в пиролите глубин Земли с образованием гранитной составляющей с калиевым полевым шпатом, кварцем и перидотитовой существенно оливиновой составляющей.

Интересную информацию о мантийных мафических глубинных продуктах несут внедрения в платформенных условиях карбонатитовых интрузий с щелочными перидотитами и оливин-слюдяными брекчиями. Такие карбонатит-щелочно-перидотитовые комплексы изучены на Украине. Они также вызывают мощный калиево-шпатовый метасоматоз окружающих пород, что свидетельствует о процессах дифференциации на карбонатиты, щелочные перидотиты — мельтейгиты и нефелиниты глубинного перидотита и о выносе флюидами калий-шпатовых флюидов, замещающих породы.

Дифференциация в кислородном каркасе глубин Земли, где основной конструктивный элемент — кремнекислородный тетраэдр, на алюмосиликатную и магнезиально-силикатную составляющие приводит к выносу флюидами сиалических продуктов и к накоплению кумулятивных мафических продуктов в перидотитовом слое. Процесс образования сиалической коры проходит ритмически на протяжении 3600 млн. лет геологической истории.

Сиалическая гранитная кора и подкорковый перидотитовый слой (ниже границы Мохо) образуются на океанической базальтовой коре в результате выноса кверху легкоплавких компонентов и сегрегации в нижние слои кумулятивных мафических компонентов, слагающих подкорковые перидотиты. Рост гранитного слоя земной коры характеризует процессы разуплотнения внешней сферы и образование каркасных структур полевых шпатов под воздействием фильтрующих флюидов. Как показал анализ последовательности стабилизации ярусов континентальной коры на геохронологических данных по докембрию, наблюдается последовательное разрастание ярусов стабилизированной континентальной коры. Границы последовательного наращивания структурных ярусов континентальных плит очерчиваются окаймляющими их последовательно серпентинитовыми поясами. Каждый новый мегацикл наращивания континентальной коры связан с глубинной дифферен-

циацией вещества и выносом глубинных флюидов, которые приводят к изменению химически истощенного после переработки пиролита под континентами. Поэтому проходящие позже под континентальными платформами взрывные процессы приносят из глубинных зон новые продукты дифференциации кимберлита, отличные по составу от серпентинитовых поясов.

Под океаническими территориями, где эти процессы не происходили, дифференциация была замедленной и менее значительной.

Следует отметить, что В. А. Магницкий (1953, 1955, 1956), Джефрис (1956), А. Е. Любимова (1958) приходят к выводу о непрерывном формировании земной коры и росте континентов за счет частичного переплавления первоначально однородной оболочки метеоритного вещества и притока из глубин легкоплавкого материала.

Информацию о составе перидотитового подкорового слоя литосферы дают ультрабазиты кимберлитового типа по взрывным структурам на платформах, серпентинитовые пояса фанерозоя и докембрия, океанические хребты, сложенные ультрабазитами.

Как видно на диаграмме (см. рис. 30), в перидотитовом слое литосферы с глубиной происходит смена парагенезисов в связи с изменением роста давления: плагиоклаз — оливин — ортопироксен с гранатом → шпинель — оливин — ортопироксен с графитом → гранат — оливин — ортопироксен с графитом и X-углеродом → пироп — альмандин — клинопироксен с жадентовой молекулой (эклогит) → пироп — оливин — флогопит — алмаз (кимберлит).

По экспериментальным данным прослеживается последовательная смена: плагиоклазовый лерцолит → шпинелевый лерцолит → гранатовый лерцолит → пиропальмандиновый эклогит → алмазоносный кимберлит.

Алмазоносные кимберлиты с пиропом, флогопитом и оливином, характерные для давления до  $0,4 \cdot 10^{11}$  Па и более, возникают уже в пределах астеносферы и на глубине 120—150 км и проявляются во взрывных структурах.

Ультрабазиты серпентинитовых поясов окраинных зон отличаются исключительным постоянством состава на протяжении всей истории формирования нарастающей континентальной коры и литосферы. Средние составы дунитов и гарцбургитов и комплекса переслаивающихся лерцолитов, глиноземистых гарцбургитов, вебстеритов, габбро-перидотитов и габбро-пироксенитов совершенно однотипны во всех районах.

Дуниты и гарцбургиты всех районов отличаются исключительно низкой железистостью. При этом наиболее низкая железистость наблюдается в дунитах, по мере увеличения содержания Al и Ca она возрастает. В дунитах коэффициент общей железистости

$$Fe_{\text{общ}} = \frac{FeO + MnO + 2Fe_2O_3}{FeO + MnO + 2Fe_2O_3 + MgO} \cdot 100$$

составляет 7—20 %, в гарцбургитах — 12—30 %, лерцолитах — 10—30 %, габбро-перидотитах — 14—30 %, вебстеритах — 19—34 %, габбро-пироксенитах — 18—39 %. Комплекс переслаивающихся лерцолитов, габбро-перидотитов и габбро-пироксенитов отличается более повышенной железистостью, чем дунит-гарцбургиты (рис. 31).

По данным М. С. Маркова и др. (1977), во всех фанерозойских офиолитовых массивах (рис. 32), так же как и в докембрийских, дунит-гарцбургиты маложелезисты ( $F_{\text{общ}} = 10 -$

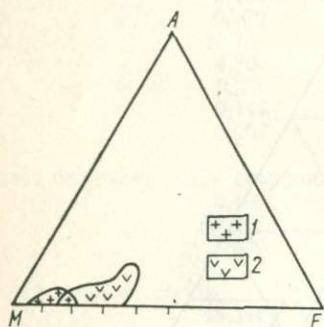


Рис. 31. Диаграмма AFM для пород ультрабазитовых формаций докембрия:

1 — дунит-гарцбургиты, 2 — переслаивающиеся лерцолиты, вебстериты, габбро-нориты.

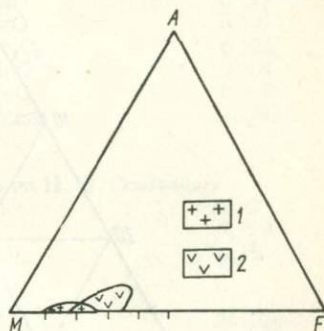


Рис. 32. Диаграмма AFM для пород ультрабазитовых формаций офиолитовых комплексов фанерозоя.

Условные обозначения см. на рис. 31.

20 %). В породах комплекса (переслаивающихся пироксенитов, лерцолитов, габбро-перидотитов) железистость несколько выше — 20—35 %. В дунитах оливин содержит 90—97 % форстеритовой молекулы, в гарцбургитах — 91—93, в лерцолитах — 89, в оливиновом габбро — 75 %.

В окраинных зонах континентов при дифференциации глубинного пиrolита на сиалическую и симатическую ветви в гранитоидах накапливается больше железа, чем магния, а в дунитах — чистые магнизиально-силикатные продукты, бедные железом. Мантийные ультраосновные продукты, внедрившиеся в сиалическую кору внутри континентов, имеют повышенную железистость.

Ультрабазитовые формации окраин континентов характеризуются постоянной рудной геохимической ассоциацией ведущих элементов с характерным геохимическим фоном в однотипных породах: никеля, кобальта, хрома, платины.

Внутриконтинентальные поздние интрузии ультрабазитов в сиалической докембрийской коре, представляющие собой уже переработанные продукты химически истощенного пиrolита,

имеют иные соотношения элементов — спутников рудной геохимической ассоциации. Здесь уменьшаются содержания никеля и хрома, появляются ниобий, тантал, цирконий, редкоземельные элементы, стронций.

В континентальных рифтогенных вулканических палеозойских комплексах Днепровско-Донецкой впадины наблюдаются резко дифференцированные семейства вулканоплутонических пород, от перидотитов, пироксенитов, ийолитов до измененных

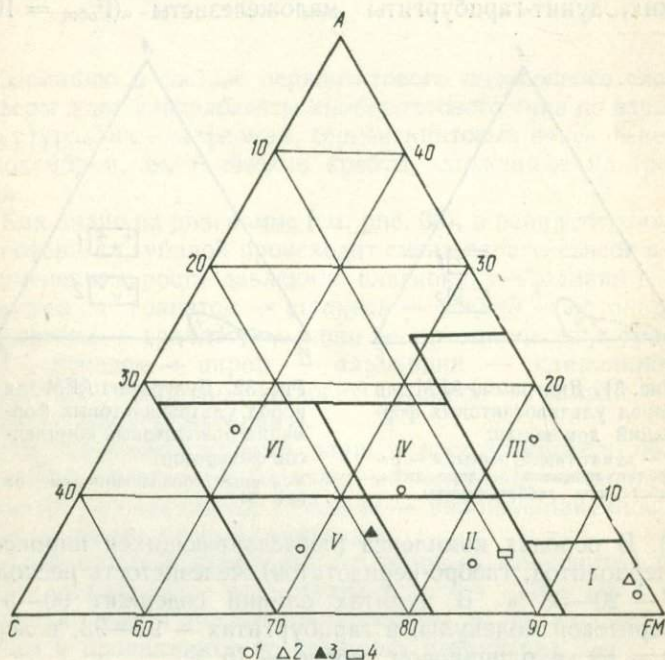


Рис. 33. Средние составы пород ультрабазитовых формаций: 1 — петрохимических групп (I—II), 2 — дунит-гарцбургитовых формаций, 3 — дифференцированных переслаивающихся перидотитовых толщ, 4 — всех ультрабазитов Украинского щита.

малиньитов, нефелиновых габброидов, базальтоидов, андезитов, трахитов, риолитов и гранитпорфировых пород.

Средний состав групп пород ультрабазитовых формаций окраинных зон континентов докембрия приведен в табл. 19. По данным таблицы построена диаграмма А — С — FM (рис. 33), на которой нанесены точки средневзвешенного состава дунит-гарцбургитового комплекса (поле дунитов) и дифференцированного комплекса переслаивающихся лерцолитов, вебстеритов и габбро-перидотитов (поле вебстеритов). Средний состав дунитов близок к среднему составу ультрабазитовых

Т а б л и ц а 19. Средние химические составы для всех групп пород ультрабазитовой формации, %

Компонент	Среднее для всех групп (1148 *)	Компонент	Среднее для всех групп (1148 *)
SiO <sub>2</sub>	40,03	SO <sub>3</sub>	0,154
TiO <sub>2</sub>	0,688	H <sub>2</sub> O	8,452
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,821	CO <sub>2</sub>	2,458
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,069	S	0,071
FeO	6,480	NiO	0,117
MnO	0,170	CoO	0,011
MgO	27,79	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,194
CaO	4,306	ZnO	0,004
Na <sub>2</sub> O	0,236	CuO	0,019
K <sub>2</sub> O	0,147	Всего	97,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,053		

Средние петрохимические коэффициенты по Н. П. Семененко

O	0,481	M	70,03
F	15,13	C	9,779
A	5,270	FM	84,79

Средний атомный состав

O	48,344	P	0,0238
Si	19,263	S <sub>общ.</sub>	0,0634
Ti	0,3443	H	0,9736
Al	0,9920	C	0,6905
Fe <sup>3+</sup>	2,9298	S <sub>сульф.</sub>	0,0730
Fe <sup>2+</sup>	5,1852	Ni	0,0946
Mn	0,1355	Co	0,0089
Mg	17,255	Cr	0,1366
Ca	3,1680	Zn	0,0033
Na	0,1719	Cu	0,0156
K	0,1256		

\* Количество проб, использованных в расчетах

пород (по А. П. Виноградову). Точка средневзвешенного состава всех ультрабазитов (по данным 1150 анализов) лежит в поле лерцолитов, отвечающих, очевидно, составу перидотитового слоя литосферы.

