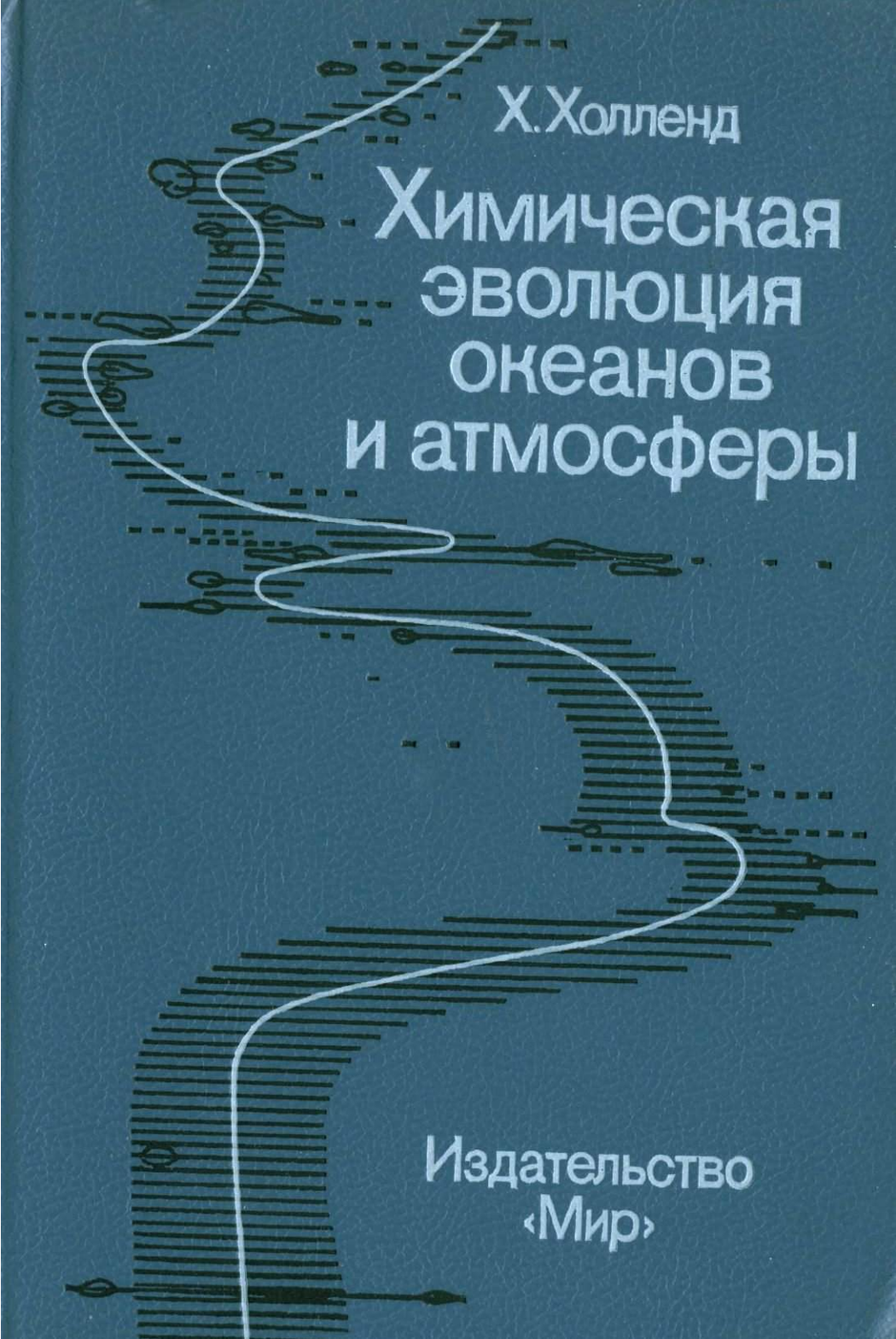


Х. Холленд

Химическая эволюция океанов и атмосферы

Издательство «Мир»

THE CHEMICAL EVOLUTION OF THE ATMOSPHERE AND OCEANS

Heinrich D. Holland

Princeton University Press
Princeton, N.J.

Х. Холленд

Химическая эволюция океанов и атмосферы

Перевод с английского

д-ра геол.-мин. наук Л.Н. Гриненко и Т.Р. Ивановой

под редакцией

д-ра геол.-мин. наук В.А. Гриненко

5227

Москва «Мир» 1989

ББК 26.323
Х72
УДК 550.1

Холленд Х.

Х72 Химическая эволюция океанов и атмосферы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 552 с., ил.

ISBN 5-03-000911-6

В книге известного ученого Х. Холленда (США) поставлена цель реконструировать эволюцию химического состава атмосферы и океана за всю историю Земли. В ней дается обзор современных теорий происхождения планет и геологического развития Земли, рассматривается история атмосферы и океана в первые 500 млн. лет их существования и за последние 500 млн. лет. Большое внимание уделено появлению и роли свободного кислорода в атмосфере, балансу основных и кислых составляющих в системе атмосфера — океан — земная кора. Книга отличается насыщенностью многочисленными и разнообразными геохимическими данными.

Для специалистов и студентов — геологов, геофизиков, геохимиков, океанологов, биологов и планетологов.

Х $\frac{1901000000 - 015}{(041(01)-89}$ 92—89 ББК 26.323

Редакция литературы по геологии и геофизике

Учебное издание

Хенрих Д. Холленд

ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ОКЕАНОВ И АТМОСФЕРЫ

Заведующий редакцией Герасимовский В. В.
Ст. научный редактор Яковенко М. Е.
Мл. научный редактор Швыряева А. В.
Художник Шурлалов Е. Ю.
Художественные редакторы Мусин А. Я., Аленичева Л. М.
Технические редакторы Борисова Н. Б., Анциферова М. А.
Корректоры Куликова Т. Б., Вибке Р. Л.

ИБ № 5871
Подписано к печати 28. 03. 89. Формат 60×88¹/₁₆
Бумага тип. № 1 Гарнитура таймс, Печать офсетная.
Объем 17,25 бум. л. Усл. печ. л. 34,50. Усл. кр.-отт. 34,50
Уч.-изд. л. 36,67. Изд. № 5/5138.
Тираж 1 800 экз. Зак. 889 Цена 7 р. 10 к.

Издательство «Мир»
Набрано в Межиздательском фотонаборном центре издательства «Мир»
В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
12820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
191126, г. Ленинград, Социалистическая ул., 14

© 1984 by Princeton University Press
© перевод на русский язык, с дополнениями, «Мир», 1989

ISBN 5-03-000911-6 (русск.)
ISBN 0-691-08348-7 (англ.)

От редактора перевода

Проблемы возникновения атмосферы и океана, эволюции их химического состава во времени, а также движущих процессов их изменения на разных этапах развития Земли всегда являлись кардинальными для геохимии и космохимии. Интерес к ним объясняется тем, что атмосфера и океан возникли на раннем этапе развития Земли, а затем активно влияли на многие геологические и биогеохимические процессы.

Первичная газовая оболочка Земли, образовавшаяся в процессе аккреции, должна была претерпеть сложную эволюцию, связанную на раннем этапе развития с поступлением в нее летучих компонентов по мере дифференциации вещества Земли, а затем с реакциями взаимодействия газов с океанской водой и поверхностными породами. Кардинальное изменение химического состава атмосферы обычно связывают с возникновением жизни на Земле и широкомасштабным развитием фотосинтеза.

Химический состав океана сформировался в результате взаимодействия воды с газами атмосферы, с изверженными и осадочными породами, а также под влиянием живых организмов. Как отмечал академик А. П. Виноградов, «...все процессы в океане — результат смешения многих разнообразных и разносторонних магматических, химических, биогеохимических явлений». С этим связана сложность их изучения и расшифровки.

Предлагаемая монография является наиболее полным обобщением всех эмпирических и теоретических данных, накопленных в области геохимии атмосферы, гидросферы и педосферы, которые могут пролить свет на решение этих чрезвычайно сложных вопросов. Книга отличается широтой постановки самой проблемы и методов ее решения.

Поскольку многие признаки эволюции атмосферы и океана, особенно на ранних этапах развития Земли, были изменены последующими процессами, автор для своих выводов использует комплексный подход. Так, для описания самых ранних этапов истории Земли привлекаются данные по распространенности в атмосфере инертных газов, скрости их эманации, составу вулканических газов, а также термодинамический анализ разнообразных равновесных реакций. Для более поздних этапов эволюций атмосферы и океана, воздействующих на состав осадочных пород, наряду с вы-

шеуказанными подходами используются результаты химического и изотопного анализов.

Следует отметить, что автор критически относится к имеющемуся в его распоряжении материалу и в ряде случаев дает диапазон оценки возможных изменений. Сделанные автором выводы убедительно свидетельствуют о том, что система атмосфера — океан существенно изменялась даже в течение последнего миллиарда лет истории Земли.

Приведенный в книге обширный фактический материал, методология его всестороннего анализа, выводы о сложной картине эволюции химического состава атмосферы и океана и главных процессах, влияющих на эту эволюцию, несомненно, будут восприняты с большим интересом широким кругом ученых, изучающих различные стороны развития как Земли и ее оболочек, так и других планет Солнечной системы.

Главы 1—6 переведены Т. Р. Ивановой, главы 7—9 — д-р геол.-мин. наук Л. Н. Гриненко.

В. Гриненко

Моей матери
Жанетт Б. Холленд
с любовью

Предисловие

Предлагаемая вниманию читателя книга является продолжением ранее опубликованной работы «Химия атмосферы и океанов»[1]. Сначала обе эти книги планировались как части одной большой книги. Однако в дальнейшем стало ясно, что ее лучше разделить на два отдельных тома. В первой книге рассматривалась современная система атмосфера — океан и была сделана попытка на количественном уровне осветить процессы, контролирующие составы атмосферы и океанов в настоящее время. В предлагаемой книге мне бы хотелось рассмотреть эволюции системы атмосфера — океан. Здесь я часто обращаюсь к содержанию первой книги, поскольку знания о современном состоянии системы атмосфера — океан служат ключом к познанию ее прошлого.

Материал в книге излагается в соответствии с историей развития процессов. Поэтому автор начинает с наиболее умозрительных и дискуссионных вопросов. В первых четырех главах рассматривается атмосфера на протяжении первых 500 млн. лет истории Земли. Работая над этими главами, я часто вспоминал слова Марка Твена из «Жизни на Миссисипи»: «Наука очаровательна тем, что для объяснения самого пустякового факта ученые воздвигают целую гору догадок и предположений». Для проверки предположений, высказанных в первых четырех главах, конечно, необходимы образцы пород с возрастом, отвечающим первым 500 млн. лет истории Земли.

Следующие четыре главы посвящены главным образом атмосфере и океанам, существовавшим от 3,9 до 0,6 млрд. лет назад. Основным науч-

---

[1] *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. New York, J. Wiley and Sons Publ., 1978.

ным результатом работы над этими главами явилось еще одно подтверждение довольно консервативной природы Земли: она, конечно, изменялась во времени, однако эти изменения за последние 3,9 млрд. лет были не очень значительными.

Последняя глава посвящена фанерозою. Большой геологический материал по этому эону позволяет сделать значительно более определенные выводы о составе атмосферы и океанов последних 600 млн. лет, нежели предшествовавших им 3,9 млрд. лет. Минералогия океанских эвапоритов свидетельствует о том, что состав океанской воды в течение фанерозоя не мог сильно изменяться. Однако вариации изотопного состава серы и стронция океанской воды в течение этого периода показывают, что изменения все же были, и довольно заметные. Ряд важных вопросов, затронутых в этой книге, остался нерешенным. Среди них особый интерес представляет проблема воздействия на систему океан — атмосфера столкновений Земли с крупными внеземными объектами и влияние изменений параметров ее орбиты.

Книга писалась как монография. Я не ставил задачи связать в единую систему взгляды специалистов по отдельным узким дисциплинам. Однако их подходы и данные широко использовались мною при реконструкции эволюции атмосферы и океанов. Я хотел бы верить, что специалистов в области аэрономии, как, впрочем, и в других областях, не затруднит используемая в книге минералогическая и петрологическая терминология.

Диапазон рассматриваемых вопросов весьма велик, что может показаться читателю несколько неудобным. Я очень рад, что многие мои коллеги не отказались прочесть рукопись и высказать критические замечания. Особенно мне хотелось бы поблагодарить следующих рецензентов, нашедших время сделать замечания к отдельным главам: Е. Андерса, А.Г.У. Камерона, А.Е. Рингвуда, Г.У. Уэтерилла и Дж.А. Вуда (гл. 1); А. Муана, М. Сато и Д.Х. Шпейделя (гл. 2); Г. Крейга, Ф.П. Фанале и Т. Кирстена (гл. 3); Д.М. Хантена, Дж.С. Левина, С.Л. Миллера, Дж.П. Пинто и Й.Л. Янга (гл. 4); Р.Ф. Дымека, Р.В. Харгрейвза и Ф.Т. Маккензи (гл. 5); Т.У. Доннелли, Дж.И. Дривера, И.Дж. Моттла, К. Мюленбахса (гл. 6); Р.М. Гаррелса, Д.Е. Грандстаффа, Дж. Каллиокоски, У.С. Меддафа, Г.Дж. Реталлака и М. Шидловски (гл. 7); Е.С. Баргхурна, Р.Г. Бруэра, Е. Димрота, С. Клейна, А.Х. Нолла, Дж.У. Шопфа и Дж. Вейзера (гл. 8); У. Альвареса, М.А. Артура, Х.П. Эйгстера, У.Т. Холсера, Дж.С. Левенталя и Е.С. Солцмана (гл. 9).

В процессе подготовки рукописи мне оказывали помощь и поддержку коллеги из нескольких университетов. Некоторые части книги писались в 1968—1969 гг., когда я был свободен от лекций в Гавайском университете,

а также весной 1981 г. В это время большую помощь мне оказывали Р. Моберли, К.Е. Чейв, С.О. Шлангер и Е. Збинден, за что я им весьма благодарен. Отдельные части книги были написаны в 1975—1976 гг., когда я был свободен от лекций в Гарвардском университете. В это время я был Гугенгеймовским стипендиатом. Исключительно большую пользу принесли мне дискуссии с М.Б. Мак-Елройем, А.Г.У. Камероном, Е.С. Баргхурном, Дж.А. Вудом, Дж.Дж. Мак-Карти и Р. Сивером. Значительная часть книги была написана в Гейдельбергском университете в 1980 г., когда мне была присуждена премия «Senior Scientist» Общества Александра фон Гумбольдта. Я особенно благодарен проф. д-ру К.О. Мюнниху за его неизменное радушие в Институте физики окружающей среды, моим коллегам в Гейдельберге У.С. Брёккеру и Х.Е. Зюссу за обсуждения, а также д-ру Х. Ханле из Общества Александра фон Гумбольдта за его горячую, полную энтузиазма поддержку. Улучшению стиля окончательного варианта рукописи очень способствовали советы, полученные мною весной 1983 г. от Х. Хуммела. Я искренне рад тому, что остаюсь в долгу перед сотрудниками трех академических институтов: Гавайского, Гарвардского и Гейдельбергского. Однако больше всего я, конечно, обязан Р.Ф. Куэрк, которая осуществляла контроль за компоновкой рукописи, перепечатала значительную ее часть, составила указатели и просто поддерживала порядок в моих бумагах, который без ее участия был бы немыслим.

Кембридж, Массачусетс,
июнь 1983 г.

Хенрих Д. Холленд

1. Происхождение Солнечной системы

За последние три десятилетия в наших представлениях о происхождении Солнечной системы сделан большой скачок. При этом безудержной фантазии ученых нельзя не считаться с двумя группами фактических данных. Физические данные обязывают к тому, чтобы любая теория происхождения Солнечной системы объясняла или по крайней мере не противоречила данным о современных массах Солнечной системы и о движении ее небесных тел. Химические данные представлены огромным объемом результатов изотопных и химических анализов, определений природы — твердых фаз, анализов органических компонентов в метеоритах, лунных и земных образцах. В этой главе в краткой форме описаны обе группы данных. Однако эти описания несколько поверхностны, поскольку явления, которые они охватывают, исследовались раньше явлений, представляющих основной интерес данной книги.

1. Физические данные

Еще не так давно в исследованиях происхождения Солнечной системы преобладали вопросы механики. Кант [32] считал, что Солнечная система образовалась из газового и пылевого облака и что Солнце конденсировалось из более плотной центральной части облака, а планеты — из менее плотных внешних частей газового облака. Лаплас [42] предположил, что сжимающаяся масса газа и пыли, которая превратилась в Солнце, отторгала в направлении от экватора один за другим кольца вещества, при конденсации которого образовались планеты. Эта гипотеза, так же как и ее варианты, не объясняла распределения углового момента в Солнечной системе. На Солнце приходится 98,85% всей массы Солнечной системы, но в то же время только около 2% от ее углового момента (см., например, [72]). Трудно объяснить с позиции выброса вещества из единственного центрального тела, почему такой большой угловой момент сосредоточился в столь малой части массы Солнечной системы. Эта проблема владела умами многих астрономов вплоть примерно до 1950 г. Теперь нет сомнений в том, что планеты действительно образовались из материала, имев-

шего форму вращающегося диска с размерами, соответствующими размерам современной Солнечной системы [77]; при этом количество материала было как раз таким, какое было нужно для формирования планет. В настоящее время существует два альтернативных объяснения преобразования такого вращающегося диска в Солнечную систему в ее современном виде [34]. Один механизм заключается в образовании гигантских протопланет (т. е. шаровых скоплений газов) путем гравитационного взрыва частей диска. Другой механизм рассматривает гравитационно стабильный диск, в котором размер тел покрупнее увеличивался за счет соударений большого количества более мелких тел [78].

Большое число работ по математической обработке способствовало развитию обоих механизмов. Модель Камерона и Пайна [13] не учитывала влияния диссипации и перемещения углового момента во время аккреции первичной солнечной небулы; она, судя по отношению тепловой энергии к вращательной, оказалась где-то около точки неустойчивости. В результате этого времена ее охлаждения и перемещения углового момента становились слишком малыми. Затем появились работы, в которых рассматривалась теория Линдена-Белла и Прингла [50], касающаяся влияния диссипации в вязком аккретирующемся диске на образование Солнца (см., например, [12]). Аккреция рассматривается как направленный поток вещества на поверхность центрального объекта, находящегося в гидростатическом и вращательном равновесии. Этот процесс сам по себе довольно хаотичен, но возможно, что первичный увеличивающийся солнечный диск неоднократно становился неустойчивым к возмущениям относительно оси симметрии и что внутри этих возмущений и образовывались, и разрушались кольца. Это привело к образованию гигантских газообразных протопланет. Масса таких объектов, видимо, была достаточно большой, чтобы нарушить ось симметрии гравитационного потенциала увеличивающегося диска. Поэтому они усложняют расчет эволюционных путей разрушающейся солнечной небулы. В то же время они важны, так как, возможно, являются протопланетами. Видимо, они состояли в основном из водорода и гелия наряду с небольшими количествами тяжелых элементов в виде конвективно перемешанных мельчайших частиц. За полным плавлением и восстановлением этих частиц в присутствии H_2, возможно, последовали быстрое слипание и конденсация [19]. Сконденсированное вещество могло потом, по-видимому, стать ядром Юпитера или одной из планет земного типа после потери газовой оболочки [65, 66]. Влияние процесса конденсации на термальную эволюцию газообразных протопланет усложняется тем, что она сопровождается выделением значительных количеств гравитационной энергии и уменьшением прозрачности облаков газа. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

В более ранних работах Камерона с сотрудниками не учитывалось влияние окружающей небулы на эволюцию газовых протопланет. Недавно Камерон, Де-Кампли и Боденхеймер [15] показали, что эволюция солнечной небулы может играть далеко не последнюю роль как в эволюции газовых

протопланет, так и в вопросе самого факта существования этих протопланет, внедренных в небулу. Для эволюции протопланет особенно важную роль играет скорость повышения температуры в небуле. Эти расчеты еще раз показывают, что модели, предложенные Камероном с сотрудниками, в большой степени зависят от принятых допущений и самого хода расчетов. Вероятно, что газовые протопланеты, скорее всего, существовали во время ранней истории Солнечной системы, но в настоящее время, наверное, можно говорить с равной степенью вероятности и о гравитационной стабильности диска небулы, и о том, что планеты в целом образовались посредством аккреции частиц в небуле.

По модели Камерона, тенденция планетарного образования существовала приблизительно от 10^5 до 10^6 лет. В то же время на рост планет земного типа из сплющенной вращающейся смеси пыли и газа, происходивший в результате столкновений и соединения массы более мелких тел, потребовалось около $10^7 \div 10^8$ лет. Сначала увеличение твердых тел могло происходить за счет физических и химических сил притяжения или под воздействием гравитационных нестабильностей небольшого масштаба в тонком центральном пылевом слое (см., например, [24]). Аккумуляция маленьких планетозималей в планеты могла происходить в результате столкновения отдельных тел. Вполне возможно, что аккумуляция протекала в присутствии газа. Но не исключено, что он выводился из внутренних частей Солнечной системы при помощи солнечного ультрафиолетового или корпускулярного излучения в промежутке времени от 10^4 до 10^6 лет, т. е. за период времени меньший, чем это нужно для роста планет земного типа путем взаимных столкновений [78]. Если это так, то для описания увеличения размеров планет земного типа может быть использовано большое число расчетов, сделанных для механики аккреции, происходящей при отсутствии газа (см., например, [65, 77]). Несмотря на то что были проведены очень детальные расчеты, осталось много неясных вопросов. Очевидно, некоторые из них можно постепенно решать, другие пока решению недоступны.

Из вышесказанного ясно, что различие между двумя наиболее вероятными моделями конденсации Солнечной системы чрезвычайно большое. Оценки величины времени аккреции по той и другой модели сильно отличаются; возможно, различны и термальные режимы планет во время аккреции. До тех пор пока не будет достоверных данных о реальной истории гигантских газовых протопланет ранней Солнечной системы и роли процессов столкновения для роста внутренних планет, наши взгляды на раннюю историю Земли с точки зрения физики будут весьма общими.

2. Химические и минералогические данные

Определение физических свойств, в том числе и движения многих достаточно крупных тел Солнечной системы, может быть проделано точно и многократно. Но тем не менее трудно воссоздать картину ранней истории Солнечной системы, используя эти данные, так как за прошедшее время

в ней происходили многочисленные и сложные изменения. Химические анализы могут быть сделаны для значительно более узкого круга объектов, но поскольку некоторые из этих объектов несут в себе химическую информацию почти в первозданном виде, они явились очень важным источником отправных данных для воссоздания картины ранней истории Солнечной системы. Наиболее важную роль среди этих объектов играют метеориты. Луна также является достаточно информативной относительно первых 500 млн. лет своей истории, т. е. периода времени, о котором для Земли мы располагаем только весьма отрывочными и не очень достоверными материалами.

Происхождение и возраст метеоритов. Г. Юри часто говори, что метеориты — это лишь частички дошедшего до нас внеземного неизмененного материала. Его повышенный интерес к метеоритам оказался более чем оправданным, и интенсивное исследование метеоритов все еще приносит новые и неожиданные сведения о ранней истории Солнечной системы.

Возраст метеоритов. «Биография» метеоритов бедна событиями, но все же они несут достаточно много информации о своем происхождении. Многочисленные определения возраста показали, что большинство метеоритов образовалось около $4{,}55 \pm 0{,}1$ млрд. лет назад. Обзор самых первых определений возраста метеоритов был сделан Андерсом [1, 2] и Вудом [82], последние обзоры опубликованы Кирстеном [37] и Подосеком [56]. Возраст каменных метеоритов, определенный K-Ar- и ^{40}Ar — ^{39}Ar-методами, находится в пределах от максимального чуть больше примерно 4,55 млрд. лет до значений менее 1 млрд. лет. Ясно, что сравнительно низкий калий-аргоновый возраст многих каменных метеоритов является следствием потерь аргона из-за неоднократного разогрева первичных метеоритных тел до или во время разрушения родительских метеоритных тел. Распределение возрастов хондритов, определенное (U, Th)-He-методом, сходно с распределением возрастов, полученным калий-аргоновым методом, хотя датировки захваченного газа не всегда совпадают (см., например, [85]).

Одним из наиболее впечатляющих результатов исследований последних лет является то, что возраст нескольких белых включений метеорита Allende по данным калий-аргонового метода превышает 4,6 млрд. лет [38]. Среди них имеются значения 5,27, 5,37 и 5,43 млрд. лет, т. е. такие, которые почти наверняка превышают возраст Солнечной системы (см. ниже). Известно, что несколько элементов белых включений метеорита Allende имеют аномальный изотопный состав, однако мы не знаем, является ли калий-аргоновый возраст некоторых из этих включений «истинным» или же определяется артефактом потерь калия в солнечной небуле (см., например, [56]).

Радиометрическими методами определения возраста было установлено, что метеориты — это наиболее древние или по крайней мере одни из наиболее древних объектов Солнечной системы. Их возраст не определяет возраст Солнечной системы. Однако распределение продуктов радиоактивного распада свидетельствует о том, что Солнечная система почти наверн-

няка не намного старше 4,6 млрд. лет. Непостоянный избыток ^{129}Xe относительно других изотопов ксенона в метеоритах в основном имеет место из-за различий в отношениях $^{129}I/Xe$ во время образования метеоритов и последующего распада ^{129}I с образованием ^{129}Xe в течение 15,7 млн. лет. Тот факт, что ^{129}I вообще присутствовал во время образования метеоритов, свидетельствует о том, что промежуток времени между концом нуклеосинтеза в нашей части Галактики и образованием метеоритов не мог превышать 10—15 периодов полураспада ^{129}I. Аналогичным образом присутствие избытка $^{131-136}Xe$ в некоторых метеоритах вследствие распада ^{244}Pu указывает на то, что ^{244}Pu присутствовал во время аккреции метеоритного вещества. Если в конце нуклеосинтеза отношение $^{129}I/^{127}I$ было около $2 \cdot 10^{-3}$, а отношение $^{244}Pu/^{238}U$ — около $3 \cdot 10^{-2}$, то промежуток времени между концом нуклеосинтеза и «замораживанием» этих радиоизотопов в метеоритах составлял около 10^8 лет.

В последнее время было показано, что прежде существовали и впоследствии распались ныне не обнаруживаемые нуклиды со значительно более короткими периодами полураспада. ^{26}Mg, образующийся при распаде ^{26}Al (период полураспада 0,76 млн. лет), был обнаружен в углистом хондрите Allende ([46, 47, 29]; см. также [49]). ^{107}Ag, являющийся продуктом распада ^{107}Pd (период полураспада 6,5 млн. лет), был обнаружен в метеорите Santa Clara Келли и Вассербургом [35], а также в других атакситах [31]. Поскольку ^{26}Al имеет короткий период полураспада, он не мог образоваться во время нуклеосинтеза ^{129}I и ^{244}Pu. Простейшими объяснениями существования ныне распавшегося ^{26}Al является вторичный нуклеосинтез, происшедший за несколько миллионов лет до образования включений метеорита Allende [14]. Существование ^{26}Al в то время подтверждает представление о том, что нуклеосинтез участвовал и, возможно, являлся толчком при коллапсе солнечной небулы. Если было образовано достаточное количество ^{26}Al, то, вероятно, он является важным источником тепла в течение первых нескольких миллионов лет истории Солнечной системы и может, по крайней мере частично, объяснить высокие температуры некоторых даже самых небольших тел Солнечной системы.

Состав и строение метеоритов. Состав и строение метеоритов стали предметом активного исследования с начала XIX в., а с 1950 г. данные по детальному петрографическому, минеральному и химическому составам буквально наводнили научную литературу. На долю каменных метеоритов приходится большинство наблюдавшихся упавших метеоритов (табл. 1.1). Железные и железокаменные метеориты вместе составляют всего 7% наблюдавшихся падений. Бóльшая часть каменных метеоритов представлена хондритами, т. е. метеоритами, содержащими глобулы миллиметрового размера (хондры), состоящие из силикатных минералов и силикатного стекла или только из стекла. Ахондриты — это каменные метеориты, не содержащие хондр. Железные метеориты состоят главным образом из металлического железа и никеля. Эти металлы присутствуют в основном как компоненты двух видов твердых растворов: камасита, фазы с низким

Таблица 1.1. Соотношение ходритов, ахондритов, железокаменных и железных метеоритов, падение которых было зарегистрировано, в том числе метеоритов, собранных в Антарктиде (в %)

	Метеориты, падение которых было зарегистрировано [82]	Метеориты, собранные в Антарктиде [39, 84]
Каменные		
Хондриты	85,7	94,9
Ахондриты	7,1	1,5
Железокаменные	1,5	0
Железные	5,7	2,4
Неясного состава	—	1,2

содержанием никеля, и тэнита, фазы с высоким содержанием никеля. В составе железокаменных метеоритов имеется как металлическая, так и неметаллическая фаза.

Существуют различные классификации каждой из основных метеоритных групп (см., например, [3, 51, 74, 75]), но нет универсального метода, позволяющего отнести каждый из отдельно взятых метеоритов к какому-либо семейству, группе или классу. Представляет интерес и широко признана классификация ван Шмуса и Вуда [75] (рис. 1.1), в которой за основу взяты химические группы и петрологические типы и используются буквы

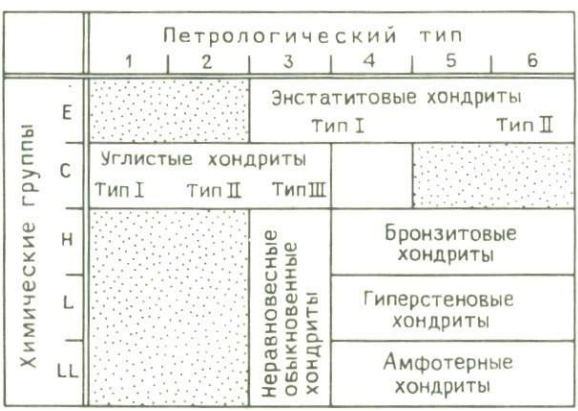


Рис. 1.1. Классификация хондритов по Ван Шмусу и Вуду [75]. Точками обозначены поля составов, неизвестных у хондритов; у хондритов C4 названия нет (воспроизведено с разрешения Pergamon Press, Ltd).

и числа, а не сами названия. Распределение по химическим группам проводится по весовым отношениям общего Fe к SiO_2 и SiO_2 к MgO в валовых анализах с учетом мольного отношения Fe/(FeO+MgO) в оливине и пироксене и отношения металлического железа к общему железу. Распределение по петрологическим типам проведено на основе соотношений пироксенов и полевых шпатов, факта наличия или отсутствия силикатного стекла в зависимости от природы металлов и сульфидных минералов, а также на основании внутренних структур и содержания C и H_2O. Так как в шкале как химических, так и петрологических свойств содержится много переменных, то сравнительно простая классификация может дать очень большую информацию о рассматриваемых каменных метеоритах.

Петрологические типы 3—6 ван Шмусом и Вудом [75] расположены таким образом, чтобы можно было отразить изменения изначально идентичных метеоритов под действием постепенного термометаморфизма. Структура хондритов типа 2 резко отличается; присутствуют стекло, а также сульфиды и неравновесные смеси силикатных минералов. В хондритах типа 6 стекла нет, хондры редки и почти невидимы, присутствуют полевой шпат, силикатные минералы, находящиеся в равновесии друг с другом, а также металлы наряду с троилитом [82]. Сведения о свойствах промежуточных типов легко получить путем интерполяции.

Тип 1 включает метеориты, материал которых состоит полностью из очень мелких частиц с высоким содержанием летучих компонентов. Это соответствует типу 1 углистых хондритов по Виику [79]. Метеориты типа 2 состоят из двух разных фракций: хондр и тонкозернистой матрицы. Хондры часто содержат силикатное стекло. Состав стекол в хондрах таков, что их присутствие может быть объяснено только наличием высокотемпературного режима ($T > 1500$ K), за которым произошло охлаждение; возможно, оно продолжалось в течение нескольких минут (см., например, [57]), за ним последовало еще одно охлаждение до температуры не больше нескольких сотен градусов Кельвина. В то же время мелкозернистая матрица часто содержит органические соединения [27] и ряд минералов, включая филлосиликаты. Возможно, что они образовались гидротермальным путем; они не выдерживают нагрева больше нескольких сотен градусов Кельвина (см., например, [40, 41]). С химической точки зрения, хондры и их матрицы состоят из совершенно разного материала. Относительные количества многих элементов матрицы удивительно соответствуют относительным количествам их на Солнце (см., например, [6]). Однако хондры сильно обеднены достаточно летучими элементами. Общий состав любого отдельно взятого углистого хондрита зависит главным образом от относительных количеств матрицы и хондр.

Сходство составов матриц углистых хондритов и солнечного вещества наводит на мысль о том, что состав матрицы обусловлен ее конденсацией из небулы, в которой соотношение элементов примерно соответствует солнечному, при таких низких температурах, которые обеспечили захват большинства элементов в тех же соотношениях. Отсутствие летучих эле-

ментов в высокотемпературных компонентах (исключая хондры) углистых хондритов может быть объяснено тем, что конденсация этих тугоплавких хондритов происходила при слишком высоких температурах, при которых летучие элементы не удерживаются. Отсутствие летучих элементов в хондритах типа 4—6, а также в тугоплавких включениях углистых хондритов может быть объяснено потерей летучих элементов во время постаккреционного метаморфизма.

Эти представления были объединены в схему равновесной конденсации Ларимером [43], Гроссманом [25] и Гроссманом и Ларимером [26]. По этой схеме небула, имеющая тот же состав, что и Солнце, охлаждалась в условиях давления около 10^{-4} атм от 2000 К до температур ниже 400 К. Последовательность конденсации и взаимодействия конденсатов с остаточной небулой при более низких температурах показаны на рис. 1.2 и 1.3. Ранние конденсаты, образовавшиеся в интервале температур от ~ 1700 до 1440 К, наряду с Al_2O_3, $CaTiO_3$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $MgAlO_4$ состоят в основном из нескольких редких металлов. Следующая главная компонента представлена практически металлическими железом и никелем. Третья главная компонента образована силикатами магния. В сумме на эти три компоненты приходится около 70% «породного» вещества небулы, которое в принципе можно сконденсировать. При последующем охлаждении в состав конденсатов входят более летучие компоненты, включая воду и органические соединения. На этой стадии металлы стремятся прореагировать с H_2S с образованием сульфидов и с H_2O, в результате чего образуются оксиды, которые в свою очередь могут реагировать с силикатными минералами.

Несмотря на то что эта схема может многое объяснить в вопросах химии и минералогии метеоритов и является интересной основой для дискус-

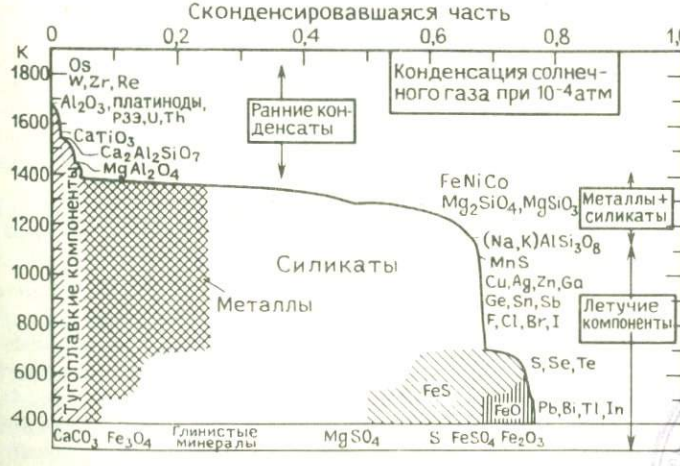


Рис. 1.2а. Последовательность равновесной конденсации солнечной небулы по Ганапати и Андерсу [21] (воспроизведено с разрешения авторов).

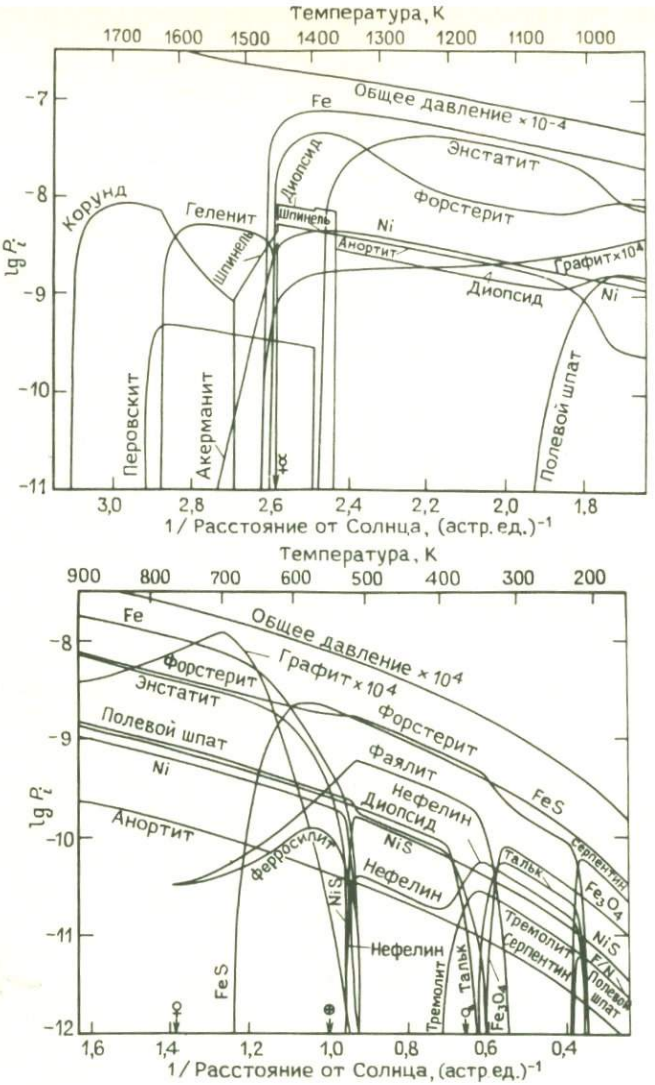


Рис. 1.2б. Последовательность равновесной конденсации солнечной небулы по Баршаю [8]. Химические формулы минералов: корунд — Al_2O_3; перовскит — $CaTiO_3$; геленит — $Ca_2Al_2SiO_7$; акерманит — $Ca_2MgSi_2O_7$; шпинель — $MgAl_2O_4$; железоникелевый сплав — Fe + Ni; форстерит — Mg_2SiO_4; диопсид — $CaMgSi_2O_6$; энстатит — $MgSiO_3$; анортит — $CaAL_2Si_2O_8$; полевой шпат — $(Na, K)AlSi_3O_8$; фаялит — $FeSiO_4$; ферросилит — $FeSiO_3$; нефелин — $(Na, K)AlSiO_4$; троилит — FeS; миллерит — NiS; тремолит — $Ca_2Mg_5Si_8O_{24}H_2$; тальк $Mg_3Si_4O_{12}H_2$; магнетит — Fe_3O_4; серпентин — $Mg_3Si_2O_9H_4$. F/N — полевой шпат и нефелин.

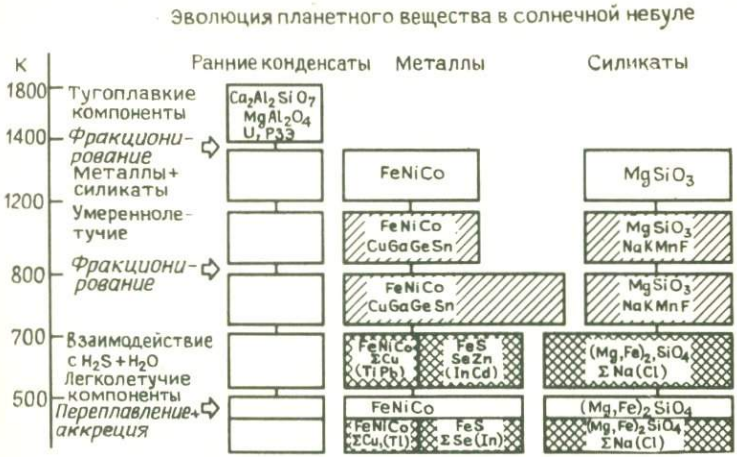


Рис. 1.3. Взаимодействие продуктов конденсации во время охлаждения солнечной небулы по Ганапати и Андерсу [21] (воспроизведено с разрешения авторов).

сий по химии более крупных тел Солнечной системы, она недавно подверглась серьезной критике [6, 4, 5, 80]. В настоящее время мы не располагаем убедительными астрофизическими данными, подтверждающими возможность возникновения таких высоких первоначальных температур, которые необходимы для предлагаемой последовательной конденсации (см., однако, [161]). Более того, наблюдаемая минералогия высокотемпературных фаз уже была объяснена с точки зрения локальных высокотемпературных процессов, в результате которых частично испарился предварительно аккретированный силикатно-металлический материал [18, 83]. Однако нужно еще посмотреть, действительно ли эта интерпретация находится в соответствии с химическими и изотопными характеристиками высокотемпературных включений метеоритов. В настоящее время, по-видимому, этот вопрос еще не решен.

Строение и хронология Луны. До первого полета «Аполлона» вопрос о хронологии Луны был окутан тайной и являлся поводом для жарких дискуссий. После полета «Аполлона» появилось огромное количество литературы. Более 50 000 страниц было опубликовано за 1969—1979 гг., которые пролили свет на многие вопросы истории Луны и ее современного состояния. Но несколько вопросов остались нерешенными; к сожалению, к их числу принадлежит вопрос о происхождении Луны.

Эволюция и внутреннее строение Луны. На рис. 1.4 отражено общепринятое представление о внутреннем строении Луны. Кора Луны отличается от глубинного вещества меньшей плотностью. Химический состав коры также отличается от состава внутреннего вещества. Толщина коры колеблется от 60 до 100 км. Среди поверхностных лунных пород преобла-

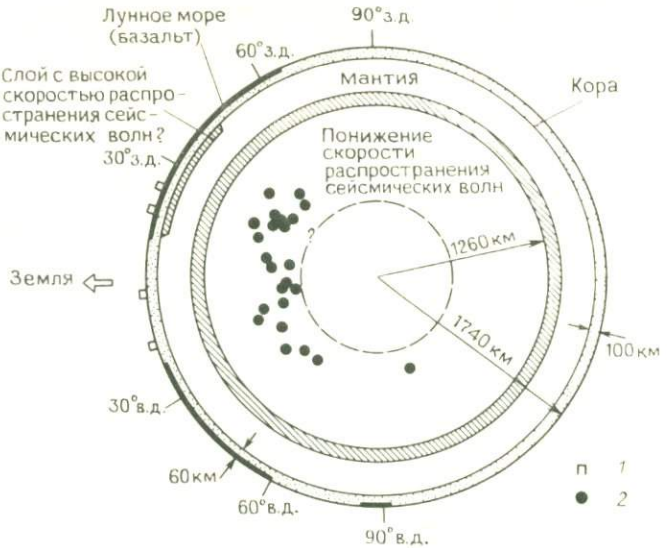


Рис. 1.4. Внутреннее строение Луны. Кора мощностью 60—100 км расположена в мантии, состоящей из двух слоев. Переходная зона между этими слоями находится на глубине между 400 и 480 км. Местоположения эпицентров обычно наблюдаемых «лунотрясений» показаны черными кружочками. Скорости волн P и S резко увеличиваются ниже уровня, показанного в виде заштрихованной части круга [22, 23] (воспроизведено с разрешения авторов). *1* — сейсмометры; *2* — очаги лунотрясений.

дают анортиты и базальты. Базальты лунных морей составляют менее 1% объема лунных пород; несмотря на это, они представляют собой очень весомый объект при визуальных наблюдениях. Общий состав пород лунных материков приведен в табл. 1.2. Они обогащены кальцием и алюминием и, возможно, отделились в процессе кристаллизации от океанской магмы сразу после образования Луны. Предложенные модели кристаллизации такой океанской магмы свидетельствуют о том, что этот процесс был очень сложным и, вероятно, включал в себя циклы фракционной кристаллизации, ассимиляции и перемешивания [28, 48, 76].

Верхняя мантия Луны простирается от нижней границы коры на глубину 400—500 км. Имеются некоторые не совсем убедительные данные о латеральной гетерогенности этой части мантии. Незначительное нарушение непрерывности отмечается на глубине около 480 км. Уменьшение скорости распространения сейсмических волн с этой глубины продолжается до примерно 1000 км. Наиболее сильные нарушения обнаружены в нижней части этой зоны. Природа внутреннего вещества Луны, расположенного ниже 1100 км, является самой неопределенной, но ее свойства говорят о том, что около 1% вещества присутствует в виде расплава. Убедительного доказательства существования лунного ядра все еще нет; по сейсмическим

Таблица 1.2. Химический состав лунных материков, Луны в целом, мантии Земли [69]; см. также [53]. Содержания CaO и Al_2O_3 в образцах Луны, представленные в этих работах, значительно отличаются

	1	2	3	4
SiO_2, %	45	42	46,1	45
TiO_2, %	0,56	0,4	0,2	0,16
Al_2O_3, %	24,6	8,0	4,3	3,3
FeO, %	6,6	12	8,2	8,0
MgO, %	8,6	31	37,6	40
CaO, %	14,2	6,0	3,1	2,6
Na_2O, %	0,45	0,1	0,4	0,2
K, млн$^{-1}$	600	80—100	250	150
U, млрд$^{-1}$	240	30—40	—	15
Th, млрд$^{-1}$	900	120—150	—	60
K/U	2500	2500	—	10000

1 — поверхность материков Луны; 2 — Луна в целом; 3 — мантия Земли; 4 — мантия Земли (NiO = 0,26%, Cr_2O_3 = = 0,44%).

данным размеры его были бы равны 170 ÷ 360 км. Ядро может максимально составлять 2% от всего объема Луны, если оно вообще существует.

Многочисленные определения возраста свидетельствуют о том, что первоначальная дифференциация, проходившая в широких масштабах и обусловившая образование большей части лунной коры, имела место между 4,4 и 4,6 млрд. лет назад (сводку по этому вопросу см. в работе [37]). Исследования изотопов свинца, проведенные в последнее время [54], уточнили эту величину; более точное значение времени образования лунной материковой коры равное 4,46 млрд. лет. В следующие 0,5 млрд. лет лунной истории преобладали удары метеоритных тел. Скорость поступления нелунного вещества, уменьшавшаяся в промежуток времени от 4,5 до 3,9 млрд. лет, достаточно хорошо известна. Плавление внутренних частей Луны, в ходе которого образовались базальты лунных морей, явилось причиной возникновения лавовых потоков в диапазоне времени от 3,9 до примерно 2,6 млрд. лет. Однако вулканизм в пределах лунных морей, вероятнее всего, начался до последних главных столкновений. Удары, в результате которых сформировались крупные впадины, приводили к местному плавлению материала, а не к появлению лавовых потоков, которые заполняли бы впадины лунных морей. Возможно, что источником базальтов была область образования кумулятов, возникшая на ранней стадии широкомасштабного плавления лунной мантии [69]. Со времени окончания излияний базальтов

поверхность Луны была изменена вследствие падения метеоритного вещества, что обусловило формирование таких кратеров, как Коперник, Кеплер, Аристарх и Тихо.

Происхождение Луны. Три гипотезы происхождения Луны, преобладавшие в дискуссиях ученых до полета «Аполлона», все еще имеют своих сторонников. Одна из них, теория захвата Луны, т. е. увлечения ее на орбиту Земли, наиболее маловероятна, так как такой захват крайне трудно объяснить с точки зрения законов механики. Каула [33] оценил гипотезу захвата как сущую фантастику. Сходство изотопного состава кислорода лунного и земного вещества позволяет предполагать общность происхождения Земли и Луны; однако это не является аргументом против гипотезы захвата Луны, поскольку сходные величины $\delta^{18}O$ были обнаружены также в некоторых метеоритах, которые, скорее всего, не имеют отношения ни к Земле, ни к Луне.

Две другие гипотезы предполагают формирование Луны на земной орбите: одна — путем уплотнения материала, отторгнутого от Земли, другая — путем уплотнения накопленного на земной орбите материала во время или после ее аккреции. Гипотеза происхождения Луны вследствие деления Земли не получила большого признания среди ученых, так как ее трудно увязать с законами динамики, однако несомненно, что состав вещества Луны имеет много общего с составом мантии Земли [11]. Рингвуд [61] привел довольно серьезные доводы в пользу гипотезы, по которой материал Луны был полностью образован при испарении мантии Земли, а затем вновь селективно сконденсирован. Поразительное обеднение вещества Луны летучими компонентами, включая Au, Ge, As и Sb, по сравнению с мантией Земли (рис. 1.5) отчасти может быть объяснено тем, что во время процессов испарения и конденсации в системе не было металличе-

Рис. 1.5. Сравнение содержаний элементов (главным образом летучих) в бедных Ti базальтах лунных морей с соответствующими величинами для мантии Земли [61] (воспроизведено с разрешения Springer-Verlag, New York, Inc.).

ского железа. Динамика процесса деления Земли до сих пор недостаточно ясна. Обломки материала, которые отделялись от Земли вследствие светового удара, но не вырывались полностью, двигались по эллиптическим орбитам вокруг центра массы Земли и, возможно, возвращались к тому же месту на эллипсе, откуда начинали полет, т. е. на поверхность Земли. Для ввода обломков материала на околоземную орбиту после их отрыва от Земли требуется последующее ускорение. Наличие огромного облака испарившегося земного вещества, образовавшегося в результате таких же ударов, планетезималей, придает уверенность в своей правоте сторонникам теории деления Земли; они полагают, что увеличение размеров этого облака приводит к ускорению обломков, находящихся в нем в течение некоторого времени. Однако нужно еще посмотреть, обоснованна ли эта модель с точки зрения законов механики.

Если исходить из соответствия законам динамики, наиболее правдоподобной представляется разновидность гипотезы двойной планетной коагуляции [63]. По этой схеме Луна формировалась из кольца дифференцированных обломков вещества на орбите Земли. Но, как полагает Рингвуд [61], геохимические проблемы, вытекающие из этой теории, вообще неразрешимы. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что начало формирования Луны, метеоритов и Земли было почти синхронно и что этот процесс практически завершился около 4,50 млрд. лет назад. Все еще точно не известна связь между происхождением Луны и Земли; возможно, окажется, что совместимы положения всех трех гипотез и все они вместе отражают факты из истории происхождения Луны.

Возраст и строение земли. Возраст Земли не отличается от возраста Луны и метеоритов (см., например, [551]), хотя имеющиеся данные по ранней хронологии Солнечной системы до сих пор допускают колебания в 50—100 млн. лет. Аккреция Земли, очевидно, не могла в основном закончиться до примерно 4,45 млрд. лет назад, т. е. приблизительно спустя 100 млн. лет после образования многих метеоритов. Луна и многие метеориты за 100 млн. лет их формирования нагревались до 1000 °С и выше. Поэтому, видимо, вполне вероятно, что во время аккреции или вскоре после нее Земля или только ее внешняя оболочка были разогреты по меньшей мере до 1000 °С.

Источники энергии, необходимые для разогрева метеоритов и Луны на раннем этапе их развития, окончательно не установлены. Возможно, что на Земле главную роль играли такие процессы, как высвобождение гравитационной энергии и распад радиоэлементов с большими и малыми периодами полураспада, но разогрев во время фазы Солнца стадии Т-Тельца, по-видимому, тоже сыграл свою роль. То, что Земля вначале была очень сильно разогрета, признается всеми учеными, но вопрос о последовательности событий во время аккреции и вскоре после нее все еще остается спорным. Нет единодушного мнения ни относительно состава аккретировавшегося материала, ни относительно того, в каком порядке эта аккреция происходила. Вопрос о природе атмосферы также далеко не однозначен,

а о давлении и составе протоатмосферы можно говорить только в самых общих чертах.

В последнее время было предложено два типа моделей аккреции Земли: модели гомогенной и модели гетерогенной аккреции. Модели первого типа объясняют современное состояние Земли, исходя из аккреции единого материала; в моделях второго типа предполагается существование последовательной аккреции нескольких видов вещества. Из моделей гомогенной аккреции наиболее популярной стала модель, в которую включена аккреция однородной смеси силикатных и металлических частиц, аналогичной обычным хондритам; за аккрецией последовали погружение металлических частиц и объединение их с образованием ядра Земли. Эта модель объясняет, почему мантия практически гомогенна; в этом ее очевидное преимущество. Но к этой модели отнеслись критически, особенно Рингвуд [57, 58, 59, 60], за ее откровенную несостоятельность объяснить сравнительно высокие содержания Ni, Co, Cu и Au и довольно большие степени окисления верхней мантии. Рингвуд [61] доказал, что распространенность сидерофильных элементов, включая Ni, Co, Cu, Ir и Au, в верхней мантии на один или два порядка превышает ту, которая следует из равновесного распределения между металлической фазой и силикатами.

К изучению этого вопроса вернулись Ягоутц и др. [30], которые определили концентрацию главных и второстепенных элементов, а также содержание микроэлементов в шпинель-лерцолитовых включениях щелочных базальтов (см. также Basaltic Volcanism Study Project 1981, section 1.2.11). Такие включения из мантии широко распространены. Они отличаются от базальтов тем, что в целом по составу значительно ближе к мантийным составам. Но их состав изменчив; вероятно, это является следствием магматических процессов, которые видоизменяли мантию в течение последних 4,5 млрд. лет.

На рис. 1.6 показано изменение отношения Mg/Si в ультраосновных нодулях в зависимости от изменения отношения Al/Si. В ультраосновных нодулях эта связь прямая, в то время как в нефракционированных метеоритах она обратная. Соотношения сходных по свойствам тугоплавких элементов (Yb, Sc, Ca, Al) становятся все более и более хондритовыми вдоль линии связи земного типа и существенно хондритовыми при пересечении этих двух линий. Отношение Mg/Si в точке пересечения равно (в пределах точности проведения этих линий) соответствующему отношению в солнечной фотосфере. Все это позволяет предположить, что состав ультраосновных нодулей около пересечения прямых на рис. 1.6 очень близок к составу первичной мантии. Это убеждает в том, что состав ультраосновных нодулей близок к составу пиролитов Рингвуда.

Данные по главным элементам и элементам, содержащимся в незначительных количествах, для большинства первичных нодулей были нормализованы к Si хондритов C1 и нанесены на рис. 1.7 и 1.8. По сравнению с одинаковыми концентрациями сходных по свойствам тугоплавких элементов нормализованные величины непохожих по свойствам тугоплавких ли-

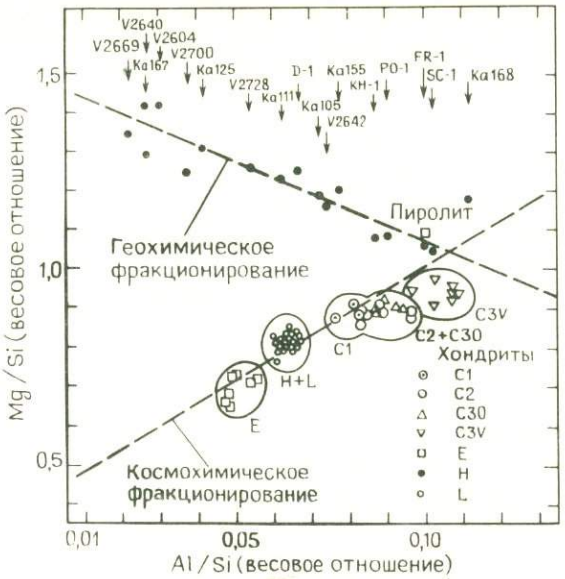


Рис. 1.6. Изменение величин Mg/Si в зависимости от изменения отношений Al/Si в метеоритах и земных ультраосновных нодулях [30] (воспроизведено с разрешения авторов). Перидотиты: V — Виктория (Frey, Green, 1974); K — Капфенштейн (Kural et al., 1979); D — Драйзер-Вайхер; Fr — Центральный массив; Po — Потрилло; KH — Килборн-Хоул; SC — Сан-Карлос.

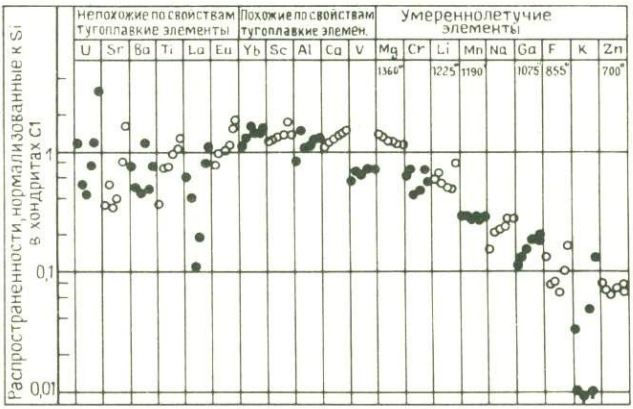


Рис. 1.7. Данные для литофильных элементов в большинстве первичных ультраосновных нодулей, нормалированные к Si в хондритах C1. Для наглядности часть кружочков зачернена (воспроизведено с разрешения авторов).

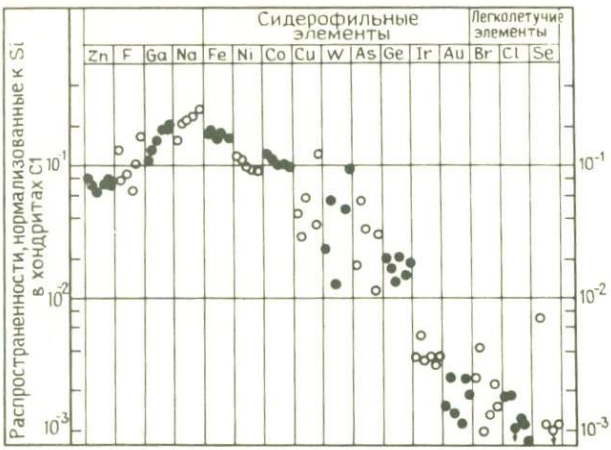


Рис. 1.8. Данные для сидерофильных элементов в первичных ультраосновных нодулях, нормализованные к Si в хондритах C1 [30] (воспроизведено с разрешения авторов).

тофильных элементов имеют большой разброс. Уменьшение относительных величин от Mg к Zn происходит так же, как в хондритах C3, и может быть связано с температурами конденсации этих элементов. Небольшое уменьшение концентраций Ni и Co в мантии Земли по сравнению с хондритами C1, а также хондритовая величина отношений Ni/Co в первичных ультраосновных включениях особо подчеркивают сравнительно высокие концентрации Ni и Co в мантии Земли. Величина Fe/Ni-отношения во включениях примерно в 1,5 раза больше, чем хондритовое отношение. Нормализованные количества Ir и Au более чем в 10 раз меньше содержаний Ni и Co; однако Ir/Au-отношение почти хондритовое, так же как и отношение Os/Pd [52]. Хотя данные, приведенные в работах Ягоутца и др. [30] и Рингвуда [61], несколько отличаются, тем не менее эти различия не отражаются на выводе о том, что количества сидерофильных элементов в мантии не отвечают равновесию мантии и ядра Земли. Если Земля по составу в целом хондритовая, то можно предположить, что термодинамические свойства ядра соответствуют Fe-Ni-фазе в метеоритах, и влияние давления на распределение сидерофильных элементов между силикатной и металлической фазами мало́ (см. также [36]). Было много споров по поводу возможности этих условий. Доводы в пользу того, что Земля имеет состав, близкий к составу хондритов, убедительны (см. [61]), но не являются решающими для сидерофильных элементов.

Данные о составе ядра, особенно о природе его легких элементов, до сих пор не вполне удовлетворительны (см., например, [67]). Рингвуд [61] утверждал, что кислород в ядре находится в составе FeO, но экспериментальные данные, подтверждающие правильность этого предположения, от-

сутствуют, и влияние растворенного O^{2-} на распределение сидерофильных элементов между силикатной и металлической фазами неизвестно. Однако, видимо, маловероятно, что влияние O^{2-} было настолько большим, что им можно объяснить разницу между наблюдаемыми и предполагаемыми количествами сидерофильных элементов в мантии. Бретт [10] решил, что эту разницу можно отнести за счет влияния давления в мантии на распределение сидерофильных элементов между металлической и силикатной фазами. Рингвуд не согласился с этим предположением [59, 61], так как он считает маловероятным, чтобы давление одинаково влияло на распределение всех сидерофильных элементов между силикатной и металлической фазами. С Рингвудом вполне можно не согласиться, но экспериментальные данные, позволяющие проверить предположение Бретта, отсутствуют, и вопрос этот в настоящее время остается открытым.

Можно найти несколько вариантов решения рассматриваемого вопроса в том случае, если окажется, что сидерофильные элементы мантии Земли действительно неравновесны с ядром. Вероятно, простейшее решение предусматривает, что во время аккреции Земли полного равновесия между силикатной и металлической фазами не существовало. Проблема выравнивания концентраций микроэлементов в больших объемах мантии невероятно сложна, и, по-видимому, трудно привести в состояние равновесия большие объемы силикатной и металлической фаз во время погружения металлов и образования ядра. Гетерогенность концентрации сидерофильных элементов в ахондритах является довольно слабым аргументом в пользу этой точки зрения. Содержания Ir в ахондритах по Бедекеру [7], находятся в пределах от 0,8 до 150 млрд$^{-1}$; по Лаулу и др. [45], эта величина колеблется от 0,06 до 31 млрд$^{-1}$. Диапазон изменения содержаний Au в ахондритах, по Эманну [20], составляет 2—60 млрд$^{-1}$, а по Лаулу и др. [45], — 0,08—78 млрд$^{-1}$. Содержания Ir и Au для мантии Земли (табл. 1.3) попадают в широкий диапазон концентраций этих элементов в ахондритах; большая дисперсия их содержаний в метеоритах, возможно, обусловлена магматическими явлениями на самом раннем этапе истории Солнечной системы.

Совершенно другая точка зрения на современную связь системы кора—мантия представлена моделью гетерогенной аккреции Турекьяна и Кларка [70, 71]. По этой модели предполагается, что внутренние части планет состоят из высокотемпературных конденсатов, а при переходе к внешним частям, по-видимому, закономерно увеличиваются конденсаты более низких температур. Высокотемпературные конденсаты, видимо, были лишены веществ, имеющих высокое давление пара. Более низкотемпературные конденсаты, которые, вероятно, в виде налета находились на поверхности планеты, являлись, видимо, материалом типа летучих в углистых хондритах C1. Эта модель привлекательна тем, что довольно просто объясняет отсутствие равновесия между системами кора — мантия в рамках предлагаемой последовательной конденсации. Однако эта гипотеза имеет серьезные недостатки, которые хорошо разобраны Рингвудом [61].

Таблица 1.3. Содержания иридия и золота в ультраосновных нодулях и углистых хондритах [30]

Данные по ультраосновным нодулям	Ir, млрд$^{-1}$	Au, млрд$^{-1}$	Ir/Au
Среднее для 18 нодулей [52]	4,2	0,77	5,45
Среднее для 6 нодулей [30]	3,4	0,5	6,80
Углистые хондриты (данные лаборатории Ягоутца):			
Orgueil C1	480	153	3,1
Murchison C2	660	150	4,4
Vigarano C3	763	151	5,1
Более ранние оценки для верхней мантии:			
Чоу [17]	2,4	3,0	0,80
Рингвуд и Кессон [62]	2,4	4,2	0,57

Нельзя просто ответить на вопросы: почему содержание легких элементов в ядре именно такое? почему отношение $FeO/(MgO+FeO)$ в мантии постоянно? почему в мантии присутствуют высокотемпературные конденсаты и почему отношение сидерофильных летучих элементов в ней не отвечает первичному отношению? Возможно, что все это можно объяснить широкомасштабной постаккреционной гомогенизацией мантии, сопровождавшейся взаимодействием мантии и ядра на границе ядро — мантия. Но очевидно, что такая обширная гомогенизация возможна, а включение этого процесса в первоначальную модель намного усложнит последнюю. Возможно, что наиболее приемлемой моделью аккреции является модель, которая исключает только гомогенную или только гетерогенную аккрецию. Во всяком случае, обе крайности весьма маловероятны; процесс аккреции, по всей видимости, был предельно сложным. Если исходить из химического состава Земли, то очевидно, что, скорее всего, полную конденсацию при высокой температуре в центре гигантской газовой протопланеты следует исключить; против формирования в этих условиях говорит присутствие элементов, имеющих низкие температуры конденсации. С химической точки зрения вполне приемлемой представляется предложенная Уэтериллом и Сафроновым аккреция через планетезимали. Объяснение сравнительно высоких содержаний в мантии сидерофильных элементов можно найти в одном или нескольких из описанных выше вариантов (см., например, [68]).

Металлические Fe и Ni почти наверняка входили в состав материала, падавшего на Землю во время аккреции. Довольно высокая степень окисления современных базальтов или современных вулканических газов, как полагает Рингвуд [61], не исключает факта наличия этих материалов в

мантии во время аккреции. В вопросе о характере природы постаккреционной атмосферы это очень важная проблема, и она обсуждается несколько подробнее в следующей главе. Масса и химический состав атмосферы Земли во время аккреции планеты все еще мало изучены. Ее состав должен быть таким, чтобы восстановление железа и никеля в аккретирующейся Земле было не полным, а масса ее должна быть настолько незначительной, чтобы она во время или после процесса аккреции могла полностью исчезнуть под действием Солнца на самом раннем этапе ее эволюции. В эту схему, по-видимому, входят и Т-Таири-фаза, а также другие даже более интенсивные, но, возможно, более кратковременные фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Anders E.* Meteorite ages. — Rev. Mod. Phys., 1962, v. 34, p. 287—325.
2. *Anders E.* Origin, age, and composition of meteorites. — Space Sci. Rev., 1964, v. 3, p. 583—714.
3. *Anders E.* Chemical processes in the early solar system, as inferred from meteorites. — Accounts Chem. Res., 1968, v. 1, p. 289—298.
4. *Anders E.* Procrustean science: Indigenous siderophiles in the lunar highlands, according to Delano and Ringwood. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th. N.-Y.: Pergamon, 1978, p. 161—184.
5. *Anders E., Wolf R.* Moon and Earth: Compositional differences inferred from siderophiles, volatiles, and alkalis in basalts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 2111—2124.
6. *Anders E., Ebihara M.* Solar-system abundances of the elements. Geochim. Cosmochim. Acta, 1983.
7. *Baedeker P.A.* Iridium. — In: Handbook of Elemental Abundances in Meteorites. Ed. *B. Mason.* N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1971, p. 463—472.
8. *Barshay S.S.* Combined condensation—accretion models of the terrestrial planets. Ph. D. diss. Massachusetts Institute of Technology, 1981.
9. Basaltic Volcanism Study Project. Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets. N.-Y.: Pergamon, 1981.
10. *Brett R.* The Earth's core: Speculations on its chemical equilibrium with the mantle. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, p. 203—221.
11. *Brown G.M.* Chemical evidence for the origin, melting, and differentiation of the Moon. — In: The Origin of the Solar System. Ed. D.F. Dermott. N.-Y.: Wiley, 1978, p. 597—609.
12. *Cameron A.G.W.* Physics of the primitive solar accretion disc. — The Moon and Planets, 1978, v. 18, p. 5—40.
13. *Cameron A.G.W., Pine M.R.* Numerical models of the primitive solar nebula. — Icarus, 1973, v. 18, p. 377—406.
14. *Cameron A.G.W., Truran J.W.* The supernova trigger for formation of the solar system. — Icarus, 1977, v. 30, p. 447—461.
15. *Cameron A.G.W., DeCampli W.M., Bodenheimer P.* Evolution of giant gaseous protoplanets embedded in the primitive solar nebula. Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics. Cambridge, Mass., 1982.
16. *Cameron A.G.W., Fegley M.B.* Nucleation and condensation in the primitive solar nebula. Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics. Cambridge, Mass., 1982.
17. *Chou C.-L.* Fractionation of siderophile element ratios in the Earth's upper mantle and

lunar samples (abstract). — In: Lunar Planet. Sci. v. 9. Houston, Tex.: Lunar and Planetary Institute, 1978, p. 163—165.
18. *Cohen R.E., Kornacki A.S., Wood J.A.* Mineralogy and petrilogy of the Mokoia C3(V) chondrite. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, in press.
19. *DeCampli W.M., Cameron A.G.W.* Structure and evolution of isolated giant gaseous protoplanets. — Icarus, 1979, v. 38, p. 367—391.
20. *Ehmann W.D.* Gold. — In: Handbook of Elemental Abundances in Meteorites. Ed. *B. Mason.* N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1971, p. 479—485.
21. *Ganapathy R., Anders E.* Bulk composition of the Moon and Earth, estimated from meteorites. — In: Proc. Fifth Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta Suppl. v. 5. N.-Y.: Pergamon, 1974, p. 1181—1206.
22. *Goins N.R., Toksöz M.N., Dainty A.M.* Seismic structure of the lunar mantle: An overview. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th. N.-Y.:Pergamon, 1978, p. 3575—3588.
23. *Goins N.R.,Toksöz M.N., Dainty A.M.* The lunar interior: A summary report. — In: Lunar Planet. Sci. v. 10. Houston, Tex.: Lunar and Planetary Institute, 1979, p. 437—439.
24. *Goldreich P., Ward W.R.* The formation planetesimals. — Astrophys. J., 1973, v. 183, p. 1051—1061.
25. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 597—619.
26. *Grossman L., Larimer J.W.* Early chemical history of the solar system. — Rev. Geophys. Space Phys., 1974, v. 12, p. 71—101.
27. *Hayatsu R., Anders E.* Organic compounds in meteorites and their origins. — In: Topics in Current Chem., no. 99. N.-Y.: Springer-Verlag, 1981, p. 1—37.
28. *Herbert F., Drake M.J., Sonett C.P.* Geophysical and geochemical evolution of the lunar magma ocean. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th. N.-Y.: Pergamon, 1978, p. 249—262.
29. *Hutcheon I.D., Steele I.M., Smith J.V., Clayton R.N.* Ion microprobe, electron microprobe and cathodoluminescence data for Allende inclusions with emphasis on plagioclase chemistry. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th. N.-Y.: Pergamon, 1978, p. 1345—1368.
30. *Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H. et al.* The abundances of major, minor, and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th. N.-Y.: Pergamon, 1979, p. 2031—2050.
31. *Kaiser T., Wasserburg G.J.* What is the origin of ^{107}Ag and ^{109}Ag in nickel-rich ataxites. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 12th. N.-Y.: Pergamon, 1981, p. 525—527.
32. *Kant I.* Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels. 1755.
33. *Kaula W.M.* Dynamical aspects of lunar origin. — Rev. Geophys. Space Phys., 1971, v. 9, p. 217—238.
34. *Kaula W.M.* The formation of Sun and its planets. — In: The Physics of the Sun. Chap. 13. Ed. *P.A. Sturrock.* Space Science Board Monograph. 1982.
35. *Kelly W.R., Wasserburg G.J.* Evidence for the existence of ^{107}Pd in early solar system. Geophys. Res. Letters, 1978, v. 5, p. 1079—1082.
36. *Kimura K., Lewis R.S., Anders E.* Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: Implications for the abundance of siderophile elements on the Earth and Moon. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, v. 38, p. 683—701.
37. *Kirsten T.* Time and the solar system. — In: The Origin of the Solar System. Ed. *S.F. Dermott.* N.-Y.: Wiley, 1978, p. 267—346.
38. *Kirsten T.* Geophysik in Heidelberg. — Sitzungsber. Heidelberger Akad. d. Wiss., Math.-naturw. Kl. Abh. 4 (1979/80), 1980.

39. *Kusunoki K.* A note on the Yamato meteorites collected in December 1969. — In: Yamato meteorites Collected in Antarctica in 1969. Ed. *T. Nagata.* 1-8 Mem. Nat. Inst. of Polar Res., Special Issue no. 5, 1975.
40. *Kvenvolden K., Lawless J., Pering K. et al.* Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. — Nature, 1970, v. 228, p. 923—926.
41. *Kvenvolden K., Lawless J.G., Ponnamperuma C.* Nonprotein amino acids in the Murchison meteorite. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1971, v. 68, p. 486—490.
42. *Laplace P.S.* Exposition de Systéme du Monde. Paris, 1976.
43. *Larimer J.W.* Chemical fractionations in meteorites: I. Condensation of the elements. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, p. 1215—1238.
44. *Larimer J.W., Anders E.* Chemical fractionation in meteorites: II. Abundance patterns and their interpretation. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, p. 1239—1270.
45. *Laul J.C., Keays R.R., Ganapathy R., Anders E., Morgan J.W.* Chemical fractionation in meteorites: V. Volatile and siderophile elements in achondrites and ocean ridge basalts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 329—345.
46. *Lee T., Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J.* Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al. — Geophys. Res. Letters, 1976, v. 3, p. 109—112.
47. *Lee T., Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J.* Aluminum-26 in the early solar system: Fossil or fuel? — Astrophys., 1977, v. 211, p. L1 7—110.
48. *Longhi J., Boudreau A.E.* Complex igneous process and the formation of the primitive lunar crustal rocks. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10th. N.-Y.: Pergamon, 1979, p. 2085—2105.
49. *Lorin J.C., Christophe Michel-Levy M.* Radiogenic ^{26}Mg fine-scale distribution in Ca—Al inclusions of the Allende and Leoville meteorites. — In: Short Papers of the Fourth Int. Conf., Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology. Ed. *R.E. Zartman.* U.S. Geol. Surv. Open-File Report no. 78—701, 1978, p. 257—259.
50. *Lynden-Bell D., Pringle J.E.* The evolution of viscous discs and the origin of the nebular variables. — Month. Not. Roy. Astron. Soc., 1974, v. 168, p. 603—637.
51. *McSween H.Y., Jr.* Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. — Rev. Geophys. Space Phys., 1979, v. 17, p. 1059—1078.
52. *Morgan J.W., Wandless G.A.* Terrestrial upper mantle: Siderophile and volatile trace element abundances (abstract). — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10th. Houston, Tex.: Lunar Planetary Institute, 1979, p. 855—857.
53. *Morgan J.W., Anders E.* Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1980, v. 77, p. 6973—6977.
54. *Oberly F., Huneke J.C., Wasserburg G.J.* U—Pb and K—Ar systematics of cataclysm and precataclysm lunar impactites (abstract). — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10 th. Houston, Tex.: Lunar and Planetary Institute, 1979, p. 940—942.
55. *Patterson C.* Age of meteorites and the Earth. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, v. 10, p. 230—237.
56. *Podosek F.A.* Isotopic structures in solar system materials. — Ann. Rev. Astron. Astrophys., 1978, v. 16, p. 293—334.
57. *Ringwood A.E.* Genesis of chondritic meteorites. — Rev. Geophys, 1966, v. 4, p. 113 — 174.
58. *Ringwood A.E.* Chemical evolution of the terrestrial planets. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, v. 30, p. 41—104.
59. *Ringwood A.E.* Core-mantle equilibrium: Comments on a paper by R. Brett. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, p. 223—230.
60. *Ringwood A.E.* Composition and Petrology of the Earth's Mantle. N.-Y.: McGraw-Hill, 1975.
61. *Ringwood A.E.* Origin of the Earth and Moon. N.-Y.: Springer-Verlag, 1979.

62. *Ringwood A.E., Kesson S.E.* Basaltic magmatism and the bulk composition of the Moon, 11. Siderophile and volatile elements in Moon, Earth and chondrites: Implications for lunar origin. — The Moon, 1977, v. 16, p. 425—464.
63. *Ruskol E.L.* The origin of the Moon. — In: Proceedings of the Soviet-American Conference on Cosmochemistry of the Moon and Planets. Ed. *J. Pomeroy, N. Hubbard.* Wash., D.C.: NASA SP—370, 1977, p. 815—822.
64. *Safronov V.S.* Evolution of the Protoplanetary Cloud and Formation of the Earth and the Planets. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1972.
65. *Slattery W.L.* Protoplanetary core formation by rain-out of iron drops. — The Moon and Planets, 1978, v. 19, p. 443—457.
66. *Slattery W.L., DeCampli W.M., Cameron A.G.W.* Protoplanetary core formation by rain-out of minerals. — The Moon and Planets, 1980, v. 23, p. 381—390.
67. *Stevenson D.J.* Models of the Earth's core. — Science, 1981, v. 214, p. 611—619.
68. *Sun S.-S.* Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 179—192.
69. *Taylor S.R.* Structure and evolution of the Moon. — Nature, 1979, v. 281, p. 105—110.
70. *Turekian K.K., Clark S.P., Jr.* Inhomogeneous accumulation of the Earth from the primitive solar nebula. — Earth Planet. Sci. Lett., 1969, v. 6, p. 346—348.
71. *Turekian K.K., Clark S.P., Jr.* The non—homogeneous accumulation model for terrestrial planet formation and the consequences for the atmosphere of Venus. — J. Atm. Sciences, 1975, v. 32, p. 1257—1261.
72. *Urey H.C.* The Planets. New Haven, Conn.: Yale University Press, 1952.
73. *Urey H.C.* Evidence regarding the origin of the Earth. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1962, v. 26, p. 1—13.
74. *Van Schmus W.R.* The mineralogy and petrology of chondritic meteorites. — Earth-Science Reviews, 1969, v. 5, p. 145—184.
75. *Van Schmus W.R., Wood J.A.* A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, p. 747—765.
76. *Warren P.H., Wasson J.T.* Effects of pressure on the crystallization of a moon-sized «chondritic» magma ocean (abstract). — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10th. Houston, Tex.: Lunar and Planetary Institute, 1979, p. 1304—1306.
77. *Wetherill G.W.* Accumulation of the terrestrial planets. — In: Protostars and Planets. Ed. *T. Gehrels.* Tucson: University of Arizona Press, 1978, p. 565—598.
78. *Wetherill G.W.* Formation of the terrestrial planets. — Ann. Rev. Astron. Astrophys., 1980, v. 18, p. 77—113.
79. *Wiik H.B.* The chemical composition of some stony meteorites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, v. 9, p. 279—289.
80. *Wolf R., Woodrow A., Andres E.* Lunar basalts and pristine highland rocks: Comparison of siderophile and volatile elements. — In: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., 10th. N.-Y.: Pergamon, 1979, p. 2107—2130.
81. *Wood J.A.* Chondrites and the origin of the terrestrial planets. — Nature, 1962, v. 194, p. 127—130.
82. *Wood J.A.* Meteorites and the Origin of Planets. N.-Y.: McGraw-Hill, 1968.
83. *Wood J.A.* The interstellar dust as a precursor of Ca, Al-roch inclusions in carbonaceous chondrites. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 56, p. 32—44.
84. *Yanai K.* Meteorite search in Victoria Land, Antarctica in 1977—1978 austral summer. — In: Proceedings of the Third Symposium on Antarctic Meteorites. Ed. *T. Nagata.* Tokyo: National Institute of Polar Research, 1979, p. 1—8.
85. *Zähringer J.* Rare gases in stony meteorites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, v. 32, p. 209—237.

2. Поступление химических компонентов в атмосферу на самом раннем этапе истории Земли

История Солнечной системы, изложенная в гл. 1, все же фрагментарна, и трудно сказать что-то определенное относительно ее будущего. Однако, видимо, вполне возможно, что процесс конденсации Земли непосредственно из солнечной небулы не был одностадийным. Прямую конденсацию только при высокой температуре, очевидно, исключают сравнительно высокая степень окисления мантии Земли и наличие в Земле низкотемпературных конденсатов. Прямая конденсация в течение всего температурного интервала конденсации солнечной небулы маловероятна, так как трудно себе представить необходимый в этом случае процесс гомогенизации изначально гетерогенной гравитационно стратифицированной Земли.

Вывод о том, что аккреция Земли — процесс многостадийный, подтверждают содержания и изотопный состав редких газов Земли в настоящее время. В этой главе сначала будут рассмотрены данные по содержаниям редких газов, а затем в свете этих данных исследован характер атмосферы на самых ранних этапах истории Земли. Такие исследования можно провести на основе данных по редким газам, а также исходя из зависимостей состава газов от состава силикатных расплавов, вероятно, существовавших во время аккреции Земли или сразу после того, как она закончилась.

1. Содержание и распределение редких газов

В табл. 2.1 приведены содержания редких газов в атмосфере Земли, в табл. 2.2 — их изотопный состав. Содержание гелия в земной атмосфере определяется главным образом его выносом из недр Земли, а также скоростью его диссипации из атмосферы в межпланетное пространство (см., например [28]). Гелий-3, поступающий из мантии Земли, является почти полностью первичным, в то время как большая часть ^{4}He образуется в недрах Земли при радиоактивном распаде изотопов рядов распада урана-235, урана-238 и тория-232.

Все редкие газы, за исключением He являются слишком тяжелыми для того, чтобы диссипировать из атмосферы в сколько-нибудь значительных количествах. В результате ядерных реакций в недрах Земли образуется

Таблица 2.1. Концентрация редких газов в атмосфере Земли на уровне ее поверхности [24]

Элемент	Концентрация, млн$^{-1}$	Время пребывания
Гелий	5,24 ± 0,04	Диссипация происходит за 2 млн. лет
Неон	18,18 ± 0,04	В основном накапливается в атмосфере
Аргон	9340 ± 10	В основном накапливается в атмосфере
Криптон	1,14 ± 0,01	В основном накапливается в атмосфере
Ксенон	0,087 ± 0,001	В основном накапливается в атмосфере

очень небольшое количество неона, однако бóльшая часть неона в современной атмосфере представлена первичным неоном. Среди изотопов аргона преобладает ^{40}Ar, который образуется в коре и мантии в результате радиоактивного распада ^{40}K, а затем поступает в атмосферу. Аргон-36 и аргон-38 находятся в атмосфере фактически в первичных соотношениях.

Таблица 2.2. Изотопный состав благородных газов в атмосфере (по Холленду [24])

Элемент (изотоп)	Распространенность, %	Элемент (изотоп)	Распространенность, %
Гелий		*Криптон*	
^{3}He	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	^{78}Kr	0,354 ± 0,002
^{4}He	~100	^{80}Kr	2,27 ± 0,01
Неон		^{82}Kr	11,56 ± 0,02
^{20}Ne	90,5 ± 0,07	^{83}Kr	11,55 ± 0,02
^{21}Ne	0,268 ± 0,002	^{84}Kr	56,90 ± 0,1
^{22}Ne	9,23 ± 0,007	^{86}Kr	17,37 ± 0,2
Аргон		*Ксенон*	
^{36}Ar	0,337	^{124}Xe	0,096
^{38}Ar	0,063	^{126}Xe	0,090
^{40}Ar	99,600	^{128}Xe	1,919
		^{129}Xe	26,44
		^{130}Xe	4,08
		^{131}Xe	21,18
		^{132}Xe	26,89
		^{134}Xe	10,44
		^{136}Xe	8,87

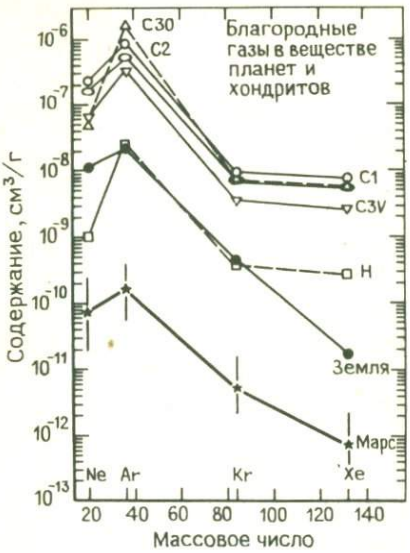


Рис. 2.1. Содержания благородных газов в хондритах, веществе Земли и Марса. Содержания в веществе Земли и Марса были рассчитаны путем деления количества газов в атмосферах каждой из планет на их массы [5] (авторские права Американской ассоциации по прогрессу науки, 1977 г.).

Что касается криптона и ксенона, то их образование в недрах Земли в результате радиоактивного распада незначительно, как и образование неона.

Соотношение между редкими газами в атмосфере сходно с соотношением их в метеоритах. Для расчета содержаний ^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr и ^{132}Xe в Земле (рис. 2.1) количества этих газов в атмосфере были отнесены к массе Земли и выражены в $см^3$ (при стандартных температуре и давлении) каждого изотопа на 1 г вещества Земли. Увеличение содержаний ^{20}Ne к ^{36}Ar и уменьшение их от ^{36}Ar к ^{84}Kr и ^{132}Xe совпадают с картиной распределения этих изотопов в углистых хондритах (C1, C2, C30 и C3V), со средним распределением в обыкновенных железных хондритах (H), а также с распределением в атмосфере Марса.

Кривые на рис. 2.1 по своему характеру, конечно, совпадают не точно. Редкие газы в метеоритах находятся в основном внутри твердого вещества, тогда как кривые для Земли и Марса характеризуют лишь ту часть запасов редких газов этих планет, которые в настоящее время находятся в их атмосферах. Для того чтобы сравнение распределения благородных газов в метеоритах и Земле было корректным, надо также учитывать и газы, содержащиеся в недрах Земли. Вопрос о том, какая часть благородных газов Земли ушла в атмосферу, был и продолжает оставаться очень спорным. По последним данным эта величина колеблется от нескольких десятков процентов до почти нулевого значения, что отвечает полной дегазации. На рис. 2.2а, 2.2б, 2.3а и 2.3б представлены содержания редких газов в ряде мантийных образцов. На них можно видеть большой разброс данных по абсолютным содержаниям редких газов и значительны по сравнению с более легкими редкими газами избыток ксенона относительно редких газов

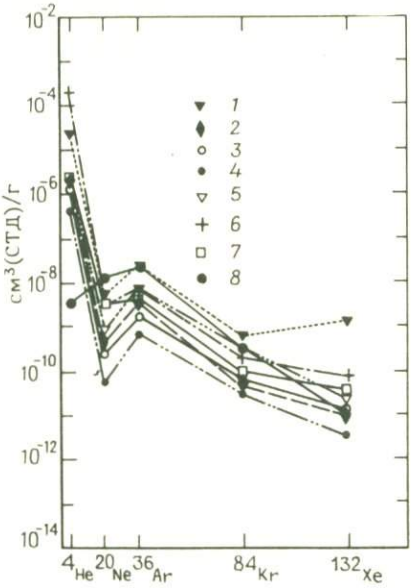


Рис. 2.2а. Содержания редких газов в образцах пород из ЮАР. «Атмосферное» содержание получено путем деления количеств редких газов в атмосфере на массу Земли. Ошибки в определении концентраций редких газов составляют около 10% [30]. *1* — флогопит (DU-02); *2* —перидотит (BF-03); *3* — оливиновый мегакрист (MO-32); *4* — оливиновый мегакрист (MO-36); *5* — авгит-ильменитовое взаимное прорастание (MO-61); *6* — карбонатит; *7* — кимберлитовый силл; *8* — атмосфера (воспроизведено с разрешения Japan Scientific Societies Press).

в земной атмосфере. Если эти образцы представительны для мантии в целом, то можно сказать, что Земля была дегазирована не полностью, но в значительной степени. Согласно наиболее надежным современным оценкам, дегазация Земли прошла приблизительно наполовину (см. гл. 3). Наблюдаемый дефицит ксенона в атмосфере, по-видимому, обусловлен предпочтительным захватом этого газа сланцами [9, 51]. Однако количества анализов редких газов в сланцах недостаточно для доказательства этой гипотезы, и ее правильность находится под большим сомнением.

Добавление редких газов, содержащихся в коре и мантии Земли, к атмосферным редким газам могло бы приблизительно вдвое увеличить содержание в атмосфере ^{20}Ne, ^{36}Ar и ^{84}Kr и в десять раз — содержание ^{132}Xe. Если бы эти данные использовались при построении рис. 2.1, то сходство кривых для Земли и метеоритов не уменьшилось бы, а возросло.

Соотношение редких газов в метеоритах, на Земле и на Марсе сильно отличается от их соотношений на Солнце (рис. 2.4). Это различие наиболее

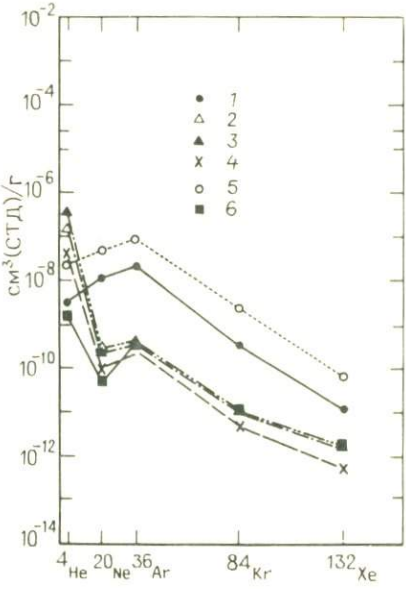


Рис. 2.2б. Содержания редких газов в образцах пород с островов Гавайи и Оки [30]. *1* — атмосфера. Гавайи: *2* — дунит (Хуалалаи, 1801b), *3* — дунит (Хуалалаи, 1801), *4* — оливиновый фенокрист (лава Капухо), *5* — стеклянные брызги (вулкан Килауэа). Оки: *6* — лерцолит (10В-13) (воспроизведено с разрешения Japan Scietific Societies Press).

ярко выражено для отношений $^{20}Ne/^{36}Ar$. На Солнце распространенность ^{20}Ne примерно в сорок раз превышает распространенность ^{36}Ar, тогда как в метеоритах, на Земле и на Марсе ^{20}Ne распространен значительно меньше, чем ^{36}Ar. Это различие фактически исключает возможность того, что основная часть редких газов вошла в состав этих планет в процессе установления высокотемпературного равновесия с газом солнечного состава, хотя величины отношения $^{20}Ne/^{36}Ar$ в атмосферах Марса, Венеры и Земли, по-видимому, все же можно объяснить резко преобладающей потерей неона [37]. Имеющиеся в настоящее время данные по растворимости редких газов в силикатных расплавах приведены в табл. 2.3. Из данных этой таблицы видно, что растворимость редких газов в силикатных расплавах понижается с увеличением атомного веса. Поэтому можно предположить, что величина отношения Ne/Ar в силикатном расплаве, находящемся в равновесии со смесью благородных газов, имеющих солнечное соотношение, больше, чем величина отношения Ne/Ar в газовой фазе. Если для этого непосредственно применимы данные Кирстена [32], то из них следует, что величина отношения $^{20}Ne/^{36}Ar$ в расплавах, находящихся в равновесии с солнечными газами, по-видимому, составляет около 120. Различия между этой величиной отношения и отношениями (рис. 2.1), определенными в метеоритах, атмосферах Земли и Марса, а также в образцах мантии Земли, слишком велики, чтобы придерживаться взгляда о том, что источник редких газов в этих объектах кроется в равновесии расплавов с газом, имеющим солнечный состав. Этот результат является подтверждением вывода,

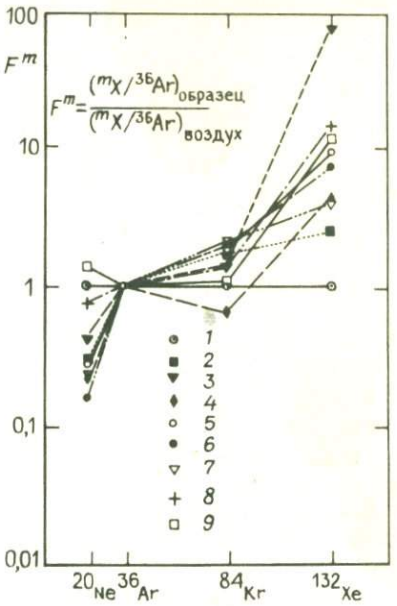


Рис. 2.3а. Содержания редких газов в образцах пород из ЮАР, отнесенные к содержаниям в атмосфере [30]. *1* — атмосфера; *2* — океанская вода; *3* — флогопит (DU-02); *4* — перидотит (BF-03); *5* — оливиновый мегакрист (МО-32); *6* — оливиновый мегакрист (МО-36); *7* — авгит-ильменитовое взаимное прорастание (МО-61); *8* — карбонатит; *9* — кимберлитовый силл (воспроизведено с разрешения Japan Scientific Societies Press).

к которому мы пришли в гл. 1: маловероятно, чтобы аккреция планет проходила при высоких температурах в центральных частях гигантских газовых протопланет, имевших в основном солнечный состав.

В то же время сходство содержаний редких газов в Земле и метеоритах предполагает, что либо Земля и метеориты обрели редкие газы при одинаковых обстоятельствах, либо Земля получила их от большого числа метеоритов. Первое из этих двух предположений, возможно, подразумевает одностадийную историю аккумуляции Земли; вероятность такой истории подвергалась сомнению ранее. Второе предположение включает несколько возможных путей эволюции. Прежде всего это объединение метеоритов непосредственно в планеты земного типа. Имеются также гораздо более сложные пути: метеориты сначала, по-видимому, объединились в объекты размером с Луну, которые затем разрушались с образованием планет. Если смотреть на это исключительно с позиций физики, то более сложная из этих гипотез представляется значительно вероятней (см., например, [62]).

Этот вывод подтверждается данными по изотопному составу редких газов метеоритов и Земли. Уже первые определения показали, что изотопный

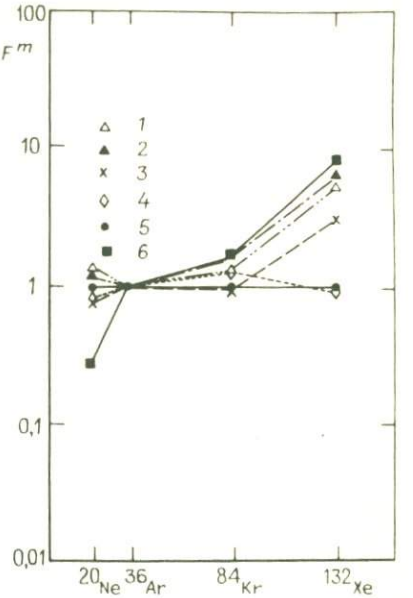


Рис. 2.3б. Содержания редких газов в образцах пород с островов Гавайи и Оки, отнесенные к содержаниям в атмосфере [30]. Гавайи: *1* — дунит (Хуалалаи, 1801b), *2* — дунит (Хуалалаи, 1801), *3* — оливиновый фенокрист (лава Капухо), *4* — стеклянные брызги (вулкан Килауэа), *5* — атмосфера. Оки: *6* — лерцолит (10В-13) (воспроизведено с разрешения Japan Scientific Societies Press).

состав редких газов в метеоритах весьма разнообразен, а проведенная в последнее время кропотливая работа по индентификации всего многообразия газовых компонентов в метеоритах была вознаграждена открытием ряда новых компонентов, каждого со своим изотопным признаком

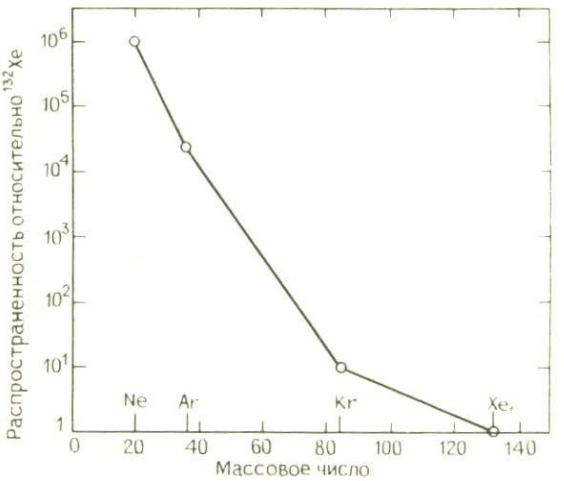


Рис. 2.4. Относительная распространенность ^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr и ^{132}Xe на Солнце [5].

Таблица 2.3. Растворимость* редких газов в силикатных расплавах

Вид расплава, температура	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Энстатитовый, 1500 °C	$1{,}2\cdot10^{-4}$ (а)	$0{,}7\cdot10^{-4}$ (а)	$0{,}2\cdot10^{-4}$ (а)	$[0{,}13\cdot10^{-4}]$ (б)	$[0{,}06\cdot10^{-4}]$ (б)
Габбро-диабазовый, 1300 °C	$27\cdot10^{-4}$ (в)	—	—	—	—
Na-Ca-стекло, 1200 °C	$9{,}2\cdot10^{-4}$ (г)	—	—	—	—
K-Ca-стекло, 1480 °C	$25\cdot10^{-4}$ (г)	—	—	—	—

* Растворимость определялась как концентрация каждого газа в $см^3$ (при стандартных температуре и давлении) в 1 г расплава, находящегося в равновесии с газовой фазой, содержащей данный газ с парциальным давлением 1 атм. (а) — по Кирстену [32], эксперимент; (б) — по Кирстену [32], расчет; (в) — по Герлингу [22]; (г) — по Мулфингеру и Шольце [46].

(см., например, [1 — 3]). Многие из обнаруженных вариаций изотопного состава благородных газов метеоритов вполне понятны и, несомненно, являются следствием различных соотношений нескольких хорошо известных составных частей газа, имеющих различную природу: захваченные первичные газы, внедренные солнечные газы, редкие газы, являющиеся продуктами распада сравнительно короткоживущих радиоизотопов, находившихся в солнечной небуле, и редкие газы, образовавшиеся в результате бомбардировок метеоритов космическими лучами в межпланетном пространстве. Однако об источнике изотопного состава некоторых фракций редких газов до сих пор известно очень мало.

Механизмы поступления редких газов в различные фазы и даже сами эти фазы, являющиеся носителями редких газов, до сих пор — предметы оживленных дискуссий. Льюис с соавторами [35] показали, что большая часть захваченных благородных газов углистого метеорита Allende типа C3V сосредоточена в незначительной ($\leqslant 0{,}01\%$) фазе, устойчивой к воздействию HCl и HF, растворимой в HNO_3 и разлагающейся с помощью других окислителей, таких, как атомарный кислород и H_2O_2 [16]. Следуя традиции, согласно которой вырабатывались ныне уже чуть устаревшие терминологии в этой и смежных с ней областях знания, ученые, обнаружившие эту обогащенную газом фазу, назвали ее Q-фазой (от слова квинтэссенция — quintessence). Андерс и др. [4] и Алертс с соавторами [3] предполагают, что это редкий оксид или сульфид металлов, в то время как Рейнольдс и др. [52] предпочитают интерпретировать Q-фазу как плохо идентифицируемое керогеноподобное углеродистое вещество. Что бы собой ни представляла Q-фаза в действительности, теперь уже доказано, что она играет важную роль как носитель редких газов во многих классах метеоритов [43], и представляется вполне вероятным, что эта фаза образовывалась на всем протяжении существования солнечной небулы на раннем этапе ее конденсации.

Несмотря на исключительную сложность наблюдаемой картины изотопного состава редких газов в метеоритах, все же представляется возможным извлечь из нее некоторую информацию относительно изотопного состава захваченных метеоритами первичных компонентов и сопоставить его с изотопным составом редких газов в атмосфере. Сопоставление изотопного состава благородных газов Земли и метеоритов было проведено Маньюэлом [38]. Однако гелий и неон он не рассматривал. Это объясняется тем, что влияние продуктов спалляций мешает однозначно установить изотопный состав захваченной первичной компоненты этих газов в железных метеоритах. Результаты, полученные Маньюэлом для ксенона и криптона, приведены на рис. 2.5 и 2.6. На этих рисунках изотопные составы криптона и ксенона показаны в виде спектров, нормализованных по соответствующему спектру среднего состава углистых хондритов (СУХ); таким образом,

$$g_m^i = \frac{({}^iX/{}^mX)_{\text{образца}}}{({}^iX^{m}X)_{\text{СУХ}}}. \qquad (2.1)$$

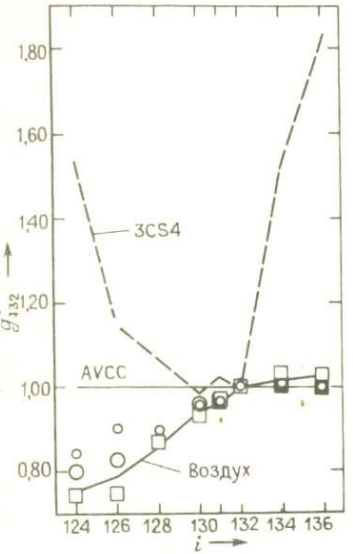


Рис. 2.5. Сопоставление изотопного состава ксенона в образцах мантии Земли, воздухе и метеоритах [38]. Для сравнения использован средний изотопный состав ксенона углистых хондритов (AVCC) (воспроизведено с разрешения Japan Scientific Societies Press). 3CS4 — обогащенный углеродом нерастворимый остаток метеорита Allende; большие светлые квадраты — амфиболовое включение Кирсьютитик; большие светлые кружки — джозефинит, шт. Орегон; большие черные квадраты — амфибол из перидотитового ксенолита; Диш-Хилл, шт. Калифорния; маленькие светлые кружки — железный метеорит Cape York.

Для ксенона (рис. 2.5) в качестве изотопа для сравнения был выбран ^{132}Xe. Средний состав углистых хондритов дан по Крумменахеру и др. [33]. Значения для ^{129}Xe на спектрах не откладывались ввиду возможного влияния дочернего ксенона — продукта распавшегося изотопа ^{129}I. Изотопный состав ксенона в мантийных образцах сходен с изотопными составами ксенона в воздухе и железном метеорите Cape York. По изотопному составу атмосферный ксенон отличается от ксенона среднего состава углистых хондритов, а также от неизвестного Q-ксенона, обнаруженного в обогащенных углеродом нерастворимых остатках метеорита Allende и других углистых метеоритов. Предполагается, что по своему изотопному составу ксенон бедных кальцием ахондритов, видимо, сходен с ксеноном воздуха.

На рис. 2.6. приведена аналогичная картина для криптона. Изотопные данные по криптону для среднего состава углистых хондритов взяты из работы Эйгстера с соавторами [14]. Мантийный криптон по изотопному составу отличается от криптона среднего состава углистых хондритов; его изотопный спектр аномален и противоположен изотопному спектру криптона, обогащенного углеродом нерастворимого остатка метеорита Allende. Если данные на рис. 2.5 и 2.6 репрезентативны, то из них следует, что криптон и ксенон атмосферы по изотопному составу сходны с криптоном и ксеноном железных метеоритов и обедненных кальцием ахондритов, но достаточно сильно отличаются от криптона и ксенона среднего состава углистых хондритов. Поэтому можно сказать, что при накоплении криптона и ксенона в составе Земли их поступление из углистых хондритов, по-видимому, играло небольшую роль.

Этот вывод очень важен для истории самого раннего этапа дегазации

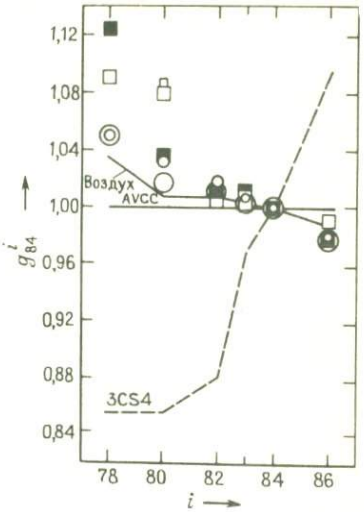


Рис. 2.6. Сопоставление изотопного состава криптона в образцах мантии Земли, воздухе и метеоритах [38]. Обозначения те же, что и на рис. 2.5. Маленькие светлые квадратики — ахондрит Реña Blacea Springs (воспроизведено с разрешения Japan Scientific Societies Press).

Земли. Данные, приведенные на рис. 2.1 и в табл. 2.4, свидетельствуют о том, что концентрации летучих компонентов в углистых хондритах приблизительно на два порядка превышают возможные концентрации этих компонентов в веществе Земли. Если современная Земля образовалась за

Таблица 2.4. Сопоставление содержаний и изотопного состава некоторых летучих элементов в Земле и метеоритах (данные преимущественно из работы [5])

	^{36}Ar, 10^{-8} см^3 (STP)*/г	C, млн$^{-1}$	N, млн$^{-1}$	H, млн$^{-1}$	δD, ‰	$\delta^{13}C$, ‰
Земля	4**	30***	2**	75**	−2	−6
Хондриты						
Углистые						
C1	87	36000	2800	7900	+24	(−7)—(−11)
C2	130	23000	1500	8900	(+5)—(−17)	(−4)—(−10)
C3V	33	6700	61	500	+18	−18
C30	164	4700	60	1000	−12	−16
Обычные						
H3	9,8	2280	86	10****		
H4	2,9	1310	47	5****		
H5	1,4	1100	43	4****		
H6	0,9	1060	50	4****		
H (средневзвешенное)	2,0	1190	47	5****	?	−24

* STP — стандартные температура и давление. ** Оценка для Земли в целом [24]. *** Оценка для Земли в целом без мантии. **** Величины ненадежные; они получены из предположения, что 8% содержания углерода находится в составе полимера с отношением C/H = 1.

счет консолидации углистых хондритов, то одновременно с консолидацией или сразу же вслед за ней Земля должна была потерять очень большое количество летучих компонентов. Однако после того как Солнце прошло ранние стадии распада, крупные потери летучих компонентов очень маловероятны с физической точки зрения.

С другой стороны, если предположить, что Земля представляет собой объединение фрагментов, никогда не содержавших таких больших количеств газов, как в углистых хондритах, или образовалась за счет объединения фрагментов, в которых к этому времени сильно уменьшился первоначальный запас редких газов, то в обоих случаях для объяснения небольшого содержания летучих компонентов в нашей планете нет необходимости привлекать крупные потери газа на самом раннем этапе истории Земли. Различия изотопных составов криптона и ксенона в веществе Земли и в газах, захваченных метеоритами, были рассмотрены выше для доказательства того, что лишь небольшая часть газов, содержащихся в Земле и в настоящее время, поступило в ее состав из углистых хондритов.

Если эти доводы верны, то, вероятно, Земля уже в самом начале своего существования содержала небольшое количество летучих компонентов. Для объяснения малого содержания летучих компонентов в Земле нет необходимости ссылаться на крупные их потери на раннем этапе истории планеты. Рингвуд [53, гл. 4, 8], например, отмечал, что общий состав Земли довольно легко можно получить, если смешать около одной части низкотемпературного конденсата небулы (имеющего состав, подобный составу хондритов CI) с девятью частями высокотемпературного конденсата, потерявшего различные количества летучих металлов в соответствии с их летучестью. Однако данные по редким газам говорят о том, что даже присутствие в земной смеси лишь 10% вещества с составом, соответствующим неизмененному составу хондритов CI, видимо, не позволяет объяснить различия между изотопными составами этих газов в хондритах CI и в атмосфере Земли.

О распределении редких газов между атмосферой и сконденсированными частями увеличивавшейся в размерах планеты можно сказать совсем немного. Однако вероятнее всего, что в процессе образования Земли первичные редкие газы каким-то образом захватывались ее веществом и до сих пор еще выносятся из ее недр. Не так давно обнаруженный факт более высокой величины отношения $^3He/^4He$ во многих вулканических газах и газовых включениях в алмазах и вулканических стеклах по сравнению с атмосферой Земли [11, 29, 34, 50] очень трудно объяснить, если не привлечь процессы захвата и последующего выноса первичного гелия из тела Земли. Вероятно, захват происходил посредством обычного присоединения твердых объектов, содержавших редкие газы. При ударе некоторое количество редких газов, очевидно, высвобождалось. Затем они поступали в состав Земли путем адсорбции на твердых частицах и (или) растворения в магме на поверхности увеличивавшейся в размерах планеты. Парциальное давление редких газов в атмосфере, которое было бы необходимо для объясне-

ния оцененных концентраций этих газов в твердом веществе Земли, можно определить при помощи данных, приведенных на рис. 2.1 и в табл. 2.3. Однако, исходя из многих соображений, эти результаты нельзя считать окончательными. Это, в частности, обусловлено большим разбросом опубликованных значений растворимости гелия в силикатных расплавах, а также отсутствием аналогичных данных по растворимости других редких газов в силикатных расплавах. Более близкие к истине значения необходимых парциальных давлений редких газов, полученные при помощи имеющихся в настоящее время данных, не являются невероятно большими. Однако если период роста Земли в размерах составлял около 100 млн. лет и если половина времени диссипации ^{3}He атмосферы не превышала 1 млн. лет, то для обеспечения современной концентрации этого изотопа в мантийном веществе в атмосфере того времени должны были бы содержаться чрезвычайно большие его количества. Поэтому в целом можно сказать, что, вероятно, а) основное количество редких газов, так же как и других летучих компонентов, было захвачено Землей непосредственно вместе с падающим на нее веществом и что б) вторичный захват летучих компонентов веществом Земли после их высвобождения при ударе падающего вещества играл незначительную роль с точки зрения накопления этих компонентов внутри планеты.

Представления о самом раннем этапе истории Земли, полученные на основании накопленных данных по распространенности и изотопному составу редких газов, таким образом, можно вполне отнести к классическим. По-видимому, Земля формировалась посредством аккумуляции фрагментов ранее консолидированного вещества с довольно небольшим содержанием летучих компонентов. Некоторое количество этих летучих компонентов перед захватом Землей в процессе аккреции было вынесено в раннюю атмосферу. С тех пор благодаря дегазации недр Земли летучие компоненты постепенно пополняли атмосферу и гидросферу. При этом ряд летучих компонентов неоднократно вовлекался в круговорот сквозь земную кору и верхнюю мантию.

2. Состав вулканических газов на раннем этапе истории Земли

Мы не знаем, какой была температура Земли в конце главного периода ее роста. Однако вполне возможно, что приповерхностные температуры были достаточно высокими для широкомасштабного, если не повсеместного, плавления. Если Луна образовалась путем отторжения части земного вещества, то плавление должно было быть повсеместным. О высоких температурах говорят результаты расчета термальной истории Земли во время аккреции. Даже если аккумуляция вещества Земли продолжалась 100 млн. лет [63], то аккреция, вероятно, сопровождалась вулканизмом; последний мог начаться и на конечных этапах аккреции. Интенсивность вулканизма и состав вулканических газов всегда сильно влияли на химию атмосферы

и океанов Земли. Таким образом, если бы были известны количество и характер первых вулканических газов, то многое можно было бы узнать относительно химии приповерхностных частей Земли на самых ранних этапах ее истории.

Среди множества параметров, характеризующих состав вулканических газов, несомненно, одним из наиболее важных является их окислительное состояние. Окисление вулканических газов на раннем этапе истории Земли, вероятно, в основном определялось присутствием металлического железа и силикатов, содержащих FeO. Доводы в пользу и против присутствия железа в верхней мантии во время аккреции были рассмотрены в гл. 1. Взвесив все за и против, можно предположить, что некоторое количество железа все же, вероятно, присутствовало в верхней мантии.

В моделях гетерогенной аккреции допускается, что металлическое железо сосредоточивается в виде ядра. Что касается силикатной мантии, то считается, что она добавляется позднее. При объяснении современной степени однородности мантии такие модели сталкиваются с серьезными проблемами. Интуитивно они представляются маловероятными, поскольку среди падающих в настоящее время на Землю метеоритов встречаются как железные, так и железокаменные. Если только не верно предположение Рингвуда [53] о том, что кислород, растворенный в металлическом железе, при высоких давлениях мешает захвату сидерофильных элементов из силикатов, то равновесие мантии с большим количеством Fe°, вероятно, исключается высоким содержанием сидерофильных элементов в верхней мантии (см. гл.1). Тем не менее высокое содержание сидерофильных элементов вполне согласуется с присутствием малых количеств Fe° в верхней мантии на раннем этапе истории Земли, и оно попросту могло быть результатом отсутствия равновесия между падающим на Землю Fe° и окружающими силикатами перед погружением металлического железа вниз в сторону ядра.

Теперь мы можем попытаться определить состав вулканических газов, поступавших из мантии на самых ранних этапах истории Земли. Было выполнено большое число экспериментальных работ для того, чтобы определить фугитивность кислорода в газах, находящихся в равновесии с силикатами в присутствии металлического железа. Фугитивность кислорода в паровой фазе, находящейся в равновесии с твердыми фазами и с расплавами в системе Fe—O—MgO—SiO_2 при температурах, близких к ликвидусу, определялась в работах [44, 45, 57, 58]. На рис. 2.7 приведено большое количество данных для этой системы при общем давлении 1 атм в диапазоне температур между 1100 и 1400°C. В фазовые ассоциации при низких фугитивностях кислорода в нижней затемненной области входит металлическое железо (I). При умеренных фугитивностях кислорода устойчивы силикатные фазы с вюститом (W) или без него. При высоких фугитивностях кислорода в верхней затемненной области устойчивы как силикатные фазы, так и магнетит (M). Гематит устойчив в области значений фугитивности кислорода, лежащей за пределами границ рис. 2.7.

В реальной мантии Земли положение граничных кривых для силикатных

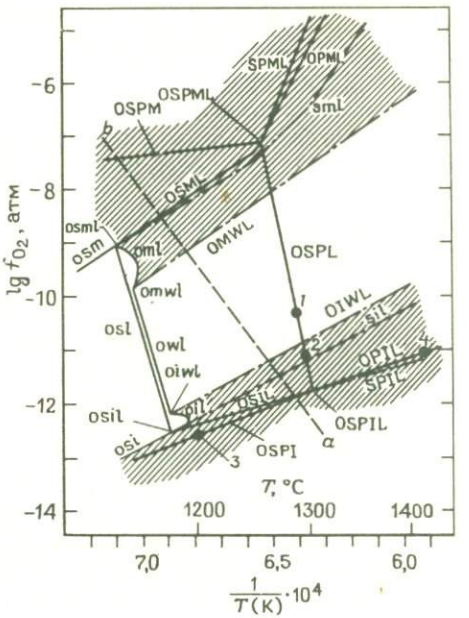


Рис. 2.7. Диаграмма 1 / T-lgO_2, демонстрирующая положение большинства границ четырехкомпонентных фазовых ассоциаций системы Fe — O — MgO — SiO_2 [58]. Тонкие линии — границы в тройной системе Fe — O — SiO_2 [36, 44]. Положение точек *1* и *2* — по данным Шпейделя и Нафзигера [58], точек *3* и *4* — по данным Нафзигера [48] и Нафзигера и Муана [49]. Прописные буквы — фазы четырехкомпонентных ассоциаций, строчные буквы — фазы трехкомпонентных ассоциаций в системе Fe — O — SiO_2. Штрих-пунктирные линии — дополнительные границы трехкомпонентных (тонкие линии) и четырехкомпонентных (толстые линии) фазовых ассоциаций, необходимые для определения T-f_{O_2}-условий четырехкомпонентной ассоциации кремнезем — магнетит — жидкая фаза (SML), оливин — магнетит — жидкая фаза (OML), кремнезем — железо — жидкая фаза (SIL) и оливин — железо — жидкая фаза (OIL). Положение границы ассоциации кремнезем — пироксен — железо — жидкая фаза (SPIL) в настоящее время точно неизвестно и показано штрих-пунктир-пунктирной линией. На диаграмме не приведены все возможные линии, исходящие из точек omwl и oiwl. Заштрихованные области соответствуют T-f_{O_2}-полям устойчивости ассоциаций, в состав которых входят магнетит и металлическое железо (воспроизведено с разрешения журнала American Journal of Science).

расплавов, скорее всего, отличается от их положения в системе Fe—O—MgO—SiO_2. Однако эти различия, вероятно, невелики. Уокер [61] определил связь между f_{O_2} в газовой фазе и составом лунных базальтовых расплавов при 1400°C, находящихся в равновесии с железной капсулой. При увеличении f_{O_2} железо в контейнере окисляется и переходит в силикатный расплав. При уменьшении f_{O_2} железо (II) силикатного расплава восстанав-

ливается до металлического состояния, а расплав обедняется железом. При температуре 1400°C все величины значительно меньше величины f_{O_2} железо-вюститового буфера. Сопоставление рис. 2.8 и рис. 2.7 показывает, что расплавы, в которых величина отношения Fe/(Mg+Fe) сходна с соответствующей величиной мантии Земли (около 0,12), попадают в диапазон значений f_{O_2}, установленный для расплавов простой системы Fe—O—MgO—SiO_2.

С увеличением общего давления фугитивность кислорода вдоль некоторых одновариантных линий отчасти изменяется, и при давлениях свыше 17,5 кбар становится устойчивым ферросилит ($FeSiO_3$). Это давление соответствует глубине около 50 км в мантии. Различные воздействия давления на систему Fe—O—SiO_2 были описаны в работе [36], а приблизительное соотношение фаз в системе Fe—O—MgO—SiO_2 при общем давлении около 15 кбар показано на рис. 2.9.

О соотношении фаз при еще больших давлениях, а также о фугитивности кислорода в газах, находящихся в равновесии с вероятными фазами мантийного вещества, известно очень мало. Белл и Мао [7] подняли вопрос о том, что при очень высоких давлениях возможно диспропорционирование железа (II) на металлическое железо и железо (III). Если такое диспропорционирование действительно происходит в мантии, то этот процесс мог бы оказывать большое воздействие на химию мантийного вещества, а также на эволюцию окислительного состояния вулканических газов.

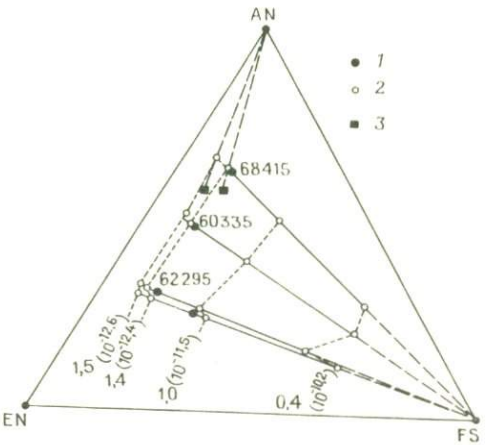


Рис. 2.8. Величины f_{O_2} (в скобках) в газах, находящихся в равновесии с железными капсулами и расплавами с составами, аналогичным составам лунных базальтов [61]. AN — анортит, EN — энстатит, FS — ферросилит. *1* — вещество в начале эксперимента; *2* — стекло; *3* — стекло с плагиоклазом. Эксперименты проводились в железных капсулах при 1400°C с контролем P_{O_2} (воспроизведено с разрешения авторов).

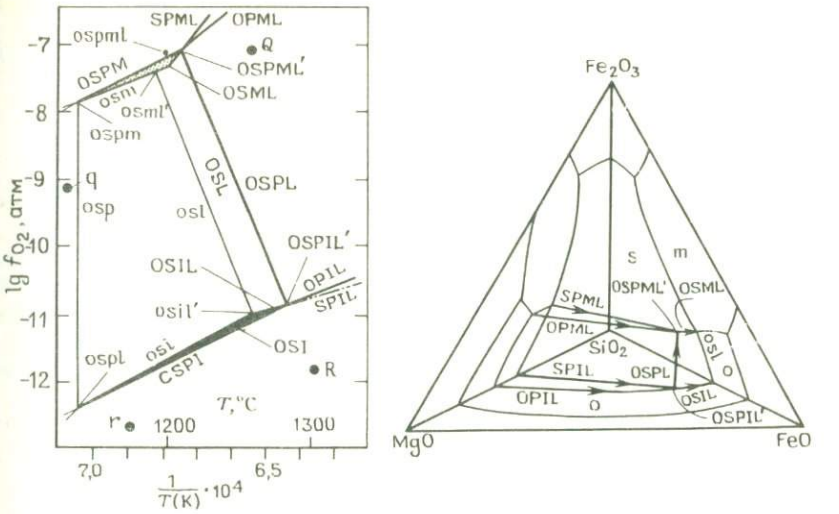


Рис. 2.9. Фазовые соотношения в части системы Fe — O — MgO — SiO_2 при общем давлении 15 кбар [58]. На диаграмме справа схематически показано положение линий ликвидуса. На 1 / T-lgf_{O_2}-диаграмме слева демонстрируются некоторые границы фазовых ассоциаций, аналогичных приведенным на рис. 2.7. Сокращения те же, что и на рис. 2.7. Наряду с положением точек пересечения при общем давлении 15 кбар приведено положение соответствующих точек при общем давлении 1 атм (рис. 2.7). Это сделано для того, чтобы показать различия при изменении давления. Точка Q соответствует точке OSPML на рис. 2.7, точка q — точке osml на рис. 2.7, точка R — точке OSPIL на рис. 2.7, точка r — точке osil на рис. 2.7. Затененная область соответствует ассоциации OSI. Границы фазовых ассоциаций в тройной системе рассмотрены в работе [36]. Соотношения на трехкомпонентной диаграмме даны в весовых процентах (воспроизведено с разрешения журнала American Journal of Science).

Вулканические газы, находящиеся в равновесии с основной магмой, насыщенной относительно железа, оливина, пироксена и кремнезема при температуре 1300°C, имеют величину f_{O_2} около 10^{-12} атм. Если железо действительно присутствовало в верхней мантии во время аккреции и сразу же после ее окончания, то вполне вероятно, что первые в истории Земли вулканические газы, которые выносились из мантии, имели примерно такую же температуру и приблизительно такое же значение f_{O_2}. Даже в настоящее время фугитивность кислорода, присущая шпинелям из по крайней мере некоторых верхнемантийных перидотитов, близка к f_{O_2} границы железо — вюстит [6].

Величина f_{O_2} паровой фазы, находящейся в равновесии с магмой при данной температуре, определяет ряд важных отношений фугитивности. Возможно, наиболее важным из них является отношение фугитивности во-

дорода к фугитивности воды. Константа равновесия для реакции

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2 \qquad (2.2)$$

равна

$$K_{(2.2)} = \frac{f_{H_2} \cdot f_{O_2}^{1/2}}{f_{H_2O}}.$$

В интервале температур, представляющем наибольший интерес для генерации магмы, значение $K_{(2.2)}$ хорошо известно (табл. 2.5). На рис. 2.10 показано положение линий OSPI и OSPM при общем давлении 1 атм и 15 кбар в сопоставлении с положением линий при постоянной величине отношения f_{H_2}/f_{H_2O}. Расшифровка сокращений приведена в подписи к рис. 2.7. При общем давлении 1 атм линия OSPI лежит между линиями $f_{H_2}/f_{H_2O} = 1$ и $f_{H_2}/f_{H_2O} = 10$, а линия OSPM — между линиями $f_{H_2}/f_{H_2O} = 10^{-2}$ и $f_{H_2}/f_{H_2O} = 10^{-3}$.

В расплавах, генерируемых в мантии, содержащей металлическое железо, фугитивность кислорода вдоль одновариантных линий OSPI и OSPM также определяет отношение f_{CO}/f_{CO_2}.

Для реакции

$$CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2} O_2 \qquad (2.3)$$

Таблица 2.5. Константы равновесия для некоторых важных реакций между газами. Рассчитано при помощи данных, взятых из «Термохимических таблиц» [26, 27]

Температура, К	lg $K_{(2.2)}$	lg $K_{(2.3)}$	lg $K_{(2.4)}$	lg $K_{(2.5)}$	lg $K_{(2.6)}$
298	−40,06	−45,07	−140,3	−86,82	−57,22
1000	−10,07	−10,22	−41,83	−23,01	−18,33
1100	−8,89	−8,88	−38,03	−20,55	−16,84
1200	−7,90	−7,77	−34,85	−18,48	−15,58
1300	−7,07	−6,82	−32,17	−16,74	−14,50
1400	−6,35	−6,02	−28,86	−15,25	−13,59
1500	−5,73	−5,32	−27,86	−13,95	−12,80
1600	−5,18	−4,71	−26,12	−12,82	−12,10
1700	−4,70	−4,17	−24,57	−11,81	−11,48

$$K_{(2.2)} = \frac{f_{H_2} \cdot f_{O_2}^{1/2}}{f_{H_2O}}; \quad K_{(2.3)} = \frac{f_{CO} \cdot f_{O_2}^{1/2}}{f_{CO_2}}; \quad K_{(2.4)} = \frac{f_{CH_4} \cdot f_{O_2}^{2}}{f_{CO_2} \cdot f_{H_2O}^{2}};$$

$$K_{(2.5)} = \frac{f_{H_2S} \cdot f_{O_2}^{3/2}}{f_{SO_2} \cdot f_{H_2O}}; \quad K_{(2.6)} = \frac{f_{NH_3} \cdot f_{O_2}^{3/4}}{f_{N_2}^{1/2} \cdot f_{H_2O}^{3/2}}.$$

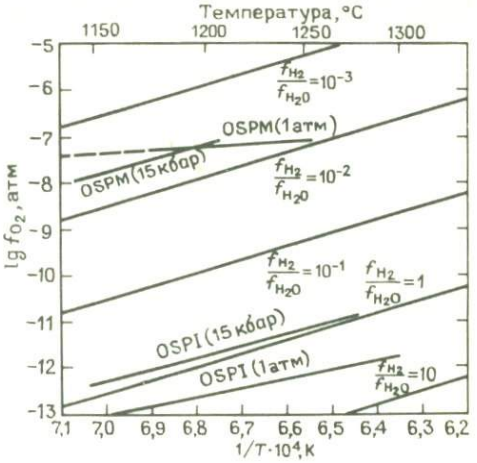


Рис. 2.10. Относительное положение изолиний различных величин отношения f_{H_2}/f_{H_2O} и линий OSPI и OSPM в системе Fe — O — MgO — SiO_2. Источники данных см. в тексте.

величины константы равновесия $K_{2.3}$

$$K_{(2.3)} = \frac{f_{CO} \cdot f_{O_2}^{1/2}}{f_{CO_2}}$$

рассчитывались с использованием «Термохимических таблиц» [26] и приведены в табл. 2.5. На рис. 2.11 показано, что в расплавах, находящихся в равновесии с ассоциацией OSPI, величина отношения f_{CO}/f_{CO_2} находится в пределах от 1 до 10. При температуре около 1200°С в расплавах, находящихся в равновесии с ассоциацией OSPM, величина отношения f_{CO}/f_{CO_2} близка к 10^{-2}.

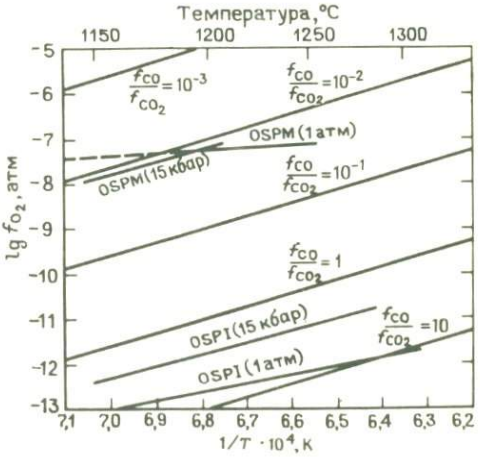


Рис. 2.11. Относительное положение изолиний различных величин отношения f_{CO}/f_{CO_2} и линий OSPI и OSPM в системе Fe — O — MgO — SiO_2. Источники данных см. в тексте.

Если графит находится в твердой фазе, то при любой температуре и величине f_{O_2} значения f_{CO} и f_{CO_2} не изменяются. Френч [15] показал, что при 1000°C давление газа, находящегося в равновесии с графитом, и f_{O_2} буфера магнетит — вюстит (MW) превышает 10 кбар. Для поддержания такой величины давления ($CO+CO_2$) в атмосфере имеющегося в Земле углерода оказалось бы недостаточно. В равновесии с графитами и буферами вюстит — железо (WI) и кремнезем — фаялит — железо (QFI) давление ($CO+CO_2$) значительно меньше, чем при 1000°C. Однако даже при фугитивности кислорода этих буферов при 1200°C давление ($CO+CO_2$) в случае равновесия с графитом превышает максимальную расчетную оценку атмосферного давления, которое могло бы возникнуть за счет всего углерода Земли. Поэтому представляется маловероятным, что на ликвидусе поверхностных магм раннего этапа истории Земли графит находился в твердой фазе. Тем не менее в настоящее время графит присутствует в областях, являющихся источниками базальтов [54].

Величина отношения f_{CH_4}/f_{CO_2} в газовой фазе при высоких температурах определяется равновесием в реакции

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CH_4 + 2O_2, \qquad (2.4)$$

$$K_{(2.4)} = \frac{f_{CH_4} \cdot f_{O_2}^2}{f_{CO_2} \cdot f_{H_2O}^2}$$

и может быть установлена при любой данной температуре лишь в том случае, если известны f_{O_2} и f_{H_2O}. На рис. 2.12 приведены величины отношений f_{CH_4}/f_{CO_2} в паровой фазе с f_{H_2O} = 5 атм в интересующем нас диапазоне температур и f_{O_2}. В таких условиях при магматических температурах f_{CH_4} мала по сравнению с f_{CO_2}, за исключением границы OSPI, где

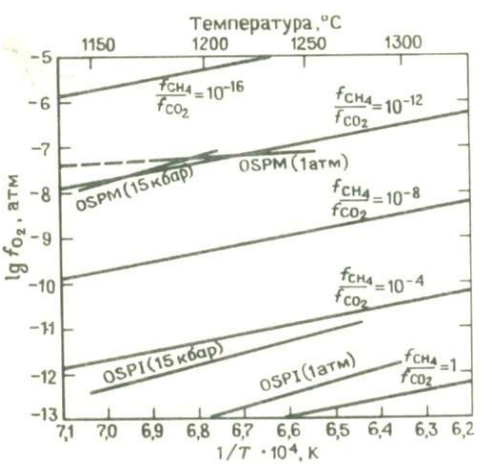


Рис. 2.12. Относительное положение изолиний различных величин отношения f_{CH_2}/f_{CO_2} и линий OSPI и OSPM в системе Fe — O — MgO — SiO_2 при f_{H_2O} = 5 атм. Источники данных см. в тексте.

величины отношения f_{CH_4}/f_{CO_2} равны примерно 0,1. При бо́льших значениях f_{H_2O} величина f_{CH_4} может превысить величину f_{CO_2}. В газах, поступающих из вулканов в спокойном состоянии (не при извержениях), столь высокие значения f_{H_2O} маловероятны. Однако в жидких включениях в алмазах были обнаружены значительные количества метана [39—41]. Происхождение этих включений не ясно, тем не менее содержание метана в них соответствует мантийному источнику с высокими температурой и давлением. Вулканические газы, выносящиеся при извержениях, могут привносить в атмосферу (и, по-видимому, могли привносить в прошлом) значительные количества CH_4.

Величина отношения f_{H_2S}/f_{SO_2} определяется равновесием в реакции

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2S + \frac{3}{2} O_2 , \qquad (2.5)$$

$$K_{(2.5)} = \frac{f_{H_2S} \cdot f_{O_2}^{3/2}}{f_{SO_2} \cdot f_{H_2O}} .$$

На рис. 2.13 показаны изолинии величины отношения f_{H_2S}/f_{SO_2} в паровой фазе, содержащей воду при f_{O_2} = 5 атм. На этом же рисунке приведены линии отношений $\lg f_{O_2}$ и T для минеральных ассоциаций OSPI и OSPM в интервале температур от 1150 до 1350°C. В паровой фазе, находящейся в равновесии с ассоциацией OSPI, f_{H_2S} превышает f_{SO_2}. В то же время в паровой фазе, находящейся в равновесии с ассоциацией OSPM, f_{SO_2} превышает f_{H_2S}. В вулканических газах с более высоким давлением воды равновесие SO_2—H_2S смещается в сторону H_2S. Если пирротин или расплав пирротинового состава находился в мантии в равновесии с ассоциацией, у которой величина f_{O_2} была забуферирована, то в этом случае как величина

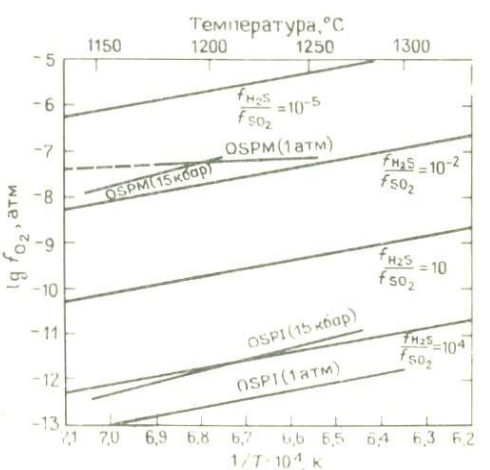


Рис. 2.13. Относительное положение изолиний различных величин отношения f_{H_2S}/F_{SO_2} и линий OSPI и OSPM в системе Fe — O — MgO — SiO_2 и при f_{H_2O} = 5 атм. Источники данных см. в тексте.

f_{S_2}, так и величина f_{SO_2}, конечно, также были забуферированы.

Окислительное состояние азота, растворенного в базальтовых расплавах, зависит от f_{H_2O} и f_{O_2}, а также от общего количества растворенного азота и его соединений.

На рис. 2.14 приведены изолинии отношения $f_{NH_3}/f_{N_2}^{1/2}$. Они были рассчитаны, исходя из константы равновесия реакции

$$\frac{1}{2}\,N_2 + \frac{3}{2}\,H_2O \rightleftarrows NH_3 + \frac{3}{4}\,O_2\,, \qquad (2.6)$$

$$K_{(2.6)} = \frac{f_{NH_3} \cdot f_{O_2}^{3/4}}{f_{N_2}^{1/2} \cdot f_{H_2O}^{3/2}}\,,$$

для газов, содержащих водяной пар с $f_{H_2O} = 5$ атм. Величина отношения $f_{NH_3}/f_{N_2}^{1/2}$ всегда намного меньше единицы, даже в случае равновесия с металлическим железом. Поэтому NH_3 играет важную роль в качестве носителя азота в вулканических газах лишь при величинах $(P_{NH_3} + P_{N_2}) \leqslant \leqslant 10^{-4}$ атм.

В табл. 2.6 приведены полученные в результате расчета некоторые из рассматриваемых отношений фугитивностей при f_{O_2}, равной 10^{-12} или 10^{-8} атм. Они сравниваются с величинами этого отношения в современных вулканических газах. Вулканические газы, выносившиеся на раннем этапе истории Земли с низким давлением в равновесии с металлическим железом, по-видимому, состояли в основном из H_2 и H_2O. Среди соединений углерода, видимо, преобладал CO, среди соединений серы — H_2S, а среди соединений азота — скорее всего N_2.

Окислительное состояние современных вулканических газов совершенно иное. Величина f_{O_2} в них составляет приблизительно 10^{-8} атм. Это немно-

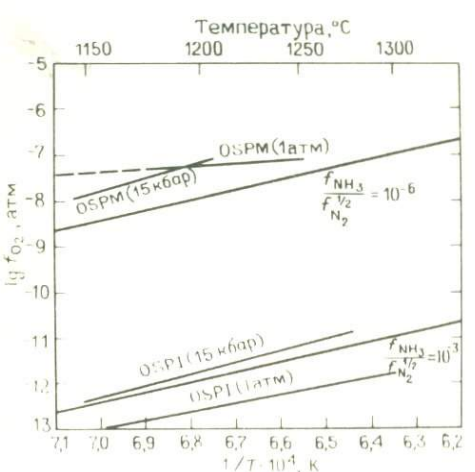


Рис. 2.14. Относительное положение изолиний различных величин отношения $f_{NH_3}/f_{N_2}^{1/2}$ и линий OSPI и OSPM в системе Fe — O — MgO — SiO_2 при $f_{H_2O} = 5$ атм. Источники данных см. в тексте.

го меньше значения, необходимого для равновесия с ассоциацией OSPM в интервале температур от 1150 до 1200°C [10, 19—21, 55, 56], и достаточно хорошо согласуется с минеральным составом базальтов и диабазов. В настоящее время в составе вулканических газов преобладает H_2O; H_2 присутствует в весьма подчиненных количествах. Среди углеродсодержащих веществ преобладает CO_2 (см. также [47]), среди серосодержащих — SO_2, среди азотсодержащих веществ — N_2.

Весьма вероятно, что окислительно-восстановительное состояние континентальных вулканических газов всегда попадало в диапазон значений, приведенных в табл. 2.6. Существенных изменений окислительного состояния базальтовых пород за последние 2,5 млрд. лет зарегистрировано не было [59]. Однако из некоторых косвенных данных следует, что в архейских базальтовых магмах величина f_{O_2}, по-видимому, была меньше, чем в более молодых базальтовых магмах. От величины f_{O_2} сильно зависит содержание хрома в базальтовых магмах. Это объясняется тем, что при низких значениях f_{O_2} общее содержание хрома в этих магмах может возрастать за счет привноса Cr^{2+}. Древние расслоенные интрузии — Стиллуотерский и Бушвельдский комплексы и Великая Дайка — богаче хромом по сравнению с их более молодыми аналогами: современными базальтами срединно-океанских хребтов, а также фанерозойскими офиолитами. Уокер (личное сообщение, 1982) отметил, что это различие, по-видимому, связано с постепенным увеличением f_{O_2} в мантии. Этот вопрос, несомненно, заслуживает более тщательного исследования.

Вопреки некоторым точкам зрения современное окислительное состояние базальтов и связанных с ними вулканических газов может дать лишь весьма незначительную информацию об окислительном состоянии мантии во время или сразу же после аккреции. Однако оно все же накладывает ограничения на любые результаты интерпретации окислительного состояния мантии и вулканических газов раннего этапа истории Земли, поскольку эти результаты не должны противоречить более поздней эволюции окислительного состояния вплоть до современного состояния Земли. Для эволюции может быть предложена вполне приемлемая интерпретация, но она недостаточно убедительна. Если приведенное выше поверхностное описание раннего этапа истории Земли является хотя бы в общих чертах правильным, то вскоре после аккреции элементное железо, очевидно, должно было быть удалено из мантии. Это связано с тем, что трудно себе представить, чтобы фаза с такой плотностью, как у элементного железа, осталась бы в мантии вместо того, чтобы быстро погрузиться вглубь. После этого окислительное состояние магм в мантии, очевидно, определялось локальным валовым составом мантии, а также условиями равновесия (или близкого к нему состояния) между отдельными окислительно-восстановительными парами в магме и остаточных твердых фазах.

Среди элементов, которые могут иметь в мантийном веществе более одной степени окисления, самыми значимыми с количественной точки зрения являются железо, водород, сера и углерод. После удаления Fe^0 железо,

Таблица 2.6. Сопоставление расчетных величин отношений фугитивностей в газах при $f_{O_2} = 10^{-12}$ и $f_{O_2} = 10^{-8}$ с отношениями фугитивностей, наблюдаемыми в некоторых современных вулканических газах

Отношение фугитивностей	$f_{O_2} = 10^{-12}$, $f_{H_2O} = 5$ атм		$f_{O_2} = 10^{-8}$, $f_{H_2O} = 5$ атм		Вулканические газы с острова Сертси и из Эрта'Эйл [24]
	$T = 1400$ К	$T = 1500$ К	$T = 1400$ К	$T = 1500$ К	
f_{H_2}/f_{H_2O}	$10^{-0,3}$	$10^{+0,3}$	$10^{-2,3}$	$10^{-1,7}$	$10^{-2,1}$—$10^{-1,3}$
f_{CO}/f_{CO_2}	1,0	$10^{+0,7}$	$10^{-2,0}$	$10^{-1,3}$	$10^{-1,5}$—$10^{-1,3}$
f_{CH_4}/f_{CO_2}	$10^{-3,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-11,5}$	$10^{-10,5}$	CH_4 не наблюдался
f_{H_2S}/f_{SO_2}	$10^{+3,4}$	$10^{+4,7}$	$10^{-2,6}$	$10^{-1,3}$	H_2S не наблюдался*
$f_{NH_3}/f_{N_2}^{1/2}$	$10^{-3,6}$	$10^{-2,8}$	$10^{-6,6}$	$10^{-5,8}$	

* H_2S недавно был обнаружен в гавайских вулканических газах.

вероятно, присутствовало в основном в двухвалентном состоянии. Эта точка зрения будет верна только в том случае, если дальнейшие исследования не покажут, что в верхней мантии более важную роль (по сравнению с современными представлениями) играет реакция диспропорционирования «FeO» на Fe° и «Fe_2O_3».

Водород, видимо, присутствовал в основном в составе воды гидратированных силикатов (включая OH^-). Однако можно предположить, что в некоторых местах какая-то часть H_2 находилась вместе с редкими газами. Сера, вероятно, существовала в основном как составная часть пирротина. Углерод, очевидно, находился в виде графита, алмаза, а также в составе карбонатов (см. например, [12]). Если в мантии сохранилось очень небольшое количество H_2, то H_2O, высвобождавшаяся во время плавления, выступала в роли окислителя в магмах, генерировавшихся в пределах мантии. В результате взаимодействия H_2O с Fe^{2+} образовывалось некоторое количество Fe^{3+}:

$$2Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows 2Fe^{3+} + O^{2-} + H_2 . \qquad (2.7)$$

При взаимодействии H_2O с FeS образовывался SO_2:

$$FeS + 3H_2O \rightleftarrows «FeO» + SO_2 + 3H_2 , \qquad (2.8)$$

а при взаимодействии H_2O с углеродом образовывались CO, CO_2, CH_4:

$$C° + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 , \qquad (2.9)$$

$$C° + 2H_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2, \qquad (2.10)$$

$$2C° + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 . \qquad (2.11)$$

В ходе реакций декарбонизации с образованием CO_2 и силикатных минералов изменения степени окисления углерода, по-видимому, не происходило.

Детальный анализ процессов плавления в мантии, включая анализ всех соответствующих равновесий, пока невозможен. Однако мы можем показать, что химия некоторых современных вулканических газов и окислительно-восстановительное состояние некоторых базальтовых магм совместимы с плавлением мантии при предлагаемых условиях.

Рассмотрим первую реакцию (2.7). Для нее константа равновесия равна

$$K_{(2.7)} = \left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}}\right)^2 \cdot \frac{a_{O^{2-}} \cdot f_{H_2}}{f_{H_2O}} .$$

Поскольку в течение процесса плавления $a_{O^{2-}}$ и полные коэффициенты активности $\gamma_{Fe^{3+}}$ и $\gamma_{Fe^{2+}}$ приблизительно постоянны, выражение константы может быть переписано в виде

$$K'_{(2.7)} = \left(\frac{m_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}}}\right) \cdot \frac{f_{H_2}}{f_{H_2O}} .$$

Значение $K'_{(2.7)}$ для базальтов можно получить из данных Фьюдейли [17].

На рис. 2.15 приведены значения $\lg m_{Fe^{3+}}/m_{Fe^{2+}}$ в базальтовых и андезитовых магмах, находящихся в равновесии с паровой фазой с изменяющейся f_{O_2}. Тангенс угла наклона линий наибольшего приближения должен быть равен 0,25. Однако тот факт, что тангенсы углов наклона на графике ближе к 0,20, свидетельствует в пользу того, что отношение коэффициентов активности $\gamma_{Fe^{3+}}/\gamma_{Fe^{2+}}$ не совсем постоянно или что на наклон линий оказывает некоторое влияние комплексообразование одной или обеих форм железа. Для наших целей, по-видимому, лучше всего принять измеренное значение отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} при 1200°C и $f_{O_2} = 10^{-8,0}$ атм (эта величина близка к фугитивности кислорода современных базальтовых магм). Теперь можно рассчитать значение константы равновесия для реакции

$$4«FeO» + O_2 \rightleftarrows 4«FeO»_{(1,5)}; \qquad (2.12)$$

при указанной температуре и величине f_{O_2}

$$K'_{(2.12)} \cong \left(\frac{m_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}}}\right)^4 \cdot \frac{1}{f_{O_2}} = \frac{(10^{-0,65})^4}{10^{-8,0}} = 10^{5,4\pm0.2}.$$

Константа равновесия $K'_{2.12}$ связана с константами $K'_{(2.7)}$ и $K'_{(2.1)}$ выражением

$$K'_{(2.7)} = (K'_{(2.12)})^{1/2} \cdot (K_{(2.1)}).$$

Отсюда следует, что при 1200°C $K'_{(2.7)} = 10^{-3,2\pm0,1}$.

Если плавление происходит в мантии, то паровая фаза, вероятно, отсутствует. Однако наличие в мантийных оливинах жидких включений, обогащенных CO_2, свидетельствует о том, что даже в местах формирования базальтов в них, по-видимому, образуются полости. При отсутствии паро-

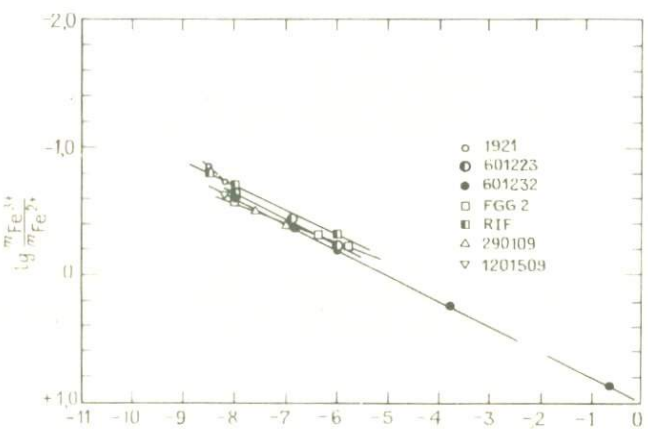


Рис. 2.15. Зависимость величины отношения $m_{Fe^{3+}}/m_{Fe^{2+}}$ в базальтовых и андезитовых магмах от f_{O_2} при 1200°C (по данным Фьюдейли [17]).

вой фазы степень, до которой взаимодействуют Fe^{2+} и H_2O по реакции, описываемой уравнением (2.7), зависит от соотношения активности и концентрации H_2 в базальтах и андезитах. Растворимость H_2O в базальтовых и андезитовых расплавах измерялась Гамильтоном, Бернемом и Осборном [23] (табл. 2.7). Эти исследователи показали, что в таких расплавах вода растворяется посредством реакции

$$H_2O + O^{2-} \rightleftharpoons 2OH^-. \qquad (2.13)$$

Однако в расплавах присутствует и молекулярная вода. Роль молекулярной воды возрастает при увеличении общего содержания воды, а при общем массовом содержании, составляющем приблизительно 4%, содержание молекулярной воды становится равным содержанию «OH^- воды» [60]. Поскольку величина $a_{O^{2-}}$ довольно постоянна, а общее содержание воды невелико, константа равновесия для реакции (2.13), равная

$$K_{(2.13)} = \frac{a^2_{OH^-}}{f_{H_2O} \cdot a_{O^{2-}}},$$

может быть аппроксимирована выражением

$$K'_{(2.13)} \simeq \frac{(2m_{H_2O})^2}{f_{H_2O}}.$$

Таблица 2.7. Растворимость воды в базальтовых и андезитовых расплавах при 1100 °C [23]

Номер опыта	Давление, бар	Растворимость, %	
		по массе	мольный
	Базальт		
204	1,034	3,09	10,15
196	2,000	4,59	14,37
203	3,000	5,93	17,82
200	4,000	7,30	21,07
209	5,343	8,51	23,73
205	6,067	9,37	25,52
	Андезит		
A12	1,034	4,49	14,00
A8	2,000	6,04	17,96
A9	3,000	7,40	21,15
A11	4,000	8,70	23,98
A14	5,309	10,08	26,76

Из экспериментальных данных следует, что при 1100°C для базальтов

$$m_{H_2O} \approx 5{,}3 \cdot 10^{-2} f_{H_2O}^{1/2} \quad \text{моль/кг расплава;}$$

при той же температуре для андезитов

$$m_{H_2O} \approx 8{,}0 \cdot 10^{-2} f_{H_2O}^{1/2} \quad \text{моль/кг расплава.}$$

Растворимость воды в этих расплавах мало зависит от температуры. Поэтому использование приведенных данных по растворимости для расчетов при 1200°C внесет незначительную ошибку.

Аналогичные данные по растворимости H_2 в силикатных расплавах отсутствуют. Можно предположить, что поведение H_2 аналогично поведению редких газов и что его концентрация в силикатных расплавах пропорциональна f_{H_2} в сосуществующей газовой фазе.

$$m_{H_2} = B_{H_2} \cdot f_{H_2} . \tag{2.14}$$

Константа B_{H_2} в уравнении (2.14) есть не что иное, как константа H_2 закона Генри. Бландер с соавторами [8] установили, что константы закона Генри для растворимости редких газов в расплавах солей описываются выражением

$$B_i = a \exp(-br_i^2), \tag{2.15}$$

где a и b — постоянные, а r_i — кинетический радиус атомов редких газов. Согласно Кирстену [32], это выражение сохраняет силу и для относительной растворимости редких газов в энстатитовых расплавах. Поскольку молекулярный радиус H_2 близок к атомному радиусу Не, растворимости обоих газов, вероятно, сходны.

Для решения рассматриваемой проблемы необходима растворимость водорода. К ней наиболее близка приведенная в табл. 2.3 величина растворимости гелия в габбро-диабазовом расплаве при 1300°C по Герлингу [22][1]. В этом случае

$$B_{H_2} \approx B_{He} \approx \frac{27 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ (STP)/(г} \cdot \text{атм)}}{2{,}2 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \text{ (STP)/моль}} \cdot 10^3 \text{ г/кг} \approx$$

$$\approx 1{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(кг} \cdot \text{атм).}$$

Для базальтов при температуре около 1200°C выражение для $K'_{(2.7)}$ может быть теперь преобразовано в

$$K'_{(2.7)} \approx 10^{-3{,}2 \pm 0{,}1} \approx \left(\frac{m_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}}}\right)^2 \cdot \frac{m_{H_2}}{1{,}2 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{(5{,}3 \cdot 10^{-2})^2}{(m_{H_2O})^2} ,$$

откуда следует, что

$$\frac{m_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}}} \cdot \frac{(m_{H_2})^{1/2}}{m_{H_2O}} \approx 10^{-2{,}3} . \tag{2.16}$$

[1] По данным Герлинга, растворимость гелия составляет 2,68 мм³ в 1 г расплава (растворимость приведена к температуре 0°C при давлении 760 мм рт. ст.). — *Прим. перев.*

Неопределенность величины $10^{-2,3}$ зависит в основном от весьма значительной неопределенности величины B_{H_2}.

Концентрация «FeO» в большинстве базальтов составляет 10 ± 2 вес.%, т. е. равна приблизительно 1,5 моль/кг. Если взаимодействие между растворенными летучими компонентами и остаточными мантийными минералами отсутствует, то, подставляя эту величину в уравнение (2.16), можно рассчитать зависимость отношений H_2/H_2O и Fe^{3+}/Fe^{2+} в базальтовых расплавах от первоначального содержания в них воды. Как показано на рис. 2.15, окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} растворенной в магмах водой не заходит слишком далеко. Если первоначальное содержание воды составляет 1,8 вес.% (т.е. m = 1,0 моль/кг), то в случае равновесия величина отношения $m_{Fe^{3+}}/m_{Fe^{2+}}$ равна 0,035, а при первоначальном содержании воды 3,6 вес.% — 0,055. С увеличением содержания воды в магме роль Fe^{3+} продолжает возрастать, однако в базальтах срединно-океанских хребтов столь высокая концентрация воды, как 4%, маловероятна или по крайней мере необычна (см., например, [18, 31, 42]). Если оцененная растворимость H_2 в магмах слишком мала, то расчетные величины отношения $m_{Fe^{3+}}/m_{Fe^{2+}}$, конечно, окажутся слишком малыми; если же вода а расплавах взаимодействует с остаточными мантийными минералами, то величины отношения окажутся слишком высокими.

В низкощелочных почти неизмененных базальтах срединно-океанских хребтов величина отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} меньше 0,2 (см., например, [13]). Тем не менее для незначительного количества базальтов величины отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} столь же низкие, как это следует из вышеприведенных расчетов, если, конечно, предложенный механизм образования Fe^{3+} в мантийных расплавах является совершенно правильным. Различие между расчетными и наблюдаемыми величинами отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} может быть значительно уменьшено, если учесть влияние взаимодействия между магмами и содержащимися в них летучими компонентами при высвобождении последних вблизи поверхности Земли. Так, субаэральные вулканиты фактически потеряли все свои летучие компоненты. Даже среди субмаринных вулканитов наблюдается тенденция к пузыристости, хотя лавы, излившиеся в более глубоких частях океанского дна, часто удерживают большую часть (если не полностью) содержавшихся в них летучих компонентов (см., например, [42]).

Если высвобожденные летучие компоненты в процессе образования пузырьков продолжают взаимодействовать со своей материнской лавой, то при этом также будет образовываться Fe^{3+}. Это можно показать следующим образом. В паровой фазе внутри пузырьков соблюдается примерное соотношение

$$\frac{f_{H_2}}{f_{H_2O}} \approx \left(\frac{m_{H_2}}{m_{H_2O}}\right)_{пар}.$$

Поэтому при равновесии между базальтами и находящимися внутри пу-

выбросов летучими компонентами будет наблюдаться примерное соотношение вида

$$\left(\frac{m_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}}}\right)^2 \left(\frac{f_{H_2}}{f_{H_2O}}\right) \approx \left(\frac{m_{Fe^{3+}}}{m_{Fe^{2+}}}\right)^2 \left(\frac{m_{H_2}}{m_{H_2O}}\right)_{пар} \cdot 10^{-3,2}. \qquad (2.17)$$

Если первоначальное содержание Fe^{2+} в магме составляло 1,5 моль/кг, величины отношения $m_{Fe^{3+}}/m_{Fe^{2+}}$ в окончательном расплаве, а также отношения m_{H_2}/m_{H_2O} в ассоциирующихся с ним летучих компонентах могут быть рассчитаны как функции первоначального содержания воды в магме. Результаты расчетов приведены на рис. 2.15. При разумных с геологической точки зрения первоначальных концентрациях воды в базальтовых магмах могут быть получены величины отношения $m_{Fe^{3+}}/m_{Fe^{2+}}$ около 0,10.

Однако при помощи этого механизма невозможно объяснить величину отношения Fe^{3+}/Fe^{2+}, равную примерно 0,2. Столь высокие величины отношения, скорее всего, обусловлены потерей H_2 в процессе дегазации последующим взаимодействием H_2O с Fe^{3+}, которое в обеих моделях закрытой системы не учитывается. Еще более высокие величины отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} во многих неизмененных изверженных породах, по-видимому, являются результатом переплавления до того отчасти окисленных веществ, воздействия фракционного плавления и фракционной кристаллизации, а также окисления при участии метеорных и реликтовых вод.

В расчетах, приведших к построению графиков на рис. 2.15, пренебрегалось влиянием серы и углерода на окислительно-восстановительное состояние магм. Видимо, это необоснованно. Лучшей на сегодняшний день оценкой общего количества серы в океанах и земной коре, вероятно, является оценка Холсера и Каплана [25]. Она ($5 \cdot 10^{20}$ моль) свидетельствует о том, что количество серы в океанах и осадочных породах невелико по сравнению с количеством воды ($1{,}1 \cdot 10^{23}$ моль). Если вся приповерхностная сера поступила из мантии в виде SO_2 и если этот SO_2 образовался в результате взаимодействия воды с пирротином (см. уравнение (2.8)), то в результате этого взаимодействия образовалось также около $1{,}5 \cdot 10^{21}$ моль H_2. Эта величина составляет приблизительно 1,3% от количества приповерхностной воды. Поскольку наряду с таким количеством H_2 на поверхность, вероятно, поступила и вода, то, видимо, нельзя считать, что влияние образования SO_2 на окислительно-восстановительное состояние вулканических газов было пренебрежимо мало по сравнению с влиянием образования Fe^{3+}. В некоторых вулканических газах величина отношения SO/H_2O значительно больше величины, которую можно было бы ожидать, исходя из относительной распространенности серы и H_2O в океанах и земной коре. Столь высокие величины отношения, вероятно, связаны с различиями скоростей выноса SO_2 и H_2O из вулканов и(или) с рециклингом летучих компонентов земной коры.

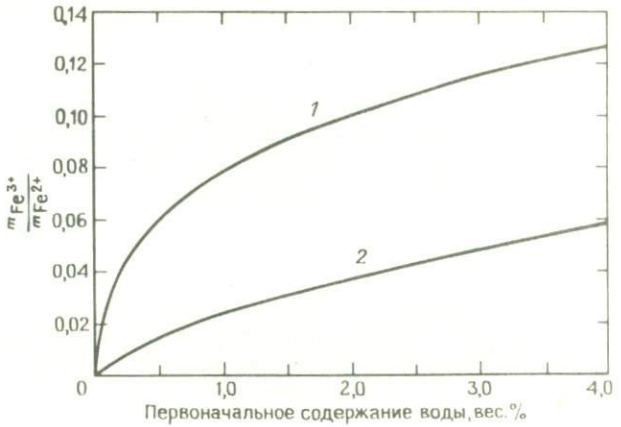


Рис. 2.16. Расчетные зависимости величины отношения $m_{Fe^{3+}} / m_{Fe^{2+}}$ от первоначального содержания воды в магмах, образовавшихся в мантии, лишенной Fe^{3+}. Нижняя кривая показывает связь между $m_{Fe^{3+}} / m_{Fe^{2+}}$ и m_{H_2O} в магме, из которой летучие компоненты не вынесены; верхняя кривая построена для случая, когда летучие компоненты из магмы перенесены в пузырьки. *1* — летучие компоненты из магмы перенесены в пузырьки; *2* — летучие компоненты из магмы не вынесены.

Влияние углерода на окислительно-восстановительное состояние магм, генерируемых в мантии, зависит от степени окисления этого элемента в мантии. Если большая часть углерода находится в мантии в составе карбонатов, то на окислительно-восстановительное состояние магм воздействует только восстановление небольших количеств высвобожденного CO_2 до CO. С другой стороны, присутствие алмазов в кимберлитах доказывает, что по крайней мере некоторое количество элементного углерода в мантии все же имеется. В настоящее время наилучшей оценкой общего содержания углерода в атмосфере, океанах и земной коре является величина около $7{,}5 \cdot 10^{21}$ моль [24]. Если весь этот углерод был высвобожден из мантии посредством реакции (2.10), то одновременно с ним в результате этой же реакции было высвобождено приблизительно $1{,}5 \cdot 10^{22}$ моль H_2. Это количество водорода значительно превышает количество, которое, вероятно, образовывалось при взаимодействии «FeO» с H_2O. Таким образом, если значительная часть углерода находится или находилась в мантии в элементной форме, в расчетах связи отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в лавах с отношением H_2/H_2O в ассоциирующихся с ними вулканических газах допущена серьезная ошибка. Окисление элементного углерода создает дополнительные проблемы для выдвинутых ранее гипотез, объясняющих наблюдаемые пределы величин отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в базальтах срединно-океанских хребтов. Это обусловлено тем, что окисление элементного углерода уменьшает роль взаимодействия H_2O и Fe^{2+} с образованием Fe^{3+} и H_2.

3. Выводы

Соотношение редких газов в Земле аналогично метеоритному, однако отличается от соотношения в солнечных газах. Этот факт наряду с гомогенным распределением низкотемпературных конденсатов в Земле указывает на то, что Земля образовалась вследствие аккумуляции ранее сконсолидировавшихся фрагментов твердого вещества. Изотопный состав криптона и ксенона в атмосфере значительно отличается от изотопного состава этих газов в более богатых летучими компонентами углистых метеоритах и, по-видимому, сходен с изотопным составом этих газов в более бедных летучими компонентами метеоритах. Это говорит о том, что, во-первых, первоначальное содержание летучих компонентов в веществах, объединявшихся при образовании Земли, было ненамного больше по сравнению с содержанием летучих компонентов в Земле в настоящее время и, во-вторых, что основная потеря летучих компонентов Землей не происходила во время аккреции или сразу после ее окончания.

К концу периода аккумуляции Земля, вероятно, была достаточно горячей, в результате этого плавление мантии было явлением широко распространенным. Во время аккреции в верхней мантии, возможно, присутствовало некоторое количество металлического железа. Оно, очевидно, влияло на степень окисления вулканических газов на самом раннем этапе истории Земли. В состав этих вулканических газов, видимо, в основном входили H_2, H_2O, CO и H_2S. Главным носителем азота, скорее всего, был N_2.

После удаления из верхней мантии металлического железа степень окисления вулканических газов, вероятно, определялась главным образом количеством FeO и H_2O в составе мантийных силикатов. В этом случае H_2O выступала в роли окисляющего агента для «FeO», и при взаимодействии H_2O с «FeO», образовывались «Fe_2O_3» и H_2. Количество Fe_2O_3, образовавшегося таким путем, зависело от эволюции летучих компонентов базальтовых магм. Ссылаясь только на этот механизм, можно объяснить величину отношения Fe_2O_3/FeO в современных неизмененных базальтах. Но при этом возникают некоторые трудности. Вопрос осложняется взаимодействием FeS и элементного углерода с водой в областях генерации магмы. Однако это воздействие, по-видимому, не перечеркивает предложенный механизм эволюции связанных с базальтовым вулканизмом газов: от довольно восстановленного состояния во время и сразу после аккреции до значительно более окисленного состава в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Alaerts L., Lewis R.S., Anders E.* Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins: III. LL-chondrites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 1399—1415.
2. *Alaerts L., Lewis R.S., Anders E.* Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their

origins: IV. C3 (Ornans) carbonaceous chondrites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 1421—1432.
3. *Alaerts L., Lewis R.S., Matsuda J.-I., Anders E.* Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins: VI. Presolar components in the Murchison C2 chondrite. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 189—209.
4. *Anders E., Higuchi H., Gros J., Takahashi H., Morgan J.W.* Extinct superheavy element in the Allende meteorite. — Science, 1975, v. 190, p. 1262—1271.
5. *Anders E., Owen T.* Mars and Earth: Origin and abundance of volatiles. — Science, 1977, v. 198, p. 453—465.
6. *Arculus R.J., Delano J.W.* Intrinsic oxygen fugacity measurements: Techniques and results for spinels from upper mantle peridotites and megacryst assemblages. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 899—913.
7. *Bell P.M., Mao H.K.* Preliminary evidence of disproportionation of ferrous iron in silicates at high pressures and temperatures. — Carnegie Inst. Washington Yearbk., 1975, v. 74, p. 557—559.
8. *Blander M., Grimes W.R., Smith N.V., Watson G.M.* Solubility of noble gases in molten fluorides: II. The LiF-NaF-Kf eutectic mixture. — J. Rhys. Chem., 1959, v. 63, p. 1164—1167.
9. *Canalas R.A., Alexander E.C., Jr., Manuel O.K.* Terrestrial abundance of noble gases. — J. Geophys. Res., 1968, v. 73, p. 3331—3334.
10. *Carmichael I.S.E., Nicholls J.* Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. — J. Geophys. Res., 1967, v. 72, p. 4665—4687.
11. *Craig H., Clarke W.B., Beg M.A.* Excess ^{3}He in deep water on the East Pacific Rise. — Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 26, p. 125—132.
12. *Eggler D.H.* Stability of dolomite in a hydrous mantle with implications for the mantle solidus. — Geology, 1978, v. 6, p. 397—400.
13. *Engel A.E.J., Engel C.G., Havens R.G.* Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, v. 76, p. 719—734.
14. *Eugster O., Eberhardt P., Geiss J.* The isotopic composition of krypton in unequilibrated and gas-rich chondrites. — Earth Planet. Sci. Lett., 1967, v. 2, p. 385—393.
15. *French B.M.* Some geological implications of equilibrium between graphite and a C—H—O gas phase at high temperatures and pressures. — Rev. Geophys., 1966, v. 4, p. 223—253.
16. *Frick U.* Anomalous krypton in the Allende meteorite. — Proc. Lunar Sci. Conf., 8th. N.-Y.: Pergamon, 1977, p. 273—292.
17. *Fudali R.F.* Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, v. 29, p. 1063—1075.
18. Garcia M.O., Liu N.W.K., Muenow D.W. Volatiles in submarine volcanic rocks from Mariana Island arc and trough. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 305—312.
19. *Gerlach T.M., Nordlie B.E.* The C—O—H—S gaseous system, Part I: Composition limits and trends in basaltic gases. — Amer. Jour. Sci., 1975, v. 275, p. 353—376.
20. *Gerlach T.M., Nordlie B.E.* The C—O—H—S gaseous system, Part II: Temperature, atomic composition, and molecular equilibria in volcanic gases. — Amer. Jour. Sci., 1975, v. 275, p. 377—394.
21. *Gerlach T.M., Nordlie B.E.* The C—O—H—S gaseous system, Part III: Magmatic gases compatible with oxides and sulfides in basaltic magmas. — Amer. Jour. Sci., 1975, v. 275, p. 395—410.
22. *Герлинг Э.К.* Растворимость гелия в расплавах. — ДАН СССР, 1940, т. 27, № 1, с. 22—23.
23. *Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F.* The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. — Jour. Petrol., 1964, v. 5, p. 21—39.

24. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. — N.-Y.: Wiley, 1978.
25. *Holser W.T., Kaplan I.R.* Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. — Chem. Geol., 1966, v. p. 93—135.
26. JANAF. Thermochemical Tables. U.S. Dept. Commerce, National Bureau of Standards, Inst. for Applied Technology, PB 168 37OD, 1965.
27. JANAF. Thermochemical Tables. First Addentum. U.S. Dept. Commerce, National Bureau of Standards, Inst. for Applied Technology, PB 168 37OD-1, 1966.
28. *Jenkins W.J.* On the terrestrial budgets of helium and argon isotopes and degassing of the Earth. Unpublished manuscript, 1980.
29. *Jenkins W.J., Edmond J.M., Corliss J.B.* Excess ^{3}He and ^{4}He in Galapagos submarine hydrothermal waters. — Nature, 1978, v. 272, p. 156—158.
30. *Kaneoka I., Takaoka N., Aoki K.-I.* Rare gases in mantle-derived rocks and minerals. — In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E.C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 71—83.
31. *Killingsley J.S., Muenow D.W.* Volatiles from Hawaiian submarine basalts determined by dynamic high temperature mass spectrometry. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, p. 1467—1473.
32. *Kirsten T.* Incorporation of rare gases in solidifying enstatite melts. — J. Geophys. Res., 1968, v. 73, p. 2807—2810.
33. *Krummenacher D., Merrihue C.M., Pepin R.O., Reynolds J.H.* Meteoritic krypton and barium versus the general isotopic anomalies in meteoritic xenon. — Geochim. Cosmochim. Acta. 1962, v. 26, p. 231—249.
34. *Kurz M.D., Jenkins W.J., Schilling J.G., Hart S.R.* Helium isotopic variations in the mantle beneath the central North Atlantic Ocean. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 58, p. 1—14.
35. *Lewis R.S., Srinivasan B., Anders E.* Host phase of a strange xenon conponent in Allende. — Science, 1975, v. 190, p. 1251—1262.
36. *Lindsley D.H., Speidel D.H., Nafziger R.H.* P—T—f_{O_2} relations for the system Fe—O—SiO_2. — Amer. Jour. Sci., 1968, v. 266, p. 342—360.
37. *McElroy M.B., Prather M.J.* Noble gases in the terrestrial planets: Clues to evolution. — Nature, 1981, v. 293, p. 535—539.
38. *Manuel O.K.* A Comparison of terrestrial and meteoritic noble gases. — In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E.C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 85—91.
39. *Melton C.E., Giardini A.A.* The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil. — Amer. Mineral., 1974, v. 59, p. 775—782.
40. *Melton C.E., Giardini A.A.* Experimental results and a theoretical interpretation of gaseous inclusions found in Arkansas natural diamonds. — Amer. Mineral., 1975, v. 60, p. 413—417.
41. *Melton C.E., Giardini A.A.* The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds. — Amer. Mineral., 1981, v. 66, p. 746—750.
42. *Moore J.G.* Water content of basalt erupted on the ocean floor. — Contr. Mineral. Petrol., 1970, v. 28, p. 272—279.
43. *Moniot R.K.* Noble-gas-rich separates from ordinary chondrites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 253—271.
44. *Muan A.* Phase equilibria in the system FeO—Fe_2O_3—SiO_2. — J. Metals, 1955, v. 7, p. 965—976.
45. *Muan A., Osborn E.F.* Phase equilibria at liquidus temperatures in the system MgO—FeO—Fe_2O_3—SiO_2. — Jour. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, p. 121—140.
46. *Mulfinger H.O., Scholze H.* Löslichkeit und Diffusion von Helium in Glasschmelzen: I. Löslichkeit. — Classtechn. Ber., 1962, B. 35, S. 466—478.
47. *Murck B.W., Burruss R.C., Hollister L.S.* Phase equilibria in fluid inclusions in ultramafic xenoliths. — Amer. Mineral., 1978, v. 63, p. 40—46.

48. *Nafziger R.H.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of solid solutions in the system Mg—«FeO»—SiO_2. — Ph. D. diss. Pennsylvania State University, 1966.
49. *Nafziger R.H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and theromodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO—«FeO»—SiO_2. — Amer. Mineral., 1967, v. 52, p. 1364—1385.
50. *Ozima M., Zashu S.* Primitive helium in diamonds. — Science, 1983, v. 219, p. 1067—1068.
51. *Podosek F.A., Honda M., Ozima M.* Sedimentary noble gases. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1875—1884.
52. *Reynolds J.H., Frick U., Neil J.M., Phinney D.L.* Rare-gas-rich separates from carbonaceous chondrites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 1775—1798.
53. *Ringwood A.E,* Origin of the Earth and Moon. — N.-Y.: Springer-Verlag, 1979.
54. *Sato M.* Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gasforming elements. — Geophys. Res. Letters, 1978, v. 5, p. 447—449.
55. *Sato M., Wright T.L.* Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases. — Science, 1966, v. 153, p. 1103—1105.
56. *Sato M., Moore J.G.* Oxygen and sulfur fugacities of magmatic gases directly measured in active vents of Mount Etna. — Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1973, v. A274, p. 137—146.
57. *Speidel D.H., Osborn E.F.* Element distribution among coexisting phases in the system MgO—FeO—Fe_2O_3—SiO_2 as a function of temperature and oxygen fugacity. — Amer. Mineral., 1967, v. 52, p. 1139—1152.
58. *Speidel D.H., Nafziger R.H.* P—T—f_{O_2} relations in the system FeO—O—MgO—SiO_2. — Amer. Jour. Sci., 1968, v. 266, p. 361—379.
59. *Steinthórssen S.* The oxide mineralogy, initial oxidation state, and deuteric alteration in some Precambrian diabase dike swarms in Canada. — Ph. D. diss. Princeton University, 1974.
60. *Stolper E.* Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. — Contrib. Mineral. Petrol., 1982, v. 81, p. 1—17.
61. *Walker D., Longhi J., Grove T.L. et. al.* Experimental petrology and origin of rocks from the Descartes Highlands. — Proc. Lunar Science Conf. 4th. 1973, v. 1, p. 1013—1032.
62. *Wetherill G.W.* The role of large bodies in the formation of the Earth and Moon. — Proc. Lunar Science Conf. 7th. 1976, v. 3, p. 3245—3257.
63. *Wetherill G.W.* Formation of the terrestrial planets. — Ann. Rev. Astron. Astrophys., 1980, v. 18, p. 77—113.

3. Поступление и круговорот летучих компонентов на раннем этапе истории Земли

1. Введение

В предыдущей главе было высказано достаточно обоснованное предположение о том, что количество летучих компонентов на Земле никогда существенно не превышало современное. В этой главе будет сделана попытка реконструировать, хотя и в достаточно широких пределах, историю образования этих летучих компонентов, а также их цикл в земной коре.

Начиная с классической работы Руби [42], было много попыток реконструкции истории дегазации Земли (см., например, [9, 49, 50, 11, 13, 12, 14, 44]).

Во всех этих реконструкциях основной посылкой являлось современное распределение редких газов, особенно ^{40}Ar, между Землей и атмосферой. Поскольку генерация ^{40}Ar на Земле со времени ее образования происходила в основном за счет распада ^{40}K, то дегазация не могла осуществляться исключительно лишь около 4,5 млрд. лет назад. Однако по ^{40}Ar трудно детально реконструировать режим дегазации. Такая реконструкция требует уточнения имеющихся в настоящее время данных по общему содержанию в Земле калия, по его распределению между земной корой и мантией, а также по сохранности аргона в породах земной коры.

До открытия Кларком, Бегом и Крейгом [3, 8] избытка ^{3}He в глубинных водах Тихого океана веских доказательств современного поступления каких бы то ни было первичных газов в атмосферу не имелось. Наблюдающийся избыток ^{3}He можно было объяснить только выносом первичного гелия из недр в океанскую воду в центрах спрединга океанского дна на срединно-океанских хребтах. Последующие измерения подтвердили избыток ^{3}He в глубинных океанских водах [4, 22, 6, 23], а также показали, что на закаленных остеклованных краях океанских базальтов [33, 7, 28] и в гидротермальных растворах, связанных со срединно-океанскими хребтами, тоже существует избыток ^{3}He [34, 35, 24]. Обнаружение больших избытков ^{3}He в базальтовых стеклах показало также, что и другие редкие газы в этих базальтах имеют в основном первичную природу, а не поступали в них из атмосферы. Эти результаты говорят о том, насколько плодотворно исследование редких газов при реконструкции истории дегазации Земли.

Для более надежной оценки скорости круговорота летучих компоне-

нтов, вероятно, нужны тщательные исследования соответствующих частей цикла углерода (см., например [17]). В последнем разделе этой главы в общих чертах рассматриваются факторы, определяющие величину современной скорости циркуляции углерода. Кроме того, эти данные сопоставлены с предполагаемым режимом первичной дегазации, что позволяет, по крайней мере приблизительно, представить эволюцию летучих элементов в атмосфере, океанах и земной коре.

2. Вынос первичных газов в атмосферу

Содержание гелия в атмосфере определяется скоростью его поступления из недр Земли и скоростью диссипации из атмосферы в межпланетное пространство (обзор последних данных см. в работе [17]). Половина времени диссипации всего атмосферного ^{4}He составляет несколько миллионов лет, и, по-видимому, баланс этого изотопа в атмосфере в случае его поступления за счет радиоактивного распада урана и тория из недр Земли не сложен. Однако что касается ^{3}He, то до последнего времени причины, определяющие его количество в атмосфере, были непонятны. Было известно, что ^{3}He выносится в атмосферу вследствие нескольких процессов: при распаде трития, образующегося при взаимодействии космических лучей с атмосферой [32, 5, 47], при синтезе из космических лучей [1], а также при распаде ^{3}H, генерируемого реакцией нейтронов с литием (Zi(n, α)^{3}H) в недрах Земли [37]. Однако суммарная скорость образования ^{3}He в результате всех этих процессов примерно на порядок величины отличается от скорости атмосферной диссипации ^{3}He [27].

Проблема явного дисбаланса ^{3}He была окончательно решена благодаря обнаружению выноса ^{3}He из мантии, особенно в срединно-океанских центрах спрединга. Поступающий отсюда ^{3}He, скорее всего, является первичным. Его поток можно оценить путем умножения концентрации ^{3}He в гидротермальных растворах Галапагосского центра спрединга и Восточно-Тихоокеанского поднятия [35, 24, 52] на ежегодный привнос этих растворов в океан. На существование гидротермальных растворов указывает наличие дефицита кондуктивного теплового потока вблизи срединно-океанских хребтов [53]. Если к океанскому потоку ^{3}He мы прибавим довольно неопределенный поток ^{3}He из недр континентов, то получим величину общего потока первичного ^{3}He, равную $(3{,}0 \pm 1{,}0) \cdot 10^{19}$ атом/с ($10^{3{,}2}$моль/год). Эта величина близка к значению скорости диссипации ^{3}He из атмосферы [21].

Если бы мы смогли получить величины среднего отношения первичных нерадиогенных изотопов редких газов к ^{3}He в летучих компонентах мантийного происхождения, то мы смогли бы рассчитать величину скорости выноса этих газов из недр в атмосферу на сегодняшний день. К сожалению, таких данных немного. Состав редких газов в трех образцах с острова Гавайи был проанализирован Канеока, Такаока и Аоки [25]; в работе Канеока и Такаока [26] сообщается о результатах анализа редких газов об-

Таблица 3.1. Образцы, в которых были проанализированы содержания ^{3}He и других редких газов. Номера образцов те же, что и на рис. 3.1

№	Описание образца. Место отбора	Источник
1.	Дунит, 1801b. Хуалалаи	[25]
2.	Дунит, 1801. Хуалалаи	[25]
3.	Оливиновые фенокристы. Капохо	[25]
4.	Авгитовый фенокрист HAa, Cpx } Уайт-Хилл,	[26]
5.	Оливиновый фенокрист HAa, Ol } Халеакала, о. Мауи	
6.	Авгитовый кристалл. Западнее Пуу-Оили, Халеакала, о. Мауи	[26]
7.	Шпинелевый лерцолит, SLC-45. Кратер Солт-Лейк, о. Оаху	[26]
8.	Шпинелевый лерцолит, SLC-52. Кратер Солт-Лейк, о. Оаху	[26]
9.	Гранатовый пироксенит, SLC-57. Кратер Солт-Лейк, О. Оаху	[26]
10.	Дунит, M-1. Хуалалаи	[30]
11.	Дунит, KAP-10. Хуалалаи	[30]
12.	Верлит, H-5. Хуалалаи	[30]
13.	Дунит, KAP-6. Хуалалаи	[30]
14.	Шпинелевый лерцолит, SLC-3. Кратер Солт-Лейк	[30]
15.	Гранатовый пироксенит, SLC-26. Кратер Солт-Лейк	[30]
16.	Гранатовый пироксенит, SAL-97. Кратер Солт-Лейк	[30]
17.	Клинопироксен из шпинелевого лерцолита, SLC-12 Кратер Солт-Лейк	[30]
18.	Гранатовый лерцолит, LBM-9. Матсуоку, ЮАР	[30]
19.	Гранатовый лерцолит, KB 12-51. Ягерсфонтейн, ЮАР	[30]
20.	Лерцолит, GC. Большой каньон	[30]
21.	Шпинелевый лерцолит, MC-20. Центральный массив, Франция	[30]

разцов с островов Мауи и Оаху; Кайсер [29] (см. также работу [30]) проанализировал коллекцию образцов с островов Оаху и Гавайи, образцов из Южно-Африканской Республики, из Большого каньона, а также из Центрального массива Франции. Описание большей части образцов, исследованных в этих работах, приведено в табл. 3.1.

Корреляция между содержаниями ^{3}He и ^{20}Ne в рассматриваемых образцах довольно слабая. Однако на рис. 3.1 видно, что величина отношения ^{3}He/^{36}Ar в них довольно хорошо коррелируются с величинами отношения ^{20}Ne/^{36}Ar. Величины отношения ^{20}Ne/^{36}Ar почти равномерно рассеяны около величины отношения ^{20}Ne/^{36}Ar в современной атмосфере, равной $10^{-0,28}$. Если средняя величина отношения ^{20}Ne/^{36}Ar в газах, поступающих из мантии, равна величине отношения в атмосфере (чего следовало бы

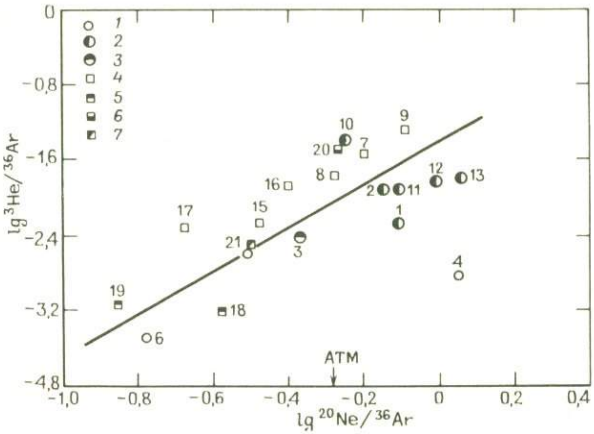


Рис. 3.1. Сопоставление величин отношений $^{3}He/^{36}Ar$ и $^{20}Ne/^{36}Ar$ в газах из образцов, описанных в табл. 3.1. Цифры около точек соответствуют номерам образцов в табл. 3.1. *1* — Халеакала, о. Мауи, *2* — Хуалалаи, о. Гавайи; *3* — Капохо, о. Гавайи; *4* — кратер Солт-лейк, о. Оаху; *5* — ЮАР; *6* — Большой каньон США; *7* — Центральный массив, Франция.

ожидать, если в атмосфере эти газы сохраняются), то средняя величина отношения $^{3}He/^{36}Ar$ в этих газах равна приблизительно $10^{-2,0}$. Поток ^{3}He составляет около $10^{3,2}$моль/год; поэтому наилучшая оценка потока ^{36}Ar составит $10^{5,2}$моль/год, а потока ^{20}Ne — $10^{4,9}$моль/год. Возможно, что неточность этих цифр находится в пределах порядка величины. Поток ^{3}He точно не известен, а величина отношения $^{20}Ne/^{36}Ar$ в первичных газах, поступающих в настоящее время в атмосферу, возможно, не равна современному отношению этих изотопов в атмосфере. Если бы, например, средняя величина отношения $^{20}Ne/^{36}Ar$ в выносимых в атмосферу газах была равна $10^{-0,7}$, а отношения $^{3}He/^{36}Ar$ равна $10^{-3,0}$, то скорость дегазации ^{36}Ar составляла бы $10^{6,2}$моль/год, а ^{20}Ne — $10^{5,5}$моль/год.

В табл. 3.2 вероятные и достаточно обоснованные значения минимальной и максимальной скоростей дегазации ^{20}Ne и ^{36}Ar (они основаны на данных рис. 3.1) сравниваются со средними скоростями дегазации этих изотопов. Средние скорости дегазации представляют собой частные от деления количеств молей каждого из изотопов в атмосфере на 4,5 млрд. лет. Как для ^{20}Ne, так и для ^{36}Ar величина наиболее вероятной современной скорости дегазации примерно на порядок меньше средней скорости дегазации для геологического времени. Однако максимальные оценки современных скоростей дегазации этих изотопов не отличаются от средних скоростей их дегазации.

Содержание ^{84}Kr в образцах, описанных в табл. 3.1, довольно хорошо коррелируется с содержанием в них ^{132}Xe, а корреляция между величинами отношений $^{132}Xe/^{36}Ar$ и $^{84}Kr/^{36}Ar$ еще лучше. Эти данные нанесены на гра-

Таблица 3.2. Сравнение оценок современных скоростей дегазации ^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr и ^{132}Xe со средними скоростями дегазации этих изотопов за геологическое время

Изотоп	Скорость дегазации, моль/год			
	минимальная	вероятная	максимальная	средняя
^{20}Ne	$10^{4,6}$	$10^{4,9}$	$10^{5,4}$	$10^{5,81}$
^{36}Ar	$10^{4,6}$	$10^{5,2}$	$10^{6,0}$	$10^{6,10}$
^{84}Kr	$10^{2,9}$	$10^{3,8}$	$10^{4,9}$	$10^{4,41}$
^{132}Xe	$10^{1,9}$	$10^{2,9}$	$10^{4,2}$	$10^{2,96}$

Примечание. Об источниках данных см. в тексте.

фик рис. 3.2.; здесь же показаны величины этих отношений в атмосфере. Линия наибольшего приближения к аналитическим данным не проходит через точку, соответствующую современному составу атмосферы. Это, скорее всего, обусловлено дефицитом ксенона в атмосфере. Указанный дефицит, по-видимому, является следствием предпочтительного захвата тяжелых редких газов осадками и осадочными породами. Современное состояние этого вопроса рассмотрено в работах [39, 40].

Если бы выведение ксенона из атмосферы было единственным механизмом, сдвигающим атмосферное отношение $^{132}Xe/^{36}Ar$ от корреляционной линии на рис. 3.2, то величина отношения $^{84}Kr/^{36}Ar$ в атмосфере была бы меньше величины отношения $^{84}Kr/^{36}Ar$ во всех проанализированных образ-

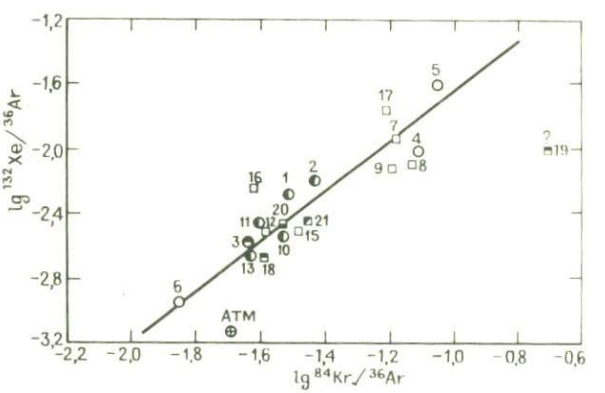


Рис. 3.2. Сопоставление величин отношений ^{132}Xe / ^{36}Ar и ^{84}Kr / ^{36}Ar в газах из образцов, описанных в табл. 3.1. Цифры около точек соответствуют номерам образцов в табл. 3.1. Обозначения точек те же, что и на рис. 3.1.

цах мантийных газов, кроме одного. Это представляется довольно маловероятным. По-видимому, больше соответствует действительности то, что как криптон, так и ксенон в значительных количествах выводились из атмосферы, а также то, что средние величины отношений $^{132}Xe/^{36}Ar$ и $^{84}Kr/^{36}Ar$ в поступающих в атмосферу газах лежат вблизи средней точки линейного отрезка на рис. 3.2. На этой основе были оценены средние скорости привноса ^{84}Kr и ^{132}Xe в атмосферу; они приведены в табл. 3.2. Возможно минимальное и максимальное значения этих скоростей отвечают величинам отношения $^{84}Kr/^{36}Ar$, равным соответственно $10^{-1,7}$ и $10^{-1,1}$.

Наиболее вероятные скорости привноса ^{84}Kr и ^{132}Xe соответственно несколько меньше и близки к средним скоростям привноса указанных изотопов. Это видно из табл. 3.2. Если атмосфера потеряла значительные количества криптона и ксенона, то рассчитанные средние скорости их дегазации значительно меньше истинных скоростей. Вероятно также, что соотношение современной и истинной средней скоростей дегазации криптона и ксенона близко к соотношению современной и средней скоростей дегазации неона и аргона. Однако имеющихся данных явно недостаточно, и они позволяют сделать лишь самые ориентировочные выводы относительно величин современных и средних потоков редких газов в атмосферу.

Если приведенные в табл. 3.2 величины потоков ^{20}Ne и ^{36}Ar из недр Земли близки к истинным, то современные потоки этих газов составляют около 13% от их средних потоков за геологическое время. Если в течение большей части истории Земли скорость дегазации оставалась постоянной, то около 87% количества этих двух газов поступило в атмосферу на раннем ее этапе. Такая эволюционная модель представляется довольно маловероятной. С течением времени происходило уменьшение выделения тепла Землей, чему, скорее всего, сопутствовало уменьшение скорости дегазации. Уменьшение интенсивностей обоих процессов происходило вследствие уменьшения обменной деятельности Земли и уменьшения содержания нерадиогенных редких газов в мантии. Функциональные соотношения между скоростью дегазации, скоростью выделения тепла и содержанием редких газов в мантии не известны. Однако можно построить по крайней мере несколько достаточно правдоподобных моделей, позволяющих определить, можно ли на основании данных по выносу редких газов (а если следует, то при каких условиях) говорить о существовании периода быстрой дегазации на раннем этапе истории Земли.

Потери тепла недрами Земли связаны с процессами его генерации (в основном за счет радиоактивного распада), а также с процессами охлаждения. Вполне возможно, что скорость генерации тепла в недрах Земли была более или менее близка к скорости потерь тепла. Теркотт [48] предположил, что около 20% современного потока тепла из недр Земли идет на охлаждение и что эта величина (т. е. 20%) в течение последних 3 млрд. лет, вероятно, остается примерно постоянной (см. также [36, 43, 45]). Величины скорости генерации тепла при радиоактивном распаде $q_{рад}$, а также $q_{общ}$ по Теркотту приведены в табл. 3.3 и показаны на рис. 3.3. Из

Таблица 3.3. Временная эволюция потоков тепла, обусловленных радиоактивным распадом ($q_{рад}$) и охлаждением ($q_{охл}$), а также общего теплового потока ($q_{общ}$) [48]

Возраст, млрд. лет	Поток тепла, мккал/(см^2·с)		
	$q_{рад}$	$q_{охл}$	$q_{общ}$
0	1,46	0,29	1,75**
1,0	1,78	0,40	2,18
2,0	2,29	0,52	2,81
3,0	3,19	0,71	3,90
3,6	4,16*		
4,6	6,67*		

* По данным Ламберта [31].

** По данным Дейвиса [10] современный средний поток тепла составляет 80 ± 8 мВт/м^2 ≡ ≡ 1,91 ± 0,19 мккал/(см^2·с).

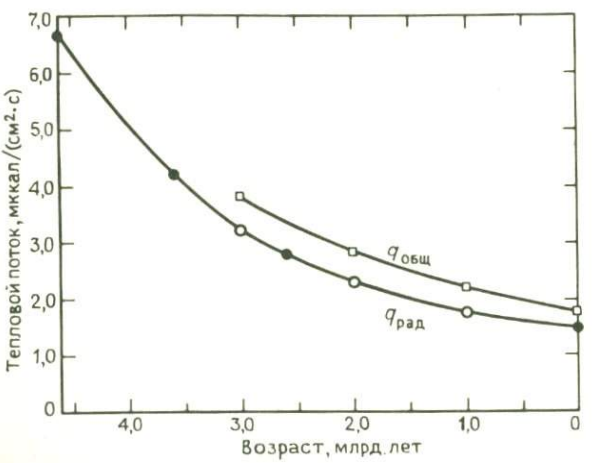


Рис. 3.3. Изменение теплового потока Земли в течение геологического времени. $q_{рад}$ **— тепловой поток, обусловленный радиоактивным распадом; светлые кружки — по данным Теркотта [48], темные кружки — значения рассчитаны по данным Ламберта [31].** $q_{общ}$ **— общий тепловой поток Земли. [48].**

Таблица 3.4. Некоторые данные по генерации тепла долгоживущими изотопами в Земле

Изотоп	Период полураспада $t_{1/2}$, годы	Генерация тепла*, кал/(г·год)	Современная генерация тепла в Земле, 10^{20} кал/год
^{235}U	$0{,}87 \cdot 10^9$	0,73	0,92
^{238}U	$4{,}50 \cdot 10^9$		
^{232}Th	$13{,}20 \cdot 10^9$	0,20	1,00
^{40}K	$1{,}29 \cdot 10^9$	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$**	0,34
^{244}Pu	$8{,}20 \cdot 10^7$	14,07	0,00

* По данным Войткевича и Ефанова [51]. ** Генерация тепла выражена в кал/г К в год.