#### УЛЬТРАБАЗИТОВЫЕ ПОЯСА ФАНЕРОЗОЯ И ДОКЕМБРИЯ

Ультрабазиты — породы магнезиально-силикатного ряда, образующие в земной коре пояса метаморфизованных серпентинитовых пород и занимающие определенное место в формировании складчатых ярусов сиалической коры. Ультраосновные породы, состоящие из оливина — дуниты, оливина и пироксена — перидотиты — в подавляющей массе превращены в серпентиниты. Серпентинитовые пояса прослеживаются на

десятки тысяч километров и развиты в складчатых зонах всех возрастов — от древнейших докембрийских и до современных, выступающих в океанических хребтах Атлантического, Индийского и Тихого океанов и в островных дугах по краям континентов. Они отмечаются во всех геосинклинальных толщах сиалической коры начальных доскладчатых этапов возникновения подвижных поясов и представляют собой согласные стратифицированные толщи, связанные с расколами подвижных зон начальных этапов формирования (рис. 34).

Серпентинитовые пояса островных дуг, по мнению Х. Х. Хеса (1957), представляют ранний этап формирования альпийских складчатых сооружений.

Серпентинитовый пояс альпийской мезозойской складчатой зоны тянется от Альп через динариды и балканиды в Турцию и Гималаи. Вдоль кольца Тихого океана на протяжении 15 тыс. км тянется мезозой-палеогеновый серпентинитовый пояс, начиная от Восточной Камчатки через Японию, о-в Тайвань, Филиппины, Соломоновы о-ва и о-в Новая Каледония. Герцинские серпентиниты наблюдаются и в Тихоокеанском кольце (серпентинитовый пояс Приморья, гипербазитовый пояс Новой Зеландии, большой серпентинитовый пояс Австралии и др.). На Кубе серпентиниты занимают огромные площади в тысячи квадратных километров. Серпентинитовые пояса прослеживаются на Тихоокеанском побережье Америки.

В палеозойских складчатых зонах выделяются серпентинитовые пояса: Уральский, Северо-Кавказский, Тянь-Шаньский, Шотландско-Скандинавский, Аппалачско-Ньюфаундлендский и др.

Серпентинитовые пояса в ассоциации с зеленокаменными вулканическими метаморфическими толщами известны на всех щитах: на Канадском щите в провинции Верхней, Австралийском, Африканском и др.

В Среднем Приднепровье серпентинитовые пояса слагают Конкско-Белозерско-Славгородскую провинцию докембрия I<sub>1</sub> возрастом 3000—3500 млн. лет; Днепровскую провинцию — Игреньское — Волнянское — Томаковские поля докембрия I<sub>2</sub> возрастом 2700—3000 млн. лет; Базавлукскую провинцию докембрия II<sub>1</sub> возрастом 2300—2700 млн. лет; Восточно-Саксаганскую провинцию докембрия II<sub>2</sub> возрастом 2000—2300 млн. лет и Криворожско-Кременчугскую провинцию (тальковый горизонт, лежащий в основании криворожской толщи) докембрия III возрастом 1750—2000 млн. лет.

Для всех серпентинитовых поясов разного возраста, в том числе для молодых альпийских поясов и океанических перидотитовых хребтов, характерны серпентизация и метаморфизм, преобразование их в серпентинитовые, тальковые, зеленока-



менные породы под воздействием просачивающихся глубинных флюидов.

Серпентинизация гипербазитов обусловлена воздействием тех же растворов глубинного происхождения, которые вызывают метаморфизм вмещающих слоистых толщ. В молодых альпийских сооружениях серпентинитовые пояса ассоциируют с зеленокаменными лавами и кремнистыми сланцами.

Такой же характер парагенезиса серпентинитов с вулканическими метаморфизованными толщами присущ древним докембрийским зонам Украинского щита. На Украинском щите иногда встречается тонкое переслаивание железисто-кремнистых прослоев с ультрабазитами, что указывает на их связь с подводным пикритовым вулканизмом.

Магнезиальный ряд ультрабазитов представлен обычно метаморфическими образованиями. Для пород этого ряда характерно наличие углерода в виде графита, когенита, муассanita, а также битумов, водорода, аммиака, свидетельствующих о формировании их в обстановке мантийных глубин. Докембрийские ультрабазитовые пояса Украинского щита в отношении газовой составляющей слабо изучены. Но в них, например в Варваровских серпентинитах, также были встречены прослой, сильно обогащенные графитом, с содержанием углерода до 2,7 %. Наличие зон с сульфидами железа также свидетельствует о восстановительной обстановке в процессе глубинного образования, метаморфизма и гидратации. Обычно чистые безглиноземистые, бескальциевые, магнезиальные аподунитовые серпентиниты содержат 0,1—0,5 % никеля, 0,01—0,05 % кобальта, хром и платину. Апоперидотитовые ультрабазиты с кальцием и алюминием обычно характеризуются снижением содержания никеля и кобальта на один порядок: никеля — 0,05—0,01 и 0,001—0,005 % и одновременным повышением титана на один порядок — до 0,1—0,3 вместо 0,01—0,03 % — в аподунитовых серпентинитах.

В некоторых ультрабазитах обнаружен и гранат, что свидетельствует о поступлении этих мафических образований из глубин в условиях сверхвысоких давлений. Некоторые ультрабазиты имеют высокое содержание циркония (0,03 %), что указывает на сдвиг их в сторону щелочных перидотитов.

Проблема серпентинитовых поясов еще не решена. Высказываются разные точки зрения: ультрабазитовые породы интродуцируют в жидком расплавленном состоянии из подкоровых глубин, образуют туфолавы пикритов и залегают в виде силлов. Допускается также, что серпентиниты внедряются и в твердом состоянии, образуя чешуи сиалической коры, которые выступают на поверхности, например, в океанических хребтах. Несомненно установлено внедрение жидких ультра-

базитовых образований из подкорových мантийных глубин во взрывных вулканических структурах по разломам платформенного этапа развития в виде кимберлитов.

Появление в сиалической континентальной коре ультрабазитовых формаций соответствует кульминационным моментам раскрытия расколов земной коры и перемещения из глубин Земли мантийных продуктов во всех докембрийских мегациклах.

По распространению ультрабазитовых (серпентинитовых) формаций в офиолитовых комплексах прослеживаются планетарные серпентинитовые пояса, указывающие на глобальный характер их проявления. Поэтому офиолитовым комплексам и серпентинитам придается особое значение в решении задач планетарной геотектоники, в определении механизма тектонических движений и раскрытия коры, проникновения глубинных мантийных продуктов в сиалическую кору и формирования оболочек Земли.

В частности, А. В. Пейве, Н. А. Богданов, А. Л. Книппер и др. (1977) склонны рассматривать офиолитовые формации как фрагменты океанической коры в структуре складчатых областей. Они предполагают, что впадины, вскрывающие океаническую кору, были раздавлены, а офиолиты как бы зачерпнуты и выплеснуты на края континентальной коры в виде тектонических покровов.

Исследование внутреннего строения офиолитового комплекса в альпийской складчатости позволило А. Л. Книппер (1975) сделать вывод о существовании на ее месте океанического бассейна Тетиса, связанного с растяжением сиалического фундамента, проходившего от позднего триаса до поздней юры и сменившегося сжатием, которое началось на границе юры и мела и закончилось в позднем мелу — раннем палеогене. Эти выводы основываются на сходстве строения разрезов верхней части коры современного океана и офиолитовых комплексов.

Как отмечает А. В. Пейве и Н. А. Богданов (1977), для офиолитового комплекса типичен такой разрез: нижняя часть — дуниты-гарцбургиты с линзами лерцолитов, средняя часть представлена полосчатым комплексом переслаивающихся пироксенитов, верлитов, дунитов, которые сменяются слоем габбро, содержащим в верхней контактовой зоне параллельные дайки диабаз-долерита и тоналита, выше, заканчивая разрез, залегают базальтовые пиллоу-лавы, которые вверху переслаиваются с глубоководными осадками, содержащими радиолярии.

В массиве Кызылдаг, южнее Искендерона, в Турции, по описанию Ж. Парро, наблюдается такой разрез снизу вверх: массивные гарцбургиты, полевошпатовые перидотиты,

слоистые габбро, комплекс параллельных даек, субгоризонтальные шаровые лавы несогласно перекрывают его.

Здесь, как и в других районах, комплекс параллельных даек и зоны дробления генетически неясны, их можно рассматривать как верхнюю часть застывшего дифференцированного в камере покрова, в которой при окончательном остывании произошло растрескивание и пониживание основными и средними продуктами кристаллизации. Такие дифференцированные потоки известны в Карру (Южная Америка), где нижняя часть сложена ультрабазитами — пикритами, средняя — долеритами и верхняя — гранофирами — кислыми остатками кристаллизации. Выше по разрезу слой даек прерывается и перекрывается новыми лавовыми потоками шаровых базальтов и далее — глубоководными осадками с кремнистыми отложениями.

По предложению Д. Молпаса и Р. К. Стевинса, офиолиты Западного Ньюфаундленда рассматриваются как тектоническая область раннепалеозойской континентальной окраины. Субгоризонтальные покровы офиолитов образуют пологую синклиналь, включающую базальные ультраосновные породы и сопровождающие их амфиболиты.

На горе Тейбл лерцолиты, составляющие нижнюю часть, залегают выше амфиболитов, служащих им основанием. Глубина формирования лерцолитовых пород 60 км, температура — 1100 °С (определялась по шпинелевым лерцолитам с помощью диаграммы О. Хара).

Выше лерцолитов основная часть четырехкилометрового разреза сложена кумулятивными гарцбургитами с линзами дунита. Переходная зона представлена переслаивающимися полевошпатовыми дунитами: норитами, троктолитами и хромитовыми залежами. Выше залегают габбро, далее диабазы, диориты, параллельные дайки, брекчированные в кровле.

Разрез заканчивается подушечными основными лавами, в нижней части которых залегают сульфидоносный прослой. Базальты перекрываются алевритами. Мощность лав — 300 м, осадочных пород — 200 м.

М. С. Марков и др. среди разрезов офиолитов выделяют: полностью дифференцированные комплексы (ультрабазит — габбро — тоналит — гранит); неполнодифференцированные комплексы (ультрабазит — габбро); офиолиты с контрастными сериями габбро-плагногранитного ряда без ультрабазитов.

#### СРАВНЕНИЕ ФАНЕРОЗОЙСКИХ И ДОКЕМБРИЙСКИХ УЛЬТРАБАЗИТОВ ОФИОЛИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Докембрийские офиолитовые комплексы Украины представляют собой полностью дифференцированные образования. В основании их залегают metabазитовые, выше — ультрабазит-

товые и вверху — кератофировые алюмосиликатные формации.