этих данных можно видеть, что 3 млрд. лет назад поток тепла приблизительно в два раза превышал современный. Уменьшение генерации тепла во времени в течение последних 3 млрд. лет зависело в основном от соотношения содержаний калия, урана и тория[1] — трех главных долгоживущих радиоактивных изотопов Земли. Теркотт [48] предположил, что отношение Th/U для Земли составляет 4,0, а отношение K/U равно $1 \cdot 10^4$. Если бы радиоактивные элементы были равномерно распределены в земной коре и мантии, то этим величинам отношений и современному значению $q_{рад}$, равному 1,46 мккал/(см^2·с) соответствовала бы концентрация урана 36,1 млрд$^{-1}$. Это содержание находится в довольно хорошем соответствии с величиной среднего содержания урана (26 млрд$^{-1}$) в земной коре и мантии по Якобсену и Вассербургу [18]. Если окажется, что отношение K/U Земли не равно $1 \cdot 10^4$, то для более точного расчета хода выделения тепла при радиоактивном распаде могут использоваться данные табл. 3.4. Если величина отношения K/U Земли превышает $1 \cdot 10^4$, то выделение тепла уменьшается быстрее. Однако влияние ошибок в оценке величины отношения K/U на ход $q_{рад}$ велико лишь для раннего этапа истории Земли.

Оценка количества тепла, выделившегося на ранней стадии истории Земли, усложняется из-за возможного присутствия короткоживущих радиоизотопов, а также выделения тепла, сопровождавшего образование ядра. Кривая $q_{рад}$ на рис. 3.3, очевидно, соответствует истине лишь для последних 3,5 млрд. лет истории Земли, а для первых 500 млн. лет ее точность весьма невелика.

Применить данные по выделению тепла к проблеме выноса газов из недр Земли не просто. Представляется вероятным, что скорость поступления газов пропорциональна скорости диссипации тепла, а также содержа-

[1] Имеются в виду изотопы ^{40}K, ^{238}U, ^{232}Th. — *Прим. перев.*

нию редких газов в той части мантии, из которой происходила дегазация. Если это так, то

$$\frac{dM}{dt} \cong -\alpha m, \tag{3.1}$$

где M — количество молей нерадиогенных газов в мантии, m — количество молей тех же газов в грамме вещества дегазирующей мантии, α — константа пропорциональности, линейно зависящая от скорости потерь тепла

$$\alpha \cong \beta q_m . \tag{3.2}$$

Поскольку q_m приблизительно пропорциональна $q_{\text{рад}}$,

$$\alpha \cong \beta\eta q_{\text{рад}} , \tag{3.3}$$

где величина η приблизительно равна 1,2. Из этого следует, что

$$\frac{dM}{dt} \cong -1{,}2\beta q_{\text{рад}} \cdot m . \tag{3.4}$$

Можно рассмотреть два типа дегазации. При первом дегазация мантии всегда происходит посредством выноса газов из недегазировавшейся до того мантии. В этой модели мантия является гетерогенной, и одна ее часть дегазирована, а другая сохраняет основное количество или весь первичный набор газов. Эта точка зрения подтверждается данными по редким газам [15], а также эволюцией соотношений Sm — Nd и Rb — Sr Земли (см., например, [18, 19]). Второй тип дегазации предполагает, что в процессе дегазации мантия с точки зрения концентраций рассматриваемых газов остается однородной. Дегазация реальной мантии, очевидно, занимает промежуточное положение между этими двумя крайними вариантами.

Если дегазация происходила лишь из частей мантии, откуда до тех пор газы не выносились, то

$$\frac{dM}{dt} \cong -1{,}2\beta q_{\text{рад}} \cdot m_0 , \tag{3.5}$$

где m_0 — концентрация газа в мантийном веществе, не терявшем газов. В этом случае скорость изменения концентрации газов в мантии в настоящее время определяется выражением

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_p \cong -1{,}2\beta(q_{\text{рад}})_p \cdot m_0 , \tag{3.6}$$

где $(q_{\text{рад}})_p$ — значение $q_{\text{рад}}$ в настоящее время; таким образом,

$$\frac{dM}{dt} \cong \left(\frac{dM}{dt}\right)_p \cdot \frac{q_{\text{рад}}}{(q_{\text{рад}})_p} , \tag{3.7}$$

а величина общего количества газа, перешедшего из мантии в атмосферу с момента времени t_1, равна

$$M_p - \mathrm{M}_1 = \int_{t_1}^{t_p} \left(\frac{dM}{dt}\right)_p \cdot \frac{q_{\text{рад}}}{(q_{\text{рад}})_p}\, dt . \tag{3.8}$$

Доля газа, накопившегося в атмосфере за интервал времени с t_1 до t_p, от общего количества газа, накопленного в атмосфере к настоящему времени, составляет

$$\frac{N - N_1}{N_p} = \left[\frac{1}{N_p}\left(\frac{dN}{dt}\right)_p\right] \int_{t_1}^{t_p} \frac{q_{\text{рад}}}{(q_{\text{рад}})_p}\, dt\,, \tag{3.9}$$

где N — число молей в атмосфере. Величину интеграла в уравнении (3.9) несложно оценить, задавшись данными по генерации тепла и используя график рис. 3.3. Результаты такой оценки показаны в виде кривой 1 на рис. 3.4. Из этой кривой можно видеть, что существовал ранний период быстрой дегазации, за время которого в атмосферу было внесено около 75% количества нерадиогенных газов, имеющихся в ней в настоящее время.

При этом модельном расчете предполагается, что после первоначальной дегазации мантия сначала гомогенизировалась, а затем вследствие выноса газа из тех ее частей, которые теперь лишены газов, стала гетерогенной. Существование диктуемого этой моделью начального периода выброса газов и периода вторичной гомогенизации можно объяснить широкомасштабным плавлением мантии.

Включение в вышеприведенные расчеты возможного влияния постепенных изменений генерации тепла на скорость выноса газов не исключало периода быстрой ранней дегазации. Однако если современная скорость выноса редких газов намного превышает скорость, установленную на основании имеющихся по этим газам данных, или если окажется, что скорости выноса газов пропорциональны скорости генерации тепла, возведенной в

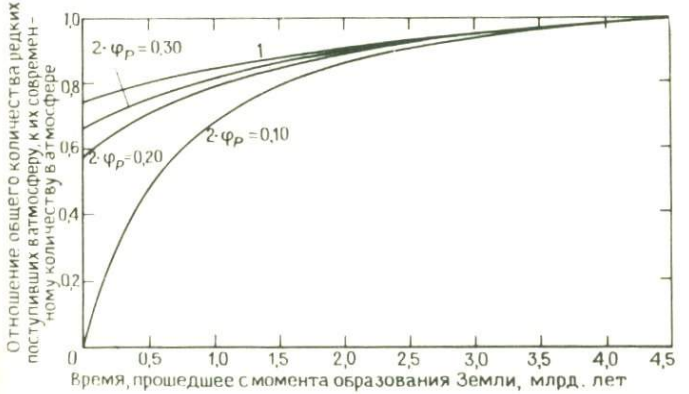


Рис. 3.4. Накопление благородных газов в атмосфере. *1* — расчет для гетерогенной мантии; *2* — расчет для гомогенной мантии; φ_p — доля редких газов, сохранившихся в настоящее время в мантии.

степень, значительно большую единицы, или если концентрация нерадиогенных газов в частях мантии, подвергавшихся дегазации, существенно варьировала во времени, то необходимость в быстрой ранней дегазации отпадает. Последнее из этих условий, несомненно, заслуживает того, чтобы стать предметом отдельного исследования.

Рассмотрим мантию, в пределах которой данный газ распределен равномерно. В этом случае уравнение (3.4) должно быть записано в виде

$$\frac{dM}{dt} = -1{,}2\beta q_{\text{рад}} \cdot \frac{M}{W}, \tag{3.10}$$

где W — масса мантии в килограммах.

Если мы снова допустим, что N — число молей газа в атмосфере, то

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{dM}{dt}. \tag{3.11}$$

Проинтегрировав уравнение (3.10), получим

$$\ln \frac{M_p}{M_1} = -\frac{1{,}2\,\beta}{\mathrm{W}} \int_{t_1}^{t_p} q_{\text{рад}}\, dt. \tag{3.12}$$

В настоящее время

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{dM_p}{dt} = -1{,}2\beta (q_{\text{рад}})_p \frac{M_p}{W}. \tag{3.13}$$

Таким образом,

$$\frac{1{,}2\beta}{W} = \frac{1}{M_p} \frac{dN_r}{dt} \frac{1}{(q_{\text{рад}})_p}. \tag{3.14}$$

Уравнение (3.12) может быть записано в виде

$$\ln \frac{M_p}{M_1} = -\left[\frac{1}{M_p}\left(\frac{dN_p}{dt}\right)\right] \int_{t_1}^{t_p} \frac{q_{\text{рад}}}{(q_{\text{рад}})_p}\, dt. \tag{3.15}$$

Теперь допустим, что доля дегазации мантии в течение истории Земли определяется параметром ϕ_p:

$$\phi_p \equiv \frac{M_p}{M_0}. \tag{3.16}$$

Если вся атмосфера образовалась вследствие дегазации мантии, то

$$N_p = M_0 - M_p = M_p\left(\frac{1}{\phi_p} - 1\right); \tag{3.17}$$

в этом случае уравнение (3.15) принимает вид

$$\ln \frac{M_p}{M_1} = -\left(\frac{1}{\phi_p} - 1\right)\left[\frac{1}{N_p}\left(\frac{dN_p}{dt}\right)\right] \cdot \int_{t_1}^{t_p} \frac{q_{\text{рад}}}{(q_{\text{рад}})_p}\, dt. \tag{3.18}$$

Если теперь мы определим ν_1 как

$$\nu_1 \equiv \frac{M_p}{M_1}, \tag{3.19}$$

то

$$N_1 = M_0 - M_1 = M_0 - \frac{M_p}{\nu_1}, \tag{3.20}$$

а

$$\frac{N_1}{N_p} = \frac{M_0 - \dfrac{M_p}{\nu_1}}{M_0 - M_p} = \frac{1 - \dfrac{\phi_p}{\nu_1}}{1 - \phi_p}. \tag{3.21}$$

Значения N_1/N_p, рассчитанные при помощи уравнений (3.18) и (3.21), приведены на рис. 3.4 в виде кривых, отмеченных цифрой 2. Если фракционная дегазация была мала , то дегазация мантии, по существу, описывается кривой 1. При этом около 75 % атмосферных нерадиогенных благородных газов было вынесено из мантии в течение ранней истории Земли. Если доля газов, удерживаемых в настоящее время в мантии, мала, то количество газа, выносимого ежегодно в расчете на единицу генерируемого тепла, стало значительно меньше. Скорость дегазации на раннем этапе истории Земли была намного больше, а доля газа, вынесенного в самом начале этого этапа во время катастрофического выброса газа была, соответственно меньше. До тех пор пока параметр ϕ_p не станет меньше 0,5, влияние его уменьшения будет незначительным (см. рис. 3.4). Даже если к настоящему времени мантия продегазировала на 70%, то около двух третей современного количества нерадиогенных атмосферных газов, по-видимому, было вынесено на очень раннем этапе истории Земли, возможно, во время катастрофического выброса газов. При уменьшении параметра ϕ_p рассчитанная величина N_1/N_p для времени 4,5 млрд. лет назад быстро уменьшается. Если к настоящему времени мантия продегазировала на 90% (ϕ_p = 0,10), то модель не позволяет сделать вывод о раннем катастрофическом выбросе газов. Для значений параметра $\phi_p < 0{,}10$ физические решения вопроса отсутствуют; в этом случае нельзя объяснить современную скорость дегазации и современное содержание нерадиогенных газов в атмосфере в рамках предлагаемой схемы расчета.

Эти результаты показывают, что модель корректна только в том случае, если на самом раннем этапе истории Земли имел место значительный выброс газов.

Но эти результаты нельзя распространять на степени дегазации и вторичной гомогенизации мантии, которые находятся в противоречии с современными данными по эволюции мантии, полученными на основании изучения рядов распада Nd—Sm и Rb—Sr. К такому же выводу пришли Штаудахер и Аллегре [46], исследуя различия изотопного состава ксенона в атмосфере и в газах базальтов срединно-океанских хребтов. Однако следует напомнить, что база данных для оценки современной скорости выно-

са нерадиогенных редких газов еще очень скудна. Если окажется, что современные скорости выноса больше чем в четыре раза превосходят скорости, использованные в вышеприведенных расчетах, то обоснованность положения о периоде быстрой ранней дегазации станет очень слабой.

3. Механизм быстрой дегазации на раннем этапе истории Земли

Предложено два механизма быстрой ранней дегазации Земли. Оба они упоминались в гл. 2. Первый предполагает потерю летучих компонентов аккретирующим веществом во время его падения на Землю [2]. Степень выноса летучих компонентов под действием только этого механизма, по-видимому, была достаточной для того, чтобы объяснить присутствие от одной четверти до половины количества нерадиогенных редких газов в ранней атмосфере. Однако при этом, очевидно, достаточно быстрым мог быть вторичный захват летучих компонентов, что могло помешать развитию мощной атмосферы [20]. Выделение редких газов при падении на Землю вещества, вероятно, не отличалось какими-либо специфическими особенностями. Поэтому соотношения редких газов в составе выделявшихся летучих компонентов, видимо, были сходны с соотношениями редких газов, поступавших в увеличивавшуюся в размерах Землю.

Второй механизм дегазации предполагает широкомасштабное плавление Земли во время аккреции и(или) сразу после нее. Убедительно проанализировать поведение летучих компонентов во время этого эпизода довольно сложно. Для описания равновесного распределения летучих компонентов между атмосферой и значительно или полностью расплавленной Землей имеющихся данных недостаточно, и представляется вероятным, что фактически распределение летучих компонентов в основном определялось кинетикой аккреции и перемешиванием мантии. Тем не менее имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные, видимо, все же позволяют сделать некоторые нетривиальные замечания относительно поведения небольшого числа летучих элементов и соединений во время широкомасштабного плавления Земли на раннем этапе ее истории.

На рис. 3.5 показана растворимость CO_2 и воды в расплавах диопсида при давлениях до 30 кбар. Концентрация CO_2 в этих расплавах приблизительно пропорциональна его парциальному давлению (P_{CO_2}), так что

$$m_{CO_2} \approx 4{,}5 \cdot 10^{-5} P_{CO_2} \text{ моль/кг}, \tag{3.22}$$

где P_{CO_2} выражено в атмосферах. Теперь рассмотрим Землю, увеличивающуюся в размерах за счет аккреции вещества, содержащего $m^0_{CO_2}$ молей CO_2 на килограмм. Допустим, что при столкновении с Землей аккретирующее вещество расплавляется, а также что образующаяся за счет высвобождения летучих веществ атмосфера всегда находится в равновесии с последней порцией падающего вещества. Масса падающего вещества dW кг приносит с собой $m^0_{CO_2} dW$ моль CO_2. После установления равновесия

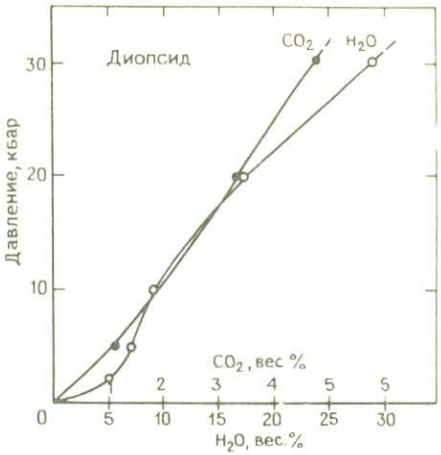


Рис. 3.5. Растворимость H_2O и CO_2 в расплаве $CaMgSi_2O_6$ при давлении 30 кбар. Данные для H_2O вдоль солидуса диопсида взяты из работы [41], данные для CO_2 при 1625°C — из работы [38] (воспроизведено с разрешения Департамента геологии и минеральной индустрии шт. Орегон).

с атмосферой концентрация $CO_2 (m_{CO_2})$ будет определяться выражением

$$m_{CO_2} = B_{CO_2} \cdot P_{CO_2}, \tag{3.23}$$

где B_{CO_2} — постоянная закона Генри.
В этом случае количество CO_2, добавленное к атмосфере, будет равно

$$dN_{CO_2} = (m^0_{CO_2} - m_{CO_2})dW = (m^0_{CO_2} - B_{CO_2}P_{CO_2})dW. \tag{3.24}$$
$$\tag{3.25}$$

Парциальное давление P_{CO_2} пропорционально общему числу молей CO_2 в атмосфере:

$$P_{CO_2} = a_{CO_2} \cdot N_{CO_2}. \tag{3.26}$$

В ходе процесса аккреции величина коэффициента пропорциональности a_{CO_2} изменяется. Это объясняется тем, что как гравитационная постоянная (q), так и прощадь поверхности Земли с увеличением размера планеты увеличиваются. Если аккретирующее вещество довольно гомогенно по составу, то значение q будет пропорционально радиусу Земли. Поскольку площадь поверхности Земли пропорциональна квадрату ее радиуса, то

$$a_{CO_2} = a^p_{CO_2} \cdot \left(\frac{W_p}{W}\right)^{1/3}, \tag{3.27}$$

где W_p — масса Земли в настоящее время, W — ее масса во время процесса аккреции, $a^p_{CO_2}$ — значение a_{CO_2} в настоящее время. Теперь уравнение (3.25) может быть записано в виде

$$dN_{CO_2} = \left[m^0_{CO_2} - B_{CO_2}a^p_{CO_2} \cdot \left(\frac{W_p}{W}\right)^{1/3} N_{CO_2}\right] dW, \tag{3.28}$$

которое должно быть справедливо для всех значений W, исключая малые, при которых CO_2 может диссипировать в межпланетное пространство. Если отклонение величины члена $(W_p/W)^{1/3}$ от единицы невелико, то уравнение (3.28) легко проинтегрировать. После интегрирования получаем

$$N_{CO_2} = \frac{m^0_{CO_2}}{B_{CO_2} a^p_{CO_2}} \left[1 - e^{-B_{CO_2} \cdot a^p_{CO_2} W}\right]. \qquad (3.29)$$

Это уравнение удовлетворяет следующим условиям: при W, равном нулю, N_{CO_2} равно нулю; при приближении W к бесконечности N_{CO_2} стремится к значению $m^0_{CO_2}/B_{CO_2} \cdot a_{CO_2}$. Физический смысл этого заключается в том, что, по мере того как размеры Земли в результате аккреции увеличиваются, парциальное давление CO_2 в атмосфере возрастает до тех пор, пока не достигнет значения, при котором атмосферный CO_2 будет находиться в равновесии с начальной концентрацией $(m^0_{CO_2})$ в падающем веществе. После того как это значение будет достигнуто, CO_2 уже не будет выноситься из падающего вещества, и весь CO_2, поступающий с вновь аккретированным веществом, будет захораниваться.

Приведенные рассуждения не совсем строги, поскольку с увеличением в процессе аккреции массы Земли a_{CO_2} продолжает изменяться. Однако пренебрежение отклонением значения W_p/W от единицы вносит незначительную ошибку. Это можно показать, численно проинтегрировав уравнение (3.28). Величина $a^p_{CO_2}$ обратна количеству молей CO_2, необходимому для создания давления в 1 атм. Отсюда

$$a^p_{CO_2} = \frac{44 \text{ г } CO_2/\text{моль}}{5{,}1 \cdot 10^{21} \text{ г}} = 0{,}86 \cdot 10^{-20} \text{ моль}^{-1},$$

а коэффициент при W в уравнении (3.29) равен

$$-B_{CO_2} a^p_{CO_2} = -4{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-20} = -3{,}87 \cdot 10^{-25}.$$

В настоящее время масса Земли равна $6{,}0 \cdot 10^{24}$ кг. Поэтому можно рассчитать значение N_{CO_2} в конце аккреции:

$$N_{CO_2} = \frac{m^0_{CO_2}}{3{,}87 \cdot 10^{-25}} (1 - e^{-2{,}23}) \text{ моль} = \frac{0{,}893 m^0_{CO_2}}{3{,}87 \cdot 10^{-25}} \text{ моль}.$$

Если эта модель хотя бы приблизительно верна, то из нее следует, что уже в первичной атмосфере масса CO_2 достигла величины, близкой к равновесию с содержанием CO_2 в падающем веществе. Это, по-видимому, справедливо и для других газов, растворимость которых в расплавленном веществе Земли на раннем этапе ее истории была равной или превышала растворимость CO_2.

Часть CO_2, накопившегося в атмосфере за время описанного выше про-

цесса аккреции, составляет приблизительно

$$\frac{N_{CO_2}}{m^0_{CO_2} W_p} \approx \frac{0{,}893}{3{,}87 \cdot 10^{-25} \cdot 6{,}0 \cdot 10^{24}} = 0{,}38.$$

Это означает, что около трети CO_2 аккретировавшегося вещества, по-видимому, поступило в атмосферу.

Хотя и трудно представить, что к концу аккреции треть от общего количества земного CO_2 находилась в атмосфере, приведенная выше схема все же может быть использована для расчета распределения редких газов. Данных по растворимости редких газов в силикатных расплавах чрезвычайно мало (см. табл. 2.3), а разброс данных по растворимости гелия в силикатных расплавах недопустимо велик. Если для расчета распределения редких газов между атмосферой и расплавленной планетой в процессе аккреции использовать данные Кирстена, приведенные в табл. 2.3, то получится, что фактически все редкие газы должны были накопиться в атмосфере. Более позднее вторичное включение ^3He в состав Земли почти наверняка исключается вследствие высокой скорости диссипации этого газа из атмосферы. Поэтому ранее, казалось бы, полное выделение редких газов не соответствует их современному распределению. С другой стороны, если бы растворимость редких газов в аккретировавшемся веществе Земли была столь высока, как это следует из данных Герлинга, а также Мулфингера и Шольце (см. табл. 2.3), то эти газы вели бы себя почти так же, как CO_2. В этом случае между следствиями предложенной модели и современным распределением редких газов серьезных разногласий, видимо, не возникло бы.

Поведение воды во время увеличения в размерах расплавленной Земли отличается от поведения CO_2 и редких газов. Это обусловлено значительно большей растворимостью воды в силикатных расплавах. Ее концентрация в силикатных расплавах (если она не превышает ~ 0,5%) приблизительно пропорциональна корню квадратному из величины ее парциального давления в контактирующей газовой фазе (см. гл. 2). Таким образом,

$$m_{H_2O} \cong B_{H_2O} P^{1/2}{}_{H_2O}. \tag{3.30}$$

Если провести вычисления, подобные тем, которые были проделаны при расчете распределения CO_2 между атмосферой и расплавленной Землей в процессе аккреции, то

$$dN_{H_2O} = \left[m^0_{H_2O} - B_{H_2O} \cdot P^{1/2}{}_{H_2O} \right] dW \tag{3.31}$$

и далее

$$dN_{H_2O} = \left[m^0_{H_2O} - B_{H_2O} \left(a^p_{H_2O} \right)^{1/2} \left(\frac{W_p}{W} \right)^{1/6} \left(N_{H_2O} \right)^{1/2} \right] dW, \tag{3.32}$$

где a^p и W_p имеют тот же смысл, что и раньше. В настоящее время наибо-

лее правильной оценкой B_{H_2O}, вероятно, является $5 \cdot 10^{-2}$, т. е. величина, использованная в гл. 2. Значение $a^p_{H_2O}$ составляет $3{,}5 \cdot 10^{-21}$; величина $m^0_{H_2O}$ может быть принята равной приблизительно частному от деления удвоенной суммы массы воды в океанах ($1{,}4 \cdot 10^{24}$ г) и массы воды в коре (около $0{,}6 \cdot 10^{24}$ г) на массу Земли с последующим преобразованием величины в молярную концентрацию:

$$m^0_{H_2O} \approx \frac{4 \cdot 10^{24} \text{ г}}{18 \text{г/моль} \cdot 6 \cdot 10^{24} \text{ кг}} \approx 3{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}.$$

Если эти значения B_{H_2O}, $a^p_{H_2O}$ и $m^0_{H_2O}$ подставить в уравнение (3.32) и численно его проинтегрировать, то окажется, что при величине W намного меньшей, чем W_p, значение члена $(N_{H_2O})^{1/2}$ приближается к $m^0_{H_2O}$. Это означает, что при аккреции Земли в расплавленном состоянии содержание воды в атмосфере быстро приходит в равновесие с содержанием воды в расплавленном падающем веществе. В этом случае величину N_{H_2O} довольно точно можно определить из выражения

$$N_{H_2O} \approx \left(\frac{m^0_{H_2O}}{B_{H_2O}}\right)^2 \frac{1}{a^p_{H_2O}} \left(\frac{W}{W_p}\right)^{1/3} \approx 1{,}39 \cdot 10^{20} \left(\frac{W}{6 \cdot 10^{24}}\right)^{1/3}. \quad (3.33)$$

(3.34)

При достижении Землей своей современной массы атмосферная вода в количестве $1{,}39 \cdot 10^{20}$ моль имела бы парциальное давление около 0,5 атм и составляла около 0,06% от общего количества воды планеты. Поэтому парциальное давление воды, по-видимому, было минимальным, и она почти вся была растворена в веществе расплавленной планеты. Такую картину предсказывал Руби [42]. Полученные выводы мало зависят от неопределенностей, возникающих при выборе возможной величины растворимости воды в веществе первичной расплавленной Земли, а также при выборе величины содержания воды в аккретировавшемся веществе. Поэтому различие в распределении CO_2 и воды между атмосферой и расплавленной аккретировавшейся Землей вполне реально и весьма велико. Относительно CH_4, SO_2, H_2S, N_2 и H_2 можно сказать, что их поведение, по-видимому, было ближе к поведению CO_2, а не воды. Что же касается соотношения между различными летучими компонентами в атмосфере Земли в конце периода аккреции, то оно, несомненно, зависело от количества образовавшегося в процессе аккреции расплава, от выноса в атмосферу летучих компонентов из падавшего на Землю, но не плавившегося вещества, а также от кинетики взаимодействия вынесенных в атмосферу летучих компонентов с упавшим на Землю нерасплавившимся веществом. Если в течение значительной части периода процесса аккреции широкомасштабного плавления вещества не происходило, то, по-видимому, существенное количество летучих компонентов, включая и воду, выносилось в атмосферу из падавшего на Землю вещества. Если же плавление происходило во время послед-

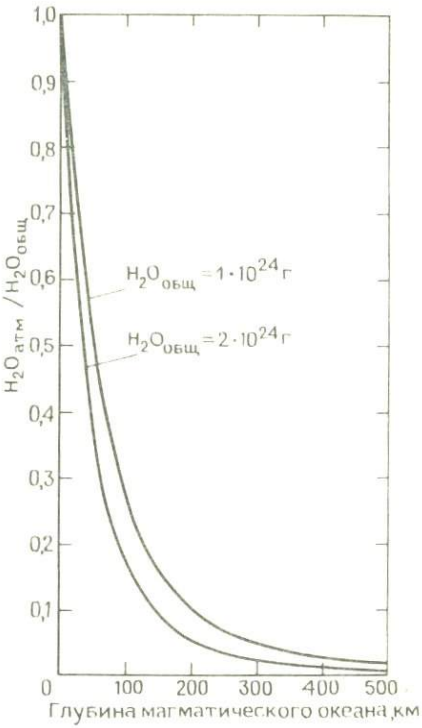


Рис. 3.6. Доля воды в атмосфере при равновесии с магматическим океаном глубиной от 0 до 500 км.

них стадий аккреции, то в первичной атмосфере, видимо, оставалась большая доля слаборастворимых летучих компонентов, таких, как CO_2 и редкие газы. Однако вода, очевидно, растворялась в позднем силикатном расплаве. Доля воды, которая могла бы переходить из атмосферы в этот слой магмы, отчасти зависит от количества воды, находившегося в атмосфере перед давлением. Если растворимость воды в расплаве была равна величине, которую мы уже использовали в расчетах ($B_{H_2O} = 5{,}3 \cdot 10^{-2}$), то из графика на рис. 3.6 можно видеть, что в слое магмы толщиной лишь 50 км могло бы быть растворено количество воды, составляющее около 50% от ее количества в современных океанах ($1{,}4 \cdot 10^{24}$ г).

4. Круговорот летучих компонентов

Большая часть неона и аргона, дегазировавшаяся в течение геологического времени из недр Земли, скопилась в атмосфере. Поэтому в настоящее время количество этих газов в атмосфере примерно равно объему их дегазации за последние 4,5 млрд. лет. Для большинства других летучих компонентов картина иная. В табл. 3.5 можно видеть, что из атмосферы

Таблица 3.5. Распределение углерода, азота, серы и воды в атмосфере, биосфере, гидросфере и коре Земли [17, гл. 5, 6]

	Углерод ($\cdot 10^{18}$ г)	Азот ($\cdot 10^{18}$ г)	Сера ($\cdot 10^{18}$ г)	Вода ($\cdot 10^{21}$ г)
Атмосфера	0,69	3950	$<0{,}001$	$\leqslant 0{,}2$
Биосфера	1,1	0,02	$<0{,}1$	1,6
Гидросфера	40	22	1300	1400
Кора	90 000	2000	15 000	600

в земную кору были перенесены значительные части дегазированных азота и воды, большая часть серы и почти весь углерод. В настоящее время значительная часть азота входит в состав органических веществ, вода в основном является составной частью гидросиликатов, сера главным образом входит в состав пирита и ангидрита, а углерод — в состав органических веществ, графита, а также карбонатов кальция и магния. Вследствие захоронения или вторичного захоронения углерода и серы в осадочных породах время их пребывания в атмосфере и океанах (в геологических масштабах времени) очень мало. Время пребывания углерода в океанах составляет приблизительно $8 \cdot 10^4$ лет, а серы приблизительно $8 \cdot 10^6$ лет [17, табл. 5.1]. Поэтому в течение короткого по геологическим масштабам промежутка времени химическая система океан — атмосфера стремится прийти в динамическое равновесие; при этом скорость выноса растворенных компонентов становится равной скорости их привноса.

В настоящее время круговорот рассматриваемых летучих компонентов происходит быстрее по сравнению с первичной скоростью их дегазации из мантии. Сказанное лучше всего иллюстрируется на примере геохимического цикла углерода, исследованного достаточно хорошо (см., например, [17]). В настоящее время общая глобальная скорость денудации (и седиментации) близка к $2 \cdot 10^{16}$ г/год [16]. Углерод захороняется с вновь отлагающимися осадками в количестве около $(3{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{14}$ г/год [17]. Большая часть этого углерода поставляется за счет эрозии древних осадочных пород. В процессе выветривания элементный и органический углерод древних осадочных пород окисляется до CO_2. При взаимодействии с углекислым газом атмосферы и почв выносится карбонатный углерод. Он транспортируется в океаны речными водами, главным образом в виде иона HCO_3^-. С течением времени среднее содержание углерода в осадочных породах, по-видимому, изменялось очень незначительно (см. гл. 5). Таким образом, доля углерода, поставляемого во вновь образовавшиеся осадки вследствие выветривания древних осадочных пород, по существу, совпадает с долей вещества древних осадочных пород во вновь образовавшихся осадках. За счет выветривания древних осадочных пород образовалось около 75 % современных осадков, остальные 25% — за счет выветривания изверженных

и высокометаморфизованных пород. Поскольку содержание углерода в изверженных и высокометаморфизованных породах очень мало́ по сравнению с его содержанием в современных осадках, то необходимо объяснить происхождение оставшихся примерно 25% углерода современных осадков. Возможны лишь два источника этого углерода: вынос из осадочных пород в процессе метаморфизма и поставка ювенильного углерода. Недостающее количество углерода составляет $(8 \pm 3) \cdot 10^{13}$ г/год.

Это количество велико по сравнению с количеством ювенильного углерода, которое, вероятно, ежегодно поступает в атмосферу. Общее содержание углерода в земной коре в настоящее время составляет приблизительно $9 \cdot 10^{22}$ г (табл. 3.5). Если это количество углерода выносилось из мантии с постоянной скоростью, то скорость поступления углерода из этого источника была равна $2 \cdot 10^{13}$ г/год. Эта величина почти в точности соответствует верхнему пределу фактического потока ювенильного углерода в настоящее время. Выше в этой главе была сделана оценка современной скорости дегазации ^{20}Ne и ^{23}Ar и было показано, что она составляет около 13% от средней скорости дегазации, рассчитанной для всего геологического времени. Нет оснований полагать, что эта скорость равна средней скорости выноса ювенильного CO_2 из мантии. Однако если поведение CO_2 и редких газов приблизительно одинаково, то ювенильный углерод выносится со скоростью, примерно равной $0{,}3 \cdot 10^{13}$ г/год. Эта величина составляет лишь около 4% от количества углерода, которое должно было бы ежегодно дегазироваться (при допущении этого источника) для того, чтобы объяснить содержание элемента в современных осадках. Даже если оценка величины скорости дегазации ювенильного углерода занижена в 4 раза, все же можно говорить о том, что бóльшая часть поступающего в настоящее время в атмосферу неантропогенного CO_2 связана с выносом углерода в ходе метаморфизма осадочных пород. Вероятно, это относится также к сере и азоту. Поэтому в настоящее время дегазация в ходе геологического цикла играет в геохимии этих элементов намного бóльшую роль по сравнению с привносом ювенильного вещества из мантии.

5. Выводы

В течение многих лет являлся дискуссионным вопрос о скорости выноса первичных газов из недр Земли. В конце концов было установлено, что можно довольно легко измерить количество ^{3}He, выносимого из недр Земли. Это привело к разработке метода, в принципе позволяющего надежно оценивать скорость выноса первичных редких газов. Небольшое количество данных, которыми мы располагаем в настоящее время, свидетельствует о том, что современная скорость выноса ^{20}Ne и ^{36}Ar составляет около 13 % от средней скорости выноса этих газов в течение всего геологического времени. Если эта величина близка к истинной, то она может служить отправной точкой для построения моделей дегазации Земли. Были

рассмотрены три такие модели. В первой модели было принято допущение, что скорость дегазации в течение всего геологического времени равнялась скорости дегазации в настоящее время. Во второй и третьей моделях предполагается, что скорость дегазации в прошлом была пропорциональна скорости выноса тепла из недр Земли. Вторая и третья модели отличаются друг от друга несколькими допущениями, касающимися современного состояния мантии и механизма ее дегазации. Вторая модель предполагает, что вынос газов происходит из слоев мантии, в каждом из которых содержание первичных газов одинаково. Это привело к образованию гетерогенной мантии, состоящей из обезгаженных и необезгаженных частей. В третьей модели предполагается, что в процессе дагазации мантия оставалась гомогенной и что с течением времени концентрация первичных газов, выносимых из единицы массы мантийного вещества, уменьшалась. Следствием всех трех моделей является то, что на раннем этапе истории Земли существовал период быстрой дегазации (если в настоящее время обедненность мантии летучими компонентами является довольно умеренной).

Быстрый вынос редких газов на ранней стадии истории Земли легко объясняется как с точки зрения их выноса из вещества во время его падения на Землю в процессе аккреции, так и с точки зрения выноса газов при плавлении вещества в момент соударения или же сразу после него. Оба эти механизма, вероятно, приводят к различным соотношениям редких газов, CO_2 и воды в атмосфере к концу процесса аккреции. Но для выбора одного из этих двух механизмов или какой-либо промежуточной схемы выноса летучих компонентов пока недостаточно экспериментальных данных по растворимости редких газов в силикатных расплавах. Однако если аккреция сопровождалась широкомасштабным плавлением, то почти вся вода падающего вещества наверняка захватывалась Землей. Даже если бы к концу процесса аккреции глубина образовавшегося магматического океана составляла только 50 км, то и в этом случае большая часть воды, накопившейся в атмосфере, растворилась бы в магме.

Большинство летучих компонентов, вынесенных из мантии за всю историю Земли, поступило в кору и было рециклировано в процессе выветривания, а также дегазации, сопровождавшей метаморфизм. Анализ геологического цикла углерода показывает, что в настоящее время скорость дегазации ювенильного углерода, вероятно, не превышает нескольких процентов от скорости, с которой углерод рециклируется при метаморфизме осадочных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Biswas S., Ramadurai S., Sreenirasan N.* $He^3/(He^3 + He^4)$ ratios in cosmic rays, path lengths in space, and energy spectrum of helium nuclei in local interstellar space. — Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 1063—1069.
2. *Boslough M.B., Weldon R.J., Ahrens T.J.* Impact-induced water loss from serpentinite, nontronite and kernite. — Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th. N.-Y.: Pergamon, 1980, p. 2145—2158.

3. *Clarke W.B., Beg M.A., Craig H.* Excess ^{3}He in the sea: Evidence for terrestrial primordial helium. — Earth Planet. Sci. Lett., 1969, v. 6, p. 213—220.
4. *Clarke W.B., Beg M.A., Craig H.* Excess helium-3 at the North Pacific Geosecs Station. — J. Geophys. Res., 1970, v. 75, p. 7676—7678.
5. *Craig H., Lal D.* The production rate of natural tritium. — Tellus, 1961, v. 13, p. 85—105.
6. *Craig H., Clarke W.B., Beg M.A.* Excess ^{3}He in deep water on the East Pacific Rise. — Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 26, p. 125—132.
7. *Craig H., Lupton J.E.* Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. — Earth Planet. Sci. Lett., 1976, v. 31, p. 369—385.
8. *Craig H., Lupton J.E.* Helium-3 and mantle volatiles in the oceans and the oceanic crust. — In: The Oceanic Lithosphere. The Sea, v. 7, chap. 11. N.-Y.: Wiley, 1981.
9. *Damon P.E., Kulp J.L.* Inert gases and the evolution of the atmosphere. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, v. 13, p. 280—292.
10. *Davies G.F.* Review of oceanic and global heat flow estimates. — Rev. Geophys. and Space Phys., 1980, v. 18, p. 718—722.
11. *Fanale F.P.* A case for catastrophic early degassing of the Earth. — Chem. Geol., 1971, v. 8, p. 79—105.
12. *Fisher D.E.* Terrestrial potassium and argon abundances as limits to models of atmospheric evolution. — In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E.C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 173—183.
13. *Hamano Y., Ozima M.* Earth-atmosphere evolution model based on Ar isotopic data. In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E.C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 155—171.
14. *Hart R., Hogan L.* Earth degassing models and the heterogeneous vs. homogeneous mantle. — In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E.C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 193—206.
15. *Hart R., Dymond J., Hogan L.* Preferential formation of the atmospheric-sialic crust system from the upper mantle. — Nature, 1979, v. 278, p. 156—159.
16. *Holeman J.N.* The sediment yield of major rivers of the world. — Water Resour. Res., 1968, v. 4, p. 737—747.
17. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. N.-Y.: Wiley, 1978.
18. *Jacobsen S.B., Wasserburg G.J.* The mean age of mantle and crust reservoirs. — J. Geophys. Res., 1979, v. 84, p. 7411—7427.
19. *Jacobsen S.B., Wasserburg G.J.* Transport models for crust and mantle evolution. — Tectonophys., 1981, v. 75, p. 163—179
20. *Jakosky B.M., Ahrens T.J.* The history of an atmosphere of impact origin. — Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th. N.-Y.: Pergamon, 1979, p. 2727—2739.
21. *Jenkins W.J.* On the terrestrial budgets of helium and argon isotopes and the degassing of the Earth. Unpublished manuscript, 1980.
22. *Jenkins W.J., Beg M.A., Clarke W.B. et al.* Excess ^{3}He in the Atlantic Ocean. — Earth Planet. Sci. Lett., 1972, v. 16, p. 122—126.
23. *Jenkins W.J., Clarke W.B.* The distribution of ^{3}He in the western Atlantic Ocean. — Deep Sea Res., 1976, v. 23, p. 481—494.
24. *Jenkins W.J., Edmond J.M., Corliss J.B.* Excess ^{3}He and ^{4}He in Galapagos submarine hydrothermal waters. — Nature, 1978, v. 272, p. 156—158.
25. *Kaneoka I., Takaoka N., Aoki K.-I.* Rare gases in mantle-derived rocks and minerals. — In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E. C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 71—83.
26. *Kaneoka I., Takaoka N.* Rare gas isotopes in Hawaiian ultramafic nodules and vol-

canic rocks: Constraint on genetic relatioships. — Science, 1980, v. 208, p. 1366—1368.
27. *Kockarts G., Nicolet M.* Le problème aéronomique de l'hélium et de l'hydrogène neutres. — Ann. Geophys., 1962, v. 18, p. 269—290.
28. *Kurz M.D., Jenkins W.J., Schilling J.G., Hart S.R.* Helium isotopic variations in the mantle beneath the central North Atlantic Ocean. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 58, p. 1—14.
29. *Kyser T.K.* Stable and rare gas isotopes and the genesis of basic lavas and mantle xenoliths. Ph. D. diss. Berkeley: University of California, 1980.
30. *Kyser T.K., Rison W.* Systematics of rare gas isotopes in basic lavas and ultramafic xenoliths. — Jour. Geophys. Res., 1982, v. 87, p. 5611—5630.
31. *Lambert R.St.J.* Archean thermal regimes, crustal and upper mantle temperatures and a progressive evolutionary model for the Earth. — In: The Early History of the Earth. Ed. *B. F. Windley.* N.-Y.: Wiley, 1976, p. 363—387.
32. *Libby W.F.* Atmospheric helium-3 and radiocarbon from cosmic radiation. — Phys. Rev., 1946, v. 69, p. 671—672.
33. *Lupton J.E., Craig H.* Excess ^{3}He in oceanic basalts: Evidence for terrestrial primordial helium. — Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 26, p. 133—139.
34. *Lupton J.E., Weiss R.F., Craig H.* Mantle helium in the Red Sea brines. — Nature, 1977, v. 266, p. 244—246.
35. *Lupton J.E., Weiss R.F., Craig H.* Mantle helium in hydrothermal plumes in the Galapagos Rift. — Nature, 1977, v. 267, p. 603—604.
36. *McKenzie D., Weiss N.* The thermal history of the Earth. — In: The Continental Crust and Its Mineral Deposits. Ed. *D.W. Strangway.* Geol. Assoc. Canada, Spec. Paper 20. 1980, p. 575—590.
37. *Morrison P., Pine J.* Radiogenic origin of helium isotopes in rock. — Ann. N.-Y. Acad. Sci., 1955, v. 62, p. 71—92.
38. *Mysen B.O., Eggler D.H., Seitz M.G., Holloway J.R.* Carbon dioxide in sillicate melts and crystals: I. Solubility measurements. — Amer. Jour. Sci., 1976, v. 276, p. 455—479.
39. *Podosek F.A., Honda M., Ozima M.* Sedimentary nodle gases. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1875—1884.
40. *Podosek F.A., Bernatowicz T.J., Kramer F.E.* Adsorption of xenon and krypton on shales. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 2401—2415.
41. *Rosenbauer M., Eggler D.H.* Solution of H_2O and CO_2 in diopside melt. — Carnegie Inst. Washington Yearbcok, 1975, v. 74, p. 474—479.
42. *Rubey W.W.* Geologic history of seawater: An attempt to state the problem. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1951, v. 62, p. 1111—1147.
43. *Schubert G., Stevenson D., Cassen P.* Whole planet cooling and the radiogenic heat source contents of the Earth and Moon. — J. Geophys. Res., 1980, v. 85, p. 2531—2538.
44. *Schwartzman D.W.* On the ambient mantle ^{4}He/^{40}Ar ratio and the coherent model of degassing of the Earth. — In: Terrestrial Rare Gases. Ed. *E.C. Alexander, Jr., M. Ozima.* Japan Scientific Societies Press, 1978, p. 185—191.
45. *Steep N.H., Windley B.F.* Archean plate tectonics: Constraints and inferences. — Jour. Geol., 1982, v. 90, p. 363—379.
46. *Staudacher I., Allègre* C.J. Terrestrial xenology. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 60, p. 389—406.

47. *Teegarden B.J.* Cosmic-ray production of deuterium and tritium in the Earth's atmosphere. — J. Geophys. Res., 1967, v. 72, p. 4863—4868.
48. *Turcotte D.L.* On the thermal evolution of the Earth. — Earth Planet Sci. Lett., 1980, v. 48, p. 53—58.
49. *Turekian K.K.* The terrestrial economy of helium and argon. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, v. 17, p. 37—43.
50. *Turekian K.K.* Degassing of argon and helium from the Earth. – In: The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans. Ed. *P.J. Brancazio, A.G.W. Cameron.* N.-Y.: Wiley, 1964, p. 74—82.
51. *Voytkevich G.V., Yefanov K.N.* Geothermal significance of plutonium-244 in the early life of the Earth. — Geochemistry International, 1979, v. 16, p. 1—5.
52. *Welhan J.A.* Carbon and hydrogen gases in hydrothermal systems: The search for mantle source. Ph. D. diss. San Diego: University of California, 1981.
53. *Wolery T.J., Sleep N.H.* Hydrotermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. — Jour. Geol., 1976, v. 84, p. 249—275.

4. Химия атмосферы и океанов самого раннего периода истории Земли

1. Введение

В предыдущих трех главах были установлены некоторые довольно широкие пределы аккреционной истории Земли, состава летучих компонентов, поступавших в атмосферу в течение первых нескольких сотен миллионов лет истории Земли, а также скорости поступления этих летучих компонентов. Знание этих пределов позволяет нам теперь приступить к оценке возможного диапазона состава атмосферы и океанов самого раннего периода истории Земли. Вследствие неточностей в оценке скорости поступления и состава веществ, поступавших в атмосферу в течение рассматриваемого периода, а также частично вследствие того, что мы все еще довольно плохо осведомлены о процессах, посредством которых осуществлялось поступление из системы океан — атмосфера, этот диапазон оказывается довольно большим. Все, что может быть заявлено о предполагаемой истории ранней системы океан — атмосфера, не должно противоречить условиям, необходимым для происхождения на Земле жизни, а также укладываться в достаточно широкие рамки ограничений, налагаемых геологическими данными и современным состоянием Земли.

В течение самой ранней истории Земли поступление летучих компонентов в атмосферу осуществлялось в основном за счет высвобождения первичных газов. Вполне возможно (см. ниже), что эти газы выносились из вулканов при магматических температурах. Об окислительном состоянии этих газов мы ничего не знаем, однако оно, очевидно, должно было быть таким же, как и у современных вулканических газов, или промежуточным между окислительными состояниями современных вулканических газов и вулканических газов, находящихся в равновесии с металлическим железом. Составы газов этих крайних состояний приведены в табл. 2.6. В современных вулканических газах преобладает H_2O. CO_2 — главный носитель углерода, SO_2 — главный носитель серы, N_2 — единственная имеющая значение азотсодержащая молекула. В вулканических газах, находящихся в равновесии с металлическим железом, количество H_2O примерно равно количеству H_2, CO_2 — главный носитель углерода, H_2S — главный носитель серы, N_2 — главный носитель азота. Поскольку отношение содержания носителей углерода и серы к содержанию воды меньше чем 0,1, то основным восстанавливающим газом в такой смеси является H_2. Поэтому

доля H_2 в вулканических газах, скорее всего, была наиболее важным фактором, определявшим окислительное состояние ранней системы океан — атмосфера.

Общая скорость выноса H_2[1] в атмосферу определялась его долей в вулканических газах, а также потоком этих газов в атмосферу. Мы не знаем этого потока, однако можем довольно жестко установить нижний и верхний пределы его величины. Нижний предел определяется условием, согласно которому на раннем этапе скорость высвобождения первичных газов была не меньше средней скорости в течение всего геологического времени. Общее количество воды в океанах и земной коре составляет $2{,}0 \cdot 10^{24}$ г. Поэтому минимальная скорость поступления воды в ранней истории Земли составляла

$$\frac{2{,}0 \cdot 10^{24} \text{ г}^3}{18 \text{ г/моль} \times 4{,}5 \cdot 10^9 \text{ лет}} = 2{,}5 \cdot 10^3 \text{ моль/год}.$$

Максимальная скорость, вероятно, была примерно в 100 раз больше. Это обусловлено тем, что при такой скорости вся вода, присутствующая в настоящее время в океанах и земной коре, была высвобождена за 45 млн. лет, т. е. в течение очень небольшой части истории Земли. В гл. 3 было высказано предположение о существовании раннего периода быстрой дегазации. Если это подтвердится дополнительными данными по редким газам, то при предполагаемой максимальной скорости поступления газов для накопления половины имеющегося в атмосфере количества ^{20}Ne, ^{36}Ar и ^{84}Kr потребовалось бы лишь около 20 млн. лет.

Данные в табл. 4.1 показывают, что пределы скорости поступления водорода довольно широкие; они устанавливаются в зависимости от рассмотренных пределов скорости поступления в атмосферу воды, а также в зависимости от ограничений, накладываемых на состав вулканических газов. Допустимые скорости поступления находятся в пределах примерно четырех порядков величины. Действительные скорости выноса газов, вероятно, в течение самой ранней истории Земли были близки к верхнему пределу и приближались к значениям, ненамного превышающим нижний предел задолго до отложения наиболее древних из известных осадочных пород около 3,9 млрд. лет назад.

2. Диссипация водорода из атмосферы

Как известно, в настоящее время скорость диссипации водорода из атмосферы близка к величине $3 \cdot 10^8$ атом/(см^2 · с) [13, 32, 8, 78, 49, 28, 29]. Диссипации водорода предшествуют фотодиссоциация воды в стратосфере и подъем водорода в экзосферу. Значительное количество водорода,

[1] Здесь и далее под скоростью подразумевается не скорость движения, а расход или поток. — *Прим. перев.*

Таблица 4.1. Предельные значения скоростей поступления водорода в атмосферу на раннем этапе истории Земли

Ограничения, накладываемые окислительным состоянием вулканических газов	Ограничения, накладываемые скоростью поступления вулканических газов			
	Минимальные скорости		Максимальные скорости	
	моль H_2/год	атом H/(см^2·с)	моль H_2/год	атом H/(см^2·с)
Наиболее окисленное состояние ($H_2/H_2O = 10^{-2}$)	$2{,}5\cdot10^{11}$	$1{,}9\cdot10^{9}$	$2{,}5\cdot10^{13}$	$1{,}9\cdot10^{11}$
Наиболее восстановленное состояние ($H_2/H_2O = 1$)	$2{,}5\cdot10^{13}$	$1{,}9\cdot10^{11}$	$2{,}5\cdot10^{15}$	$1{,}9\cdot10^{13}$

по-видимому, добавлялось в верхнюю атмосферу за счет подъема метана биологического происхождения [84], что также существенно увеличивало скорость диссипации водорода.

В бескислородной атмосфере скорость диссипации водорода была пропорциональна мольной доле водорода в нижних частях атмосферы. Процессы, определяющие константу пропорциональности, сложны [27, 28, 78, 33], однако вполне возможно, что поток диссипации (F_c) атомов водорода в первом приближении связан с общей мольной долей (f_t) водорода[1] выражением [79]

$$F_c \approx 2{,}5 \cdot 10^{13}\, f_t \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}, \tag{4.1}$$

где мольная доля (f_t) связана с мольной долей f(H) атомарного водорода и мольной долей $f(H_2)$ молекулярного водорода выражением

$$f_t = f(\text{H}) + 2f(\text{H}_2). \tag{4.2}$$

Значение f_t в уравнении (4.1) близко к значению, полученному позднее Кастингом с соавторами [33]. Оно не очень зависит от состава атмосферы, однако зависит от температуры экзосферы при температурах ниже приблизительно 800 К. Такие низкие температуры, возможно, преобладали в ранней экзосфере, если здесь парциальное давление атмосферных компонентов, активных при воздействии инфракрасного излучения, было достаточно высоким. Если это так, то влияние разогрева вследствие поглощения ультрафиолетового солнечного излучения значительно снижалось [81]. Если бы температура экзосферы была ниже 800 К, то содержание H_2 в атмосфере при данной скорости потока было бы выше по сравнению со значе-

[1] Мольная доля компонента i определяется как доля числа атомов или молекул компонента i в смеси газов.

нием, полученным при помощи уравнения (4.1). Однако в атмосфере с высоким содержанием водорода такие низкие температуры маловероятны (Хантен, личное сообщение, 1982).

С геологической точки зрения время пребывания водорода в атмосфере очень мало. Поэтому его содержание в ранней атмосфере должно было быстро саморегулироваться до тех пор, пока скорость диссипации водорода не становилась равной его потоку в верхнюю атмосферу. Вероятно, эта скорость была меньше скорости выноса водорода из вулканов, так как в пределах атмосферы H_2, скорее всего, выводился благодаря целому ряду реакций (см. ниже). Из этого следует, что уравнение (4.1) может быть использовано лишь для оценки верхнего предела значения мольной доли водорода в ранней атмосфере.

Нижний предел скорости поступления водорода, приведенный в табл. 4.1, составляет $1{,}9 \cdot 10^9$ атом H / (см^2 · с). Эта величина примерно на порядок больше скорости диссипации водорода в настоящее время. При этом мольная доля водорода (f_t), равная $\leqslant 0{,}8 \cdot 10^{-4}$, находилась бы в динамическом равновесии с указанной скоростью его поступления. Для скорости поступления $1{,}9 \cdot 10^{13}$ атом H / (см^2 · с) расчетная равновесная мольная доля водорода составляет 0,8. Однако при таких высоких скоростях его поступления и диссипации уравнение (4.2), возможно, нарушается. Если бы весь поток тепла, поступающий сегодня в термосферу благодаря солнечному ультрафиолетовому излучению, использовался для выноса газов из «гравитационного колодца» Земли, то поток водорода составил бы около $2 \cdot 10^{11}$ атом / (см^2 · с) [80]. Для поддержания потока диссипации водорода, равного $2 \cdot 10^{13}$ атом / (см^2 · с), скорее всего, потребовалось бы значительно большее количество термосферного тепла. Необходимое количество термосферного тепла могло бы поступить или вследствие резкого усиления интенсивности излучения в жесткой ультрафиолетовой области (см. ниже), или вследствие резкого усиления солнечного ветра, а может быть, вследствие и того и другого. Таким образом, мольная доля водорода в атмосфере, куда этот газ выносился из недр Земли за счет дегазации

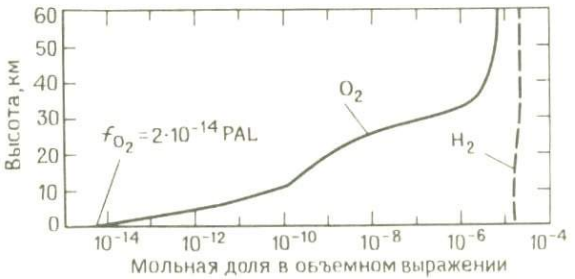


Рис. 4.1а. Профили мольной доли O_2 и H_2 в атмосфере с общей мольной долей H_2, равной $17 \cdot 10^{-6}$ [34] (воспроизведено с разрешения авторов).

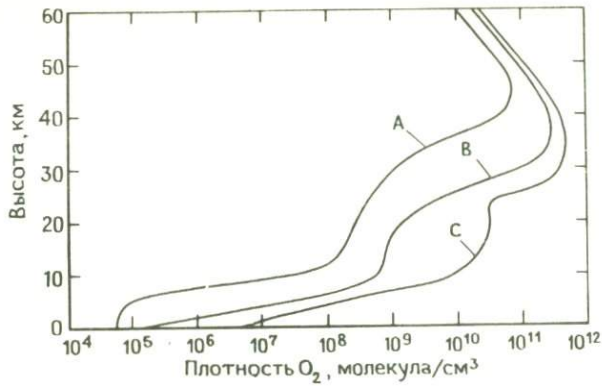


Рис. 4.1б. Профили плотности O_2 для атмосферы, содержащей 17 млн$^{-1}$ H_2, и атмосфер, содержащих в 100 раз большее и в 100 раз меньшее количество H_2 по сравнению с этой величиной [34]. *A* — 100 × H_2; *B* — стандартное содержание H_2 (f_{H_2} = 17 млн$^{-1}$); *C* — 0,01 × H_2 (воспроизведено с разрешения авторов).

со скоростями, превышающими 10^{11} атом / (см^2 · с), точно неизвестна, однако могла бы значительно превышать 0,8.

В такой атмосфере свободный кислород практически отсутствовал бы [33, 34] (противоположную точку зрения см. в работе [76]). Как показано на рис. 4.1а, O_2, концентрировавшийся на уровне поверхности Земли, играл бы ничтожную роль даже при столь низкой мольной доле общего H_2, как $17 \cdot 10^{-6}$ (17 млн$^{-1}$). Этот же вывод относится и к атмосфере с мольной долей водорода $17 \cdot 10^{-8}$ (рис. 4.1б).

3. Химические реакции в атмосфере

Газовые смеси, содержащие H_2, H_2O и CO в соотношениях, рассматривавшихся выше, являются термодинамически устойчивыми при магматических температурах. Однако при температурах между 0 и 100 °C наблюдается совершенно другая картина. Поэтому интересно изучить термодинамику таких смесей при охлаждении, несмотря на то что, как будет показано ниже, химию ранней атмосферы, скорее всего, определяла не термодинамика, а кинетика. При равновесии и в присутствии жидкой воды CO должен практически полностью провзаимодействовать с H_2, образуя CH_4 и воду или графит и воду (см., например, гл. 4 в книге [52], а также работу [24]). Это иллюстрируется рис. 4.2а и 4.2б, на которых показано равновесное парциальное давление CH_4 и CO_2 как функция P_{H_2} в газовой фазе, находящейся в равновесии с водой при температуре 25 °C. При парциальных давлениях H_2 свыше примерно $1 \cdot 10^{-4}$ атм преобладающим соединением углерода является CH_4, а его парциальное давление зависит только от общего количества углерода в атмосфере. Верхняя горизонтальная линия на

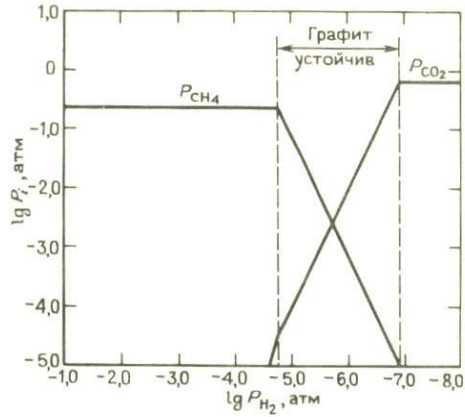


Рис. 4.2а. Изменение равновесных значений P_{CH_4} и P_{CO_2} в зависимости от P_{H_2} при ΣM_C = = 1,5 моль / см^2.

рис. 4.2а показывает равновесное парциальное давление CH_4 в атмосфере при количестве углерода в последней, равном примерно 1% общего его содержания в земной коре в настоящее время. В силу целого ряда обстоятельств оно, вероятно, представляет собой достоверный верхний предел P_{CH_4} в ранней атмосфере.

Аналогичная горизонтальная линия на рис. 4.2б показывает равновесное парциальное давление CH_4 в атмосфере при количестве углерода в ней, равном примерно 0,1% общего его количества в земной коре в настоящее время. При уменьшении парциального давления водорода эти линии пересекаются с линиями, вдоль которых P_{CH_4} определяется величиной P_{H_2} и присутствием графита (см. также [75]). При 25 °C константа равновесия реакции

$$C_{граф} + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \qquad (4.3)$$

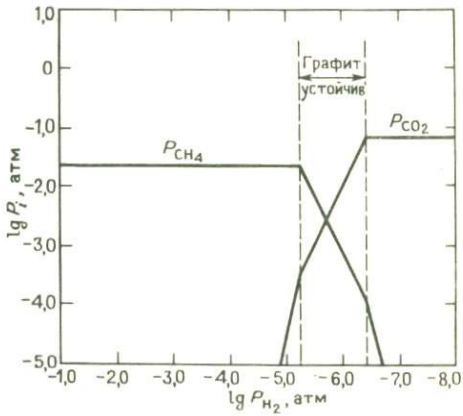


Рис. 4.2б. Изменение равновесных значений P_{CH_4} и P_{CO_2} в зависимости от P_{H_2} при ΣM_C = = 1,5 моль / см^2.

равна

$$K_{(4.3)} = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = 7{,}9 \cdot 10^8 .$$

Тангенс угла наклона линии, соответствующей $\lg P_{CH_4}$, на рис. 4.2а и 4.2б равен -2. При $P_{H_2} < 10^{-7}$ атм значения P_{CH_4} пренебрежимо малы.

Еще до уменьшения P_{H_2} парциальное давление CO_2 становится высоким. При отсутствии графита его величина определяется равновесием при реакции

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2(H_2O)_{жидк} , \qquad (4.4)$$

для которой

$$K_{(4.4)} = \frac{P_{CH_4}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4} = 8{,}1 \cdot 10^{22} .$$

В присутствии графита определяющей реакцией становится реакция

$$CO_2 + 2H_2 \rightleftarrows C_{граф} + 2(H_2O)_{жидк} , \qquad (4.5)$$

для которой

$$K_{(4.5)} = \frac{1}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2} = 1{,}0 \cdot 10^{14} .$$

Тангенс угла наклона линии, определяющей $\lg P_{CO_2}$ в присутствии графита, равен $+2$. Ее пересечение с горизонтальной линией, которая определяет атмосферное давление, возникающее в том случае, если весь первичный углерод находится в составе CO_2, характеризует максимальное парциальное давление CO_2 в атмосфере.

В том случае, если первоначально в атмосфере концентрация CH_4, находившегося в равновесии с водой при 25°С, составляла 15 моль/см^2 и если парциальное давление H^2 постепенно снижалось, графит должен был появиться при $P_{H_2} = 10^{-4{,}75}$ атм. По мере того как P_{H_2} падает до значений, меньших этой величины, P_{CH_4}, а также общее парциальное давление углеродсодержащих газов уменьшаются. При $P_{H_2} = 10^{-5{,}7}$ атм $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$. При дальнейшем уменьшении P_{H_2} общее парциальное давление углеродсодержащих газов возрастает. Если общее число молей углерода в твердой и газовой фазах остается постоянным, то при снижении P_{H_2} графит, образовавшийся при разложении CH_4, переходит в CO_2 до тех пор, пока не произойдет полного окисления. После этого дальнейшее уменьшение P_{H_2} или добавление O_2 не изменяют P_{CO_2}.

Если в резко восстановительной атмосфере парциальное давление CH_4 меньше величины P_{CH_4} в точке пересечения на рис. 4.2а и 4.2б, то при уменьшении P_{H_2} в равновесных условиях графит формироваться не будет. CH_4 будет преобразовываться прямо в CO_2, а парциальные давления обоих газов при $P_{H_2} = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ атм сравняются.

Равновесное парциальное давление CO, находящегося в равновесии с во-

дой, при 25°C в атмосфере всегда будет очень небольшим. P_{CO} связано с P_{H_2} и P_{CH_4} уравнением

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + (H_2O)_{жидк}\,, \tag{4.6}$$

для которого

$$K_{(4.6)} = \frac{P_{CH_4}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3} = 2{,}5 \cdot 10^{26}\,.$$

В диапазоне P_{H_2} и ΣM_C, приведенном на рис. 4.2а и 4.2б, в равновесных условиях P_{CO} всегда будет меньше 10^{-8} атм. Поэтому в описанной выше модели атмосферы в резко восстановительной среде вулканических газов CO должен количественно преобразовываться в CH_4. Такое преобразование отвечало бы любым условиям баланса масс. Если отношение углеродсодержащих компонентов к воде в ранних вулканических газах равно отношению C к H_2O в океанах в сумме с земной корой в настоящее время, то отношение P_{CO}/P_{H_2O} составляло приблизительно

$$\frac{P_{CO}}{P_{H_2O}} \approx \frac{9 \cdot 10^{22} \text{ г C коры} / 12 \text{ г на моль C}}{2 \cdot 10^{24} \text{ г } H_2O \text{ в океанах + в коре} / 18 \text{ г на моль } H_2O} \approx 7 \cdot 10^{-2}.$$

Если P_{H_2}/P_{H_2O} в этих газах было около 1, то

$$P_{H_2} \approx 15 P_{CO}\,.$$

Поскольку для преобразования одной молекулы CO в CH_4 и H_2O необходимы только три молекулы H_2, то при преобладании термодинамического равновесия для полного преобразования CO в CH_4 и поддержания необходимого потока H_2 из атмосферы в межпланетное пространство имеющегося количества H_2, вероятно, оказалось бы достаточно.

Однако если бы P_{H_2}/P_{H_2O} в вулканических газах было значительно меньше 1, то указанный процесс дальше был бы в принципе невозможным. В настоящее время отношение P_{H_2}/P_{H_2O} в вулканических газах составляет около $1 \cdot 10^{-2}$; большая часть углерода в них находится в составе CO_2. Поэтому в таких условиях даже максимальное количество CH_4, образовавшееся вследствие восстановления CO_2, было бы очень незначительным. В абиотической равновесной атмосфере, в которую поступали такие газы, большая часть вулканического H_2 выводилась бы за счет реакций с CO_2 и CO. Поэтому парциальное давление атмосферного H_2, скорее всего, было бы значительно меньше давления, рассчитанного в предыдущем разделе, где принималось, что P_{H_2} контролируется только диссипацией водорода. При дальнейшем изложении будет показано, что в течение большей части геологического времени наиболее важными реакциями, поддерживавшими окислительно-восстановительное состояние земной коры и определявшими перераспределение запасов содержавшегося в ней углерода между элементной и карбонатной формами, являлись неорганические и биологические реакции H_2 и CO_2 с образованием органических соединений.

В равновесной атмосфере отношение N_2 и NH_3 определяется реакцией

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 . \qquad (4.7)$$

Константа равновесия этой реакции равна

$$K_{(4.7)} = \frac{P^3_{NH_3}}{P_{N_2} \cdot P^3_{H_2}} = 6{,}7 \cdot 10^5 .$$

Поэтому равновесное отношение $N_2 + NH_3$ при любой данной температуре зависит не только от парциального давления водорода, но и от общего количества молей азота (ΣM_N) в атмосфере. Это демонстрируется на рис. 4.3, где приведены графики зависимости равновесных значений P_{NH_3} от P_{H_2} при двух величинах ΣM_N; первая (50 моль / см^2) равна половине общего количества молей азота в земной коре и атмосфере в настоящее время, вторая (0,5 моль / см^2) — 1% от этой величины [25]. При обеих величинах ΣM_N в пределах возможных значений P_{H_2} равновесное парциальное давление NH_3 существенно изменяется.

Единственным соединением серы, возможно игравшим существенную роль в ранней атмосфере, является H_2S. Однако он быстро разлагался под действием ультрафиолетового солнечного излучения и, вероятно, выводился из атмосферы в ходе окислительно-восстановительных реакций, а также при синтезе органических соединений под действием электрических разрядов в атмосфере (см., например, [52]).

Несмотря на то что вышеприведенное описание возможных равновесных атмосфер представляет интерес с точки зрения физической химии, оно, вероятно, окажет лишь небольшую помощь в определении состояния ранней атмосферы и океанов. Важность кинетики взаимодействий в ранней ат-

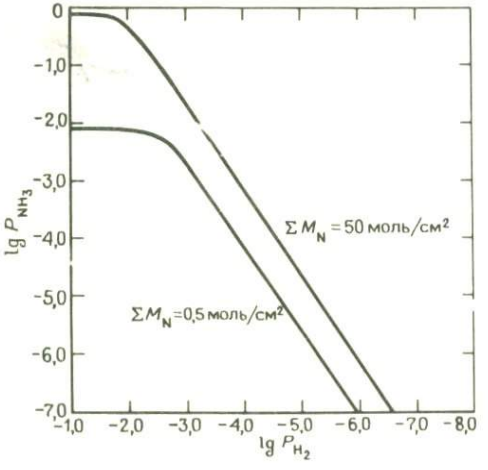


Рис. 4.3. Изменение равновесного парциального давления NH_3 в зависимости от P_{H_2} для двух значений общего числа молей азота в атмосфере.

мосфере подвергает значительному сомнению сделанные ранее выводы о существовании первичной метано-аммиачной атмосферы [24] и о составе «первичного бульона» [72]. В современной атмосфере концентрации многих второстепенных компонентов контролируются фотохимическими реакциями, действием электрических разрядов, а также биологическими процессами. В самой ранней истории Земли последний фактор, видимо, отсутствовал, а первые два, скорее всего, играли главную роль.

В табл. 4.2 приведены данные о поступлении потоков энергии на поверхность Земли в настоящее время и в прошлом. До последнего времени предполагалось, что интенсивность ультрафиолетового солнечного излучения на ранних стадиях истории Земли была приблизительно такой же, как интенсивность потока в настоящее время. Теперь эта точка зрения подвергнута сомнению. Имхофф и Гиампапа [30], а также Кануто с соавторами [9, 10] сообщили, что несколько звезд на стадии Т-Тельца излучают энергию в основном в ультрафиолетовой области спектра. Излучение с единицы поверхности этих звезд в 100—5000 раз больше, чем излучение с единицы поверхности Солнца в настоящее время. Солнце на ранних стадиях его эволюции, вероятно, напоминало эти звезды. Поэтому вполне возможно (см. табл. 4.2), что в течение первых 10 млн. лет истории Земли поток ультрафиолетового солнечного излучения был намного интенсивнее, а в течение последующих 500 млн. лет значительно интенсивнее потока в настоящее время [21].

Интенсивность других источников энергии, влиявших на химию ранней атмосферы, неизвестна. Несоразмерность между интнсивностью этих ис-

Таблица 4.2. Источники внешней и внутренней энергии Земли [21]

Вид энергии	В настоящее время (через 4,6 млрд. лет после образования Земли)	Через 500 млн. лет после образования Земли	Через 10 млн. лет после образования Земли
Общая солнечная радиация	265 000	170 000	132 000
Дальнее ультрафиолетовое излучение (20—150 нм)	1,4	4—30	100—10 000
Рентгеновское излучение (0,3—6 нм)	0,2	7	70—700
Радиоактивность земной коры (35 км)	15,5	47	—
Вулканическое тепло	0,15	>0,15	—
Электрические разряды	4	4	—

Примечание. Мощность источников энергии дана в среднем для Земли и выражена в кал·см$^{-2}$·год$^{-1}$.

точников и интенсивностью ультрафиолетового солнечного излучения в настоящее время очень велика, и вполне вероятно, что излучения Солнца ультрафиолетового и видимого диапазонов были единственными источниками энергии, воздействие которых на химию ранней атмосферы играло важную роль.

Можно с уверенностью сказать, что суммарное воздействие этих источников энергии на состав атмосферных газов было очень сильным. В классических экспериментах Миллера [51] на смесь CH_4, NH_3, H_2 и H_2O воздействовали электрическими искрами, генерируемыми через искровой промежуток соленоидом Теслы, в аппарате, схема которого приведена на рис. 4.4. Вода в малой колбе объемом 500 мл кипятилась, чтобы, во-первых, водяной пар поступал в область искры и, во-вторых, чтобы в большой 5-литровой колбе осуществлялась циркуляция газов. Продукты, возникавшие при разряде, конденсировались и через U-образную трубку сливались в малую колбу. Нелетучие продукты оставались в ней, а летучие многократно циркулировали мимо искры, которая поддерживалась постоянно в течение недели. В конце эксперимента газы откачивались, а продукты реакций, собранные в малой колбе, анализировались с помощью хроматографии.

Результаты анализа приведены в табл. 4.3. За счет идентифицированных соединений можно объяснить 15% общего количества углерода. Образовалось существенное количество полимера или смолы. Это, возможно, были цианид, альдегид или смешанный цианидо-альдегидный полимер. Некоторая часть метана осталась неразложенной и была обнаружена в газовой фазе наряду с CO и N_2, образовавшимися в искре. Результаты эксперимента оказались неожиданными: большая часть продукта реакций была представлена небольшим числом относительно простых соединений. И, что удивительно, среди продуктов реакций был ряд соединений, встречающихся в живых организмах.

Изменения концентраций NH_3, HCN и альдегидов в U-образной трубке, а также концентраций аминокислот в колбе объемом 500 мл в ходе экспе-

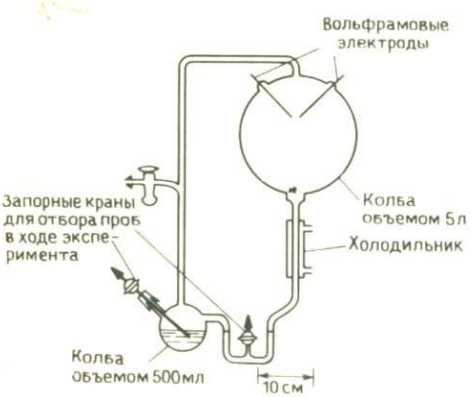


Рис. 4.4. Схема аппарата, на котором Миллер [51] проводил опыты по искровому воздействию на смеси CH_4, NH_3, H_2 и H_2O (авторские права Американской ассоциации по прогрессу науки, 1953 г.).

Таблица 4.3. Химические соединения и их количества, образовавшиеся при циркуляции смеси CH_4, NH_3, H_2O и H_2 через искровой разряд [52]

Химическое соединение	Количество	
	мкмоль	% в смеси
Глицин	630	2,1
Гликолевая кислота	560	1,9
Саркозин	50	0,25
Аланин	340	1,7
Молочная кислота	310	1,6
N-метилаланин	10	0,07
α-Амино-n-масляная кислота	50	0,34
α-Аминоизомасляная кислота	1	0,007
α-Оксимасляная кислота	50	0,34
β-Аланин	150	0,76
Янтарная кислота	40	0,27
Аспарагиновая кислота	4	0,024
Глутаминовая кислота	6	0,051
Иминодиацетилуксусная кислота	55	0,37
Иминоацетилпропионовая кислота	15	0,13
Муравьиная кислота	2330	4,0
Уксусная кислота	150	0,51
Пропионовая кислота	130	0,66
Мочевина	20	0,34
N-метилмочевина	15	0,051

Примечание. В реакционный аппарат было введено 59 ммоль (710 мг) углерода в составе CH_4. Процентная доля количеств образовавшихся веществ рассчитана по углероду.

римента показаны на рис. 4.5. В течение первых 125 ч работы искры образовались большие количества цианида и альдегидов. Затем скорость синтеза этих соединений упала. Что касается аминокислот, то они образовывались с более или менее постоянной скоростью в течение всего эксперимента.

После 1953 г. было проведено огромное количество подобных экспериментов с самыми разнообразными начальными смесями. Результаты были обобщены в работах [52, 53, 14, 19]. Если в начальных смесях CH_4 заменя-

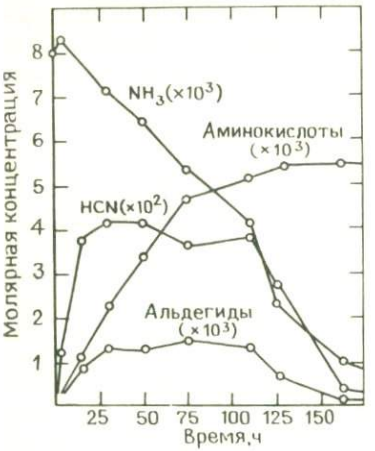


Рис. 4.5. Изменение концентрации аммиака, цианида водорода и альдегида в U-образной трубке, а также концентрации аминокислот в колбе объемом 500 мл в ходе искрового воздействия на смесь метана, аммиака, воды и водорода в аппарате, схема которого показана на рис. 4.4 [51] (воспроизведено с разрешения авторов).

ется CO и NH_3 заменяется N_2, выход и разнообразие органических веществ, образовавшихся в этих экспериментах, значительно уменьшаются. В продуктах искрового воздействия на смеси $CO_2 + N_2 + H_2O$ аминокислоты обнаружены не были [36, 38], однако Абельсон [1] выделил среди продуктов разрядных экспериментов со смесями N_2, CO и H_2 в сосуде с холодной ловушкой, которая поддерживала низкое парциальное давление водяного пара и в процессе экспериментов осуществляла вывод сложных молекул.

Эти и другие подобные им эксперименты имели большое значение при попытках построения приемлемой теории происхождения жизни на Земле. Указанные эксперименты также важны для понимания эволюции системы океан — атмосфера. Это объясняется тем, что они очень четко показали, что наблюдается тенденция к преобразованию смесей восстановленных газов в смеси несколько более тяжелых молекул и высокомолекулярных полимеров под действием электрических разрядов и ультрафиолетового излучения, а также что имеется тенденция к конденсации этих продуктов реакций и выносу их из атмосферы на поверхность суши и в океаны.

В нескольких экспериментах были предприняты попытки описать результаты при помощи уравнений скоростей реакций, которые можно применить для оценки поведения газов, поступавших в раннюю атмосферу. Ласага, Холленд и Дуайер [43] исследовали влияние ультрафиолетового излучения на метан. Они разработали достаточно корректную теоретическую модель, объясняющую наблюдающуюся в их экспериментах полимеризацию, и показали, что метановая атмосфера должна была полимеризироваться меньше чем за 100 млн. лет, в результате чего на суше и на поверхности океанов должен был сформироваться потенциально плотный первичный «масляный глянец». Этот вывод находится в соответствии с характером углеводородов в атмосфере Титана [74] и с быстрым образова-

нием смолистого осадка в экспериментах с искрой и ультрафиолетовым облучением. Однако модель ранней атмосферы Ласаги, Холленда и Дуайера [43] явно слишком упрощена (см., например, [2]), и она была заменена расчетами Кастинга, Цанле и Уокера [35].

Наиболее совершенным на сегодняшний день методом расчета скорости образования «добиологических» молекул является метод, предложенный Пинто, Гладстоном и Янгом [55] для формальдегида. При отсутствии экранирования молекулярным кислородом CO_2 и H_2O в тропосфере под действием фотолиза разлагаются в ходе реакций

$$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O \tag{4.8}$$

и

$$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH\,. \tag{4.9}$$

Эти радикалы участвуют в сложной серии реакций, окончательный результат которых может быть записан как

$$CO_2 + 2H_2 \xrightarrow{h\nu} H_2CO + H_2O\,. \tag{4.10}$$

В сходной серии реакций участвует и монооксид углерода. Окончательный результат этой серии реакций может быть выражен уравнением

$$2CO + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2CO + CO_2\,. \tag{4.11}$$

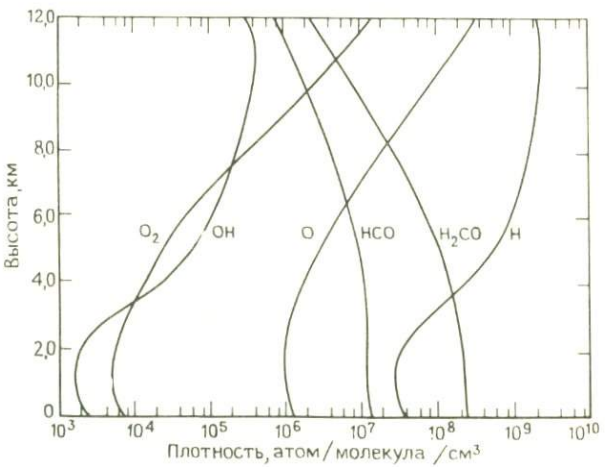


Рис. 4.6. Изменение с высотой концентраций важных микрокомпонентов в стандартной модели Пинто, Гладстона и Янга [55]. Мольные доли N_2, H_2O, CO_2, CO и H_2O составляют 1, $1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Эти газы, за исключением водяного пара, в тропосфере хорошо перемешаны. Величина не зависящего от высоты коэффициента турбулентной диффузии равна 10^6 см$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$ (авторские права Американской ассоциации по прогрессу науки, 1980 г.).

Пинто, Гладстон и Янг [55] (см. также [4]) рассчитали скорость образования H_2CO в ходе этих реакций в атмосфере с парциальным давлением N_2 0,8 бар, H_2O — 0,013 бар, CO — $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ бар и целым рядом парциальных давлений CO_2 и H_2.

Вертикальные профили распространенности важных микрокомпонентов, обнаруженных в их стандартной фотохимической модели ($P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ бар, $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ бар), показаны на рис. 4.6. Скорости образования и разложения формил-радикалов и формальдегида показаны на рис. 4.7. Приблизительно 99% количества H_2CO, образованного фотохимическим путем, разлагается под действием фотолиза. Однако небольшая часть попадает в дождевые капельки и далее в океаны. Для H_2CO в современной атмосфере с помощью коэффициентов захвата Уофси [83] была рассчитана скорость выведения формальдегида под действием этого механизма. Результаты расчета приведены в табл. 4.4. Поскольку скорость вымывания жидкими осадками зависит от термической структуры и влажности атмосферы, цифры в этой таблице могут рассматриваться лишь как приблизительные. Тем не менее они производят впечатление. Несмотря на высокую скорость разложения, формальдегид, очевидно, выпадал бы с дождем со скоростью около $10^{8,3\pm1}$ молекула/(см^2 · с), которая эквивалентна $10^{10,7\pm1}$ моль/год. Если бы формальдегид поступал с такой скоростью в современные океаны и здесь накапливался, то по прошествии 10 млн. лет его концентрация достигла бы величины

$$\frac{10^{17,7\pm1} \text{ моль } H_2CO}{10^{21,1} \text{ кг воды океана}} = 10^{-3,4\pm1} \text{ моль/кг.}$$

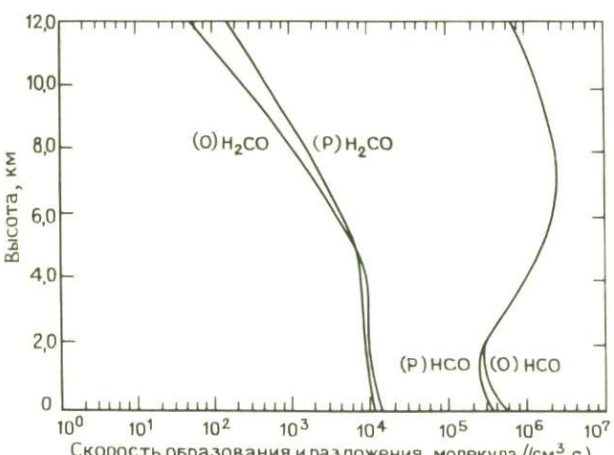


Рис. 4.7. Изменение с высотой скоростей образования (O) и разложения (P) HCO и H_2CO в стандартной модели Пинто, Гладстона и Янга [55] (авторские права Американской ассоциации по прогрессу науки, 1980 г.).

Таблица 4.4. Скорость выведения формальдегида из атмосферы с дождями в зависимости от парциального давления CO_2 и H_2 (по данным модельных расчетов Пинто, Гладстона и Янга [55])

	Скорость выведения с дождями, молекула ($см^2 \cdot с$)			
P_{H_2}, бар / P_{CO_2}, бар	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{7}$	$4{,}4 \cdot 10^{7}$	$4{,}8 \cdot 10^{8}$	$1{,}0 \cdot 10^{9}$
$3 \cdot 10^{-4}$			$2{,}8 \cdot 10^{8}$	
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$			$1{,}2 \cdot 10^{9}$	
$4 \cdot 10^{-3}$			$3{,}1 \cdot 10^{9}$	

По мнению Абельсона [1], маловероятно, чтобы формальдегид накапливался в ранних океанах. Рассчитанная скорость его привноса не является очень большой, но тем не менее этот процесс мог бы играть значительную роль в синтезе добиологических молекул. Оценить влияние раннего более интенсивного потока ультрафиолетового излучения на скорость образования формальдегида еще предстоит в будущем.

Роль формальдегида в геохимиии углерода и водорода атмосферы, вероятно, была довольно незначительной. Средняя скорость привноса углерода в атмосферу для геологического времени составляет около $1{,}7 \cdot 10^{12}$ моль/год. Скорость выпадения формальдегида с дождями из стандартной атмосферы, предложенная Пинто, Гладстоном и Янгом [55], составляет 5% от этой величины. Поскольку скорость привноса соединений углерода в раннюю атмосферу, видимо, значительно превышала среднюю скорость привноса за геологическое время, то процент углерода, выведенный в составе формальдегида из стандартной атмосферы, возможно, был еще меньше. Удаление углерода в составе формальдегида должно представлять значительную долю от общей скорости удаления углерода из ранней атмосферы лишь в том случае, если истинное значение скорости выпадения H_2CO с дождями было ближе к верхнему пределу соответствующих скоростей в табл. 4.4, а также если скорость привноса углерода в атмосферу была близка к средней для геологического времени.

Скорость выноса H_2 из атмосферы в составе H_2CO равна скорости выноса самого H_2CO. В стандартной модели Пинто, Гладстона и Янга [55] парциальное давление H_2 равно $1 \cdot 10^{-3}$ атм. Рассчитанная ими скорость диссипации водорода составляет $1{,}0 \cdot 10^{10}$ атом/($см^2 \cdot с$), что примерно в 25 раз превышает рассчитанную скорость выпадения с дождями H_2CO. Поскольку как скорость выпадения H_2CO с дождями, так и скорость диссипации H_2 были приблизительно пропорциональны парциальному давлению водорода в атмосфере, то возможно, что выпадение H_2CO с дождями в

балансе H_2 ранней атмосферы играло незначительную роль до тех пор, пока парциальное давление CO_2 в ранней атмосфере не стало значительно превышать $3 \cdot 10^{-4}$ атм или не становилось очень сильным влияние увеличивавшегося потока ультрафиолетового излучения.

4. Взаимодействие атмосферы с поверхностями континентов

О химическом составе коры в период ранней истории Земли известно немного. Многие из высокометаморфизованных пород, образовавшихся от 3,5 до 3,8 млрд. лет назад, имеют состав, близкий к среднему составу пород земной коры (см. гл. 5), и вполне возможно, что подобные породы существовали более 3,8 млрд. лет назад. Базальтовые и ультраосновные породы в это время, очевидно, также присутствовали, однако в соотношении этих типов пород ничего неизвестно. Игнорирование этого соотношения в настоящее время не вносит серьезных ошибок при изучении взаимодействия ранней атмосферы с поверхностями континентов. Это объясняется тем, что такое взаимодействие не очень зависело от различия в составе изверженных пород на поверхности Земли, который на ранней стадии ее развития, вероятно, был довольно однородным.

В настоящее время в химическом выветривании преобладают реакции карбонизации, гидратации и окисления (см., например, работу [25, гл. 2]). К числу важных компонентов вулканических газов самой ранней истории Земли, скорее всего, относились CO_2 и H_2O. Поэтому в процессе выветривания в это время, вероятно, важную роль играли реакции карбонизации и гидратации. Самые древние из известных метаосадочных пород отчетливо свидетельствуют о деятельности реакций карбонизации и гидратации около 3,8 млрд. лет назад (см. гл. 5). В процессе реакций карбонизации H_2CO_3, растворенная в воде, взаимодействует с минералами. В результате образуются разбавленные гидрокарбонатные растворы и нерастворимые остатки, часто обогащенные глинистыми минералами. Примером, иллюстрирующим такой тип реакций, является реакция карбонизации анортита:

$$\underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + 2H_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + \underset{\text{каолинит}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}\,. \qquad (12)$$

Ca^{2+} и HCO_3^- обычно мигрируют в растворе в океаны, а затем выводятся из океанской воды путем осаждения $CaCO_3$. Каолинит обычно переносится в океаны механическим способом и накапливается там как одна из составных частей донных осадков. В настоящее время мы достаточно хорошо представляем себе эволюцию современных речных вод (см., например, работу [25, гл. 4]). Эти представления мы можем применить для реконструкции эволюции речных вод на ранней стадии развития Земли. При взаимодействии CO_2 с силикатными породами на поверхности ранних континентов, очевидно, высвобождалось большое число катионов, среди кото-

рых наибольшую роль, скорее всего, играли Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, а также Fe^{2+}. Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} и в настоящее время являются главными катионами почти всех речных вод. Fe^{2+} быстро окисляется и выпадает из раствора, в основном в почках, в виде оксида или гидроксида железа(III). В большинстве речных вод концентрация железа значительно меньше 1 млн$^{-1}$ [15]. В океанских водах концентрация железа колеблется в пределах от примерно 0,1 до 60 млрд$^{-1}$ (см., например, работу [7]). В неокислительной атмосфере с мольной долей водорода $1 \cdot 10^{-3}$ Fe^{2+} намного стабильнее по сравнению с Fe^{3+} (противоположную точку зрения см. в работе [5]). В присутствии атмосферного и растворенного сероводорода, вероятно, осаждался целый ряд сульфидов железа. Полезные сведения о поведении железа на ранних этапах развития Земли, по-видимому, может дать исследование его поведения в современных восстановленных осадках (см. гл. 9). FeS, Fe_3S_4, а также FeS_2, вероятно, выпадали из раствора в наиболее древних элювиальных горизонтах и при миграции в реках [6], а концентрация растворенного железа в речных водах, очевидно, была не больше, чем в настоящее время.

В таких условиях сульфиды железа могли бы играть важную роль в качестве фиксаторов вулканического сероводорода. Если отношение серы к углероду в ранних вулканических газах было близким к среднему их отношению в вулканических газах в течение истории Земли, то отношение привноса H_2S к привносу CO_2 приблизительно равнялось отношению серы к углероду в коре. Если принять за количество серы, содержащейся в коре, величину $16 \cdot 10^{21}$ г [26], а за соответствующее количество углерода $90 \cdot 10^{21}$ г [25], то

$$\left[\frac{d_{\text{вулк}} M_{H_2S}/dt}{d_{\text{вулк}} M_{CO_2} + dt}\right] \approx \frac{16 \cdot 10^{21} \text{ г S} + 32\text{г S} + \text{моль}}{90 \cdot 10^{21} \text{ г C} / 12 \text{ г C/моль}} = 0{,}067 \frac{\text{моль S}}{\text{моль C}}. \quad (4.13)$$

Если большая часть вулканического CO_2 выводилась из атмосферы посредством реакций карбонизации, затрагивающих базальтовые породы, то отношение Fe^{2+} к HCO_3^- определялось катионным составом базальтов, а также полнотой химического выветривания. Из табл. 2.10 книги Холленда [25] следует, что в среднем для базальтов величина отношения

$$\frac{2m_{Fe^{2+}}}{(2m_{Fe^{2+}} + 2m_{Mg^{2+}} + 2m_{Ca^{2+}} + m_{Na^{+}} m_{K^{+}})}$$

равна приблизительно 0,25. Поэтому в процессе выветривания, которое приводит к полному выщелачиванию этих катионов, отношение $m_{Fe^{2+}}/m_{HCO_3^-}$ приблизительно равно 0,12. После аналогичного выветривания среднего гранита это отношение приближается к 0,07 (см. табл. 2.9 в работе [25]). В сульфидах железа минимальная величина отношения S/Fe составляет 1,0. Таким образом, если бы все железо, высвобожденное в

процессе выветривания, осадилось из раствора в составе одного или более сульфидов железа, то каждый моль вулканического CO_2 мог бы привести к осаждению около 0,1 моль серы. Поскольку при выносе величина отношения серы к углероду в принципе больше соответствующего отношения в коре, то осаждение сульфидов, по-видимому, могло быть главной причиной удаления сероводорода из атмосферы на раннем этапе истории Земли. Этот механизм, очевидно, конкурировал с фотохимическим разложением сероводорода, а также с его потерей в ходе реакций при разрядах молний. Вклад каждого в отдельности механизма в процессе удаления сероводорода неизвестен, однако вполне вероятно, что с момента установления устойчивого равновесия между привносом газов в атмосферу и их выводом в составе осадков эти механизмы в сумме поддерживали парциальное давление сероводорода в атмосфере на очень умеренном уровне. Оценить величину парциального давления H_2S в ранней атмосфере трудно. Равновесие между пиритом и сидеритом при 25°C в присутствии воды может быть записано в виде

$$FeCO_3 + 2H_2S \rightleftharpoons FeS_2 + CO_2 + H_2 + (H_2O)_{\text{жидк}} . \qquad (4.14)$$

Поэтому равновесные парциальные давления CO_2, H_2 и H_2S связаны выражением

$$K_{(4.14)} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P^2_{H_2S}} \approx 10^{+10}$$

(данные из работы [61]). Следовательно, для всех вероятных значений P_{CO_2} и P_{H_2} в ранней атмосфере равновесная величина P_{H_2S} составляет $\leqslant 10^{-5}$ атм. Это говорит о том, что вывод сероводорода только лишь путем осаждения сульфидов привел бы к содержанию его в атмосфере на уровне млн$^{-1}$.

Однако можно было бы привести доводы, согласно которым скорость выделения летучих компонентов из недр Земли в период ранней ее истории была настолько велика, что нейтрализация путем выветривания не успевала за привносом кислых летучих компонентов. Лафон и Маккензи [42] провели расчет эволюции состава океанской воды на Земле, допустив, что весь избыток летучих компонентов по Руби [63] был дегазирован мгновенно, а затем прореагировал с изверженной породой, состав которой приблизительно соответствует среднему составу изверженных пород. Результаты их расчетов приведены на рис. 4.8 и 4.9. Согласно расчетам, начальная величина pH океанской воды составляет примерно 0,1 и приближается к современным значениям лишь в том случае, когда при взаимодействии с каждым килограммом высвобожденной воды будет разложено более 0,5 кг изверженной породы со средним составом. Низкое начальное значение pH в основном объясняется присутствием в числе непровзаимодействовавших летучих 0,946 моль HCl на 1 кг H_2O. Существование столь кислого океана на самых ранних стадиях развития Земли кажется маловероятным,

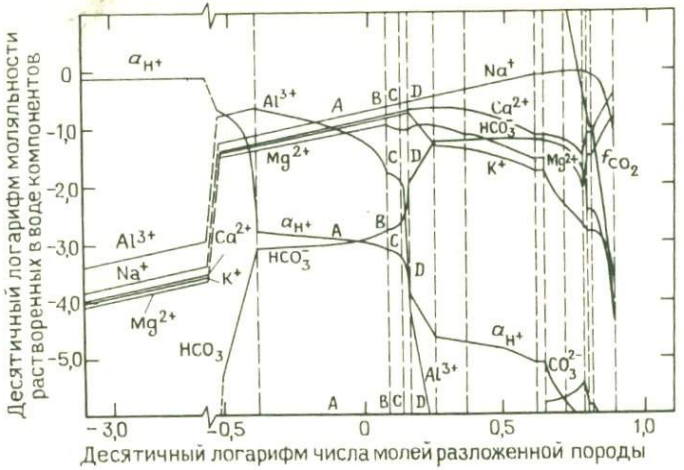


Рис. 4.8. Изменение концентраций главных растворенных компонентов в модельном океане раннего этапа истории Земли в процессе взаимодействия океанской воды с изверженной породой (степень взаимодействия определяется количеством разложенной изверженной породы). Вертикальные штриховые линии разделяют различные ассоциации образовавшихся минералов (см. рис. 4.9). Значения f_{CO_2} рассчитаны при допущении существования равновесия между газовой и жидкой фазами. Все концентрации даны в расчете на 1 кг воды [42] (воспроизведено с разрешения Общества экономических палеонтологов и минералогов).

Рис. 4.9. Изменение количеств образовавшихся минералов (в молях) в процессе взаимодействия океанской воды с изверженной породой [42] (см. рис. 4.8) (воспроизведено с разрешения Общества экономических палеонтологов и минералогов).

но такую точку зрения не следует полностью отбрасывать. Выше отмечалось, что максимальная скорость привноса воды в раннюю атмосферу, вероятно, составляла $2{,}5 \cdot 10^{15}$ моль / год. Нет оснований думать, что величины отношений других летучих компонентов к воде сильно отличались от соответствующих отношений во внешних слоях Земли, наблюдающихся в настоящее время. Количество NaCl, присутствующего в настоящее время в составе эвапоритов, вероятно, меньше его содержания в океанах (см. гл. 9). Суммарное количество молей Cl^- в океанах и земной коре поэтому составляет $\leqslant 1{,}4 \cdot 10^{21}$ моль. Отсюда вытекает, что скорость привноса HCl на ранней стадии истории Земли, вероятно, была

$$\leqslant \frac{1{,}4 \cdot 10^{21} \text{ моль} \times 100}{4{,}5 \cdot 10^{9} \text{ лет}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ моль / год.}$$

Выше рассматривался вопрос об общем количестве серы и углерода в системе океан — атмосфера — земная кора. Из этих данных следует, что максимальная скорость поступления H_2S, вероятно, составляла $1 \cdot 10^{13}$ моль / / год, а CO_2 — $17 \cdot 10^{13}$ моль / год. В настоящее время реки выносят в океаны около $4{,}6 \cdot 10^{13}$ моль HCO_3^-. Поэтому ежегодный вынос $3 \cdot 10^{13}$ моль весьма реакционноспособного HCl наряду с выносом меньших количеств H_2S и шестикратного количества CO_2, очевидно, не требует исключительно экстремальных атмосферных условий. На ранней стадии истории Земли часть ее поверхности, покрытая водой, видимо, была меньше, чем в настоящее время. Это в свою очередь подразумевает более медленный гидрологический цикл, но несколько большую площадь суши. «Континенты» должны были состоять почти полностью из изверженных пород, которые выветривались бы довольно быстро даже при отсутствии растительного покрова [25]. Если в древнейших ландшафтах преобладали вулканические черты, то склоны, вероятно, были достаточно крутыми для обеспечения механического смыва почвенных покровов и постоянного обнажения свежих пород. Таким образом, если использовавшиеся выше величины скоростей привноса летучих компонентов достаточно близки к истинным, то, очевидно, нет оснований для предположения, что первичный океан был когда-либо очень кислым.

Сивер [71] предположил, что жизнь, возможно, образовалась в покрытых льдами океанах, окруженных дымящимися вулканами. Это любопытная мысль. Полное замерзание, приводящее к образованию «Земли в виде мяча для гольфа» (golf-ball Earth), вероятно, можно исключить на том основании, что CO_2 и некоторые другие газы, поступавшие в атмосферу, должны были накапливаться в ней при отсутствии реакций химического выветривания, проходящих в присутствии жидкой воды. В конечном счете накопление газов, видимо, должно было привести к парниковому эффекту, достаточному для того, чтобы температура на поверхности Земли поднялась выше 0°C. Затем должно было произойти расплавление льдов с последующим установлением гидрологического цикла и выводом значительной части накопившихся запасов атмосферных газов.

5. Первичный океан

В самом начале ранней истории Земли размеры океанов, очевидно, быстро увеличивались. В это время вода, по-видимому, могла находиться в жидком состоянии при температурах, значительно превышающих 100 °С. Действительно ли наряду с прочими факторами существование жидкой воды в этих условиях зависело от скорости выделения воды из недр Земли, от скорости, с которой эта вода взаимодействовала с поверхностными породами, образуя гидратированные минералы, а также от скорости, с которой вода просачивалась в грунт? Если за минимальную скорость выделения воды из мантии в этот период истории Земли принять величину, равную $2{,}5 \cdot 10^{13}$ моль / год, и допустить, что в процессе выветривания к поверхностным породам добавлялось 5 вес.% воды, то для полного вывода поступившей из недр воды скорость выветривания должна равняться приблизительно

$$2{,}5 \cdot 10^{13} \frac{\text{моль } H_2O}{\text{год}} \cdot 18 \frac{\text{г } H_2O}{\text{моль } H_2O} \cdot 20 \frac{\text{г породы}}{\text{г воды}} = 0{,}9 \cdot 10^{16} \text{ г / год.}$$

Эта величина составляет около половины от современной ежегодной поставки осадочного материала в океаны [23]. При отсутствии океана гидрологический цикл был бы весьма умеренным. Таким образом, реакции выветривания не соответствуют поступлению воды даже при минимальных ее скоростях. Удаление воды с поверхности в виде поровых вод в механически отлагавшихся осадках, вероятно, задерживало появление водоемов, существовавших длительное время. Однако если сделанные в гл. 3 выводы в пользу быстрой ранней дегазации Земли верны, то значительные по размеру массы воды, скорее всего, существовали на Земле еще более 4 млрд. лет назад.

Соленость ранних океанов определялась главным образом величиной отношения HCl/H_2O в выносимых из недр Земли летучих компонентах. Нам не известна величина этого отношения, однако вполне вероятно, что она ненамного отличается от современной величины отношения Cl^- к H_2O в земной коре. Если за содержания Cl^- и H_2O в коре принять величины из предыдущего раздела этой главы, то концентрация хлорид-иона ($_{ок}m_{Cl^-}$) в ранних океанах составляла примерно

$$_{ок}m_{Cl^-} \approx \frac{1{,}4 \cdot 10^{21} \text{ моль } Cl^-}{2 \cdot 10^{21} \text{ кг } H_2O} = 0{,}7 \text{ моль / кг.}$$

Не следует переоценивать точность этой цифры (см. гл. 9). Кроме того, использовать ее довольно сложно в связи с тем, что мы не рассматриваем первые несколько сотен миллионов лет истории Земли. Однако расчет все же свидетельствует о том, что в ранних океанах, скорее всего, содержались значительные количества Cl^-, а преобладающими катионами, очевидно, были Na^+, K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}. Оценить их соотношения трудно. В настоя-

щее время мы близки к количественному описанию факторов, определяющих соотношение главных катионов в современной океанской воде [25]. Довольно детальная реконструкция химической эволюции океанской воды за последний миллиард лет истории Земли дается в гл. 8 и 9 этой книги. Там показано, что соотношение главных катионов в океанской воде, вероятно, несколько изменялось, а их концентрации определялись привносом катионов в океаны и суммарным влиянием механизмов, выводящих их из океанов.

На протяжении всей истории Земли главным катионом океанской воды, скорее всего, был Na^+, величина отношения ${}_{ок}m_{K^+}/{}_{ок}m_{Na^+}$ была меньше единицы, а Ca^{2+} и Mg^{2+} присутствовали в небольших количествах, но не настолько. чтобы их концентрациями можно было пренебречь. В ранних океанах концентрация иона HCO_3^-, вероятно, была низкой, может быть, более низкой, чем в настоящее время. Концентрация иона SO_4^{2-} зависела главным образом от окислительного состояния атмосферы, а также от того, каким образом выводился из нее сероводород. При равновесии концентрация SO_4^{2-} определяется реакцией

$$H_2S + 4(H_2O)_{жидк} \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2H^+ + 4H_2\,, \qquad (4.15)$$

для которой

$$K_{(4.15)} = \frac{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^2 \cdot P_{H_2}^4}{P_{H_2S}} \cong 10^{-41,7}\,.$$

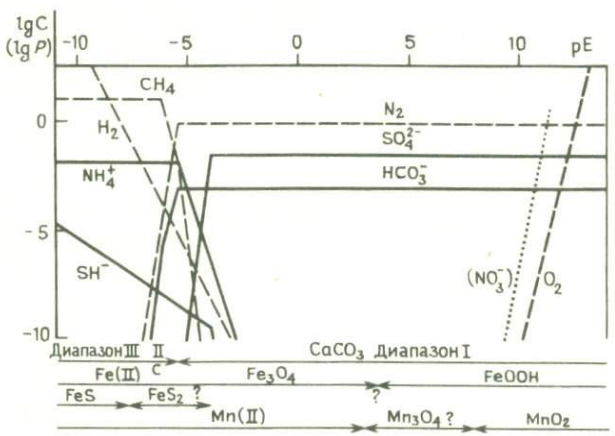


Рис. 4.10. Окислительно-восстановительная диаграмма, демонстрирующая изменения концентраций lg C (сплошные линии) и парциальных давлений lg P (точечные и штриховые линии) различных компонентов в зависимости от pE в модельной системе атмосфера — океан. В нижней части диаграммы приведены диапазоны устойчивости различных фаз по Силлену [73] (воспроизведено с разрешения Шведской Королевской академии наук).

При $P_{H_2} = 10^{-3}$ атм и $P_{H_2S} = 10^{-4}$ атм равновесное значение $a_{SO_4^{2-}}$ пренебрежимо мало даже по сравнению с a_{HS^-}. Это иллюстрируется на рис. 4.10, на котором показаны равновесные концентрации или парциальные давления нескольких компонентов системы атмосфера — океан как функции их окислительного состояния [73]. Диаграмма подтверждает, что при парциальных давлениях H_2, превышающих примерно 10^{-4} атм, сера, углерод и азот должны существовать преимущественно в наиболее восстановленных состояниях. Однако, скорее всего, они не подчинялись законам термодинамики.

Имеются также сомнения относительно окислительного состояния азота. Выше было показано, что главной формой существования азота в вулканических газах, видимо, является N_2 и что в атмосфере при $P_{H_2} \geqslant \geqslant 10^{-3}$ атм N_2 должен был преобразовываться в NH_3. Однако очень и очень маловероятно, чтобы в ранней атмосфере когда-либо образовывались значительные количества NH_3. Если бы NH_3 образовался, он был бы разложен потоком солнечного ультрафиолетового излучения (см., например, [45, 46]). В атмосфере, содержащей лишь газообразные соединения азота, количество N_2, равное современному количеству атмосферного N_2, могло образоваться под действием фотодиссоциации NH_3 за 10^7 лет, даже если в процессе преобразования парциальное давление NH_3 поддерживалось на столь низком уровне, как 10^{-5} атм [39]. Из-за присутствия в атмосфере H_2 и H_2O в верхней атмосфере фотохимическое разложение NH_3, по-видимому, замедлялось [56]. С другой стороны, в верхней тропосфере и в более высокой части атмосферы содержание NH_3, очевидно, уменьшалось за счет его взаимодействия с H_2S с образованием облаков NH_4SH в верхней тропосфере [82].

Преобразования N_2 в NH_3 в атмосфере — процесс достаточно сложный. Атмосферный аммиак не является абсолютно необходимым компонентом для образования аминокислот и других небольших молекул, вероятно, участвовавших в органическом синтезе, которых приводил к развитию жизни [53]. Однако для того, чтобы сохранились некоторые важные аминокислоты в океанах, по-видимому, необходимо, чтобы концентрация NH_4^+ была не меньше $1 \cdot 10^{-3}$ моль / кг. Аспарагиновая кислота с потерей аминогруппы преобразуется в фумаровую кислоту и аммоний посредством следующей обратимой реакции:

$$^{-}OOC{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}{-}COO^- \rightleftharpoons {}^{-}OOC{-}CH = CH{-}COO^- + NH_4^+, \qquad (4.16)$$

для которой константа равновесия равна

$$K_{(4.16)} = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{\text{фумарат}}}{a_{DL\text{-аспартат}}}.$$

При 0 °С значение $K_{(4.16)}$ равно $1{,}0 \cdot 10^{-3}$, а при 24°С — $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ [3]. При 0°С полупериод времени достижения равновесия составляет около 29 млн. лет, а при 25°С — около 96 тыс. лет. Если для эволюции жизни была необходима аспарагиновая кислота и если величина отношения аспартат / фумарат не была значительно меньше 1,0, то концентрация NH_4^+ в океанах ($_{ок}m_{NH_4^+}$), очевидно, была $\geqslant 1 \cdot 10^{-3}$ М. Бада и Миллер [3], а также Миллер и Оргел [см. 52] предположили, что для добиотического синтеза большинства органических соединений, имеющих биологическое значение, по-видимому, достаточна концентрация NH_4^+ в пределах от 10^{-3} до 10^{-2} М. Миллер и ван Трамп [см. 54] показали, что эта концентрация NH_4^+ не противоречит синтезу аминокислот через аминонитрилы (синтез Стрекера) в первозданном океане.

Концентрация NH_4^+ в первичных океанах, равная $1 \cdot 10^{-2}$ М, вероятно, означает, что в то время несколько процентов от общего количества азота в атмосфере и океанах находилось в составе NH_4^+. Если величина отношения N/H_2O в летучих компонентах на ранней стадии истории Земли была равной современной величине отношения в системе атмосфера — океан — земная кора [25], то

$$\left(\frac{dM_N/dt}{dM_{H_2O}/dt}\right)_{вулк} \approx \frac{7 \cdot 10^{21} \text{ г N}/14 \text{ г N/моль}}{2 \cdot 10^{24} \text{ г } H_2O/18 \text{ г } H_2O/\text{моль}} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, если на ранней стадии истории Земли весь азот находился в первичном океане, то

$$_{ок}m_{NH_4^+} \approx 4{,}5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль N}}{\text{моль } H_2O} \cdot 55 \frac{\text{моль } H_2O}{\text{кг } H_2O} = 0{,}25 \text{ моль / кг}.$$

Если бы в раннем океане концентрация NH_4^+ равнялась современному значению, т. е. 0,01 моль / кг, то это бы означало, что в этой форме находилось около 4% имевшегося в океане азота.

Нет очевидных источников этого аммиака. Миллер предположил, что необходимое количество NH_3 могло бы быть поставлено за счет выделения летучих компонентов при температурах ниже магматических. Это объясняется тем, что при уменьшении температуры отношение NH_3—H_2 важных окисленных буферов сдвигается в сторону NH_3. Предположение о возможности субмаринной разгрузки летучих компонентов чрезвычайно интересно, однако трудно себе представить, чтобы этот процесс играл важную роль на раннем этапе истории Земли, когда количество жидкой воды было намного меньше, чем в современных океанах.

Более правдоподобным кажется процесс генерации аммиака вследствие циркуляции океанской воды через вулканиты. Если парциальное давление N_2 было равно 0,1 атм, то его концентрация в океанской воде при 25°С составляла приблизительно $6 \cdot 20^{-5}$ моль N_2 / кг H_2O. Взаимодействие этой морской воды с вулканитами при температурах 100—200°С при рав-

новесии с металлическим железом и магнетитом должно было преобразовывать значительную долю растворенного N_2 в NH_3 при помощи реакции

$$3Fe^0 + 4H_2O + N_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2NH_3 + H_2 . \qquad (4.17)$$

Если полнота преобразования составляла 50%, то на килограмм воды, взаимодействующей с вулканитами, образовывалось приблизительно $6 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-5}$ моль NH_3. Оценить объем воды, взаимодействовавшей с горячими вулканитами, чрезвычайно сложно. Скорее всего, общее количество воды было меньше, чем в настоящее время, а общее количество горячих вулканитов намного больше. Если за величину скорости циркуляции принять значение, в 10 раз превышающее наиболее точную оценку современной скорости циркуляции океанской воды через срединно-океанские хребты (см. гл. 6), то возможная скорость генерации иона аммония в результате взаимодействия океанской воды с горячими вулканитами составит приблизительно

$$\approx 6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль } NH_4^+}{\text{кг } H_2O} \cdot 0{,}2 \cdot 10^{15} \frac{\text{кг } H_2O}{\text{год}} \approx 1{,}2 \cdot 10^{10} \frac{\text{моль } NH_4^+}{\text{год}} .$$

Если объем океанской воды составлял 10% от современного, то временной интервал (Δt), необходимый для увеличения концентрации NH_4^+ в океанской воде до 0,01 моль / кг, определяется выражением

$$\frac{1{,}2 \cdot 10^{10} \frac{\text{моль } NH_4^+}{\text{год}} \cdot \Delta t}{1{,}4 \cdot 10^{20} \text{ кг } H_2O} \cong 0{,}01 \frac{\text{моль } NH_4^+}{\text{кг}} ;$$

отсюда

$$\Delta t \cong 1{,}1 \cdot 10^8 \text{ лет} .$$

Следовательно, генерация NH_4^+ по этому механизму могла играть значительную роль в системе океан — атмосфера на раннем этапе истории Земли. Если роль этого механизма была действительно велика, то образование CH_4 восстановлением CO_2 и HCO_3^- железом, а также генерация H_2 взаимодействием воды с железом, вероятно, также были количественно значимыми. Среди других возможных механизмов генерации аммиака, видимо следует назвать взаимодействие «первичного масляного глянца» или слоя органического полимера, содержащего азот, с горячими вулканитами. Однако относительно природы и количества органических полимеров имеется настолько мало данных, что они не поддаются расчету. И наконец, существенным источником NH_4^+ в океанах, по-видимому, был гидролиз HCN в формиат и аммиак. При облучении разнообразных смесей CO, N_2 и H_2 образовывался HCN, который был главным продуктом реакции [1], а HCN, вероятно, был важным компонентом, способствовавшим началу на Земле синтеза биомолекул [16, 17, 48, 64]. Олигомеризация HCN в водных растворах, содержащих свыше 0,1 моль / кг HCN, может приводить к син-

тезу аминокислот, пуринов и пиримидинов [68]. В растворах с концентрацией HCN 0,01 моль / кг основной реакцией является гидролиз HCN в формиат и аммиак. При высоких концентрациях HCN образуется NH_3. Концентрация HCN в первичных океанах неизвестна, однако, по-видимому, она должна была быть достаточно низкой, чтобы обеспечить гидролиз HCN в формиат и аммиак.

С точки зрения первоисточника добиотических органических веществ интересной альтернативой океана с постоянно растворенным в нем аммиаком являются локализованные участки среды с необходимыми для образования добиотических органических веществ химическими и физическими свойствами. Такими участками среды являются созданные воображением Чарльза Дарвина «небольшие прогретые водоемы со всем комплексом условий: солями аммония и фосфатами, светом, теплом, электричеством и т. д.», в которых «химическим путем формировались компоненты белков, готовые к еще более сложным преобразованиям» [58]. Высокие концентрации солей аммония и фосфатов могли возникнуть либо вследствие исключительно активных реакций, в процессе которых образовались эти компоненты, либо вследствие локального добавления недостающих компонентов, скажем, за счет падения углистых метеоритов [40, 41] или вещества комет [12], либо вследствие концентрирования океанской воды в областях с небольшим количеством атмосферных осадков и высокой скоростью испарения. Высокая скорость испарения могла быть вызвана местными климатическими условиями (как, например, в настоящее время в Персидском заливе). Она могла возникать и вследствие разогрева воды лавовыми потоками в глубоких ограниченных участках первичного океана. Интересны оба последних варианта, так как они не исключают того, что компоненты, образовавшиеся в столь специфичных условиях среды, могли возвращаться назад и перемешиваться с веществами более крупных и неизменных водных масс, где они могли участвовать в дальнейшем синтезе. В таких условиях среды, по-видимому, вполне могли образовываться полипептиды [18, 62, 65].

Для реакций фосфорилирования, вероятно игравших важную роль в добиологической химии, также, по-видимому, были нужны особые условия. В настоящее время концентрации растворенного фосфора в речных и океанских водах повсеместно малы [77, 25, 50, 20]. Это отчасти обусловлено малой растворимостью апатита $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$, отчасти потреблением фосфора растениями в процессе фотосинтеза. Если предложенная выше в этой главе модель ранних океанов хотя бы приблизительно соответствует истине, то величина pH и концентрация кальция, вероятно, были довольно высоки. Поэтому концентрация растворенного фосфата была ненамного выше его концентрации в современных океанах [$(3 \div 4) \cdot 10^{-6}$ моль / кг]. На рис. 4.11 показано, что если нет сильных комплексообразователей, то еще до того, как концентрация фосфата станет равной $1 \cdot 10^{-4}$ моль / л, величина pH океанской воды должна понизиться до 3 [66]. Одним из интересных комплексообразователей для Ca^{2+} является оксалат, однако, как

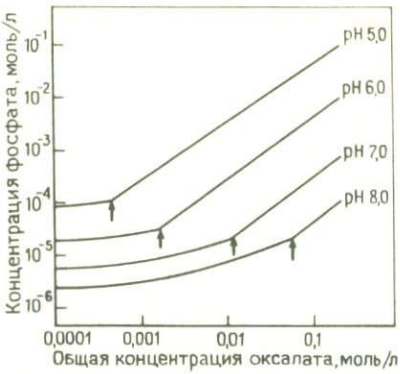


Рис. 4.11. Изменение растворимости фторапатита в присутствии различных количеств оксалатов. Стрелки показывают точки достижения насыщения оксалатом кальция при каждой данной величине pH [66].

показано на рис. 4.11, для существенного подавления активности Ca^{2+} при значениях pH, близких к нейтральным, требуются довольно большие концентрации оксалата. Кроме того, вполне вероятно, что в океане, насыщенном относительно $CaCO_3$, активность свободного Ca^{2+} не зависела от концентрации оксалата.

Поэтому были нужны другие причины повышения концентрации фосфата и(или) полифосфата. Поннамперума и Гейбел [58] сообщили, что при облучении разбавленного раствора аденина и рибозы в присутствии этилметафосфата ультрафиолетовым излучением образовывались моно-, ди-, три- и тетрафосфаты аденозина. Рабинович с соавторами [59] установили, что добавление фосфина (PH_3) к метану, аммиаку и воде в экспериментах по электрическому разряду приводило к образованию помимо обычного круга органических веществ также органических производных фосфора, таких, как аминоалкил-фосфаты и аминоалкан-фосфонаты.

Несмотря на то что наши представления о путях добиотического синтеза биохимически важных молекул фосфора еще далеки от совершенства, можно говорить о том, что этот синтез мог начинаться с восстановленных соединений фосфора, таких, как фосфиновые и фосфидные минералы. Наиболее вероятными источниками этих компонентов на раннем этапе истории Земли были вулканические газы и железные метеориты. В изверженных породах фосфор находится в основном в составе апатита. Поэтому фугитивность фосфина (PH_3) в вулканических газах, связанных с базальтовыми излияниями, определяется равновесием, подобным следующему:

$$5CaMg(SiO_3)_2 + 3PH_3 + 8H_2O \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3(OH) + 5MgSiO_3 + 5SiO_2 + 12H_2. \quad (4.18)$$

При магматических температурах значение константы равновесия

$$K_{(4.18)} = \frac{f_{H_2}^{12}}{f_{PH_3}^{3} \cdot f_{H_2O}^{8}}$$

может быть приблизительно рассчитано. Необходимые термохимические данные и их источники приведены в табл. 4.5. В ней же даны рассчитанные величины констант равновесия реакции (4.18) при разных температурах. При постоянных значениях f_{H_2} и f_{H_2O} с увеличением температуры фосфин постепенно становится более устойчивым.

Базальтовые магмы имеют температуру около 1500 К (1227°С). В вулканических газах, выделяющихся при этой температуре из магмы, находящейся в равновесии с диопсидом, энстатитом, апатитом и тридимитом, фугитивность фосфина равна

$$f_{PH_3} \cong 10^{-8,9} \cdot \frac{f_{H_2}^{4}}{f_{H_2O}^{8/3}} \text{ атм.} \qquad (4.19)$$

В современных вулканических газах f_{H_2} намного меньше, чем f_{H_2O}. Поэтому понятно, что при таких условиях f_{PH_3} пренебрежимо мала. В вулканических газах ранней истории Земли величина f_{H_2}, вероятно, имела тот же порядок, что и f_{H_2O}. Но даже если бы обе величины равнялись 1 атм, значение f_{PH_3} составляло бы всего около 10^{-9} атм, и только ничтожная часть фосфора, обычно находящегося в базальтовых расплавах, выносилась бы в составе фосфина.

Даже максимально возможный привнос PH_3 в раннюю атмосферу был невелик по сравнению с возможным потоком PO_4^{3-}, возникшим вследствие выветривания апатита. Из уравнения (4.9) следует, что

$$\frac{f_{PH_3}}{f_{H_2O}} \approx 10^{-8,9} \frac{f_{H_2}^{4}}{f_{H_2O}^{11/3}}. \qquad (4.20)$$

Показатели степени при членах f_{H_2} и f_{H_2O} правой части уравнения настолько близки, что при $f_{H_2} \cong f_{H_2O}$ величину отношения $f_{H_2}^{4} / f_{H_2O}^{11/3}$ можно принять равной единице. Если в качестве максимальной величины привноса воды в раннюю атмосферу опять использовать $2{,}5 \cdot 10^{15}$ моль / год, то тогда максимальный привнос вулканического PH_3 составлял приблизительно $3 \cdot 10^{6}$ моль / год. Это количество незначительно по сравнению с количеством, определяющимся современным речным стоком PO_4^{3-} (около $7 \cdot 10^{10}$ моль / год [25]), и, вероятно, оно не играло важной роли в ходе добиологических химических процессов на Земле в случае, если вулканический фосфин не отлагался и потреблялся очень локально.

Конечно, приведенные выше расчеты имеют свои слабые стороны. Вряд ли пироксены в базальтах представлены чистыми энстанитом и диопсидом; в апатите F^- часто широко замещает OH^-; базальты не всегда

Таблица 4.5. Термохимические данные для расчета $K_{(4.18)}$ при магматических температурах

Соединение	ΔG_T^0, ккал/моль						Ссылка
	1000 К	1100 К	1200 К	1300 К	1400 К	1500 К	
PH_3	+ 8,641	+ 11,255	+ 13,864	+ 16,465	+ 19,059	+ 21,645	[31]
$CaMgSi_2O_6$ (диопсид)	− 628,652	− 614,831	− 600,886	− 586,997	− 572,315	− 556,327	[59]
H_2O	− 46,023	− 44,690	− 43,348	− 42,000	− 40,641	− 39,274	[59]
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (апатит)	− 1307,758	− 1272,497	− 1236,572	− 1200,790	− 1165,256	− 1129,948	[59]
$MgSiO_3$ (клиноэнстатит)	− 300,293	− 293,220	− 286,167	− 279,141	− 171,277	− 262,067	[59]
SiO_2 (тридимит)	− 174,380	− 170,248	− 166,127	− 162,029	− 157,947	− 153,874	[59]
$\lg K_{(4.18)}$	42,7	38,1	34,1	31,1	28,4	26,7	

насыщены кремнеземом; термохимические данные, особенно касающиеся фосфина и апатита, не очень точны. Величины ошибок, вносимых в расчеты этими неточностями, трудно оценить. Тем не менее маловероятно, чтобы фосфин когда-либо был более чем микрокомпонентом вулканических газов.

Другие газообразные соединения фосфора, по-видимому, присутствовали в составе вулканических газов даже в еще меньших количествах, чем фосфин. Константа равновесия $K_{(4.21)}$ реакции

$$PH_3 + 3HCl \rightleftharpoons PCl_3 + 3H_2 \tag{4.21}$$

равна

$$K_{(4.21)} = \frac{f_{PCl_3} \cdot f_{H_2}^3}{f_{PH_3} \cdot f_{HCl}^3}$$

и имеет при 1500 К значение $10^{-2,3}$ [31, 60]. Фугитивность HCl в вулканических газах самого раннего периода истории Земли неизвестна, однако вполне вероятно, что величина отношения f_{HCl}/f_{H_2O} была значительно меньше единицы. Если f_{H_2} была приблизительно равна f_{H_2O}, то f_{HCl}/f_{H_2} также было значительно меньше единицы и

$$\frac{f_{PCl_3}}{f_{PH_3}} = 10^{-2,3} \left[\frac{f_{HCl}}{f_{H_2}}\right]^3 \ll 1 . \tag{4.22}$$

Рассуждая подобным образом, можно показать, что при 1500°K

$$\frac{f_{POCl_3}}{f_{PH_3}} < 10^{-2,5},$$

$$\frac{f_{PCl_5}}{f_{PH_3}} < 10^{-15},$$

и

$$\frac{f_{PF_3}}{f_{PH_3}} \leqslant 10^{-2}.$$

Если приведенные выше вычисления не содержат ошибок более серьезных, чем неточности в термохимических данных, то при построении гипотез небиологического синтеза органических веществ следует иметь в виду, что количества вулканического фосфина или галогенидов фосфора не превышали следовых количеств.

Железные метеориты представляют несколько больший по сравнению с вулканическими газами интерес как источник фосфина. В них содержится около 0,13% фосфора [47]; большая часть этого фосфора находится в составе шрейберзита, $(Fe, Ni)_3P$. При прохождении через земную атмосферу

убыль крупных железных метеоритов может быть весьма значительной. Испарявшийся шрейберзит в этом случае, вероятно, должен был взаимодействовать с умеренно восстановительной атмосферой, образуя множество соединений, в том числе фосфин и органические соединения фосфора. Общее количество соединений фосфора могло быть значительным. Испарение 1 кг вещества железных метеоритов в расчете на 1 $см^2$ площади земной поверхности привело бы к высвобождению около 1,3 г / $см^2$ фосфора. Если бы весь этот фосфор был преобразован в фосфин, то парциальное давление PH_3 должно было бы достигнуть $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ атм. Взаимодействие с водой и водяным паром постепенно преобразовало бы фосфин в фосфорную кислоту. Промежуточными продуктами при этом могли бы быть соединения, имевшие добиологическое значение. Благодаря целому ряду реакций фосфорная кислота должна была бы быть нейтрализована.

Фосфидные минералы, которые в настоящее время проходят через атмосферу без изменения, окисляются на земной поверхности. Fe_3P слабо взаимодействует с горячей водой и, как показывают наблюдения, не реагирует с холодной водой. Что касается Ne_3P, то за время, в течение которого вообще могут продолжаться лабораторные химические эксперименты, он не взаимодействует ни с холодной, ни с горячей водой. Фосфин, вероятно, является промежуточным продуктом их окисления, однако количество фосфина, образующегося таким путем, несомненно, зависит от химической обстановки в процессе окисления.

Оценка скорости генерации фосфина с учетом всех процессов, связанных с выпадением метеоритов, сложна. Если принять, что на Землю на раннем этапе ее истории ежегодно выпадало $3 \cdot 10^{12}$ г метеоритного вещества [37] и 7 % от этой массы приходилось на железные метеориты, а также что в этих железных метеоритах содержался 1% фосфора, то на Землю этим путем попадало ежегодно около $2 \cdot 10^9$ г фосфора. Эта величина намного больше по сравнению с оцененнным вулканическим привносом PH_3, однако она на три порядка меньше современного стока растворенного фосфора в океаны. Поэтому Шварц [68] предположил, что метеоритные фосфиды, по-видимому, не могли играть существенной роли в химии фосфора на самом раннем этапе истории Земли. Видимо, они могли бы играть существенную роль только в том случае, если необычно большие количества шрейберзита попадали бы в места со специфическими условиями, в которых обстановка с точки зрения как органической, так и неорганической химии значительно отличалась от современной обстановки в Мировом океане.

Естественно, что допущение существования особых периодически повторяющихся обстановок необходимо всегда специально обосновывать и доказывать. Однако исключительная приверженность представлению о том, что только в преобладающих по всей Земле условиях возникали и проходили добиологические химические процессы, тоже означала бы упрощение реальных условий. Как отмечал Сивер [71], на раннем этапе истории Земли, вероятно, существовало большое количество межгорных котловин, во

многих из них возникали мелководные озера, химический состав которых зависел от целого ряда местных факторов. Некоторые из этих озер могли существовать так долго, что в них, возможно, имела место добиологическая эволюция. Например, Шварц [67] исследовал модель «выпаривающегося водоема», сущность которой заключается в том, что в ней разбавленные растворы уридина и оксалата аммония в контакте с синтетическим гидроксилапатитом выпаривались при относительно мягких условиях. Он показал, что такая модель приводит к синтезу уридин-фосфатов. В более поздних экспериментах Шварц с коллегами [70] показали, что если в качестве источника фосфата брать фторапатит изверженных пород, то можно иметь даже бóльшие выходы с бóльшей долей многочисленных продуктов фосфорилирования. Эти синтезы относятся к числу первых из геологически возможных. Хандшу и Оргел [22] указывали, что в подобных условиях среды, по-видимому, также осаждался минерал струвит, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, а также что процесс фосфорилирования, несомненно, должен был осуществляться при температурах, характерных для темноокрашенных поверхностей при ярких лучах солнца. Это, вероятно, приводило бы к синтезу нуклеотидов, таких, как уридин 5′-фосфат, и нуклеозид-дифосфатов, таких, как уридин 5′-дифосфат. Корлисс, Баросс и Хоффман [11] отмечали, что термальные обстановки, подходящие для синтеза добиологических органических веществ, могли бы возникать в результате деятельности подводных горячих источников. Вполне вероятно, что лабораторные эксперименты, предназначенные для того, чтобы пролить свет на происхождение жизни, со временем покажут, какие из особых обстановок (если таковые имеются), предложенных на сегодняшний день, возможно, играли существенную роль в добиологической органической химии на ранних этапах истории Земли [44].

6. Выводы

Химические реакции, происходившие в атмосфере и океанах на самом раннем этапе истории Земли, определялись высокотемпературными процессами, для которых применим только термодинамический подход, и низкотемпературными процессами, определявшимися кинетическими реакциями лишь частично, а также атмосферными процессами, для которых кинетика явно играла преобладающую роль. К высокотемпературным процессам относились поступление вулканических газов при магматических температурах и взаимодействие этих газов и водных растворов с вулканитами при температурах до нескольких сотен градусов по Цельсию. К низкотемпературным процессам относились реакции выветривания поверхностных пород под действием атмосферных компонентов, а также множество реакций в древнейших океанах и на их границах. Атмосферные процессы включали фотохимические реакции, вызывавшиеся в основном солнечным ультрафиолетовым излучением, и, вероятно, реакции, возникавшие в результате электрических разрядов в атмосфере. Ни один из этих процессов не опреде-

лен достаточно хорошо. Все, что мы можем в настоящее время, — это: 1) реконструировать условия раннего этапа истории Земли в рамках, доступных нашему воображению, 2) установить возможные пределы изменения представляющихся важными параметров, 3) рассмотреть имеющиеся представления о ранней истории Земли в соответствии с современным взглядом на процессы и, наконец, 4) с осторожностью отнестись к полученным результатам.

Окислительное состояние вулканических газов на самом раннем этапе истории Земли, очевидно, находилось в пределах, характерных для современных вулканических газов, а также вулканических газов, находящихся в равновесии с металлическим железом. Скорость привноса вулканических газов в раннюю атмосферу, вероятно, превышала среднюю скорость дегазации Земли за всю ее историю (см. гл. 3). Если это так, то скорость привноса в атмосферу H_2 была достаточно велика для установления довольно высокой величины его парциального давления, вероятно порядка 10^{-3} атм. Это заключение можно опровергнуть только в случае, если вывод H_2 посредством фотохимических реакций в атмосфере намного превышал представляющуюся возможной величину. В такой атмосфере O_2 фактически отсутствовал. В случае преобладания термодинамически равновесных процессов должен был образовываться метан. Однако тот факт, что этот газ, а также NH_3 присутствовали в более чем следовых количествах, трудно согласовать с тем, что они, скорее всего, разлагались при фотохимических реакциях в ранней атмосфере. Оба газа, вероятно, образовывались в процессе взаимодействия океанской воды, содержавшей растворенные соединения углерода, азот, а также соединения азота, с вулканическими породами при температурах в несколько сотен градусов по Цельсию. Однако представляется маловероятным, что количества CH_4 и NH_3, генерировавшихся при этом взаимодействии, были достаточными *для возникновения сильно восстановленной атмосферы,* т. е. наиболее вероятной для самой ранней истории Земли.

При выветривании, скорее всего, протекали реакции карбонизации и гидратации, но не окисления. Вероятно, выветривание происходило достаточно быстро, чтобы поддерживать выделение кислых вулканических газов, а величина pH ранних океанов была намного меньше, чем в современных океанах. В то время, как и сейчас, главными катионами, видимо, были Na^+, Mg^{2+}, K^+ и Ca^{2+}, а главным анионом несомненно был Cl^-. Оценить соотношение катионов сложно, однако трудно себе представить, чтобы главным катионом был не Na^+.

Органическая химия ранних океанов, вероятно, была необычайно сложной. Скорее всего, органические соединения образовывались в атмосфере и с дождями попадали в океаны. Возможно, что океаны были покрыты слоем сильно полимеризованных соединений углерода. Множество органических реакций, очевидно, протекало в первичном океане, на его кромке, при контакте с горячими изверженными породами в вулканических центрах и рядом с ними, а также при контакте с выпадающим метеоритным и ко-

метным веществом. Представляется вероятным, что жизнь на Земле возникла в течение первых 500 млн. лет ее истории. Мы полагаем, что нами поняты первые этапы синтеза первых организмов. Характер следующих этапов развития жизни на Земле остается совершенно неясным, но можно предположить, что некоторые из этих этапов протекали в условиях микросреды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abelson P.H.* Chemical events on the primitive Earth. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1966, v. 55, p. 1365—1372.
2. *Allen M., Pinto J.P., Yung Y.L.* Titan: Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. — Astrophys. J., 1980, v. 242, p. L125—L128.
3. *Bada J.L., Miller S.L.* Ammonium ion concentration in the primitive ocean. — Science, 1968, v. 159, p. 423—425.
4. *Bar-Nun A., Chang S.* Photochemical reaction of water and carbon monoxide in Earth's primitive atmosphere. — Jour. Geophys. Res., 1983, v. 88, p. 6662—6672.
5. *Baur M.E.* Thermodynamics of heterogeneous iron-carbon systems: Implications for the terrestrial primitive reducing atmosphere. — Chem. Geol., 1978, v. 22, p. 189—206.
6. *Berner R.A.* Early Diagenesis: a Theoretical Approach. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1980.
7. *Brewer P.G.* Minor elements in seawater. — In: Chemical Oceanography, v. 1. Ed. *J.P. Riley, G. Skirrow.* Chap. 7. N.-Y.: Academic Press, 1975.
8. *Brinton H.C., Mayr H.G.* Temporal variations of thermospheric hydrogen derived from in situ measurements. — J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 6198—6201.
9. *Canuto V.M., Levine J.S., Augustsson T.R., Imhoff C.L.* UV radiation from the young Sun and oxygen and ozone levels in the prebiological paleoatmosphere. — Nature, 1982, v. 296, p. 816—820.
10. *Canuto V.M., Levine J.S., Augustsson T.R., Imhoff C.L.* Oxygen and ozone in the early Earth's atmosphere. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 109—120.
11. *Corliss J.B., Baross J.A., Hoffman S.E.* Submarine hydrothermal systems: A probable site for the origin of life. — In: Proc. XXVI Int'l Congress of Geology, v. C4. Geology of Oceans. Paris, 1981.
12. *Delsemme A.H.* Scientific returns from a program of space missions to comets. — In: Space Missions to Comets. Ed. *M. Neugebauer et al.* NASA Conf. Publ. 2089. 1979.
13. *Donahue T.M.* The problem of atomic hydrogen. — Ann. Geophys., 1966, v. 22, p. 175—188.
14. *Dose K., Rauchfuss H.* Chemische Evolution und der Ursprung lebender Systeme. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1975.
15. *Durum W.H., Haffty J.* Implications of the minor elements content of some major streams of the world. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, v. 27, p. 1—11.
16. *Ferris J.P., Edelson E.H.* Chemical evolution: 31. Mechanism of the condensation of cyanide to HCN oligomers. — J. Organic Chem., 1978, v. 43, p. 3989—3991.
17. *Ferris J.P., Joshi P.C., Edelson E.H., Lawless J.G.* HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive Earth. — Jour. Mol. Evol., 1978, v. 11, p. 293—311.
18. *Fox S.W.* Experiments in molecular evolution and criteria of extraterrestrial life. — Bio. Science, 1964, v. 14(12), p. 13—21.

19. *Fox S.W., Dose K.* Molecular Evolution and the Origin of Life. San Francisco: Freeman, 1972.
20. *Froelich P.N., Bender M.L., Luedtka N.A. et. al.* The marine phosphorus cycle. — Amer. Jour. Sci., 1982, v. 282, p. 474—511.
21. *Gaustad J.E., Vogel S.N.* High energy solar radiation and the origin of life. — Origins of Life, 1982, v. 12, p. 3—8.
22. *Handschuh G.J., Orgel L.E.* Struvite and prebiotic phosphorylation. — Science, 1973, v. 179, p. 483—484.
23. *Holeman J.N.* The sediment yield of major rivers of the world. — Water Resour. Res., 1968, v. 4, p. 737—747.
24. *Holland H.D.* Model for the evolution of the Earth's atmosphere. — In: Petrologic Studies: A Volume to Honor A.F. Buddington. Ed. *A.E.J. Engel et al.* Boulder: The Geological Society of America, 1962, p. 447—477.
25. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. N.-Y.: Wiley, 1978.
26. *Holser W.T., Kaplan I.R.* Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. — Chem. Geol., 1966, v. 1, p. 93—135.
27. *Hunten D.M.* The escape of light gases from planetary atmospheres. — J. Atmos. Sciences, 1973, v. 30, p. 1481—1494.
28. *Hunten D.M., Strobel D.F.* Production and escape terrestrial hydrogen. — J. Atmos. Sciences, 1974, v. 31, p. 305—317.
29. *Hunten D.M., Donahue T.M.* Hydrogen loss from the terrestrial planets. — Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1976, v. 4, p. 265—292.
30. *Imhoff C.L., Giampapa M.S.* The ultraviolet spectrum of the T-Tauri star RW Aurigar. — Astrophys. J., 1980, v. 239, p. L115—L119.
31. JANAF. Thermochemical Tables. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Inst. for Applied Technology, PBS 168 370D, 1965.
32. *Joseph J.H.* Diurnal and solar variations of neutral hydrogen in the thermosphere. — Ann. Geophys., 1967, v. 23, p. 365—373.
33. *Kasting J.F., Liu S.C., Donahue T.M.* Oxygen levels in the prebiological atmosphere. — J. Geophys. Res., 1979, v. 84, p. 3097—3107.
34. *Kasting J.F., Walker J.C.G.* Limits on oxygen concentration in the prebiological atmosphere and the rate of abiotic fixation of nitrogen. — J. Geophys. Res., 1981, v. 86, p. 1147—1158.
35. *Kasting J.F., Zahnle K.J., Walker J.C.G.* Photochemistry of methane in the early Earth's atmosphere. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 121—148.
36. *Kawamoto K., Akaboshi M.* Study on the chemical evolution of low molecular weight compounds in a highly oxidized atmosphere using electric discharges. — Origins of Life, 1982, v. 12, p. 133—141.
37. *Keil K.* Meteorite composition. — In: Handbook of Geochemistry, v. 1, chap. 4. Ed. *K.H. Wedepohl.* N.-Y.: Springer-Verlag, 1969.
38. *Khare B.N., Sagan C., Zumberge J.E. et al.* Organic solids produced by electrical dicharge in reducing atmospheres: Tholin molecular analysis. — Icarus, 1981, v. 48, p. 290—297.
39. *Kuhn W.R., Atreya S.K.* Ammonia photolysis and the greenhouse effect in the primordial atmosphere of the Earth. — Icarus, 1979, v. 37, p. 207—213.
40. *Kvenvolden K., Lawless J., Pering K. et al.* Evidence for extraterrestrial amino acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. — Nature, 1970, v. 228, p. 923—926.
41. *Kvenvolden K.A., Lawless J.G., Ponnamperuma C.* Nonprotein amino acids in the Murchison meteorite. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1971, v. 68, p. 486—490.
42. *Lafon G.M., Mackenzie F.T.* Early evolution of the oceans: A weathering model.

— In: Studies in Paleo-Oceanography. Ed. *W.W. Hay.* Soc. of Econ. Paleont. and Min., Spec. Publ., no. 20. Tulsa, Okla, 1974.
43. *Lasaga A.C., Holland H.D., Dwyer M.J.* Primordial oil slick. — Science, 1971, v. 174, p. 53—55.
44. *Lazcano A., Oró J., Miller S.L.* Primitive Earth environments: Organic syntheses and the origin and early evolution of life. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 259—282.
45. *Levine J.S.,* The photochemistry of the paleoatmosphere. — Jour. Molec. Evol., 1982, v. 18, p. 161—172.
46. *Levine J.S., Augustsson T.R., Natarajan M.* The prebiological paleoatmosphere: Stability and composition. — Origins of Life, 1982, v. 12, p. 245—259.
47. *Mason B.* Meteorites. N.-Y.: Wiley, 1962.
48. *Matthews C.N., Moser R.E.* Prebiological protein synthesis. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1966, v. 56, p. 1087—1094.
49. *Meier R.R., Mange P.* Spatial and temporal variations of the Lyman-alpha airglow and related atomic hydrogen distributions. — Planet. Space Sci., 1973, v. 21, p. 309—327.
50. *Meybeck M.* Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. — Amer. Jour. Sci., 1982, v. 282, p. 401—450.
51. *Miller S.L.* A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. — Science, 1953, v. 117, p. 528—529.
52. *Miller S.L., Orgel L.E.* The Origins of Life on the Earth. Engelwood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1974.
53. *Miller S.L., Urey H.C., Oró J.* Origin of organic compounds on the primitive Earth and meteorites. — Jour. Mol. Evol., 1976, v. 9, p. 59—72.
54. *Miller S.L., van Trump J.E.* The Stecker synthesis in the primitive ocean. — In: Origin of Life. Ed. *Y. Wolman.* Dortrecht, Holland: Reidel, 1981, p. 135—141.
55. *Pinto J.P., Gladstone G.R., Yung Y.L.* Photochemical production of formaldehyde in the Earth's primitive atmosphere. — Science, 1980, v. 210, p. 183—185.
56. *Pollack J.B., Yung Y.L.* Origin and evolution of planetary atmospheres. — Ann. Rev. Earth and Planet. Sci., 1980. v. 8, p. 425—487.
57. *Ponnamperuma C., Caren L.* Chemical studies on the origin of life. — In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 9. Ed. *H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikayes.* N.-Y.: Wiley-Interscience, 1968, p. 649—659.
58. *Ponnamperuma C., Gabel N.W.* Current status of chemical studies on the origin of life. — Space Life Sci., 1968, v. 1, p. 64—96.
59. *Rabinowitz J., Woeller F., Flores J., Krebsbach R.* Electric discharge reactions in mixtures of phosphine, methane, ammonia and water. — Nature, 1969, v. 224, p. 796—798.
60. *Robie R.A., Waldbaum D.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. — U.S. Geol. Survey Bull. 1259, 1968.
61. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. — U.S. Geol. Survey Bull. 1452, 1978.
62. *Rohlfing D.L.* Thermal polyamino acids: Synthesis at less than 100°C. — Science, 1076, v. 193, p. 68—70.
63. Rubey W.W. Geologic history of seawater, an attempt to state the problem. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1951, v. 62, p. 1111—1147.
64. *Sanchez R.A., Ferris J.P., Orgel L.E.* Studies in prebiotic synthesis: 2. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide. — J. Molec. Biol., 1967, v. 30, p. 223—253.

65. *Saunders M.A., Rohlfing D.L.* Plyamino acids: Preparation from reported proportions of «prebiotic» and extraterrestrial amino acids. — Science, 1972, v. 176, p. 172—173.
66. *Schwartz A.W.* Phosphate: Solubilization and activation on the primitive Earth. — In: Chemical Evolution and the Origin of Life. Ed. *R. Buvet, C. Ponnamperuma.* Amsterdam: North-Holland, 1971, p. 207—215.
67. *Schwartz A.W.* Prebiotic phosphorylation-nucleotide synthesis with apatite. — Biochim. Biophys. Acta, 1972, v. 281, p. 477—480.
68. *Schwartz A.W.* The sources of phosphorus on the primitive Earth: An inquiry. — In: Molecular Evolution: Prebiological and Biological. Ed. *D.L. Rohlfing, A.I. Oparin.* N.-Y.: Plenum, 1972, p. 129—140.
69. *Schwartz A.W.* Chemical evolution: The genesis of the first organic compounds. — In: Organic Chemistry of Sea Water. Ed. *E.K.Duursma, R.Dawson.* N.-Y.: Elsevier, 1979.
70. *Schwartz A.W., van der Veen M., Bisseling T., Chittenden G.J.F.* Prebiotic nucleotide synthesis: Demonstration of a geologically plausible parthway. — Origins of Life, 1975, v. 6, p. 163—168.
71. *Siever R.* Early Precambrian weathering and sedimentation: An impressionistic view. — In: Chemical Evolution of the Early Precambrian. Ed. *C. Ponnamperuma.* N.-Y.: Academic Press, 1977, p. 13—23.
72. *Sillén L.G.* Oxidation state of Earth's ocean and atmosphere: 1. A model calculation on earlier states. The myth of the «prebiotic soup». — Arkiv Kemi, 1965, v. 24, p. 431—456.
73. *Sillén L.G.* Oxidation state of the Earth's ocean and atmosphere: 2. The behavior of Fe, S, and Mn in earlier states. Regulating mechanisms for O_2 and N_2. — Arkiv Kemi, 1965, v. 25, p. 159—176.
74. *Strobel D.F.* Chemistry and evolution of Titan's atmosphere (abstract). — In: Program and Abstracts IAMAP, Third Scientific Assembly. Hamburg, Federal Republic of Germany, 1981, p. 20.
75. *Suess H.E.* Thermodynamic data on the formation of solid carbon and organic compounds in primitive planetary atmospheres. — J. Geophys. Res., 1962, v. 67, p. 2029—2034.
76. *Towe K.M.* Environmental conditions surrounding the origin and early Archean evolution of life: A hypothesis. — Precamb. Geol., 1981, v. 16, p. 1—10.
77. *Turekian K.K.* The oceans, streams, and atmosphere. — In: Handbook of Geochemistry, v. 1, chap. 10. Ed. *K.H. Wedepohl.* N.-Y.: Springer-Verlag, 1969.
78. *Vidal-Madjar A., Blamont J.E., Phissamay B.* Solar Lyman alpha changes and related hydrogen density distribution at the Earth's exobase (1969–1970). — J. Geophys. Res., 1973, v. 78, p. 1115—1144.
79. *Walker J.C.G.* Evolution of the Atmosphere. N.-Y.: Macmillan, 1977.
80. *Walker J.C.G.* The earliest atmosphere of the Earth. — Precamb. Res., 1982, v. 17, p. 147—171.
81. *Warneck P.* Was wissen wir über die primitive Erd-Atmosphäre? Unpublished manuscript, 1980.
82. *Weidenschilling S.J., Lewis J.S.* Atmospheric and cloud structures of the Jovian planets. — Icarus, 1973, v. 20, p. 465—476.
83. *Wofsy S.C.* Interactions of CH_4 and CO in the Earth's atmosphere. — Ann. Rev. Earth and Planet. Sci., 1976, v. 4, p. 441—469.
84. *Wofsy S.C., McConnell J.C., McElroy M.B.* Atmospheric CH_4, CO, and CO_2. — J. Geophys. Res., 1972, v. 77, p. 4477—4493.

5. Кислотно-щелочной баланс системы атмосфера — океан — земная кора

1. Введение

Преобразование изверженных пород в осадочные осуществляется посредством нескольких типов химических реакций. Среди этих реакций, пожалуй, наиболее важны реакции нейтрализации, проходящие при взаимодействии оснований с кислотами. Причем последствия именно этих реакций наиболее велики. В процессе выветривания почти все силикатные минералы подвергаются воздействию кислот. За исключением Fe^{2+}, которое в настоящее время обычно окисляется и переосаждается в выветривающихся горизонтах, все главные одно- и двухвалентные катионы в процессе интенсивного выветривания выносятся из материнских минералов и мигрируют через почвенную зону в растворе. Заряд этих катионов компенсируется зарядом анионов кислот, воздействующих на породы при выветривании. Число таких кислот велико, однако в настоящее время важную роль играют лишь три из них — H_2CO_3, H_2SO_4 и HCl. На самом раннем этапе истории Земли важную роль, по-видимому, играл H_2S (см. гл. 4). В табл. 5.1 приведены заключенные в современных атмосфере, океанах и земной коре количества углерода, серы и хлора и эквивалентные им количества[1] H^+. Точность данных табл. 5 весьма невелика, однако они отличаются от истинных значений, по-видимому, не более чем в два раза. Из этих данных отчетливо видно, что среди кислот, воздействующих на породы в процессе выветривания, наиболее распространена угольная кислота. Количество H^+, эквивалентное HCl, видимо, сопоставимо с соответствующим количеством для кислот, содержащих серу.

В гл. 3 были приведены данные в пользу того, что в настоящее время вынос летучих компонентов из внутренних частей Земли невелик по сравнению со средней скоростью дегазации Земли за последние 4,5 млрд. лет и что бóльшая часть кислот, воздействующих на породы при выветривании, представлена рециклированными летучими компонентами, образовавшимися в процессах метаморфизма и плавления пород земной коры. Рекон-

---

[1] Имеются в виду количества H^+, необходимые для образования указанных кислот, в состав которых вошли бы заключенные в современных атмосфере, океанах и земной коре количества углерода, серы и хлора. — *Прим. перев.*

Таблица 5.1. Количества углерода, серы и хлора в атмосфере, океанах и земной коре и эквивалентные им количества H^+

	Масса, г	H^+-эквиваленты
Углерод [40]		
Элементарный	$2 \cdot 10^{22}$	
Карбонатный	$7 \cdot 10^{22}$	
	$9 \cdot 10^{22}$	$12 \cdot 10^{21}$
Сера [38]		
Океаны	$1{,}3 \cdot 10^{21}$	
Эвапориты	$5 \cdot 10^{21}$	
Другие осадочные породы	$2{,}7 \cdot 10^{21}$	
Метаморфические и изверженные породы	$7 \cdot 10^{21}$	
	$16 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$
Хлор [37]		
Океаны	$3 \cdot 10^{22}$	
Эвапориты	$(3 \pm 2) \cdot 10^{22}$	
	$(6 \pm 2) \cdot 10^{22}$	$(1{,}7 \pm 0{,}6) \cdot 10^{21}$

струировать дегазацию Земли в течение первых 500 млн. лет ее истории трудно из-за отсутствия в нашем распоряжении разрезов пород этого возраста. Однако минералогия и состав даже самых древних метаосадков позволяют сделать несколько достаточно уверенных выводов относительно характера выветривания во время их отложения. Наличие более полных разрезов пород, образовавшихся позднее, может быть использовано для довольно точной количественной реконструкции связи между поставкой кислот и оснований во время воздействия процесса выветривания на породы. В этой главе делается попытка реконструкции эволюции кислотно-щелочного баланса земной коры и изучения влияния этой эволюции на содержание CO_2 в атмосфере в течение последних 3,8 млрд. лет.

2. Метаосадки района Исуа, Гренландия

Наиболее древними из известных разрезов метаосадочных пород является разрез в районе Исуа в Гренландии. Этот район расположен к северо-востоку от Готхоба и находится в пределах архейского кратона Гренландии (рис. 5.1). В поверхностной части коры в районе Исуа вулканические и осадочные породы (метаосадки) средней степени метаморфизма образу-

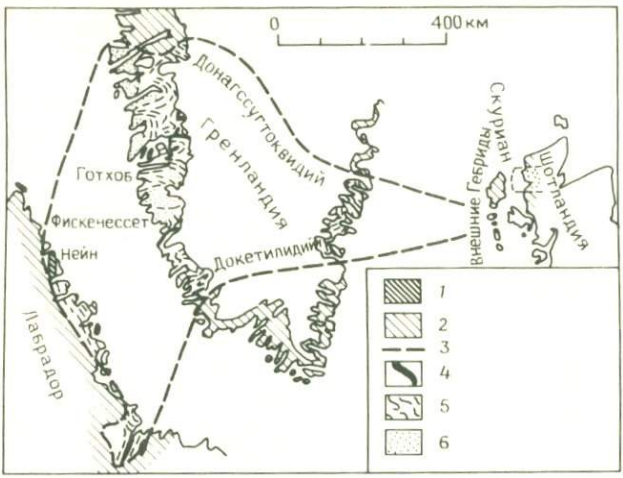


Рис. 5.1. Схема архейского кратона Северо-Атлантического региона по Бриджуотеру и др. [10]. *1* — протерозойский покров; *2* — протерозойские подвижные пояса; *3* — граница архейского кратона; *4* — архейские супракрустальные пояса; *5* — архейские гнейсы амфиболитовой фации; *6* — архейские гнейсы гранулитовой фации (воспроизведено с разрешения Королевского общества, Лондон).

ют пояс в региональных гнейсах (рис. 5.2). Пояс имеет серповидную форму, его длина составляет приблизительно 35 км, ширина — 2,5 км. Вблизи центральной массы тоналитовых гнейсов Амитсок он был деформирован [2, 10, 11, 12]. Результаты Pb / Pb-, Rb / Sr-, U / Pb- и Sm / Nd-датирования супракрустальных пород дали одинаковые значения возраста — 3780 млн. лет [7, 31, 46, 76]. Еще до внедрения гнейсов Амитсок около 3700 млн. лет назад разрез уже был сильно деформирован, и контакты, которые первоначально были несогласными, сохранились лишь локально. Между 2800 и 3700 млн. лет назад в разрез были внедрены дайки Амералик. В протерозое, между 1800 и 2500 млн. лет назад, внедрение даек происходило по крайней мере дважды. Доамераликский метаморфизм достиг амфиболитовой фации. Для гранат-биотитовых кристаллических (от полупелитовых до пелитовых) сланцев в разрезе характерна следующая минеральная ассоциация: кварц + плагиоклаз + биотит + гранат + ильменит ± мусковит ± ± графит ± эпидот ± карбонат [9]. Местами в значительных количествах присутствуют вторичный хлорит и белая слюда. В пределах толщи в метаморфизованных основных породах встречается антофиллит. Метаморфизм и чрезвычайно сильная деформация разрушили фактически все структуры осадочных и изверженных пород, за исключением грубого литологического расслоения [29].

Биотитовые кристаллические сланцы, частично образовавшиеся за счет туфовых фельзических вулканических пород, представлены следующей ми-

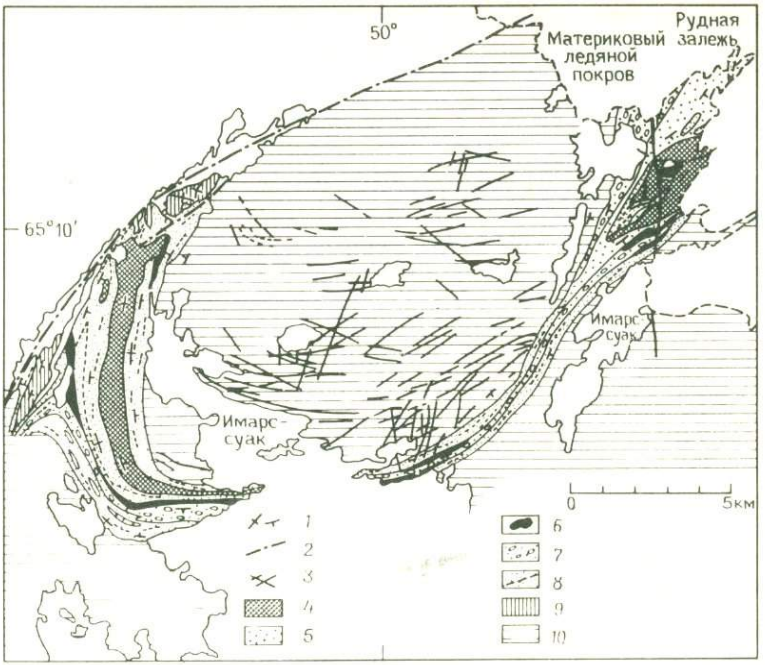


Рис. 5.2. Упрощенная геологическая карта района Исуа, Гренландия [2]. *1* — слоистость (вертикальная, косая); *2* — разлом; *3* — метадолеритовые дайки; *4* — амфиболит-альбит-хлоритовая порода; *5* — метаосадочные породы с амфиболитовыми слоями; *6* — тальковый сланец, дунит; *7* — кислые метавулканические породы и связанные с ними вулканогенные метаосадки; *8* — амфиболит с метаосадочными слоями; *9* — милонитовый гнейс; *10* — амитсокский гнейс (воспроизведено с разрешения издательства John Wiley and Sons, Ltd).

неральной ассоциацией: кварц ± плагиоклаз ± мусковит ± биотит ± ильменит ± эпидот ± калиевый полевой шпат ± гранат. В одном образце наблюдался дистен. Фракционирование железа и магния между сосуществующими биотитами и ядром гранатов свидетельствует о метаморфическом равновесии при температурах 500—550°С. Образование дистена говорит о том, что во время метаморфизма давление составляло как минимум 3,5 кбар. Эти цифры находятся в соответствии с температурами и давлениями в ходе обычного регионального метаморфизма при умеренных давлениях [8].

В метаосадках содержатся как хемогенные, так и кластические компоненты. Хемогенные осадки представлены кремнями, железняками, мраморами, известково-силикатными породами, а также биотитсодержащими амфиболитами, которые, по-видимому, образовались из карбонатных

осадков с примесями. Кластические осадки представлены главным образом пелитами и серией довольно переменных по составу пород; они изменяются от загрязненных известняков до кварц-полевошпатовых биотитовых пород, содержащих обломки богатых калием фельзических кислых вулканических пород. Главные слои и линзы дунитов, клинопироксеновых перидотитов и их тальково-сланцевые амфиболитовые дериваты, по-видимому, возникли как удлиненные тектонические линзы, вероятно, во время расслаивания при надвигообразовании.

Результаты анализа нескольких образцов супракрустальных довольно чистых и загрязненных карбонатных пород из Исуа приведены в табл. 5.2. Лишь для двух образцов были определены содержания CO_2, а в одном из них отмечалось высокое содержание кремнезема. Тем не менее могут быть сделаны выводы об общем содержании карбонатов в этих породах, поскольку бóльшая часть потерь при прокаливании образцов в ходе анализа, очевидно, была обусловлена потерями CO_2. Это иллюстрируется данными табл. 5.3. В образцах, содержащих очень небольшое количество SiO_2, таких как 175568J, сумма числа молей (FeO + MgO + CaO) в основном равна рассчитанному числу молей CO_2. Исключение составляет образец 173070. В этом образце декарбонизация, по-видимому, была меньшей по сравнению с другими кремнисто-карбонатными образцами. Указанные данные свидетельствуют о том, что все или почти все количество FeO, MgO и CaO в этих породах когда-то входило в состав карбонатных фаз, а также о том, что реакции декарбонизации привели к современному дефициту CO_2 в этих породах. Все карбонаты, видимо, были высокомагнезиальными. В большинстве образцов мольное отношение (FeO + MgO) / CaO равно или превышает 1,0. Таким образом, первоначально карбонаты, вероятно, были представлены минералами — членами доломит-анкеритового ряда, а в некоторых образцах в их число также входили минералы — члены магнезит-сидеритового ряда. Этот вывод подтверждается минералогическими исследованиями [2].

В районе Исуа значительные количества карбонатов присутствуют также в ряде кристаллических сланцев и амфиболитов верхней части коры. Результаты анализа образцов таких карбонатсодержащих пород приведены в табл. 5.4. На рис. 5.3 видно, что у этих образцов содержание CaO довольно хорошо коррелируется с содержанием CO_2. Корреляция между содержаниями MgO и CaO довольно слабая. Большая часть CaO в этих образцах находится в составе $CaCO_3$. Не ясно, какие количества MgO и FeO некогда присутствовали в составе карбонатов, которые впоследствии в процессе метаморфизма были разрушены.

Существование почти чистых карбонатов и карбонатсодержащих метапелитов, в которых фактически весь кальций находится в составе карбонатной фазы, свидетельствует о том, что более 3700 млн. лет назад в процессе выветривания происходила интенсивная карбонизация. Этот вывод подтверждает приведенное в табл. 5.4 низкое содержание Na_2O в метапелитах. Содержание Na_2O в этих породах сравнимо с содержанием в

Таблица 5.2. Состав (в вес.%) карбонатных метаосадков из района Исуа, Гренландия [29]

Номер образца	175568B	175568E	175568F	175568I	175568J	170728	173070	158496	158497
SiO_2	17,99	33,49	1,96	4,73	1,78	3,19	27,29	47,85	13,74
TiO_2	0,31	0,19	0,06	0,03	0,03	0,02	0,11	0,00	0,00
Al_2O_3	6,69	4,29	1,15	2,59	1,04	0,04	6,38	0,49	0,05
Fe_2O_3	0,43	1,24	2,13	0,00	0,00	0,06	0,81	1,10	1,18
FeO	8,84	7,73	4,69	6,55	7,96	3,47	11,30	8,53	4,07
MnO	0,33	0,18	0,21	0,22	0,28	0,24	0,61	0,57	0,59
MgO	13,60	27,00	25,13	19,00	16,18	.2,84	8,34	14,72	16,80
CaO	20,60	6,00	18,14	23,94	27,30	23,51	16,41	18,68	28,22
Na_2O	0,43						0,06	0,00	0,00
K_2O	1,49	0,01			0,08		2,28	0,00	0,01
H_2O^+ (летуч.)								1,61	0,22
H_2O^- (п.п.п.)	27,18	19,06	44,64	40,30	43,61	44,95	25,48	0,00	0,00
P_2O_5	0,03		0,01	0,01	0,01		0,02	0,09	0,17
CO_2								6,33	35,06
Сумма	97,92	99,19	98,12	97,38	98,27	98,32	99,09	99,97	100,11

П.п.п. — потери при прокаливании.

Таблица 5.3. Содержания FeO, MgO, CaO, CO_2 и SiO_2 (в моль/кг) в карбонатных метаосадках из района Исуа (см. табл. 5.2)

Номер образца	175568B	175568E	175568F	175568I	175568J	170728	173070	158496	158497
FeO	1,23	1,07	0,65	0,91	1,11	0,48	1,57	1,18	0,56
MgO	3,37	6,69	6,23	4,71	4,01	5,66	2,07	3,65	4,17
CaO	3,68	1,07	3,24	4,27	4,87	4,20	2,93	3,34	5,04
[FeO + MgO + CaO]	8,28	8,83	10,12	9,89	9,99	10,34	6,57	8,17	9,77
CO_2^*	6,18	4,33	10,14	9,17	9,91	10,22	5,79	1,44	7,97
[FeO + MgO + CaO] − CO_2^*	2,10	4,50	−0,02	0,72	0,08	0,12	0,78	6,73	1,80
SiO_2	3,00	5,58	0,33	0,79	0,30	0,53	4,55	7,97	2,29

* Рассчитано по данным прямых определений CO_2 или по величинам потерь при прокаливании.

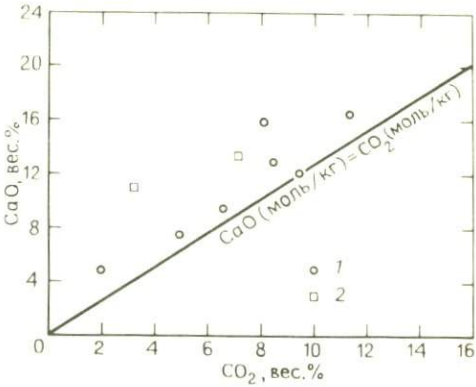


Рис. 5.3. Связь между содержанием CaO и CO_2 в метапелитах из района Исуа, Гренландия; данные из табл. 5.4. *1* — кристаллические сланцы; *2* — амфиболиты.

более молодых неметаморфизованных пелитах. И в тех и в других содержание Na_2O значительно меньше по сравнению со всеми обычно встречающимися материнскими породами. В процессе реакции карбонизации, происходящей при континентальном выветривании, натриевый плагиоклаз легко разрушается [37]. Скорее всего, именно этот механизм приводил к выносу натрия из материнских пород метаосадков района Исуа. Существование интенсивной карбонизации в процессе выветривания указывает на наличие атмосферы, содержавшей значительное количество CO_2. Этот вывод находится в соответствии с моделью ранней атмосферы, описанной в гл. 4.

Присутствие в супракрустальных породах района Исуа почти чистых карбонатов и карбонатсодержащих метапелитов говорит о том, что водная масса, в которой отложились эти осадки, была насыщенной относительно одного или нескольких карбонатов щелочноземельных элементов. Если условия в районе Исуа хорошо отражали условия на Земле в целом около 3800 млн. лет назад, то уже тогда процессы выветривания, транспорта растворов и седиментации были сходными с современными. Эти данные согласуются с такой обстановой на Земле, при которой выветривание в основном было субаэральным. Предположение Харгрейвза [32] о том, что в течение архея всю поверхность Земли покрывало неглубокое море, представляется довольно маловероятным. Это предположение основано на идее существования в течение архея высоких геотермических градиентов и наличия тонкой континентальной коры. Однако температуры и давления в ходе метаморфизма супракрустальных пород района Исуа свидетельствуют о том, что ни одно из этих условий здесь не выполнялось, а изучение других архейских пород [82] показало, что мощность континентальных пород в архее была сравнима с современной.

Химические и петрологические данные исследования метаосадков района Исуа не могут быть использованы для количественного анализа кислотно-щелочного баланса Земли 3800 млн. лет назад. Это обусловлено тем, что многие породы, из изучения которых можно было бы извлечь необходимую информацию, были разрушены в ходе реакции декарбонизации. По-

Таблица 5.4. Состав (в вес.%) метапелитов из района Исуа, Гренландия [29]

	Кристаллические сланцы							Амфиболиты	
Номер образца	173164	173153	168255	170531	168294	173140	177705	172976	173030
SiO_2	52,68	47,40	44,42	41,09	40,56	44,00	47,91	48,72	45,34
TiO_2	1,22	1,31	0,82	0,16	0,91	0,89	0,20	1,24	0,90
Al_2O_3	13,02	14,41	13,02	8,04	13,29	10,51	7,14	15,23	11,19
Fe_2O_3	2,53	2,09	1,48	1,16	2,77	2,18	0,65	2,21	3,12
FeO	11,42	11,76	9,88	8,65	9,45	9,42	5,07	11,20	11,32
MnO	0,23	0,27	0,23	0,30	0,34	0,37	0,73	0,50	0,30
MgO	5,35	3,52	6,65	13,42	6,69	5,87	8,29	3,70	3,43
CaO	4,94	7,50	9,54	15,90	13,50	12,03	16,37	11,00	13,35
Na_2O	1,06	0,48	0,05	0,34	0,24	0,27	0,18	0,68	1,77
K_2O	3,89	4,60	5,67	1,52	3,61	3,62	2,32	0,83	0,87
H_2O^+		1,18	1,01	0,80	0,98	1,06		0,94	0,90
H_2O^-	1,08								
P_2O_5	0,18	0,22	0,05	0,04	0,02	0,19	0,09	0,18	0,21
CO_2	2,05	4,90	6,58	8,13	8,45	9,45	11,28	3,25	7,10
Сумма	99,65	99,64	99,40	99,51	100,22	99,86	100,74	99,68	99,80

этому, для того чтобы получить данные о породах, сохранивших многие из своих осадочных черт, мы должны перейти к рассмотрению несколько более молодых осадочных толщ.

3. Нагорье Барбертон, Южная Африка

В зеленокаменных поясах некоторых архейских кратонов сохранились архейские осадочные породы с необычно низкой степенью метаморфизма. В течение последних 25 лет на эти пояса было обращено большое внимание исследователей, а результаты многих относительно детальных работ были обобщены в различных публикациях (см., например, [43]). Зеленокаменные пояса представляют собой сильно деформированные вулканические и осадочные килевидные прогибы, которые круто изгибаются в окружающих одновозрастных с ними или более молодых метаморфических и гранитоидных магматических породах. Зеленокаменные серии обычно имеют узкие зоны контактового метаморфизма, однако большинство пород в пределах этих поясов изменено лишь до низшей зеленосланцевой фации.

В работе Анхаеуссера и др. [5] подчеркивается заметное сходство комплекса пород, стратиграфии, метаморфизма и тектонической эволюции известных архейских зеленокаменных поясов. Их стратиграфические разрезы обычно имеют мощность от 10 до 25 км и включают отдельные серии вулканогенных и осадочных пород. В поясах, сформировавшихся ранее 3000 млн. лет назад, таких, как нагорье Барбертон и массив Пилбара в Австралии [20], мощный комплекс вулканитов перекрывается пластами осадочных пород. Пояса, сформировавшиеся менее 3000 млн. лет назад, обычно включают породы нескольких вулканических циклов, перекрытые каждый раз мощной толщей осадочных пород [43].

Среди зеленокаменных поясов наиболее тщательно изученным и химически исследованным, вероятно, является пояс нагорья Барбертон в восточном Трансваале, примерно в 300 км к востоку от Претории. Геология этого района была описана Виссером [75] и с тех пор стала предметом многочисленных петрологических, минералогических, седиментационных и геохимических исследований. Хотя аналитических данных еще недостаточно, все же они позволили получить довольно достоверные сведения о природе приповерхностных процессов между 3000 и 3500 млн. лет назад. Геологическая карта района приведена на рис. 5.4, стратиграфический разрез — на рис. 5.5. Мощность пород базальной группы Онвервахт составляет около 14 300 м. Она состоит из нижней ультрамафической части мощностью 7500 м, представленной в основном ультрамафическими и мафическими лавами, а также перекрывающей ее верхней части мощностью около 6800 м, сложенной мафическими лавами, а также включающей фельзические туфы и лавы, кремни и карбонатные породы значительной мощности [71, 72]. Большая часть разреза претерпела региональный термальный метаморфизм низкой ступени. Осадочные породы группы Онвервахт весьма разнообразны. В их число входят вулканокластические пески

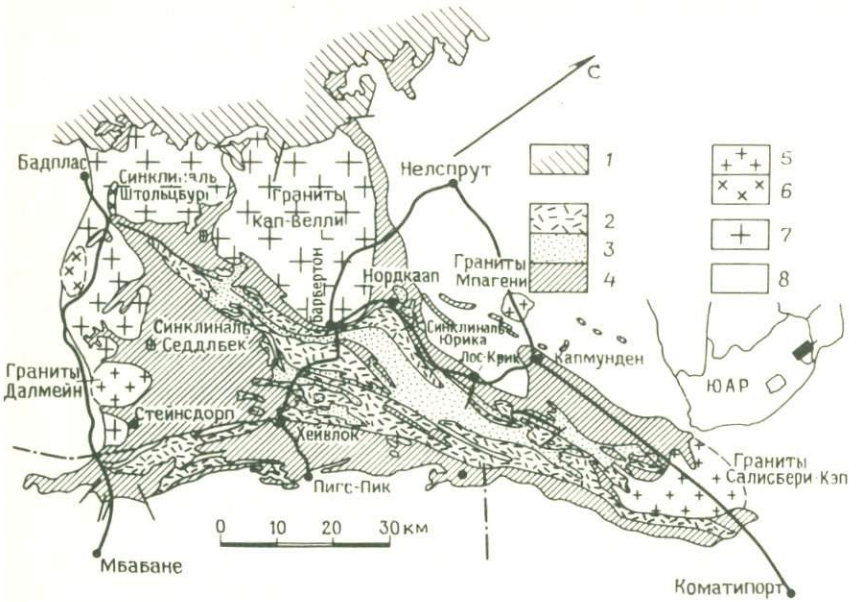


Рис. 5.4. Геологическая карта поднятия Барбертон [26] *1* — супергруппа Трансвааль; *2* — группа Моодис; *3* — группа Фиг-Три; *4* — группа Онвервахт; *5* — плутоны Янгер; *6* — сиениты; *7* — тоналитовые граниты; *8* — мигматиты и гомогенные граниты (воспроизведено с разрешения компании Elsevier Scientific Publishing).

и алевриты, грубообломочные карбонаты и тонкие кремневые прослои, которые изначально отлагались в виде тонкозернистых карбонатов или других хемогенных осадков.

Основание верхней части группы Онвервахт маркируется устойчивым осадочным слоем Миддл-Маркер. Мощность этого слоя в среднем составляет 10 м. Он сложен в основном тонкозернистыми кремнями, содержащими значительные количества доломита, гематита, пирита, а также карбонатного материала. Наличие подобных слоев в местах главных нарушений в других зеленокаменных поясах является скорее исключением. Среди карбонатных минералов в таких слоях чаще всего присутствуют кальцит и доломит [43]. Имеется много доводов в пользу предположения, согласно которому верхняя часть группы Онвервахт формировалась в различных мелководных обстановках, возможно эвапоритовых. Условия, близкие к условиям образования группы Онвервахт, вероятно, существовали в южной части нагорья Барбертон, где мелководная обстановка сложно сочеталась с субаэральной. В то же время к северу развивались глубоководные условия спокойной воды [44].

В осадочном разрезе нагорья Барбертон над группой Онвервахт роль вулканогенного материала незначительна. Перекрывающая серия Фиг-Три

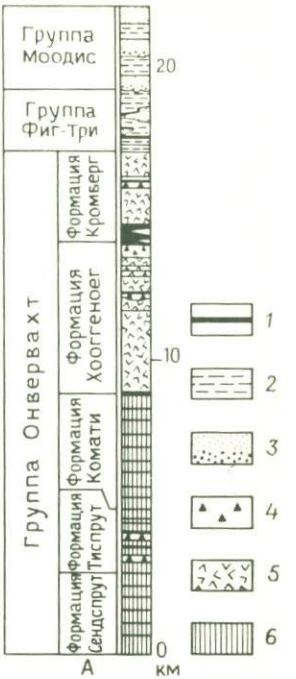


Рис. 5.5. Стратиграфический разрез поднятия Барбертон ([43]; по [71, 72]). *1* — кремни; *2* — сланцы и аргиллиты; *3* — песчаники и конгломераты; *4* — фельзические вулканические породы, преимущественно обломочные; *5* — мафические вулканические породы; *6* — мафические и ультрамафические вулканические породы (воспроизведено с разрешения издательства Annual Reviews, Inc., из книги «Annual Review of Earth and Planetary Sciences», v. 8, 1980).

имеет мощность около 2000 м. В ее нижней части преобладают граувакки и полосчатые кремни, в верхней части — переработанные несогласные горизонты крупнозернистых песчаников и граувакк; здесь имеется также горизонт вулканогенных пород [4].

В северных обнажениях серия Фиг-Три представлена в основном породами глубоководной турбидитной ассоциации; в южном направлении в нее входят полосчатые железистые кварциты окисной фации, прослои вулканокластов, слоистый барит [60], а также сланцево-граувакковые прослои. Эта ассоциация пород свидетельствует о том, что отложение происходило в районе вулканически и тектонически нестабильном, преимущественно в субаквальной обстановке. Самая нижняя часть серии Фиг-Три представлена сланцами, полосчатыми железистыми кварцитами, а также полосчатыми кремнями. В холмах Шеба и Хламбаниати сланцы этой зоны в большинстве случаев углистые. Обычно также железистые сланцы. Часто они приурочены к полосчатым железистым кварцитам. В пределах полосчатых кремней мощностью от нескольких дюймов до нескольких футов наблюдается чередование слоев кремней белого цвета, железистых кварцитов, а также обогащенных железом сланцев. Переход от сланцев к железистым кварцитам часто постепенный. На одном участке были обнаружены оолитовые сланцы, которые, по-видимому, являются косослоистыми. Базаль-

ные слои серии Фиг-Три перекрываются граувакками и крупнозернистыми песчаниками. Граувакки представлены песчаниками, окрашенными в темные до черного цвета. Источником материала для них служили кислые, основные и ультраосновные вулканические породы, граниты, метаморфические породы, а также осадки [75]. В матриксе из глинистых минералов группы хлорита, а также мелких зерен кремней и кварца содержатся обломки различных полевошпатовых минералов, черных сланцев, черных кремней, карбонатов, мусковита и биотита. Выше граувакк и крупнозернистых песчаников залегают сланцы с многочисленными тонкими прослоями кремней. И те и другие похожи на свои аналоги в базальной части толщи.

Вышележащие горизонты сложены крупнозернистыми песчаниками и конгломератами, где в матриксе из кварца, полевых шпатов, серицита, карбонатов и некоторого количества вторичного кремнезема встречаются окатанные зерна неокрашенного кварца и обломков кремней, микроклина и микропегматита. Над этими осадочными горизонтами в серии Фиг-Три залегает вулканогенный комплекс. В нем преобладают трахитовые лавы, однако в нескольких местах были обнаружены пирокласты. В верхней части серии Фиг-Три располагается наиболее молодой по возрасту комплекс, представленный сланцами и граувакками, очень похожими на сланцы и граувакки нижних частей толщи.

Венчает систему Свазиленд широко распространенная группа Моодис, имеющая в наиболее полных разрезах мощность около 3500 м. Детальное описание стратиграфии группы Моодис дано Виссером [75]. Почти повсеместно присутствуют базальные конгломераты. В некоторых местах их можно назвать галечниками, в других они в горизонтальном направлении переходят в крупнозернистые песчаники или даже песчаники. Валуны и галька в конгломератах хорошо окатаны; в их состав входят черные кремни, полосчатые железистые кварциты, красная полосчатая яшма, крупнозернистые песчаники, кварциты, кварцевые порфиры, а также граниты. В составе базальных конгломератов наблюдалось некоторое количество карбоната. Конгломераты перекрываются преимущественно песчанистыми породами. Последние сложены в основном кварцитами, обогащенными карбонатом кальция. Локально встречаются внутрипластовые линзы сланцев и слои чистого белого мрамора. Карбонат в этом горизонте, очевидно, является первичным компонентом осадков. Вышележащие так называемые нижние сланцы представлены красноватыми тонкополосчатыми и песчанистыми разностями. Вблизи верхней части этой толщи обнаружены линзы крупнозернистых кварцитов. Следующая средняя толща представлена полевошпатовыми кварцитами, матрикс которых состоит из очень небольших зерен кварца, полевого шпата, серицита, карбоната, биотита и некоторого количества вторичного кварца. За кварцитами следует тонкий слой амигдалоидной лавы, выше которого располагается средняя сланцевая толща небольшой мощности с красной яшмой, а также песчанистыми сланцами, затем верхняя кварцитовая и верхняя сланцевая толщи.

При фациональном анализе части серии Моодис было обнаружено су-

ществование как мелководной, так и немелководной приливной обстановок [26]. Считается, что илы и пески, отложившиеся за тыловой частью берегового вала, сформировались в пределах приливо-отливных полос, образованных приливами среднего — низкого уровня, а также в пределах дельт, затоплявшихся во время приливов. Эстуарий, подверженный влиянию приливов, характеризуется приливным каналом, а также свойственными эстуариям осадками и субприливными — межприливными песчаными отмелями, ориентированными вправо по отношению к древней береговой линии. При такой интерпретации палеосреды предполагается существование латеральных различий в амплитуде приливов. Вдоль современных побережий увеличения амплитуды приливов часто связаны с наличием заливов или бухт, где приливные течения становятся воронкообразными. Аналогичная ситуация, по-видимому, существовала в период отложения серии Моодис. Для этих песков предпочтительнее обстановка за тыловой частью берегового вала; амплитуда приливов, вероятно, была менее 5 м, а глубина — между 0 и 15 м. Достаточно обычную встречаемость мелководных осадков в системе Свазиленд невозможно согласовать с представлением о существовании в архее океана, покрывавшего всю поверхность Земли [32]. В то же время она согласуется с представлениями о Земле, на которой были активны процессы субаэрального выветривания и эрозии и на которой седиментация проходила в водоемах как с большими, так и с малыми глубинами.

Реймер [59] проанализировал относительно большое число образцов граувакк и несколько образцов сланцев из формации Шеба, являющейся самым нижним стратиграфическим подразделением серии Фиг-Три. Его данные (см. табл. 5.5) дают некоторое представление о кислотно-основном балансе в этом районе около 3400 млн. лет назад. Формация Шеба состоит из граувакк (84%), пелитов (14%) и кремней (2%). Эти осадки образовались в значительной мере за счет разрушения изверженных пород. Поэтому представляется возможным оценить, по крайней мере грубо, количество кислот, необходимое для осуществления такой трансформации [28]. Количество молей кислоты, необходимое для превращения данного количества изверженной породы в данный набор осадочных пород, зависит как от характера первичной изверженной породы, так и от характера образующихся осадочных пород. Важность характера материнской изверженной породы иллюстрируется данными рис. 5.6—5.8. На них содержания MgO, CaO, K_2O и Na_2O в изверженных породах, взятые из табл. 5.6, были нанесены в зависимости от содержания в них железа.

Общее содержание железа, а также содержания MgO и CaO в базальтах значительно выше, чем в гранитах. В то же время содержание K_2O в базальтах намного меньше, а содержание Na_2O несколько меньше, чем в гранитах. С увеличением содержания железа сумма числа молей (MgO + CaO) в килограмме изверженных пород быстро возрастает (рис. 5.6); что касается суммы числа молей (MgO + CaO + K_2O + Na_2O), то с увеличением содержания железа она возрастает почти линейно (рис. 5.8). Таким образом,

для полной нейтрализации этих четырех оснований в 1 кг габбро или базальта требуется значительно большее количество кислоты, чем для их полной нейтрализации в таком же количестве гранита. Полная нейтрализация CaO, MgO, Na_2O и K_2O в 1 кг средней изверженной породы, по Кларку [19], требует приблизительно 2,8 молей H_2CO_3 и (или) H_2SO_4 или 5,6 молей HCl.

Бóльшая часть осадочных пород не является продуктом полной нейтрализации изверженных пород кислотами. Преобладающее количество железа, содержащегося в сланцах, все же находится в составе силикатов и оксидов. Значительное количество присутствующей в них MgO приходится на силикатные минералы, а в сланцах содержание K_2O в силикатных минералах часто превышает среднее содержание в изверженных породах. Поэтому количество кислоты, пошедшее на преобразование данной массы изверженной породы в осадки, почти всегда значительно меньше суммы числа молей потенциально нейтрализуемых катионов в изверженной породе. Точно определить количество кислоты, пошедшее на образование данной группы осадков, — задача сложная. Это обусловлено тем, что осадочные породы почти всегда являются продуктами совокупности процессов, в число которых входят смешение и сортировка. Несмотря на это, все же могут быть проведены достаточно приемлемые расчеты потребления кислоты.

Рассмотрим среднюю по составу изверженную породу, которая подверглась

Таблица 5.5. Результаты анализов химического состава граувакк из формации Шеба серии Фиг-Три нагорья Барбертон [59]

	1 K1	2 V1	3 C4	4 C6	5 C7	6 C8	7 C9	8 C10	9 C11	10 C12
Макрокомпоненты, %										
SiO_2	63,88	63,32	65,1	66,0	63,8	72,0	70,6	66,0	66,2	70,6
TiO_2	0,59	0,59	0,50	0,45	0,56	0,60	0,54	0,69	0,51	0,47
Al_2O_3	10,97	7,9	9,48	11,5	10,5	9,34	10,3	12,5	10,3	9,97
Fe_2O_3	6,67	0,95	7,88	6,26	7,74	6,28	8,55	8,23	7,02	6,40
FeO		6,01								
MgO	5,50	5,67	3,35							3,40
CaO	1,70	1,95	3,19	2,05	1,51	0,80	1,67	1,34	2,29	1,51
Na_2O	1,27	2,09	1,77	2,80	1,30	1,22	1,71	2,13	2,06	1,84
K_2O	1,63	1,44	1,35	0,90	1,61	1,54	0,97	1,13	1,26	1,26
H_2O^-	п.п.п.*	0,06								
H_2O^+	6,92	3,51								
CO_2	п.п.п.									
P_2O_5		0,11								
C			1,010	0,728	1,342	0,267	0,897	0,371	0,869	0,610
S			0,007	0,013	0,089	0,082	0,087	0,011	0,035	0,023
Микроэлементы, млн$^{-1}$										
Mn		1770	1090	800	600	610	610	490	1010	670
Rb			53	46	70	73	36	49	43	52
Sr			142	129	81	41	80	59	126	78
Ba			408	156	286	331	243	274	285	207
Zr			113	140	150	166	123	206	120	124
Cr										
Ni			264	232	362	280	291	342	283	287
Sc			13	10	14	13	13	15	13	12

Средние содержания: Be = 1,2, Cu = 43, Co = 32, V = 77, Nb = 7, Pb = 6,

	11 C13	12 C14	13 C15	14 C16	15 C17	16 C18	17 C25	18 SF4B	19 SF3	20 SF2	21 Sh7	22 Fg15
	68,0	67,0	66,8	65,2	67,0	66,0	57,2					
	0,46	0,49	0,49	0,51	0,43	0,53	0,42					
	10,1	10,0	9,61	10,7	10,3	10,3	9,48					
	7,05	9,14	6,07	7,21	5,42	6,87	4,95					
	2,47	1,47	3,00	2,21	2,43	2,39	1,60					
	1,50	1,34	1,76	1,55	1,64	1,70	2,90					
	1,55	1,32	1,35	1,98	2,14	1,45	1,18					
								4,6	6,3	4,3 п.п.п.	6,2	2,2
	0,884	0,510	1,046	0,697	0,826	0,833	0,516					
	0,229	0,063	0,015	0,020	0,017	0,040	0,008					
	910	750	1040	710	860	810	600					
	49	45	47	67	83	43	61	88	53	31	28	
	109	50	101	97	115	104	164	23	99	27	35	
	315	224	231	526	502	284	519					
	127	103	123	109	115	131	157	91	112	105	111	89
								768	820	824	694	706
	266	306	280	317	257	318	266	570	444	443	666	277
	12	13	12	13	11	14	11	15	12	15	21	15

Ga = 11, Zn = 82, Y = 22, Yb = 1,2, Th = 6.

П.п.п. — потери при прокаливании.

Таблица 5.5 (продолжение)

	1 STIV4	2 STIV6a	3 STIV7	4 STIV9	5 STIV8a	2 B4	3 17c
Макрокомпоненты, %							
SiO_2	69,91	66,80	67,33	68,89	69,14	68,84	64,50
TiO_2	0,49	0,47	0,60	0,47	0,58	0,41	0,48
Al_2O_3	10,05	10,11	11,15	9,48	9,96	9,20	10,46
Fe_2O_3	0,05	0,52	2,84	2,65	0,73	1,45	2,37
FeO	4,53	5,67	4,17	3,42	4,86	4,54	3,99
MgO	2,73	4,27	4,29	3,89	4,21	3,67	5,00
CaO	2,78	1,94	0,99	1,99	1,82	2,17	2,36
Na_2O	1,17	1,76	1,88	1,77	1,13	1,78	2,00
K_2O	3,18	1,73	1,50	1,38	2,02	1,80	2,30
H_2O^-	0,09	0,17	0,16	0,18	0,12	0,07	0,09
H_2O^+	2,65	3,08	3,45	2,89	2,75	2,73	3,17
CO_2	2,97	3,02	1,64	3,10	2,68	3,69	3,57
P_2O_5	0,07	0,17	0,09	0,07	0,07	0,06	0,08
MnO	0,12	0,08	0,07	0,14	0,12	0,13	0,20
Сумма	100,79	99,79	100,16	100,32	100,19	100,54	100,57
Микроэлементы, $млн^{-1}$							
Rb					56		
Sr					53		
Cr	562	467	569	501		393	473
Ni	276	359	318	254	337	211	292
Cu	57	45	61	50	50	40	37
As	3	2	4	5		4	3
Co	55	45	55	55	65	65	45
Zn	55	160	115	100	145	90	85
Pb	5	10	15	10	5	5	5
Cd	5	5	5	5	5	5	5
Ag	1	1	1	1	1	1	1

гается в настоящее время субаэральному выветриванию. В ходе этого процесса из породы выносятся Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+ и Na^+. Заряд этих катионов в почвенных и речных водах компенсируется в основном ионом HCO_3^- [37]. Выносятся также значительные количества SiO_2, а некоторые количества воды и кислорода при выветривании, наоборот, в породу привносятся. Для Al_2O_3 и суммарного железа в основном характерна тенденция к сохранению в остатке после выветривания. Изменение состава изверженной породы в процессе такого выветривания показаны стрелкой 1 на рис. 5.9. В процессе транспортировки и отложения в почвах обычно происходит сортировка минеральных зерен по размеру. Наблюдается тенденция к отделению остаточных зерен песчаной размерности от алевритовых частиц и

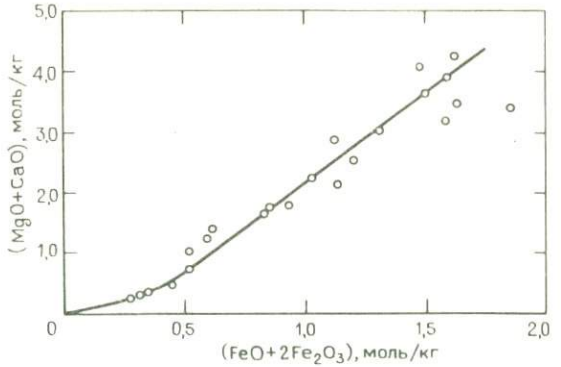


Рис. 5.6. Зависимость между содержаниями (MgO + CaO) и ($FeO + 2Fe_2O_3$) в изверженных породах; данные из табл. 5.5.

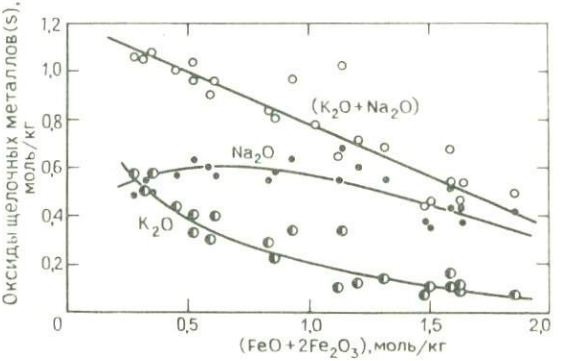


Рис. 5.7. Зависимость между содержаниями ($K_2O + Na_2O$) и ($FeO + 2Fe_2O_3$) в изверженных породах; данные из табл. 5.5.

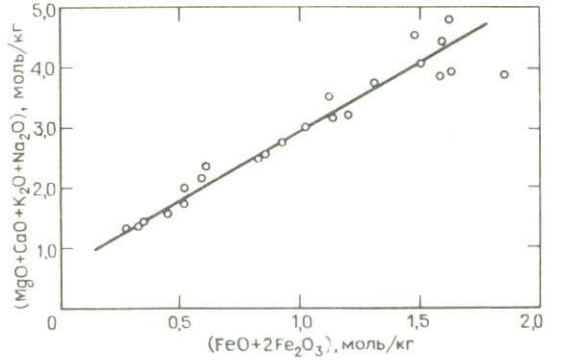


Рис. 5.8. Зависимость между суммой содержаний (MgO + CaO + K_2O + Na_2O) и содержаниями ($FeO + 2Fe_2O_3$) в изверженных породах; данные из табл. 5.5.