Ультрабазитовые формации образовались в результате разновременных циклов магматизма. В них отчетливо наблюдаются перерывы и ритмы в накоплении. В регрессивную стадию в перерывах между излияниями происходило образование туфо-железисто-кремнистых и сульфидно-колчеданных туфовых слоев. В верхних краевых частях ультрабазитовых залежей наблюдается ритмическая смена дунит-гарцбургитов слоисто-дифференцированным комплексом, состоящим из перидотитов, вебстеритов, габбро-перидотитов и завершающимся прослоями туфо-железисто-кремнистых эксгаляционно-химических и туфо-колчеданных отложений.

Эксгаляционно-химические фации и зоны вулканогенного гидротермального сульфидного обогащения ультраосновных туфов приурочены к тонкополосчатым частям разреза ультрабазитов. Они отражают последовательные ритмичные стадии накопления ультрабазитов, фиксируют перерывы и разделяют трехкилометровый разрез Варваровского серпентинитового массива на пять пачек с четырьмя прослоями туфо-железисто-кремнистых отложений, расчленяют Кудашевский серпентинитовый массив и серпентинитовые массивы Сурского района.

Порядок и последовательность чередования слагающих толщ в докембрии сходны с фанерозойским офиолитовым комплексом Ньюфаундленда, где в основании залегают метабазиты, выше — лерцолиты, сменяющиеся гарцбургитами. В Ньюфаундленде прослеживается туфо-сульфидоносный прослой, залегающий в основании пиллоу-лав и отделяющий их от нижележащих толщ. Он подобен эксгаляционно-химически обогащенным рудами туфовым слоям в ультрабазитовых формациях докембрия, характеризующим регрессивные стадии ритмического накопления толщ. Кремнистые слои, переслаивающиеся с ультрабазитами, находятся в ультраосновных массивах Югославии.

В докембрийских офиолитовых комплексах ультрабазиты прослеживаются во всех повторяющихся этажах разреза. Мантийные продукты — ультрабазиты — обязательный компонент всех рассмотренных структурных ярусов докембрийской коры континентов. Офиолиты, очевидно, слагали окраинные океанические бассейны и форланды стабилизированной континентальной плиты.

М. С. Марков отмечает, что офиолиты, содержащие дифференцированные вулканические серии, типичны для островных дуг. В основании последних залегают метаморфизованные меланократовые породы, отвечающие «базальтовому» слою коры. Формирование островных дуг — это этап развития океанических

структур. Поэтому офиолиты и серпентинитовые пояса, связанные с ними, отражают границы складчатых обрамлений континентальных сиалических плит.

На месте офиолитовых толщ, развитых вблизи складчатых поясов или в их пределах, был бассейн с океанической корой. Возможно, они частично образуются и на коре континентального типа, на границе континентальной плиты, в узких линейных трогах, ограниченных глубинными разломами большой протяженности.

При этом очевидно, что офиолитовые комплексы формировались в результате одновременных циклов с перерывами и не являются продуктами единого комагматического образования. Ультрабазиты в этих комплексах залегают в виде согласных тел и не являются, как это допускают некоторые исследователи, интрузиями, внедрявшимися по глубинным разломам.

Эти базические дифференцированные комплексы, характерные для современной коры океанического типа, накапливаются, очевидно, в окраинной коре океанического бассейна или внутри близлежащей рифтовой зоны. Они образуют окраинные эвгеосинклинали — вулканотектонические депрессии с расколами, воздыманиями и опусканиями коры, просадками по мере выброса и накопления вулканогенных продуктов.

К развивающимся орогеническим поясам приурочены зоны глубокофокусных землетрясений, указывающих, как уже отмечалось, на глубину зарождения первичного магматектогенеза. В последующей стадии складкообразования с ними связаны потоки поднимающихся легких компонентов, выносимые глубинными флюидами, которые вызывают гранитное замещение эвгеосинклинальных толщ — сиализацию континентальной коры.

#### УЛЬТРАБАЗИТЫ ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТОВ

Особую проблему представляют ультрабазиты, выступающие в океанических хребтах Атлантического, Индийского и Тихого океанов. Океанические перидотитовые хребты, их рифтовые структуры и вулканические цепи островов океанов характеризуются толеитовым, отчасти щелочно-базальтовым и щелочным вулканизмом и появлением кислого вулканизма в континентальных частях рифтовых зон.

В подводной части Атлантического хребта прослеживаются толеиты, на островах — щелочные базальты, а в Исландии — риолит-андезитовый вулканизм. В океанических хребтах на поверхность выдвинуты мантийные продукты — серпентиниты. Эти хребты — активные тектонические зоны, через которые на поверхность выходят глубинные флюиды и под-

нимаются из глубоких зон вулканические продукты. Следовательно, под литосферным слоем симатической мантии, состоящей из кремния и магния ( $\text{SiMg}$ ), ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ), должны находиться недифференцированные продукты — пиролиты, содержащие Na, K, Ca, Al, Si, которые выносятся флюидами вверх в зоны рифта в виде средних, кислых, щелочных и базальтовых лав островных вулканов.

Под воздействием этих глубинных флюидов происходит и метаморфическое преобразование гипербазитовых пород океанических хребтов в серпентиниты, тальки и зеленокаменные породы. Так как превращение оливина в серпентинит приводит к увеличению объема до 25 % при температуре 500 °C, то под воздействием гидратизирующих флюидов может происходить, по мнению Х. Х. Хесса (1957), серпентинизация мантийного материала перидотитового слоя литосферы и поднятие его к поверхности океанического дна.

Среднеатлантический хребет поднят на высоту 2—3 км, что вызвано локализацией серпентинизации разломного гребня в связи с поступлением вторичных водных флюидов из глубин. Исходя из этой гипотезы предполагается, что срединный Атлантический хребет возник в результате глубинного процесса серпентинизации, связанного с концентрацией глубинных потоков воды и других флюидов в узкой зоне расколов.

На дне океанов наблюдаются столбообразные возвышенности с выровненными вершинами — гайотами. На них обнаружены мелководные отложения верхнемелового времени. Гайоты — это базальтовые вулканы, эродированные сверху, которые уже после их стабилизации были опущены. Они располагаются вдоль Тихоокеанского хребта между Марианскими и Гавайскими островами. Гайоты находятся на разных уровнях глубин океана, что, как полагают, свидетельствует о поднятиях и опусканиях дна. Некоторые ученые объясняют это процессами гидратации и дегидратации, расширением и уплотнением серпентинитов перидотитового слоя вдоль расколов.

#### ВЗРЫВНОЙ ВУЛКАНИЗМ: КИМБЕРЛИТЫ И ЭКЛОГИТЫ

Взрывные вулканические структуры центрального типа, в которых вулканические продукты больших глубин локализуются в узких взрывных каналах, вулканических жерлах и трубках, заполненных вулканическими брекчиями глубинных пород, дают информацию о глубинных флюидах и дифференциации мантийных подкорových продуктов.

Взрывные структуры, несущие ультраосновные магмы кимберлитового и эклогитового составов, развиваются на терри-

тории в среднем 1000 км<sup>2</sup>. При этом кимберлитовые провинции формируются в эпохи продолжительностью до 250 млн. лет. Процесс образования поля кимберлитовых трубок складывается из большого числа существенно разорванных во времени вспышек ультраосновного вулканизма, в ходе которых последовательные порции магмы формировали самостоятельные трубки и дайки или прорывали ранее возникшие диатремы, превращая их в тела сложного строения. Состав последовательно внедрявшихся порций ультраосновных магм не был постоянным. Наблюдаются ранние генерации кимберлитовых пород во всех сложно построенных диатремах. Обычно они формируются в такой последовательности: туффо-брекчии, эруптивные брекчии, массивные разновидности кимберлитов. Глубинные магмы, питающиеся взрывным аппаратом, бывают обычно физически и химически гетерогенными и представляют собой брекчированную смесь пород. Характерны многофазность и неоднократное возобновление магматической активизации одних и тех же диатрем, живущих десятки и сотни миллионов лет.

На Украине эти взрывные процессы неоднократно активизировались в верхнем докембрии V и в нижнем палеозое (1000—700—500 и 380—320 млн. лет), а также в верхнем палеозое и мезозое (300—270—230—190 и 170 млн. лет).

Для Якутской кимберлитовой провинции характерна пульсация активности кимберлитового вулканизма на протяжении среднего девона, карбона, триаса и юры. Кимберлитовые поля складывались из вспышек ультраосновного тела. Важная информация о дифференциации мантийных подкорковых продуктов получена в Украинском щите.

В юго-западной — Побужской части Украинского щита среди железистых кварцитов с прослоями кальцициров встречена зона вулканотектонической брекчии, в которой установлены обломки кимберлита. Возраст продуктов вулканизма, по предварительным данным, 0,5—1 млрд. лет.

Кимберлит состоит из крупных зерен серпентинизированного оливина, содержащего до 52 % форстеритового минала, хлоритизированного флогопита и небольших количеств моноклинного пироксена, амфибола и графита. Все эти минералы сцементированы криптозернистым мезостазисом бывшего вулканического стекла, состоящим в настоящее время из монтмориллонита с единичными зернами кристобалита и калишпата. Структура породы порфировая, типичная для гипабиссальных пород с характерными овальными порфировыми выделениями оливина и пакетами флогопита. Порфировые выделения составляют около 60 % объема породы (в том числе 45—48 % оливин и 10—11 % флогопит).

Среди аксессуарных минералов установлены гранат пироп альмандинового ряда переменного состава с содержанием пиропового компонента (от 5 до 51 %) с примесью андрадитовой (до 6 %), спессартиновой (до 6 %), уваровитовой (до 0,68 %) и реже гроссуляровой (до 9 %) молекул; ильменит, близкий к пикроильмениту ( $MgO$  — 3,6 %,  $MnO$  — 4 %); магнетит, пирит, апатит, муассонит и твердые углесодержащие минералы; очень редко встречаются шпинель, бадделейт, циркон и сульфид кальция — ольдгалит, ранее известный только в метеоритах.

Вследствие интенсивной гидротермальной переработки первичные минералы в значительной степени замещены серпентинитом, гидрослюдой и монтмориллонитом. Кроме этого установлены вторичные карбонат, каолинит и гидрогетит.

Значительный интерес представляют черные углесодержащие минералы. Они рентгеновски аморфны, по ИКС-спектрам — графитоподобны, при прогреве до  $600^\circ C$  в них возникают спектры ЭПР, аналогичные спектрам органического вещества. При нагревании до  $950^\circ C$  выявляется пластинчатая структура некоторых зерен, очевидно, в связи с частичным разложением углеводородов. На дебаеграммах таких зерен появляются широкие размытые линии, свидетельствующие о наличии кристаллической структуры, расшифровать которые пока не удалось. При длительном прогреве до  $900^\circ C$  зерна X-углерода сгорают.

Изучение спектров ядерного магнитного резонанса монтмориллонита из мезостазиса показало, что при прогревании из него выделяют водород и метан.

Наличие X-углерода в виде твердых углеродсодержащих соединений и газообразных углеводородов свидетельствует о нарушенных водно-водородных и углеводородных отношениях во флюидах, сопровождающих взрывной вулканизм, и позволяет говорить об условиях, благоприятных для образования алмазов.