Таблица 5.6. Состав изверженных пород

Номер	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1	74,2	0,2	13,6	1,3	0,8	—	0,3	1,1	3,0	5,4
2	73,9	0,3	13,5	1,4	1,0	0,1	0,4	1,2	3,4	4,7
3	72,5	0,4	13,9	0,9	1,7	0,1	0,5	1,3	3,1	5,4
4	70,8	0,4	14,6	1,6	1,8	0,1	0,9	2,0	3,5	4,1
5	69,2	0,5	14,7	1,7	2,2	0,1	1,1	2,6	3,9	3,8
6	67,2	0,6	15,8	1,3	2,6	0,1	1,6	3,6	3,9	3,1
7	65,7	0,6	16,1	1,7	2,7	0,1	1,9	4,5	3,7	2,8
8	65,1	0,5	15,6	2,1	2,5	—	2,5	4,3	3,5	3,7
9	62,4	0,7	15,9	3,0	3,3	0,2	3,0	5,1	3,4	2,7
10	60,3	0,8	17,5	3,4	3,1	0,2	2,8	5,9	3,6	2,1
11	60,1	1,1	15,6	3,1	3,9	0,1	3,5	5,2	3,9	3,2
12	57,6	0,8	16,9	3,2	4,5	0,1	4,2	6,8	3,4	2,2
13	54,9	1,5	16,7	3,3	5,2	0,2	3,8	6,6	4,2	3,2
14	54,6	1,3	17,4	3,5	5,5	0,2	4,4	8,0	3,7	1,1
15	54,1	0,9	18,1	2,5	5,8	0,1	5,5	8,4	3,4	1,0
16	52,4	1,5	16,5	2,7	7,0	0,2	6,1	8,5	3,4	1,3
17	51,3	2,0	14,2	2,9	9,1	0,2	6,4	10,5	2,3	0,9
18	51,0	1,4	15,6	1,1	9,8	0,2	7,0	10,5	2,2	1,0
19	49,9	1,4	16,0	5,4	6,5	0,3	6,3	9,1	3,2	1,5
20	49,7	2,2	14,2	3,7	10,0	0,2	6,8	9,6	2,6	0,7
21	48,6	1,8	15,7	2,8	8,1	0,2	8,7	10,8	2,3	0,7
22	47,0	3,0	15,1	3,7	8,1	0,2	7,9	10,9	2,7	1,0
23	46,1	2,6	14,8	3,2	8,8	0,2	9,4	10,8	2,7	1,0

глинистых минералов; при этом отдельные фракции частиц обычно отлагаются в виде песков, алевритов и илов. Для песков характерно обогащение кварцем, для тонкозернистых осадков — обогащение минералами, содержащими ненейтрализованные катионы. Химические изменения выветривающейся породы, связанные с увеличением в ней содержания кварца или других минералов, не содержащих ни железа, ни нейтрализуемых кислотой катионов, показаны стрелкой 2. Изменения, связанные с выносом таких минералов и обогащением элювия глинистыми минералами, показаны стрелкой 3.

В процессе взаимодействия с морской водой происходят катионный обмен и реакции выветривания, идущие в обратном направлении. При этом наблюдается тенденция к изменению катионного состава осадков [37], а добавление карбонатных и сульфатных минералов может очень сильно увеличить содержания MgO и CaO. От влияния этих минералов на изменение

от гранитных до базальтовых, % [57]

P_2O_5	CO_2	Тип породы, ссылка
0,1	—	22 обр. кальциево-щелочных риолитов [51, с. 1012]
0,1	—	102 обр. риолитов [21, с. 9]
0,2	—	72 обр. кальциево-щелочных гранитов [51, с. 1012]
0,2	—	546 обр. гранитов [21, с. 9]
0,2	—	794 обр. кислых изверженных пород [51, с. 1032]
0,2	—	137 обр. гранодиоритов [51, с. 1014]
0,2	—	40 обр. гранодиоритов [21, с. 15]
0,2	—	Средний состав интрузивных пород [77, с. 47]
0,3	—	Средний состав изверженных пород Кордильер и Аппалачей [41, с. 622]
0,3	—	87 обр. андезитов [21, с. 16]
0,3	—	Средний состав изверженных пород [19, с. 29]
0,3	—	70 обр. диоритов [21, с. 16]
0,4	—	635 обр. средних изверженных пород [51, с. 1032]
0,3	—	49 обр. андезитов [51, с. 1019]
0,2	—	10 обр. первичных кальциево-щелочных магм [52, с. 139]
0,4	—	50 обр. диоритов [51, с. 1019]
0,2	—	137 обр. «нормальных» толеитов [51, с. 1021]
0,2	—	Средний состав толеитов [30]
0,4	—	198 обр. базальтов [21, с. 17]
0,3	—	43 обр. платобазальтов [21, с. 17]
0,3	—	637 обр. мафических изверженных пород [51, с. 1032]
0,3	—	Средний состав оливиновых базальтов Тихого океана [30]
0,4	—	96 обр. «нормальных» щелочных базальтов [51, с. 1021]

химического состава осадков можно избавиться посредством вычитания количества молей связанных с ними CO_2 и SO_3 из общего числа молей MgO и CaO:

$$\text{моль}\,(MgO + CaO)_{сил} / \text{кг} \approx \text{моль}\,(MgO + CaO - CO_2 - SO_3) / \text{кг}, \quad (5.1)$$

где индекс *сил* означает силикатные.

Это выражение не совсем точное, поскольку в нем не учтено железо, присутствующее в составе карбонатных минералов. Однако количество сидерита и анкерита в доломитовых породах обычно невелико, и ошибка от такого допущения незначительна. В выражении (5.1) не рассматривается по отдельности распределение MgO и CaO между карбонатами и силикатами. Различие между их распределением не будет играть большой роли, если мы попытаемся оценить количество кислоты, потребное для преобразования изверженных пород в осадочные.

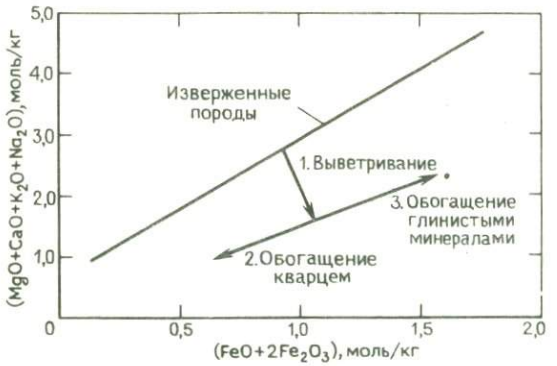


Рис. 5.9. Влияние выветривания и сортировки на состав изверженных пород в процессе их преобразования в осадки.

Влияние разделения осадочного вещества на фракции, обогащенные и обедненные потенциально нейтрализуемыми катионами, может быть приблизительно скомпенсировано посредством нормализации содержания Al_2O_3 в осадках по содержанию Al_2O_3 в изверженных породах. В самом общем случае изверженные породы содержат около 15,6 вес.% Al_2O_3 (табл. 5.6). В приведенных ниже расчетах содержание потенциально нейтрализуемых кислотами катионов в осадочных породах скорректировано посредством умножения измеренной концентрации этих катионов на величину отношения 15,6 к содержанию Al_2O_3 (в вес.%):

$$\text{моль}\,(MgO + CaO)_{\text{сил. корр}} = \text{моль}\,(MgO + CaO)_{\text{сил}} \frac{15{,}6}{Al_2O_3,\ \text{вес.}\%}, \quad (5.2)$$

$$\text{моль}\,(K_2O + Na_2O)_{\text{корр}} = \text{моль}\,(K_2O + Na_2O) \frac{15{,}6}{Al_2O_3,\ \text{вес.}\%}. \quad (5.3)$$

Аналогично было скорректировано общее содержание железа в осадочных породах. Это представляется целесообразным, поскольку в большинстве осадков алюминий и железо достаточно тесно связаны.

Такие расчеты были проведены при анализе граувакк и сланцев формации Шеба (табл. 5.5, 5.7, 5.8); их результаты в графическом виде показаны на рис. 5.10 и 5.11. Количество точек на рис. 5.10 меньше, чем на рис. 5.11. Это обусловлено тем, что не для всех пород имеются результаты определения содержания CO_2. Без этих данных невозможно рассчитать величину $(MgO + CaO)_{\text{сил}}$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что осадочные породы формации Шеба образовались из изверженных пород, в которых в среднем содержание железа выше по сравнению со средним составом изверженных пород по Кларку [19] ($FeO + 2Fe_2O_3$ = = 0,93 моль / кг). Значения $(K_2O + Na_2O)_{\text{корр}}$ для граувакк на рис. 5.11 рассеяны около линии для изверженных пород на рис. 5.7. Это свидетель-

Таблица 5.7. Состав пелитов из формации Шеба серии Фиг-Три нагорья Барбертон [59]

	1 C3	2 C5	3 V1
Макрокомпоненты, %			
SiO_2	56,0	63,7	54,11
TiO_2	0,46	0,72	1,00
Al_2O_3	10,3	12,3	17,64
Fe_2O_3	14,4	11,0	1,43
FeO			7,45
MgO	3,35	3,35	6,97
CaO	2,17	0,13	0,22
Na_2O	0,28	0,81	2,14
K_2O	0,72	2,70	2,76
H_2O^-			0,24
H_2O^+			5,14
CO_2			0,09
P_2O_5			0,14
C	1,19	0,16	0,33
S	0,009	0,009	
Микроэлементы, млн$^{-1}$			
Mn	1260	290	510
Rb	28	83	
Sr	85	16	
Ba	516	316	
Zr	34	112	
Cr			
Ni	958	400	
Sc	28	21	

ствует о том, что процессы выветривания мало затронули содержащиеся в этих породах полевые шпаты. Результаты анализов характерных граувакк всех возрастов [56] также рассеяны около линии для изверженных пород на рис. 5.11, однако при более низких содержаниях общего железа. Все результаты анализов сланцев, кроме одного, располагаются значительно ниже линии для извержения пород.

Для единственного сланца и нескольких граувакк формации Шеба, для которых имеются результаты определений содержания CO_2, значения сумм $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ на графике рис. 5.10 располагаются значительно ниже линии для изверженных пород. Это показывает, что значительные количества (MgO + CaO) были вынесены из материнских изверженных пород при образовании из них рассматриваемых осадочных пород. Вероятно, Mg^{2+} и Ca^{2+}, высвобождавшиеся в процессе выветривания, осаждались в

Таблица 5.8. Состав сланцев из серии Фиг-Три, %

SiO_2	62,11	57,35	57,25	52,73
Al_2O_3	16,26	15,73	12,00	16,60
Fe_2O_3 FeO	9,10*	9,70*	10,20*	11,00*
MgO	5,17	4,70	5,66	5,67
CaO	0,33	0,95	3,81	2,54
Na_2O	1,38	1,08	1,84	2,50
K_2O	2,34	2,02	1,94	1,40
H_2O^+	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
H_2O^-	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
C	2,21	3,14	1,47	1,19
CO_2	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
TiO_2	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
P_2O_5	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
MnO_2	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

* Суммарное железо, выраженное как FeO. Н. о. — не определялось. Аналитик М. Дж. Борцсик.

составе карбонатных минералов в пределах или за пределами района Барбертон [59]. Потери (MgO + CaO) материнскими изверженными породами при образовании из них граувакк формации Шеба составляли приблизительно 1,7 моль / кг изверженной породы. Данных по сланцам формации Шеба слишком мало, однако значение, характеризующее потерю катионов изверженными породами в процессе образования этих сланцев, вероятно, близко к этой величине.

Приведенная выше схема оценки степени нейтрализации кислотами изверженных пород или преобразовании последних в осадки может оказаться ошибочной по крайней мере по двум причинам. Можно было бы показать, что при недостаточном количестве атмосферного кислорода железо не сохранялось бы в почвах, а выносилось в растворе в виде иона Fe^{2+} (см. гл. 7). По этой причине его следовало бы включить в число потенциально нейтрализуемых катионов. Этот довод представляется вполне разумным, однако можно показать, что включение железа в число потенциально нейтрализуемых ионов не является необходимым, поскольку этот элемент осаждается в осадках в составе оксидов и силикатов, при образовании которых не потребляется кислота, и поскольку эти минералы встречаются вместе с глинистой фракцией осадочных пород. Для большинства осадочных пород это представляется вполне справедливым.

Второе возражение против предлагаемой схемы расчета связано с присутствием в осадочных породах сульфидов. Если они образовались за счет первичных оксидов и силикатов железа, то к числу молей потребленной кислоты, рассчитанному по вышеприведенным формулам, следует приба-

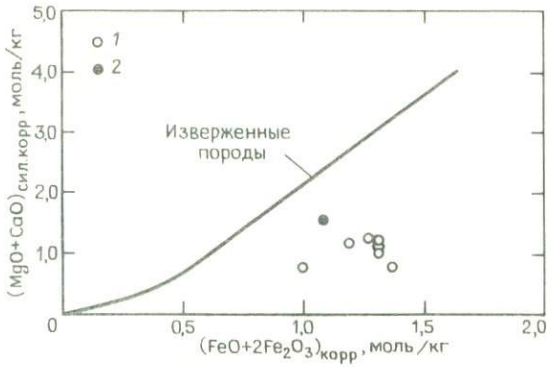


Рис. 5.10. Зависимость между $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в осадочных породах формации Шеба серии Фиг-Три полнятия Барбертон. *1* — граувакки; *2* — сланцы.

вить число молей серы в килограмме породы. Чаще всего эта поправка невелика. В большинстве осадочных пород серии Свазиленд содержание серы значительно меньше 0,5% (см. табл. 5.5 и 5.7, а также работу [47]). Сказанное означает, что при образовании 1 кг этих осадочных пород потребление H_2S составляло значительно меньше чем 0,15 моль/кг. Это довольно небольшое количество кислоты находится в пределах точности величины потребления CO_2 при образовании 1 кг типичных пород серии Свазиленд, составляющей 1,7 моль.

Количество около 1,7 моль CO_2, пошедшее на преобразование 1 кг материнской изверженной породы в средние грауваккy или сланец формации Шеба и образование соответствующего количества карбонатов и второстепенных пород, приблизительно эквивалентно количеству CO_2, необходимо-

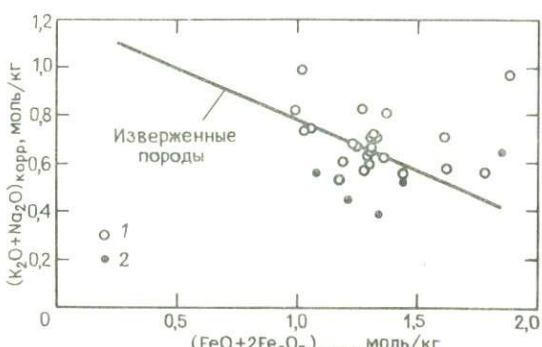


Рис. 5.11. Зависимость между $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ и $(FeO + Fe_2O_3)_{корр}$ в осадочных породах формации Шеба серии Фиг-Три поднятия Барбертон. *1* — граувакки; *2* — сланцы.

му для преобразования 1 кг изверженной породы среднего состава в средний современный осадок в настоящее время [28]. Однако в современных осадках присутствует главным образом материал древних осадков, которые были эродированы и переотложены. Лишь около 25% вещества современных осадков образовалось непосредственно при выветривании изверженных и (или) высокометаморфизованных пород. Общая скорость потребления кислот при выветривании в настоящее время составляет, таким образом, лишь около одной четверти от скорости, которая была бы необходима, если бы все современные осадки были осадками первого цикла. Не известно, какая часть осадков, отложившихся между 3000 и 3500 млн. лет назад, была представлена осадками первого цикла. Можно с уверенностью сказать, что в среднем они прошли через меньшее количество циклов, чем современные осадки, и, вероятно, многие из них были осадками первого цикла, поскольку имеющиеся изотопные данные свидетельствуют о том, что континентальный материал, образовавшийся в течение более ранней истории Земли, быстро рециклировал через мантию [3, 23, 53, 70]. Все это указывает на то, что скорость потребления кислот при формировании 1 кг осадков в год в течение среднеархейского времени была значительно больше скорости потребления кислот при формировании 1 кг осадков в настоящее время. Если в течение среднеархейского времени скорость образования осадочного материала была больше, чем в настоящее время, то выделение кислот и их потребление на нейтрализацию щелочей изверженных пород были значительно более быстрыми, чем в настоящее время. В течение архея поступление ювенильных летучих компонентов, вероятно, было более интенсивным (см. гл. 3); к этому времени уже было выделено достаточное количество летучих компонентов, так что к потоку CO_2 из недр Земли дегазация ранее образовавшихся осадочных и измененных вулканических пород, вероятно, добавляла значительные количества этого газа. Возврат к такой ранней Земле мог бы быть осуществлен путем увеличения тектонической и вулканической активности таким образом, что почти все осадочные породы стали бы высокометаморфизованными и в значительной степени подвергались переплавлению в течение нескольких сотен миллионов лет. Тогда большинство будущих осадков стало бы осадками первого цикла, а CO_2, выделившийся во время предшествовавших метаморфизма и плавления, принял бы участие в образовании новых генераций осадков, щелочные компоненты которых нейтрализовывались бы кислотами приблизительно столь же полно, как и щелочные компоненты осадков предыдущих генераций.

В настоящее время количественное моделирование этого процесса невозможно, поскольку слишком мало известно об осадочных породах, формировавшихся в среднеархейское время. Наши знания ограничиваются лишь зеленокаменными поясами; хотя эти пояса все же дают достаточно логическую картину событий в таких обстановках, они, вероятно, не являются представительными для среднеархейской среды осадконакопления в целом [58, 78, 79].

4. Архейские и раннепротерозойские сланцы Канадского щита

Аналитические данные для пород нагорья Барбертон являются весьма ценными; однако вследствие того, что они получены на относительно небольшой территории и что их количество довольно невелико, их ценность снижается. Более широкий охват довольно большой территории можно найти в данных Камерона и Гаррелса [16] для архейских и эфебийских (раннепротерозойских) сланцев Канадского щита. Проанализированные архейские образцы имеют возраст более 2500 млн. лет, однако они, вероятно, моложе серии Фиг-Три. Возраст эфебийских сланцев находится в диапазоне от приблизительно 1600 до 2500 млн. лет. Из 406 образцов архейских сланцев, отобранных в 153 точках в провинции Сьюпириор Канадского щита, было составлено восемь сложносмешанных проб, характеризующих райо-

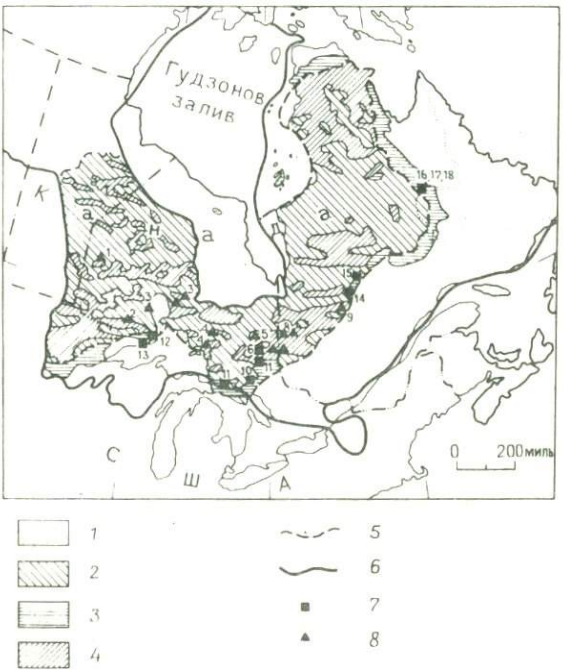


Рис. 5.12. Карта, демонстрирующая районы отбора образцов сложносмешанных проб сланцев, изученных Камероном и Гаррелсом [16]. *1* — геликийские осадочные породы, вулканиты; *2* — архейские гнейсы, граниты; *3* — эфебийские осадочные породы, вулканиты; *4* — архейские осадочные породы, вулканиты; *5* — границы провинции Сьюпириор; *6* — граница Канадского щита; *7* — участки опробования, протерозой; *8* — участки опробования, архей (воспроизведено с разрешения компании Elsevier Scientific Publishing).

Таблица 5.9. Содержание макрокомпонентов (в %) в сложносмешанных пробах архейских и эфебийских сланцев Канадского щита [16]

Проба		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3[д]	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	C	S	P_2O_5	H_2O	п.п.п.[е]	$\delta^{34}S$, ‰
Архей																	
1.[а] Ред-Лейк[б]	12к[в]	56,3	0,65	18,1	10,4	0,15	2,60	1,08	1,0	4,05	0,0	2,1	2,24	0,07	3,0	5,8	+1,22
2. Атикокан	27о[г]	59,0	0,70	17,3	7,2	0,09	3,71	1,54	2,9	3,13	0,6	0,1	0,16	0,20	3,2	3,7	+0,6
3. Лак-дес-Айлс и Биедмо	103о	55,9	0,77	17,8	8,5	0,10	4,43	2,17	2,5	3,18	1,1	0,1	0,14	0,17	4,1	4,4	—
4. Мичипикотен и Оба	6к/6о	57,2	0,54	12,7	11,7	0,03	1,46	0,64	2,6	1,40	0,0	5,0	4,70	0,10	3,6	12,0	−0,46
5. Тимминс	110к/31о	59,4	0,69	16,4	6,3	0,08	3,20	2,61	3,2	2,38	1,5	1,4	1,06	0,14	2,9	5,3	+1,44
6. Матачеван, Лардер-Лейк и Кенойевис-Ривер	67о	57,5	0,83	18,4	8,1	0,09	3,83	1,39	2,5	3,20	0,9	0,2	0,14	0,19	3,5	4,4	—
8. Десмелойзес и Амос-Баррот	15о	59,4	0,86	18,3	7,2	0,09	3,44	1,42	2,3	2,50	0,6	0,2	0,11	0,16	3,6	4,1	—
9. Чапайс	29о	62,6	0,61	16,6	6,2	0,06	2,58	1,44	2,6	3,48	0,8	0,0	0,12	0,19	2,8	3,6	+2,1
Всего образцов	406																
Средневзвешенное содержание		58,0	0,73	16,9	7,6	0,09	3,33	2,07	2,5	2,73	1,1	0,7	0,66	0,16	3,4	4,5	+1,31 ±0,32
Эфебий																	
10. Уайтуотер	16о	59,4	0,90	18,7	6,0	0,04	2,66	0,35	2,3	4,24	0,0	1,8	0,05	0,16	3,8	5,7	—
11. Гоуганда	24о	58,8	0,81	16,5	7,6	0,13	4,23	1,63	4,5	2,18	0,0	0,0	0,10	0,19	3,6	2,9	+2,4
13. Роув	137о	60,7	0,87	17,6	6,7	0,04	2,72	0,42	1,7	4,05	0,0	0,6	0,21	0,15	4,2	5,1	+16,5
14. Албанел	2к/36о	67,7	0,54	11,1	3,3	0,01	1,23	0,89	0,5	5,38	0,6	5,1	1,84	0,09	1,3	9,0	−0,34
16. Аттикамаген	50о	67,0	0,59	13,5	4,4	0,05	1,56	0,07	0,3	6,95	0,0	2,0	0,94	0,07	3,0	6,2	+13,61
18. Менихек	61о	62,2	0,55	14,5	7,5	0,13	2,41	0,40	0,7	4,76	0,3	2,0	0,94	0,12	3,9	6,5	+10,99
Всего образцов	326																
Средневзвешенное содержание		62,6	0,73	15,6	6,1	0,06	2,42	0,50	1,4	4,65	0,1	1,6	0,63	0,13	3,6	5,9	+11,79 ± 4,37
Эфебийская железистая формация																	
12. Ганфлинт	46о	54,9	0,43	7,7	21,3	0,15	2,10	1,18	0,1	1,86	1,7	0,3	0,98	0,32	5,4	9,9	+6,18
13. Темискамие	14о	42,2	0,20	5,9	28,2	0,04	5,01	1,83	0,2	2,80	7,0	2,0	0,62	0,19	3,6	12,9	+15,8
17. Рут	10о	51,3	0,91	9,3	20,0	3,92	1,09	0,13	0,0	4,44	0,2	1,1	0,09	0,15	6,0	8,6	—
Всего проб	70																

[а] Номер пробы. [б] Место отбора. [в] Число образцов, отобранных из кернов. [г] Число образцов, отобранных из обнажений. [д] Суммарное железо, выраженное как Fe_2O_3. [е] Потери при прокаливании.

ны отбора образцов. Из 396 образцов эфебийских сланцев, отобранных в 54 точках, расположенных в пределах или на флангах провинции Сьюпириор, было составлено девять сложносмешанных проб, каждая из которых характеризует отдельное стратиграфическое подразделение. Распределение пород, характеризуемых сложносмешанными пробами, показано на рис. 5.12, а их химический состав приведен в табл. 5.9 и 5.10. Геология опробованных стратиграфических подразделений была кратко описана в работах [14, 15]. Степень метаморфизма образцов различна, но не высока.

Параметры, необходимые для определения потребления кислот в осадочных породах серии Фиг-Три, рассчитывались по составу сложносмешанных архейских и эфебийских проб (табл. 5.9), за исключением сложносмешанных проб из железистых формаций. Результаты расчетов в графической форме приведены на рис. 5.13 и 5.14. В среднем скорректированное содержание железа в сланцах указывает на их происхождение из изверженных пород, имевших несколько менее базальтовый состав, чем материнские породы сланцев серии Фиг-Три. Исключением является сложносмешанная проба № 4. Довольно аномальный состав этой пробы отмечался еще в работе Камерона и Гаррелса [16].

В сложносмешанных пробах значения $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ намного меньше по сравнению с соответствующими величинами для изверженных пород. Значения $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ располагаются ниже линии изверженных пород, за исключением значения для пробы № 11; образцы, вошедшие в состав этой сложносмешанной пробы, по-видимому, имели ледниковое происхождение и были менее выветрелыми по сравнению с образцами, вошедшими в состав других сложносмешанных проб. Данные о выносе (MgO + CaO) и $(K_2O + Na_2O)$ при образовании средних архейских и сред-

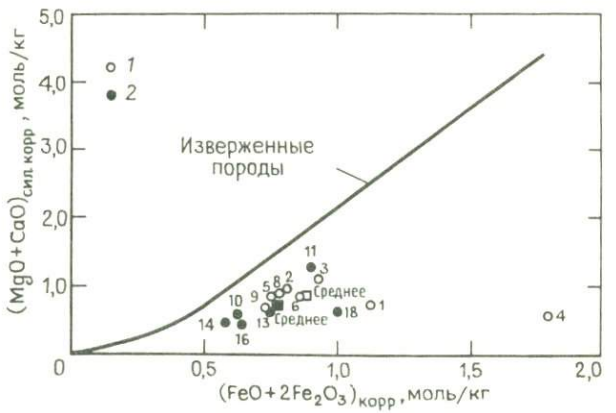


Рис. 5.13. Зависимость между $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в архейских и эфебийских сланцах Канадского щита; данные из работы Камерона и Гаррелса [16]. *1* — архейские сланцы; *2* — эфебийские сланцы. Квадратиками показаны средние значения для архея и эфебия.

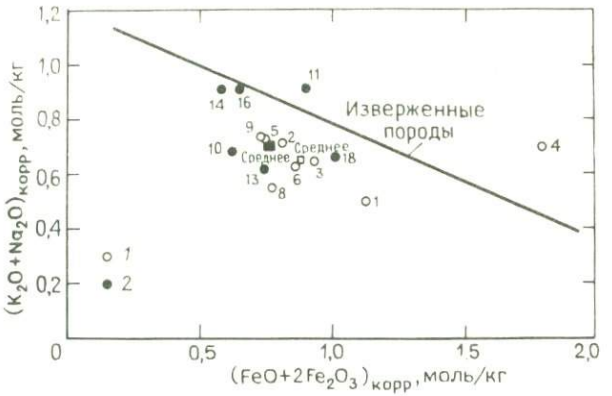


Рис. 5.14. Зависимость между $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в архейских и эфебийских сланцах Канадского щита; данные из работы Камерона и Гаррелса [16]. *1* — архейские сланцы; *2* — эфебийские сланцы. Квадратиками показаны средние значения для архея и эфебия.

них эфебийских сланцев из пород Канадского кристаллического щита приведены в табл. 5.11. Средние архейские сланцы в этих сложносмешанных пробах, очевидно, образовались из изверженных пород, немного более обогащенных железом по сравнению со средними эфебийскими сланцами. Поэтому содержание (MgO + CaO) в материнских породах архейских сланцев было немного выше, а содержание ($K_2O + Na_2O$) — немного ниже, чем в материнских породах эфебийских сланцев. Рассчитанная величина общего потребления кислот, выраженная в молях CO_2 на килограмм изверженной породы, для архейских сланцев, по-видимому, была несколько выше, чем для эфебийских сланцев, однако разница, вероятно, не существенна.

Различие между этими двумя величинами и оценкой потребления кислоты при формировании граувакк серии Фиг-Три, составляющей 1,7 моль CO_2 / кг, вероятно, реальное. Не ясно, обусловлено ли это различие просто разницей между древними граувакками и сланцами. К сожалению, результатов анализов, на основе которых можно было бы сделать достаточно корректное сопоставление между составами сланцев из двух рассматриваемых районов, слишком мало.

Можно с уверенностью сказать, что интенсивность нейтрализации материнских пород, из которых образовались канадские сланцы, была невысокой. Эта точка зрения хорошо иллюстрируется данными рис. 5.15, на котором для архейских и эфебийских сланцев по оси ординат отложено мольное отношение $Na_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$, а по оси абсцисс — мольное отношение $K_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$. Величины этих мольных отношений почти у всех сложносмешанных проб попада-

Таблица 5.10. Содержание микрокомпонентов архейских и эфебийских сланцев (в млн$^{-1}$) в сложносмешанных пробах Канадского щита [16]

Номер пробы[а]	Li	Be	B	F	Cl	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Sn	Sb	Ba	La	Hg[б]	Pb	U
Архей																											
1	43	3,6	70	400	400	21	150	141	45	147	87	195	21	0,3	32	112	50	16	2,0	0,17	3,8	1,1	470	21	81	13	1,7
2	57	3,5	7	500	100	15	130	119	30	91	47	96	16	0,3	23	117	280	18	5,0	0,08	1,5	0,9	730	26	69	13	2,3
3	51	3,3	30	400	100	19	150	147	35	125	59	100	14	0,3	17	113	190	18	3,5	0,06	1,4	1,2	600	25	151	12	2,1
4	18	2,9	10	300	100	9	75	55	35	82	99	435	17	1,5	75	43	530	14	4,0	0,19	5,9	5,9	320	25	241	12	1,3
5	27	2,5	30	400	100	15	110	130	38	147	82	702	16	0,3	73	68	180	18	2,0	0,95	6,2	1,4	460	21	206	51	1,4
6	61	3,2	50	400	100	18	150	168	35	140	52	114	17	0,3	61	99	160	21	1,5	0,14	1,4	0,7	680	28	94	16	1,7
8	49	3,4	30	300	200	18	150	140	30	120	48	102	22	0,7	13	73	230	22	1,0	0,10	1,9	0,3	510	21	67	12	1,3
9	28	3,1	20	400	100	12	110	62	20	52	56	93	18	0,3	18	99	240	11	0,5	0,10	1,2	0,1	560	22	73	14	1,8
Средневзвешенное содержание	42	3,0	33	400	100	16	130	133	35	127	66	323	16	0,3	46	91	199	18	2,2	0,40	3,28	1,2	550	24	147	26	1,7
Эфебий																											
10	69	3,4	20	700	100	17	130	147	17	69	67	78	25	0,3	17	190	90	23	10,0	0,26	2,3	3,4	850	23	618	12	8,6
11	44	5,4	5	300	100	19	210	104	30	82	40	108	17	0,3	5	94	250	22	1,0	0,10	1,7	0,1	430	29	126	48	3,3
13	85	4,0	30	700	200	20	170	145	19	69	70	173	23	2,7	14	178	70	26	6,0	0,46	2,8	0,9	610	37	299	22	6,5
14	17	3,8	20	300	200	9	89	60	69	61	222	17	19	0,3	81	134	30	19	2,0	0,35	2,0	0,4	2100	73	360	12	4,2
16	41	4,5	30	1500	100	10	240	68	8	25	30	47	14	1,7	21	211	40	23	4,5	0,31	2,1	1,4	450	48	585	23	5,1
18	50	5,4	20	1200	100	13	260	63	11	41	50	111	20	1,5	19	188	40	34	6,0	0,56	3,5	2,8	500	45	719	20	7,0
Средневзвешенное содержание	60	4,4	25	840	150	16	188	105	22	57	75	114	20	1,7	23	174	69	25	4,5	0,41	2,6	1,3	492	43	431	22	5,9
Эфебийская железистая формация																											
12	67	4,6	20	300	200	9	170	48	14	22	34	36	13	2,8	57	56	10	28	12,5	0,08	1,1	0,6	220	33	611	12	5,9
15	25	3,9	30	700	200	7	130	26	6	13	10	42	7	9,4	13	129	20	23	1,0	0,05	8,5	0,3	180	36	475	11	1,1
17	79	8,4	10	1400	100	11	330	43	20	22	26	47	15	9,7	49	188	20	88	12,5	0,16	5,4	0,1	400	140	815	12	10,8

[а] Номера проб те же, что и в табл. 5.9. [б] Hg — в млрд$^{-1}$.

ют в пределы узкой полосы, для которой $0{,}30 \leqslant (K_2O + Na_2O) / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}] \leqslant 0{,}45$.

Содержание $CaO_{сил}$ в этих сланцах невелико. По этой причине величины $(MgO + CaO)_{сил}$ близки к величинам $(MgO)_{сил}$. В слюдах, где октаэдрические позиции заняты Al^{3+} и (или) Mg^{2+} и где позиции межслоевых катионов заняты K^+ и (или) Na^+, величина отношения $(K_2O + Na_2O) / (Al_2O_3 + \frac{1}{3}MgO)$ составляет 1/3. В архейских и эфебийских сланцах среди межслоевых катионов количественно важными являются только K^+ и Na^+. Однако в сланцах все же содержатся значительные количества железа, и вероятно, что существенная часть октаэдрических позиций в филлосиликатах этих сланцев занята Fe^{2+} и Fe^{3+}. Минералогические данные, на основании которых можно было бы сказать, сколько железа находится в составе филлосиликатов этих сланцев, отсутствуют. Влияние железа на величину отношения межслоевых катионов к октаэдрическим было бы максимальным в том случае, если бы оно целиком имело степень окисления +3 и если бы все его количество в сланцах заместило Al^{3+} в октаэдрических позициях филлосиликатов. Тогда величина отношения $(K_2O + Na_2O) / [Al_2O_3 + Fe_2O_2 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ в среднем для архейских сланцев составляла бы 0,28, а в среднем для эфебийских сланцев Канадского щита — 0,34. Эти величины отношения аналогичны величинам, наблюдаемым в породах, в которых отмечаются достаточные количества K_2O и

Таблица 5.11. Потребление кислот (в ммоль/кг) при образовании архейских и эфебийских сланцев Канадского щита

	Архейские сланцы	Эфебийские сланцы
$(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$	0,88	0,76
$(MgO + CaO)_{изверж}$	1,82	1,46
$(MgO + CaO)_{сил.корр}$	0,88	0,67
$\Delta(MgO + CaO)_{сил.корр}$	0,94	0,79
$(K_2O + Na_2O)_{изверж}$	0,84	0,89
$(K_2O + Na_2O)_{корр}$	0,64	0,72
$\Delta(K_2O + Na_2O)_{корр}$	0,20	0,17
$\Delta(MgO + CaO + K_2O + Na_2O)_{корр}$	1,14	0,96

Na_2O, так что среди филлосиликатов преобладают слюды, а не иллиты и хлориты.

Во всех архейских сложносмешанных пробах, кроме одной, величина мольного отношения Na_2O / K_2O превышает 1,0, тогда как во всех эфебийских сложносмешанных пробах, кроме одной, величина отношения Na_2O / K_2O меньше 1,0. Выше уже отмечалось, что проба 11, выпадающая

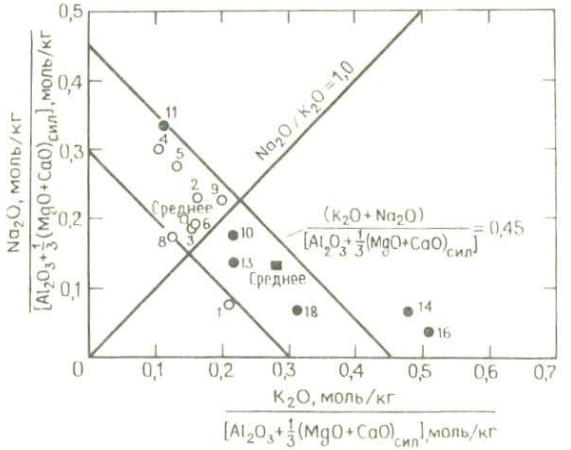


Рис. 5.15. Величины отношений $K_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ и $Na_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ в архейских и эфебийских сланцах Канадского щита; данные из работы Камерона и Гаррелса [16].

из общей закономерности для эфебийских сложносмешанных проб, возможно, имеет ледниковое происхождение и, по-видимому, является продуктом менее интенсивного химического выветривания по сравнению с другими эфебийскими сланцами. Заметная разница между величинами отношения Na_2O / K_2O в архейских и эфебийских сланцах, вероятно, обусловлена различием величин отношения Na_2O / K_2O в материнских породах [16, 24]. Однако об этом нельзя сказать достаточно определенно, поскольку химический состав сланцев отражает не только состав их материнских пород, но и местную интенсивность процесса выветривания, влияние взаимодействия между глинистыми минералами и морской водой, а также влияние более поздних диагенетических реакций. До тех пор пока не появятся результаты анализов пород архейского и эфебийского возрастов из других частей Земли, по своей представительности сопоставимые с опубликованными Камероном и Гаррелсом [16] результатами анализов сланцев Канадского щита, трудно будет с уверенностью сказать, обусловлены ли различия в величинах отношения Na_2O / K_2O в сланцах местными причинами или они отражают глобальные изменения в составе материнских пород и (или) в составе морской воды. Как будет показано в следующем разделе, эти вопросы трудно разрешимы даже в случае исследования осадочных пород, образовавшихся в периоды истории Земли, по которым имеющаяся база данных значительно больше.

5. Позднекембрийские и фанерозойские осадки Русской и Американской платформ

Самое основательное и обширное из всех исследований осадочных пород в какой бы то ни было части земной коры, безусловно, было осуществлено в СССР Виноградовым и Роновым [73, 74], а затем продолжено Роновым и его коллегами [61—65].

Работы, опубликованные Виноградовым и Роновым в 1956 г., основаны на результатах исследования 198 установленных средних проб карбонатных пород, составленных из 8847 полученных при бурении образцов, 252 средних проб сланцев, составленных из 6804 полученных при бурении образцов, а также из 158 средних проб песчаников и алевритов, составленных из 3709 полученных при бурении образцов. Место взятия каждой из средних проб показано на рис. 5.16; их состав по ярусам, отделам и системам показан в табл. 5.12—5.14. Большинство данных, полученных с тех пор, было обобщено Роновым и Мигдисовым [64]. Их материалы включают также данные по Северо-Американской платформе и воспроизведены в табл. 5.15.

Данные этих таблиц были проанализированы по схеме, описанной в первых двух разделах этой главы. На рис. 5.17 показана зависимость величин $(MgO + CaO)_{\text{сил. корр}}$ (моль / кг) от содержаний железа в сланцах Русской платформы. Точки показывают, что все сланцы обеднены (MgO +

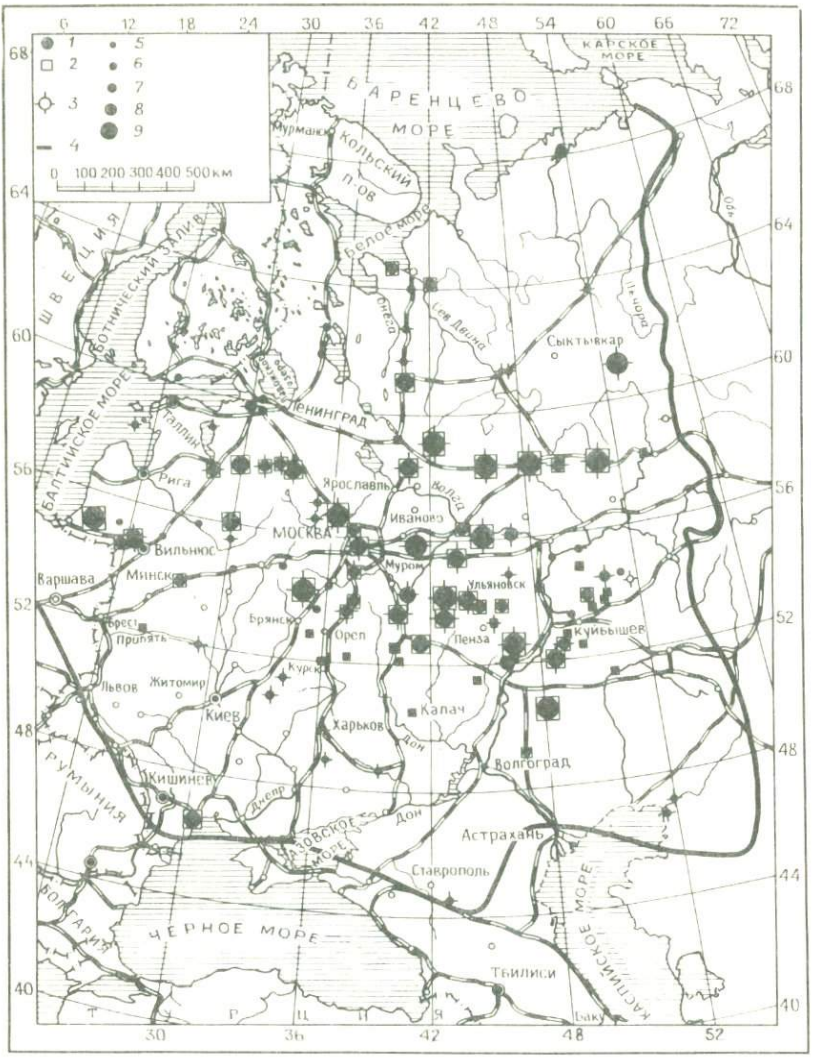


Рис. 5.16. Схема размещения пунктов отбора установленных средних проб карбонатных пород, глин и песков Русской платформы [74]. *1* — глины; *2* — песчаники; *3* — карбонаты; *4* — границы Русской платформы и геосинклиналей; *5* — менее 100 образцов в пробе; *6* — от 100 до 200 образцов в пробе; *7* — от 200 до 300 образцов в пробе; *8* — от 300 до 400 образцов в пробе; *9* — более 400 образцов в пробе (воспроизведено с разрешения издательства Pergamon Press, Ltd).

+ CaO)$_{сил}$ по сравнению с материнскими изверженными породами. Величина обеднения довольно переменчива. Наименее обедненными являются сланцы триаса, наиболее обедненными — синийские (позднепротерозойские); значения обеднения сланцев других периодов занимают промежуточное положение. Изменение степени обеднения (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$ связано с содержанием в сланцах карбонатов. На рис. 5.18 видно, что с увеличением содержания карбонатов в сланцах величина (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$ значительно возрастает, а также что это увеличение, по существу, не зависит от возраста сланцев. Низкое значение (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$ в синийских сланцах Русской платформы, по-видимому, связано с их низкой карбонатностью, а высокое значение (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$ в пермских сланцах — с их высокой карбонатностью. Причина (или причины) такой тенденции не ясна. С увеличением карбонатности содержания Al_2O_3 в сланцах уменьшается более или менее в соответствии с разбавлением глинистой составляющей карбонатами. Интересно, что в песчаниках Русской платформы с увеличением карбонатности значение (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$ не возрастает; в сланцах это влияние, по-видимому, также не повсеместно [36, 55].

Существование связи между (MgO + CaO) и карбонатностью создает проблему оценки количества кислот, потребленных при образовании сланцев рассматриваемого периода истории Земли. Их карбонатность довольно изменчива и должна отражать палеогеографические условия во время седиментации. Поскольку карбонатное равновесие в океанах имеет глобальное значение, вещество карбонатов, отложившихся с отдельными сланцами Русской платформы, по-видимому, поступило из довольно удаленных частей Земли, и их количество не обязательно отражает местный баланс CO_2.

Благоприятным обстоятельством является то, что поддается оценке обоснованность значений (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$ сланцев Русской платформы, поскольку могут быть рассчитаны также значения (MgO + + CaO)$_{сил.\ корр}$ одновозрастных с ними песчаников Русской платформы. Эти песчаники довольно загрязнены. Содержания Al_2O_3 и общего железа в них весьма высоки, и это обстоятельство позволяет реконструировать для песчаников материнские изверженные породы без длительной экстраполяции. В табл. 5.16 сопоставляются значения (FeO + Fe_2O_3)$_{корр}$, (MgO + CaO)$_{сил.\ корр}$, (K_2O + Na_2O)$_{корр}$, а также потребление кислот (ΔCO_2) при образовании песчаников и сланцев Русской платформы для позднего протерозоя, палеозоя и суммарного мезозоя и кайнозоя.

Для позднего протерозоя и палеозоя совпадение данных по двум рассматриваемым типам пород вполне приемлемое, тогда как для мезозоя и кайнозоя оно довольно слабое. В отличие от расчетов, основанных на составе песчаников, расчеты, основанные на составе сланцев, по-видимому, во всех случаях свидетельствуют об образовании осадочных пород из несколько более кислых изверженных пород, а также о том, что преобразо-

Таблица 5.12. Химический состав (в вес. %)

Система, отдел, ярус		Число проб и анализов	Число образцов в пробах	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Протерозой (синий)	(Sn_2)	17	765	58,21	18,34	8,37	0,88
Кембрий	(Cm)	14	436	60,36	17,83	6,71	0,84
Ордовик	(S_1)	8	198	43,77	11,82	5,25	0,64
Готландий	(S_2)	6	531	49,58	12,62	5,46	0,60
Силур	(S)	14	729	46,24	12,16	5,34	0,62
Средний девон	(D_2)	41	822	49,93	16,26	6,69	0,80
Франский ярус	(D_3^1)	41	1433	46,48	14,52	6,99	1,02
Фаменский ярус	(D_3^2)	9	253	40,01	11,18	5,15	0,57
Верхний девон	(D_3)	53[б]	1721[б]	45,34	14,02	6,59	0,93
Девон	(D)	94	2543	47,34	15,00	6,64	0,87
Нижний карбон	(C_1)	17	267	54,09	18,49	6,39	0,99
Средний карбон	(C_2)	19	241	50,99	16,11	6,62	0,70
Карбон	(C)	36	508	52,45	17,24	6,51	0,84
Верхняя пермь	(P_2)	27	708	42,48	11,22	5,65	0,55
Пермь	(P)	28[в]	730[в]	42,97	11,45	5,78	0,57
Палеозой	(Pz)	203	5720	49,38	15,21	6,56	0,80
Триас	(T)	4	121	57,40	14,72	6,12	0,71
Юра	(J)	16	328	55,12	16,55	6,24	0,77
Нижний мел	(Cr_1)	8	183	58,24	18,76	6,54	0,86
Верхний мел	(Cr_2)	4	72	51,52	10,49	4,61	0,50
Мел	(Cr)	12	255	56,09	16,00	5,90	0,74
Мезозой	(Mz)	32	704	54,94	16,11	6,09	0,75
Третичная	(Tr)	12	352	57,10	11,59	6,14	0,59
Четвертичная	(Q)	5	28	59,65	13,54	5,97	0,67
Кайнозой	(Kz)	17	380	57,85	12,16	6,09	0,62
Сумма или среднее		252	6804	50,65	15,10	6,47	0,78

[а] Потери при прокаливании включают органическое вещество, кристаллизационную и конституционную воду, галоиды, сульфидную серу.
[б] В эти значения дополнительно включены три пробы из 35 образцов, возраст которых датируется не точнее D_3.
[в] В эти значения дополнительно включена одна проба из 22 образцов нижнепермских глин Кельтминской скважины.

вание изверженных пород в осадочные потребовало меньшего количества кислот.

Вероятно, эти различия частично обусловлены упрощенностью модели образования осадков, лежащей в основе расчетов. Однако достаточная согласованность двух групп данных свидетельствует о том, что модель дает не очень большую ошибку. Обе группы данных показывают, что в течение последнего миллиарда лет содержание железа в материнских породах Русской платформы было приблизительно постоянным, а также что величина потребления кислот, необходимых для преобразования 1 кг изверженной породы в осадочную, в своем изменении, по-видимому, испытала небольшое уменьшение в течение палеозоя.

сложносмешанных проб сланцев Русской платформы [74]

CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	CO_2	п.п.п.[а]	Сумма	10^{-4}%		10^{-3}%		
								Th	U	Co	Ni	Cu
0,55	2,26	3,96	0,76	0,11	1,17	5,65	100,26	13,7	4,4	2,0	1,5	4,8
0,83	2,17	4,82	0,49	0,15	0,70	5,03	99,93	13,2	3,7	1,6	2,5	5,9
12,82	3,40	3,95	0,79	0,16	11,13	6,21	99,94	10,1	3,2	1,2	1,3	2,9
8,99	4,99	4,42	0,69	0,15	7,37	5,38	100,25	9,5	3,5	2,4	1,0	8,5
11,18	4,08	4,15	0,75	0,15	9,52	5,85	100,04	9,9	3,3	1,4	1,2	4,0
5,79	3,89	3,55	0,60	0,50	5,61	6,29	99,91	10,5	3,9	1,0	1,5	3,3
10,92	2,55	3,54	0,58	0,16	8,77	4,80	100,33	10,1	4,4	1,1	1,6	3,9
11,87	6,42	4,15	0,64	6,62	7,99	5,13	99,73	9,9	3,2	1,3	3,0	4,9
10,94	3,33	3,65	0,59	1,47	8,48	4,89	100,23	10,2	4,1	1,1	1,9	4,1
8,69	3,58	3,61	0,59	1,05	7,23	5,50	100,10	10,4	4,0	1,1	1,7	3,7
2,99	1,53	2,61	0,53	0,53	2,47	9,73	100,35	14,2	5,9	0,8	1,8	2,0
5,64	4,16	5,00	0,73	0,11	5,59	4,61	100,26	12,7	5,0	1,0	3,8	2,9
4,32	2,92	3,87	0,63	0,31	4,12	7,04	100,25	13,8	5,5	0,9	2,9	2,5
13,24	5,81	2,71	1,31	1,60	11,52	3,99	100,08	7,7	3,5	0,9	2,8	3,0
12,94	5,67	2,71	1,30	1,55	11,34	3,90	100,18	7,7	3,5	0,9	2,8	3,0
7,41	3,57	3,68	0,72	0,78	6,44	5,56	100,11	11,0	4,1	1,0	2,3	3,4
10,10	3,68	2,29	1,03	0,09	7,42	3,73	100,63	10,0	4,1	1,4	3,6	4,0
4,78	1,98	3,12	1,40	0,15	3,69	6,03	99,83	14,0	3,4	1,1	2,3	3,4
1,65	1,92	2,64	1,34	0,24	0,94	6,85	99,98	10,0	4,1	1,3	2,2	3,3
13,46	1,55	1,98	1,15	0,01	11,33	3,08	99,68	10,1	4,0	0,7	1,4	2,8
5,59	1,80	2,42	1,28	0,17	4,40	5,60	99,99	10,0	4,1	1,1	1,9	3,1
5,81	2,12	2,76	1,31	0,15	4,42	5,58	100,04	12,1	3,7	1,1	2,3	3,4
7,25	2,16	2,32	1,18	0,32	5,69	5,67	100,01	8,6	4,3	0,8	1,5	2,8
4,93	3,07	3,15	0,74	0,00	4,06	4,31	100,09	11,2	4,9	0,6	1,3	1,7
6,57	2,42	2,56	1,05	2,22	5,21	5,27	100,02	9,4	4,5	0,7	1,4	2,5
7,19	3,31	3,49	0,81	0,63	6,10	5,58	100,11	11,0	4,1	1,1	2,2	3,5

По сравнению с данными для Русской платформы данные для Северо-Американской платформы довольно скудны. Значительное их количество было обобщено в табл. 4.6—4.8 моей книги [37]. Рассчитанные по этим данным значения $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ в графической форме приведены на рис. 5.19, на этом же рисунке показана взятая с рис. 5.18 кривая, отвечающая данным для Русской платформы. Проверить степень соответствия данных для пород Северо-Американской и Русской платформ не представляется возможным, поскольку точек для пород Северо-Американской платформы слишком мало. Однако разброс имеющихся на рис. 5.19 немногих точек относительно кривой сопоставим с разбросом точек для пород Русской платформы.

Таблица 5.13. Химический состав (в вес. %) сложносмешанных

Система, отдел, ярус		Число проб и анализов	Число образцов в пробах	SiO_2	Al_2O_3
Верхний протерозой (синий)	(Sn_2)	14	551	73,90	10,28
Кембрий	(Cm)	13	251	78,02	8,82
Ордовик	(S_1)	2	133	52,79	9,73
Готландий	(S_2)	1	5	66,58	1,96
Силур	(S)	3	138	57,39	7,14
Средний девон	(D_2)	31	829	73,50	7,21
Франский ярус	(D_3^1)	26	725	77,74	7,69
Верхний девон	(D_3)	6	110	71,21	7,40
Девон	(D)	32	835	76,51	7,64
Нижний карбон	(C_1)	63	1664	75,03	7,42
Средний карбон	(C_2)	13	111	76,41	6,46
Карбон	(C)	8	73	55,73	12,72
Верхняя пермь	(P_2)	21	184	68,53	8,84
Пермь	(P)	16	564	45,71	8,96
Палеозой	(Pz)	130	3352	70,14	8,28
Триас	(T)	1	9	59,63	7,78
Юра	(J)	8	67	63,61	8,75
Нижний мел	(Cr_1)	9	114	73,03	8,72
Верхний мел	(Cr_2)	5	46	70,16	5,54
Мел	(Cr)	14	160	72,00	7,58
Мезозой	(Mz)	23	236	68,54	7,80
Третичная	(Tr)	3	93	74,64	8,03
Четвертичная	(Q)	2	28	70,46	6,87
Кайнозой	(Kz)	5	121	72,97	7,56
Сумма или среднее		158	3709	70,00	8,22

[а] Данные предварительные. Изучение песков продолжается. [б] См. примечание

В течение фанерозоя в характере осадочных пород произошло два замечательных изменения. Одним из них является уменьшение роли доломита в карбонатных породах. Это уменьшение хорошо иллюстрируется данными рис. 5.20. Причины такого изменения бурно обсуждались в течение большей части нынешнего столетия. Вероятно, большинство доломитов осадочного происхождения сформировалось во время или вскоре после седиментации (см. гл. 6). Поэтому их относительная редкость в мезозойских и кайнозойских осадках поднимает вопросы, связанные с постепенными изменениями состава морской воды, с характером карбонатной системы, а также с поставкой CO_2, обеспечивающего переход MgO силикатов магния в $MgCO_3$ доломитов. Гаррелс и Маккензи [28] предположили, что для последних 2000 млн. лет между величиной отношения MgO / Al_2O_3 в сланцах

проб песчаников Русской платформы[а] [74]

Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	CO_2	п.п.п.[б]	Сумма
4,83	0,61	0,93	1,56	2,88	0,75	0,12	0,86	2,95	99,67
3,62	0,54	1,02	1,04	2,21	0,57	0,09	1,32	2,42	99,67
6,34	0,46	10,04	3,86	2,16	1,21	0,29	9,55	3,28	99,71
3,52	0,15	12,51	1,19	1,30	0,62	0,04	9,53	1,18	98,58
5,40	0,36	10,86	2,97	1,88	1,01	0,21	9,54	2,58	99,34
4,31	0,70	2,86	2,05	1,76	0,28	0,43	3,75	2,97	99,82
5,16	0,70	1,06	0,91	1,87	0,37	0,04	1,53	2,72	99,79
3,75	0,51	3,92	2,22	2,57	0,33	1,50	4,06	2,43	99,90
4,89	0,66	1,60	1,15	2,00	0,37	0,31	2,01	2,67	99,81
4,60	0,68	2,22	1,60	1,88	0,32	0,37	2,86	2,82	99,80
3,09	0,50	3,71	0,85	0,89	0,28	0,77	2,89	3,74	99,59
4,66	0,61	7,83	2,50	4,55	0,75	0,09	7,51	2,59	99,54
3,69	0,57	5,28	1,48	2,29	0,46	0,51	4,65	3,30	99,60
4,12	0,39	13,97	5,29	1,89	1,17	3,98	11,04	3,18	99,70
4,34	0,60	4,10	2,03	2,09	0,54	0,78	3,94	2,91	99,75
4,54	0,44	11,35	1,45	4,26	0,00	0,00	6,46	4,14	100,05
5,88	0,46	6,99	1,54	1,84	1,09	0,15	5,83	3,54	99,68
6,72	0,56	1,49	1,13	1,76	0,67	0,52	1,72	3,93	100,25
4,14	0,36	7,10	1,12	1,92	0,76	0,26	4,80	3,38	99,54
5,80	0,49	3,49	1,13	1,82	0,70	0,43	2,82	3,73	99,99
5,77	0,48	5,05	1,29	1,93	0,81	0,31	4,02	3,70	99,70
4,26	0,52	2,72	1,29	1,74	0,68	0,38	1,64	3,60	99,50
2,88	0,38	7,00	2,07	2,50	0,53	0,00	5,36	1,95	100,00
3,71	0,46	4,43	1,60	2,05	0,62	0,23	3,13	2,98	99,74
4,53	0,58	4,25	1,89	2,06	0,58	0,69	3,87	3,02	99,69

к табл. 5.12.

Русской платформы и величиной отношения Mg / Ca в карбонатах существует отрицательная связь, которая обусловлена перераспределением магния между сланцами и карбонатными породами, если общее количество осаждавшегося магния было достаточно постоянным. К сожалению, в их расчеты, по-видимому, вкралась арифметическая ошибка. Данные в табл. 5.17 показывают, что величина отношения MgO / Al_2O_3 в мезозойских и кайнозойских сланцах Русской платформы лишь незначительно превосходит величину этого отношения в протерозойских сланцах, а также что она существенно меньше величины отношения MgO / Al_2O_3 в палеозойских сланцах Русской платформы.

Поэтому связь между исчезновением доломита и величиной MgO / Al_2O_3 в сланцах Русской платформы, по-видимому, отсутствует. На Севе-

Таблица 5.14. Химический состав (в вес. %) сложносмешанных проб

Система, отдел, ярус	По результатам анализов установленных средних проб										
	Число проб	Число образцов в пробах	Нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Sr	Ba	Th, млн$^{-1}$	U, млн$^{-1}$
Верхний протерозой (Sn_2) (синий)	8[а]	20	11,60	0,37	27,10	19,60	0,04	33	12	н.о.	н.о.
Кембрий (Cm_2)	—	—	—	—	—	—	—	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ордовик (S_1)	6	293	21,33	1,53	33,61	7,88	0,08	67	93	4,9	2,0
Верхний силур (S_2)	4	177	19,94	2,07	35,61	7,19	1,79	490	240	4,2	2,7
Силур (S)	10	470	20,80	1,75	34,41	7,60	0,76	173	130	4,6	2,3
Средний девон (D_2)	15	297	18,46	1,34	33,74	8,05	5,45	400	153	2,3	1,2
Франский ярус (D_3^1)	37	2245	13,61	1,00	41,61	4,00	0,70	280	51	3,7	1,3
Фаменский ярус (D_3^2)	31	1963	8,00	0,37	36,68	11,54	8,69	730	36	2,2	1,3
Верхний девон (D_3)	68	4208	11,05	0,71	39,36	7,44	4,34	454	44	3,0	1,3
Девон[б] (D)	83	4505	12,39	0,83	38,34	7,55	4,55	447	56	2,8	1,6
Нижний карбон (C_1)	26	814	4,83	0,16	40,68	10,52	2,26	403	5	1,3	2,3
Средний карбон (C_2)	24	1229	7,30	0,28	40,25	9,27	1,56	226	16	1,2	2,7
Верхний карбон (C_3)	14	520	2,12	0,12	37,37	13,21	6,06	129	19	1,0	3,4
Карбон[б] (C)	64	2563	5,17	0,19	39,79	10,64	2,83	252	14	1,2	2,7
Нижняя пермь (P_1)	17	922	4,86	0,20	34,82	12,49	14,17	863	19	1,0	2,4
Верхняя пермь (P_2)	4	66	13,04	0,83	39,28	7,33	1,26	150	67	1,8	5,4
Пермь[б] (P)	21	988	6,42	0,32	35,67	11,50	11,67	790	29	1,3	3,3
Палеозой (Pz)	178	8526	9,56	0,59	38,33	9,13	4,56	400	42	2,2	2,1
Юра (J)	2	25	35,20	9,65	27,10	4,60	0,21	192	86	4,7	2,3
Нижний мел (Cr_1)	1	14	12,60	0,78	45,80	1,80	0,28	280	50	2,0	2,8
Верхний мел (Cr_2)	6	161	14,20	0,70	46,40	0,40	0,17	826	94	2,7	1,6
Мел (Cr)	7	175	14,00	0,71	46,30	0,60	0,21	735	87	2,5	1,9
Мезозой (Mz)	9	200	18,71	2,70	42,00	1,49	0,21	614	87	3,3	2,0
Третичная (Tr)	3	101	49,00	2,55	24,00	0,70	0,22	1500	220	7,1	3,6
Четвертичная (Q)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	н.о.	н.о.
Кайнозой (Kz)	3	101	49,00	2,55	24,00	0,70	0,22	1500	220	7,1	3,6
Сумма анализов и среднее содержание по отделам и ярусам[б]	198	8847	10,66	0,71	37,83	9,08	4,11	447	47	2,4	2,1
Сумма анализов и среднее содержание по системам[б]	198	8847	10,66	0,71	37,83	9,08	4,11	447	47	2,4	2,1

[а] Анализы проводились не по установленным, а по обычным средним пробам.

[б] Суммарное число опубликованных данных по ярусам и отделам меньше, чем по соответствующим системам (D, C, P), так как для последних дополнительно были использованы анализы образцов, геологический возраст которых датировался лишь как девон, карбон и пермь. В связи с этим в нижней части таблицы даны разные средние: 1) по отделам и яурсам и 2) по системам.

карбонатных пород Русской платформы [74]

По опубликованным данным анализов														Среднее арифметическое из опубликованных данных и результаты анализов установленных средних проб		
CaO		MgO		Fe_2O_3		Al_2O_3		R_2O_3		SiO_2		SO_3				
Общее число анализов	Среднее	Общее число анализов	Среднее	Общее число анализов	Среднее	Общее число анализов	Среднее	Общее число анализов	Среднее	Общее число анализов	Среднее	Общее число анализов	Среднее	CaO	MgO	SO_3
10	29,87	10	21,24	10	0,76	—	—	—	—	10	1,92	—	—	28,48	20,42	0,04
16	34,00	16	11,53	12	3,48	12	1,41	15	4,58	13	7,54	1	0,32	34,00	11,53	0,32
398	34,72	398	9,16	160	5,11	104	3,09	211	3,41	189	9,34	24	0,30	34,16	8,32	0,25
14	43,40	14	7,55	3	0,11	—	—	5	1,21	3	1,93	2	0,22	39,50	7,37	1,00
412	35,01	412	9,10	163	5,02	104	3,09	216	3,36	192	9,22	26	0,29	34,71	8,35	0,52
97	30,78	97	8,40	18	3,16	18	4,48	70	2,86	18	19,98	46	4,25	32,26	8,22	4,85
497	42,42	497	4,26	69	2,48	68	3,65	112	3,24	93	8,35	47	0,35	42,01	4,13	0,52
151	37,37	151	8,77	30	1,22	28	2,09	31	3,67	31	10,70	34	1,38	37,02	10,15	5,03
871	39,39	870	6,19	133	2,10	132	3,54	189	3,96	159	11,70	135	1,53	39,37	6,81	2,93
1040	38,88	1038	6,52	175	2,11	170	3,54	291	3,66	204	10,23	196	2,28	38,61	7,03	3,41
1157	47,18	1103	4,83	408	1,53	318	0,66	666	1,13	529	2,70	530	0,72	43,93	7,67	1,99
1411	43,18	1359	7,55	337	1,02	282	1,98	684	1,65	598	5,69	483	1,30	41,71	8,41	1,43
946	39,04	945	12,42	65	1,06	66	3,25	626	2,28	97	6,76	755	3,76	38,20	12,81	4,91
3815	44,18	3661	7,75	878	1,28	720	1,47	2211	1,63	1404	4,26	1926	2,09	41,98	9,19	2,46
988	35,79	988	9,50	3	3,66	2	0,63	655	1,12	48	6,38	917	6,86	35,30	11,00	10,51
1488	37,86	1484	8,55	56	1,54	53	2,99	1050	4,84	285	13,64	1043	2,33	38,57	7,94	1,80
2593	35,50	2584	8,78	104	1,52	101	3,02	1798	3,38	379	10,60	1985	4,40	35,58	10,14	8,03
7876	40,12	7711	8,01	1332	13,04	1107	2,08	4531	2,55	2192	6,36	4134	3,19	39,22	8,57	3,87
4	24,57	4	1,12	3	12,66	2	8,80	4	11,79	2	46,66	2	0,07	25,83	2,86	0,14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45,80	1,80	0,28
266	45,00	166	0,66	66	1,29	83	2,51	215	3,64	199	17,51	48	0,35	45,70	0,50	0,26
266	45,00	166	0,60	66	1,29	83	2,51	215	3,64	199	17,51	48	0,35	45,65	0,60	0,28
270	44,70	170	0,61	69	1,78	85	2,66	219	3,79	201	17,80	50	0,34	43,35	1,05	0,27
176	45,68	145	1,74	65	1,13	46	2,16	128	3,39	114	13,58	68	0,21	34,84	1,22	0,21
19	50,32	19	0,82	7	1,00	4	0,58	13	1,53	15	3,08	7	0,24	50,32	0,82	0,24
195	46,14	164	1,63	72	1,11	50	2,04	141	3,22	129	12,36	75	0,22	35,07	1,16	0,22
7636	40,78	7396	7,90	1312	2,17	1086	2,16	4485	2,78	2214	8,53	4016	3,21	39,30	8,80	3,66
8351	40,50	8050	7,74	1483	2,09	1242	2,24	4894	2,74	2448	8,17	4268	3,10	39,16	8,62	3,60

Таблица 5.15. Распространенность и средний состав осадочных пород Русской

Стратиграфический интервал	Платформа	Породы и комплексы	Распространенность (в %) от общего объема пород	Число анализов	Ссылки	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
Поздний протерозой (Pt_3)	Русская	Пески и алевриты	58,0	34 пробы из 1350 образцов	1	72,78	0,56	9,79	2,63	2,04	0,102
		Глины и сланцы	37,6	34 пробы из 1226 образцов	1	57,65	0,86	17,04	4,26	3,17	0,113
		Карбонаты	2,4	3 пробы из 106 образцов	1	28,73	0,36	6,52	1,41	1,63	0,112
		Эффузивы и туфы	2,0	12 проб из 12 образцов	2	49,23	1,66	5,55	5,57	5,60	0,192
		Средний состав пород	100,0	83 пробы из 2694 образцов	1	65,56	0,68	12,56	3,26	2,52	0,108
		Средний состав пород в пересчете на бескарбонатное вещество			1	68,61	0,71	13,14	3,41	2,64	0,113
Палеозой (Pz)	Русская	Пески и алевриты	17,5	319 проб из 4187 образцов	1	68,28	0,47	7,44	2,49	1,29	0,065
		Глины и сланцы	27,6	401 проба из 6734 образцов	1	47,94	0,78	14,26	4,10	1,85	0,064
		Карбонаты	44,1	257 проб из 9951 образца	1	6,12	0,12	1,23	0,75	0,35	0,037
		Гипсы и ангидриты	4,5	14 проб из 303 образцов	1	0,53	0	0,07	0,08	0	0,006
		Соли	5,6	9 анализов	2	0,71	0	0,17	0,10	0	0
		Эффузивы и туфы	0,7	584 анализа		44,96	4,39	13,80	7,22	5,80	0,100
		Средний состав	100,0	1584 пробы из 21 768 образцов	1	28,25	0,37	5,89	1,96	0,93	0,046
		Средний состав пород в пересчете на бескарбонатное вещество и т. д.[а]			1	60,72	0,84	13,15	4,37	2,09	0,118
	Северо-Американская	Пески[б]	~17	30 анализов	3	85,83	0,80	3,72	1,26	0,13	—
		Глины и сланцы	~28	473 анализа	3,4,5	53,68	0,88	15,98	4,02	1,40	—
		Карбонаты	~45	792 анализа	3,5	4,39	0,10	0,95	0,72	0,42	—
		Гипсы и ангидриты	~4,5	28 анализов	3	1,65	—	0,39		—	—
		Соли	~5,5	48 анализов	3		0,39		0,05	—	—
		Средний состав пород	100,0	1371 анализ	3,4, 5,6	31,69	0,43	5,55	1,68	0,60	—
		Средний состав пород в пересчете на бескарбонатное вещество и т. д.[а]			3,4, 5,6	69,99	0,94	12,27	3,69	1,34	

и Северо-Американской платформ [64]

MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	$C_{орг}$	CO_2	$SO_{3общ}$	Cl	H_2O	Сумма	S (сульфид)	S (пирит)	Th,	U,
1,67	1,37	2,94	0,69	0,073	0,08	1,39	0,53	0,105	3,33	100,07	0,056	0,156	7,9	1,5
2,38	1,20	4,18	0,93	0,090	0,35	1,10	1,05	0,118	6,19	100,68	0,100	0,300	11,6	2,9
6,52	25,96	2,23	0,56	0,064	0,06	23,21	0,52	0,081	1,97	99,33	0,048	0,160	3,3	1,3
5,16	7,83	0,83	2,74	0,331	—	—	0	—	5,48	100,17	—	—	2,2	0,6
1,75	2,02	3,34	0,81	0,084	0,18	1,78	0,71	0,107	4,56	100,03	0,071	0,207	9,1	2,0
1,80		3,49	0,85	0,088	0,19	—	0,22[г]	—	4,66	99,92	—	—	9,5	2,1
2,38	5,58	1,94	0,57	0,123	0,23	4,79	1,60	0,086	3,38	100,71	0,402	0,240	5,4	3,0
3,85	7,53	3,70	0,65	0,112	0,70	6,80	2,18	0,148	6,07	100,73	0,351	0,473	10,0	4,0
8,95	39,53	0,49	0,21	0,039	0,26	36,75	3,82	0,074	2,22	100,95	1,320	0,209	1,7	2,1
1,56	38,96	0,04	0,08	0,004	—	3,07	52,64	—	3,51	100,55	21,08	—	—	1,4
0,19	0,60	0,94	44,22	—	—	—	0,86	51,650	0,57	100,01	0,344	—	—	—
6,36	7,13	1,68	3,00	0,690	—	0,73	0,23	—	3,61	99,70	—	—	2,2	0,6
5,55	22,32	1,64	2,87	0,074	0,34	19,07	4,98	2,987	3,48	100,76	1,717	0,265	4,5	2,6
5,30		3,53	0,88	0,165	0,78	—	0,57[г]	—	7,31	99,82	—	—	9,0	5,2
1,14	1,43	2,14	1,15	0,150	—	—	—	—	2,26	100,01	—	—	—	—
3,61	5,48	4,33	0,51	0,101	—	5,27	0,57	—	4,61	100,44	—	—	14,9	9,9
8,56	42,38	0,17	0,15	0,208	—	42,15	0,26	—	—	100,46	—	—	1,0	1,7
0,71	33,35	—	—	—	—	2,52	44,44	—	17,13	100,19	—	—	0,7	1,3
0,18	1,14	0,47	43,48	—	—	—	1,47	51,450	0,46	99,09	—	—	—	—
5,10	22,41	1,68	2,80	0,147	0,31	20,56	2,36	2,830	2,47	100,62	—	—	5,1	3,6
2,97		3,67	0,90	0,327	0,69	—	0,18[г]	—	3,71	100,68	—	—	11,2	7,8

Таблица 5.15 (продолжение)

Стратиграфический интервал	Платформа	Породы и комплексы	Распространенность (в %) от общего объема пород	Число анализов	Ссылки	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	$C_{орг}$	CO_2	$SO_{3общ}$	Cl	H_2O	Сумма	S (сульфид)	S (пирит)	Th,	U,
Мезозой (Mz) и кайнозой (Cz)	Русская	Пески и алевриты	35,0	305 проб из 2250 образцов	1	70,01	0,46	7,45	3,23	1,33	0,059	1,34	4,90	1,87	0,87	0,147	0,36	3,34	0,90	0,069	4,46	100,80	0,177	0,185	5,7	2,3
		Глины и сланцы	43,3	259 проб из 2764 образцов	1	55,61	0,72	14,45	3,65	1,95	0,057	2,20	4,90	2,39	1,10	0,107	0,94	3,62	1,40	0,101	7,67	100,87	0,137	0,377	10,9	2,7
		Карбонаты	20,5	109 проб из 880 образцов	1	16,61	0,13	3,22	1,06	0,67	0,048	1,02	41,20	0,80	0,62	0,124	0,47	31,56	0,60	0,078	2,56	100,77	0,049	0,190	3,4	2,1
		Кремнистые породы	1,3	128 анализов	2	81,77	0,35	7,19	2,00	0,73	0,016	0,93	1,15	1,13	0,36	0,035	—	—	0,50	—	4,39	100,55	—	—	—	—
		Средний состав пород	100,0	801 проба из 6022 образцов	1	52,98	0,50	9,60	2,96	1,45	0,056	1,64	12,29	1,85	0,90	0,122	0,64	9,20	1,05	0,084	5,46	100,78	0,131	0,267	7,4	2,4
		Средний состав пород в пересчете на бескарбонатное вещество			1	66,67	0,63	12,08	3,72	1,82	0,070	2,59		2,33	1,13	0,153	0,81	—	0,34[г]	0,106	6,87	99,32	—	—	9,3	3,0
	Северо-Американская	Пески	~30	122 анализа	3	78,79	0,68	6,86	1,52	—	—	1,08	4,02	1,73	0,88	0,043	—	2,35	0,13	—	1,98	100,06	—	—	—	—
		Глины и сланцы	~50	959 анализов	3,4,5	60,10	0,62	14,71	3,55	0,45	—	3,00	3,74	2,16	0,87	0,093	—	4,35	0,55	—	6,52	100,71	—	—	13,6	3,7
		Карбонаты[в]	~20	279 анализов	3,5	10,12	—	1,89	0,88	—	—	2,86	44,42	0,43	0,19	0,036	—	36,50	1,19	—	2,01	100,53	—	—	1,5	3,5
		Средний состав пород	100	1360 анализов	3,4, 5,6	55,71	0,51	9,79	2,41	—	—	2,40	11,96	1,69	0,74	0,067	0,76	10,18	0,55	—	4,20	100,97	—	—	7,1	2,6
		Средний состав пород в пересчете на бескарбонатное вещество			3,4, 5,6	72,60	0,66	12,76	3,14	—	—	2,03		2,20	0,96	0,087	0,99	—	—	—	5,55	100,98	—	—	9,3	3,4
Q		Средний состав осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ		5199 анализов (33 215 образцов)	—	41,16	0,45	7,57	2,18	0,86	0,057	3,82	17,63	1,83	1,94	0,089	0,42	15,15	2,18	1,670	3,56	100,57	—	—	9,2	4,8
		Средний состав осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ в пересчете на бескарбонатное вещество и т. д.[а]			—	68,21	0,75	12,55	3,62	1,34	0,092	3,25		3,00	0,93	0,163	0,70	—	0,43[г]	—	5,53	100,56	—	—	—	—

[а] При оценке среднего состава осадочных пород проводился пересчет на бескарбонатное, бессульфатное и бессолевое вещество.
[б] В нашем распоряжении были лишь данные по составу песков (C2–3, P1 и P2).
[в] Из-за отсутствия данных в оценку среднего состава мезозойских карбонатных пород не вошли юрские карбонаты.
[г] Даны значения только для пиритной серы. Ссылки: 1 — данные Ронова и Мигдисова [64]; 2 — оценки по литературным данным; 3 — оценки по данным Хилла др. [36]; 4 — оценки по данным Адамса и Уивера [1]; 5 — оценки по данным Уайта [81]; 6 — оценки по данным Траска и Пэтноуда [69].

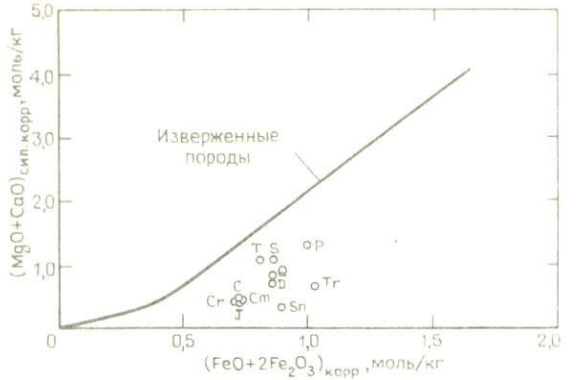


Рис. 5.17. Зависимость между $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в сланцах Русской платформы; данные из работы Виноградова и Ронова [74].

ро-Американской платформе ситуация, очевидно, была сходной. В величинах отношения MgO/Al_2O_3 в палеозойских сланцах между несколькими группами данных для Северо-Американской платформы имеется лишь одно серьезное несоответствие. Оно, вероятно, связано с разными содержаниями карбоната в сложносмешанном сланце Кларка [19] и сложносмешанном сланце Ронова и Мигдисова [64] (см. рис. 5.19). Поэтому величина отношения MgO / Al_2O_3 в сланцах не является свидетельством того, что уменьшение распространенности доломита в течение последних 200 млн. лет связано с переносом MgO из карбоната в силикатные минералы в осадочных породах. Данные табл. 5.16, по-видимому, означают, что в течение последних 200 млн. лет количество кислот, нейтрализовывавших

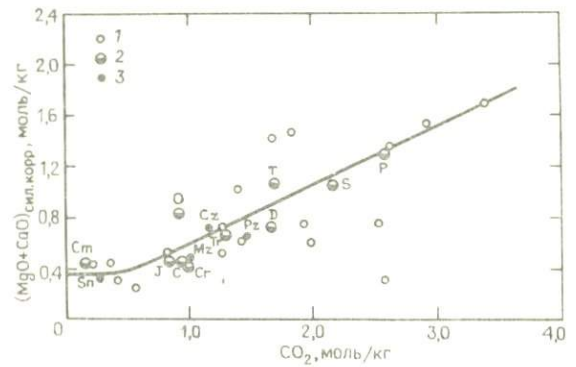


Рис. 5.18. Связь между величиной $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и карбонатностью сланцев Русской платформы; данные из работы Виноградова и Ронова [74]. *1* — данные для ярусов; *2* — данные для эр; *3* — данные для систем.

Таблица 5.16. Сопоставление расчетного потребления кислот (в моль/кг) при образовании песчаников и сланцев Русской платформы

	$(FeO+2Fe_2O_3)_{корр}$	$(MgO+CaO)_{сил.корр}$	$(K_2O+Na_2O)_{корр}$	ΔCO_2
Поздний протерозой				
Пески и алевриты	0,98	0,55	0,42	1,80
Глины и сланцы	0,89	0,51	0,59	1,56
Палеозой				
Пески и алевриты	1,03	1,04	0,62	1,34
Глины и сланцы	0,84	0,81	0,55	1,20
Мезозой и кайнозой				
Пески и алевриты	1,24	0,94	0,71	1,83
Глины и сланцы	0,79	0,64	0,46	1,33

Примечание. Данные для расчетов брались из табл. 5.15.

щелочи изверженных пород, превосходило их количество в предшествовавшие 400 млн. лет. Поэтому недостаток CO_2 для преобразования силикатов магния в карбонаты, видимо, не являлся причиной уменьшения распространенности доломита в течение мезозоя и кайнозоя. В гл. 6 предлагается другая гипотеза.

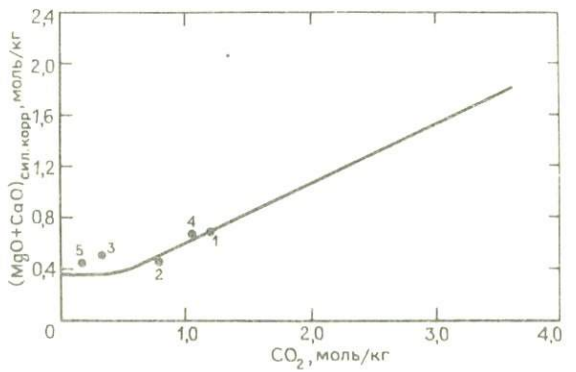


Рис. 5.19. Связь между величиной $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и карбонатностью сланцев Северо-Американской платформы; данные из следующих источников: *1* — палеозойские сланцы Северо-Американской платформы [64]; *2* — мезозойские и кайнозойские сланцы Северо-Американской платформы [64]; *3* — анализ сложносмешанного образца из 51 пробы палеозойских сланцев [19]; *4* — анализ сложносмешанного образца из 27 проб мезозойских и кайнозойских сланцев [19]; *5* — докембрийские лютиты [48].

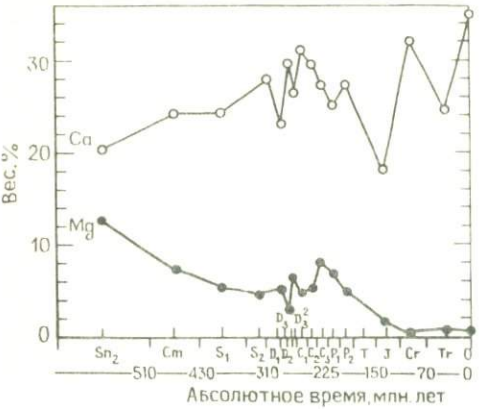


Рис. 5.20. Изменение во времени средних процентных содержаний кальция и магния в карбонатных породах Русской платформы [74] (воспроизведено с разрешения издательства Pergamon Press, Ltd.).

Второе главное изменение характера осадочных пород в течение фанерозоя является не столь сильным, как уменьшение величины отношения доломит / известняк. Виноградов и Ронов [73] установили, что в течение фанерозоя содержание калия в сланцах Русской платформы уменьшалось, тогда как содержание натрия увеличивалось (рис. 5.21). Особенно резко было выражено увеличение отношения Na / K в сланцах в конце каменноугольного периода. Это довольно отчетливо видно на рис. 5.22. В сланцах Русской платформы, имеющих возраст от позднекембрийского до каменно-

Таблица 5.17. Величины отношения MgO/Al_2O_3 в протерозойских и фанерозойских сланцах

	Русская платформа		
	По работе [74]	По работе [64]	По работе [28] на основании данных из работы [74]
Протерозой	0,12	0,14	0,12
Палеозой	0,23	0,27	0,14
Мезозой	0,13	0,15	0,19
Кайнозой	0,20		0,20

	Северо-Американская платформа			
	По работе [64]	По работе [19]	По работе [48]	По работе [39, 55]
Протерозой	—	—	0,12	—
Палеозой	0,23	0,14	—	—
Мезозой	0,20	0,19	—	—
Кайнозой			—	0,12

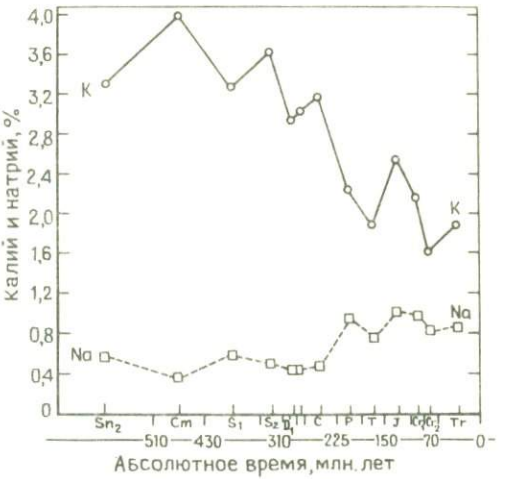


Рис. 5.21. Изменение во времени среднего процентного содержания калия и натрия в сланцах Русской платформы [73] (воспроизведено с разрешения издательства Pergamon Press, Ltd.).

угольного, величина мольного отношения Na_2O / K_2O близка к 0,25. В более молодых сланцах величина мольного отношения Na_2O / K_2O составляет приблизительно 0,75. Состав четвертичных сланцев Русской платформы, по-видимому, возвращается к составу раннепалеозойских сланцев.

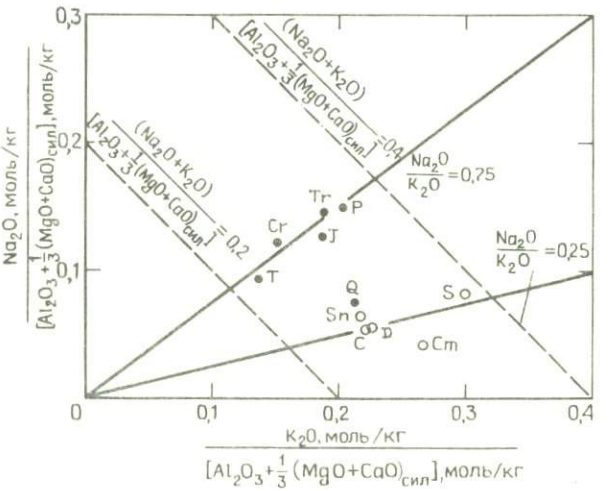


Рис. 5.22. Зависимость между величинами отношений Na_2O / $[Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ и K_2O / $[Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ в сланцах Русской платформы; данные из работ Виноградова и Ронова [73, 74].

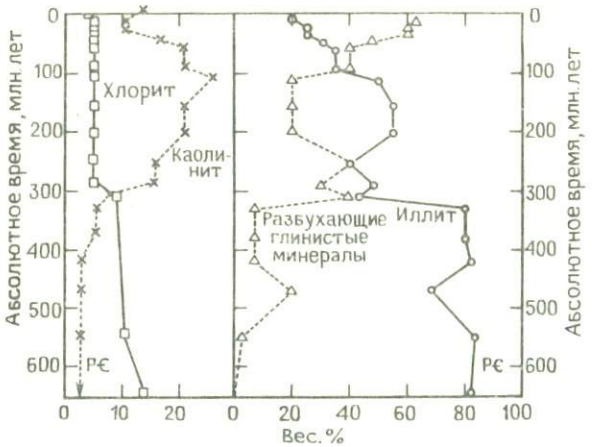


Рис. 5.23. Изменение процентного соотношения глинистых минералов в сланцах Северо-Американской платформы в течение фанерозоя [28]; данные из работы Уивера [80].

блюдается во многих чертах сходная картина. Полученные им около 50 тысяч рентгеновских дифрактограмм показали, что в североамериканских сланцах в течение карбона доля иллита резко уменьшалась за счет возрастания доли набухающих глинистых минералов и каолинита. По результатам Уивера Гаррелсом и Маккензи [28] были построены графики, которые

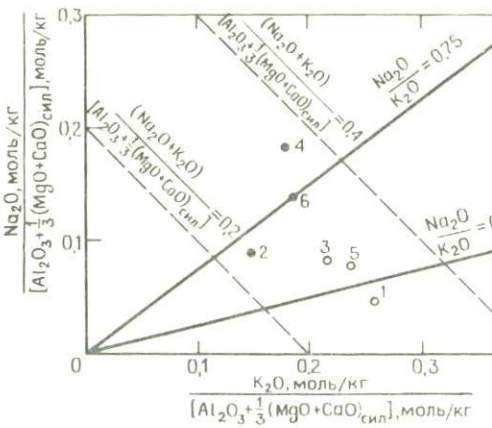


Рис. 5.24. Зависимость между величинами отношений $Na_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ и отношений $K_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ в сланцах Северо-Американской платформы; источники данных те же, что и на рис. 5.19.

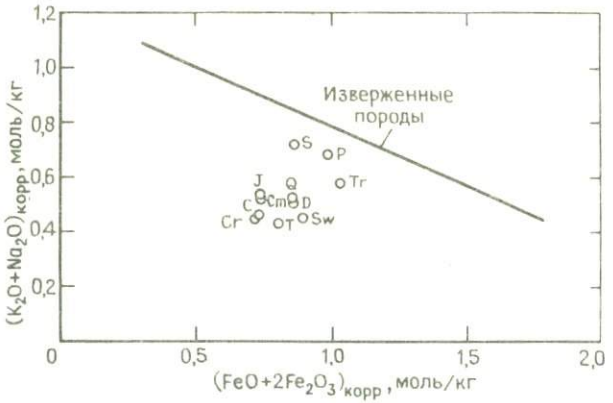


Рис. 5.25. Зависимость между $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в позднепротерозойских и фанерозойских сланцах Русской платформы; данные из работ Виноградова и Ронова [73, 74].

приводятся на рис. 5.23. Изменение химического состава, происшедшее вследствие столь резкого изменения минерального состава, можно рассчитать. Результаты расчета подтверждаются прямыми анализами химического состава, которые в графической форме приведены на рис. 5.24. Изменение величины отношения Na / K в сланцах обеих платформ не сопровождается заметным изменением степени нейтрализации кислотами щелочей материнских изверженных пород. Наиболее убедительной демонстрацией этому являются рис. 5.25 и 5.26. Среди сланцев Русской платформы в наименьшей степени обеднены щелочами сланцы силурийского, пермского, а также третичного возраста. В среднем обедненность сланцев Русской и Северо-Американской платформ щелочами значительно сильнее

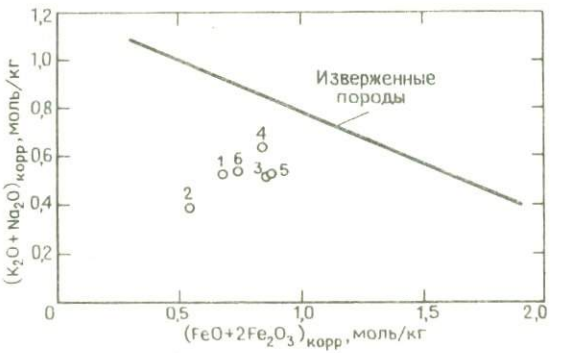


Рис. 5.26. Зависимость между $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в сланцах Северо-Американской платформы; источники данных те же, что и на рис. 5.19.

по сравнению с рассмотренными выше в этой главе архейскими и эфебийскими сланцами Канадского щита. Такое изменение идет параллельно с постепенным исчезновением в осадочных сериях граувакк и появлением кварцевых аренитов [56].

6. Современные осадки

Получение образцов современных осадков — задача значительно более простая по сравнению с получением образцов древних осадков. Тем не менее число достаточно полных химических анализов современных осадков все еще далеко от количества, необходимого для получения точных цифр по современному кислотно-щелочному балансу. Многие из имеющихся групп данных приведены в табл. 5.18[1]. Величины $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ для этих групп показаны в графической форме на рис. 5.27 и 5.28, а сопоставление величин отношения $Na_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ и отношения $K_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ делается на графике рис. 5.29. На этих графиках преобладают данные для глинистых, карбонатных и кремнистых осадков. Из рассмотрения исключались данные по алевритам и пескам, а также данные по осадкам с необычным составом, таким, как осадки с чрезмерно высокими концентрациями марганца.

Разброс данных на графиках рис. 5.27—5.29 приблизительно сравним с разбросом на графиках, построенных для фанерозойских сланцев Русской и Северо-Американской платформ, а состав современных осадков свидетельствует о том, что резких изменений в потреблении кислот не произошло. Средний состав осадков дельты реки Миссисипи (1) несколько необычен из-за довольно низкого содержания железа, но не низкой величины $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$. Малые потери $(MgO + CaO)_{сил}$ алевритово-пелитовыми осадками Средиземного моря (8), вероятно обусловлены высокой ролью вулканогенных компонентов в этих осадках; что касается данных по пелитовым илам Средиземного моря, то на графике рис. 5.27 они попадают в пределы скопления точек, характеризующих состав большинства групп осадков. Расположение точки, характеризующей средний состав радиоляриевых илов (10), в стороне от скопления точек для других групп осадков скорее обусловлено необычно высоким содержанием железа, чем необычно низкой величиной $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$. Значения $(K_2O +$

[1] К сожалению, в таблице не приводятся и не используются в дальнейших расчетах многочисленные результаты, полученные советскими исследователями. В частности, в книге А.П. Лисицына (Процессы океанской седиментации. — М.: Наука, 1978, 392 с.) приведен средний состав современных пелагических осадков Мирового океана, рассчитанный на основании анализа 1500 проб. — *Прим. перев.*

Таблица 5.18. Результаты анализов современных донных осадков, %

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO_2	69,96	55,34	63,91	26,96	48,73	55,02	32,50	27,40	30,81	63,8	63,3	61,5
TiO_2	0,59	0,84	0,65	0,38	0,98	0,72	0,29	0,64	0,70	0,6	0,8	1,4
Al_2O_3	10,52	17,84	13,30	7,97	19,12	16,61	8,97	9,31	11,00	13,7	16,2	18,5
Fe_2O_3	3,47	7,04	5,66	3,00	9,48	7,26	4,82	4,89	5,50	9,5	8,3	5,5
FeO		1,13	0,67	0,87								2,5
MnO	0,06	0,48	0,50	0,33	0,094	0,26	0,066	0,07	0,10	1,2	0,3	0,1
MgO	1,41	3,42	1,95	1,29	3,17	2,19	2,21	3,17	2,87	3,3	2,2	2,3
CaO	2,17	0,93	0,75	0,30	0,89	1,57	20,92	24,67	19,10	3,1	2,6	2,2
Na_2O	1,51	1,53	0,94	0,80	—	2,76	1,61	1,73	1,97	1,0	2,4	2,4
K_2O	2,30	3,26	1,90	1,48	3,49	2,32	1,72	1,14	1,63	1,7	1,7	1,1
H_2O^+	1,96	6,54	7,13	3,91								
H_2O^-	3,78											
P_2O_5	0,18	0,14	0,27	0,15	0,37	0,18	0,27	0,11	0,11	0,3	0,2	0,2
CO_2	1,40				0,63	2,25	16,23	18,12	15,22	1,8	2,0	2,2
SO_3	0,03											
Cl	0,30											
$C_{орг}$	0,66	0,24	0,22	0,31			2,25	0,8	0,65			
$CaCO_3$		0,79	1,09	50,09								
$MgCO_3$		0,83	1,04	2,16								
S							2,90					
Ошибка	0,32											

1. Анализ смешанной пробы из 235 образцов донных осадков дельты р. Миссисипи [19]. 2. Литогенные пелагические глины [18]. 3. Кремнистые пелагические осадки [18]. 4. Карбонатные пелагические осадки [18]. 5. Среднее для 60 образцов глин Баренцева моря [13]. 6. Среднее для 6 образцов глин центральной части залива Пария [13]. 7. Осадки Черного моря [13]. 8. Пять алевритово-пелитовых илов Средиземного моря [68]. 9. Восемь пелитовых илов Средиземного моря [68]. 10. Среднее для радиоляриевого ила [57]. 11. Среднее для голубого ила [57]. 12. Среднее для терригенного ила [57].