Как отмечалось, в составе мезостазиса был установлен высокотемпературный  $\beta$ -кristобалит, а также  $\alpha$ -тридимит и аморфный кремнезем-лешетельерит.

Химический анализ кимберлитовой породы показал, что она содержит 51 %  $SiO_2$ , 7,6  $Al_2O_3$ , около 11 % оксидов железа, 14  $MgO$ , доли процента  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и 0,3—0,5 % свободного углерода. Фракция порфириковых выделений оливина и флогопита содержит 47 %  $SiO_2$ , а кристобалит-монтмориллонитовая — 66 %  $SiO_2$ . Петрохимические пересчеты показывают, что в порфириковой фракции концентрируется магний, а мезостазис относительно обогащен глиноземом и железом.

Мезостазис, кристаллизовавшийся из более кремнекислого остаточного расплава, ближе всего отвечает кристобалитовой

лампрофировой минерите. Низкое содержание калия связано с выносом щелочей при гидротермальной переработке породы.

Наличие неравновесной ассоциации — порфировых выделений оливина и кристобалита в мезостазице — свидетельствует о двух фазах формирования пород. Вначале на глубине образовались оливин и флогопит, а затем, в момент взрыва, они были вынесены более кислым остаточным расплавом в верхний ярус земной коры. Гетерогенность системы связана с быстрой кристаллизацией расплава, не успевшего прореагировать с ранее выделившимся оливином.

Неравновесной, с точки зрения окислительно-восстановительных условий, является и ассоциация магнетита, пирита, графита, углеводородных соединений: при избытке восстановителей естественно было ожидать восстановления окисного железа до его закисной формы.

На диаграмме равновесия клинопироксен — оливин — кремнезем в нашем случае ассоциация кристобалита с другими минералами мезостазице отвечает правой части диаграммы с избытком  $\text{SiO}_2$ , а неравновесная с ней оливин-флогопитовая ассоциация первичной сегрегации — левой части с недостатком  $\text{SiO}_2$ . Температура кристаллизации высокотемпературного кристобалита —  $1750^\circ\text{C}$ , а высокотемпературного тридимита —  $840^\circ\text{C}$ . Очевидно, при этой температуре произошла окончательная закалка остаточного расплава, зафиксировавшая две неравновесные системы.

Двухфазность формирования кимберлитовой породы позволила отнести ее к поливулканическим образованиям лампрофировой формации — фации жерлового вулканизма.

Вхождение алюминия в шестерную координацию в гранате, шпинеле, отчасти флогопите и др. является показателем высоких давлений, так как при этом происходит экономия пространства, уменьшение удельного объема и увеличение удельного веса по сравнению с фазами, где алюминий находится в четверной координации (полевые шпаты). Высокое давление способствует также переходу магния в восьмерную координацию в пиропе и замещению железа магнием в пикроильмените.

Наблюдающаяся в данном случае ассоциация оливина, граната и флогопита с остаточным ликвидусом, закаленным при температуре  $1750^\circ\text{C}$ , относится к высокотемпературной фации лерцолитов сверхвысоких давлений ( $T = 1500^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,40 \text{ Па}$ ), материал для их формирования мог поступать с глубины 120—150 км.

Изученная порода отвечает составу дифференцированного бескальциевого глиноземного пиролита калийной ветви и относится к образованиям кимберлитового ряда. Важная геохимическая особенность ее — повышенное содержание угле-

рода в виде графита, твердых и газообразных углеводородов. Это связано с поступлением с больших глубин обогащенных углеродом и водородом флюидов. Взрывы этих флюидов могли создавать сверхвысокие давления, благоприятные для образования пироба, муассонита и алмаза, и выносили кимберлитовые брекчии во взрывных структурах. Взрывной характер обусловил и гетерогенность состава гранатов, характерную для всех кимберлитов.

Таким образом, наблюдается дифференциация пиробалита на кимберлитовую составляющую и более кислую трахитоидную ветвь в условиях сверхвысоких давлений, когда Al переходит из четверной координации в шестерную. Такие сопряженные пары пород жерловых фаций встречаются рядом во взрывных брекчиевых структурах. Встречаются и кварцевые ортофиры с гранатом и слюдяные перидотиты, содержащие графит и муассонит. В соседней брекчиевой структуре встречается несколько чередующихся гидротермальноизмененных и окисленных пород, относящихся к породам кимберлитового, щелочно-перидотитового и ортофирикового ряда.

Кимберлитовый ряд калийно-глиземистых ультрабазитов содержит гранаты, ильменит, апатит, магнетит, муассонит, твердые углеводороды, графит. Брекчии ультраосновного слюдяного щелочно-перидотитового ряда содержат баделент, циркон, апатит и углеродные и углеводородные минералы. Брекчии каолинизированных ортофириков содержат гранаты, ильменит, циркон. Таким образом, эта брекчиевая взрывная структура — долгоживущая многократно активизировавшаяся диатрема. На западном склоне щита в брекчиевых взрывных структурах также встречены кимберлиты, эклогиты и калийшпатовые лампрофиры типа минет жерловых фаций. В последних наблюдается углерод, углеводороды —  $\text{CH}_4$ , водород, гелий и азот. Как установлено С. Н. Цымбалом, такие брекчиевые жерловые фации ортофирикового состава и несут в себе части глубинных процессов в виде пироба кимберлитов и являются некимберлитовым источником алмазов. В комплексе карбонатитов, щелочных перидотитов, мельтейгитов, нефелиновых канадитов И. В. Матяшом и С. Г. Кривдиком установлены углерод, водород, метан, гелий, что указывает на восстановительный состав глубинных флюидов в глубинных зонах формирования щелочно-перидотит-мельтейгита, карбонатитового комплекса отличающегося падением активности  $\text{SiO}_2$ .

Объективные представления о составе превалирующих в коре гранитов получены на материале Украинского щита. Каталог химических анализов этих гранитов (В. Н. Сидоров, 1970) отражает состав всех гранитных комплексов.

На основе этих анализов высчитан на ЭВМ средний состав гранитов щита, представленный на табл. 20. Средний состав гранитного слоя коры Украинского щита, показанный точкой на диаграмме АСFM, характеризуется коэффициентом  $A = 60$ ,  $C = 30$ ,  $FM = 27$  при содержании атомов кислорода 46,7 %, кремния 32, алюминия 8,6 %. Среднее содержание  $SiO_2$  составило 71 % при колебании содержания  $SiO_2$  в комплексах гранитов от 78,9 до 64 %. На примере широко изученного состава гранитов Украинского щита нами дан анализ природы гранитного слоя земной коры.

Дифференциация видового состава гранитов исследована на основе предложенной нами тетраэдрической пространственной диаграммы: кварц — ортоклаз — альбит, анортит (Q, Or, Ab, An) (Семененко, 1963).

На тетраэдрической диаграмме В. М. Сидорова (1975) проведен расчет на ЭВМ распределения анализов пространственной модели тетраэдра, разделенного на сорок пять ячеек, определены виды пород на количественной нормативной минеральной основе (рис. 35). По содержанию избыточного кварца в пространстве тетраэдра рассматриваются три сечения ультрапересыщенных, пересыщенных и мало пересыщенных с содержанием  $SiO_2$  и Q — кварца соответственно  $SiO_2 = 76—78$  %,  $Q = 35—45$  %,  $SiO_2 = 70—71$  и  $Q = 30$  % (24—34 %) и  $SiO_2 = 64—68$  %,  $Q = 17$  % (15—20 %). Последние представляют область пространства семейства гранодиоритов, кварцевых сиенитов и кварцевых монзонитов. На классификационной диаграмме — тетраэдре Kв, Ор, Al, An (рис. 35) в каждой из клеток показано содержание кварца, ортоклаза и номер плагиоклаза, количественное отношение которых характеризует химико-минералогический состав видов пород

Т а б л и ц а 20. Состав гранитного слоя докембрия Украинского щита

Среднее взвешенное с учетом количества проб (n = 1500)	Перевод в атомные проценты группы гранитов
SiO <sub>2</sub> = 70,80	Si = 33,26
TiO <sub>2</sub> = 0,29	Ti = 0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 14,48	Al = 8,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1,11	Fe <sup>3+</sup> = 0,78
FeO = 2,14	Fe <sup>2+</sup> = 1,67
MnO = 0,06	Mn = 0,04
MgO = 0,84	Mg = 0,51
CaO = 1,74	Ca = 1,25
Na <sub>2</sub> O = 3,42	Na = 2,55
K <sub>2</sub> O = 4,30	K = 3,59
H <sub>2</sub> O = 0,04	H = 0,004
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,12	P = 0,05
	O = 46,48
A = 59,7	
C = 13,1	
FM = 27,2	
A : C : FM	
59,7 : 13,1 : 27,2	
30            13    27	

группы гранитов. Номера видов пород и распространение количества их анализов показаны на рис. 35, а на табл. 20 — статистические характеристики видов изверженных пород группы гранитов, рассчитанные В. М. Сидоровым (1975).

Из 45 ячеек, выделенных в пространстве тетраэдров Q Ab An Or, пересыщенные (содержащие SiO<sub>2</sub> от 78 до 64 %) породы гранитной группы заполнили 23 ячейки — виды пород показаны на рис. 35. Из них наиболее распространенными (рис. 36) оказались шесть видов пород № 18, 19, 23, 24 — семейства гранитов, содержащих 30 % Q, составляют 50 % (768 анализов) и № 38, № 39 семейства гранодиоритов, содержащих 17 % Q, составили 20 % всех пород. Положение их показано на рис. 36, на диаграмме ACFM (рис. 29) выделено поле гранитов и гранодиоритов, замещающих осадочно-вулканогенные формации.

Главенствующий среди семейств гранитов — нормальный гранит № 23, составляющий 22 % количества анализов, содержащий Q — 29 %, ортоклаз — 31, плагиоклаз № 18 и Fe<sub>m</sub> — 7 %. Количество анализов — 386.

Выделяются также кварцевые монзонит-диориты № 44, представленные 82 анализами и содержащие 18 % Q, 17 % — Or, и плагиоклаз № 36.

Семейство чарнокитов, пересыщенных SiO<sub>2</sub> и содержащих 30 % кварца, составляет 6,6 %, связано переходами с кварцевым монзонитом. Оно содержит плагиоклаз № 35—40 и 16—

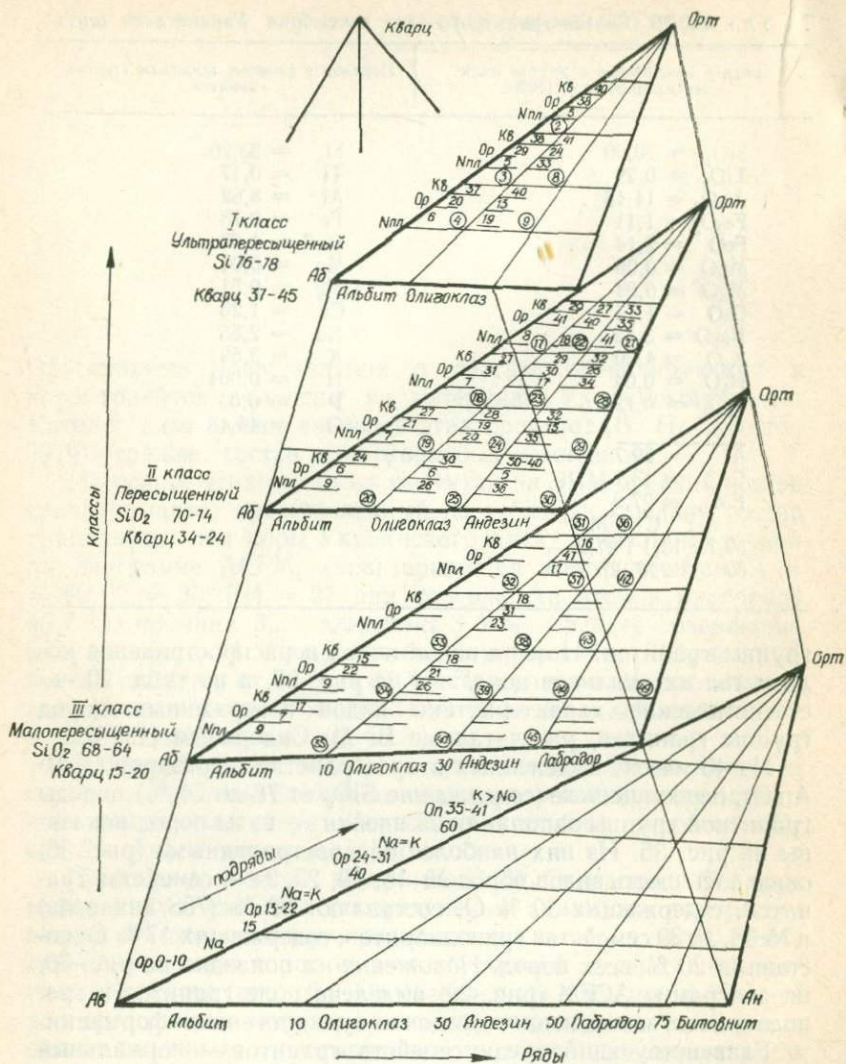


Рис. 35. Общая классификация тетраэдрической диаграммы для гранитов (цифры в кружках — номера видов пород гранитов; отдельные цифры — содержания минералов, % и номера плагиоклаза).

40 % ортоклаза. Семейство чарнокитов и кварцевых монцонитов № 22, № 27, № 28, № 29, № 44 и № 43 составляет 13 %.

Пересыщенные  $\text{SiO}_2$  породы (с содержанием  $Q \sim 30$  %, а  $\text{SiO}_2$  — 70—74 %) представлены гранитами и чарнокитами и составляют 60 %. Менее пересыщенные  $\text{SiO}_2$  (с содержанием

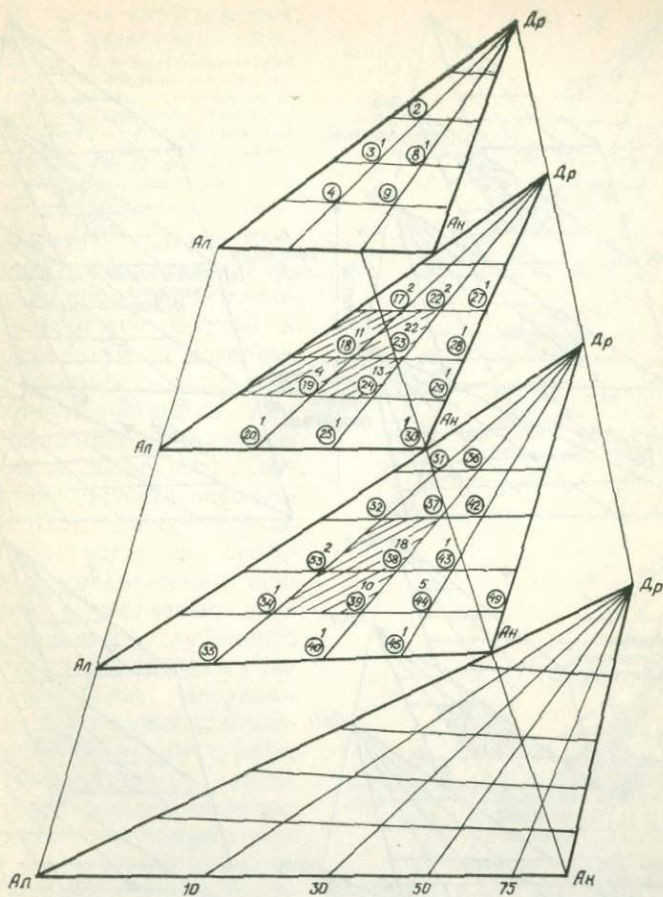


Рис. 36. Тетраэдрическая диаграмма наиболее распространенных видов гранитоидов Украинского щита (цифры в центре — процент вида пород; цифры в кружках — номера видов гранитных пород; заштрихованная область — наиболее распространенные шесть видов пород, составляющих 70 % анализов).

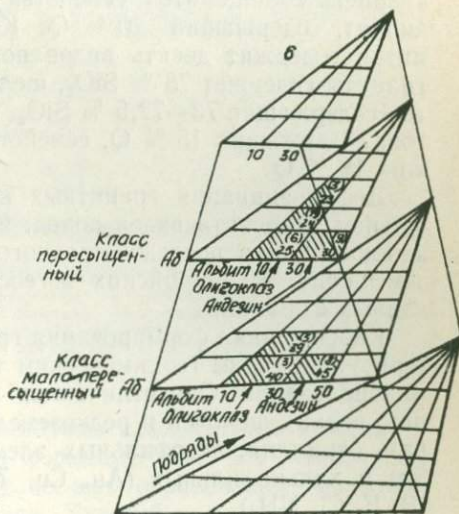
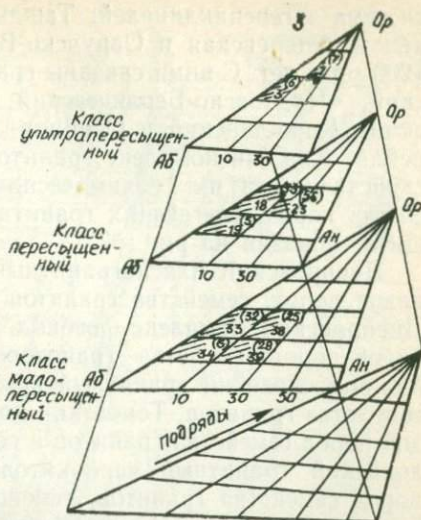
Q — 17 % (15—18 %) и  $\text{SiO}_2$  — 64—68 %) представлены семейством гранодиоритов, кварцевых монцонитов и кварцевых сиенитов и составляют 40 %. Кварцевые щелочные сиениты с альбитом № 8—10 и Q — 15 % составляют 4,5 %.

Кварц-плагиоклазовые без ортоклаза породы семейства гранодиорит-тоналит содержат Og только 7 % и Q 20 %, Pl № 27 и кварцевый диорит содержат Og 6 %, Q 21 %, Pl № 41 составляют 2,7 % породы.



Рис. 37. Состав пород гранитных комплексов Украинского щита.

Комплексы: 1 — мокромосковских гранитов, 2 — токовских гранитов, 3 — коростенских, 4 — днепровских, розовых гранитов, 5 — подольские граниты, 6 — днепровский плагногранит. Цифры на диаграмме — номера пород, цифры в скобках — количество анализов



синклинали, краевые подвижные зоны характеризуются закономерностями полицикличности ритмов и дифференциацией извержений, формировавших осадочно-вулканогенные толщи. Для них установлены общие закономерности ритмов цикличности накопления толщ эвгеосинклиналей и их инверсий, орогенеза и гранитизации, связанные с процессами дифференциации глубинного пиролита. Наблюдается последовательная миграция эвгеосинклиналей, стабилизирующаяся в структурные гранитизированные зоны.

В центральной части щита выделяют последовательные циклы разрастания эвгеосинклиналей, их стабилизацию и гранитизацию: древнее 3500—3000 млн. лет — Днепровский комплекс гранитов; 3000—2700 млн. лет — Демурицкий комплекс гранитов; 2700—2300 млн. лет — Токовский и Мокромосковский комплексы гранитов; 2300—2000 млн. лет — Боковьянский и Верблюжский комплексы гранитов; 2000—1700 млн. лет — Кировоградский комплекс гранитов.

Наряду с этой разрастающейся системой подвижных гранитизированных зон, мигрирующих во времени эвгеосинклиналей в центральной части щита, в западной его части в этом же отрезке времени развивалась параллельно полициклическая

система эвгеосинклиналей: Ташлыкская, Подольская, Бужская и Тетеревская и Овручско-Волинская возрастом 1700—1200 млн. лет. С ними связаны гранитные комплексы Подольский, Чудновско-Бердичевский, Коростышевско-Житомирский, Коростенский и Осницкий и завершающий — Пержанский. Каждый комплекс гранитов имеет свои виды пород со свойственными им геохимическими особенностями. Видовой состав пород, слагающих гранитные комплексы Украинского щита, показан на рис. 37.

Днепровский плагиогранитный комплекс содержит семь видов пород, семейства гранитов и семейства гранодиоритов. Днепровский комплекс розовых гранитов насчитывает пять видов пород семейства гранитов и семейства гранодиоритов. Мокромосковский гранитный комплекс — четыре вида пород семейства гранитов. Токовский комплекс гранитов — пять видов пород семейства гранитов и семейства гранодиоритов. Подольский гранитный чарнокитовый комплекс — семь видов пород семейства гранитов, семейства чарнокитов, семейства кварцевых монзонитов, семейства гранодиоритов и кварцевый диорит, содержащий 20 % Q. Коростенский комплекс гранитов содержит девять видов пород, щелочно-ультракислые граниты содержат 78 %  $\text{SiO}_2$ , щелочной и нормальный граниты, содержащие 73—72,5 %  $\text{SiO}_2$ , семейства щелочных сиенитов, содержащих 15 % Q, семейства гранодиоритов, содержащих 18 % Q.

Дифференциация гранитных комплексов, содержащих от четырех до девяти видов пород, является специфической для каждого цикла последовательного разрастания и гранитного замещения докембрийских эвгеосинклиналей дифференцированных формаций.

Каждый цикл формирования гранитных комплексов характеризуется своим геохимическим типоморфизмом акцессорной минерализации. Они отличаются по содержанию и соотношению редких щелочей и редкоземельных элементов, урана, тория, бериллия, литофильных элементов (Zr, Nb, Ta, W, Mo, Sn) и халькофильных (Au, Cu, Zn и др.), минерализаторов (B, F, Cl,  $\text{NH}_4$ ).

Особенно тонкий геохимический типоморфизм различных гранитных комплексов характерен для акцессорных минералов: монацита, ортита, циркона, апатита и др. Устанавливаются различия в геохимическом типоморфизме акцессорных минералов: приднепровских плагиогранитов, мокромосковских, кировоградских, верблюжских, бердичевско-коростышевских и других гранитных комплексов.