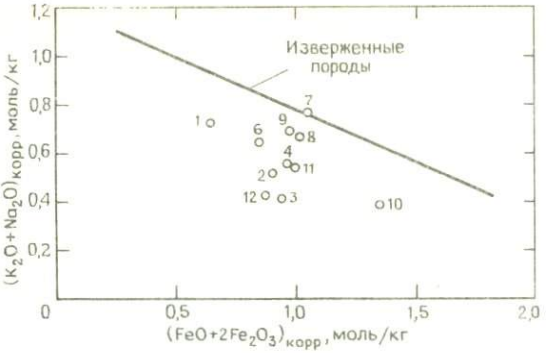


Рис. 5.27. Зависимость между $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ в современных осадках; источники данных см. в табл. 5.18.

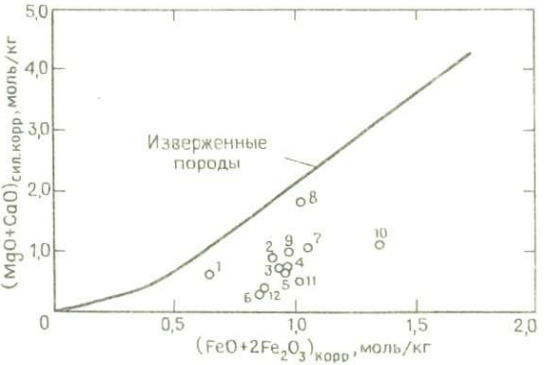


Рис. 5.28. Зависимость между $(K_2O + Na_2O)_{корр}$ и $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ и в современных осадках; источники данных см. в табл. 5.18.

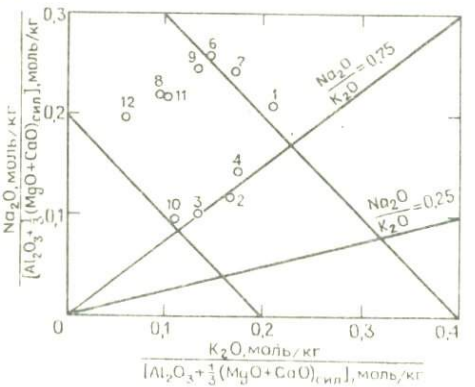


Рис. 5.29. Зависимость между величинами отношений $Na_2O / /[Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ и отношений $K_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3} \cdot (MgO + CaO)_{сил}]$ в современных осадках; источники данных см. в табл. 5.18.

$+ Na_2O)_{корр}$ различных групп современных осадков довольно хорошо коррелируются с соответствующими значениями $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$. Исключение составляют осадки Черного моря (7) с необычно высоким значением $(K_2O + Na_2O)_{корр}$.

Некоторые величины отношений $Na_2O / [Al_2O_3 + \frac{1}{3}(MgO + CaO)_{сил}]$ на рис. 5.29 для фанерозойских осадков являются несколько необычными. В сумме они попадают в нормальный диапазон, однако их соотношение[1] для нескольких групп осадков (6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12) существенно выше, чем в фанерозойских осадках, рассмотренных в предыдущем разделе. К осадкам с высоким содержанием Na_2O относятся довольно молодые «незрелые» осадки. Характерными примерами могут служить средиземноморские осадки групп 8 и 9. Ни одна из групп современных осадков не имеет столь низких величин отношения Na_2O / K_2O, характерных для палеозойских осадков Русской и Северо-Американской платформ. По своему составу современные осадки на графиках определенно занимают место, близкое к тому, которое занимают описанные в предыдущем разделе мезозойские и кайнозойские осадки.

7. Значение кислотно-щелочного баланса для истории атмосферного углекислого газа

Данные по кислотно-щелочному балансу осадков в истории Земли пока довольно фрагментарны. Эти данные показывают, что уже по крайней мере 3800 млн. лет назад протекали реакции карбонизации, а также что интенсивность этих реакций 3400 млн. лет назад была сравнимой с современной. Они согласуются с тем, что фанерозойские осадочные породы обычно выглядят более зрелыми, чем докембрийские. Однако эти данные не являются в достаточной мере детальными для того, чтобы на их основании можно было установить колебания кислотно-щелочного баланса, которые почти наверняка имели место в течение последних 3800 млн. лет. Они накладывают некоторые ограничения на величину P_{CO_2} в прошлом, однако не позволяют количественно реконструировать вариации содержания CO_2 в атмосфере.

Количество CO_2 в атмосфере в настоящее время ($2{,}5 \cdot 10^{18}$ г) незначительно по сравнению с его количеством в карбонатах осадочных пород (около $2{,}6 \cdot 10^{23}$ г). Даже если к атмосферному углекислому газу добавить количество углерода в биосфере, а также количество HCO_3^- в океанах, то и тогда содержание углерода в «обменных резервуарах» составит меньше 0,1% от количества углерода в земной коре [37]. Время пребывания углерода в обменных резервуарах, т. е. в атмосфере, биосфере и гидросфере, составляет приблизительно 10^5 лет и определяется в основном временем

[1] То есть мольное отношение Na_2O / K_2O. — *Прим. перев.*

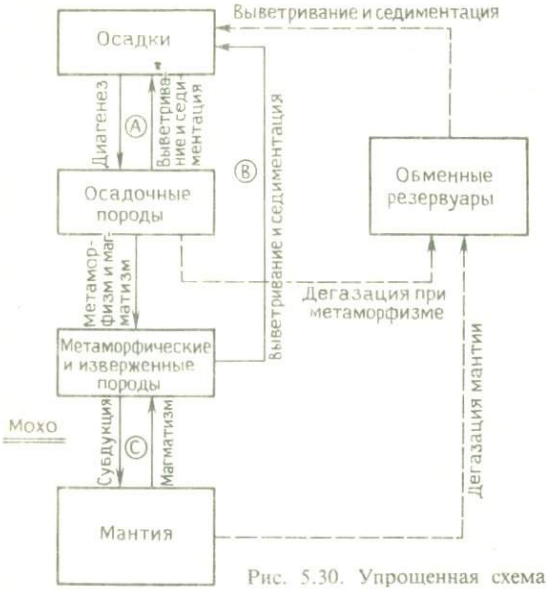


Рис. 5.30. Упрощенная схема геохимического цикла.

пребывания HCO_3^- в океанах [37]. Основным условием такой системы, как система атмосфера — биосфера — океан — земная кора, является тот факт, что атмосфера, биосфера и океаны путем саморегулирования стремятся к тому, чтобы в течение промежутка времени, по продолжительности равного нескольким временам пребывания CO_2 в этих обменных резервуарах, средняя скорость выноса из них CO_2 в осадки была равна средней скорости его привноса. С геологической точки зрения это исключительно короткий промежуток времени; знание времени запаздывания между изменениями скорости привноса и выноса, вероятно, имеет значение лишь для понимания процессов, происходящих в масштабах времени, соответствующего по продолжительности периодам оледенений, а также для предсказания влияния вмешательства человека в химию атмосферы, биосферы и океанов.

Схему основных путей поступления и выноса CO_2 можно видеть на рис. 5.30, где в весьма упрощенном виде показан глобальный геохимический цикл. Сплошные линии на этой диаграмме означают миграцию твердых компонентов, штриховые — миграцию летучих компонентов. Баланс летучих компонентов в этой системе контролируется тремя циклами и более или менее однонаправленным процессом. Цикл *A* включает выветривание осадочных пород, их переотложение в виде осадков, а также преобразование этих новых осадков в осадочные породы. Цикл *B* включает метаморфизм и плавление осадочных пород, выветривание метаморфических и изверженных продуктов, их отложение в виде осадков, а также преобразование этих осадков в новые осадочные породы.

Цикл C, который может рассматриваться как часть цикла B, включает субдукцию корового вещества в мантию и вторичное появление этого вещества в виде новых изверженных пород. Дегазация мантии является более или менее однонаправленным процессом. Однако его нельзя считать полностью однонаправленным, поскольку во время субдукции некоторое количество дегазировавшихся летучих компонентов может возвращаться назад в мантию.

В настоящее время имеют место все три цикла. Основным источником новых осадков служат древние осадочные породы; продуктами выветривания метаморфических и изверженных пород, вероятно, представлено около 25% массы новых осадков [37]. Преобразование в осадки среднего состава этих обедненных летучими компонентами пород требует дополнительного количества летучих компонентов. Последние поставляются за счет дегазации осадочных пород, претерпевающих метаморфизм и плавление, а также за счет дополнительного количества поступающих из мантии ювенильных летучих компонентов. В течение геологического времени соотношение осадочных, метаморфических и изверженных пород, подвергающихся выветриванию, вероятно, изменяется (см. разд. 3 этой главы). Напрашивается вывод о том, что на раннем этапе истории Земли роль изверженных пород среди пород, подвергавшихся выветриванию, была больше, чем в настоящее время. Представляется также вероятным, что начиная с архея доля осадочных пород, разрушавшихся при метаморфизме, уменьшалась, а роль разрушения при выветривании возрастала. Если это действительно имело место, то значение циклов B и C относительно цикла A постепенно уменьшалось.

В течение большей части (если не всей) истории Земли главным выветривающим кислотным компонентом, по-видимому, был CO_2. Его нейтрализация требовала преобразования почти всего количества CaO, а также части MgO подвергавшихся выветриванию силикатных пород в известняки и доломиты. Породы, содержащие значительные количества силикатов магния и кальция, встречаются как на суше, так и в океанах. Однако скорость подводного выветривания, видимо, столь значительно уступает скорости субаэрального выветривания (см. гл. 6), что, вероятно, всегда большая часть Ca^{2+} и Mg^{2+} выносилась из силикатов в ходе субаэрального выветривания.

Скорость выноса катионов из силикатных минералов находится в сложной зависимости от климатических, биологических и топографических факторов[1], а также от содержания CO_2 в атмосфере. При увеличении температуры, количества жидких осадков и плотности растительного покрова скорость химического выветривания возрастает [37]. Расчлененность рельефа имеет небольшое значение, за исключением тех случаев, когда расчлененность очень мала. В периоды увеличения скорости спрединга океанского

[1] Среди факторов, определяющих вынос катионов, следует также указать характер выветривающихся пород. — *Прим. перев.*

дна, вероятно, происходят подъем уровня океана и затопление низменных частей континентов [33]. Периоды максимальной дегазации мантии, по-видимому, совпадают с периодами, во время которых площадь подверженных выветриванию континентальных пород является минимальной. Поскольку сильно расчлененный рельеф в континентальных районах сам по себе не приводит к высоким скоростям химического выветривания, во время периодов усиления дегазации наблюдается тенденция к увеличению парциального давления CO_2 в атмосфере до тех пор, пока скорость химического выветривания не возрастет настолько, чтобы уравновесить скорость привноса CO_2 в атмосферу. Такое увеличение P_{CO_2}, вероятно, сопровождается увеличением среднегодовой температуры на Земле вследствие действия парникового эффекта CO_2. До сих пор мы точно не знаем величины коэффициента dT/dP_{CO_2}. Если этот коэффициент велик, то можно ожидать, во-первых, что в течение периодов усиления дегазации, а следовательно, и периодов океанских трансгрессий климат будет теплым и, во-вторых, что будет наблюдаться тенденция к совпадению периодов океанских регрессий и периодов относительно холодного климата. Некоторые данные подтверждают существование такой связи. На рис. 5.31 приведена последняя сводка Ронова с соавторами [66], показывающая, какая часть поверхности континентов была покрыта океанскими водами в течение фанерозоя. Периодами минимального затопления являются поздний кайнозой, а также пермо-триас (см. также рис. 6.36). На рис. 5.32 приведен качественный ход изменения температуры и количества осадков на Земле в целом в течение ее истории [27]. Предполагаемое понижение средней глобальной температуры с конца мелового периода довольно хорошо соответствует уменьшению степени затопления континентов. Это соответствие

Рис. 5.31. Изменение в течение фанерозоя части площади континентов, покрытой морями [66] (воспроизведено с разрешения компании Elsevier Scientific Publishing).

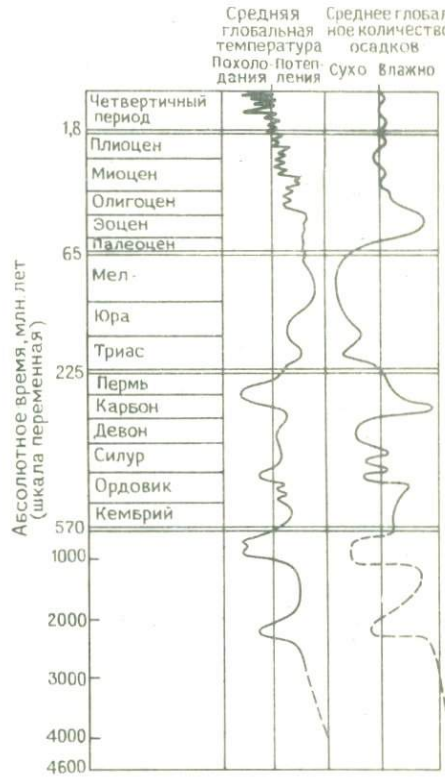


Рис. 5.32. Изменение средней глобальной температуры и количества осадков в течение истории Земли [27] (воспроизведено с разрешения компании Elsevier Scientific Publishing).

подтверждается данными по $\delta^{18}O$ на рис. 9.49. Однако главное предшествовавшее оледенение имело место в пермокарбоне и, по-видимому, происходило значительно раньше периода низкой степени затопления континентов в триасе. Поэтому связь между климатом и степенью затопления континентов едва ли является идеальной. Видимо, все же имеется некоторая неопределенность в наших знаниях об истории изменения уровня океана (см. гл. 6), а также о климате на Земле в течение триаса. Со временем по мере поступления новых данных эта связь, возможно, еще более подтвердится. Известно, что климат подвержен влиянию множества факторов. Тем не менее не все эти факторы определяют содержание CO_2 в атмосфере. И в этой связи было бы интересно посмотреть, какую роль в формировании главных долговременных изменений климата играли изменения содержания CO_2 в атмосфере.

Наземные растения увеличивают скорость химического выветривания [37]. Это обусловлено тем, что в результате главным образом дыхания и микробиального разложения в почве вещества современных растений в почвенном воздухе возрастает содержание CO_2. На протяжении большей

части геологического времени увеличение содержания CO_2 вследствие такого процесса было незначительным или отсутствовало вовсе, так как до силура сосудистые растения не развивались и вплоть до карбона ими была покрыта лишь небольшая часть суши. Оценить величину воздействия почвенного покрова суши на скорость химического выветривания сложно. Исследования скорости химического выветривания на севере Исландии, в том месте, где река Скальфандафльот протекает через лишенную растительности пустыню, поверхность которой сложена базальтовой лавой, показали, что здесь в речной воде концентрация HCO_3^- достигает значений порядка 25 млн$^{-1}$ (0,4 мг-экв / кг) [17, 37]. Если CO_2 не поступает в эту реку из какого-либо неизвестного захороненного торфяного пласта, то концентрация HCO_3^- в ее воде достигает величин, составляющих около одной трети от значений, наблюдаемых в более заросших плёсах нижнего течения реки, где отсутствует разложение вещества растений в почвенном горизонте. Поэтому можно предположить, что влияние растений на скорость химического выветривания, по-видимому, не столь велико, как это следует из увеличения P_{CO_2} в почвенном воздухе за счет биологического фактора.

За выносом в процессе химического выветривания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из силикатов должно следовать полное или частичное осаждение этих катионов в составе карбонатных минералов. В океанах в настоящее время кальцит и арагонит почти полностью осаждаются с морскими организмами, а темпы ежегодного образования $CaCO_3$ значительно превосходят привнос Ca^{2+} в океаны [37], поэтому баланс Ca^{2+} в океанской воде поддерживается растворением значительной части образовавшегося $CaCO_3$ в глубинных водах океанов. До того времени, как развились организмы со скелетами и раковинами из $CaCO_3$, кальцит и арагонит, очевидно, выпадали из раствора абиогенным путем и (или) в составе строматолитов. С достаточной определенностью можно сказать, что начиная с раннего докембрия поверхностные слои океанских вод были насыщены или пересыщены относительно кальцита и арагонита. Само по себе это, к сожалению, не определяет парциальное давление CO_2 в атмосфере. Однако условие устойчивости $CaCO_3$ по отношению к силикатам кальция все же устанавливает нижний предел для CO_2. Ранее уже обсуждались минералогические аспекты этой проблемы [37]. В настоящее время мы еще не располагаем термодинамическими данными, необходимыми для расчета парциального давления CO_2, при котором $CaCO_3$ в океанах становится неустойчивой фазой. Эта проблема осложняется еще и малой скоростью большинства реакций между морской водой и силикатными минералами при температурах 25 °С и ниже. Однако вероятнее всего, что с понижением парциального давления CO_2 доля кальция, выводимого из океанов в составе карбонатов, будет уменьшаться. Увеличение P_{CO_2} мало сказалось бы на выводе Ca^{2+} из океанов, поскольку почти весь речной сток Ca^{2+} в современных условиях уже выводится в составе морских карбонатов.

Что касается Mg^{2+}, то в составе карбонатов из океанов выводится лишь небольшая часть его речного стока. Выше было показано, что причи-

ной этого было, очевидно, понижение скорости поступления CO_2 в течение последних 200 млн. лет. В следующей главе будут приведены свидетельства в пользу того, что уменьшение осаждения доломита в основном обусловлено экологическими изменениями, а также взаимодействием океанской воды с базальтами срединно-океанских хребтов.

Согласно существующим моделям Солнца, яркость его светового излучения за время существования Солнечной системы возросла на 25% [50]. Это увеличение солнечной постоянной могло оказать глубокое воздействие на климат континентов, однако нет геологических данных, свидетельствующих о сильных изменениях средней глобальной температуры на Земле. Такое несоответствие, по-видимому, нельзя объяснить неспособностью моделей Солнца объяснить наблюдаемый слабый поток нейтрино [22]. Даже модели, в которых достигается соответствие данным по современному потоку нейтрино, требуют аналогичного увеличения яркости светового излучения Солнца. Саган и Маллен [67] предположили, что решение этого вопроса должно заключаться в том, что в период слабого светового излучения Солнца роль парникового эффекта в атмосфере Земли была больше. По их мнению, на ранней стадии истории Земли парниковый эффект существовал благодаря аммиаку, мольная доля которого составляла 10^{-5} — 10^{-6}; позднее ему на смену, по-видимому, пришел CO_2 [34].

Оуэн, Цесс и Раманатхан [54] объединили эволюционную модель Харта [34] с модификацией модели Аугустссона и Раманатхана [6], учитывающей солнечную радиацию, конвекцию CO_2 и климат, и рассчитали парциальное давление CO_2, необходимое для поддержания средней глобальной температуры, соответствующей имеющимся геологическим данным. Результаты этих расчетов приведены в табл. 5.19. Понятно, что парниковая модель,

Таблица 5.19. Изменение в течение истории Земли величины парциального давления CO_2, необходимого для поддержания на ее поверхности средней глобальной температуры T; предполагается, что величина солнечной постоянной S с течением времени возрастала [54]

Время, млрд. лет назад	S, Вт·м$^{-2}$	P_{CO_2}, бар	T, К
4,25		0,31	310
3,5		0,070	296
3,0	1133	0,033	293
2,5	1171	0,018	292
2,0	1209	0,0086	290
1,5	1247	0,0029	288
1,0	1284	0,00065	286
0,5	1322	0,00032	287
0	1360	0,00032	290

использованная в расчетах, является слишком упрощенной; поэтому предполагаемый ход изменения парциального давления CO_2 определен не совсем точно [42]. Из данных табл. 5.19 следует, что CO_2 мог бы вызвать парниковый эффект, который объяснил бы присутствие воды в жидком состоянии на поверхности Земли по крайней мере 3800 млн. лет назад, а также образование эвапоритов около 3500 млн. лет назад. Это совпадает с выводами, полученными Хендерсон-Селлерсом, Бенлоу и Медоузом [35]. Приведенные результаты очень интересны, но в них нет полной уверенности. Из этих результатов следует, что 1,0 млрд. лет назад P_{CO_2} превосходило современный уровень примерно вдвое, а 3,0 млрд. лет назад — в 100 раз. По-видимому, столь значительная разница была обусловлена потреблением CO_2 в процессе выветривания, особенно после обоих периодов, предшествовавших появлению сосудистых растений. Материалы по составу осадочных пород, приведенные в этой главе, такую разницу не подтверждают. По-видимому, данные для образцов граувакк формации Шеба могут не приниматься в расчет, поскольку точки взятия этих образцов географически слишком ограничены. Тем не менее по этой же причине с данными Камерона и Гаррелса [16] по породам Канадского щита трудно не считаться. Также можно было бы привести доводы в пользу того, что а) в течение архея температуры были ненамного выше 0 °С, б) по этой же причине величины парциального давления CO_2 были ниже значений, приведенных в табл. 5.19, а также, что в) скорости химического выветривания были ниже. Однако отсутствие доказательств, подтверждающих существование в архее обширных оледенений, а также наличие пород, которые, по-видимому, являются остатками эвапоритов с возрастом 3,5 млрд. лет, делают эту гипотезу мало привлекательной. В настоящее время эта проблема, видимо, неразрешима. Разрешение ее, возможно, приведет к лучшему пониманию палеогеографии Земли [25, 49], парникового эффекта, возникавшего за счет атмосферного CO_2, или демонстрации того, что на раннем этапе истории Земли существенный вклад в парниковый эффект помимо CO_2 вносили другие газы.

Поэтому в целом вопрос об изменении P_{CO_2} во времени до сих пор находится в довольно неопределенном состоянии. Весьма вероятно, что до развития сосудистых растений величина P_{CO_2} была значительно выше, чем в настоящее время. Скорее всего, величина P_{CO_2} возрастала с увеличением интенсивности дегазации CO_2, а более высокое содержание CO_2 в атмосфере на раннем этапе истории Земли, вероятно, усиливало парниковый эффект. Эти утверждения, носящие лишь качественный характер, теперь следует подтвердить надежными данными, характеризующими ход изменений P_{CO_2} в течение истории Земли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Adams J.A.S., Weaver C.E.* Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary

processes: Example of concept of geochemical facies. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1958, v. 42, p. 387—430.
2. *Allaart J.H.* The pre-3760 m.y. old supracrustal rocks of the Isua area, Central West Greenland, and the associated occurence of quartz banded ironstone, — In: The Early History of the Earth. Ed. *B.F. Windley.* N.-Y.: Wiley, 1976, p. 177—189.
3. *Allègre C.J., Othman D.B.* Nd-Sr isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust development: a chemical approach to orogenesis. — Nature, 1980, v. 286, p. 335—342.
4. *Anhaeusser C.A., Roering C., Viljoen M.J., Viljoen R.P.* The Barberton Mountain Land: A model of the elements and evolution of and Archean fold belt. — Trans. Geol. Soc. South Afr. 71 (Annexure), 1968, p. 225—254.
5. *Anhaeusser C.A., Mason R., Viljoen M.J., Viljoen R.P.* A reappraisal of some aspects of Precambrian shield geology. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1969, v. 80, p. 2175—2200.
6. *Augustsson T., Ramanathan V.* A radiative-convective model study of the CO_2 climate problem. — J. Atmos. Sciences, 1977, v. 34, p. 448—451.
7. *Baadsgaard H.* Further U-Pb dates on zircons from early Precambrian rocks of the Godthaabsfjord area, West Greenland. — Earth Planet. Sci. Lett., 1976, v. 33, p. 261—267.
8. *Boak J.L., Dymek R.F.* An occurence of kyanite at Isua, West Greenland, and implications for early Archean geothermal gradients. — Abstracts with Programs. Geol. Soc. Amer. Boulder, Colo., 1980, v. 12(7), p. 389.
9. *Boak J.L., Dymek R.F.* Metamorphism of the ca. 3800 Ma supracrustal rocks at Isua, West Greenland: Implications for early Archean crustal evolution. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 59, p. 155—176.
10. *Bridgwater D., Watson J., Windley B.F.* The Archean craton of the North Atlantic region. — Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1973, v. A273, p. 493—512.
11. *Bridgwater D., McGregor V.R.* Field work on the very early Precamrian rocks of the Isua area, southern West Greenland. — Geological Survey of Greenland Report, 1974, v. 65, p. 49—54.
12. *Bridgwater D., Collerson K.D., Myers J.S.* The development of the Archean gneiss complex of the North Atlantic region. — In: Evolution of the Earth's Crust. Ed. *D.H. Tarling.* N.-Y.: Academic Press, 1978, p. 19—69.
13. *Calvert S.E.* The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. — In: Chemical Oceanography, 2nd ed., v. 6, chap. 33. Ed. *J.P. Riley, R. Chester.* N.-Y.: Academic Press, 1976, p. 187—280.
14. *Cameron E.M., Baumann A.* Carbonate sedimentation during the Archean. — Chem. Geol., 1972, v. 10, p. 17—30.
15. *Cameron E.M., Jonasson I.R.* Mercury in Precambrian shales of the Canadian Shield. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 895—1005.
16. *Cameron E.M., Garrels R.M.* Geochemical compositions of some Precambrian shales from the Canadian Shield. — Chem. Geol., 1980, v. 28, p. 181—197.
17. *Cawley J.L., Burruss R.C., Holland H.D.* Chemical weathering in central Iceland: An analog of pre-Silurian weathering. — Science, 1969, v. 165, p. 391—392.
18. *Chester R., Aston S.R.* The geochemistry of deep-sea sediments. — In: Chemical Oceanography, 2nd ed., v. 6, chap. 34. N.-Y.: Academic Press, 1976.
19. *Clarke F.W.* The Data of Geochemistry. 5th ed. U.S. Geol. Surv. Bull. 770, 1924.
20. *Cooper J.A., James P.R., Rutland R.W.R.* Isotopic dating and structural relationships of granitoids and greenstones in the East Pilbara, Western Australia. — Rrecamb. Res., 1982, v. 18, p. 199—236.
21. *Daly R.A.* Igneous Rocks and the Depths of the Earth. N.-Y.: McGraw-Hill, 1933.

22. *Davis R., Jr., Evans J.C., Jr.* Report on the Brookhaven solar neutrino experiment. — Bull. Amer. Phys. Soc., 1976, v. 21, p. 683.
23. *DePaolo D.J.* Crustal growth and mantle evolution: Inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1185—1196.
24. *Eade K.E., Fahring W.F.* Geochemical evolutionary trends of continental plates: A preliminary study fo the Canadian Shield. — Geol. Surv. Can. Bull. 179, 1971.
25. *Endal A.S., Schatten K.H.* The faint young Sun-climate paradox: Continental influences. — J. Geophys. Res., 1982, v. 87, p. 7295—7302.
26. *Eriksson K.A.* Tidal deposits from the Archean Moodies Group, Barberton Mountain Land, South Africa. — Sediment. Geol., 1977, v. 18, p. 257—281.
27. *Frakes L.A.* Climates Throughout Gelogic Time. N.-Y.: Elsevier, 1979.
28. *Garrels R.M., Mackenzie F.T.* Evolution of Sedimentary Rocks. N.-Y.: W.W.Norton, 1971.
29. *Gill R.C.O., Bridgwater D., Allaart J.H.* The geochemistry of the earliest known basic igneous rocks, Isua, West Greenland, 1983.
30. *Green J., Poldervaart A.* Some basaltic provinces. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1955, v. 7, p. 177—188.
31. *Hamilton P.J., O'Nions R.K., Evensen N.M. et al.* Sm-Nd isotopic investigations of Isua supracrustals and implications for mantle evolution. — Nature, 1978, v. 272, p. 41—43.
32. *Hargraves R.B.* Precambrian geologic history. — Science, 1976, v. 193, p. 363—371.
33. *Harrison C.G.A.* Spreading rates and heat flow. — Geophys. Res. Letters, 1980, v. 7, p. 1041—1044.
34. *Hart M.H.* The evolution of the atmosphere of the Earth. — Icarus, 1978, v. 33, p. 23—39.
35. *Henderson-Sellers A., Benlow A., Meadows A.J.* The early atmospheres of the terrestrial planets. — Quart. J. Roy. Astr. Soc., 1980, v. 21, p. 74—81.
36. *Hill T.P., Werner M.A., Horton M.J.* Chemical composition of sedimentary rocks in Colorado, Kansas, Montana, Nebraska, North Dakota, South Dakota, and Wyoming. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 561, 1967.
37. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. N.-Y.: Wiley, 1978.
38. *Holser W.T., Kaplan I.R.* Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. — Chem. Geol., 1966, v. 1, p. 93—135.
39. *Hower J., Eslinger E.V., Hower M.E., Perry E.A.* Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1976, v. 87, p. 725—737.
40. *Hunt J.M.* Distribution of carbon in crust of Earth. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 1972, v. 56, p. 2273—2277.
41. *Knopf A.* The composition of the average igneous rock. — Jour. Geol., 1916, v. 24, p. 620—622.
42. *Kuhn W.R., Kasting J.F.* Effects of increased CO_2 concentrations on surface temperature of the early Earth. — Nature, 1983, v. 301, p. 53—55.
43. *Lowe D.R.* Archean sedimentation. — Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1980, v. 8, p. 145—167.
44. *Lowe D.R., Knauth L.P.* Sedimentology of the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, and its bearing on the characteristics and evolution of the early Earth. — Jour. Geol., 1977, v. 85, p. 699—723.
45. *Margolis S.V., Kroopnick P.M., Showers W.J.* Paleoceanography: The history of the ocean's changing enviromnent. —In: Rubey Memorial, v. 2. Newark, N.J.: Prentice-Hall, 1982.

46. *Moorbath S., O'Nions R.K., Pankhurst R.J.* The evolution of early Precambrian crustal rocks an Isua, West Greenland: Geochemical and isotopic evidensce. — Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 27, p. 229—239.
47. *Moore C.B., Lewis C.F., Kvenvolden K.A.* Carbon and sulfur in the Swaziland Sequence. — Precamb. Res., 1974, v. 1, p. 49—54.
48. *Nanz R.J., Jr.* Chemical composition of Precambrian slates with notes on the geochemical evolution of lutites. — Jour. Geol., 1953, v. 61, p.51—64.
49. *Nesbitt H.W., Young G.M.,* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. — Nature, 1982, v. 299, p. 715—717.
50. *Newman M.J., Rood R.T.* Implications of solar evolution for the Earth's early atmosphere. — Science, 1977, v. 198, p. 1035—1037.
51. *Nockolds S.R.* Average chemical compositions of some igneous rocks. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1954, v. 65, p. 1007—1032.
52. *Nockolds S.R., Allen R.* The geochemistry of some igneous rock series. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, v. 4, p. 105—142.
53. *O'Nions R.F., Carter S.R., Evensen N.M., Hamilton P.J.* Geochemical and cosmochemical application of Nd isotope analysis. — Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1979, v. 7, p. 1—38.
54. *Owen T., Cess R.D., Ramanathan V.* Enhanced CO_2 greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. — Nature, 1979, v. 277, p. 640—642.
55. *Perry E., Hower J.* Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. — Clay and Clay Minerals, 1970, v. 18, p. 165—177.
56. *Pettijohn F.J.* Sedimentary Rocks. 3rd ed. N.-Y.: Harper & Row, 1975.
57. *Poldervaart A.* Chemistry of the Earth's Crust. — In: Crust of the Earth. Ed. *A.Poldervaart.* Geol. Soc. Amer. Special Paper 62, 1955.
58. *Pretorius D.A.* The depositional environment of the Witwatersrand goldfields: a chronological review of speculations and observations. — Inf. Circ. Econ. Geol. Res. Unit Univ Witwatersrand 95, 1975.
59. *Reimer T.O.* Untersuchungen über Abtragung, Sedimentation und Diagenese im frühen Präkambrium am Beispiel der Sheba-Formation (Südafrika). — Geol. Jahrb., 1975, v. 17, S. 3—108.
60. *Раймер Т.О.* Изотопы серы и происхождение обломочных баритов архейской серии Фиг-Три (Южная Африка). — В кн.: Осадочная геология высокометаморфизованных докембрийских комплексов. Отв. ред. *А.В. Сидоренко.* — М.: Наука, 1982, с. 63—74.
61. *Ронов А.Б.* Химический состав и условия образования палеозойских карбонатных пластов Русской платформы (с литолого-геохимическими картами).— Труды Геол. инст. АН СССР, 1956, № 4, с. 256—343.
62. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химическая структура Земной коры. — Геохимия, 1967, с. 1285—1309.
63. *Ronov A.B., Migdisov A.A., Barskaya N.V.* Tectonic cycles and regularities in the development of sedimentary rocks and paleogeographic environments of sedimentation of the Russian Platform (an approach to a quantitative study). — Sedimentology, 1969, v. 13, p. 179—212.
64. *Ronov A.B., Migdisov A.A.* Geochemical history of the crystalline basement and the sedimentary cover of the Russian and North American Platforms. — Sedimentology, 1971, v. 16, p. 137—185.
65. *Ronov A.B., Yaroshevsky A.A.* A new model for the chemical structure of the Earth's crust. — Geochemistry International, 1976, v. 13(6), p. 89—121.

66. *Ronov A.B., Khain V.E., Balukhovsky A.N., Seslavinsky K.B.* Quantitative analysis of Phanerozoic sedimentation. — Sediment. Geol., 1980, v. 25, p. 311—325.
67. *Sagan C., Mullen G.* Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. — Science, 1972, v. 177, p. 52—56.
68. *Stanley D.J.,* Editor. The Mediterranean Sea: A Natural Sedimentation Laboratory. Assisted by *G. Kelling, Y. Weiler.* Stroudsburg, Pa.: Dowden, Hutchinson & Ross, 1972.
69. *Trask P.D., Patnode H.W.* Source Beds of Petroleum. Tulsa. Okla.: Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1942.
70. *Veizer J.* Geologic evolution of the Archean: Early Proterozoic Earth. — In: Origin and Evolution of Earth's Earliest Biosphere: An Interdisciplinary Study. Ed. *J.W. Schopf.* Princeton. N.J.: Princeton University Press, 1983, chap. 10.
71. *Viljoen M.J., Viljoen R.P.* An introduction to the geology of the Barberton granite-greenstone terrain. — Geol. Soc. South Afr. Spec. Publ., 1969, v. 2, p. 9—28.
72. *Viljoen M.J., Viljoen R.P.* The geological and geochemical significance of the upper formations of the Onverwacht Group. — Geol. Soc. South Afr. Spec. Publ., 1 69, v. 2, p. 113—152.
73. *Виноградов А.П., Ронов А.Б.* Эволюция химического состава глин Русской платформы. — Геохимия, 1956, № 2, с. 123—139.
74. *Виноградов А.П., Ронов А.Б.* Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. — Геохимия, 1956, № 6, с. 533—559.
75. *Visser D.J.L.* The Geology of the Barberton Area. — Geol. Soc. South Afr. Spec. Publ., 1956, No. 15.
76. *Vitrac A.M., Lancelot J., Allègre C.J., Moorbath S.* U-Pb ages on single zircons from the early Precambrian rocks of West Greenland and the Minnesota River Valley. — Earht Planet. Sci. Lett., 1977, v. 35, p. 449—453.
77. *Vogt J.H.L.* The average composition of the Earht's crust, with particular reference to the contents of phosphoric and titanic acids. — Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Skrifter I. Mat. naturv. Kl., 1931, No. 7, p. 1—48.
78. *Von Brunn V., Hobday D.K.* Early Precambrian tidal sedimentation in the Pongolla Supergroup of South Africa. — Jour. Sed. Petrol., 1976, v. 46, p. 670—679.
79. *Vos R.G.* An alluvial plain and lacustrine molel for the Precambrian Witwatersrand deposits of South Africa. — Jour. Sed. Petrol., 1975, v. 45, p. 480—493.
80. *Weaver C.E.* Potassium, illite, and the ocean. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, p. 2181—2196.
81. *White W.A.* Chemical and spectrographic analyses of Illinois clay materials. — Illinois State Geol. Survey Circ. 282, 1959.
82. *Windley B.F.* The Evolution Continents. N.-Y.: John Wiley, 1977.

6. Карбонаты, глины, реакции обмена

1. Введение

В предыдущей главе был рассмотрен баланс между количеством кислот, образовавшемся вследствие дегазации, и их количеством, необходимым для обеспечения процесса выветривания в течение последних 3,8 млрд. лет. В настоящее время в нашем распоряжении имеется мало данных, однако они отчетливо показывают, что реакции карбонизации играли важную роль при формировании химического облика наиболее древних из известных осадочных пород, причем в первом приближении интенсивность этих реакций в течение большей части истории Земли мало изменялась. Два факта из предыдущей главы несколько озадачивают. Это, во-первых, необычно малое количество доломита в мезозойских и кайнозойских карбонатах, и, во-вторых, картина изменений отношения Na_2O / K_2O в сланцах начиная с архея. В этой главе рассматриваются некоторые возможные варианты объяснений указанных явлений.

До самого последнего времени считалось, что преобразование изверженных пород в осадочные происходит лишь при взаимодействии континентальных изверженных пород с кислыми летучими компонентами, при отложении нерастворимых твердых остатков в виде осадков, а также при накоплении солей в океанах [39, 56]. Несмотря на то что балансы масс, рассчитанные таким образом, для многих элементов вполне удовлетворительны, для других они желаемого результата не дают. Одной из возможных причин этого являются процессы подводного выветривания (гальмиролиза) и циркуляции океанской воды через разогретые вулканические породы в срединно-океанских хребтах.

2. Химия карбонатных осадков

Накопление карбонатных осадков в фанерозое было весьма значительным. Палеозойские карбонаты представлены в основном доломитом, тогда как в карбонатах мезозоя и кайнозоя количество доломита постепенно убывает. Это подтверждено большим количеством данных, полученных при изучении осадков Русской и Северо-Американской платформ (см. гл. 5) и, по-видимому, является характерным для Земли в целом. В совре-

менных карбонатных осадках всего мира роль доломитов исключительно мала по сравнению с их ролью в карбонатах палеозоя [55]. Предложено несколько вариантов объяснений этим различиям. Одно из них основано на том, что большинство доломитов формируется путем замещения известняков спустя много времени после их отложения. Поэтому полагают, что мезозойские и кайнозойские карбонаты слишком молоды для того, чтобы в значительной степени доломитизироваться, и возрастание роли доломитов с возрастом пород относят за счет постепенного увеличения вероятности замещения известняка доломитом.

В течение последних двух десятилетий эта точка зрения изменялась, так как были найдены современные доломиты, связанные с эвапоритами [55], а также образовавшиеся в зонах, где морская вода разбавляется метеорными водами [32, 66]. Подобные условия были широко распространены в геологическом прошлом [33, 34]. В настоящее время считается, что большинство доломитов, вероятно, сформировалось во время или сразу же после первичного осаждения карбоната и что источником большей части магния в доломитах при образовании этих осадков была сконцентрированная или разбавленная морская вода [135]. Если эта точка зрения верна, то наблюдаемое уменьшение отношения доломит / известняк по крайней мере частично отражает изменения в функционировании системы атмосфера — биосфера — океан — кора в течение фанерозоя.

Данных по дофанерозойским карбонатным осадкам довольно мало. По-видимому, сохранилась небольшая часть докембрийских карбонатов из числа некогда существовавших; другим путем невозможно объяснить дефицит $(MgO + CaO)_{сил}$ в докембрийских сланцах (см. гл. 5). Маловероятно, что отношения доломит / известняк в сохранившихся докембрийских карбонатах такие же, как и во всех карбонатах, сформировавшихся одновременно с ними. Однако хорошими индикаторами эволюции отношения доломит / известняк в течение докембрия являются состав сохранившихся карбонатов и составы одновозрастных с ними сланцев и кластических осадков.

Как известняки, так и доломиты были обнаружены в архейских породах. Вейзер (личное сообщение, 1981) сделал обзор имеющихся данных и пришел к выводу, что архейские известняки встречаются чаще архейских доломитов. Однако архейские карбонаты до сих пор встречались довольно редко, и обнаруживаемое преобладание среди архейских карбонатов известняков плохо подкреплено количественными данными. В протерозое среди карбонатов широко представлены доломиты, однако встречаются и известняки.

Одним из наиболее древних, наиболее обширных и наилучшим образом описанных раннепротерозойских карбонатных разрезов является разрез Трансвааль-Доломит — эпиконтинентальный шельфовый карбонатный разрез в ЮАР (рис. 6.1). Этот карбонатный разрез имеет возраст, превышающий 2200 млн. лет. Карбонаты разреза отлагались в обстановках верхней, средней и нижней приливных зон [29, 28, 130, 27, 119]. Обобщен-

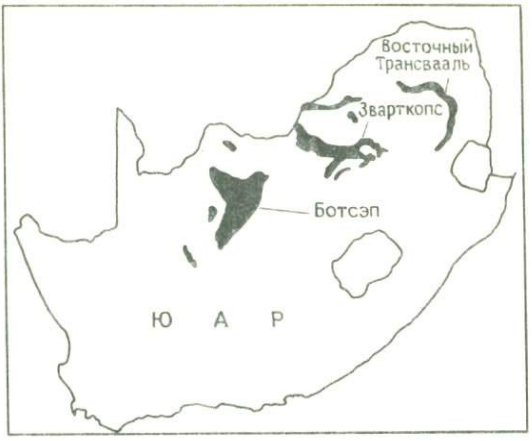


Рис. 6.1. Районы обнажений разреза Трансвааль-Доломит [29] (воспроизведено с разрешения Общества экономических палеонтологов и минералогов).

ная модель обстановки осаждения показана на рис. 6.2. В более глубоких нижних приливных зонах имеются сильно вытянутые строматолитовые холмики с хрупкой «завитой» текстурой. Эта зона сложена чистым доломитом. Мелководная нижняя приливная зона характеризуется вытянутыми сводами, которые могут содержать хрупкие и тонкие столбчатые строматолиты. Там, где волны ударяются о морское дно, приводя к возникновению турбулентной обстановки, в зоне возмущения образуются оолиты, онколиты, волноприбойные знаки и брекчии размыва. По направлению к берегу, в средней приливной области преобладают столбчатые строматолиты и некоторые плоские своды. В пределах мелководной нижней приливной возмущенной зоны и средней приливной зоны распространены

Рис. 6.2. Генерализованная модель условий отложения пород разреза Трансвааль-Доломит [29]. *1* — куполообразные строматолиты; *2* — оолиты, брекчии, онколиты, знаки ряби; *3* — связанные и не связанные между собой столбчатые строматолиты (воспроизведено с разрешения Общества экономических палеонтологов и минералогов).

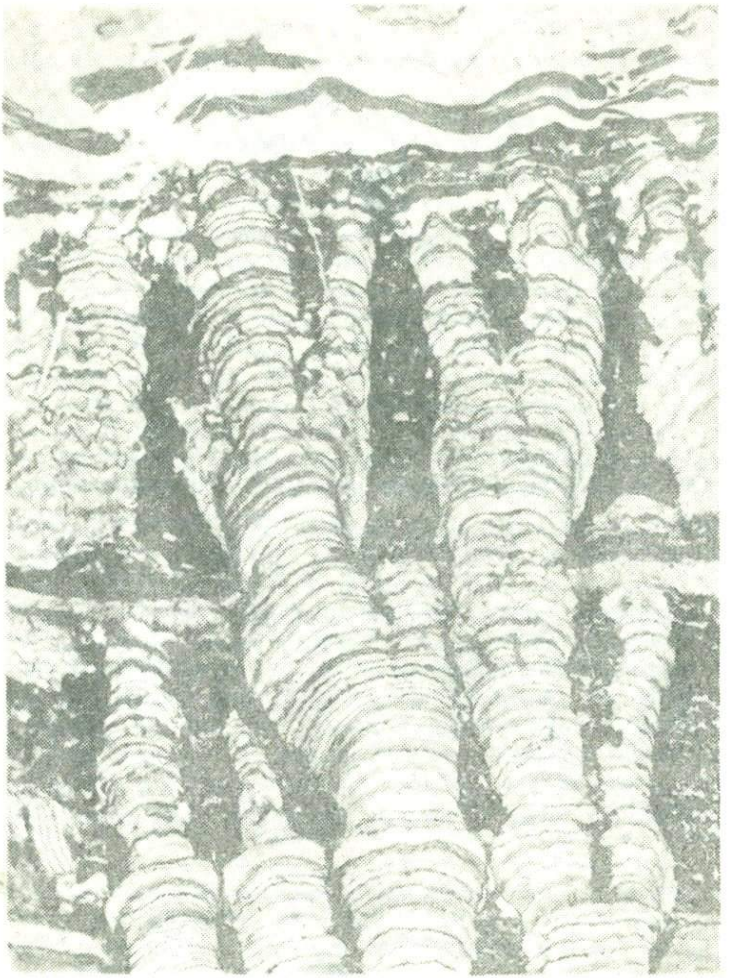


Рис. 6.3. Пальцевидные строматолиты из формации Денолт, Ньюфаундленд; плоскополяризованный свет; × 4,5 [18] (воспроизведено с разрешения Геологической службы Канады).

известняки и доломитизированные известняки. Позиция разреза Трансвааль-Доломит, вероятно, не является исключительной. Многие древние доломиты, очевидно, не принадлежат к числу верхнеприливных, а модель сабхи, наверное, не в состоянии объяснить интенсивную доломитизацию таких карбонатов.

В протерозойских осадках очень широко распространены строматолиты. Они были обнаружены в большинстве древних архейских осадочных пород Австралии [22, 132, 73] и Африки [84, 88], однако своего наиболее впечатляющего развития достигли в фанерозое [104, 105, 106, 107, 3]. В течение фанерозоя строматолиты становятся менее обильными; это, вероятно, произошло в результате эволюции и увеличения многообразия видов травоядных животных, которые питались на поверхностных водорослевых матах, а также роющих животных (илоедов), которые нарушали слоистость осадков [40]. Другие причины — конкуренция субстрата и изменение седиментологических условий, вызванное эволюцией скелетных организмов [94].

Роль водорослей в образовании карбонатных осадков до сих пор полностью не ясна. Некоторые водоросли, особенно кораллиновые пурпурные водоросли, секретируют $CaCO_3$ в стенках своих клеток. Фотосинтез, осуществляющийся водорослями, может также привести к изменениям условий среды, и это может оказаться достаточным для того, чтобы вызвать абиогенное осаждение. Третий важный источник — сине-зеленые водоросли, которые легко ловят тонкие частички осадочного материала на свои клейкие талломы; этот процесс, по-видимому, является наиболее важным способом возникновения водорослевых текстур, подобных тем, которые показаны на рис 6.3 [18].

Гебелейн и Хоффман [42] (см. также [16, 60]) считали, что помимо сказанного важна активная роль водорослей при образовании многих древних карбонатных пород, в которых наблюдается чередование доломитовых и кальцитовых слойков сантиметровой и миллиметровой толщины. Большинство этих слоистых карбонатов является строматолитовыми или микроводорослевыми. Для доломитовых слойков характерны одинаковая толщина, наличие битуминозных остатков, а также отсутствие эпикластических структур. Кальцитовые слойки, наоборот, имеют переменную толщину, в них отсутствуют битуминозные остатки и наблюдается эпикластическая структура. Для слоистой внутренней текстуры аналогичных современных строматолитов свойственно чередование слоев, обогащенных водорослями, и слоев, обогащенных осадками. Особенности слоев, обогащенных водорослями и осадками, аналогичны особенностям соответственно доломитовых и кальцитовых слойков древних осадков. Поэтому вполне вероятно, что доломитовые слойки в древних переслаивающихся осадках могли образоваться из слойков, обогащенных водорослями, а кальцитовые слойки — из слоев, обогащенных осадками. Лабораторные эксперименты на современных цианобактериях подтверждают такую точку зрения. Отношение Mg / Ca в веществе оболочки основной строматолитообразующей цианобактерии Schizotrix calciola в три-четыре раза больше, чем в окружающей морской воде. После гибели водорослей происходит выделение избыточного магния, которое, по-видимому, ответственно за осаждение доломита в слойках, до того занятых этими водорослями. Указанный процесс, очевидно, приводит к очень селективному распределению

доломита, которое контролируется первоначальным распределением биогенных слоев, обогащенных магнием.

В большинстве протерозойских карбонатных разрезов в значительных количествах присутствуют кремни. В некоторых осадочных разрезах в них имеются прекрасно сохранившиеся микрофоссилии [6, 103]. Такие кремни внесли большой вклад в современные представления о характере жизни в докембрии. Многие из кремней, по-видимому, отложились одновременно или почти одновременно с осадками. Видимо, проведено лишь немного количественных исследований доли кремней в докембрийских карбонатных разрезах, а из имеющихся данных следует, что кремни в карбонатных разрезах часто составляют от 5 до 10% и что они обычно распределены довольно неравномерно [59, 119, 27]. Эти наблюдения согласуются с данными о концентрации растворенного кремнезема в докембрийских океанах, значительно превышавшей его концентрацию в океанах в настоящее время [78], а также с осаждением кремней в умеренно эвапоритовых карбонатных обстановках.

В докембрийских карбонатных разрезах роль доломита несколько больше, чем в карбонатах палеозоя, и значительно больше, чем в карбонатах мезозоя и кайнозоя. Это довольно хорошо демонстрируется данными рис. 5.22, табл. 6.1 и 5.15, а также данными сводной таблицы 6.2. В последней приведены количества молей MgO, CaO и CO_2 на 1 кг карбонатов нескольких групп. Эти данные нельзя прямо преобразовать в отношения доломит/известняк, поскольку сумма количества молей (MgO + CaO) на 1 кг всегда больше, чем количество молей CO_2 на 1 кг. Это обусловлено тем, что карбонатные породы не чистые и некоторая часть входящих в них магния и кальция находится в составе силикатных минералов. Для фракции карбоната магния в карбонатной части этих средних образцов величина отношения MgO/MgO + CaO почти наверняка имеет резкий максимум. Если же предположить, что весь CaO в этих осадочных породах является составной частью карбонатов и что MgO* — количество молей MgO, находящееся в карбонатных фазах и определенное как разность

$$\text{MgO*}\ (\text{моль/кг}) = \text{CO}_2\ (\text{моль/кг}) - \text{CaO}\ (\text{моль/кг})\ , \qquad (6.1)$$

то величина отношения имеет умеренный минимум. В таком случае доля магния в карбонатных фазах определяется из выражения

$$\frac{\text{MgO*}}{\text{MgO*} + \text{CaO}} = \frac{\text{MgO*}}{\text{CO}_2}\ . \qquad (6.2)$$

Очевидно, действительная величина отношения Mg/Ca в докембрийских карбонатах ближе к минимальным, а не к максимальным значениям в табл. 6.2. Средняя величина отношения MgO*/MgO* + CaO докембрийских карбонатов равна приблизительно 0,22. Мольное отношение $Mg^{2+}/Ca^{2+} + Mg^{2+}$ в современной речной воде составляет в среднем око-

Таблица 6.1. Химический состав (в %) архейских и протерозойских карбонатов Русской платформы и Канадского щита [97]

Компоненты	Русская платформа		Канадский щит: архей и протерозой
	Архей	Протерозой (Pt_{1-2})	
	Количество анализов		
	7	25	11
SiO_2	13,76	15,62	18,27
TiO_2	0,02	0,12	0,18
Al_2O_3	2,16	2,14	3,00
Fe_2O_3	1,99	1,29	0,29
FeO	2,73	1,73	1,62
MnO	0,504	0,051	0,04
MgO	15,65	13,61	10,75
CaO	28,51	30,14	30,73
K_2O	0,28	0,28	0,67
Na_2O	0,31	0,11	0,32
P_2O_5	0,026	0,078	0,10
$C_{орг}$	—	0,01	0,47
CO_2	31,36	30,46	32,17
SO_3 (общ.)	0,06	0,56	0,57
H_2O	3,61	1,20	0,82
Сумма	100,97	98,30	100,00

ло 0,30. Это означает, что если бы Mg^{2+} и Ca^{2+} в современных реках полностью осаждались в составе доломита и известняка, то величина отношения доломит/известняк была бы несколько больше соответствующего отношения в докембрийских карбонатах. В изверженных породах средние величины отношения MgO/CaO примерно равны единице, что хорошо иллюстрируется рис. 6.4 и 6.5, на которых содержания MgO и CaO в изверженных породах, приведенные в табл. 5.6, отложены в зависимости от содержаний железа в этих породах. Сюда не включались данные по составу высокомагнезиальных пород, таких, как коматииты. В масштабах континента количество таких пород, вероятно, довольно невелико, так что отсутствие данных по этим породам при дальнейшем рассмотрении не будет заметно отражаться на выводах.

Тот факт, что отношение Mg/Ca в докембрийских карбонатах существенно меньше единицы, указывает на то, что либо в фанерозое вынос маг-

Таблица 6.2. Доломит и известняк в карбонатах Русской и Северо-Американской платформ. Рассчитано по данным Ронова и Мигдисова [97]

	Mg	CaO	CO_2	$\frac{MgO}{MgO+CaO}$	$\frac{MgO}{MgO+CaO}$
	моль/кг			моль/моль	
Русская платформа					
Архей	3,88	5,09	7,13	0,43	0,29
Протерозой (Pt_{1-2})	3,37	5,38	6,92	0,39	0,22
Поздний протерозой	1,62	4,64	5,28	0,26	0,12
Палеозой	2,22	7,06	8,35	0,24	0,17
Мезозой и кайнозой	0,25	7,36	7,17	0,03	0
Канадский щит и Северо-Американская платформа					
Архей и протерозой	2,67	5,49	7,31	0,33	0,25
Палеозой	2,12	7,57	9,58	0,22	0,21
Мезозой и кайнозой	0,71	7,93	8,30	0,08	0,04

ния в процессе выветривания не был равен выносу кальция, либо что отношение Mg/Ca в карбонатах этого эона значительно отличалось от отношения выносимых количеств указанных элементов. Это соответствовало бы действительности, если бы магний удалялся и(или) перед седиментацией добавлялся бы кальций. Вынос MgO из изверженных пород в процессе выветривания, по-видимому, всегда был менее полным по сравнению с выносом кальция. Это довольно хорошо иллюстрируется составами архей-

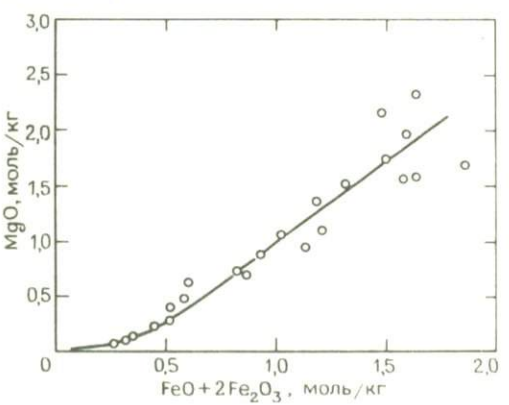


Рис. 6.4. Зависимость между содержаниями MgO и ($FeO + 2Fe_2O_3$) в изверженных породах; данные взяты из табл. 5.6.

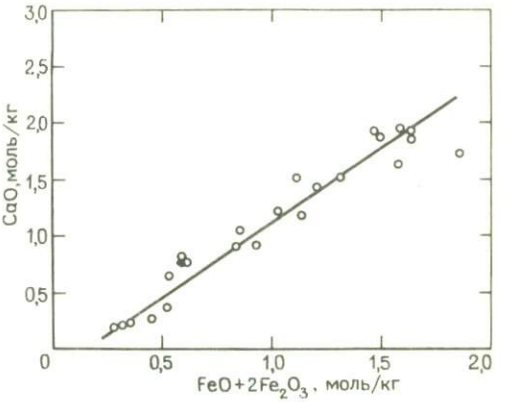


Рис. 6.5. Зависимость между содержаниями CaO и (FeO + + $2Fe_2O_3$) в изверженных породах; данные взяты из табл. 5.6.

ских и протерозойских сланцев Канадского щита, приведенными в табл. 5.9. Сланцы весьма бедны карбонатами. Поэтому величина $(MgO)_{сил}$ может быть рассчитана достаточно точно. Количество молей CaO на 1 кг смесей больше количества молей CO_2. Представляется вероятным, что большая часть CO_2 находится в составе $CaCO_3$, что оставшийся CaO находится в составе одной или нескольких силикатных фаз и что MgO полностью или почти полностью находится в составе одной или нескольких силикатных фаз. Если CO_2 в этих смесях частично или полностью входит в состав доломита, вычисленные величины $(MgO)_{сил}$ будут слишком большими, но только в предельном случае, поскольку количество CO_2 в большинстве этих сланцев значительно уступает количеству MgO. Рассчитанные величины $(MgO)_{сил}$ были преобразованы в величины $(MgO)_{сил.\ корр}$ по методике, описанной в гл. 5:

$$(MgO)_{сил.\ корр} \equiv (MgO)_{сил} \times \frac{15{,}6}{Al_2O_3,\ вес.\%}\ . \qquad (6.3)$$

Значение $FeO + 2Fe_2O_3$ для смесей рассчитывалось на основании данных табл. 5.9, а $(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр}$ рассчитывалось так же, т. е. путем нормализации к содержанию Al_2O_3, равному 15,6%:

$$(FeO + 2Fe_2O_3)_{корр} \equiv (FeO + 2Fe_2O_3) \cdot \frac{15{,}6}{Al_2O_3,\ вес.\%}\ . \qquad (6.4)$$

Величины $(MgO)_{первичн}$, т. е. содержание MgO в материнских изверженных породах для этих сланцев, после этого получались при помощи графика рис. 6.4. На рис. 6.6 нанесены величины $(MgO)_{сил.\ корр}$ для смешанных сланцев с соответствующими значениями $(MgO)_{первичн}$. Получившиеся результаты несколько неожиданны. Все анализы смешанных сланцев, кроме трех, легли вблизи линии, вдоль которой $(MgO)_{сил.\ корр}$ равно $(MgO)_{первичн}$. Остальные три смеси, составы которых не легли вблизи

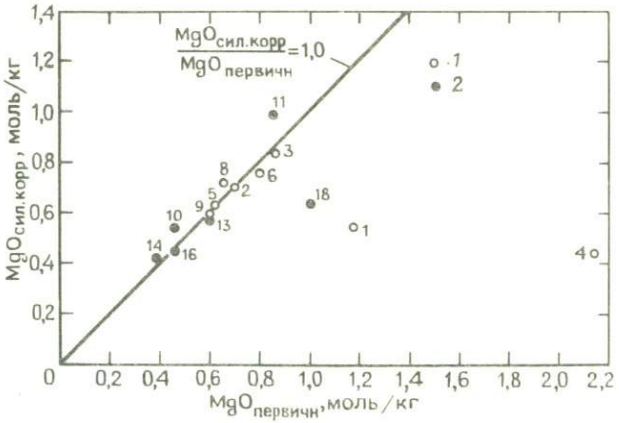


Рис. 6.6. Зависимость между значением параметра $(MgO)_{сил.\ корр}$ и содержанием $(MgO)_{первичн}$ в сложносмешанных пробах сланцев (табл. 5.9). Описание методики расчета этих величин см. в тексте. Цифры около точек соответствуют нормам смесей в табл. 5.9. *1* — сланцы архея; *2* — сланцы эфебия.

этой линии, имеют значения $(MgO)_{сил.\ корр}$, находящиеся в пределах диапазона других смесей, а значения $(MgO)_{первичн}$ существенно бóльшие. Вполне возможно, что железо добавлялось в эти сланцы из посторонних источников и что по этой причине рассчитанные величины $(MgO)_{первичн}$ оказались слишком большими. Если эта интерпретация правильна, то данные на рис. 6.6 в целом свидетельствуют о том, что схема расчета является обоснованной и что в процессе преобразования изверженных пород в рассматриваемые сланцы архея и протерозоя терялось очень небольшое количество MgO.

Если эти сланцы являются представительными для сланцев архея и протерозоя в целом, то количества доломита в карбонатах этих эонов объясняются поставками магния не только путем выветривания изверженных пород, но и из каких-либо других источников. В настоящее время из этих других источников поставки магния известно только подводное изменение базальтов, происходящее при довольно специфических условиях. В целом изменение океанских базальтов, по-видимому, скорее приводит к фиксации магния, а не является его источником (см. ниже), и вряд ли этот процесс приводил к поставке магния, необходимого для образования архейских и протерозойских доломитов. Скорее всего, канадские сланцы (см. табл. 5.9) являются продуктами очень слабого выветривания. Эту интерпретацию подтверждают данные на рис. 6.7 для докембрийской лютитовой смеси по Нанцу [86] (см. табл. 4.8 в [55]) и для позднедокембрийских (Sn) сланцев Русской платформы.

Расположение точек на рис. 6.7 значительно отличается от их расположения на рис. 6.6. Отсутствует группировка точек вдоль линии с накло-

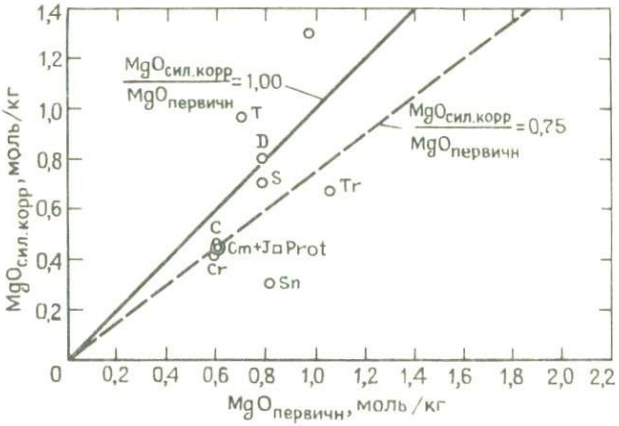


Рис. 6.7. Зависимость между значением параметра $(MgO)_{сил.\ корр}$ и содержанием $(MgO)_{первичн}$ в сланцах Русской платформы (табл. 5.12) и в докембрийских лютитовых смесях (табл. 4.8 в работе [55]). Описание методики расчета этих величин см. в тексте. Символы около точек соответствуют символам в табл. 5.12.

ном, равным 1,0. Большая часть точек смешанных сланцев расположена ниже этой линии, и нет заметной группировки результатов анализов для средних составов кембрийских, каменноугольных, юрских и меловых сланцев. Данные по девонским и силурийским сланцам легли вблизи линии с наклоном, равным 1,0; результаты анализов триасовых и пермских сланцев ложатся значительно выше этой линии.

Разброс точек на рис. 6.7 в некоторой степени обусловлен вариациями содержаний карбонатов в анализируемых смешанных сланцах. Увеличение $(MgO)_{сил.\ корр}$ с ростом содержаний CO_2 в фанерозойских сланцах отмечалось в предыдущей главе; пермские сланцы Русской платформы особенно обогащены карбонатами, и с этим, очевидно, связано их положение на рис. 6.7. С другой стороны, силурийские сланцы, состав которых располагается немного ниже линии с наклоном, равным 1,0, почти так же обогащены карбонатами, как и пермские сланцы. Понятно, что различия в содержании карбонатов в этих сланцах являются не единственной причиной рассеяния данных на рис. 6.7. Важную роль должны играть различия в источнике сноса и в интенсивности выветривания материнских пород.

Для точного измерения глобального перехода магния в карбонаты в процессе выветривания необходимы результаты глобального опробования. При отсутствии такого опробования линия может быть проведена очень приблизительно; для данных, нанесенных на рис. 6.7, линия имеет наклон, равный 0,75; она в значительной мере тяготеет к скоплению точек около координат $(MgO)_{первичн} = 0{,}60$ моль/кг, $(MgO)_{сил.\ корр} = 0{,}45$ моль/кг. Эта линия интересна тем, что она соответствует составу протерозойских и палеозойских карбонатов. Поскольку в материнских изверженных породах

$(MgO)_{первичн} \approx (CaO)_{первичн}$ и CaO почти полностью выщелачивается в процессе выветривания, из данных, располагающихся на рис. 6.7 вдоль линии с наклоном, равным 0,75, следует, что величина отношения катионов $[Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+})]$, высвобождающихся в процессе выветривания, составляет

$$\frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}} \approx \frac{0{,}25}{0{,}25 + 1{,}00} = 0{,}20.$$

Эта величина близка к отношению [MgO*/(MgO + CaO)] в домезозойских карбонатах. Поэтому можно присоединиться к выводу о том, что большая часть магния и кальция, высвобождавшихся в процессе выветривания, отлагалась в составе карбонатов в течение всей истории Земли, за исключением последних нескольких сотен миллионов лет. Количественно оценить разницу между поставкой Mg^{2+} и Ca^{2+} за счет выветривания и ее роль в отложении известняков и доломитов в течение докембрия и палеозоя не представляется возможным. Это обусловлено тем, что мы мало знаем как о поставке, так и о роли выветривания. Однако вполне возможно, что величина отношения Mg/Ca в домезозойских карбонатах отличалась от соответствующего отношения количеств магния и кальция, высвобождавшихся в процессе выветривания, не больше чем в два раза. Это, конечно, не распространяется на карбонаты мезозоя и кайнозоя; разница же нуждается в объяснении.

3. Цикл магния в океанах

В течение некоторого времени считалось, что отложение магния в составе карбонатов на современном этапе играет незначительную роль в выводе этого элемента из океана. Например, в 1960-х годах большинство исследователей считали (см., например, [76]), что Mg^{2+} осаждается в океанах главным образом в результате образования в морских осадках аутигенных глинистых минералов. Эта точка зрения подверглась сомнению после того, как Дривер [21] не нашел магнезиальных аутигенных глин, которые должны были бы образовываться в результате такого механизма удаления магния. Позднее было установлено, что Mg^{2+} очень эффективно удаляется из океанской воды в ходе ее взаимодействия с базальтами при повышенных температурах, а также во многих случаях при низких температурах. В настоящее время считается возможным, что значительная часть современного привноса Mg^{2+} реками удаляется из океанов в результате взаимодействия океанских вод с базальтами ложа океана.

В 1978 г. Холленд [55] опубликовал обзор результатов лабораторных исследований, свидетельствующих об эффективности взаимодействия базальтов с океанской водой, приводящего к удалению Mg^{2+} из океанов. Позднее вывод о том, что Mg^{2+} количественно удаляется из океанской воды в ходе ее взаимодействия при повышенных температурах с базальтами

срединно-океанских хребтов, был подтвержден анализами вод из четырех горячих источников в гребневой части Галапагосского спрединговой хребта [23] и из горячих источников в гребневой части Восточно-Тихоокеанского поднятия на 21° с. ш. [24]. Однако в оценке роли этого процесса при выводе Mg^{2+} речного стока из океанов все еще остается много неопределенного. Ливингстон [71] предложил принять среднюю величину концентрации Mg^{2+} в речных водах равной 4,1млн$^{-1}$. Позднее Мейбек [79] оценил величину средней концентрации Mg^{2+} с поправкой на антропогенный привнос. Она оказалась равной 3,3 млн$^{-1}$. В настоящее время наиболее близкой к истине оценкой годового полного речного стока в океаны, вероятно, является значение $4{,}6 \cdot 10^{19}$ см^3 / год (обзор см. в работе [55], гл. 3).

Таким образом, неантропогенный привнос Mg^{2+} в океаны приблизительно равен

$$\frac{3{,}3 \cdot 10^{-6} \dfrac{\text{г } Mg^{2+}}{\text{г речн. воды}} \times 4{,}6 \cdot 10^{19} \dfrac{\text{г речн. воды}}{\text{год}}}{24{,}33 \dfrac{\text{г } Mg^{2+}}{\text{моль}}} = 0{,}6 \cdot 10^{13} \frac{\text{моль}}{\text{год}}.$$

Если взаимодействие океанской воды с базальтами при повышенных температурах является основным механизмом, посредством которого Mg^{2+} речного стока удаляется из океанов, то величина потока морской воды через горячие базальты должна быть равной

$$\left(\frac{dV_{\text{ок.}}}{dt}\right)_{\text{рассчетн}} \cong \frac{0{,}6 \cdot 10^{13} \text{ моль / год}}{53 \cdot 10^{-3} \text{ моль } Mg^{2+} \text{ / кг ок.воды}} \cong 1{,}1 \cdot 10^{14} \frac{\text{кг ок.воды}}{\text{в год}}$$

Неопределенность этой величины обусловлена главным образом тем, что достаточно точно не известна (ошибка около 30°) величина речного стока Mg^{2+}.

Точность оценки количества океанской воды, ежегодно взаимодействующей с горячими базальтами, значительно меньше. Общее количество тепла, выносимого из срединных хребтов вследствие циркуляции океанской воды через горячие базальты, оценивается величиной $(4{,}9 \pm 1{,}2) \cdot 10^{19}$ кал/год [108, 23, 24]. Эта цифра была получена на основании значений аномалий теплового потока, наблюдаемых вблизи оси спрединга на срединно-океанских хребтах, на связи между содержанием ^{3}He в водах горячих источников на срединно-океанских хребтах, а также баланса ^{3}He в атмосфере [74, 15]. Если все это количество тепла в осевой зоне спрединга срединно-океанских хребтов или около нее расходуется на нагрев до температуры около 300°C циркулирующих в океанской коре растворов, то поток океанской воды через срединно-океанские хребты составляет приблизительно

$$\frac{(4{,}9 \pm 1{,}2) \cdot 10^{19} \text{ кал / год}}{3{,}3 \cdot 10^{5} \text{ кал / год}} \approx (1{,}5 \pm 0{,}4) \cdot 10^{14} \text{ кг / год}.$$

Таким образом, весь речной сток Mg^{2+} в океаны мог бы удаляться при взаимодействии океанской воды с горячими базальтами. Исходя из этих данных, вполне определенно можно сказать, что не все тепло, извлекаемое в срединно-океанских хребтах циркулирующей океанской водой, выделяется с высокотемпературными растворами в осевых зонах спрединга. Значительное количество тепла выделяется при более низких температурах на некотором расстоянии от осей спрединга. Его величина точно не известна, однако, вероятно, составляет от 65 до 85% общего количества тепла, извлекаемого гидротермами в срединно-океанских хребтах [50]. При температурах свыше 150°C Mg^{2+} из океанской воды быстро извлекается в результате ее взаимодействия с базальтами; при более низких температурах (около 70°C) он, по-видимому, также извлекается, причем скорости при этом значительны. Объем разогретой океанской воды, необходимый для выноса данного количества тепла из срединно-океанских хребтов, при уменьшении температуры разогрева воды возрастает. Общее количество Mg^{2+}, удаляемое из океанов вследствие циркуляции океанской воды через срединные хребты, зависит, таким образом, от распределения максимальной и выходной температур циркулирующей океанской воды. Можно показать, что скорость выделения Mg^{2+} довольно близка к речному стоку этого элемента. Однако величина оценки действительной скорости вывода все еще достаточно неопределенна.

Имеются независимые данные, показывающие, что не весь Mg^{2+} речного стока выводится из океанов в срединно-океанских хребтах или вблизи них. Mg^{2+} речного стока, по-видимому, также выводится из океанов в результате взаимодействия океанской воды с базальтами при температуре, близкой к 0°C вдали от срединных хребтов. Концентрация Ca^{2+} в поровых водах океанских осадков с глубиной обычно увеличивается, тогда как концентрация Mg^{2+}, как правило, уменьшается. Два примера таких профилей показаны на рис. 6.8а и 6.8б. На них приведены данные для поровых вод

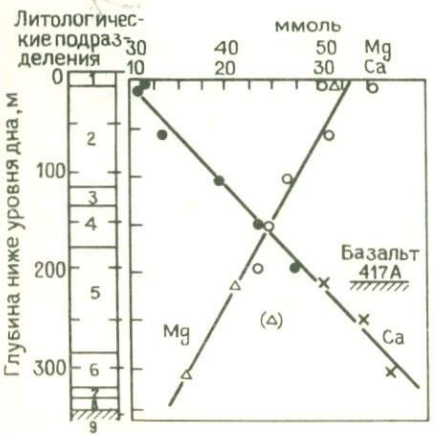


Рис. 6.8а. Концентрации Mg^{2+} и Ca^{2+} в поровых водах донных осадков кернов скважин 417А и 417D Проекта глубоководного бурения [43] (воспроизведено с разрешения авторов).

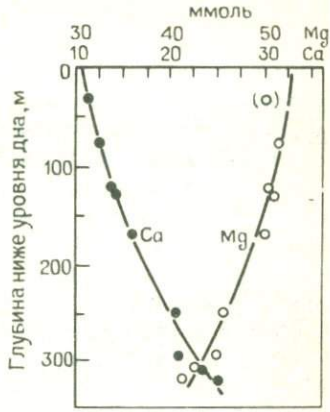


Рис. 6.8б. Концентрации Mg^{2+} и Ca^{2+} в поровых водах донных осадков керна скважины 418 Проекта глубоководного бурения [43] (воспроизведено с разрешения авторов).

донных осадков из кернов скважин 417 и 418 Проекта глубоководного бурения, проникших в фундамент океанского дна, имеющий возраст 108 млн. лет, в районе, показанном на рис. 6.9. Наблюдаемые градиенты концентраций кальция и магния, вероятно, возникают вследствие изменения базальтов, подстилающих осадки в этом районе, а также вследствие миграции этих двух ионов сквозь толщу осадков над базальтами. Такая интерпретация подтверждается результатами исследования изотопного состава кислорода поровых вод [68, 75].

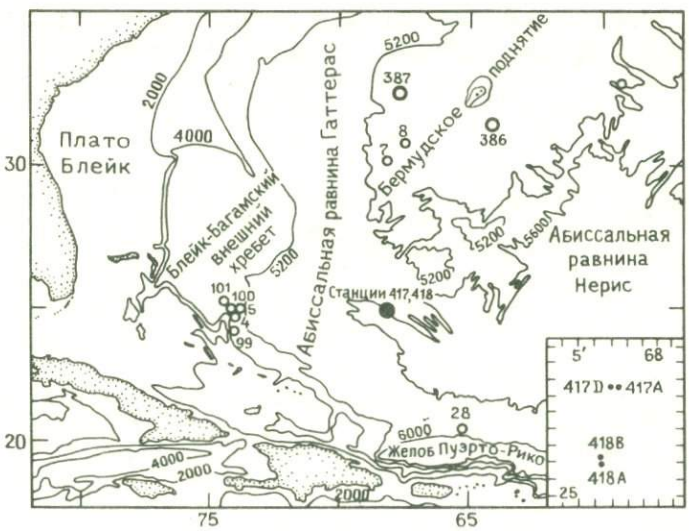


Рис. 6.9. Расположение станций отбора кернов скважин 417 и 418 Проекта глубоководного бурения [101] (воспроизведено с разрешения авторов).

Довольно любопытно, что измененные базальты из кернов скважин 417 и 418 обеднены как кальцием, так и магнием [20], причем обеднение кальцием значительно больше. Эти данные наряду с данными по профилям поровых вод позволяют предположить, что в прошлом как кальций, так и магний выносились из базальтов и что в настоящее время небольшие количества магния привносятся в базальты за счет остающегося кальция. Понятно, что поток магния из базальтов и в базальты существенно зависит от физико-химических условий во время процесса их изменения [118]. До тех пор пока мы не будем располагать большей информацией об изменении базальтов ниже уровня океанского дна, мы не сможем достаточно полно охарактеризовать картину общей миграции магния между базальтами и океанской водой при низких температурах. Однако ниже будут приведены доводы в пользу того, что для цикла магния в океанах количественно более значима роль взаимодействия между базальтами и океанской водой при температурах 70°C [44].

Для современного геологического этапа уравнение баланса масс магния в океанах может быть записано в следующем виде:

$$_{\text{р.в}}m_{Mg^{2+}} \frac{dV_{\text{р.в}}}{dt} \cong {}_{\text{ок}}m_{Mg^{2+}} \cdot \frac{dV_{\text{ок}}}{dt} + \phi_{\text{дол}} + \phi_{\text{баз}}, \qquad (6.5)$$

где $_{\text{р.в}}m_{Mg^{2+}}$ — средняя концентрация Mg^{2+} в речных водах (моль / кг); $dV_{\text{р.в}}$ — годовой водный сток (кг / год); $_{\text{ок}}m_{Mg^{2+}}$ — концентрация Mg^{2+} в океанской воде (моль / кг); $\frac{dV_{\text{ок}}}{dt}$ — годовой поток океанской воды через горячие базальты (кг / год); $\phi_{\text{дол}}$ — скорость выведения Mg^{2+} в состав доломита (моль / год); $\phi_{\text{баз}}$ — скорость перевода Mg^{2+} из океанской воды в базальты в результате их взаимодействия при низких температурах (моль / год).

Понятно, что уравнение (6.5) не полностью отражает баланс магния в океанах. В нем не учитываются реакции катионного обмена на глинах, образование аутигенных глинистых минералов, а также отложение магнезиального кальцита. Ранее [55] было доказано, что в этих процессах расходуется лишь небольшая часть от современного речного стока; за прошедшие годы не было получено ни одного серьезного факта, опровергающего эту оценку или требующего ее пересмотра. В настоящее время величина члена уравнения $\phi_{\text{дол}}$, конечно, также мала, однако он был оставлен в уравнении ввиду того, что в прошлом его роль была велика.

Выше было высказано предположение о том, что процесс образования доломита доминировал при выведении магния из океанов в домезозойское время. Было также показано (в гл. 5), что возврат Mg^{2+} в сланцы путем образования в океанах магнезиальных глинистых минералов не может объяснить небольшое количество доломита среди мезозойских и кайнозойских карбонатов. Поэтому смена механизма удаления Mg^{2+}, приведшая к увеличению его потерь в подводных базальтах, очевидно, вызвала уменьшение

Таблица 6.3. Сопоставление химического состава океанской воды, состава высокотемпературных растворов источников на 21° с. ш., а также рассчитанного приведенного к 350 °С состава первичного гидротермального раствора, формирующего воды теплых источников Галапагосского центра спрединга [24]

	Галапагосский центр спрединга	21° с. ш.	Океанская вода
Li	1142—689	820	28
K	18,8	25,0	10,1
Rb	20,3—13,4	26,0	1,32
Mg	0	0	52,7
Ca	40,2—24,6	21,5	10,3
Sr	87	90	87
Ba	42,6—17,2	95—35	0,145
Mn	1140—360	610	0,002
Fe	+	1800	–
Si	21,9	21,5	0,160
SO_4	0	0	28,6
H_2S	+	6,5	0

Примечание. Концентрации Li, Rb, Sr, Ba, Mn и Fe даны в мкмоль·кг$^{-1}$, остальных компонентов — в ммоль·кг$^{-1}$. Разброс результатов по Галапагосскому центру спрединга возник в результате различных соотношений концентраций элементов в зависимости от температуры, наблюдаемых для разных источников. Знаком (+) отмечено неконсервативное поведение элемента при смешении первичных гидротермальных растворов с океанской водой ниже уровня дна, знаком минус (–) отмечены случаи, когда концентрация элемента в океанской воде точно не известна.

скорости образования доломита. Поскольку эти потери сопровождались привносом в океаны Ca^{2+} (табл. 6.3), увеличение потерь Mg^{2+} в подводных базальтах не сказалось на общей скорости осаждения карбонатов в океанах.

Относительная роль трех членов в правой части уравнения (6.5) зависит от целого ряда факторов. Однако существенную роль играют лишь те из них, которые влияют на величину первого члена. Поскольку выведение Mg^{2+} из океанской воды, взаимодействующей с базальтами при температурах, превышающих примерно 150°С, является почти полным, скорость выведения Mg^{2+} при помощи этого процесса равна произведению концентрации Mg^{2+} в океанской воде на расход океанской воды, циркулирующей через горячие базальты ($dV_{ок}/dt$). Бóльшая роль вывода Mg^{2+} при помо-

щи этого механизма в настоящее время по сравнению с домезозойским временем, вероятно, обусловлена либо большим расходом циркулирующей через срединные хребты океанской воды, либо суммой этих двух факторов. В следующем разделе будут рассмотрены вопросы, касающиеся скорости циркуляции океанской воды через срединные хребты в геологическом прошлом.

4. Циркуляция океанской воды через срединные хребты в настоящее время и в геологическом прошлом

Содержание лития в осадочных породах. Потенциальными индикаторами скорости циркуляции океанской воды через срединные хребты могут быть отдельные физические, химические и изотопные свойства океанских осадков и осадочных пород. Среди этих индикаторов содержание лития в осадочных породах является одним из наиболее интересных и многообещающих. В своей работе по фракционированию химических элементов в обстановках осадконакопления Ведеполь [134] отмечал, что в осадочных породах концентрации ряда элементов значительно больше их концентраций в изверженных породах. Его данные приведены на рис. 6.10 и 6.11. Избыток большинства этих элементов в осадочных породах довольно просто объясняется дегазацией внутренних частей Земли. Несомненно, что это справедливо для избытка углерода, азота, серы, селена, хлора, брома и иода. Вероятно, это также справедливо для мышьяка, сурьмы и ртути. Справедливо ли это для молибдена, индия и олова — вопрос спорный. Небольшой, но реально существующий избыток лития в осадочных породах почти наверняка не является следствием этого процесса. В своей статье Ведеполь [134] довольно смело заявил, что поведение лития «пока не может быть объяснено». В настоящее время существует убедительное доказа-

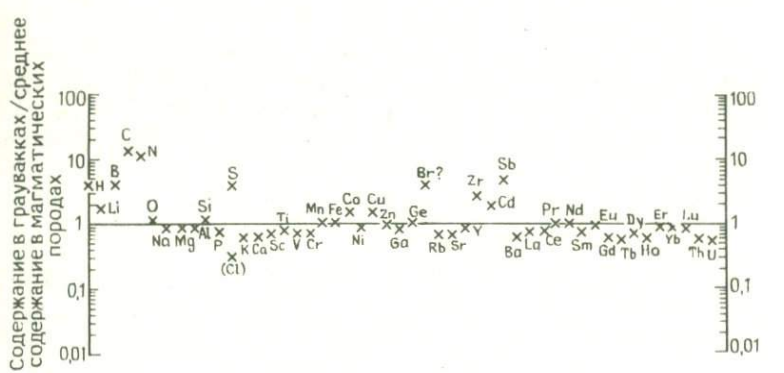


Рис. 6.10. Содержания химических элементов в граувакках, нормированные к среднему составу магматических пород [134] (воспроизведено с разрешения издательства Pergamon Press, Ltd.).

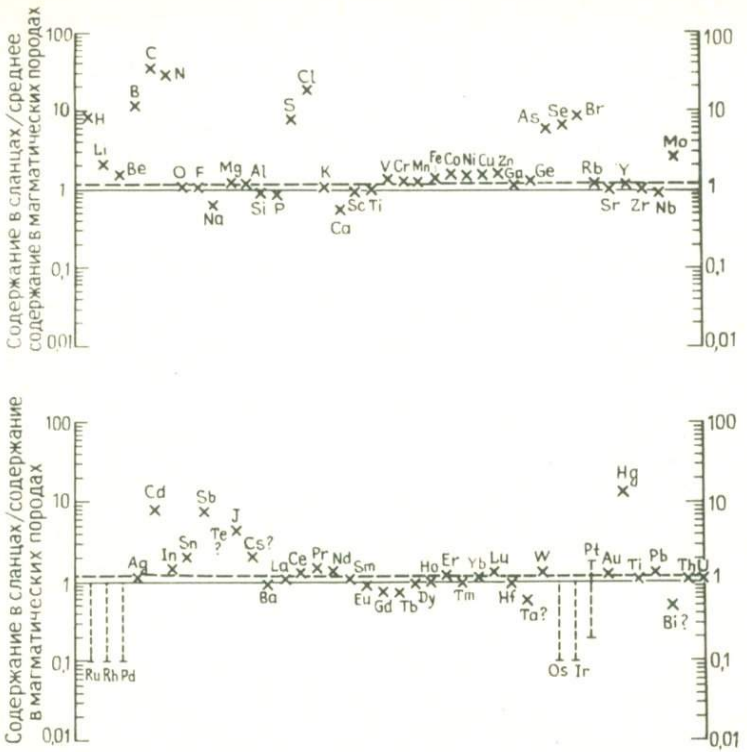


Рис. 6.11. Содержания химических элементов в сланцах, нормированные к среднему составу магматических пород [134] (воспроизведено с разрешения издательства Pergamon Press, Ltd.).

тельство того, что избыток лития в осадочных породах обусловлен циркуляцией океанской воды через срединные хребты [55].

Данные Ведеполя [134] по содержанию лития в магматических породах верхней части континентальной коры (30 млн$^{-1}$), в граувакках (51 млн$^{-1}$) и в сланцах (66 млн$^{-1}$) сходны с данными более ранних и более поздних компиляций. В табл. 6.4, составленной Стертом [144], обобщено большое количество имевшихся в его распоряжении данных по содержанию лития в изверженных породах. Результаты анализов гранитов, риолитов, гранофиров и изверженных пород сходного состава были сгруппированы в графе для кислых пород; диоритов, андезитов, трахитов, гранодиоритов, дацитов, сиенитов и монцонитов — в графе для средних пород; базальтов, долеритов и габбро — в графе для основных пород. В каждой из этих трех групп данные подразделены на данные советских и зарубежных исследователей. Средние содержания лития в двух подгруппах существенно различа-

Таблица 6.4. Содержание лития в изверженных породах, млн$^{-1}$ [114]

Типы образцов	Советские образцы		Зарубежные образцы		Все образцы		
	Количество образцов	Среднее содержание лития	Количество образцов	Среднее содержание лития	Количество образцов	Среднее содержание лития	$\frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$
Кислые породы	281	41	149	68	430	50	4,8
Средние изверженные породы	439	30	92	22	531	28	2,1
Основные породы	103	29	163	13	266	19	3,3

ются. Это особенно справедливо для гранитных пород. Такое различие, вероятно, частично обусловлено различиями в классификации пород, а частично — относительной ролью в двух подгруппах образцов высоколитиевых гранитов.

Аналитические данные для каждого из трех типов пород наносились на вероятностную бумагу; определялась концентрация лития при 16 и 84% кумулятивной встречаемости. Стандартное отклонение (σ) рассчитывалось по уравнению

$$\sigma = \frac{f_{84} - f_{16}}{2}. \qquad (6.6)$$

В последней колонке табл. 6.4 приведены величины трехкратного стандартного отклонения для каждой из трех групп пород. Точный смысл этой функции не совсем ясен; многие из результатов, использованных при расчетах, сами являлись средними величинами; нет данных о распределении отдельных значений концентраций в этих подгруппах. Тем не менее вероятно, что наиболее близкое к истинному среднее содержание лития в изверженных породах равно примерно 30 млн$^{-1}$; неточность определения этой величины составляет, видимо, около 5 млн$^{-1}$.

В табл. 6.5 приведены обобщенные данные о содержании лития в осадочных породах. Даны также содержания для различных типов осадочных пород. Величины стандартного отклонения рассчитывались так же, как и для изверженных пород. Среди советских данных преобладают данные Ронова и др. [98], проанализировавших сложносмешанные пробы нескольких типов осадочных пород Русской платформы, имеющих возраст от позднедокембрийского до четвертичного. Методика составления этих сложносмешанных проб не совсем понятна. Они не идентичны пробам, которые были описаны Виноградовым и Роновым [128, 129]. Как отмечают Ронов и др. [98], в сложносмешанных пробах наблюдается довольно хорошая корреляция между содержаниями лития и алюминия. Эта корреляция демонстрируется относительно небольшим разбросом величин отношения Li / Al в

Таблица 6.5. Содержание лития в осадочных породах, млн$^{-1}$ [114]

Типы пород	Советские образцы		Зарубежные образцы		Все образцы		
	Количество образцов	Среднее содержание лития	Количество образцов	Среднее содержание лития	Количество образцов	Среднее содержание лития	$\frac{3\sigma}{\sqrt{n}}$
Глины и сланцы	417	74	122	62	539	71	5,1
Песчаники	467	31	18	24	485	31	1,8
Карбонаты	324	14	28	22	352	15	1,2

табл. 6.6, а также графиком на рис. 6.12. Средние величины отношений Li / Al в глинах и сланцах, песках и алевритах, а также в карбонатных породах очень близки. Сплошная линия на рис. 6.12 является линией наилучшего приближения; она проведена через значения средних содержаний лития и алюминия в трех выделенных типах осадочных пород. Этой линии соответствует величина отношения Li / Al, равная $0{,}95 \cdot 10^{-3}$ г / г. Эта величина значительно больше среднего отношения Li / Al в изверженных породах. Если за среднее содержание лития в изверженных породах принять (30 ± 5) млн$^{-1}$, а за среднее содержание Al_2O_3 — 15,6% (Al 8,3%), то

$$\left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right)_{\text{изверж}} \approx \frac{(30 \pm 5)}{8{,}3} \cdot 10^{-4} = (0{,}36 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-3} \text{ г / г.}$$

Эта величина почти в три раза меньше соответствующего отношения для осадочных пород Русской платформы. Ни в одном из нанесенных на график рис. 6.12 отдельных определений состава осадочных пород не наблюдается столь незначительная величина отношения Li / Al, как $0{,}36 \cdot 10^{-3}$. Ясно, что в процессе преобразования материнских изверженных пород в осадочные породы Русской платформы они приобрели значительные количества лития. Подобные по составу осадочные породы в других частях Земли отсутствуют. Однако сходство приведенных в табл. 6.5 средних содержаний лития в осадочных породах Русской платформы и других частей Земли предполагает, что данные в табл. 6.6 являются достаточно представительными.

Эти данные можно использовать для расчета средней скорости поступления лития в изверженные породы в процессы их преобразования в осадочные породы. Приращение количества лития приблизительно составляет

$$\Delta \left(\frac{\text{Li}}{\text{Al}}\right) \times \frac{\text{Al, вес.\%}}{100} \approx \{[0{,}95 \pm 0{,}05] \cdot 10^{-3} -$$

$$- [0{,}36 \pm 0{,}06] \cdot 10^{-3}\} \times \frac{8{,}3}{100} \approx (49 \pm 8) \cdot 10^{-6} \text{ г Li / г изверженной породы.}$$

Таблица 6.6. Содержание лития в сложносмешанных пробах осадочных пород Русской платформы

Стратиграфический интервал	Глины и глинистые сланцы					Пески и алевриты					Карбонатные породы				
	Число средних проб	Число образцов в пробах	Li, млн$^{-1}$	Al %	$\frac{Li}{Al}\cdot10^3$	Число средних проб	Число образцов в пробах	Li, млн$^{-1}$	Al %	$\frac{Li}{Al}\cdot10^3$	Число средних проб	Число образцов в пробах	Li, млн$^{-1}$	Al, %	$\frac{Li}{Al}\cdot10^3$
Рифей, сердобская серия (Rf_3^{serd})	3	44	34	7,74	9,48	5	291	21	3,62	0,58	3	106	15	3,46	0,43
Венд, валдайская серия (V)	11	478	74	9,14	0,81	12	390	46	5,95	0,77	—	—	—	—	—
Кембрий (Cm)	10	217	78	9,18	0,85	5	129	28	3,99	0,70	—	—	—	—	—
Ордовик (O)	10	187	47	7,08	0,66	14	214	25	4,24	0,59	8	473	16	2,26	0,71
Силур (S)	6	531	50	7,55	0,66	—	—	—	—	—	5	379	18	2,16	0,83
Средний девон (D_2)	20	264	107	8,32	1,28	29	783	43	3,40	1,26	45	780	20	2,58	0,77
Франский ярус (D_3^{fr})	23	638	71	7,72	0,92	32	745	36	3,58	1,00	79	2762	10	1,18	0,85
Фаменский ярус (D_3^{fm})	5	94	169	6,17	2,74	9	117	40	4,39	0,91	37	2213	25	1,13	2,21
Нижний карбон (C_1)	25	206	137	10,55	1,30	14	121	55	3,45	1,59	22	717	4	0,28	1,43
Средний карбон (C_2)	8	111	88	8,32	1,06	6	31	38	5,96	0,64	24	1229	14	0,24	5,83
Верхний карбон (C_3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	520	12	0	—
Нижняя пермь (P_1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	715	12	0	—
Уфимский ярус (P_2^{uf})	2	20	60	7,28	0,82	4	82	40	5,33	0,75	—	—	—	—	—
Казанский ярус (P_2^{kaz})	3	63	73	6,03	1,21	3	50	31	4,33	0,71	4	66	27	0,56	4,80
Татарский ярус (P_2^{tat})	4	290	55	5,68	0,97	5	318	32	4,30	0,74	—	—	—	—	—
Триас (T)	3	111	89	7,46	1,19	2	44	44	5,09	0,86	—	—	—	—	—
Нижняя юра (I_1)	2	10	68	10,21	0,67	2	18	44	2,67	1,65	—	—	—	—	—
Средняя юра (I_2)	36	351	110	11,36	0,97	31	216	55	5,16	1,06	—	—	—	—	—
Верхняя юра (I_3)	40	598	70	9,66	0,72	6	45	29	3,89	0,74	17	72	20	2,84	0,70
Нижний мел (Cr_1)	33	363	70	9,72	0,72	6	91	35	4,08	0,86	—	—	—	—	—
Верхний мел (Cr_2)	3	68	54	4,99	1,08	4	33	22	2,38	0,92	32	425	10	1,23	0,81
Палеоцен (Pg_2)	5	54	37	5,32	0,69	12	97	44	3,11	1,41	—	—	—	—	—
Бучакский ярус (Pg_2^b)	31	171	55	10,60	0,52	49	308	15	3,12	0,48	—	—	—	—	—
Киевский ярус (Pg_2^{kv})	—	—	—	—	—	28	148	22	3,22	0,68	—	—	—	—	—
Харьковский (Pg^{ch})	45	482	50	7,62	0,66	70	464	20	3,15	0,63	—	—	—	—	—
Полтавский ярус ярус(Pg_3^{pt})	—	—	—	—	—	24	124	8	1,68	0,48	—	—	—	—	—
Миоцен (N_1)	—	—	—	—	—	19	100	14	2,26	0,62	12	95	9	1,08	0,83
Плиоцен (N_2)	9	86	55	7,78	0,71	3	21	30	4,34	0,69	7	15	5	0,52	0,96
Четвертичный (Q)	4	34	40	6,10	0,65	3	34	18	3,46	0,52	—	—	—	—	—
Сумма или среднее	341	5471	80	8,44	0,95	397	5014	36	4,15	0,87	324	10567	13	0,93	1,40

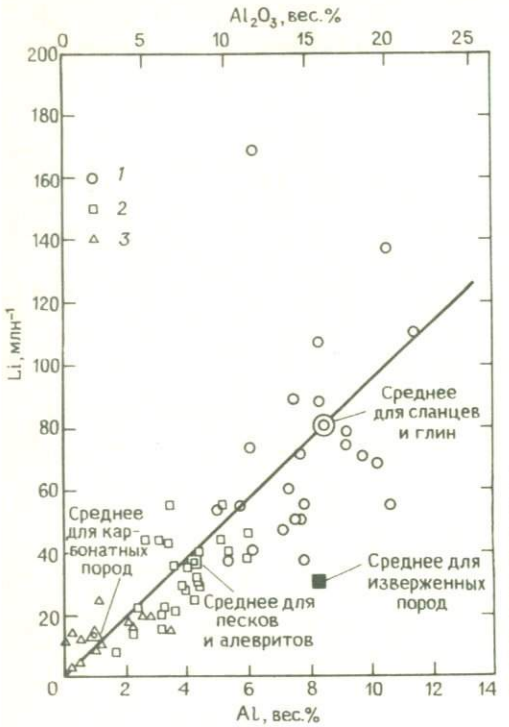


Рис. 6.12. Зависимость между содержаниями лития и алюминия в осадочных породах Русской платформы [98]. Среднее содержание в отдельных типах пород показаны двойным кружком, двойным квадратом и двойных треугольником. *1* — сланцы и глины; *2* — пески и алевриты; *3* — карбонатные породы.