Некоторые исследователи полагают, что граниты возникли из боковых пород путем их ультраметаморфизма. Материалы



глубин Земли и обуславливающих энергетическую тепловую разгрузку — выносы водорода, углеводов, вторичных флюидов воды и углекислоты. Они вызывают дифференциацию внешней оболочки Земли литосферы на гранитный и перидотитовый слои — постоянно делящийся на протяжении 3500 млн. лет процесс деления пиролита на сиаль и сима (рис. 38).

Рост гранитного слоя земной коры характеризует процессы разуплотнения внешней сферы с переменным давлением и температурами под воздействием фильтрующих флюидов, образования каркасных структур полевых шпатов.

Исходя из данных, полученных на основе многих тысяч анализов пород начальных этапов образования коры, на примере Украинского щита нами рассчитаны приведенные выше составы геосфер Земли: гранитного слоя коры (количество анализов  $n = 1500$ ), перидотитового слоя литосферы по аналогии с составом ультрабазитовых поясов ( $n = 1140$ ), выдвинутых в сиалическую кору; и состав пиролита мантии, по аналогии с постоянным составом дифференцированных вулканогенных толщ, вынесенным из астеносферы, на протяжении начальных этапов докембрия ( $n = 4500$ ).

При образовании окисленной оболочки — пиролита мантии Земли — из сугубо водородного протопланетного космического вещества, кислорода, связанного в протооблаке с  $H_2O$ , хватило на окисление  $\frac{2}{3}$  состава Земли, а  $\frac{1}{3}$ , составляющая ядро, осталась неокисленной и имеет гидридно-металлический состав остаточного протопланетного космического вещества. О водородном составе глубин Земли свидетельствует состав газовой составляющей, пропитывающей породы докембрия, и углеводородов «вулканических дымов» современных вулканов.

Гидрид кремния  $SiH_4$  и другие силаны находятся в газообразном состоянии. Поэтому в протопланетном облаке ковалентные гидриды кремния находились в газообразном состоянии. После потери протопланетным облаком свободного водорода и появления свободного кислорода, образовавшегося в результате разложения  $H_2O$  под воздействием солнечного излучения, в первую очередь, очевидно, окислялись силаны и  $AlH_3$ , который, как и кремний, находился в газообразном состоянии.

Другие гидриды породообразующих элементов — щелочей и щелочных земель — были в солеобразном твердом состоянии, а гидридные переходы металлов и железа — в виде твердых металлоподобных гидридов. Возможно, поэтому на ранних этапах окисления гидридов и образования кислородного каркаса Земли идет дифференциация гидридов и накоп-

ление преимущественно кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в периферической оболочке — в мантии Земли.

глубинах Земли, в ядре, как менее активные, надо полагать, сохранились преимущественно твердые гидриды Mg, Fe, Ca, K, Na, которые содержат 2—7 % водорода. Если принять, что при переходе от окисленной оболочки пиролита мантии к ядру кислород, кремний и алюминий исчезают, а остальные породообразующие гидридные элементы сохраняются в ядре в пропорциях, установленных для вычисленного нами состава пиролита, то состав гидридно-металлического ядра представлен нами на табл. 21.

Т а б л и ц а 21. Средний состав пиролита эвгеосинклиналей докембрия Украинского щита без Si, Al, O

Содержание элементов в оксидах — в пиролите, %		В пересчете на гидридный состав бескислородного состава ядра		
Fe <sup>''</sup>	6,3	9,3	Fe	45,5
Fe <sup>'''</sup>	3,0			
Mg <sub>ок.</sub>	4,3		Mg <sub>гидр.</sub>	18,3
Ca	3,9		Ca	16,2
Na	1,3		Na	5,5
K	0,9		K	3,8
Сумма	18,4			90
H <sub>2</sub> водород гидридов				7
Σ малых элементов				3

В таблице на основе среднего состава пиролита, питавшего эвгеосинклинали докембрия Украинского щита без Si, Al и O, подсчитан элементарный состав гидридного бескислородного ядра Земли. Средний состав Земли в целом и сфер гранитного и перидотитового слоев литосферы пиролита мантии и ядра приведен в табл. 22.

Исходя из данных о составе метеоритов, А. А. Маракушев подсчитал валовый элементарный состав Земли. Химический состав Земли представлен им в расчете на 50 атомов кислорода: железа металлического 13,42 %, никеля металлического 0,67, в составе силикатов Fe<sup>+2</sup> = 3,36, Mg = 14,27, Si = 15,16, Al = 0,92, Ca = 0,74, O — 50 %.

Для кремния, железа и магния состав вычислен по данным метеоритов и близок к нашим расчетам по земным данным. Si — 15,16 — 15,7 %, Fe<sub>метал.</sub> — 13,4 — 15, Fe<sub>окисл.</sub> — 3,3 — 6, Mg — 14 — 8 %. По нашим расчетам, если Fe принять за 1, отношения элементов в Земле составят: Si = 0,77, Al = 0,19, Mg = 0,42, Ca = 0,37, Na = 0,12, K = 0,09, H<sub>2</sub> = 0,11,

Т а б л и ц а 22. Средние составы сфер Земли

Элемент	Литосфера		Гиролит мантии	Гидридно- металлическое ядро	Земля в целом	
	Гранит- ный слой	Перидо- титовый слой				
Si	33,2	17,87	23,40	—	15,7	
Al	8,60	2,86	6,14	—	4,1	
Fe <sup>III</sup> <sub>ок</sub>	0,78	2,44	3,04	—	2,00	
Fe <sup>II</sup> <sub>ок</sub>	1,67	5,32	6,31	—	4,2	21,98
Fe <sub>гидр</sub>	—	—	—	45,5	15,00	
Mg <sub>ок</sub>	0,51	16,12	4,39	—	2,9	8,9
Mg <sub>гидр</sub>	—	—	—	18,3	6,0	
Ca <sub>ок</sub>	1,25	3,35	3,91	—	2,6	7,9
Ca <sub>гидр</sub>	—	—	—	16,2	5,3	
Na <sub>ок</sub>	2,55	0,10	1,34	—	0,9	2,7
Na <sub>гидр</sub>	—	—	—	5,5	1,8	
K <sub>ок</sub>	3,55	0,25	0,93	—	0,6	1,8
K <sub>гидр</sub>	—	—	—	3,8	1,2	
H <sub>2 ок</sub>	0,004	0,38	0,18	—	0,1	9,4
H <sub>2 гидр</sub>	—	—	—	7	2,3	
O	46,4	47,84	45,65	—	30,6	
Прочие	0,26	—	—	—	—	

$O = 1,44$ . Близкие соотношения главных элементов в составе Земли, сходном с составом углистых хондритов, приводит А. Е. Рингвуд (1981): если  $Mg = 1$ , то  $Si = 0,8$ ,  $Fe = 0,9$ ,  $Al = 0,07$ ,  $Ca = 0,06$ .

Вероятность среднего состава Земли, полученного при допущениях, сделанных при расчете по составу метеоритов, не выше вычисленного нами состава Земли и ядра, исходя из свойств гидридов, газовой составляющей, глубинных флюидов, состава докембрийских формаций начального этапа докембрия коры и сделанных допущений о составе неокисленных элементов гидридно-металлического ядра.

## ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКАЯ ШКАЛА И РАНГИ ЦИКЛИЧНОСТИ

Изотопная геохимия внесла огромный вклад в развитие наших представлений об истории коры континентов. Она произвела коренной переворот в решении проблем установления времени геологических событий, с ее помощью разработаны масс-спектрометрические методы, позволившие изучать историю геологических событий в абсолютных цифрах — годах. С помощью методов абсолютной геохронологии определяется время осадконакопления, вулканизма, магматизма, складкообразования и рудообразования. Они позволяют определять время образования сосуществующих в горной породе минералов различных поколений, сравнивать время событий, происходивших на разных континентах, в абсолютном летосчислении. Геохронологические методы показали, что фанерозой насчитывает 560 млн. лет и составляет всего одну шестую истории Земли. Принимаемое до сих пор двучленное деление докембрия на архей и протерозой — как время начала жизни — устарело, так как практически во всех отложениях докембрия установлены микрофоссилии и другие органические остатки, свидетельствующие о возникновении жизни на самых ранних этапах формирования коры. Не подтверждается и представление об архее как о времени, когда все породы были однородно метаморфизированы до гранулитовой ступени, так как в древнейших образованиях докембрия Украины и возрастом до 3600 млн. лет сохраняются толщи пород в низких зеленосланцевых ступенях метаморфизации. Формирование земной коры характеризуется цикличностью истории образования складчатых зон, докембрию свойственны те же черты, что и истории подвижных геосинклинальных зон палеодокембрийского мегацикла — фанерозоя.

Структурное районирование позволяет провести расчленение докембрийских образований на складчатые орогенные системы, образование которых связано с тектоно-магматическими циклами энергетической разгрузки земной коры.

Планетарные геохронологические обобщения свидетельствуют о том, что главными рубежами геохронологической истории докембрия были пять равноценных докембрийских мегациклов длительностью 400—800 млн. лет, отвечающих шестому фанерозойскому мегациклу длительностью 560 млн. лет, когда уже бурно развивался органический мир, появились и развивались позвоночные.

В иерархии геохронологических дат Земли выделяют такие крупные рубежи — мегациклы: первый докембрийский (I)

Т а б л и ц а 23. Геохронологические даты докембрия

Мегацикл и его номер	Верхние границы основных дат мегациклов (вариации возрастов, млн. лет)	Промежуточные геохронологические даты — границы циклов (млн. лет)	
Фанерозойский	VI 580		
	V 1100—1100±50—1100—1200	700—800	
Докембрийские	IV 1700—1700±50—1600—1700	1400—1500	Докембрийские циклы
	III 2000—2000±50—1900—2000	2300—2400	
	II 2700—2700±50—2600—2700	3000—3100	
	I 3500		

с верхней возрастной границей 2700 млн. лет, второй докембрийский (II) — 2000 млн. лет, третий докембрийский (III) — 1700 млн. лет, четвертый докембрийский (IV) — 1100—1200 млн. лет, пятый докембрийский (V) — 560 млн. лет и последний, шестой, фанерозойский мегацикл. На протяжении последних 560 млн. лет история коры в фанерозойском отрезке времени наиболее детально изучена биостратиграфическими, тектоническими и геохронологическими методами. В фанерозойском мегацикле выделено две эры: палеозойская в отрезке времени 560—240 млн. лет (длительностью 320 млн. лет) и мезокайнозойская длительностью 240 млн. лет. С помощью тектонических методов в палеозойской эре установлены каледонский орогенический цикл в отрезке времени 560—380 млн. лет и герцинский — 380—240 млн. лет.

В иерархии рубежей докембрия важным является установление периодов-циклов второго ранга, с которыми связано формирование структурных ярусов; отвечающих по объему палеозойским и мезокайнозойским структурным ярусам фанерозоя. Таких рубежей второго ранга периодов-циклов устанавливается одиннадцать, из них девять в докембрии: (I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>), (II<sub>1</sub>, II<sub>2</sub>), (III), (IV<sub>1</sub>, IV<sub>2</sub>), (V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>). Геохронологические даты границ мегациклов и циклов показаны в табл. 23. При дальней-

шей детализации рубежей докембрия целесообразно выделять их на основе геологических данных, устанавливаемых перерывами, угловыми несогласиями и датированием. Рубежи третьего ранга иерархии истории отвечают каледонским, герцинским и другим эпохам фанерозоя.

Ритмы движений четвертого ранга приходятся на орогенетические фазы складкообразования и магматизма, выделяемые в каледонском, герцинском и других циклах тектогенеза фанерозоя. Например, в Европе установлены древнекаледонская, среднекаледонская и позднекаледонская фазы с границами 475 и 425 млн. лет, в герцинском цикле — три фазы тектогенеза с границами 330—270 млн. лет, длительность тектономагматических фаз 30—50 млн. лет. Они отражают пульсационный характер движений, связанных с ритмом дыхания и тепловой разгрузкой Земли, вызываемых изменениями гравитационного поля и перемещением вещества глубинных флюидов.

#### ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗРАСТАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ КОРЫ ПЛАТФОРМ КОНТИНЕНТОВ

Впервые схема геохронологии последовательной стабилизации докембрийских платформ была представлена нами на Международном симпозиуме в Швейцарии (1969) и на сессии Комиссии по абсолютной геохронологии (1970).

В докембрии I появляется несколько центров формирования протоплатформ континентов. Древнейшие из них, стабилизировавшиеся в докембрии I (2700—3500 млн. лет), установлены в некоторых современных платформах (рис. 40). На Восточно-Европейской платформе — Кольская протоплатформа, на Украинском щите — Днепровская.

На Австралийской платформе в докембрии I стабилизируются блоки Пильбара и Калгурли, в состав которых также входят ультрабазитовые пояса.

На Африканской платформе установлены четыре центра стабилизации платформы в докембрии I: Верхний Нил, Агадир, Сьерра-Леоне, Свазиленд, в которых выявлены ультрабазитовые пояса в комплексе с туфосланцами и железисто-кремнистыми отложениями со встречающимися в них микрофоссилиями.

В древнейших стабилизированных гранитизированных участках коры возрастом 2700—3500 млн. лет установлены сохранившиеся геосинклинальные осадочно-вулканогенные формации типа офиолитов с ультрабазитами, характерные для окраинных островных дуг. Они представляют собой самые древние первичные образования сиалической гранитизированной коры.



Рис 39. Геохронологическая карта становления докембрийских континентальных платформ.

Платформы стабилизации: 1 — к концу докембрия I (2700 млн. лет), 2 — к концу докембрия II (2000 млн. лет), 3 — к концу докембрия III (1700 млн. лет), 4 — к концу докембрия IV (1200 млн. лет), 5 — к концу докембрия V (560 млн. лет), 6 — границы нерасчлененного докембрия, 7 — серпентинитовые пояса.

Эти континентальные плиты-микроконтиненты разрастаются в результате дополнительной стабилизации и причленения в течение докембрия II нового структурного яруса сиалической коры, формировавшегося в отрезке времени от 2700 до 2000 млн. лет.

К концу докембрия II (2000 млн. лет) гранитизированные складчатые сооружения с офиолитовыми формациями докембрия I и II развиты уже на обширных территориях: на Канадском щите — провинции Иеллоунайф и Верхняя, в Южной Америке — Гвианский щит, в Африке разрастаются платформы, возникшие в докембрии I; на Индийском субконтиненте — провинция Дхарвар; на Восточно-Европейской платформе — Воронежская и Приволжская протоплатформы, на Украинском щите — Бужско-Днестровская и Днепровская, на Балтийском — Восточно-Карельско-Кольская платформа, на Западно-Сибирской платформе — Алданская и Анабарская.

Складчатые пояса сиалической коры, сформированные в докембрии II, сложены как осадочно-вулканогенными формациями с серпентинитами и железисто-кремнистыми образованиями в составе дифференцированных вулканических



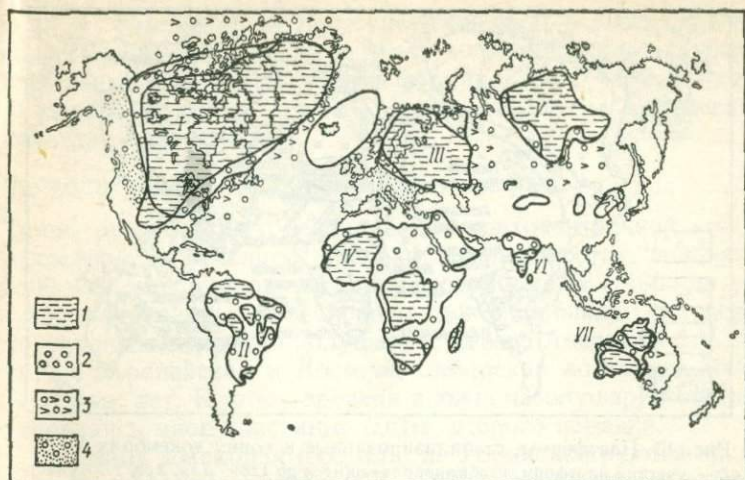


Рис. 42. Платформы, стабилизированные к концу докембрия IV:

1 — платформы, древнее 1200 млн. лет, 2 — складчатые ярусы докембрия V (560—1200 млн. лет), 3 — складчатые ярусы докембрия V с наложенной палеозойской складчатостью, 4 — то же с мезокайнозойской складчатостью. Платформы: I — Северо-Американская, II — Южно-Американская, III — Восточно-Европейская, IV — Западно-Африканская, V — Восточно-Сибирская, VI — Южно-Индийская, VII — Австралийская.

Платформы, состоящие из складчатых гранитизированных сооружений докембрия I—III (3500—1700 млн. лет), — это крупные стабилизированные структуры (рис. 41). Так, на Северо-Американской платформе образовался Канадский щит с обширными осадочно-вулканогенными формациями докембрия III — пояса Лабрадор, Верхних озер, провинции Черчилл. На Восточно-Европейской платформе стабилизировались Балтийский, Воронежский, Приуральский и Украинский щиты с офиолитовыми комплексами. На Африканской платформе — Южно-Африканский (Калахари), включая блоки Свазиленд, Родези и стабилизировавшийся пояс Мессина, сформировавшийся в докембрии III Центрально-Африканский щит (Конго), включая платформы Кассаи, Танзания, Северное Конго и стабилизировавшиеся складчатые пояса — Кибара, Буганди, Убенди-Русиси, Тимбиде; Западно-Африканский щит состоит из платформ Сьерра-Леоне, Бирмий и стабилизирующийся пояс в Дагомее; в Северной Африке платформа Сахара и Бербериды. На Австралийской платформе стабилизировались щиты Пильбара, Калгурли и Катерин-Дарвинский. На Южно-Американской платформе образуются щиты: Гвианский, Сан-Луисский, Сан-Франциский, Уругвай-Аргентинский и Рондинийский; на Индийском субконтиненте — Южно-Индийский щит, в результате причленения к Дхар-

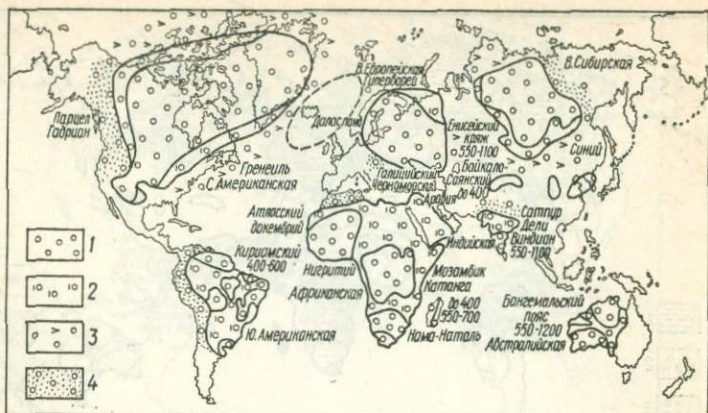


Рис. 43. Платформы, стабилизированные к концу докембрия V:  
 1 — участки платформ, стабилизировавшиеся до 1200 млн. лет, 2 — участки платформ, стабилизировавшиеся в докембрии V (560—1200 млн. лет);  
 3 — то же, складчатые ярусы докембрия V, с наложенной палеозойской складчатостью, 4 — то же, с мезокайнозойской складчатостью.

варской платформе складчатого пояса докембрия III Восточные Гаты.

К концу докембрия IV (1200 млн. лет) (рис. 42) происходит дальнейшее разрастание Северо-Американской платформы и ее сочленение с Гренландским щитом. Стабилизируется вся Восточно-Европейская платформа в результате сочленения щитов консолидировавшимися между ними поясами Овручско-Волынского и Готского орогенов, насыщенными габбро-гипербазитовыми дифференцированными массивами и амфиболитами, слагающими краевые офиолитовые комплексы. Стабилизируется Восточно-Сибирская платформа с Алданским и Анабарским щитами. Расширяются площади ранее образовавшихся щитов на Австралийской, Африканской и Южно-Американской платформах за счет стабилизации подвижных складчатых поясов, образовавшихся в докембрии IV.

К концу докембрия V (550 млн. лет) — началу фанерозоя (рис. 43) стабилизируются складчатые пояса докембрия V (1100—550 млн. лет) между ранее образовавшимися щитами, сложенными ярусами коры докембрия I—IV (1200—3500 млн. лет). Происходит их слияние — спайка и замыкание поясов океанической коры, завершается полная стабилизация Африканской, Австралийской и Южно-Американской платформ. Замыкающие пояса докембрия V впаяны между щитами внутри континентальных платформ и остаются неподвижными в фанерозое. К Северо-Американской платформе приключаются пояса Гренвилл и Белт, к Восточно-Европейской — Даласланд-

ский и Тиманский, к Восточно-Сибирской — Байкало-Саянский, Енисейский и другие пояса, наращивающие платформу на запад. Схема разрастания и формирования гранитного сиалического и перидотитового слоев литосферы континентов показана на рис. 43.

#### ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ И ДВИЖЕНИЯ КОНТИНЕНТОВ

Темпы разрастания и стабилизации континентальной коры и литосферы с течением времени увеличиваются, начиная с 3600 млн. лет. К концу мегацикла докембрия IV (1100 млн. лет) стабилизировались в основном докембрийские платформы континентов северного полушария: Северо-Американская, Восточно-Европейская и Восточно-Сибирская возрастом 3500—1100 млн. лет. К этому времени в южном полушарии стабилизировались многочисленные щиты второго порядка.

К концу докембрия (560 млн. лет) стабилизируются южные континентальные платформы: Южно-Американская, Африканская, Индийская, Австралийская и Антарктическая возрастом 3500—560 млн. лет. В них сохраняется платформенный режим стабилизации в течение всего фанерозоя.

В период докембрия V (1100—560 млн. лет) стабилизируются участки по периферии докембрийских платформ северного полушария. На остальной территории континентов в широтном экваториальном поясе докембрийская кора, образованная в докембрии V, местами между платформами северного и южного полушария остается подвижной на протяжении всего фанерозоя. В фанерозое образовался сквозной пояс неозойской коры возрастом 1100 млн. лет, подвижный до настоящего времени.