Большинство осадков, отлагающихся в настоящее время, представляют собой смеси эродированных древних осадочных пород и переотложенных вместе с продуктами выветривания извереженных и сильно метаморфизованных пород. Осадочные породы, включившиеся в следующий осадочный цикл, и некоторые из сильно метаморфизованных пород уже приобрели избыток лития, которого в изверженных компонентах нет. Продукты выветривания изверженных и сильно метаморфизованных пород составляют около 25% массы современных осадков. Скорость поступления осадочного материала в океаны равна примерно $2 \cdot 10^{16}$ г / год. Если литий поступает со средней скоростью, то его потребление (Δ Li) в настоящее время составляет, таким образом, около

$$\Delta \text{ Li} \leqslant (49 \pm 8) \cdot 10^{-6} \times (0{,}25 \pm 0{,}05) \cdot (2{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{16} \text{ г / год} \leqslant$$
$$\leqslant (2{,}5 \pm 0{,}8) \cdot 10^{11} \text{ г / год.}$$

Использование данных табл. 6.6 позволяет приблизительно оценить гидротермальный привнос лития, обусловленный циркуляцией океанской воды через срединные хребты. Концентрация лития в водах высокотемпературных источников на 21° с. ш. примерно на 790 мкмоль / кг превышает

концентрацию лития в океанской воде. Если циркулирующая в осевых частях срединных хребтов океанская вода выносит одну треть тепла, теряемого срединно-океаническими хребтами, то количество лития, поступающего в океаны в центрах спрединга с высокотемпературными растворами, составляет примерно

$$790 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль Li}}{\text{кг ок. воды}} \times 6{,}9 \frac{\text{г Li}}{\text{моль}} \times 0{,}5 \cdot 10^{14} \frac{\text{кг ок. воды}}{\text{год}} = 2{,}7 \cdot 10^{11} \text{ г Li / год}.$$

Совпадение этой величины и скорости потребления лития очень хорошее. Вполне вероятно (см. выше), что доля тепла, теряемого в осевых зонах срединных хребтов, несколько меньше одной трети от общего. Однако также вероятно, что литий выщелачивается из базальтов срединно-океанских хребтов при понижении температуры по меньшей мере вплоть до 150°С. Таким образом, наиболее вероятным источником избыточного количества лития в осадках и осадочных породах является циркуляция океанской воды через срединные хребты.

Однако все же напрашиваются другие возможные интерпретации. Видимо, в настоящее время в океаны поступает количество лития, среднее для геологического времени. Однако ни содержание этого элемента в большинстве осадочных пород Русской платформы, ни его содержание в осадках залива Пария не подтверждают этого. Из табл. 6.7 видно, что средняя величина отношения Li / Al в осадках залива Пария составляет $0{,}77 \cdot 10^{-3}$ г/г. Это отношение меньше среднего отношения Li / Al в осадках Русской платформы в целом и несколько больше отношения Li / Al в чет-

Таблица 6.7. Средние содержания лития, рубидия и цезия (в млн$^{-1}$), а также величины отношений Li/Al, Li/Mg, K/Rb, K/Cs и Rb/Cs в осадках залива Пария [53]

	Li	Rb	Cs	Li/Al*	Li/Mg*	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Пески дельтовые, 3 образца	22	41	1,7	0,76	0,92	230	4500	26
Платформенные пески, 12 образцов	20	47	1,9	0,62	0,37	250	7700	36
Открытая платформа	10	41	1,1	0,32	0,20	230	7700	36
Защищенная платформа	23	50	2,5	0,71	0,43	260	7700	36
Зеленоватые илы, 6 образцов	89	160	10,0	1,08	0,60	140	2000	16
Голубоватые глины, 4 образца	87	151	7,3	1,12	0,66	150	3200	21
Дельтовая глина	61	146	7,9	0,80	0,88	140	2500	19
Fe-конкреции	7,2	36	12,0	0,15	0,08	200	4500	26

* $Li/Al \cdot 10^3$; $Li/Mg \cdot 10^3$.

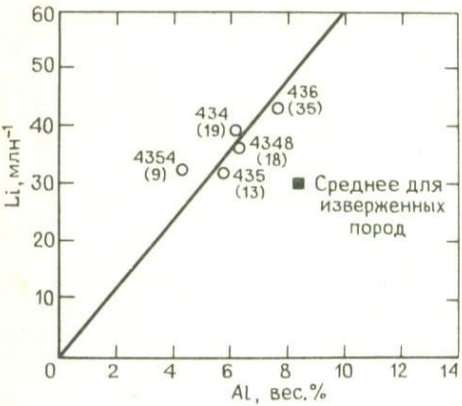


Рис. 6.13. Зависимость между содержаниями лития и алюминия в донных осадках кернов скважин Проекта глубоководного бурения, полученных вблизи Японского желоба [87].

вертичных осадках Русской платформы. Аналогичные выводы следуют и из анализа содержаний лития в верхнетретичных осадках, отобранных вблизи Японского желоба. На графике рис. 6.13 нанесены содержания лития в осадках из кернов скважин 434, 434В, 435, 435А и 436 Проекта глубоководного бурения. Расположение станций отбора кернов показано на рис. 6.14. Химические характеристики осадков скважин 434 и 435 из внутреннего желоба свидетельствуют о том, что их источником была островная дуга и что в них значительно больше доля осадков первой генерации по сравнению с осадочными породами Русской платформы. Это, вероятно, объясня-

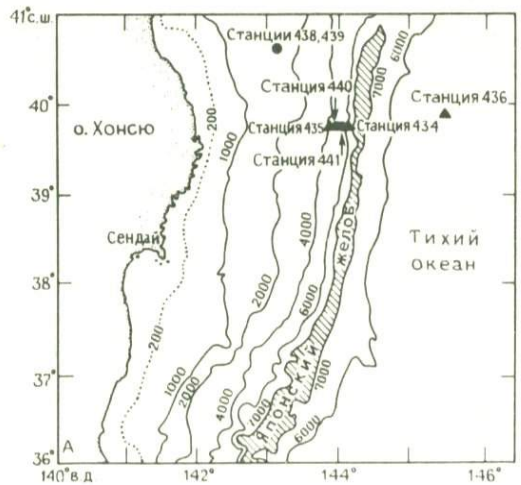


Рис. 6.14. Расположение станций 434—441 Проекта глубоководного бурения вблизи Японского желоба [7]. Треугольниками показано приблизительное расположение рейса 56, кружками — рейса 57. Изобаты — в метрах.

ет различие между содержанием лития в осадках Японского желоба и в осадках Русской платформы. Если все осадки первой генерации сходны с осадками станций 434, 435 и 436 и если они составляют 25% от поставки осадочного материала в океаны в настоящее время, то извлечение лития из океанов осадками первой генерации составляет приблизительно

$$(50 - 30) \cdot 10^{-6} \frac{\text{г Li}}{\text{г осадка}} \cdot 0{,}25 \times 2 \cdot 10^{16} \frac{\text{г осадка}}{\text{год}} = 1 \cdot 10^{11} \text{ г Li / год}.$$

С другой стороны, если осадки всех генераций захватывают около 20 млн$^{-1}$ лития в каждом осадочном цикле, то поток лития из океанов в осадки, по-видимому, должен составлять около $4 \cdot 10^{11}$ г / год. Эти величины, очевидно, являются вполне приемлемыми минимальным и максимальным значениями современного потока лития в осадки. В этот же диапазон укладывается и оценка величины привноса лития в осадки, основанная на составе осадочных пород Русской платформы. Это выглядит довольно убедительно, однако, чтобы с этими выводами можно было с уверенностью согласиться, необходимо располагать значительно большим количеством анализов океанских донных осадков.

Существенный поток лития из океанов происходит в результате подводного выветривания (гальмиролиза) базальтов. В базальтах океанского дна, взаимодействующих при низких температурах с океанской водой, сильно возрастают концентрации лития, калия, рубидия и цезия. Тщательное исследование поглощения щелочных металлов в ходе этого процесса предпринималось Доннелли, Томпсоном и Солсбери [20], а также Стаудигелом с соавторами [112], а для базальтов из кернов Проекта глубоководного бурения — Стаудигелом, Хартом и Ричардсоном [111]. На рис. 6.15

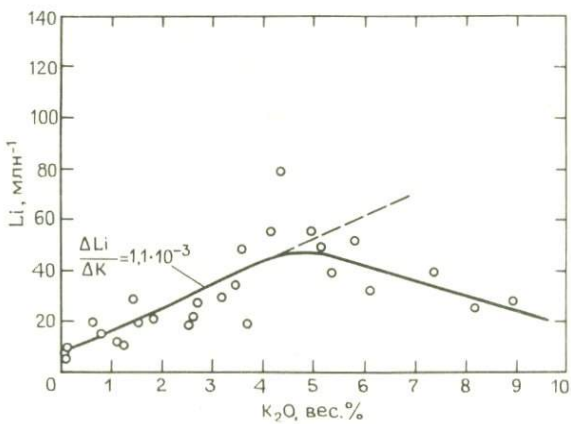


Рис. 6.15. Зависимость между содержаниями лития и K_2O в измененных базальтах керна скважины 417А Проекта глубоководного бурения [20].

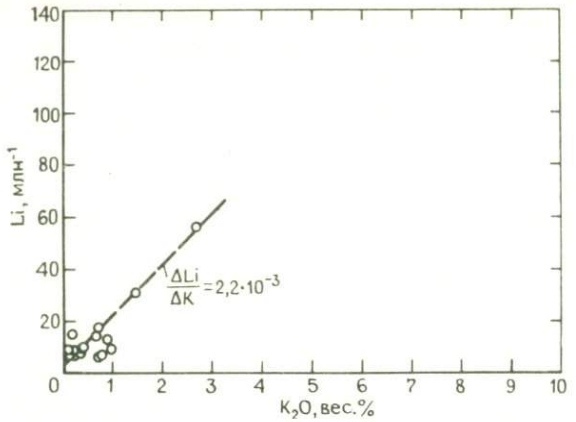


Рис. 6.16. Зависимость между содержаниями лития и K_2O в измененных базальтах керна скважины 417D Проекта глубоководного бурения [20].

и 6.16 показана связь между поглощением лития и калия в этих базальтах. Базальты керна скважины 417A значительно больше изменены по сравнению с базальтами керна скважины 417D. В обоих кернах с увеличением степени изменения пород содержание лития и калия сначала возрастают. В наиболее измененных образцах керна скважины 417A с увеличением содержания калия содержания лития уменьшается. Такая картина, вероятно, наблюдается вследствие того, что в образцах, в которых основными продуктами изменения являются глинистые минералы, между литием и калием существует положительная корреляция, а в образцах, в которых основные продукты изменения представлены цеолитами и калиевым полевым шпатом, корреляция между этими элементами отрицательная.

Связь между поглощением лития и калия пиллоу-лавами, драгированными со дна Атлантического океана, изучалась Риверзом [95]. Его данные не очень многочисленны, однако они все же свидетельствуют о том, что стекловатые каемки исследованных им пиллоу-лав более изменены по сравнению с внутренними частями. Эти данные предполагают, что описанные Риверзом пиллоу-лавы имеют более высокую величину отношения Li / K_2O по сравнению с базальтами, подвергшимися изменению на значительных глубинах ниже уровня дна. Отношение $\Delta Li / \Delta K$ в этих пиллоу-лавах в процессе поглощения щелочных металлов, по-видимому, сильно изменяется. Минимальная величина этого отношения не превышает $1 \cdot 10^{-3}$, максимальная величина достигает $4 \cdot 10^{-3}$ г Li / г K.

Поток калия в океанскую кору при низкотемпературных изменениях составляет приблизительно $1{,}5 \cdot 10^{13}$ г / год [50]. Если эта оценка правильна, то поток лития в океанскую кору при низкотемпературных изменениях равен

$$\leqslant 4 \cdot 10^{-3} \times 1{,}3 \cdot 10^{13} = 0{,}5 \cdot 10^{11} \text{ г / год .}$$

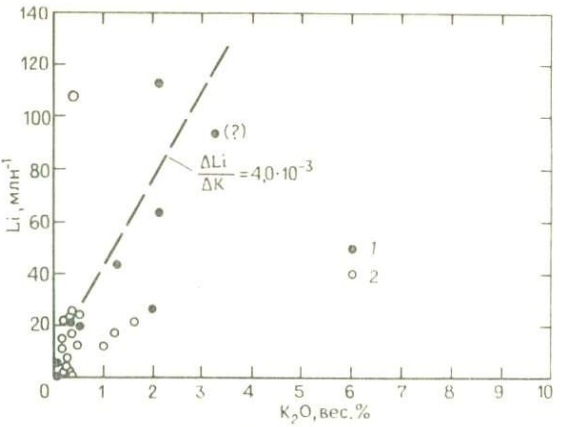


Рис. 6.17. Поглощение лития и K_2O базальтовыми пиллоу-лавами в процессе выветривания на океанском дне [95]. *1* — поверхностные корочки на пиллоу-лавах; *2* — центральные части пиллоу-лав.

Это составляет лишь 20% от потока лития в океанские осадки. Таким образом, перенос лития из океанов в океанскую кору, видимо, не является главным механизмом, выводящим этот элемент из океанов.

Поскольку наши знания о современных потоках лития все же довольно ограниченны, не удивительно, что из геологических данных могут быть извлечены лишь приблизительные сведения о величинах этих потоков в прошлом. На рис. 6.18 нанесены колебания отношения Li / Al в сланцах, песках и алевритах Русской платформы с позднего докембрия. Амплитуда

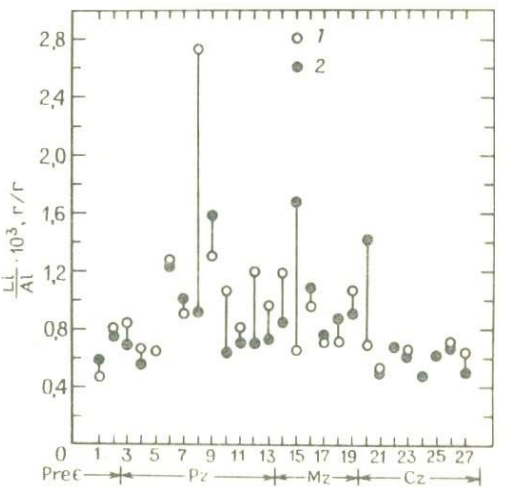


Рис. 6.18. Отношение Li / Al в сланцах, песках и алевритах Русской платформы. Данные взяты из табл. 6.6. Цифры вдоль временной оси соответствуют периодам, пронумерованным в этой таблице. *1* — глины и глинистые сланцы; *2* — пески и алевриты.

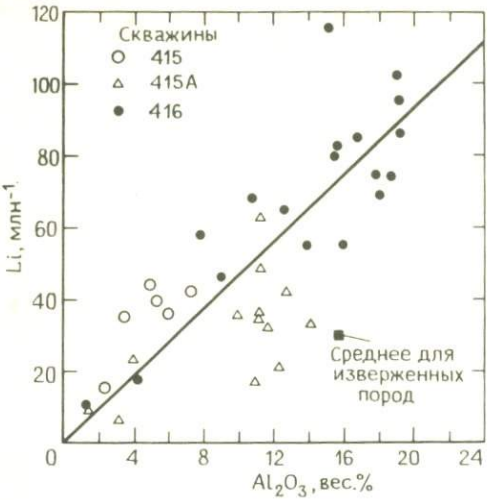


Рис. 6.19. Зависимость между содержаниями лития и Al_2O_3 в донных осадках из кернов скважин 415, 415A и 416 Проекта глубоководного бурения на континентальной окраине Марокко [80].

этих колебаний невелика. Однако в сланцах они довольно хорошо коррелируются с колебаниями данного отношения в песках и алевритах. Эти колебания, по-видимому, вполне реальны. В палеозойских и мезозойских породах Русской платформы величины отношения в обеих группах выше, чем в позднедокембрийских и кайнозойских породах. Ронов с соавторами [98] предположили, что эти различия связаны с изменениями среды осадконакопления на Русской платформе в течение последнего миллиарда лет. Кроме того, необходимо учитывать также различия в составе пород питающих провинций и в режимах выветривания. Вероятно также, что флуктуации величины отношения Li / Al отражают изменения скорости поступления лития в океаны вследствие изменения скорости циркуляции океанской воды через срединные хребты. Для проверки указанных интерпретаций необходимы данные по составу осадочных пород других частей планеты, объем которых был бы эквивалентен объему данных Ронова с соавторами [98]. К сожалению, таких данных немного.

На рис. 6.19 нанесены содержания лития в осадках кернов скважин 415, 415A и 416 Проекта глубоководного бурения, полученных на континентальной окраине Марокко (рис. 6.20). Среди этих осадков имеются пелагические карбонаты, а также терригенные и терригенно-карбонатные турбидиты. Разрезы включают кайнозойские, меловые и верхнеюрские осадки. Результаты химического анализа осадков дают общее представление об изменении химического состава осадочных пород Марокканской котловины от титона до плейстоцена [80]. В керне скважины 415 были получены осадки от плейстоценовых до миоценовых, в керне скважины 415A — от палеоценовых до альбских, в керне скважины 416 — от миоценовых до верхнеюрских (берриас — титон). За исключением нескольких образцов из керна скважины 415A, данные по содержаниям лития и алюминия разбросаны

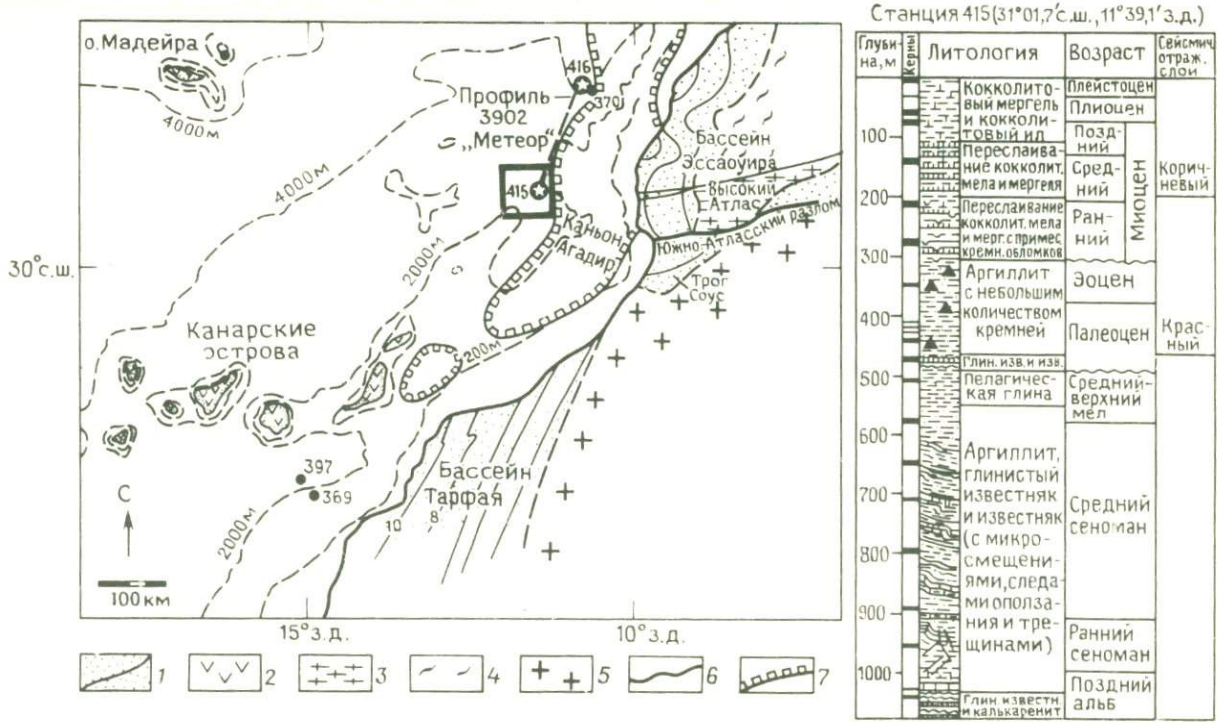


Рис. 6.20. Расположение станций 415 и 416 Проекта глубоководного бурения и стратиграфия донных осадков по керну станции 415 [65]. *1* — мезозойско-кайнозойские осадочные бассейны с изопахитами (в километрах, приблизительные значения); *2* — третичные вулканические породы; *3* — складчатый пояс Высокого Атласа; *4* — герцинский метаморфический фундамент; *5* — догерцинский фундамент; *6* — главная зона разлома; *7* — диапировые поля открытого моря (воспроизведено с разрешения авторов)

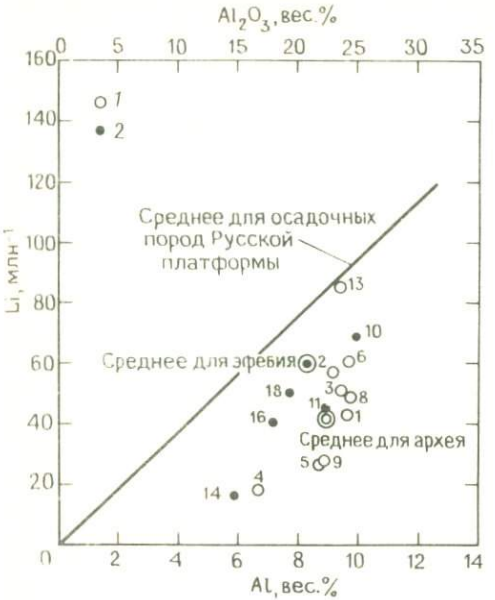


Рис. 6.21. Зависимость между содержаниями лития и алюминия в сланцах архея и протерозоя (эфебия) Канадского щита. Данные из табл. 5.9 и 5.10. *1* — сланцы архея; *2* — сланцы эфебия.

около отношения Li / Al, равного $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ г / г. Явной разницы между величинами этого отношения в мезозойских и кайнозойских осадках не наблюдается. Среднее значение отношения Li / Al хорошо совпадает с величиной этого отношения в мезозойских осадках Русской платформы.

Несмотря на то что в настоящее время данные недостаточно определенны, содержания лития в сланцах дают возможность приблизительно проверить гипотезу, выдвинутую Фрайером, Файфом и Керричем [36]. Согласно этой гипотезе, химический состав ранних океанов в основном определялся гидротермальными потоками и буферировался широкомасштабным взаимодействием океанской воды с базальтами океанского дна [126]. Если это действительно имело место, то можно было бы ожидать, что интенсивная гидротермальная деятельность влияла на содержание как элементов, которые привносились в океаны, так и элементов, которые выводились из океанов посредством гидротермальных процессов. Например, могло бы оказаться, что содержание лития в архейских сланцах значительно выше, а содержание магния в архейских карбонатах значительно ниже, чем в фанерозойских. На рис. 6.21 нанесены содержания лития и алюминия в архейских и протерозойских (эфебийских) смешанных сланцах Канадского щита. Для сравнения на этом графике было проведена линия наилучшего приближения для данных по составу осадочных пород Русской платформы. Средневзвешенная величина отношения Li / Al в сланцах эфебия значительно меньше, чем в осадках Русской платформы, а в архейских смешанных сланцах еще меньше. Таким образом, эти данные не подтверж-

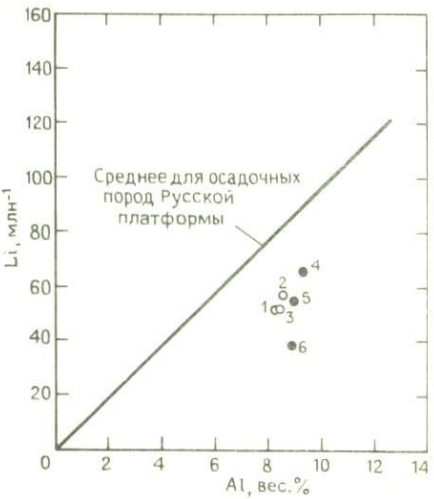


Рис. 6.22. Зависимость между содержаниями лития и алюминия в протерозойских метаморфизованных сланцах СССР [100]. Северное Приладожье, ранний протерозой: *1* — зеленосланцевая фация, *2* — гранат-ставролитовая фация; *3* — силлиманит-мусковитовая фация. Патомское нагорье, поздний протерозой и ранний кембрий; *4* — зеленосланцевая фация; *5* — гранат-ставролитовая фация; *6* — кианит-альмандиновая фация.

дают представления о том, что во время отложения сланцев Канадского щита в позднем архее океаны были «вулканогенными». Аналогичный вывод может быть сделан на основании данных, приведенных на рис. 6.22.

Этот вывод, кроме того, подтверждается данными Лонки [72], который исследовал концентрации ряда микроэлементов, включая и литий, в 174 образцах филлитов и слюдистых сланцев из 18 районов Финляндии. Возраст этих метаосадков находится в пределах от 1,8 до 2,7 млрд. лет. Средние содержания галлия и лития в метаосадках 18 районов наряду со средними содержаниями упомянутых элементов в изверженных породах показаны на рис. 6.23. Филлиты и слюдистые сланцы явно обогащены ли-

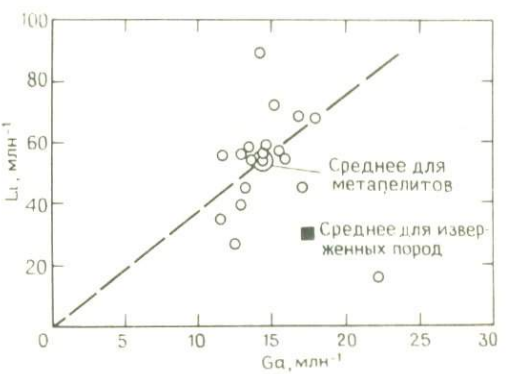


Рис. 6.23. Зависимость между содержаниями лития и галлия в докембрийских филлитах и слюдистых сланцах Финляндии [72]. Эти осадочные породы отлагались между приблизительно 1,8 млрд. и 2,7 млрд. лет назад. Среднее содержание галлия в изверженных породах дано по Бертону и Калкину [12].

тием; средняя величина отношения Li / Ga в них примерно в 2,2 раза превышает соответствующее отношение в изверженных породах. Содержание алюминия в метаосадках не определялось. Однако в осадочных и изверженных породах галлий и алюминий хорошо коррелируются между собой, поэтому с уверенностью можно говорить о том, что величина отношения Li / Al в филлитах и слюдистых сланцах Финляндии также приблизительно в два раза превосходит отношение Li / Al в изверженных породах. Они, таким образом, обогащены литием в такой же степени, как и протерозойские сланцы (см. рис. 6.21), и немного меньше по сравнению с осадочными породами Русской платформы.

Данные, приведенные на рис. 6.21, было бы интересно использовать для приблизительной оценки верхнего предела скорости циркуляции океанской воды через горячие базальты в архее. В установившемся режиме для баланса масс лития в океанах необходимо, чтобы

$$ {}_1m_{\mathrm{Li}} \frac{dW_1}{dt} + {}_2m_{\mathrm{Li}} \frac{dW_2}{dt} + \Delta\ {}_3m_{\mathrm{Li}} \frac{dV_{\mathrm{ок}}}{dt} \cong {}_4m_{\mathrm{Li}} \frac{\mathrm{d}W_4}{dt} + R_{\mathrm{Li}}\,, \qquad (6.7) $$

где ${}_1m_{\mathrm{Li}}$ — содержание лития в изверженных породах, подвергшихся выветриванию (г Li / кг породы); $\frac{dW_1}{dt}$ — скорость эрозии изверженных пород (кг / год); ${}_2m_{\mathrm{Li}}$ — содержание лития в осадочных и метаморфических породах, подвергшихся выветриванию (г Li / кг породы); $\frac{dW_2}{dt}$ — скорость эрозии осадочных и метаморфических пород (кг / год); $\Delta\ {}_3m_{\mathrm{Li}}$ — среднее увеличение концентрации лития в океанской воде в процессе взаимодействия с горячими базальтами (г Li / кг океанской воды); $\frac{dV_{\mathrm{ок}}}{dt}$ — масса океанской воды, ежегодно взаимодействующей с горячими базальтами (кг / год); ${}_4m_{\mathrm{Li}}$ — среднее содержание лития во вновь отложившихся осадках (г Li / кг); $\frac{dW_4}{dt}$ — скорость осадкообразования (кг / год); R_{Li} — вывод лития из океанов посредством низкотемпературного подводного выветривания базальтов (г / год).

Уравнение (6.7) может быть преобразовано в следующий вид:

$$ [{}_4m_{\mathrm{Li}} - ({}_1m_{\mathrm{Li}} f_1 + {}_2m_{\mathrm{Li}} f_2)] \frac{dW_4}{dt} = \Delta\ {}_3m_{\mathrm{Li}} \left(\frac{dV_0}{dt}\right) - R_{\mathrm{Li}}\,, \qquad (6.8) $$

где

$$ f_1 = \frac{dW_1 / dt}{dW_4 / dt}\,, \qquad (6.9) $$

$$ f_2 = \frac{dW_2 / dt}{dW_4 / dt}\,. \qquad (6.10) $$

Сумма членов в левой части уравнения (6.8) представляет собой количе-

ство лития, которое ежегодно добавляется к изверженным и древним осадочным породам в процессе их преобразования в новые осадки. Члены в правой части уравнения показывают, что количество добавляемого лития представляет собой разность между количеством лития, поступающего в океаны вследствие гидротермальных процессов, и его количеством, которое выводится вследствие низкотемпературного подводного выветривания базальтов.

Величина члена $[{}_4m_{\mathrm{Li}} - ({}_1m_{\mathrm{Li}} f_1 + {}_2m_{\mathrm{Li}} f_2)]$ для архейских сланцев зависит от содержания лития в материале питающих провинций. Если для ${}_1m_{\mathrm{Li}}$, f_1, ${}_2m_{\mathrm{Li}}$ и f_2 использовать современные значения, то левая часть уравнения (6.8) будет отрицательной. Максимальное положительное значение член $[{}_4m_{\mathrm{Li}} - ({}_1m_{\mathrm{Li}} f_1 + {}_2m_{\mathrm{Li}} f_2)]$ для архейских сланцев будет иметь в том случае, если f_2 (долю осадков, вошедших в следующий осадочный цикл) приравнять к нулю и предположить, что ${}_1m_{\mathrm{Li}}$ (содержание лития в изверженных породах питающих провинций) очень мало́. Если принять ${}_1m_{\mathrm{Li}}$ равным $20 \cdot 10^{-3}$ г / кг породы, то для архейских сланцев получим содержание лития, равное

$$[{}_4m_{\mathrm{Li}} - ({}_1m_{\mathrm{Li}} f_1 + {}_2m_{\mathrm{Li}} f_2)] \leqslant [42 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}] = 22 \cdot 10^{-3} \text{ г / кг}.$$

Эта величина сопоставима с оценкой современного приращения содержания лития.

Значение члена dW_4 / dt для архея неизвестно, однако оно, по-видимому, было больше, чем в настоящее время. Если это действительно так, то речной сток растворенных веществ, вероятно, также был больше, чем в настоящее время. Это объясняется тем, что средняя интенсивность выветривания осадочных пород в первом приближении осталась неизменной (см. гл. 5). Поэтому для оценки соотношения роли речного стока растворенных веществ и гидротермального взаимодействия разницей в величинах dW_4 / dt, очевидно, можно пренебречь.

Об увеличении концентрации лития в океанской воде в процессе ее взаимодействия с горячими базальтами ($\Delta\, {}_3m_{\mathrm{Li}}$) в течение архея ничего не известно. Однако вполне вероятно, что это увеличение мало изменялось во времени из-за того, что состав базальтов оставался почти неизменным.

О скорости подводного выветривания базальтов в архее также какие-либо данные отсутствуют. Однако для того, чтобы данные по литию не противоречили гипотезе «вулканогенного» архейского океана, эти скорости должны резко выходить за рамки обычных скоростей процесса подводного выветривания базальтов. Не в пользу этой гипотезы и высокие содержания доломита в архейских карбонатах.

Изотопный состав стронция океанской воды. Геохимия лития — довольно слабый источник информации о прежних скоростях циркуляции океанской воды через срединные хребты. Значительно более обещающими являются данные, получаемые на основании изучения эволюции отдельных изотопных отношений в океанской воде. Большинство изотопных отноше-

ний в океанской воде довольно хорошо отражает процессы привноса элементов в океаны и вывода элементов из океанов. Изотопные отношения в значительно меньшей степени, чем содержания элементов в осадках, подвержены влиянию локальных изменений среды седиментации. С циркуляцией океанской воды через срединные хребты связывали три изотопных отношения: $^{87}Sr / ^{86}Sr$, $^{143}Nd / ^{144}Nd$ и $^{18}O / ^{16}O$. Открытие того, что отношение $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанских карбонатах служит прекрасным индикатором отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанской воде в период их отложения, а также того, что отношение $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в известняках и, следовательно, в океанской воде существенно изменялось во времени, следует отнести к числу наиболее интересных вкладов изотопной геохимии в палеоокеанологию. Первое детальное исследование изотопного состава морских карбонатов фанерозоя было выполнено Петерманом, Хеджем и Туртелотом [92]. Вслед за этим появился ряд других работ [125, 10, 31, 110, 11]. Они в основном подтверждали картину, описанную Петерманом, Хеджем и Туртелотом, а также уточняли многие ее детали. Приведенная в работе Берка и др. [11] обобщенная картина изменений отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанских карбонатах фанерозоя воспроизведена на рис. 6.24.

По докембрийским карбонатным породам все еще имеется довольно мало информации. Вейзер и Компстон [125] показали, что в очень древних карбонатах величина отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ с возрастом постепенно уменьшается до значений, равных примерно 0,700. Однако столь простая картина (рис. 6.25), вероятно, обманчива. Данных по такому большому отрезку времени, как докембрий, все еще недостаточно. Несомненно, в течение докембрия также происходили колебания величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в

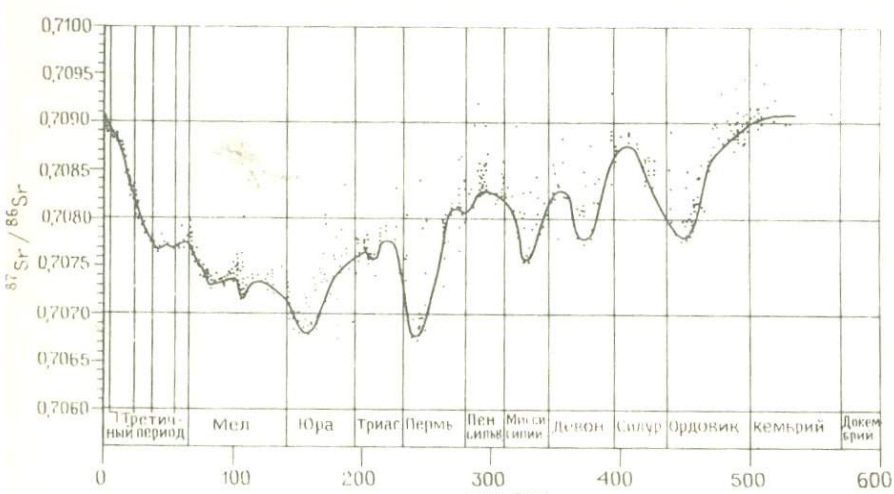


Рис. 6.24. Изменения величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанской воде в течение фанерозоя [11].

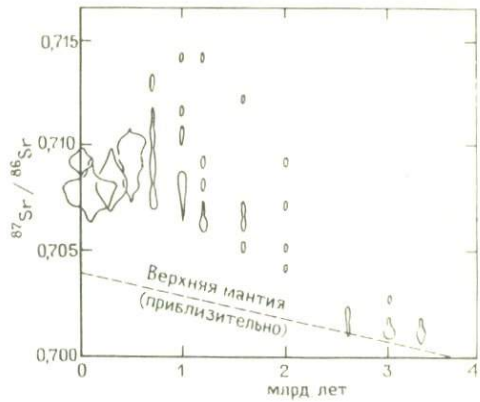


Рис. 6.25. Изменение величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в карбонатных породах в течение последних 3,3 млрд. лет [124] (воспроизведено с разрешения издательства John Wiley and Sons, Ltd.).

океанской воде, подобные колебаниям в фанерозое (Вейзер, личное сообщение, 1982).

Величина отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанской воде зависит от ее циркуляции через срединные хребты. При взаимодействии океанской воды с базальтом происходит как химический, так и изотопный обмен. Содержание стронция в базальтах срединно-океанских хребтов значительно выше, чем в океанской воде. Поэтому в результате их взаимодействия при температурах 300°С и выше изотопный состав стронция океанской воды быстро приближается к изотопному составу базальтов срединных хребтов. Исключение наблюдается в тех случаях, когда очень велико соотношение океанская вода / базальт. Альбареде и др. [1] показали, что океанская вода, которая циркулировала через Восточно-Тихоокеанское поднятие в районе 21° с. ш. (см. [23]), имеет величину отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$, равную 0,7030, т. е. лишь немного большую, чем величина отношения в неизмененных базальтах из этого района. Стронций принадлежит к числу немногих элементов океанской воды, концентрация которых в растворе мало зависит от взаимодействия с базальтами срединно-океанских хребтов при температурах между приблизительно 300 и 400°С (см. табл. 6.3). Поэтому влияние циркуляции океанской воды на этот элемент главным образом ограничивается лишь изменением его изотопного состава. Взаимодействие океанской воды и базальтов при температурах ниже 100°С приводит примерно к тем же последствиям, что и взаимодействие при высоких температурах.

Другим важным фактором, влияющим на изотопный состав стронция океанской воды, является изотопный состав стронция в речных водах. Вероятно, эволюцию изотопного состава стронция в океанах определяли в основном вариации величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в речных водах и соотношение роли речного стока стронция в океаны и взаимодействия океанской воды с базальтами.

Изотопный состав стронция в речных и озерных водах весьма разнообразен, поскольку он зависит от изотопного состава стронция в породах

каждого водосборного бассейна. В табл. 6.8 показано, что в речных и озерных водах районов докембрийского щита величина отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ изменяется в пределах от приблизительно 0,712 до 0,730; отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ вод рек и озер, в пределах водосборных бассейнов которых преобладают известняки, как правило, находятся между 0,706 и 0,709; в водах рек и озер районов молодых вулканитов величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в основном имеют значения от 0,704 до 0,706. В крупных реках влияние вариаций отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в породах водосборных бассейнов суммируется, и вполне естественно, что величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в водах Амазонки (0,7110) и Миссисипи (0,7101) мало отличаются друг от друга. В табл. 6.8 включены данные лишь по нескольким крупнейшим рекам мира. Это не позволяет с уверенностью говорить о среднем изотопном составе стронция, поставляемого реками в океаны в настоящее время. Однако весьма вероятно, что эта средняя величина для рек мира близка к отношению $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в водах Амазонки [131].

Средний изотопный состав стронция вод рек земного шара в течение геологического времени, по-видимому, мог значительно изменяться. В на-

Таблица 6.8. Величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в реках и озерах

Объект	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Источник данных
США		
р. Миссисипи, шт. Арканзас	0,7101	[10]
р. Рашен-Ривер, шт. Калифорния	0,7053	[10]
р. Йейл, шт. Калифорния	0,7063	[10]
р. Мэд, шт. Калифорния	0,7066	[10]
р. Колорадо, шт. Техас	0,7085	[10]
р. Бразос, шт. Техас	0,7086	[10]
р. Ред-Ривер, шт. Луизиана	0,7090	[10]
р. Уотери, шт. Ю. Каролина	0,7096	[10]
р. Саскуэханна, шт. Пенсильвания	0,7137	[10]
оз. Верхнее, шт. Висконсин	0,7146	[10]
оз. Верхнее, шт. Висконсин	0,7176*	[30]
оз. Верхнее, шт. Висконсин	0,7164	[49]
оз. Гурон, шт. Мичиган	0,7086*	[30]
оз. Эри, шт. Мичиган	0,7119*	[30]
Большое Соленое озеро, шт. Юта	0,7174	[62]
р. Бир, шт. Юта	0,7219	[62]
р. Джордан, шт. Юта	0,7206	[62]
р. Вебер, шт. Юта	0,7129	[62]
родники Локомотив-Спрингс, шт. Юта	0,7110	[62]
р. Вайлуку, шт. Гавайи	0,7036	[10]

Таблица 6.8 (продолжение)

Объект	$^{87}Sr/^{86}Sr$	Источник данных
Канада		
оз. Кеногами, пров. Онтарио	0,7153*	[30]
оз. Реми, пров. Онтарио	0,7199*	[30]
р. Кабинакагами, пров. Онтарио	0,7263*	[30]
оз. Клотц, пров. Онтарио	0,7191*	[30]
Литл-Лонглек, пров. Онтарио	0,7251*	[30]
оз. Фэрбенк, пров. Онтарио	0,7209*	[30]
оз. Кассел, пров. Онтарио	0,7182*	[30]
р. Сент-Мэрис, пров. Квебек	0,7157*	[30]
оз. Маскрат, пров. Онтарио	0,7121*	[30]
р. Оттава, пров. Онтарио	0,7161*	[30]
р. Маттава, пров. Онтарио	0,7233*	[30]
оз. Ниписсинг, пр. Онтарио	0,7194*	[30]
оз. Мартен, пров. Онтарио	0,7192*	[30]
р. Святого Лаврентия, Л'Ислет, пров. Квебек	0,7134*	[30]
р. Святого Лаврентия, Труа-Пистоль, пров. Квебек	0,7141*	[30]
р. Сент-Франсис, пров. Квебек	0,7108*	[30]
оз. Джордж, пров. Онтарио	0,7184	[62]
оз. Манитувейдж, пров. Онтарио	0,7193	[62]
Египет		
р. Нил	0,7060	[10]
Европа		
р. Рона, Франция	0,7089	[10]
р. По, Италия	0,7097	[10]
Южная Америка		
р. Амазонка, Бразилия	0,7110	[10]
Азия		
р. Каувери, Индия	0,7130	[10]
Антарктида		
оз. Ванда	0,7149	[62]
оз. Бонни	0,7136	[62]

* Эти данные получены при стандартном значении для Европы и Азии, равном 0,7108, что примерно на 0,0029 больше величины, использованной Брассом [10].

стоящее время районы докембрийских щитов, видимо, подвержены особенно заметному воздействию эрозии, и высокое значение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в породах таких районов сильно влияет на величину отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в водах рек Миссисипи и Амазонки. Если в прошлом были периоды, когда большинство щитов покрывались более молодыми осадочными породами, то во время этих периодов средняя величина отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в водах рек мира была значительно меньше. Это может показать несложный расчет. Если стронций поступает в океаны из нескольких источников i, то поток ^{87}Sr равен

$$\frac{d_7M_{\text{р.в}}}{dt} \sum_i {}_7\phi_i \frac{dM_i}{dt}, \tag{6.11}$$

где ${}_7\phi_i$ — мольная доля ^{87}Sr в i-м источнике, $\frac{dM_i}{dt}$ — количество молей стронция, ежегодно поступающего в океаны из i-го источника (моль / год).

По аналогии с уравнением (6.11) поток ^{86}Sr в океаны составляет

$$\frac{d_6M_{\text{р.в}}}{dt} \sum_i {}_6\phi_i \frac{dM_i}{dt}, \tag{6.12}$$

где ${}_6\phi_i$ — мольная доля ^{86}Sr в i-м источнике. Таким образом, величина отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в речном стоке стронция в океаны определится из выражения

$$r_{\text{р.в}} = \frac{d_7M_{\text{р.в}}/dt}{d_6M_{\text{р.в}}/dt} = \frac{\sum_i \phi_i \frac{dM_i}{dt}}{\sum_i {}_6\phi_i \frac{dM_i}{dt}}. \tag{6.13}$$

Поскольку величины ${}_6\phi_i$ изменяются очень незначительно, уравнение (6.13) может быть представлено (хотя при этом точность незначительно уменьшиться) в более удобном виде:

$$r_{\text{р.в}} \cong \frac{\sum_i \frac{{}_7\phi_i}{{}_6\phi_i} \frac{dM}{dt}}{\sum_i \frac{dM_i}{dt}} \cong \sum_i r_i f_i, \tag{6.14}$$

где

$$r_i \equiv \frac{{}_7\phi_i}{{}_7\phi_i}, \tag{6.15}$$

а

$$f_i \equiv \frac{dM_i/dt}{\sum_i dM_i/dt}. \tag{6.16}$$

Уравнение (6.14) можно довольно просто использовать для определения влияния областей поставки стронция в реки на величину отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ в речных водах, поступающих в океаны. В настоящее время приблизительно 20% общего потока стронция в океаны поступает из районов, в которых величина отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ составляет около 0,715. Если бы этот поток был заменен эквивалентным потоком стронция с величиной отношения $^{87}Sr + {}^{86}Sr$, равной 0, 706, то значение $r_{р.в}$ уменьшилось бы на 0,0018. Эта величина составляет около 80% разницы между отношением $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ в океанской воде в настоящее время и его фанерозойским минимумом в течение юры и перми. Таким образом, смена одних источников поставки стронция в реки на другие может сильно влиять на изотопный состав этого элемента в океанах.

Средняя концентрация стронция в речных водах составляет около 70 мкг / кг [121]. Общий речной сток стронция в океаны, таким образом, равен приблизительно

$$\frac{dM_{р.в}}{dt} \approx \frac{70 \cdot 10^{-6} \text{ г Sr / кг речн. воды} \times 4{,}6 \cdot 10^{16} \text{ кг речн. воды / год}}{87{,}62 \text{ г Sr / моль}} \approx$$

$$\approx 3{,}7 \cdot 10^{10} \text{ моль / год}.$$

В океанах на изотопный состав стронция, по-видимому, в основном влияют взаимодействие океанской воды с горячими базальтами на срединных хребтах и около них, а также взаимодействие с холодными базальтами в процессе подводного выветривания. Это схематически показано на рис. 6.26. При взаимодействии океанской воды с горячими базальтами кон-

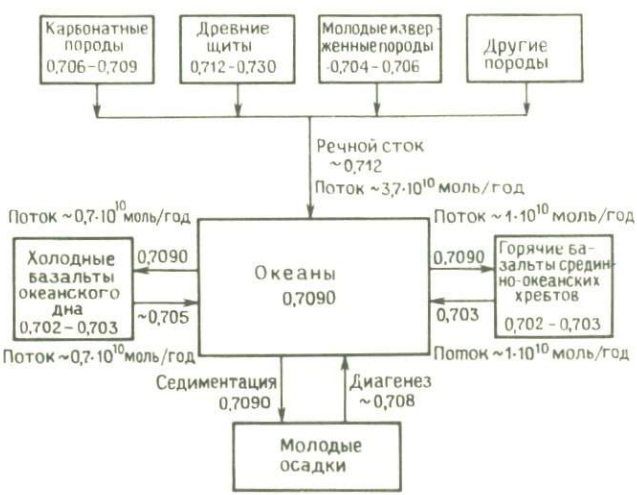


Рис. 6.26. Некоторые части геохимического цикла стронция; цифры в прямоугольниках обозначают среднюю величину отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ в содержащемся стронции.

центрация стронция в ней, вероятно, изменяется мало. Впервые это было показано в лабораторных экспериментах Моттлом и Холлендом [81] и затем подтвердилось результатами анализов вод теплых источников Галапагосского центра спрединга и горячих растворов на 21° с. ш. (см. табл. 6.3). Обязательно нужно учитывать общий поток стронция через срединно-океанские хребты. Если поток тепла, выделяемый через высокотемпературные (около 300°С) выходы вблизи оси срединно-океанских хребтов, составляет от 15 до 35% общего потока тепла, выделяемого при помощи гидротерм на срединно-океанских хребтах (см. выше), то поток стронция через горячие базальты равен по крайней мере

$$87 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль Sr}}{\text{кг ок. воды}} (0{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{14} \frac{\text{кг ок. воды}}{\text{год}} = (0{,}35 \pm 0{,}17) \times$$
$$\times 10^{10} \frac{\text{моль Sr}}{\text{год}} .$$

К этой величине мы должны добавить поток стронция через срединно-океанские хребты при температурах ниже 300 °С, но все же достаточно высоких для того, чтобы имел место изотопный обмен стронция с океанской корой. Общий поток стронция через срединно-океанские хребты при повышенных температурах $dM_{\text{гор.баз}}/dt$ составляет, вероятно, около $1{,}0 \cdot 10^{10}$ моль / год.

После взаимодействия с горячими базальтами величина отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды становится близкой к величине отношения в неизменных базальтах [1]. Таким образом, вследствие указанного взаимодействия изменение количества молей ^{87}Sr в океанах ежегодно составляет

$$\left(\frac{d_7 M_{\text{ок}}}{dt}\right) \approx \left({}_7\phi_{\text{баз}} - {}_7\phi_{\text{ок}}\right) \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt} , \tag{6.17}$$

а изменение количества молей ^{86}Sr равно

$$\left(\frac{d_6 M_{\text{ок}}}{dt}\right)_{\text{гор. баз}} \approx \left({}_6\phi_{\text{баз}} - {}_6\phi_{\text{ок}}\right) \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt} . \tag{6.18}$$

Эти изменения связаны между собой, так как сумма долей изотопов стронция в любом образце равна единице:

$${}_4\phi + {}_6\phi + {}_7\phi + {}_8\phi \equiv 1{,}00. \tag{6.19}$$

Поскольку относительные количества ^{84}Sr, ^{86}Sr и ^{88}Sr в основном не изменяются,

$$\frac{{}_4\phi}{{}_6\phi} = \alpha = \frac{0{,}56}{9{,}86} = 0{,}0568 , \tag{6.20}$$

а

$$\frac{{}_8\phi}{{}_6\phi} = \beta = \frac{82{,}56}{9{,}86} = 8{,}373 . \tag{6.21}$$

Таким образом,

$$_6\phi(1 + \varrho + \beta) + {}_7\phi = 1{,}00\,, \tag{6.22}$$

что эквивалентно

$$_6\phi = \frac{1{,}00 - {}_7\phi}{9{,}430} \tag{6.23}$$

и

$$\frac{d_6\phi}{d_7\phi} = -0{,}106\,. \tag{6.24}$$

Поэтому величина отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$, r, получается из выражения

$$r = \frac{{}_7\phi}{{}_6\phi} = \frac{9{,}430\ \ {}_7\phi}{(1{,}00 - {}_7\phi)}\,. \tag{6.25}$$

Из него следует, что

$${}_7\phi = \frac{r}{9{,}430 + r} \tag{6.26}$$

и

$${}_6\phi = \frac{1}{9{,}430 + r}\,. \tag{6.27}$$

Если эти выражения подставить в уравнения (6.18) и (6.19), то получим

$$\left(\frac{d_7\, M_{\text{ок}}}{dt}\right)_{\text{гор. баз}} = \left[\frac{r_{\text{баз}}}{9{,}430 + r_{\text{баз}}} - \frac{r_{\text{ок}}}{9{,}430 + r_{\text{ок}}}\right] \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt} \tag{6.28}$$

и

$$\left(\frac{d_6\, M_{\text{ок}}}{dt}\right)_{\text{гор. баз}} = \left[\frac{1}{9{,}430 + r_{\text{баз}}} - \frac{1}{9{,}430 + r_{\text{ок}}}\right] \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt}\,. \tag{6.29}$$

Поскольку разница между $r_{\text{баз}}$ и $r_{\text{ок}}$ очень мала по сравнению с 9,430, эти выражения можно упростить и выразить непосредственно в числовых значениях:

$$\left(\frac{d_7\, M_{\text{ок}}}{dt}\right)_{\text{гор. баз}} \approx \left(\frac{r_{\text{баз}} - r_{\text{ок}}}{9{,}430 + r_{\text{ок}}}\right) \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt} \approx \tag{6.30}$$

$$\left(\frac{0{,}7030 - 0{,}7090}{9{,}430 + 0{,}7090}\right) \times 1{,}0 \cdot 10^{10} \text{ моль / год} \approx -6 \cdot 10^6 \text{ моль / год.}$$

$$\left(\frac{d_6\, M_{\text{ок}}}{dt}\right)_{\text{гор. баз}} \approx \frac{(r_{\text{ок}} - r_{\text{баз}})}{(9{,}430 + r_{\text{ок}})^2} \cdot \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt} \approx \tag{6.31}$$

$$\frac{(0{,}7090 - 0{,}7030)}{(9{,}430 + 0{,}7090)^2} \cdot \frac{dM_{\text{гор. баз}}}{dt} \approx +0{,}6 \cdot 10^6 \text{ моль / год}\,.$$

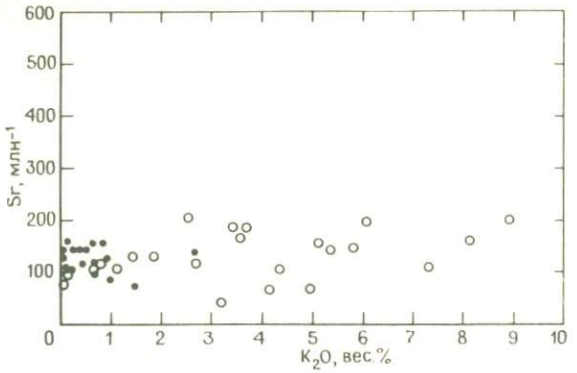


Рис. 6.27. Зависимость между содержаниями стронция и K_2O в свежих и измененных базальтах из кернов скважин 417A и 417D Проекта глубоководного бурения [20]. Светлые кружки — керн скважины 417, темные кружки — керн скважины 418.

В процессе взаимодействия океанской воды с холодными базальтами при подводном выветривании стронций, по-видимому, ведет себя так же, как и при взаимодействии при температурах в несколько сотен градусов. Довольно немногочисленные данные, которыми мы располагаем, говорят о том, что в ходе гальмиролиза содержание стронция в базальте изменяется незначительно. Это показано на рис. 6.27 и 6.28. При изменении базальты сильно обогащаются калием. Содержание K_2O в измененных базальтах является прекрасным критерием степени их изменения. Что же касается стронция, то его содержание в этих базальтах изменяется мало, даже после достижения в них содержания K_2O, равного 9 %.

Однако изменение изотопного состава в процессе изменения базальтов довольно значительно. На рис. 6.29 показаны связь между изотопным со-

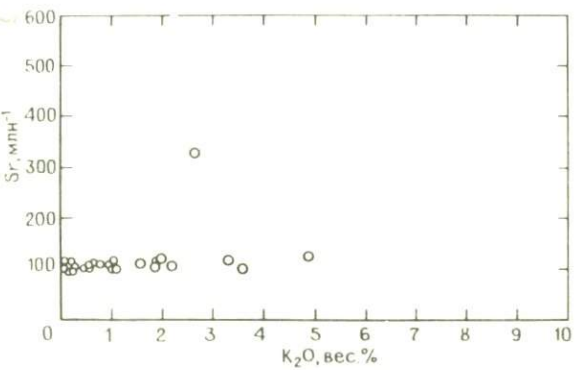


Рис. 6.28. Зависимость между содержаниями стронция и K_2O в свежих и измененных базальтах из кернов скважин 417A и 418A Проекта глубоководного бурения [57].

ставом стронция и содержанием калия в базальтах кернов скважин 417A, 417D и 418A Проекта глубоководного бурения [111]. Эти данные имеют большой разброс. Совершенно очевидно, что величина отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ базальтов керна скважины 418A приближается к отношению $^{87}Sr / ^{86}Sr$ одновозрастной с ними океанской воды при значительно меньшем обогащении калием по сравнению с базальтами керна скважины 417A.

Подходить к этим данным для оценки потоков ^{87}Sr и ^{86}Sr между океанской водой и подводными базальтами нужно с большой осторожностью. Если за величину потока калия в верхние 600 м океанской коры принять $1{,}5 \cdot 10^{13}$ г / год, т. е. значение, предлагаемое Хартом и Стаудигелом [50], за величину средней скорости генерации океанского дна — 3 км^2 / год, то среднее увеличение количества калия в океанской коре составит приблизительно

$$\frac{1{,}5 \cdot 10^{13} \text{ г K / год}}{3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}^2}{\text{год}} \times 600 \cdot 10^2 \text{ см} \times 3{,}0 \text{ г / см}^3} = 0{,}28 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г K}}{\text{г коры}}.$$

На рис. 6.29 показано, что если базальт ведет себя так же, как базальт керна скважины 418A, то при поглощении такого количества калия наблюдается тенденция к увеличению в нем отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ примерно до 0,7055, а если так же, как базальт керна скважины 417A, то примерно до 0,7035. Содержание стронция неизмененных базальтов в среднем равно около 100 млн$^{-1}$ (см. рис. 6.22). Поэтому такое изменение изотопного состава затронуло бы приблизительно

$$110 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г Sr}}{\text{г баз.}} \times \frac{3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}^2}{\text{год}} \times 0{,}6 \cdot 10^5 \text{ см} \times 3{,}0 \text{ г / см}^3}{87{,}62 \text{ г Sr / моль}} \approx$$

$$\approx 0{,}7 \cdot 10^{10} \text{ моль Sr / год}.$$

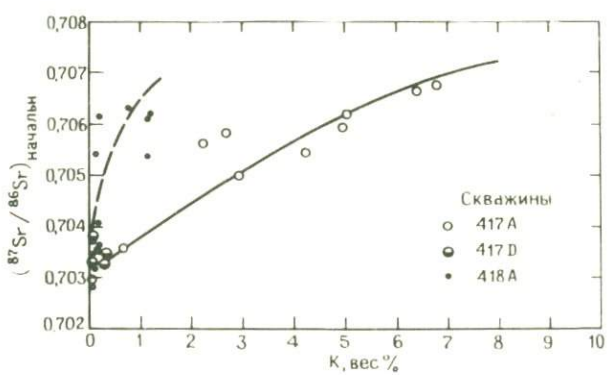


Рис. 6.29. Предварительные данные по изотопному составу стронция в валовых образцах базальтов из кернов скважин 417A, 417D и 418A Проекта глубоководного бурения [111].

Переход ^{87}Sr в базальты океанского дна со свойствами, промежуточными между свойствами базальтов кернов скважин 417A и 418A, составил бы около

$$\left(\frac{d_7 M_{ок}}{dt}\right)_{изм.\ баз} \approx -\left[\frac{(0{,}7046 \pm 0{,}0012) - 0{,}7029}{9{,}430 + 0{,}703}\right] \times 0{,}7 \cdot 10^{10}\ \frac{моль}{год} \approx$$

$$\approx -(1{,}1 \pm 0{,}9) \cdot 10^6\ моль / год$$

и

$$\left(\frac{d_6 M_{ок}}{dt}\right)_{изм.\ баз} \approx +\left[\frac{(0{,}7046 \pm 0{,}0012) - 0{,}7029}{(9{,}430 + 0{,}703)^2}\right] \times$$

$$\times\ 0{,}7 \cdot 10^{10}\ моль/год^3 \approx +(0{,}11 \pm 0{,}08) \cdot 10^6\ моль / год\ .$$

Стаудигел с соавторами [112] показали, что изменение базальтов этих скважин, вероятно, происходило почти 100 млн. лет назад. В те времена величина отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ в океанской воде составляла лишь около 0,7070. Поэтому изменение базальтов при взаимодействии с современной океанской водой, вероятно, приводит к потоку ^{87}Sr в океанскую кору, а ^{86}Sr — из нее. Скорость этих потоков приблизительно на 50% больше скоростей, рассчитанных выше. Даже в этом случае влияние низкотемпературного изменения базальтов на изотопный состав стронция океанской воды, вероятно, значительно уступает влиянию изменения океанских базальтов при температурах, превышающих 70°C.

Время пребывания стронция в океанах составляет около 4 млн. лет [55]. С геологической точки зрения это довольно короткий промежуток времени, и вполне вероятно, что относительно стронция океаны на первый взгляд находятся в состоянии устойчивого равновесия. Если это так, то, с одной стороны, должен наблюдаться примерный баланс между поступлением ^{87}Sr и ^{86}Sr в океаны и их выводом из океанов, а с другой — отношение этих изотопов в приходной части баланса должно равняться 0,7090, т. е. отношению в расходной части. Таким образом,

$$0{,}7090 \equiv \frac{{}_7\phi_{р.в} \times 3{,}7 \cdot 10^{10} - 7 \cdot 10^6}{{}_6\phi_{р.в} \times 3{,}7 \cdot 10^{10} + 0{,}7 \cdot 10^6}\ . \qquad (6.32)$$

Это уравнение может быть решено относительно $r_{р.в}$ при помощи уравнений (6.26) и (6.27). Рассчитанная величина $r_{р.в.}$, равная 0,711, совпадает со значением для вод реки Амазонки (0,711) и с принятой величиной современного значения $r_{р.в.}$, полученного в результате наблюдений. Это совпадение убеждает в близости цифры к реальному значению.

В вышеприведенных расчетах, однако, имеется одна неточность, о которой следует упомянуть. С увеличением возраста содержание стронция в карбонатных остатках на дне и ниже его уровня имеет тенденцию к постепенному уменьшению. Этот тренд можно наблюдать на рис. 6.30 (см. также работу [45]). Уменьшение содержания стронция контролируется диа-

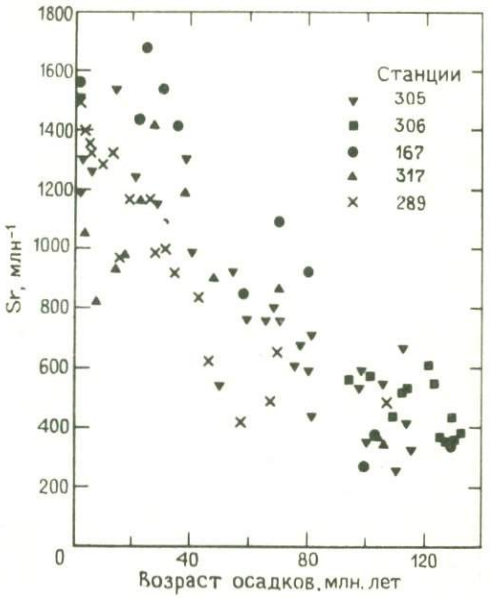


Рис. 6.30. Сопоставление содержаний стронция в пелагических карбонатных осадках станций 289, 167, 305, 317 и 306 Проекта глубоководного бурения с возрастом этих осадков [77] (воспроизведено с разрешения издательства Plenum Publishing Corp.).

генезом, и обратный поток стронция из этих осадков в океаны продолжался по крайней мере 120 млн. лет. Наблюдаемое уменьшение согласуется с перекристаллизацией океанских карбонатов в условиях, когда коэффициент распределения $k_{Sr}^{карб}$ близок к 0,04 [5]. Поскольку в течение последних 120 млн. лет произошло существенное увеличение отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанской воде, величина отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ диагенетического потока стронция значительно меньше 0,7090. Это предполагает, что рассчитанное современное значение $r_{р.в}$ несколько (но ненамного) больше чем 0,711 [25].

В современных океанах рассчитанные потоки стронция соответствуют потребностям устойчивого равновесия. Отсюда ясно, что либо в уравнениях изотопного баланса масс главные члены были рассчитаны правильно, либо ошибки значений этих членов скомпенсировали друг друга. Если основные члены изотопного баланса масс были рассчитаны должным образом, то вполне возможно, что изменения изотопного состава стронция океанской воды в течение фанерозоя являются результатом изменений изотопного состава стронция в среднем для вод рек мира и изменений скорости обмена стронция с океанскими базальтами или только результатом изменений скоростей обмена с базальтами. Если начавшееся с юры увеличение отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанской воды было вызвано главным образом увеличением значения $r_{р.в}$, связанного с существенным увеличением поставки стронция с древних щитов в воды рек земного шара, то оно должно сопровождаться возрастанием средней величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ литогенной фракции океанских осадков. Было бы очень важно

узнать, действительно ли имеет место увеличение этого отношения, но это очень сложная задача.

Если изменение величины отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ в океанской воде в фанерозое всецело обусловлено изменениями интенсивности взаимодействия океанской воды с базальтами, то имеющиеся данные могут быть использованы для приблизительной оценки необходимых максимальных изменений скорости этого взаимодействия. Из уравнений (6.18), (6.19), (6.30) — (6.32) следует, что $r_{ок}$, т. е. величина отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ океанской воды в прошлом, определяется главным образом выражением

$$r_{ок} \approx \frac{{}_7\phi_{р.в}\dfrac{dM_{р.в}}{dt} + (1+\gamma)({}_7\phi_{баз} - {}_7\phi_{ок})\dfrac{dM_{гор.\ баз}}{dt}}{{}_6\phi_{р.в}\dfrac{dM_{р.в}}{dt} + (1+\gamma)({}_6\phi_{баз} - {}_6\phi_{ок})\dfrac{dM_{гор.\ баз}}{dt}}, \qquad (6.33)$$

где γ — доля обмена ^{87}Sr и ^{86}Sr океанской воды с базальтом, которая имеет место при подводном выветривании. В настоящее время γ составляет около 0,2 (см. выше). Второй член в знаменателе уравнения (6.33) очень мал по сравнению с первым членом. Если меньшим членом пренебречь, а также принять ${}_6\phi_{р.в}$ равным ${}_6\phi_{баз}$ и ${}_6\phi_{ок}$, как предлагалось выше, то уравнение (6.33) примет вид

$$r_{ок} \approx r_{р.в} + (1+\gamma)(r_{баз} - r_{ок})\left(\frac{dM_{гор.\ баз}/dt}{dM_{р.в}/dt}\right). \qquad (6.34)$$

Оно легко может быть представлено в виде

$$r_{ок} \approx \frac{r_{р.в} + (1+\gamma)\, r_{баз}\left(\dfrac{dM_{гор.\ баз}/dt}{dM_{р.в}/dt}\right)}{1 + (1+\gamma)\left(\dfrac{dM_{гор.\ баз}/dt}{dM_{р.в}/dt}\right)}. \qquad (6.35)$$

Когда отношение величины потока $dM_{гор.\ баз}/dt$ к величине потока $dM_{р.в}/dt$ очень мало, $r_{ок} \approx r_{р.в}$; когда отношение этих двух потоков велико, $r_{ок} \approx r_{баз}$. Минимальное значение $r_{ок}$ в фанерозое составляло около 0,7068 (см. рис. 6.24). Величина $r_{баз}$ в течение всего фанерозоя, очевидно, была близкой к 0,7030. Если значение $r_{р.в}$ в фанерозое всегда было близким к 0,711, то величина члена

$$(1+\gamma)\frac{dM_{гор.\ баз}/dt}{dM_{р.в}/dt}$$

никогда не превышала примерно 1,1 и

$$(1+\gamma)\frac{m_{ок}\, dV_{ок}/dt}{dM_{р.в}/dt} \leqslant 1{,}1. \qquad (6.36)$$

Вероятно, концентрация стронция в океанской воде приблизительно коррелировалась с речным стоком этого элемента в океаны. Таким образом, если, согласно очень грубой оценке, можно сказать, что изотопный состав стронция речных вод оставался постоянным и если приведенные выше вычисления корректны, то в течение фанерозоя величина члена $(1 + \gamma) dV_{ок}/dt$ примерно в три раза превышала его современное значение.

В фанерозое флуктуации отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанской воды обусловливались главным образом изменениями скорости ее циркуляции через срединные хребты, тогда как в настоящее время и в кембрии скорости циркуляции океанской воды через срединные хребты малы и незначительны. От кембрия до перми циркуляция океанской воды через срединные хребты увеличивалась, а начиная с юры — уменьшалась. На долгопериодные тренды накладываются большие флуктуации. Эти тренды по времени совпадают с образованием Пангеи между кембрием и пермью и с расколом этого суперконтинента в течение последних 150 млн. лет (см., например, работу [136]). Большие флуктуации, накладываемые на тренды кривой $^{87}Sr / ^{86}Sr$, могут быть скоррелированы с некоторыми периодами фанерозойской орогении. Ордовикский минимум совпадает с периодом таконской складчатости, среднедевонский минимум — с акадской складчатостью в Северной Америке. Каменноугольный минимум совпадает с герцинской складчатостью, минимум в перми метит образование Пангеи, а минимум в юре совпадает с тиммерийской складчатостью. Столкновение Индии с Евразией в начале третичного периода, по-видимому, оставило довольно слабый отпечаток на эволюции величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанской воде. Хотя, скорее всего, эти временные совпадения не случайны, тем не менее причинные связи между орогеническими циклами и величиной отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанской воде все же не ясны.

Отклонения величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанской воды, так же как в фанерозое, скорее всего, накладывались на постепенное уменьшение величины этого отношения и в докембрии (см. рис. 6.25). Определение этих отклонений будет важным вкладом в наше понимание эволюции Земли и должно в будущем помочь оценить интенсивность циркуляции океанской воды через океанскую кору в течение докембрия. Это будет возможным, особенно если развивающиеся работы по исследованию временных изменений величины отношения $^{143}Nd / ^{144}Nd$ океанской воды ответят на нерешенные на сегодняшний день вопросы, связанные с соотношением роли изменений среднего изотопного состава стронция в водах рек земного шара и взаимодействием стронция океанской воды с океанской корой.

Изотопный состав кислорода океанской воды. В 70-е годы нашего столетия обнаружились основные расхождения в интерпретации факторов, от которых зависит величина $\delta\,^{18}O$ океанской воды. В 1972 г. Ли показал, что среднее значение $\delta\,^{18}O$ осадков и осадочных пород составляет $+ 17 \pm 1‰$, т. е. почти на 10‰ превышает среднюю величину $\delta\,^{18}O$ изверженных пород. Он предположил, что избыток ^{18}O компенсировался умень-

шением величины $\delta\,^{18}O$ воды, выделявшейся при высоких температурах в изотопном равновесии с силикатными расплавами. В настоящее время эта вода является водой океанов. Значение $\delta\,^{18}O$ кислорода воды, находящейся в равновесии со средними расплавами изверженных пород, составляет приблизительно + 7,5‰. Изотопный состав кислорода в современном стандарте средней океанской воды (SMOW) по определению равен 0‰. Если океанская вода первоначально выделялась из силикатных расплавов, то изотопный состав входящего в нее кислорода стал более отрицательным приблизительно на 7,5‰. Несложный расчет баланса масс показывает, что такое уменьшение могло бы компенсироваться преобразованием $(2{,}4 \pm 0{,}4) \cdot 10^{24}$ г изверженных пород со средним для них составом в осадочные породы [70]. Эта цифра прекрасно совпадает с лучшей на сегодняшний день оценкой массы осадочных пород.

К сожалению, приведенный расчет не объясняет величины $\delta\,^{18}O$ метаморфических пород. Они также имеют повышенное значение $\delta\,^{18}O$ и составляют большую часть пород континентальной коры. Как отмечали Перри и Тань [90], избыток ^{18}O в метаморфических породах по сравнению с осадочными породами велик. Поэтому можно заключить, что в балансовых расчетах ^{18}O, сделанных Ли [70], была допущена серьезная ошибка. Сводка величин избытка ^{18}O в земной коре, сделанная Перри и Танем [90], с незначительными изменениями приведена в табл. 6.9. Цифры в первом столбце, взятые из работы Перри и Таня [90], показывают количество молей кислорода. Цифры во втором столбце основаны на данных новой модели земной коры Ронова и Ярошевского [99], являющейся модернизацией

Таблица 6.9. Значения $\delta\,^{18}O$ в породах земной коры (по Перри и Таню [90], с изменениями)

Типы пород	Количество молей «O_2» ($\cdot 10^{22}$)		$\delta\,^{18}O$, ‰	$\Delta\delta\,^{18}O$, ‰	Увеличение количества ^{18}O относительно мантийного вещества, $\Delta\delta\,^{18}O \times$ к-во молей O_2 ($\cdot 10^{22}$)
	По данным работы [96]	По данным работы [99]			
Граниты, гранитоиды и т. п.	4,49	8,9	+9	+3	27
Гранодиориты, диориты и т. п.	4,65		+9	+3	
Габбро, базальты и их метаморфические эквиваленты		23,0	+6	0	0
Кристаллические сланцы	2,09	8,1	+13	+7	50
Гнейсы	9,01		+12	+6	
Мрамор	0,41	0,3	+15	+9	3
Осадочные породы	3,12	3,6	+17	+11	40

Таблица 6.10. Изотопный состав кислорода гидротермально измененных пород океанского дна [83]

Породы	$\delta\ ^{18}O$	Число образцов
Зеленокаменные	$+5,3 \pm 1,1$	14
Габбро	$+4,6 \pm 0,6$	3
Серпентиниты	$+3,2 \pm 1,2$	20
Интрузивы	$+4,4 \pm 1,4$	4

модели этих исследователей, опубликованной в 1969 г. [96]. Средние значения $\delta\ ^{18}O$ для гранитов и гранодиоритов взяты из работы [117], для гнейсов и кристаллических сланцев — из работы [38], для осадочных пород — из работы Перри и Таня [90]. Величины $\Delta\delta\ ^{18}O$ представляют собой разности между средними значениями $\delta\ ^{18}O$ отдельных типов пород и + 6‰ — приблизительной величины $\delta\ ^{18}O$ для мантийного вещества. В последнем столбце приведен избыток ^{18}O в каждом из типов пород. Сумма избытков, составляющая около $120 \cdot 10^{22}$ ммоль, в три раза превышает избыток ^{18}O в одних только осадочных породах. Хотя относительно данных последнего столбца можно сомневаться, трудно себе представить, что нет большого разбаланса между избытком ^{18}O в коре и явным дефицитом этого изотопа в H_2O, которая в настоящее время является водой океанов.

Мюленбахс и Клейтон [83] отмечают, что этот разбаланс, вероятно, обусловлен взаимодействием океанской воды с океанской корой при высоких и низких температурах. В гидротермальных условиях величина $\delta\ ^{18}O$ подводных базальтов уменьшается приблизительно на $(1,3 \pm 0,5)$‰. Данные, подтверждающие эту цифру, приведены в табл. 6.10. При низких температурах поток ^{18}O направлен в обратную сторону: выветрелые базальты на дне океана и ниже уровня дна обогащаются ^{18}O относительно океанской воды. Это явление хорошо подтверждается данными рис. 6.31 и 6.32. Величина указанного обогащения варьирует в широких пределах, однако результаты все же свидетельствуют о том, что величина $\delta\ ^{18}O$ измененных базальтов океанской коры увеличивается приблизительно на 4‰ в течение

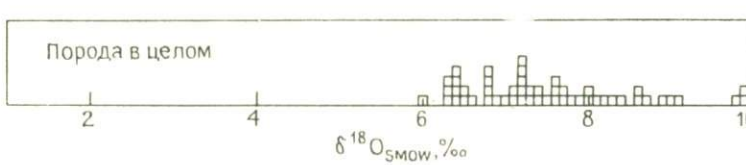


Рис. 6.31. Изотопный состав кислорода валовых образцов базальтов рейсов 51—53 Проекта глубоководного бурения [35] (воспроизведено с разрешения авторов).

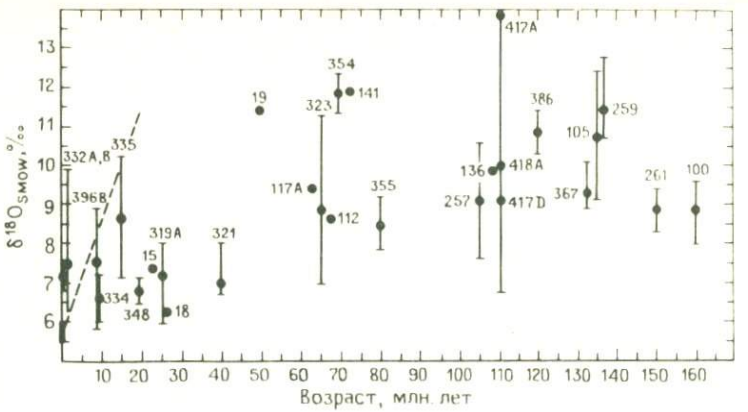


Рис. 6.32. Сопоставление значений δO^{18} базальтов из кернов скважин Проекта глубоководного бурения с их возрастом. Определения возраста сделаны на основе данных предварительных отчетов по Проекту. Вертикальные отрезки показывают общий предел изменений $\delta^{18}O$, точки — среднее значение. Прямоугольник у нулевого возраста показывает границы величины $\delta^{18}O$ свежих базальтов, штриховая линия — изменение $\delta^{18}O$ при выветривании, установленное в драгированных базальтах [82] (воспроизведено с разрешения автора).

первых десятков миллионов лет воздействия холодных океанских вод на базальты на дне и ниже уровня дна.

На основании этих данных очень трудно оценить скорости процессов, влияющих на величину $\delta^{18}O$ океанской воды. Первая работа в этом направлении была проделана Мюленбахсом и Клейтоном [83]. В табл. 6.11 приведены многие их цифры наряду с результатами, которые ко времени написания этого раздела в 1982 г. казались наиболее правильными. В процессе выветривания на суше и в океанах величина $\delta^{18}O$ выветривающегося субстрата увеличивается, а среды выветривания уменьшается. Мюленбахс и Клейтон [83] получили скорости выветривания на суше путем деления массы континентов на возраст Земли. Затем рассчитывалось значение скорости увеличения количества ^{18}O, происходящего вследствие выветривания на суше. При этом предполагалось, что изменение величины $\delta^{18}O$ вещества, подверженного выветриванию, равно + 10‰. В этом расчете не принимается во внимание мантийный цикл осадков. Наилучшая оценка современной скорости выветривания равна $20 \cdot 10^{15}$ г / год [54]. Из вещества, подвергающегося выветриванию, 75% составляют осадочные породы, а остальные 25% представлены смесью изверженных и высокометаморфизованных пород. Соотношение распространенностей изверженных и высокометаморфизованных пород известно недостаточно хорошо. Если их смесь состоит из примерно одинаковых количеств обоих видов пород, то среднее изменение $\delta^{18}O$ в веществе, подвергшемся выветриванию, равно приблизительно (0,75 × 0‰) + (0,125 × 10‰) + (0,125 × 5‰) ≈ 1,8‰. Ошибка этой величины довольно значительна, вероятно порядка ± 0,4‰.

Таблица 2.6. Сопоставление расчетных величин отношений фугитивностей в газах при $f_{O_2} = 10^{-12}$ и $f_{O_2} = 10^{-8}$ с отношениями фугитивностей, наблюдаемыми в некоторых современных вулканических газах

Отношение фугитивностей	$f_{O_2} = 10^{-12}$, $f_{H_2O} = 5$ атм		$f_{O_2} = 10^{-8}$, $f_{H_2O} = 5$ атм		Вулканические газы с острова Сертси и из Эрта'Эйл [24]
	$T = 1400$ К	$T = 1500$ К	$T = 1400$ К	$T = 1500$ К	
f_{H_2}/f_{H_2O}	$10^{-0,3}$	$10^{+0,3}$	$10^{-2,3}$	$10^{-1,7}$	$10^{-2,1}$—$10^{-1,3}$
f_{CO}/f_{CO_2}	1,0	$10^{+0,7}$	$10^{-2,0}$	$10^{-1,3}$	$10^{-1,5}$—$10^{-1,3}$
f_{CH_4}/f_{CO_2}	$10^{-3,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-11,5}$	$10^{-10,5}$	CH_4 не наблюдался
f_{H_2S}/f_{SO_2}	$10^{+3,4}$	$10^{+4,7}$	$10^{-2,6}$	$10^{-1,3}$	H_2S не наблюдался*
$f_{NH_3}/f_{N_2}^{1/2}$	$10^{-3,6}$	$10^{-2,8}$	$10^{-6,6}$	$10^{-5,8}$	

* H_2S недавно был обнаружен в гавайских вулканических газах.

Рассчитанный таким способом привнос ^{18}O в процессе выветривания на суше $(5{,}6 \pm 2{,}0) \cdot 10^{14}$ ммоль / год приблизительно в семь раз превышает скорость привноса ^{18}O, рассчитанную Мюленбахсом и Клейтоном [83]. Эти исследователи предположили, что океанская кора выветривается до глубины 600 м и что среднее изменение величины $\delta\,^{18}O$ базальта равно $+ 2{,}0 \pm 0{,}5‰$. По современным представлениям 600 м, по-видимому, является минимальной, а не средней глубиной [58], а среднее изменение величины $\delta\,^{18}O$ превышает $+ 2‰$. Если данные рис. 6.32 представительны в целом для океанского дна, то среднее изменение величины $\delta\,^{18}O$ базальтов, по-видимому, ближе к $+ 4‰$, и именно это значение использовано в табл. 6.11. Поэтому следует предпочесть величину скорости привноса ^{18}O, в два раза превышающую значение, предложенное Мюленбахсом и Клейтоном [83]. Однако даже в этом случае она составит лишь половину предложенной выше величины скорости привноса ^{18}O в элювий при континентальном выветривании (см. также работу [69]).

Предложенную величину потока ^{18}O, связанного с подводным выветриванием, подтверждают косвенные данные. В предыдущем разделе было показано, что в процессе низкотемпературного изменения под действием океанской воды в верхние 600 м океанской коры, вероятно, добавляется около 0,3% калия. На рис. 6.33 приведены данные Мюленбахса [82] по связи между содержанием калия и величиной $\delta\,^{18}O$ в измененных базальтах керна скважины 417А Проекта глубоководного бурения. На эту линию или

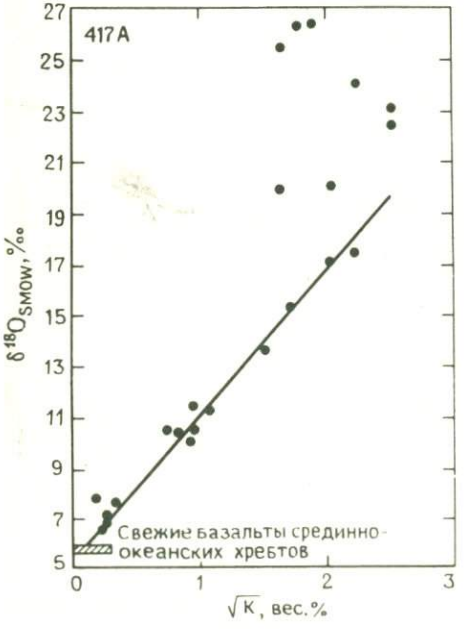


Рис. 6.33. Сопоставление величин $\delta^{18}O$ и квадратного корня из величины содержания калия в базальтах керна скважины 417А [82] (воспроизведено с разрешения автора).

около нее легли и результаты анализа дополнительных образцов, полученные позднее. Базальт, который на 0,3% обогатился калием, должен иметь величину $\delta\,^{18}O$ примерно на 3‰ более положительную по сравнению с величиной $\delta\,^{18}O$ свежего базальта срединно-океанских хребтов. Этот результат обнадеживает, однако допущения, которые легли в основу расчета, и зависимость среднего значения $\delta\,^{18}O$ от характера распределения калия в измененных базальтах свидетельствуют о том, что к результатам этого расчета и их использованию следует подходить с осторожностью.

Объем океанской коры, подверженной воздействию гидротермальной циркуляции (первый столбец табл. 6.11), получен для скорости наращивания коры в результате спрединга, равной 2,94 км^2/год, и глубины проникновения океанской воды при гидротермальной циркуляции, равной 1,0 км. В настоящее время величина 1,0 км считается слишком небольшой для средней глубины проникновения океанской воды в кору на срединно-океанских хребтах или около них. Кристенсен и Солсбери [14] отмечают, что в метаинтрузивах океанской коры она, возможно, достигает 5 км.

Крейг показал, что океанская вода, которая прошла цикл взаимодействия с базальтами при 350°С на Восточно-Тихоокеанском поднятии в районе 21° с. ш., возвращается в океан с величиной $\delta\,^{18}O$, равной + 1,6‰. Если за величину массы океанской воды, циркулирующей ежегодно через срединно-океанские хребты и возвращающейся в океан с температурами 300—350 °С, принять $(0{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{14}$ кг, то прирост количества ^{18}O в океанах благодаря этому процессу будет равен приблизительно

$$+\,1{,}6‰ \times (0{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{14}\ \frac{\text{кг ок. воды}}{\text{год}} \times 27{,}5\ \frac{\text{моль «}O_2\text{»}}{\text{кг ок. воды}} =$$

$$= (17 \pm 8) \cdot 10^{14}\ \frac{\text{ммоль}}{\text{год}}.$$

Как влияет циркуляция океанской воды через срединные хребты при более низких температурах на изотопный состав входящего в нее кислорода, точно сказать нельзя, поскольку при уменьшении температуры величина изменения $\delta\,^{18}O$ меняет знак. Однако ясно, что взаимодействие океанской воды с базальтами срединных хребтов в непосредственной близости к осям этих хребтов играет важную роль в изотопном балансе кислорода в океанах.

Как в процессе подводного выветривания, так и при гидротермальных изменениях океанская кора гидратируется. При субдукции гидратированных пород океанской коры химически связанная вода высвобождается в мантии. Входящий в нее ^{18}O приходит в равновесие с горячими мантийными породами. На поверхность вода возвращается изотопно равновесной с ассоциирующимися магмами со значением $\delta\,^{18}O$, колеблющимся приблизительно от + 6 до + 9‰. Значительная часть воды в океанской коре, скорее всего, представлена циркулирующей океанской водой. Мюленбахс и Клейтон [83] предположили, что содержание воды в океанской коре рав-

но примерно 2 % и что изменение $\delta\,^{18}O$ этой воды при ее выносе из океанской коры составляет около 2,5‰. Эта цифра очень приблизительная. Однако ее влияние невелико, поскольку рассчитанный поток ^{18}O вследствие процесса дегидратации, вероятно, мал по сравнению с величинами других трех потоков в табл. 6.11.

Оценки потоков в последних двух столбцах табл. 6.11 отличаются довольно сильно; тем не менее оба расчета приводят к балансам ^{18}O в океанах, имеющим большие неопределенности сумм. Оба расчета потоков показывают, что между гидросферой и литосферой происходит быстрый обмен ^{18}O и что в геохимическом цикле изотопов кислорода взаимодействие между океанской водой и океанской корой играет важную роль.

Из данных табл. 6.11 можно получить приблизительное представление о буферирующем влиянии взаимодействия океанской воды с океанской корой. Если мы возьмем цифры по потокам ^{18}O при континентальном и подводном выветривании, пренебрегая влиянием циркуляции воды, и для уравнения приходной и расходной частей уравнения баланса потоков ^{18}O подберем поток ^{18}O при гидротермальных изменениях, то уравнение баланса масс ^{18}O в океанах можно записать в следующем виде:

$$\frac{d_{18}\delta_{ок}}{dt} \times 3{,}9 \cdot 10^{22} = -0{,}56 \cdot 10^{14}\left[{}_{18}\delta_{ок} + 10\right] - 0{,}14 \cdot 10^{14}\left[{}_{18}\delta_{ок} + 20\right] - 5{,}2 \cdot 10^{14}\left[{}_{18}\delta_{ок} - 1{,}6\right], \quad (6.37)$$

где поток ${}_{18}\delta_{ок}$ — величина $\delta\,^{18}O$ океанской воды в промилле относительно стандарта SMOW. Коэффициент $d_{18}\,\delta_{ок}/dt$ равен количеству молей «O_2» в океанской воде. По первому члену в правой части уравнения (6.37) видно, что поток ^{18}O при континентальном выветривании пропорционален величине $\left[{}_{18}\delta_{ок} + 10\right]$‰, а поток ^{18}O при подводном выветривании пропорционален величине $\left[{}_{18}\delta_{ок} + 20\right]$‰. Последнюю цифру, видимо, необходимо объяснить. Глинистые минералы в измененных базальтах океанского дна имеют значения $\delta\,^{18}O$, близкие к + 26‰, т. е. приблизительно на 20‰ более положительные, чем неизмененные базальты. Величина + 4‰, характеризующая изменение $\delta\,^{18}O$ базальтов в процессе выветривания, в седьмом столбце табл. 6.11 отражает как увеличение $\delta\,^{18}O$ в процессе полного изменения, так и среднюю степень изменения базальтов в верхних 600 м океанской коры.

Когда ${}_{18}\delta_{ок} = 0$, система сбалансирована, и $d_{18}\delta_{ок}/dt$ равно нулю. Если скорость спрединга океанского дна изменятся в ψ раз, то вероятно, что скорость потребления ^{18}O при выветривании базальтов океанского дна и скорость выделения ^{18}O при гидротермальном изменении также будут изменяться приблизительно в ψ раз. Если скорсть континентального выветривания остается без изменений, уравнение (6.37) приобретает вид

$$\frac{d_{18}\delta_{ок}}{dt} \times 3{,}9 \cdot 10^{22} = -0{,}56 \cdot 10^{14}\left[{}_{18}\delta_{ок} + 10\right] - 0{,}14 \cdot 10^{14}\,\psi\left[{}_{18}\delta_{ок} + 20\right] - 5{,}2 \cdot 10^{14}\,\psi\left[{}_{18}\delta_{ок} - 1{,}6\right]. \quad (6.38)$$

После достижения нового равновесного состояния $d_{18}\delta_{ок} / dt = 0$ и

$$_{18}\delta_{ок} = \left(\frac{\psi - 1}{0{,}1 + 0{,}95\,\psi} \right) . \qquad (6.39)$$

На рис. 6.34 приведен график этой функции. Если $\psi = 0$, т. е. спрединг океанского дна отсутствует, $_{18}\delta_{ок} = -10‰$. При приближении значений ψ к 1,0 $_{18}\delta_{ок}$ быстро приближается к 0‰. При скорости спрединга, превышающей современную, $\psi > 1$. С увеличением ψ величина $\delta\,^{18}O$ возрастает, но лишь весьма незначительно, и при приближении изменения ψ к ∞ $0_{18}\delta_{ок}$ стремится к $+1{,}1‰$. Поэтому для наиболее вероятных значений ψ величина $\delta\,^{18}O$ океанской воды находится в пределах от -2 до $+1‰$. Если допущения и данные, на которых основаны эти расчеты, верны и не содержат серьезных ошибок, то можно сделать вывод, что циркуляция океанской воды через срединно-океанские хребты буферирует величину $\delta\,^{18}O$ океанской воды. К такому же выводу пришли Мюленбахс и Клейтон [83]. Можно было бы привести доводы в пользу того, что скорость выветривания на суше через скорость дегазации CO_2 и других кислых летучих компонентов, вероятно, связана со скоростью спрединга океанского дна (см. гл. 5). Если это правильно, то изменения скорости спрединга океанского дна будут оказывать даже меньшее влияние на $_{18}\delta_{ок}$, чем это следует из уравнения (6.39).

Скорость перехода величины $\delta\,^{18}O$ в новое устойчивое состояние может быть оценена, по крайней мере приблизительно, при помощи уравнения (6.37). Это уравнение можно привести к виду

$$\frac{d_{18}\delta_{ок}}{dt} = -\frac{5{,}9 \cdot 10^{14}}{3{,}9 \cdot 10^{22}}\ {}_{18}\delta_{ок} = -1{,}5 \cdot 10^{-8}\ {}_{18}\delta_{ок} . \qquad (6.40)$$

Интегрирование уравнения (6.40) дает

$$_{18}\delta_{ок} = {}_{18}\delta'_{ок}\, e^{-1{,}5 \cdot 10^{-8} t}, \qquad (6.41)$$

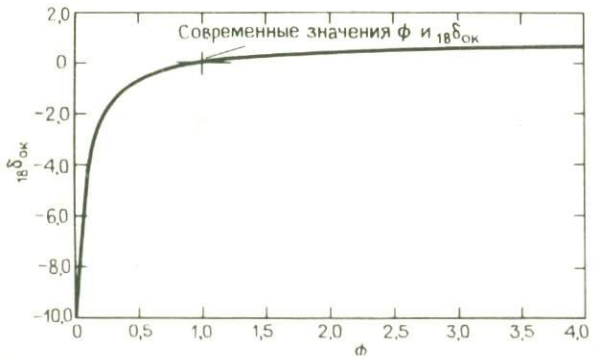


Рис. 6.34. Возможное влияние изменений скорости спрединга океанского дна на изотопный состав кислорода океанской воды.

где ${}_{18}\delta'_{ок}$ — начальное значение $\delta\,{}^{18}O$ при $t = 0$. Поэтому половина времени достижения нового устойчивого состояния равна приблизительно

$$\tau_{1/2} \sim \frac{0{,}693}{1{,}5 \cdot 10^{-8}} \sim 46 \cdot 10^6 \text{ лет}. \qquad (6.42)$$

Это несколько меньше по сравнению с величиной, полученной Мюленбахсом и Клейтоном [83].

Начиная с публикации статьи Перри [89], посвященной изотопному составу кислорода в древних кремнях, вопросы эволюции изотопного состава океанской воды за последние 4 млрд. лет были предметом оживленной дискуссии. Было обнаружено, что в этих кремнях кислород изотопно более легкий, чем в современных. Многочисленные дополнительные измерения величины $\delta\,{}^{18}O$ в кремнях всех возрастов подтвердили реальность тренда, установленного Перри, однако несколько сузили разницу между значениями $\delta\,{}^{18}O$ молодых и древних кремней. Большое количество имеющихся данных приведено на рис. 6.35. В кремнях группы Онвервахт даже максимальные значения $\delta\,{}^{18}O$ явно меньше, чем в кремнях палеозойского возраста. Несмотря на общее совпадение результатов разных исследователей, в интерпретации различий изотопного состава единодушия нет. Дегенс и Эпстейн [17] высказываются в пользу большего влияния изотопно легких метеорных вод на величину $\delta\,{}^{18}O$ древних кремней, чем более молодых. Перри [89] и Перри с соавторами [91] объясняют различия эффектом вековых изменений величины $\delta\,{}^{18}O$ океанской воды. Нот и Эпстейн [63] настаивают на влиянии изменений климата. В настоящее время этот вопрос неразрешим. В работе [52] отмечается, что величина $\delta\,{}^{18}O$ кремней из океанских осадков со станций 463, 464, 465 и 466 Проекта глубоководного бурения колеблется в пределах от + 36,8 до + 28,4‰, что наблюдается общее уменьшение величины $\delta\,{}^{18}O$ с возрастом и что это уменьшение довольно сложно зависит от минерального состава кремней. Нот и Лоу [64] подтвердили разнообразную природу кремней группы Онвервахт. Однако до сих пор неясно, в какой степени величины $\delta\,{}^{18}O$ кремней группы Онвервахт отражают их происхождение, величину $\delta\,{}^{18}O$ и температуру вод, в которых эти кремни сформировались, а также влияние диагенеза. Если более низкие значения $\delta\,{}^{18}O$ этих древних кремней полностью обусловлены воздействием температуры, то из этих значений следует, что температура в районе их отложения, возможно, достигала 70°C [64].