Такой же пояс фанерозойской складчатости с активно живущим в основании складчатым ярусом докембрия V (серия Белт и др. в Северной Америке) образуется в Тихоокеанском кольце, опоясывающем Южный и Северный Американский и Азиатский материки.

В течение палеозоя наблюдается сращивание Восточно-Европейской платформы с Сибирской докембрийской платформой и образование объединенного Евро-Азиатского континента северного полушария. Происходит также нарастание западного края Восточно-Европейской платформы, стабилизация палеозойских складчатых ярусов континентальной коры Скандинавии и Шотландии. С другой стороны Атлантического океана палеозойской складчатой корой наращивается Северо-Американская докембрийская платформа — в основании со складчатостью докембрия V Ньюфаундленд — Аппалачи возрастом 560—1100 млн. лет, стабилизировавшаяся к концу палеозоя.

В пределах неозойско-фанерозойского сквозного подвижного пояса прослежена система опоясывающих докембрийских платформенных серпентинитовых поясов фанерозоя (см. рис. 39). Серпентинитовые хребты образуются и в океанической коре — Средне-Атлантический и Индийский хребет. Возраст метаморфизма Атлантического серпентинитового хребта и рифтов определяется 835 млн. лет для скал Св. Петра и Павла по горнблендитам (Г. Б. Рудник, 1979). Они являются активно живущими, с современными зонами интенсивного энерговыделения Земли: Атлантический хребет прослеживается в цепи вулканических островов Исландия, Азорские острова и остров Вознесения, Св. Елены, Тристан-да-Кунья, Буве, тепловой поток которых в 5—7 раз выше среднего.

В Исландии, лежащей в северной зоне Атлантического хребта, прослеживается дифференциация вулканизма на кислые, средние и основные продукты, свойственные эвгеосинклинальным зонам. На дифференцированный состав эффузивов Исландии обращал внимание А. И. Заварицкий. Можно предположить, что район Исландии в Срединно-Атлантическом хребте и рифте является областью новой подвижной эвгеосинклинали формирования континентальной коры.

В районе активно живущего Индийского серпентинитового хребта наблюдается переходный тип коры. Учитывая формирование Восточно-Африканской рифтовой зоны и Персидского залива, можно также высказать предположение о формировании континентальной коры в районе Индийского хребта.

О. К. Леонтьев (1977) считает ложе океанов древнейшей морфоструктурой, из которой образуются другие типы морфоструктур. На дне океана выделяются: материковые выступы, подводные окраины материков — шельфы, переходные зоны ложа океана и срединно-океанические хребты. Переходные зоны — это желоба, островные дуги, котловины окраинных и средиземных морей. В пределах океана переходные зоны — это подводные хребты, возвышенности, рифтовые и фланговые срединно-океанические хребты. Переходные зоны — это современные геосинклинальные области с сейсмичностью, современным вулканизмом, горообразованием.

Отмечаются переходные области и сейсмически активные пояса: Курильская, Японская, Марианская, Филиппинская впадины, Соломоновы острова, впадина Того, Кермадок, Восточно-Тихоокеанская переходная область и др.

Глубоководные желоба отделяют участки ложа океана. Здесь происходят превращения в континентальные структуры за счет замыкания геосинклиналей. В различное время на океаническом основании переходной зоны формировались разной длительности существенно сохранившиеся подвижные пояса,

начиная с докембрия, палеозоя и кайнозоя. Горизонтальные смещения участков формирующихся континентальных плит с очевидностью фиксируются в складчатых смятиях гранитизирующихся геосинклинальных зон, образующих коры последовательно разрастающихся и стабилизирующихся плит, начиная с раннего докембрия. Подвижные геосинклинальные зоны, превращающиеся в складчатые зоны, развитие которых сопровождается купольным воздыманием и гранитизацией, испытывают горизонтальное чешуйчатое перемещение масс формирующейся континентальной коры. Эти движения накладываются и на соседние ранее стабилизированные зоны континентальной коры, которые испытывают повторное горизонтальное смещение и деформацию.

В концепции тектоники плит выделяются условия субдукции — сжатия поддвига океанической коры и столкновения континентов, которая более всего соответствует термину эвгеосинклинали. Их современные аналоги приурочены к внутренним системам дугам — желобам по краям Тихого океана. С другой стороны, в тектонике плит выделяют обстановки спрединга — растяжения в пределах океанических хребтов, по краям континентов, окраин континентов зарождающихся океанов типа Красного моря и Калифорнийского залива.

Согласно концепции новой плитовой тектоники подвиг — субдукция океанической коры под континенты — происходит на глубину до 600 км, т. е. в верхнюю мантию. Таким образом, происходит сдвиг — субдукция — не только литосферных плит, но и части верхней мантии. Плоскость подвигаемой океанической коры сопоставляется с зонами Биньофа-Заварицкого. Кора океанического типа непрерывно формируется в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов. Наблюдается разрастание дна океана — океаническая кора постоянно обновляется в ходе спрединга, начиная с юрского периода.

По данным измерений лазерных долготометров, плиты Земли движутся с такой скоростью:

— Европа и Северная Америка отодвигаются друг от друга со скоростью 1,5 см в год, Атлантический океан постепенно растет.

— Тихоокеанская плита удаляется от Северной Америки на 4 см в год.

— Австралия, расположенная на Индийской плите, наползает на Тихоокеанскую плиту со скоростью 7 см в год; Австралия удаляется от Южной Америки в направлении Гавай.

Дон А. Андерсон, критически анализируя положения динамической плитовой тектоники, приходит к выводу о цикличности геологических процессов. Движения континентов и субдукция эпизодически следуют за периодами быстрого пере-

мещения полюсов Земли, которые сменяются неподвижностью континентов. Континенты удаляются от теплового максимума и приходят в состояние покоя над холодными участками мантии. Вся мантия перемещается относительно оси вращения, что соответствует изменениям геоида.

Конвекция в мантии, по Дон А. Андерсону (1984), — неравномерный эпизодический процесс и обеспечивается базальт-эколитовыми фазовыми изменениями в глубинах и частичным плавлением. В отличие от принятых положений в концепции плитовой тектоники континенты — не пассивный элемент, конвекция в мантии не является равномерной. Ученый приходит к представлениям о циклическом перемещении полюса Земли, вещества ядра и мантии, дифференциации флюидов и кумулянтов в мантии, перемещениях — спредингу, сменяющихся периодами покоя.

За эпизодами раскалывания, движения континентов и субдукции следуют периоды быстрого перемещения полюсов Земли, затем наступают периоды неподвижности континентов.

В отличие от дифференцированного риолит-дацит-андезит-базальтового вулканизма окраин континентов вдоль Тихоокеанского складчатого кольца в течение мезокайнозоя на протяжении последних 200 млн. лет активная вулканическая деятельность океанической коры носит преимущественно недифференцированный базальтовый характер. Однако зоны мезокайнозойской активизации и вулканической деятельности по краям континентов и Атлантического океана отсутствуют, кроме Антильской и Южно-Сандвических дуг. Таким образом, схема разрастания континентов за счет формирования ее в подвижных зонах по периферии континентов на океанической коре здесь не выдерживается. Это позволило развить концепцию о раздвижении Атлантического и других океанов и смещении континентов в связи с расширением Земли. Согласно ей происходит растяжение литосферы Земли на расширяющемся ядре и мантии Земли.

Гипотеза и плитовой тектоники, и концепции расширения предполагает горизонтальное перемещение плит.

Дон А. Андерсон полагает, что периодичность процессов перемещения вещества Земли и движения континентов связана с периодическими изменениями полюсов Земли.

Перераспределение внутренних фаз, по Г. Г. Оганезову (1976), происходит по причине положения планеты относительно оси вращения. Как отмечалось выше, Н. Ф. Балуховский (1958—1966) постулировал связь цикличности геологических процессов с периодами обращения космических тел и систем, согласно которой Земля получает из космоса импульсы, вызывающие сжатие и расширение.

Несмотря на различия взглядов в дискуссиях, с движениями коры так или иначе связываются процессы ее формирования, при этом рассматривается роль астрономических факторов, воздействующих на глубины Земли.

С движениями коры связываются процессы ее образования, вызванные дифференциацией кумулянтов и флюидов в мантии. Их миграция обуславливает энерговыделение из недр планеты, вызывающее физико-химический процесс дифференциации антагонистических  $SiAl$  и  $SiMg$  и образования континентальной литосферы. Природа дифференциации внешней сферы Земли — литосферы, процессы формирования вещества коры, концентрации элементов в месторождения, связаны с циклически усиливающимися геохимическими процессами поступления флюидно-магматических продуктов, получаемых в результате диссипации водорода под воздействием солнечного излучения и гравитации.

Происхождение, рост и движение континентальной коры свойственны только Земле, в отличие от других планет земной группы, которые потеряли водород на ранних стадиях окисления периферической мантии планет. Образование континентальной литосферы — это геологическая стадия развития Земли с окисленной периферической мантией и гидридно-металлическим ядром, стадия, связанная с замедленной диссипацией водорода.

Кислородно-водородная модель, рассматривающая Землю как открытую систему, удовлетворительно объясняет движущую силу геохимических процессов, природу возникновения глубинных флюидов, образующихся в ядре планеты в процессе пульсирующей дегазации под воздействием циклических астрорезонансных факторов.

Введение	3
Геохимический баланс стадий развития Земли	6
Дегазация Земли и геохимия водорода	21
Кристаллохимическая структура кремнекислородного каркаса Земли	31
Геохимические закономерности распределения элементов	4
Геохимия минеральных фазовых состояний в глубинных сферах Земли	61
Энергетическая разгрузка Земли и космическое взаимодействие	6
Процессы минерализации коры	8
Происхождение континентальной коры	10
Ультрабазиты — продукты симатического слоя литосферы	12
Состав гранитного слоя	13
Состав ядра и Земли в целом	14
Изотопная геохронология и схема стабилизации разрастающихся континентов	14

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНОЕ ИЗДАНИЕ

**НИКОЛАЙ ПАНТЕЛЕЙМОНОВИЧ СЕМЕНЕНКО**  
**ГЕОХИМИЯ СФЕР ЗЕМЛИ**

*Печатается по решению Редакционной коллегии  
 научно-популярной литературы АН УССР*

Редактор Н. Ф. МАКИВЧУК  
 Оформление художника В. Г. САМСОНОВА  
 Художественный редактор И. В. КОЗИЙ  
 Технический редактор И. А. РАТНЕР  
 Корректоры С. И. КРИМЕЦ, Н. А. ЛУЦКАЯ

ИБ № 8750

Сдано в набор 08.10.86. Подп. в печ. 04.02.87. БФ 27016. Формат 84x108/32 Бум тип. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 8,4. Усл. кр.-отт. 8,72. Уч.-изд. л. 9,14. Тираж 2600 экз. Заказ 6—3040. Цена 35 к.

Издательство «Наукова думка», 252601 Киев, 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производства объединения «Полиграфкнига», 252057, Киев-57, ул. Довженко, 3 в Нестеровской типографии. 292310, Нестеров, Львовской обл. ул. Горького, 8. Зак.

36 к.

5058

НАУКОВА ДУМКА

---

Cr Mg Fe Co  
Os Ni Ru Rh Pd  
Ir Pt