Буферирующее воздействие циркуляции океанской воды через горячие базальты, по-видимому, настолько велико, что значительные вариации величины $\delta\,{}^{18}O$ океанской воды начиная с архея представляются почти невозможными. Содержание лития в архейских сланцах [13] согласуется с интенсивностью циркуляции океанской воды в архее, приблизительно такой же, как и интенсивность циркуляции в течение более поздних периодов истории Земли (см. выше). Если окажется, что это действительно так, то величина $\delta\,{}^{18}O$ хемогенных осадков может дать некоторые сведения об условиях в период отложения и (или) диагенеза, но дает лишь очень незначи-

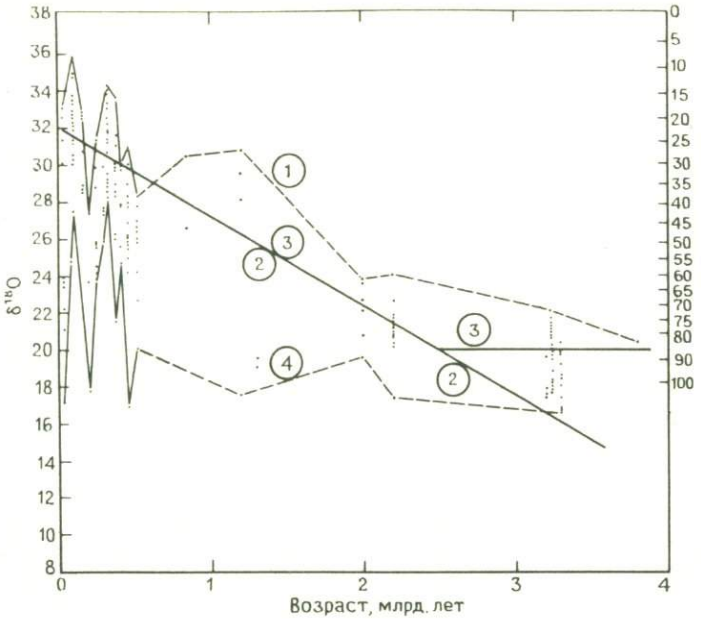


Рис. 6.35. Сводка данных по временны́м изменениям изотопного состава кислорода кремней [64]. Кривая 1 соединяет наибольшие значения $\delta^{18}O$ кремней любого данного возраста. Эта кривая является наилучшей в настоящее время оценкой изотопного состава кислорода кремней, образовавшихся в морской и близких к ней обстановках. Кривая 2 демонстрирует предварительную оценку такого временно́го изменения, сделанную Перри [89]. Кривая 3 показывает последнюю оценку Перри, Ахмада и Свулиуса [91]. Кривая 4 соединяет наименьшие опубликованные значения $\delta^{18}O$ кремней любого данного возраста. Во временны́х интервалах, где данные более многочисленны, предполагаются параллельные изменения кривых 1 и 4. Разность между значениями $\delta^{18}O$ кривых 1 и 4 в любое данное время в большинстве случаев является мерой изотопных вариаций метеорных вод, принимавших участие в раннем диагенезе кремней. Хотя данных по докембрию немного, все же можно сделать какое-то предположение оо увеличении этой разности во времени. В интервалах времени, где количество данных минимально, кривые 1 и 4 проведены пунктиром. Новые данные по кремням группы Онвервахт дают возраст 3,4 млрд. лет. Остальные данные взяты из работ, имеющихся в списке литературы статьи Нота и Лоу [64]. Данные по глубоководным кремням не использовались (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

тельную информацию об изменениях скорости циркуляции океанской воды через срединно-океанские хребты в течение последних 3,5 млрд. лет.

Скорости спрединга океанского дна и изменения уровня океана. Вполне возможно, что скорость циркуляции океанской воды через срединно-океанские хребты и интенсивность выветривания на океанском дне и ниже его уровня приблизительно пропорциональны глобальной скорости

спрединга океанского дна. Однако можно, по-видимому, представить, что функциональная связь является сложной. В настоящее время в осевой зоне хребтов с высокой скоростью спрединга, таких, как Восточно-Тихоокеанское поднятие, высокотемпературная гидротермальная деятельность значительно более интенсивна, чем на хребтах с низкими скоростями спрединга, подобных Срединно-Атлантическом хребту. Поэтому общее количество океанской воды, циркулирующей в данное время через срединно-океанские хребты, имеет тенденцию зависеть не только от средней скорости генерации нового дна океанов, но и от диапазона скоростей спрединга и их распределения в Мировом океане (сводку соответствующих данных см. в работе [2]).

Идентификация периодов исключительно быстрого спрединга океанского дна все еще не гарантирована от некоторой неопределенности. Хейс и Питман [51] опубликовали оценки скоростей спрединга большинства сегментов мировой системы спрединговых хребтов для интервала времени между 110 млн. и 10 млн. лет назад и предположили, что средняя скорость спрединга между 110 млн. и 85 млн. лет назад более чем в два раза превышала среднюю скорость спрединга в период между 85 млн. и 10 млн. лет назад. Этот вывод подвергся резкой критике со стороны Берггрена с соавторами [9], которые заявили, что имеющиеся данные вообще не предполагают каких-либо изменений средней скорости спрединга между 110 млн. и 85 млн. лет назад. По их мнению, период быстрого спрединга океанского дна, о котором говорили Хейс и Питман [51], вполне возможно, является артефактом небольших ошибок в датировании времени инверсий магнитного поля Земли в течение юрского и мелового периодов. В ответ на эту критику Ларсон и Питман [67] высказали сомнения по поводу того, что предложенное ими увеличение скоростей спрединга может быть опровергнуто доводами Берггрена с соавторами [9]. Тем не менее они согласились с тем, что для разрешения этой проблемы необходимы дополнительные работы по геохронологии и биостратиграфии нижнего мела и верхней юры. В статье, опубликованной позже [93], Питман уточнил свои прежние расчеты скоростей спрединга в меловом периоде. После того как были сделаны эти новые расчеты, прояснилась история хребтов Тихого океана; кроме того, была построена достаточно полная схема эволюции хребтов Индийского океана. Однако большинство неясных вопросов магнитостратиграфической временно́й шкалы и корреляции этой шкалы с палеонтологической осталось нерешенным. Поэтому все же сохранилась неуверенность в обоснованности качественных аспектов выводов Питмана [93]. Тем не менее основной стержень доводов Питмана [93], конечно, имеет свои достоинства. Вероятно, среди важных причин тех глобальных эвстатических колебаний уровня Мирового океана, которые не связаны с изменениями объема материкового оледенения, были изменения скорости спрединга и длины спрединговых хребтов. Реальность глобальных изменений уровня океана, а также наступания и отступания океана была известна и обсуждалась более столетия. Если в дальнейшем будет установлено, что изменения

объема спрединговых хребтов являются главной причиной этих трансгрессий и регрессий океана, то положение уровня океана в прошлом может быть использовано для того, чтобы определить, по крайней мере приблизительно, изменения скорости взаимодействия базальтов с океанской водой при низких и высоких температурах.

Шлангер, Дженкинз и Премоли-Силва [102] сделали обзор последней литературы, касающейся изменений уровня океана во время меловой трансгрессии. Несколько тревожит отсутствие единодушия в вопросе величины этих изменений. Минимальной цифрой последнего времени была величина, полученная Уоттсом и Стеклером [133], которые пришли к выводу, что подъем уровня океана (относительно современного) 110 млн. лет назад на пике меловой трансгрессиии составлял около 100 м. Максимальной величиной, предложенной для этого подъема, является значение, полученное Ханкоком и Кауффманом [47], которые предположили, что в раннем альбе — позднем маастрихте подъем уровня океана составлял 650 м. На рис. 6.36 показаны относительные изменения уровня океана в фанерозое по Вейлу и Митчуму [123]. По оценке этих исследователей, уровень океана достиг своего максимума около конца кампана (поздний мел)

Рис. 6.36. Глобальные циклы относительных изменений уровня океана в фанерозое первого и второго порядков [123] (воспроизведено с разрешения Американской ассоциации геологов-нефтяников).

и составлял примерно 350 м над современным; низкие уровни были в ранней юре, среднем олигоцене и позднем миоцене; они были соответственно примерно на 150, 250 и 200 м ниже современного уровня океана.

Было предпринято несколько попыток использовать эти данные, а также информацию, касающуюся изменений степени затопления континентов, для того чтобы оценить флуктуации потока тепла из недр Земли в течение фанерозоя. На рис. 6.37, *а, б* и *в* приведены данные, использованные Теркотт и Берк [120], а на рис. 6.37, *в* — построенная ими кривая, изображающая предполагаемое изменение потока тепла из недр Земли в течение фанерозоя. На рис. 6.37, *а* и *б* приведены данные, использованные Теркривая изменений уровня океана в мезозое и кайнозое. Из данных Теркотт и Берк [120] следует, что крупная меловая трансгрессия океана, по-видимому, была вызвана увеличением глобального теплового потока примерно на 15%. Если при этом тепловой поток на континентах оставался постоянным, это увеличение глобального теплового потока на 15 % соответсовало увеличению теплового потока в океанах примерно на 25%. Расчеты, сделанные позже Спрейгом и Поллаком [109], а также Харрисоном [48], показали, что необходимое увеличение теплового потока в океанах, очевидно, составляло примерно 35%, т. е. несколько больше.

Преобразовать эти значения увеличения теплового потока в величины, характеризующие сопровождающее описываемый процесс увеличение скорости взаимодействия океанской воды с базальтами, не просто. Если скорости взаимодействия пропорциональны океанскому тепловому потоку, то в течение меловой трансгрессии океана оба параметра, возможно, были на 25—35% выше, чем в течение предшествовавших и последующих периодов.

Что касается величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды, то такие изменения оказали бы на нее довольно небольшое влияние. Можно было

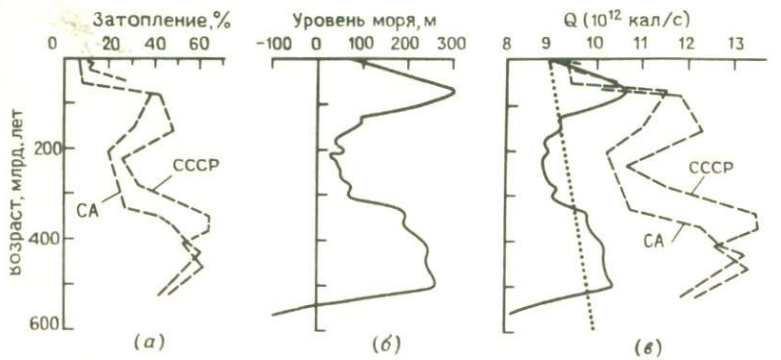


Рис. 6.37. *а* — процент затопления Северной Америки (СА) и СССР, рассчитанный Халламом [46] на основе палеогеографических карт; *б* — относительное положение уровня палеоокеана по данным определений Вейла, Митчума и Томпсона [122]; *в* — кривые палеопотока тепла по данным расчетов Теркотт и Берк [120] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

бы доказать, что это соответствует отсутствию крупных отклонений величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды в течение мелового периода (см. рис. 6.24). Однако ясно, что в течение последних 250 млн. лет изменение величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды не коррелировалось с изменением уровня океана. Это предполагает, что один или оба этих параметра в основном не связаны с циркуляцией океанской воды через океанскую кору. Интенсивное затопление континентов в кембрии — ордовике хорошо задокументировано (см. рис. 6.36), однако о сопровождающих его изменениях уровня океана известно даже меньше, чем об изменениях в меловую трансгрессию. Данные Халлама [46] на рис. 6.37, по-видимому, могут свидетельствовать о значительном увеличении океанского теплового потока в течение этого периода [120]. Величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в известняках в течение раннего палеозоя не обнаруживают заметного минимума на пике раннепалеозойской трансгрессии океана (рис. 6.24). Обстоятельства, вызвавшие трансгрессию, повлияли и на изотопный состав стронция океанской воды. Очевидно, их значение было не большим, чем при меловой трансгрессии.

Краткое изложение данных по изменениям скорости циркуляции океанской воды через срединно-океанские хребты. Данные этого раздела нельзя признать достаточно удовлетворительными. Имеющиеся результаты анализов содержаний лития в осадочных породах позволяют с уверенностью сказать, что начиная с архея циркуляция океанской воды через срединно-океанские хребты сильно не изменялась. Однако разброс результатов анализов велик, и эти данные малоинформативны для определения изменения интенсивности взаимодействия базальтов с океанской водой в течение фанерозоя. Оказалось, что величина $\delta^{18}O$ океанской воды слабо реагирует на этот процесс. Поэтому $\delta^{18}O$ океанской воды не может рассматриваться как чувствительный индикатор такого процесса. Данные по изменениям уровня океана плохо сопоставимы с данными по истории изменения отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды. В гл. 9 будет показано, что изменение во времени величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды довольно хорошо коррелируется с изменением во времени величины отношения $\delta^{34}S$ океанской воды и что вариации изотопного состава обоих элементов, весьма вероятно, в основном определялись изменениями скорости циркуляции океанской воды через океанскую кору. Если в дальнейшем будет установлено, что это соответствует истине, то кривая на рис. 6.24 является наилучшим на сегодняшний день индикатором изменений скорости циркуляции океанской воды через океанскую кору в течение фанерозоя.

5. Гипотеза, объясняющая изменение распространенности доломита в течение фанерозоя

Предположение о том, что изменение во времени величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды представляет собой хороший индикатор изменения скорости циркуляции океанской воды через океанскую кору в течение

фанерозоя, имеет интересные приложения для интерпретации истории карбонатной седиментации в течение последних 600 млн. лет. Общее увеличение скорости циркуляции океанской воды от кембрия до юры, вытекающее из данных, представленных на рис. 6.24, предполагает, что для речного стока магния в океаны, который выводился путем переноса в океанскую кору, скорость возрастала в основном в течение первых 400 млн. лет фанерозоя. Можно лишь очень приблизительно оценить, как велико влияние этого увеличения на образование доломита. В качестве первого приближения допустим, что скорость образования доломита в уравнении (6.5) равна

$$\phi_{\text{дол}} \approx \alpha_{\text{ок}} m_{Mg^{2+}}, \tag{6.43}$$

где ${}_{\text{ок}}m_{Mg^{2+}}$ — концентрация Mg^{2+} в океанской воде, а α — параметр, который зависит от множества химических, физических и биологических факторов. Если в уравнении баланса масс Mg^{2+} пренебречь членом $\phi_{\text{баз}}$, уравнение (6.5) может быть записано в виде

$${}_{\text{ок}}m_{Mg^{2+}} \approx \frac{{}_{\text{р.в}}m_{Mg^{2+}} \dfrac{dV_{\text{р.в}}}{dt}}{\dfrac{dV_{\text{ок}}}{dt} + \alpha}. \tag{6.44}$$

Поэтому скорость образования доломита очень приблизительно выразится уравнением

$$\phi_{\text{дол}} \approx \frac{{}_{\text{р.в}}m_{Mg^{2+}} \dfrac{dV_{\text{р.в}}}{dt}}{\dfrac{1}{\alpha}\dfrac{dV_{\text{ок}}}{dt} + 1}. \tag{6.45}$$

По мере того как $dV_{\text{ок}}/dt$ увеличивается, $\phi_{\text{дол}}$ уменьшается и при достаточно большом значении первого стремится к нулю. Это означает, что почти весь речной сток Mg^{2+} переводится в океанскую кору. Этой очень упрощенной схеме соответствует уменьшение содержания доломита в карбонатных породах Русской платформы в палеозое (см. рис. 5.22). Аналогичное изменение содержаний Mg во времени наблюдается и в карбонатах Северо-Американской платформы. Поэтому можно говорить о том, что такая картина, по-видимому, носила глобальный характер. Кривая на рис. 5.22, демонстрирующая содержание магния в карбонатных осадках, не особенно детальна. Вероятно, что при такой генерализации теряются некоторые довольно важные флуктуации, которые видны на рис. 6.24, где показана величина отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ океанской воды в течение фанерозоя.

К сожалению, связь между кривыми на рис. 6.24 и 5.22 для последних 150 млн. лет истории Земли полностью исчезает. Ожидаемое увеличение доли доломита в карбонатных породах, которое сопровождало бы хорошо

обеспеченное фактическим материалом возрастание величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанской воды, в течение этого периода не обнаружено. Приходят в голову несколько возможных объяснений такого несогласия. Например, можно предположить, что увеличение отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанской воды начиная с юры обусловлено увеличением среднего значения отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в речном стоке стронция в океаны, а не уменьшением циркуляции океанской воды через океанскую кору. Однако возможно также, что в течение этого периода уменьшилась вероятность образования доломита в карбонатных осадках. Это равносильно уменьшению величины коэффициента α в уравнении (6.43). Если начиная с юры циркуляция океанской воды через океанскую кору уменьшилась примерно в три раза, то для объяснения малого количества доломита в юрских и более молодых карбонатных осадках необходимо уменьшение коэффициента α по крайней мере в три раза.

Можно предположить, что существовало несколько причин, приведших к изменениям величины коэффициента α. Бейкер и Кастнер [4] предположили, что этот эффект, по-видимому, обусловлен изменениями концентрации SO_4^{2-} в океанской воде. В гл. 9 будет показано, что в течение последних 900 млн. лет концентрация SO_4^{2-} в океанской воде, вероятно, существенно изменялась, однако, по-видимому, она никогда не уменьшалась до величин, которые могли бы объяснить предполагаемые временные изменения величины α. В океанской воде почти наверняка присутствуют другие растворенные компоненты, которые также действуют как катализаторы или ингибиторы образования ядер доломита и роста его кристаллов. К сожалению, слишком мало известно о кинетике образования доломита (см., например, [37]), чтобы оценить эти возможные влияния.

Несколько более многообещающими кажутся биологические воздействия. Данные по седиментологии докембрийских доломитов показали, что очень значительная их часть отложилась в несебховой обстановке и что отложение доломитов часто связывалось с присутствием водорослевых матов в межприливной и мелководной субприливной обстановках (см. выше). В фанерозое водорослевые маты закономерно встречались все реже. Поэтому возможно, что в домезозойское время условия для образования доломита были значительно благоприятнее, чем в настоящее время, что в домезозойских океанах для образования доломита требовалась меньшая степень пересыщения океанской воды относительно этого минерала, а также что для осаждения Mg^{2+} речного стока в докембрийских океанах не было необходимости (как в настоящее время) в высокой величине отношения Mg^{2+} / Ca^{2+} в океанской воде.

Следует иметь в виду и другие биологические изменения в океанах за последние 150 млн. лет. В планктоне средней юры преобладали фораминиферы [127]. Их морфологическое разнообразие впервые отмечается в среднем альбе. Практически одновременно с ними начался расцвет карбонатного нанопланктона. Самые первые настоящие «кокколиты» обнаружены в начале юры, после чего в короткое время эта группа организмов быстро развилась и распространилась [41]. Развитие карбонатных планктонных

организмов в течение юры сыграло огромную роль в отложении карбонатов. Большая часть послеюрских карбонатных осадков накапливалась в глубоководных участках океанов. Эти осадки в основном состоят из низкомагнезиального кальцита, который является довольно устойчивым по отношению к доломитизации, особенно при низких температурах, характерных для придонных океанских вод. Эти наблюдения явились важным шагом вперед в вопросе объяснения отсутствия доломитизации в глубоководных карбонатных осадках. Однако они не объясняют, почему арагонитовые карбонатные осадки, отложившиеся в мелководных тропических обстановках за последние 150 млн. лет, не были до конца доломитизированы.

Гипотеза, предполагающая, что в течение последних 150 млн. лет условия для образования доломита были исключительно неблагоприятными, что скорость циркуляции океанской воды через срединно-океанские хребты уменьшалась и что после юрского периода содержание магния в океанской воде существенно возросло, по-видимому, никем не опровергается (см., например, гл. 9). Однако эта гипотеза недостаточно обоснованна, а предполагаемые неблагоприятные условия для образования доломита после юры объясняются с довольно узких позиций. Для проверки этой гипотезы, по-видимому, важную роль может сыграть определение вариаций отношения ^{143}Nd / ^{144}Nd в океанских осадках и отношения Mg^{2+} / Cl^- в океанской воде в течение фанерозоя. Если даже эти исследования покажут, что гипотеза верна, то все же, видимо, будет очень сложно говорить о достоверных причинах резкого подавления образования доломита в течение последних 150 млн. лет.

6. Гипотеза, объясняющая изменение содержания калия в сланцах различного возраста

Одним из более доказанных временны́х изменений в составе осадочных пород является уменьшение содержания калия в сланцах Русской платформы в фанерозое (см. рис. 5.22). Подобное уменьшение содержания калия было обнаружено и в сланцах Северо-Американской платформы. Это сходство в некоторой степени предполагает, что наблюдаемое уменьшение, возможно, носило глобальный характер (см., например, [39]). Ниже будет показано, что изменение содержания K_2O в сланцах, вероятно, не носило глобального характера и что если оно все же было глобальным, то, по-видимому, не было связано с изменениями характера выветривания или интенсивности взаимодействия базальтов с океанской водой.

В этой главе ранее был проведен анализ изменения содержания $MgO_{сил}$ в осадочных породах. Аналогичный анализ полезно провести и для изменения содержания K_2O в сланцах. Содержание K_2O в осадочных породах зависит от его содержания в материнских породах и от множества других процессов, приводящих к увеличению или уменьшению содержания K_2O, которые имеют место в процессе преобразования изверженных пород в

осадочные. Обычно невозможно установить все причины различий между составами любых двух сланцев. Однако построение графиков, аналогичных приведенным выше, позволяет по крайней мере установить различия, которые едва ли зависят от того, что состав материнских пород неодинаков.

В гл. 5 было проведено сопоставление содержаний K_2O и суммарного железа в изверженных породах. Трендовая линия связи между этими компонентами (рис. 5.9) была перенесена на рис. 6.38. Поскольку средний состав изверженных пород соответствует смеси изверженных пород, располагающихся вдоль этой трендовой линии, то он должен находиться в пределах сегментного поля между трендовой линией изверженных пород и прямой, соединяющей концы сегментной линии. Как и следовало ожидать, средний состав изверженных пород по Кларку (см. табл. 5.5, анализ 11) попал в указанное поле.

Результаты анализов сланцев Русской платформы, приведенные в табл. 5.12, были использованы для расчета функции $(Fe + 2Fe_2O_3)_{корр}$ для этих сланцев. Расчет проводился путем перемножения общего количества молей железа в килограмме сланца на величину отношения $15{,}6 / Al_2O_3$ (вес.%); функция $K_2O_{корр}$ для сланцев рассчитывалась путем перемножения количества молей K_2O в килограмме сланца не величину отношения $15{,}6 / Al_2O_3$ (вес.%). Эти концентрации суммарного железа и K_2O, нормализованные по Al_2O_3, откладывались на графике на рис. 6.38. Все составы сланцев Русской платформы, за исключением сланцев силурийского возраста, попали в пределы сегментного поля или легли рядом с ним. Это означает, что при преобразовании всего многообразия изверженных материнских пород в сланцы Русской платформы для получения наблюдаемых вариаций содержания K_2O в сланцах не потребовалось (или требовалось в очень небольшой степени) дополнительных процессов, приводивших к увеличению или уменьшению содержания K_2O. Содержания K_2O в позднедокембрийских, палеозойских и кайнозойских сланцах могут быть объяснены

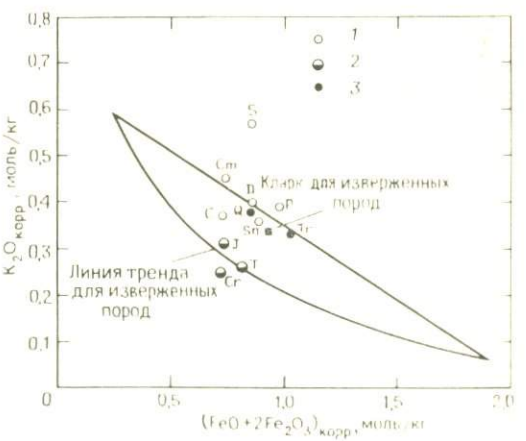


Рис. 6.38. Содержание K_2O и железа в сланцах Русской платформы. Построено по данным Виноградова и Ронова [129]. *1* — поздний докембрий и палеозой; *2* — мезозой; *3* — кайнозой.

с точки зрения предельного преобразования из смесей гранитных и базальтовых пород. Содержание K_2O в мезозойских породах может быть объяснено с точки зрения предельного преобразования из средних изверженных пород. Лишь для образования силурийских сланцев нужно добавить большие количества калия из других источников.

Эти данные не доказывают, что дополнительные процессы, приводившие к увеличению или уменьшению содержания калия, не играли важной роли в ходе образования сланцев Русской платформы. Например, относительно низкое содержание K_2O в мезозойских сланцах Русской платформы можно было бы так же успешно объяснить выносом калия и железа из изверженных пород с составом, сходным со средним составом изверженных пород по Кларку. Такая неясность характерна для состава большинства сланцев. Ронов, Мигдисов и Лобач-Жученко [100] показали, что в процессе метаморфизма низкой и средней ступеней содержание всех элементов, за исключением летучих, в сланцах остается почти неизменным. Поэтому представляется интересным сравнить результаты анализов этих исследователей по метапелитам (и в особенности докембрийским метапелитам) Русской платформы с результатами анализов неметаморфизованных сланцев этой платформы. Данные по метапелитам на рис. 6.39 попали в пределы или легли вблизи сегментного поля K_2O — суммарное железо. Положение результатов анализов в пределах этого поля говорит о том, что временные изменения, по-видимому, были невелики. Интересно отметить (и это, вероятно, важно), что результаты анализов мезозойских сланцев

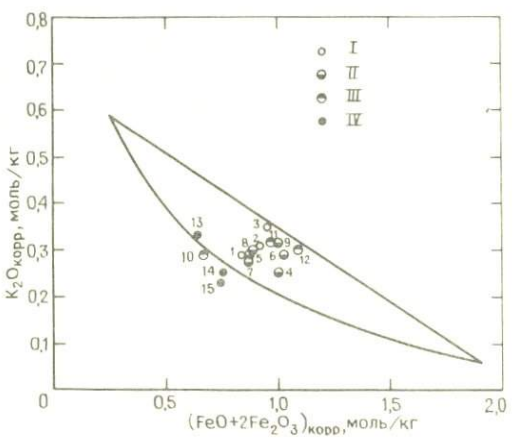


Рис. 6.39. Состав метапелитов Советского Союза. Построено по данным Ронова, Мигдисова и Лобач-Жученко [100]. 1, 2, 3 — Северное Приладожье (ранний протерозой); 4, 5, 6 — Северо-Байкальское нагорье (поздний протерозой); 7, 8, 9 — Витимо-Патомское нагорье (поздний протерозой); 10, 11, 12 — Патомское нагорье (поздний протерозой и ранний кембрий); 13, 14, 15 — Срединный хребет Камчатки (мезозой). *I* — ранний протерозой; *II* — поздний протерозой; *III* — поздний протерозой и ранний кембрий; *IV* — мезозой.

Срединного хребта на Камчатке (анализы 13—15) попали в ту же часть сегментного поля с низким содержанием K_2O, что и состав неметаморфизованных сланцев Русской платформы.

На рис. 6.40 показано, что результаты анализов архейских сланцев Канадского щита, полученные Камероном и Гаррелсом [13], в основном также попадают в ту же часть сегментной области; что же касается результатов анализов эфебийских сланцев тех же авторов, то у них разброс весьма велик. Исследованные Камероном и Гаррелсом смеси сланцев из Албанела [14], Аттикамагена [16] и Менихека [18] сильно обогащены калием; в этом отношении они сходны с некоторыми девонскими черными сланцами Северной Америки. Среднее содержание $K_2O_{корр}$ в эфебийских сланцах, изученных Камероном и Гаррелсом, без указанных трех смесей, обогащенных калием, было бы сходным со средним составом архейских сланцев, а также со средним составом протерозойских метапелитов Русской платформы (рис. 6.39). На графике рис. 6.41 нанесено большое количество данных по составу осадков из кернов Проекта глубоководного бурения. Это в основном кайнозойские осадки из Карибского моря, западной части Атлантического океана и Тихого океана. Результаты анализов осадков из кернов со многих станций Проекта глубоководного бурения, представленные на графике, попали в пределы сегментного поля K_2O — суммарное железо. Однако достаточно большое количество результатов попало ниже поля. Поэтому среднее содержание для всех станций попало в самую нижнюю его часть. Для того чтобы увязать данные по осадкам Проекта глубоководного бурения с данными по осадкам платформ, необходимы несколько большее количество и более тщательный анализ осадков Проекта глубоководного бурения. В частности, в кернах Проекта глубоководного бурения должно быть определено влияние базальных осадков; эти осадки вследствие гидротермальных процессов часто обогащены железом, а некоторые вследствие палагонитизации сильно обогащены калием [85].

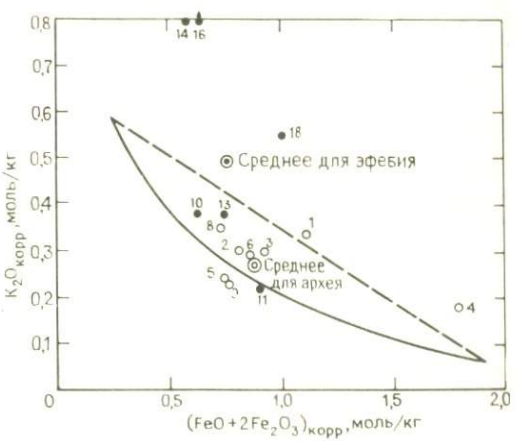


Рис. 6.40. Содержание K_2O и общего железа в архейских и эфебийских сланцах Канадского щита. Построено по данным Камерона и Гаррельса [13]; см. табл. 5.9.

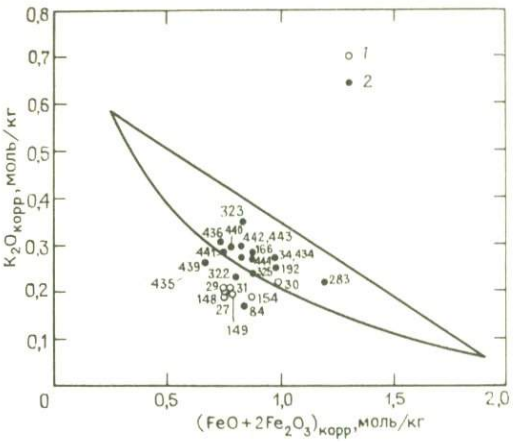


Рис. 6.41. Содержание K_2O и общего железа в океанских осадках. Цифры около точек соответствуют номерам станций Проекта глубоководного бурения. Данные по станциям 27, 29, 30, 31, 148, 149, 154, 34, 84, 166, 192, 283, 322, 323, 325 взяты из работы Доннелли и Уоллеса [19], по станциям 434—436, 439—441 — из работы Сугисаки [115], по станциям 442—444 — из работы Сугисаки [116]. *1* — Карибское море и Западная Атлантика; *2* — Тихий океан.

Все данные на рис. 6.38—6.41 могут быть объяснены смешанным влиянием вариаций состава материнских изверженных пород, а также рассеянием и концентрацией калия, алюминия и железа в процессе выветривания, переноса, отложения, диагенеза, метаморфизма и рециклинга. По-видимому, между содержанием K_2O в изверженных породах и содержанием $K_2O_{корр}$ в сланцах нет столь большой разницы, которая потребовала бы добавления или выноса значительных количеств калия в процессе преобразования изверженных пород в осадочные. В этом отношении геохимия калия сильно отличается от геохимии лития.

Данные рис. 6.38—6.41 тем не менее не исключают того, что некоторая часть калия в процессе образования всех сланцев терялась или приобреталась или что периоды приобретения значительных количеств калия чередовалась с периодами его значительных потерь. В частности, эти данные не исключают того, что уменьшение содержания $K_2O_{корр}$ в сланцах Русской платформы в течение фанерозоя являлось частью глобальной картины потери K_2O. В принципе возможны два механизма: изменение поведения калия в процессе континентального выветривания вследствие развития высших растений суши и изменение взаимодействия океанской воды с базальтами. Ниже будет показано, что оба механизма, по-видимому, неадекватны для объяснения имеющихся результатов.

Басу [8] предположил, что при отсутствии наземных растений, т. е. до силурийского периода, калиевые полевые шпаты были устойчивыми в про-

цессе континентального выветривания. В качестве доказательства он ссылается на присутствие значительных количеств свежих калиевых полевых шпатов и отсутствие плагиоклазов в кембро-ордовикских аренитах из Огайо, Висконсина, Миннесоты, Миссури, Техаса, Вайоминга и Монтаны. Если эта гипотеза верна, то развитие высших растений суши оказало значительное влияние на распределение калия в осадочных породах. Однако имеющиеся данные не подтверждают это предположение. В течение фанерозоя не наблюдается значительных изменений содержаний K_2O в песчаниках Русской платформы (см. табл. 5.13). Среднее содержание K_2O в песчаниках, отложившихся между поздним протерозоем и концом силура, составляет около 2,3%, а среднее содержание K_2O в более молодых песчаниках Русской платформы — около 2,6%. Также трудно объяснить обилие иллита и иллитовых глин в досилурийских осадочных породах без разрушения в процессе выветривания калиевых полевых шпатов и последующего включения высвободившегося калия в структуры глинистых минералов. Какое бы из объяснений существования свежих кембро-ордовикских калиевых полевых шпатов, о которых писал Басу [8], ни оказалось корректным, вероятно, оно не должно учитывать факт развития на суше покрова высших растений в конце палеозоя.

Явления взаимодействия океанской воды с базальтами также недостаточно для объяснения наблюдаемых различий между содержаниями K_2O в сланцах Русской и Северо-Американской платформ. В табл. 6.12 приводится сводка имеющихся на сегодняшний день данных по потокам калия в океанах. Все данные в этой таблице недостаточно точные, однако не настолько, чтобы опровергнуть предложенные количественные выводы.

Речной сток калия в океаны значительно превышает гидротермальный привнос на срединно-океанских хребтах, а также поток калия из океанской

Таблица 6.12. Потоки калия в океанах ($\times 10^{13}$ г/год)

Потоки	Ссылки
Речной сток в океаны	
7,4	[50, 55]
Гидротермальный поток в океаны	
0,4	[50], «наилучшее значение»
2,5	[50], максимальное значение
$2,3 \pm 1,2$	Эта глава
Поток в океанскую кору при выветривании	
1,5	[50]

воды в холодную океанскую кору при подводном выветривании. Разница между гидротермальным привносом калия в океаны и его выносом из океанов вследствие выветривания океанской коры, вероятно, находится в пределах между примерно $+1 \cdot 10^{13}$ г / год и $-1 \cdot 10^{13}$ г / год. Если эта разница постоянно добавляется к осадочному материалу или выносится из него, то при скорости поставки осадочного материала в океаны, равной приблизительно $2 \cdot 10^{16}$ г / год, содержание калия в нем изменится на

$$\Delta \text{ K} \approx \frac{\pm 1 \cdot 10^{13} \text{ г K / год}}{2 \cdot 10^{16} \text{ г. ос. мат. / год}} \times 100 = \pm 0{,}05\% .$$

Эта очень небольшая часть тех изменений содержания $K_2O_{корр}$, которые наблюдаются в сланцах Русской и Северо-Американской платформ в течение фанерозоя (см. табл. 5.11).

Можно осуществить практически независимую проверку этого расчета другим путем. Величина отношения избытка калия к избытку лития в водах высокотемпературных источников на 21° с. ш. (см. табл. 6.3) равна

$$\frac{\Delta K}{\Delta \text{ Li}} = \frac{(25{,}0 - 10{,}1) \text{ ммоль}}{(0{,}820 - 0{,}028) \text{ ммоль}} = 106 \frac{\text{г K}}{\text{г Li}} .$$

Если все количество калия и лития из этого источника переходит в океанские осадки и если возникающее в результате этого увеличение содержания лития в осадках составляет 20 млн$^{-1}$, то увеличение содержания лития должно составить около 0,2%. Поскольку калий больше лития склонен к переходу в породы океанской коры в процессе подводного выветривания (см. выше), фактическое максимальное увеличение должно быть меньше чем 0,2%. Это соответствует рассчитанному выше максимальному значению Δ K, равному 0,05 %.

Если предложенная ранее интерпретация изменения величины отношения $^{87}Sr / {}^{86}Sr$ океанской воды верна, то в течение нескольких периодов фанерозойского эона циркуляция океанской воды через срединно-океанские хребты была значительно более интенсивной по сравнению с современной. Однако легко показать, что даже при этих более высоких скоростях циркуляции океанской воды фиксация калия в океанской коре и его источники в коре, по-видимому, были слишком уж небольшими для того, чтобы объяснить изменение содержания $K_2O_{корр}$ в осадках Русской и Северо-Американской платформ. Поэтому наблюдаемые большие изменения состава сланцев Русской и Северо-Американской платформ, вероятно, не отражают глобальных изменений состава сланцев. Они, видимо, обусловлены современными изменениями состава конкретных пород питающих провинций и(или) изменениями потерь или приобретений калия сланцами на этих двух платформах в процессе преобразования в новые осадочные породы.

7. Выводы

В настоящее время большую роль в химии океанов, скорее всего, играют процессы взаимодействия океанской воды с базальтами при температурах от 0°С до приблизительно 400°С. Главная часть речного стока магния, вероятно, фиксируется в базальтах срединно-океанских хребтов. Базальты также являются важным источником поставки кальция и калия в океаны. Литий тоже относится к числу элементов, которые в геохимически значимых количествах поступают в океанскую воду на срединно-океанских хребтах. Часть этого лития возвращается в океанскую кору в процессе низкотемпературного взаимодействия океанской воды с базальтами дна. Остальная часть поступает в океанские осадки, и ею, скорее всего, можно объяснить наблюдаемое различие между концентрацией лития в осадочных и изверженных породах. Взаимодействие океанской воды с базальтами оказывает влияние не только на содержание элементов в океанах и осадочных породах, но и на содержание изотопов. Взаимодействие стронция океанской воды с базальтами уменьшает величину отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ во взаимодействующей океанской воде до значений, близких к отношениям $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в базальтах срединно-океанских хребтов. В целом этот процесс оказывает большое влияние на величину отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ в океанских водах. Если бы этот процесс не имел места, величина отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанских вод, вероятно, имела бы значение, близкое к 0,7110.

Взаимодействие океанской воды с базальтами влияет на изотопный состав кислорода океанской воды даже больше, чем на изотопный состав стронция. Взаимодействие океанской воды с базальтами срединно-океанских хребтов при гидротермальных температурах приводит к уменьшению $\delta\,^{18}O$ реагирующих базальтов на 1—2‰. Этот процесс, скорее всего, выступает в роли эффективного, действующего в течение большого периода времени буфера изотопного состава кислорода для водной массы океанов в целом.

Об изменении интенсивности взаимодействия океанской воды с базальтами до сих пор известно немного. Однако имеющиеся на сегодняшний день критерии позволяют предположить, что скорость циркуляции океанской воды через срединно-океанские хребты в течение фанерозоя не изменялась больше чем приблизительно в три раза. Концентрация лития в архейских и протерозойских сланцах свидетельствует о том, что в течение этих периодов циркуляция океанской воды через базальты была активной. Однако 2 млрд. или 3 млрд. лет назад этот процесс, по-видимому, не доминировал в химии океанов. Океаны этого периода, вероятно, неправильно называть «вулканогенными».

Флуктуации величины отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ океанской воды в течение фанерозоя, видимо, в значительной степени были обусловлены изменением скорости ее циркуляции через срединно-океанские хребты. Единственным наиболее впечатляющим фактом, подтверждающим такой вывод, является сходство между ходом временных изменений отношения $^{87}Sr / ^{86}Sr$ (рис.

4.24) и величины $\delta^{34}S$ океанской воды (рис. 9.12) в фанерозое. В общих чертах оба параметра уменьшаются от кембрия до перми и увеличиваются от юры до настоящего времени.

Если направленность изменений изотопного состава стронция и серы в период между кембрием и концом юры свидетельствует о довольно непостоянном увеличении циркуляции окенской воды через срединно-океанские хребты, то в течение этого периода следует ожидать уменьшения величины отношения доломит/известняк. Этой интерпретации изотопных данных не соответствует тот факт, что за последние 150 млн. лет в карбонатных осадках накопилось относительно небольшое количество доломита. Для объяснения столь небольшого количества доломита, отлагавшегося в течение этого периода, по-видимому, необходимо предположить, что начиная с середины мезозоя процесс образования доломита постепенно становился сложнее. Для объяснения этого изменения можно было бы привлечь некоторые биологические факторы.

Современный приток калия в океаны, обусловленный высокотемпературным взаимодействием океанской воды с базальтами срединно-океанских хребтов, вероятно, намного меньше, чем речной сток этого элемента в океаны. Величина извлечения калия из океанских вод вследствие подводного выветривания базальтов соизмерима с привносом элемента в океаны с высокотемпературными гидротермальными растворами. Знак результирующего потока калия, обусловленного взаимодействием океанской воды с корой, по-видимому, либо положительный (калий привносится в океаны), либо отрицательный (калий выносится из океанов). Абсолютная величина этого результирующего потока слишком мала и может объяснить лишь незначительную часть наблюдаемых изменений содержания калия в сланцах Русской и Северо-Американской платформ, если эти изменения отражают глобальные изменения содержания калия в сланцах. В настоящее время нет других механизмов, объясняющих такие значительные изменения в глобальном масштабе, и вполне вероятно, что наблюдаемые изменения не носили глобального характера.

Размер этой главы свидетельствует об объеме накопленных за последнее десятилетие знаний, касающихся характера и интенсивности взаимодействия базальт — океанская вода при низких и высоких температурах. Однако довольно большое количество других интерпретаций и предположений, также имеющих право на существование, свидетельствует о недостаточности и несовершенстве данных, использующихся в настоящее время для определения интенсивности процесса взаимодействия океанской воды с базальтами в геологическом прошлом. Если следующее десятилетие будет так же плодотворно, как и прошедшее, то, вероятно, появится возможность проверить многие из выводов и гипотез, которые мы имели смелость высказать в этой главе. По-видимому, можно будет осветить и те вопросы, которые еще даже не стоят на повестке дня.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Albarède F., Michard A., Minster J.F., Michard G.* ^{87}Sr / ^{86}Sr ratios in hydrothermal waters and deposits from the East Pacific Rise at 21°N. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 55, p. 229—236.
2. *Anderson R.N., Skilbeck J.N.* Oceanic heat flow. In: The Oceanic Lithosphere. The Sea, v. 7, Ed. C. Emiliani. Chap. 7. N.-Y.: Wiley-Interscience, 1981.
3. *Awramik S.M.* The pre-Phanerozoic fossil record. In: Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere. Ed. *H.D.Holland, M.Schidlowski.* N.-Y.: Springer-Verlag, 1982, p. 67—81.
4. *Baker P. A., Kastner M.* Constraints on the formation of sedimentary dolomite. — Science, 1981, v. 213, p. 214—216.
5. *Baker P.A., Gieskes J.M., Elderfield H.* Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments: Evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved Sr^{2+} data. — Journ. Sed. Petrol., 1982, v. 52, p. 71—82.
6. *Barghoorn E.S., Tyler S.A.* Microorganisms from the Gunflint chert. — Science, 1965, v.147, p. 563—577.
7. *Barron J.A.* Lower Miocene to Quaternary diatom biostratigraphy of Leg 57, off northeastern Japan, Deep Sea Drilling Project. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 56, 57, pt. 2, chap. 17. Wash., D. C.: U.S. Govt. Print. Office, 1980.
8. *Basu A.* Weathering before the advent of land plants: Evidence from unaltered detrital K-feldspars in Cambrian-Ordovician arenites. — Geology, 1981, v. 9, p. 132—133.
9. *Berggren W.A., McKenzie D.P., Sclater J.G, Van Hinte J.E.* World-wide correlations of Mesozoic magnetic anomalies and its implications: Discussion and Reply. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, v. 86, p. 267—269.
10. *Brass G.W.* The variation of the marine ^{87}Sr / ^{86}Sr ratios during Phanerozoic time: Interpretation using a flux model. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 721—730.
11. *Burke W.H., Denison R.E., Hetherington E.A. et al.* Variation of seawater ^{87}Sr / ^{86}Sr throughout Phanerozoic time. — Geology, 1982, v. 10, p. 516—519.
12. *Burton J.D., Culkin F.* Gallium. In: Handbook of Geochemistry. Ed. *K.H. Wedepohl.* v. 2.3, secs. 31-B to 31-0. N.-Y.: Springer-Verlag, 1970.
13. *Cameron E.M., Garrels R.M.* Geochemical compositions of some Precambrian shales from the Canadian Shield. — Chem. Geol, 1980, v. 28, p. 181—197.
14. *Christensen N.I., Salisbury M.N.* Structure and constitution of the lower oceanic crust. — Rev. Geophys. Space Phys., 1975, v. 13, p. 57—86.
15. *Craig H., Lupton J.E.* Helium-3 and mantle volatiles in the ocean and the oceanic crust. In: The Oceanic Lithosphere. The Sea, v. 7. Ed. *C. Emiliani,* chap. 11. N.-Y.: Wiley-Interscience, 1981.
16. *Davies P.J., Ferguson J., Bubela B.* Dolomite and organic material. — Nature, 1975, v. 255, p. 472—474.
17. *Degens E.T., Epstein S.* Relationship between ^{10}O / ^{16}O ratios in coexisting carbonate, cherts, and diatomites. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1962, v. 46, p. 534—542.
18. *Donaldson J.A.* Stromatolites in the Denault Formation, Marion Lake, Coast of Labrador, Newfoundland. Bulletin 102, Geological Survey of Canada, 1963.
19. *Donnely T.W., Wallace J.L.* Major and minor element chemistry of Antarctic clay-rich sediments: Sites 322, 323, and 325, DSDP Leg 35. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 35, chap. 23. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1976.

20. *Donnelly T.W., Thompson G., Salisbury M.N.* The chemistry of altered basalts at Site 417, Deep Sea Drilling Project, Leg 51. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 51, 52, 53, pt. 2, chap. 54. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1980.
21. *Drever J.I.* The magnesium problem. In: The Sea. Ed. *E.D. Goldberg.* v. 5, chap. 10. N.-Y.: Wiley-Interscience, 1974.
22. *Dunlop J.S.R., Muir M.D., Milne V.A., Groves D.I.* A new microfossol assemblage from the Archean of western Australia. — Nature, 1978, v. 274, p. 676—678.
23. *Edmond J.M., Measures C., McDuff R.E. et al.* Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. — Earth Planet. Sci. Lett., 1979, v. 46, p. 1—18.
24. *Edmond J.M., Von Damm K.L., McDuff R.E., Measures C.I.* Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. — Nature, 1982, v. 297, p. 187—191.
25. *Elderfield H., Gieskes J.M.* Sr isotopes in interstitial waters of marine sediments from Deep Sea Drilling Project cores. — Nature, 1982, v. 300, p. 493—497.
26. *Epstein S.* The stable isotopes. — Eng. and Sci., 1967, v. 31, p. 47—51.
27. *Eriksson K.A.* Cyclic sedimentation in the Malmani dolomite, Potchefstroom Synclinorium. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1972, v. 75, p. 86—95.
28. *Eriksson K.A., Truswell J.F.* Tidal flat associations from a Lower Proterozoic carbonate sequence in South Africa. — Sedimentology, 1974, v. 21, p. 293—309.
29. *Eriksson K.A., McCarthy T.S., Truswell J.F.* Limestone formation and dolomitization in a lower Proterozoic succession from South Africa. — Journ. Sed. Petrol., 1975, v. 45, p. 604—614.
30. *Faure G., Hurley P.M., Fairbairn H.W.* An estimate of the isotopic composition of strontium in rocks of the Precambrian Shield of North America. — J. Geophys. Res., 1963, v. 68, p. 2323—2329.
31. *Faure G., Assereto R., Tremba E.L.* Strontium isotope composition of marine carbonates of Middle Triassic to Early Jurassic age, Lombardic Alps, Italy. — Sedimentology, 1978, v. 25, p. 523—543.
32. *Folk R.L., Land L.S.* Mg / Ca rations and salinity: Two controls over crystallization of dolomite. — Bull. Amer. Asoc. Petrol. Geologists, 1975, v. 59, p. 60—68.
33. *Friedman G.M.* Review of depositional environments in evaporite deposits and the roll of evaporites in hydrocarbon accumulation. — Bull. Cent. Rech. Explor-Prod. Elf-Aquitaine, 1980, v. 4, p. 589—608.
34. *Friedman G.M.* Dolomite is an evaporite mineral: Evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. In: Concepts and Models of Dolomitization. Ed. *D.H. Zenger, J.R. Dunham, R.L. Ethington.* Soc. Econ. Paleon. Mineral., Spec. Publ.no. 28, 1980b, p. 69—80.
35. *Friedrichsen H., Hoernes S.* Oxygen and hydrogen isotope exchange reactions between seawater and oceanic basalts from Legs 51 through 53. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 51, 52, 53, pt. 2, chap. 44. Wash., D.C.: U.S. Govt. Print. Office, 1980.
36. *Fryer B.J., Fyfe W.S., Kerrich R.* Archean volcanogenic oceans. — Chem. Geol., 1979, v. 24, p. 25—33.
37. *Gaines A.M.* Dolomitization kinetics: Recent experimental studies. — In: Concepts and Models of Dolomitization. Ed. *D.H.Zenger, J.B.Dunham, R.L.Ethimgton.* Soc. Econ. Paleon. Mineral., Spec. Publ. no. 28. 1980, p. 87—110.
38. *Garlick G.D., Epstein S.* Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally

metamorphosed rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, p. 181—214.
39. *Garrels R.M., Mackenzie F. T.* The Evolution of Sedimentary Rocks. N.-Y.: W.W. Norton, 1971.
40. *Garrett P.* Phanerozoic stromatolites: Noncompetitive ecologic restriction by grazing and burrowing animals. — Science, 1970, v. 169, p. 171—173.
41. *Gartner S.* Calcareous nannofossils in marine sediments. — In: The Oceanic Lithosphere. The Sea, v. 7, Ed. *C. Emiliani,* chap. 7. N.-Y.: Wiley-Interscience, 1981.
42. *Gebelein C.D., Hoffman P.* Algal origin of dolomite in interlaminated limestone-dolomite sedimentary rocks. — In: Carbonate Cements. Ed. *O.P. Bricker.* Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1971, p. 319—326.
43. *Gieskes J.M., Reese H.* Interstitial water studies, Legs 51—53. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 51, 52, 53, pt. 2, chap. 11. Wash.: U.S. Govt. Print. Office, 1980.
44. *Gieskes J.M., Lawrence J.R.* Geochemical significance of diagenetic reactions in ocean sediments: An evaluation of interstitial water data. — In: Geology of Oceans, v. C4, Proc. XXVI Int'l Congress of Geology. Paris, 1981.
45. *Gracham D.W., Bender M.L., Williams D.F., Keigwin L.D., Jr.* Strontium-calcium rations in Cenozoic planktonic foraminifera. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 1281—1292.
46. *Hallam A.* Secular changes in marine inundation of USSR and North America through the Phanerozoic. — Nature, 1977, v. 269, p. 769—772.
47. *Hancock J.M., Kauffman E.G.* The great transsgression of the Late Cretaceous. — J. Geol. Soc. London, 1979, v. 136, p. 175—186.
48. *Harrison G.C.A.* Spreading rates and heat flow. — Geophys. Res. Letters, 1980, v. 7, p. 1041—1044.
49. *Hart S.R., Tilton G.R.* The isotope geochemistry of strontium and lead in Lake Superior sediments and Water. — In: The Earth Beneath the Continents. Ed. *J.S. Steinhart, Smith T.J.* Geophysical Monograph 10. American Geophysical Union, 1966, p. 127—137.
50. *Hart S.R., Staudigel H.* The control of alkalis and uranium in seawater by ocean crust alteration. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 58, p. 202—212.
51. *Hays J.D., Pitman W.C.* III. Lithospheric plate motion, sea level changes and climatic and ecological consequences. — Nature, 1973, v. 246, p. 18—22.
52. *Hein J.R., Yeh H.-W.* Oxygen-isotope composition of chert from the Mid-Pacific Mountains and Hess Rise, Deep Sea Drilling Project Leg 62. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 62, chap. 30. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1981.
53. *Hirst D.M.* The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria: I. The relationship between the mineralogy and the distribution of major elements. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1962, v. 26, p. 309—334.
54. *Holeman J.N.* The sediment yield of major rivers of the world. — Water Resources Res., 1968, v. 4, p. 737—747.
55. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. N.-Y.: Wiley, 1978.
56. *Horn M.K., Adams J.A.S.* Computer-derived geochemical balances and element abundances. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, v. 30, p. 279—297.
57. *Humphris S.E., Thompson R.N., Marriner G.F.* The mineralogy and geochemistry of basalt weathering, Holes 417A and 418A. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 51, 52, 53, pt. 2, chap. 47. Wash., D.C.: U.S. Govt. Print. Office, 1980.

58. *Ito E., Clayton R.N.* Submarine metamorphism of gabbros from the Mid-Cayman Rise: An oxygen isotopic study. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, v. 47, p. 535—546.
59. *Jolliffe A.W.* Stratigraphy of the Steep Rock Lake, Ontario. — Special Paper. The Geol. Ass. Can., 1966, no. 3, p. 75—98.
60. *Jones C.B.* Periodicities in stromatolite lamination from the Early Proterozoic Hearne Formation, Great Slave Lake, Canada. — Paleontology, 1981, v. 24, p. 231—250.
61. *Jones L.M., Faure G.* Origin of the salts in Lake Vanda, Wright Valley, Southern Victoria Land, Antarctica. — Earth Planet. Sci. Lett., 1967, v. 3, p. 101—106.
62. *Jones L.M., Faure G.* Strontiun isotope geochemistry of Great Salt Lake, Utah. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, v. 83, p. 1875—1880.
63. *Knauth L.P., Epstein S.* Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 1095—1108.
64. *Knauth L.P., Lowe D.R.* Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of cherts. — Earth Planet. Sci. Lett., 1978, v. 41, p. 209—222.
65. *Lancelot Y., Winterer E.L., Basellini A. et al.* Site 415, Agadir Canyon, Deep Sea Drilling Project Leg 50. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 50, chap. 3. Wash., D.C.: U.S. Govt. Print. Office, 1981.
66. *Land L.S., Salem M.R.I., Morrow D.W.* Paleohydrology of ancient dolomites: Geochimical evidence. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1975, v. 59, p. 1602—1625.
67. *Larson R.L., Pitman W.C. III.* World-wide correlation of Mesozoic magnetic anomalies and its implications. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1972. v. 83, p. 3645—3662.
68. *Lawrence J.R., Gieskes J.M., Broecker W.S.* Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore waters and the alteration of Layer II basalts. — Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 27, p. 1—10.
69. *Lawrence J.R., Gieskes J.M.* Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water. — J. Geophys. Res., 1981, v. 86, p. 7924—7934.
70. *Li Y-H.* Geochemical mass balance among lithosphere, hydrosphere and atmosphere. — Amer. Jour. Sci., 1972, v. 272, p. 119—137.
71. *Livingstone D.A.* Chemical composition of rivers and lakes. — In: Data of Geochemistry, 6th ed. Ed. *M.Fleischer.* U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440G, 1963.
72. *Lonka A.* Trace-elements in the Finnish Precambrian phyllites as indicators of salinity at the time of sedimentation. — Bull. 228 of the Comm. Géol. de Finlande, 1967.
73. *Lowe D.R.* Stromatolites 3400 Myr old from the Archean of western Australia. — Nature, 1980, v. 284, p. 441—443.
74. *Lupton J.E., Klinkhammer G.P., Normark W.R. et al.* Helium-3 and manganese at the 21°N East Pacific Rise hydrothermal site. — Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 50, p. 115—127.
75. *McDuff R.E., Gieskes J.M.* Calcium and magnesium profiles in DSDP interstitial waters: Diffusion or reaction? — Earth Planet. Sci. Lett., 1976, v. 33, p. 1—10.
76. *Mackenzie F. T., Carrels R.M.* Chemical mass balance between rivers and oceans. — Amer. Jour. Sci., 1966, v. 264. p. 507—525.
77. *Manghnani M.N., Schlanger S.O., Milholland P.D.* Elastic properties related to depth of burial, strontium content and age, and diagenetic stage in pelagic carbonate sediments. — In: Bottom-Interacting Ocean Acoustics. Eds. *W.A.Kupferman, F.B.Jensen.* N.-Y.: Plenum, 1980.

78. *Maynard J.B.* The long-term buffering of the oceans. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 1523—1532.
79. *Meybeck M.* Concentration des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. — Rev. de Géol. Dynam. et de Géogr. Phys., 1979, t. 21, p. 215—246.
80. *Migdisov A.A., Girin Yu. P., Galimov E.M., et al.* Major and minor elements and sulfur isotopes of the Mesozoic and Cenozoic sediments at Sites 415 and 416, Leg 50, Deep Sea Drilling Project, v. 50, chap. 32. Wash., D.C.: U.S. Govt. Print. Office, 1980.
81. *Mottl M.J., Holland H.D.* Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater: I. Experimental results for major and miror components of seawater. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 1103—1115.
82. *Muehlenbachs K.* The alteration and aging of the basaltic layer of the sea floor: Oxygen isotope evidence from DSDO / IPOD Legs 51, 52 and 53. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 51, 52, 53, pt. 2, chap. 42. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1980.
83. *Muehlenbachs K., Clayton R.N.* Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. — J. Geophys. Res., 1976, v. 81, p. 4365—4369.
84. *Muir M.D., Grant P.R.* Micropaleontological evidence from the Onverwacht Group, South Africa. — In: The Early History of the Earth. Ed. *B.F. Windley.* N.-Y.: Wiley, 1976, p. 595—604.
85. *Murdmaa I.O., Gordeev V.V., Emelyanov E.M., Bazilevskaya E.S.* Inorganic geochemistry of Leg 43 sediments. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 43, chap. 30. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1979.
86. *Nanz R.H., Jr.* Chemical composition of Precambrian slates with notes on the geochemical evolution of lutites. — Jour. Geol., 1953, v. 61, p. 51—64.
87. *Nohara M.* Geochemical history of Japan Trench sediments sampled during Leg 56, Deep Sea Drilling Project. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 56, 57, pt. 2. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1980
88. *Orpen J.L., Wilson J.F.* Stromatolites at ca. 3500 Myr and a greenstone-granite unconformity in the Zimbabwean Archean. — Nature, 1981, v. 291, p. 218—220.
89. *Perry E.C., Jr.* The oxygen isotopic chemistry of ancient cherts. — Earth Planet. Sci. Lett., 1967, v. 3, p. 62—66.
90. *Perry E.C., Jr., Tan F. C.* Significance of oxygen and carbon isotope variations in Early Precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, v. 83, p. 647—664.
91. *Perry E.C., Jr., Ahmad S.N., Swulius T.M.* The oxygen isotopic composition of 3800 m.y. old matamorphosed chert and iron formation from Isukasia, West Greenland. — Jour. Geol., 1978, v. 86, p. 223—239.
92. *Peterman Z.E., Hedge C.E., Tourtelot H.A.* Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, v. 34, p. 105—120.
93. *Pitman W.C. III.* Relationship between eustacy and stratigraphic sequences of passive margins. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1978, v. 89, p. 1389—1403.
94. *Pratt B.R.* Stromatolite decline: A reconsideration. — Geology, 1982, v. 10, p. 512—515.
95. *Rivers M.L.* The chemica effects of low-temperature alteration of ocean floor basalt. Bachelor's thesis, Harvard University, 1976.
96. *Ronov A.B., Yaroshevsky A.A.* Chemical composition of the Earth's crust. — In: The Earth's Crust and Upper Mantle. Ed. *P.J. Hart.* Geophysical Monograph 13, Amer. Geophys. Union, 1969, p. 37—57.

97. *Ronov A.B., Migdisov A.A.* Evolution of the chemical composition of the rocks in the shields and sediment cover of the Russian and North American Platform. — Geochemistry International, 1970, v. 7, p. 294—324.
98. *Ronov A.B., Migdisov A.A., Voskresenskaya N.T., Korzina G.A.* Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle. — Geochemistry International, 1970, v. 7, p. 75—102.
99. *Ronov A.B., Yaroshevsky A.A.* A new model for the chemical structure of the Earth's crust. — Geochemistry International, 1976, v. 13, no. 6, p. 89—121.
100. *Ronov A.B., Migdisov A.A., Lobach-Zhuchenko S.B.* Regional metamorphism and sediment composition evolution. — Geochemistry International, 1977, v. 14, no. 1, p. 90—112.
101. *Schreidegger K.F., Stakes D.S.* X-ray diffraction and chemical study of secondary minerals from Deep Sea Drilling Project Leg 51, Holes 417A and 417D. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 51, 52, 53, pt. 2, chap. 50. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1980.
102. *Schlanger S.O., Jenkyns H.C., Premoli-Silva I.* Volcanism and vertical tectonics in the Pacific Basin related to global Cretaceous transgressions. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 52, p. 435—449.
103. *Schopf J.W.* Microflora of the Bitter Springs Formation, late Precambrian, Central Australia. — Jour. Paleont., 1968, v. 42, p. 651—688.
104. *Schopf J.W.* Precambrian paleobiology: Problems and perspectives. — Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1975, v. 3, p. 213—249.
105. *Schopf J.W.* Biostratigraphic usefulness of stromatolitic Precambrian microbiotas: a preliminary analysis. — Precamb. Res., 1977, v. 5, p. 143—173.
106. *Schopf J.W., Dolnik T.A., Krylov I.N. et al.* Six new stromatolitic microbiotas from the Proterozoic of the Soviet Union. — Precamb. Res., 1977, v. 4, p. 269—284.
107. *Schopf J.W., Prasad K.N.* Microfossils in collenia-like stromatolites from the Proterozoic Vempalle Formation of the Cuddapah Basin, India. — Precamb. Res., 1978, v. 6, p. 347—366.
108. *Sleep N.H., Wolery T.J.* Egress of hot water from midocean ridge hydrothermal systems: Some thermal constraints. — J. Geophys. Res., 1978, p. 5913—5922.
109. *Sprague D., Pollack H.N.* Heat flow in the Mesozoic and Cenozoic. — Nature, 1980, v. 285, p. 393—395.
110. *Starinsky A., Bielsky M., Lazar B. et al.* Marine ^{87}Sr / ^{86}Sr ratios from the Jurassic to Pleistocene: Evidence from groundwaters in Israel. — Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 47, p. 75—80.
111. *Staudigel H., Hart S.R., Richardson S.H.* Alteration of the oceanic crust: Processes and timing. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 52, p. 311—327.
112. *Staudigel H., Muelenbachs K., Richardson S.H., Hart S.R.* Agents of low temperature ocean crust alteration. — Contrib. Mineral. Petrol., 1981, v. 77, p. 150—157.
113. *Staudigel H., Hart S.R.* Alteration of basaltic glass: Mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, v. 47, p. 337—350.
114. *Styrt M.M.* Variations in lithium content between igneous and sedimentary rocks. Bachelor's thesis. Department of Geological Sciences, Harvard University, Cambridge, Mass., 1977.
115. *Sugisaki R.* Major element chemistry of the Japan Trench sediments, Legs 56 and 57 Deep Sea Drilling Project. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 56, 57, pt. 2, chap. 55. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1980a.
116. *Sugisaki R.* Major element chemistry of argillaceous sediments at Deep Sea Drilling

Project Sites 442, 443 and 444, Shikoku Basin. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 58, chap. 23. Wash., D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1980b.
117. *Taylor H.P., Jr.* The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. — Contr. Mineral. Petrol., 1968, v. 19, p. 1—71.
118. *Thompson G., Humphris S.* Seawater-rock interactions in the oceanic basement. — In: Second International Symp. on Water-Rock Interaction. Proc. v. 3. Ed. *H. Pacquet, Y. Tardy.* Strasbourg, France: Univ. Louis Pasteur, Science Géologique, 1977, p. 3—8.
119. *Toens P.D.* Precambrian dolomite and limestone of the Northern Cape Province. Geol. Surv. of the Republic of South Africa, Memoir 57, 1966.
120. *Turcotte D.L., Burke K.* Global sea-level changes and the thermal structure of the Earth. — Earth Planet. Sci. Lett., 1978, v. 41, p. 341—346.
121. *Turekian K.K.* The oceans, streams and atmosphere. — In: Handbook of Geochemistry, v. 1. Ed. *K.H. Wedepohl.* N.-Y.: Springer-Verlag, 1969.
122. *Vail P.R., Mitchum R.M., Jr., Thompson S. III.* Seismic stratigraphy and global changes of sea level: Part 4, Global cycles of relative changes of sea level. — In: Seismic Stratigraphy: Application to Hydrocarbon Exploration. Ed. *Payton C.E.* — Amer. Assoc. Petr. Geol., Memoir 26, 1877, p. 83—87.
123. *Vail P.R., Mitchum R.M., Jr.* Global cycles of relative changes of sea level from seismic stratigraphy. — In: Geological and Geophysical Investigations of Continental Margins. Eds. *J.S. Watkins, L. Montadert, P.W. Dickerson.* — Amer. Assoc. Petr. Geol., Memoir 29, 1979, p. 469—472.
124. *Veizer J.* ^{86}Sr / ^{86}Sr evolution of seawater during geologic history and its significance as an index of crustal evolution. — In: The Early History of the Earth. Ed. *B.F. Windley.* N.-Y.: Wiley-Interscience, 1976, p. 569—578.
125. *Veizer J., Compston W.* ^{87}Sr / ^{86}Sr composition of seawater during the Phanerozoic. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, v. 38, p. 1461—1484.
126. *Veizer J., Compston W., Hoefs J., Nielsen H.* Mantle buffering of the early oceans. — Naturwissenschaften, 1982, B. 69, S. 173—180.
127. *Vincent E., Berger W.H.* Planktonic foraminifera and their use in paleoceanography. — In: The Oceanic Lithosphere, v. 7, chap. 25 of the Sea. Ed. *C. Emiliani.* N.-Y.: Wiley-Interscience, 1981.
128. *Виноградов А.П., Ронов А.Б.* Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. — Геохимия, 1956а, № 6, с. 533—559.
129. *Виноградов А.П., Ронов А.Б.* Эволюция химического состава глин Русской платформы. — Геохимия, 1956б, № 2, с. 123—139.
130. *Visser J.N.J., Grobler N.J.* The transition beds at the base of the dolomite series in the northern Cape Province. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1973, v. 75, p. 265—274.
131. *Wadleigh M.A., Veizer J., Brooks C.* Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Consequences for the exogenic cycle. — Abstracts with Programs, Geol. Soc. Amer., 1981, v. 13, no. 7, p. 574.
132. *Walter M.R., Buick R., Dunlop J.S.R.* Stromatolites 3400—3500 Myr old from the North Pole area, Western Australia. — Nature, 1980, v. 284, p. 443—445.
133. *Watts A.B., Steckler M.S.* Subsidence and eustacy at the continental margin of Eastern North America. — In: Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental Margins and Paleoenvironment. Eds. *M. Talwani, W. Hay, W.B.F. Ryan.* Amer. Geophys. Union, Maurice Ewing Series 3. 1979, p. 218—234.
134. *Wedepohl K.H.* Chemical fractionation in the sedimentary environment. — In: Origin

and Distribution of the Elements. Ed. *L.H.Ahrens.* N.-Y.: Pergamon, 1968, p. 999—1016.

135. *Zenger A.M., Dunham J.B., Ethington R.L.,* eds. Concepts and Models of Dolomitization. Soc. of Econ. Paleont. and Mineral, Spec. Publ. 28. 1980.

136. *Ziegler A.M., Scotese C.R., McKerrow W.S. et al.* Paleozoic paleogeography. — Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1979, v. 7, p. 473—502.

7. Кислород в атмосфере докембрия: данные по континентальной среде

1. Введение

В течение первых 500 млн. лет истории Земли атмосфера была, по-видимому, умеренновосстановительной (гл. 4). В настоящее время она сильно окислена, причем постепенный переход к окисленному состоянию атмосферы составляет интереснейший раздел исторической геохимии. На эту тему написано очень много. Большинство публикаций сейчас не представляют интереса, так как оказалось, что многие из предложенных ранее индикаторов парциального давления кислорода имеют сомнительную ценность. В этой и следующей главах собраны данные, которые, по моему мнению, являются наиболее надежными индикаторами окисленного состояния атмосферы в прошлом. В данной главе приведена информация об эволюции содержания атмосферного кислорода: она была тщательно отобрана при изучении континентальной среды; в гл 8 приведены доказательства, полученные при изучении истории морской среды. Примечательно, что различные доказательства приводят к одному и тому же выводу.

2. Информация по палеопочвам

Древние почвы (палеопочвы) и их литифицированные эквиваленты потенциально являются наиболее полезными индикаторами содержания атмосферного кислорода в прошлом. Они формировались на контакте с атмосферой или были связаны с ней, и их первичный минеральный и химический составы отражают в значительной мере влияние существовавшей тогда атмосферы. Однако использование данных по современной минералогии и химическому составу разных горизонтов древних почв для суждения о содержании атмосферного кислорода в прошлом осложняется тем, что почвы претерпели значительные изменения при диагенезе и метаморфизме. Использование палеопочв в качестве индикаторов эволюции атмосферы затруднено не только в связи с их редкой распространенностью и невозможностью уверенной интерпретации; но и тем, что приходится «вглядываться через темное стекло помех» [43]. В данном разделе показано, что в этом направлении тем не менее стоит прилагать усилия.

Палеопочвы в районе Эллиот-Лейк, Онтарио. Статья Гея и Грандстаффа [17], посвященная химии и минералогии двух разрезов палеопочв около Эллиот-Лейк, Онтарио, Канада, является одним из наиболее полных описаний древних почв докембрия. Палеопочвы находятся примерно в 30 км севернее озера Гурон, приблизительно на половине пути между Садбери и Солт-Ст.-Мэри (рис. 7.1). Геология района изучалась интенсивно [12, 37, 46, 47, 45], в частности, из-за гуронских урраноносных конгломератов района Великих озер, которые являются крупнейшим источником урановой руды в Онтарио. Стратиграфия района обобщена в табл. 7.1. Архейские граниты и зеленокаменные породы пояса Уиски-Лейк несогласно перекрываются осадочными породами гурона, которые были прорваны диабазами Ниписсинг 2,2 млрд. лет назад. Породы в районе Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк смяты в широкие, полого погружающиеся на запад синклиналь Квирк и антиклиналь Чиблоу.

Архейский зеленокаменный пояс Уиски-Лейк сложен преимущественно основными и кислыми вулканитами и метаосадками, граувакками, конгломератами, железистыми кварцитами и различными интрузивами. Эти породы подвергались метаморфизму зеленосланцевой фации и позже были прорваны архейскими гранитами и кварцевыми диоритами, возраст которых колеблется от 2,4 млрд. до 2,7 млрд. лет [60].

Отложения гуронской супергруппы состоят из серии субаркозов, граувакк, аргиллитов, известняков и олигомиктовых и полимиктовых конгломератов. Максимальная мощность гуронских отложений около 8,5 км [45]. Палеопочвы залегают между верхней частью архейского и основанием гуронского разреза. Их мощность изменяется от нескольких сантиметров до 20 м; эти вариации, возможно, обусловлены локальной эрозией почв. Горизонт палеопочв датирован недостаточно хорошо, но он должен быть моложе архейских интрузивов и старше диабазов Ниписсинг. В настоящее время наилучшей оценкой возраста палеопочв считается возраст 2,3 — 2.4 млрд. лет [17].

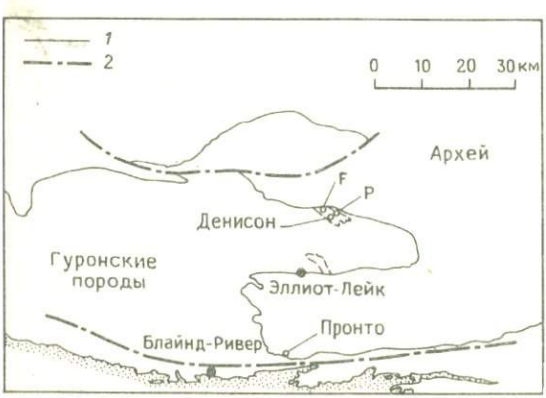


Рис. 7.1. Карта местоположения двух палеопочв (Денисон и Пронто), изученных Геем и Грандстаффом [17], Пиенааром [37] (P) и Фрайером [15] (F). Основные рудные зоны показаны штрих-пунктирными линиями (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Company). *1* — контакт; *2* — сброс.

Таблица 7.1. Стратиграфия района Эллиот-Лейк [17]

Стратиграфия	Возраст, млрд. лет	Ссылки
Диабаз Ниписсинг	2,2	[60, 14]
Гуронская надгруппа		
Группа Кобальт		
Бар-Ривер		
Гордон-Лейк		
Лоррайн		
Гоугенда	2,29	[14]
Группа Квирк-Лейк		
Серпент		
Эспанола		
Брус		
Группа Хог-Лейк		
Миссиссаги		
Пекорс		
Рамси-Лейк		
Группа Эллиот-Лейк		
Мак-Ким		
Матиненда		
Коппер-Клифф		
Архей		
Палеопочвы		
Гранит	2,5—2,7	[60]
Зеленокаменная порода		

Два разреза палеопочв, отобранных Геем и Грандстаффом [17], существенно различаются. Первый, развитый на зеленокаменных породах, был недавно вскрыт туннелем в руднике Консолидейтид-Денисон; второй, развитый на гранитах, находится к западу от рудника Пронто. В обоих случаях палеопочвы перекрыты породами гуронской формации Матиненда. Минеральный состав палеопочв Денисон показан на рис. 7.2. Подстилающая зеленокаменная порода — мелкозернистая, темно-зеленая, массивная, переходящая в слаболистоватую метаинтрузивную породу, — подверглась метаморфизму зеленосланцевой фации. Главные минералы — актинолит, хлорит, кварц и сфен. К второстепенным и акцессорным минералам относятся эпидот, микроклин, рутил, лейкоксен, гематит, биотит, мусковит и пирит. Состав невыветрелой исходной зеленокаменной породы необычен тем, что общая сумма ($Na_2O + K_2O + CaO$) несколько меньше 2% по массе (см. табл. 7.2).

Диапазон вариаций содержаний главных и некоторых второстепенных элементов палеопочв по глубине показан на рис. 7.3. Мощность палеопоч-

Таблица 7.2. Химический состав зеленокаменной породы Денисон и ее палеопочвы [17]

Глубина, м	0	0,3	0,6	2	3	4,5	6	8,5	10,5	14,5	20	30
SiO_2	63,94	71,72	73,06	72,42	69,70	67,78	60,19	73,30	55,90	51,64	51,39	62,55
TiO_2	0,93	0,20	0,27	0,42	0,61	0,86	0,58	0,96	1,04	2,25	2,01	1,27
Al_2O_3	21,03	13,75	12,49	12,94	12,75	12,60	12,97	12,25	14,33	9,77	10,24	8,30
FeO	1,87	1,44	1,72	3,16	5,97	6,49	10,46	3,38	13,06	13,23	12,51	9,47
Fe_2O_3	2,60	2,30	1,85	1,78	0,34	2,20	4,39	0,22	2,92	4,48	3,30	2,54
MgO	0,96	1,34	1,85	1,17	1,58	1,52	2,61	1,42	3,87	13,68	12,84	11,25
CaO	0,07	0,07	0,16	0,17	0,19	0,16	0,17	0,49	0,83	0,53	1,07	1,15
Na_2O	0,45	0,43	0,30	0,27	0,35	0,26	0,29	0,31	0,37	0,12	0,67	0,32
K_2O	5,92	5,02	4,59	4,38	3,16	3,17	3,19	3,70	2,90	0,12	0,73	0,44
P_2O_5	0,27	0,39	0,39	0,10	0,41	0,42	0,44	0,32	0,28	0,48	0,41	0,44
MnO	0,022	0,012	0,015	0,019	0,048	0,070	0,078	0,039	0,147	0,245	0,222	0,16
H_2O^-	0,11	0,33	0,15	0,27	0,35	0,18	0,23	0,38	0,20	0,10	0,21	0,36
H_2O^+	2,25	3,24	2,47	2,72	4,11	4,12	3,98	3,20	4,36	3,22	4,68	2,54
Сумма	100,42	100,24	99,32	99,82	99,57	99,83	100,12	100,47	100,21	99,87	99,48	100,79
	млн$^{-1}$											
Mo	4,6	5,0	3,6	9,1	12,2	11,0	12,0	18,4	17,2	21,0	27,0	25,8
Ni	32	35	32	29	22	32	48	32	52	331	630	297
Cr	56	38	28	35	53	35	38	45	133	132	560	408
Cu	33	—	17	16	65	153	—	110	—	—	—	160
C^0	140	1200	230	2500	—	—	—	—	—	—	—	—

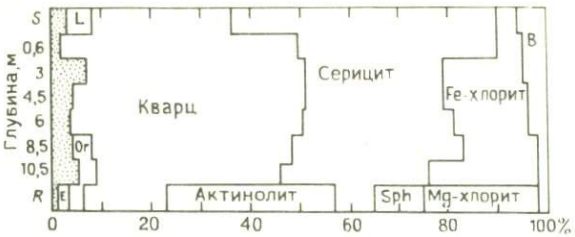


Рис. 7.2. Минералогия зеленокаменных пород Денисон и их палеопочвы [17]. Or — ортоклаз, E — эпидот, Sph — сфен, B — биотит, L — лейкоксен. Другие акцессорные минералы включают рутил, пирит и магнетит (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

вы в этом районе составляет 10,5 м. Верхняя часть горизонта почвы могла быть удалена эрозией еще до отложения гуронской серии. Можно предположить, что по этой причине и вследствие уплотнения первоначальная мощность почвы могла быть значительно больше. Минералогия палеопочвы заметно отличается от минералогии подстилающей зеленокаменной породы. Очевидно, что первичные минералы были полностью разрушены при выветривании; минеральный состав палеопочвы был явно изменен при последующем выветривании, возможно, при диагенезе и в ходе слабого метаморфизма, которому район был подвергнут 1,7 млрд. лет назад (см. разд. 3). Текстура палеопочвы сильно отличается от текстуры невыветрелой зеленокаменной породы; различия объясняются эффектами выветривания и литификации [17].

Изменения в химическом составе палеопочвы по глубине обнаруживают многие особенности, как обычные для современных почв (см., например, работу [23]), так и не свойственные им. Концентрации CaO и MgO уменьшаются по направлению кверху, а концентрация Na_2O почти не изменяется; интересно, что содержание K_2O сильно увеличивается в верхней части профиля. Это свидетельствует о том, что K_2O был добавлен в палеопочву во время или после диагенеза, и алюмосиликаты, образовавшиеся при выветривании, превратились в серицит при реакциях, «обратных выветриванию», при добавлении K_2O. Подобные изменения наблюдались во многих других докембрийских палеопочвах.

Общее содержание железа в палеопочвах Денисон быстро уменьшается вверх в основном вследствие уменьшения количества FeO. Концентрация Fe_2O_3 уменьшается мало. Отношение Fe_2O_3/FeO заметно увеличивается кверху, но не за счет окисления FeO до Fe_2O_3 (см. рис. 7.3, *г*). Как и следовало ожидать, концентрации Mo, Ni, Cr и Cu уменьшаются кверху. Небольшое количество элементарного углерода (от 0,02 до 0,25%) присутствует в верхних 2 м палеопочв. Содержание TiO_2 в палеопочвах быстро уменьшается кверху. Такое распределение крайне необычно и может быть связано с минералогией титана в зеленокаменных породах Денисон. Титан в исходной породе присутствует главным образом в составе сфена — минерала,

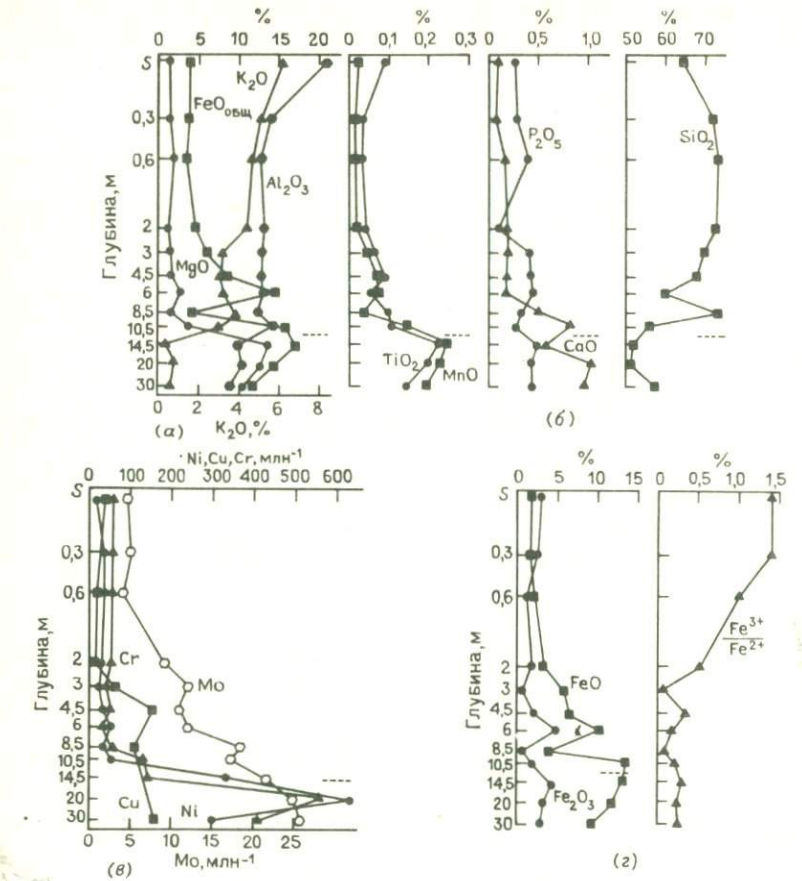


Рис. 7.3. Изменение с глубиной состава палеопочвы, развитой на зеленокаменных породах Денисон [17]. Штриховая линия на этих рисунках на глубине 10,5 м указывает основание палеопочвы, определенное по минералогическим текстурным критериям. *а* — основные элементы; *б* — FeO и Fe_2O_3; *в* — второстепенные элементы (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

полностью разрушенного при выветривании. Большая часть выделившегося при этом титана была частично потеряна из почвы. Специфическое распределение титана может быть также обусловлено и необычным преобразованием палеопочв.

Наблюдаемая потеря железа типична для современных глеевых почв, образовавшихся при недостатке кислорода или в анаэробных условиях. При этих условиях в процессе выветривания железо сохраняется в двухвалентном состоянии, и поэтому оно не может вымываться из почвы в рас-

твор. Напротив, в выветрелых горизонатах, образовавшихся в окислительных условиях (см., например, работу [23]), железо окисляется и сохраняется. В зеленокаменных породах Денисон Fe^{3+} не было в значительном количестве восстановлено до Fe^{2+} при выветривании и впоследствие не перешло в раствор. Интерпретацию отношения Fe_2O_3/FeO в этой палеопочве следует проводить осторожно, так как оно могло сильно измениться при диагенезе.

Материнская порода, из которой образовалась палеопочва в районе Пронто, совершенно отлична от таковой в районе Денисон. Подстилающая порода в Пронто является среднезернистым лейкократовым субглиноземистым розовым щелочным гранитом со средним размером зерен до 5 мм. Основные минералы — кварц, микроклин и частично серицитизированный плагиоклаз. Биотит, в значительный степени превращенный в хлорит, представляет собой наиболее важный второстепенный компонент. В состав акцессорных минералов входят апатит и циркон. Химический состав гранита и ассоциирующейся с ним палеопочвы приведен в табл. 7.3; вариации сосуществующих минералов показаны на рис. 7.4, а изменения концен-

Таблица 7.3. Состав палеопочвы Пронто и материнского щелочного гранита. Основание палеопочвы находится на глубине около 5,5 м [17]

Глубина, м	0	0,5	2,0	3,5	5,5	7,0	9,0
SiO_2	66,92	77,50	72,20	72,76	73,66	72,53	73,76
Al_2O_3	15,11	10,93	14,54	13,61	12,70	12,04	11,54
TiO_2	0,54	0,37	0,21	0,21	0,09	0,13	0,14
MgO	0,61	0,39	0,66	0,90	0,64	0,31	0,42
FeO	0,57	0,28	0,29	0,43	0,72	0,48	0,57
Fe_2O_3	6,37	2,48	1,30	1,02	0,99	0,03	0,21
Na_2O	0,29	0,17	0,20	0,19	2,92	4,36	4,18
CaO	0,25	0,13	0,15	0,18	0,48	0,26	0,31
K_2O	5,01	4,54	7,26	7,70	5,72	5,42	5,43
MnO	0,013	0,004	0,005	0,006	0,005	0,011	0,013
P_2O_5	0,21	0,28	0,40	0,31	0,39	0,33	0,63
H_2O^-	0,29	0,13	0,15	0,12	0,14	0,14	0,11
H_2O^+	4,60	2,34	2,22	2,76	1,86	3,82	3,10
Сумма	100,78	99,54	99,59	100,20	100,32	99,86	100,41
	млн$^{-1}$						
Ni	49	28	22	25	26	25	25
Cu	67	9,2	—	—	6,8	5,6	—

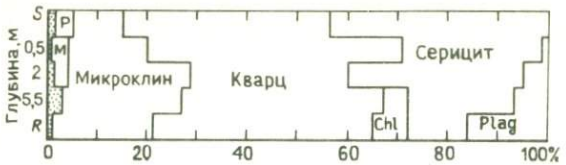


Рис. 7.4. Изменение с глубиной химического состава палеопочвы Пронто [17] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company). Plag — плагиоклаз, Chl — хлорит.

траций основных и некоторых второстепенных компонентов по глубине приведены на рис. 7.5. Основание палеопочвы можно определить по изменению текстуры и по резкому изменению распространенности плагиоклаза. Олигоклаз составляет около 16% материнской породы, его распространенность гораздо меньше в палеопочве, и он отсутствует вблизи верхнего ее

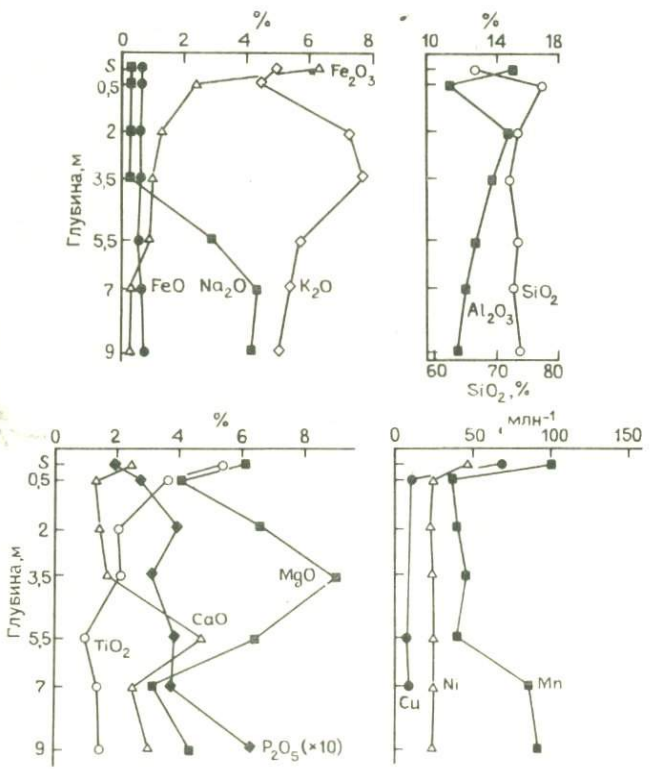


Рис. 7.5. Изменение с глубиной химического состава палеопочвы Пронто [17] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

контакта. Микроклин изменен в гораздо меньшей степени, чем олигоклаз. Различное поведение полевых шпатов при выветривании в процессе образования почвы наблюдается и в настоящее время.

Темноцветные или тяжелые минералы в образцах палеопочвы встречаются в относительно небольшом количестве. Обычно присутствуют лейкоксен, магнетит и некоторое количество рутила. Интересно, что содержание пирита составляет приблизительно 3% в самом верхнем образце палеопочвы. Почти несомненно, что этот минерал образовался в течение или после процесса диагенеза. Факт наличия текстуры этого минерала указывает на проникновение более поздних растворов, содержащих восстановленные соединения серы, в верхние горизонты палеопочвы. В самом нижнем горизонте палеопочвы присутствует некоторое количество хлорита, который не был обнаружен на более высоких горизонтах. Вероятно, одновременно в палеопочве присутствовало около 40 — 50% глинистых минералов. Предположительно в то время, когда в палеопочву района Денисон был добавлен K_2O, они были превращены в серицит.

Концентрации P, Ca, Na и Fe^{2+} в палеопочвах Пронто ниже, чем в материнских гранитах; концентрации Fe^{3+}, Al, K, Ti, Si, Mg и общего железа и отношение Fe_2O_3/FeO выше в палеопочвах, чем в материнской породе. Содержания Cu, Mn и Ni увеличиваются по направлению к эрозионной поверхности, количество TiO_2 возрастает относительно Al_2O_3 примерно в три раза, а содержание общего железа увеличивается примерно в семь раз.

Профиль в Пронто сходен с таковым современных почв, образовавшихся в окислительных условиях. Увеличение количества TiO_2 относительно Al_2O_3 отражает более высокую подвижность Al по сравнению с Ti в процессе выветривания. Увеличение содержания Fe_2O_3 и общего железа в профиле Пронто, несомненно, обусловлено хорошей сохранностью гидроксидов железа в окисленных почвенных горизонтах, а также, вероятно, привносом $Fe_2O_3 \cdot n\,H_2$ из соседних участков. Резкое различие палеопочв Денисон и Пронто довольно убедительно и на первый взгляд загадочно. Сходные различия наблюдаются и в настоящее время и объясняются различными природой материнской породы, степенью аэрации почв и растительным покровом. В докембрии растительный покров суши был, по-видимому, представлен водорослевыми матами. Подобно их современным аналогам, толщина их, вероятно, не превышала нескольких миллиметров. При образовании палеопочв Денисон и Пронто, видимо, не происходило значительного увеличения содержания CO_2 и соответствующего уменьшения количества O_2 в почвенном воздухе, что обычно имеет место в районах с интенсивным земледелием [233]. Следовательно, различия в поведении этих палеопочв почти определенно обусловлены различиями в природе их материнских пород и (или) в степени аэрации при образовании почв. Результаты этих различий могут быть представлены полуколичественно.

Рассмотрим сначала развитие процесса выветривания при отсутствии аэрации почв. Это схематично показано диаграммой на рис. 7.6, *а*. Исход-

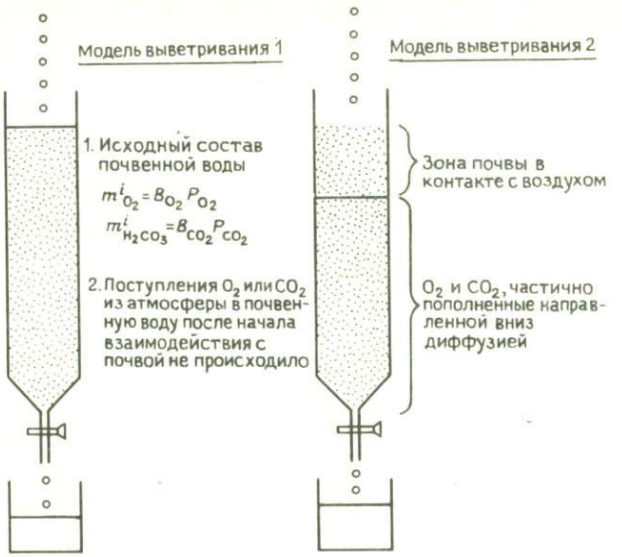


Рис. 7.6. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая модели химического выветривания при аэрации почвы (модель 1) и без нее (модель 2). В обеих моделях первичный состав почвенной воды определяется равновесием с окружающей атмосферой. В модели 1 ни CO_2, ни окислители не могли добавляться после того, как началось взаимодействие в пределах почвенного горизонта. В модели 2 CO_2 и окислители, участвующие в процессе выветривания, могут добавляться из атмосферы.

ное содержание CO_2 в почвенной влаге определяется выражением

$$m^i_{H_2CO_3} = B_{CO_2} \cdot P_{CO_2}, \qquad (7.1)$$

где P_{CO_2} — парциальное давление CO_2 в атмосфере (в атмосферах), а B_{CO_2} — константа Генри для CO_2 в моль/(кг · атм)).
Исходное содержание O_2 в почвенной влаге определяется выражением

$$m^i_{O_2} = B_{O_2} \cdot P_{CO_2}, \qquad (7.2)$$

где значения символов аналогичны таковым в уравнении (7.1). Первыми реакциями выветривания являются реакции карбонатообразования, при которых катионы материнских пород реагируют с H_2CO_3 с образованием разбавленных бикарбонатных растворов [5, 3]. Воздействие H_2CO_3 на силикаты, содержащие FeO, приводит к переводу в раствор Fe^{2+}. В присутствии растворенного O_2 и (или) других окислителей Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} и осаждается обычно в виде гидроксида железа. Если первоначальное количество H_2CO_3 полностью расходуется на реакции кислотного взаимодействия до того, как весь кислород будет исчерпан на реакции окисления, то все Fe^{2+}, выделившееся при кислотном взаимодействии, должно быть

окислено, выпадет в осадок и, следовательно, останется в почвенном горизонте. В этих условиях развивается очень окисленный почвенный профиль. С другой стороны, если первоначальное количество O_2 расходуется раньше, чем CO_2, Fe^{2+}, выделившееся после полного исчерпания O_2, не окисляется до Fe^{3+}, а поэтому подвергается вымыванию из почвы. Такие почвы поэтому обедняются железом, а образованные в подобных условиях палеопочвы имеют значительно меньшую концентрацию железа, чем материнские породы. Связь между отношением $m^i_{O_2}/m^i_{H_2CO_3}$ и отношением R (требуемого количества O_2 к требуемому количеству H_2CO_3 при выветривании материнской породы) определяет обедненность данной почвы железом. Охарактеризуем параметр R для случая, когда

$$\frac{m^i_{O_2}}{m^i_{H_2CO_3}} < R. \tag{7.3}$$

По модели 1 почвы обеднены железом. Потребность изверженных пород в кислороде определяется почти целиком количеством кислорода, нужного для окисления содержащегося в них FeO по реакции

$$4\text{«FeO»} + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3\ . \tag{7.4}$$

Концентрация MnO обычно достаточно мала, так что количество кислорода, потребляемое в процессе окисления «MnO» до MnO_2, согласно реакции

$$2\text{«MnO»} + O_2 \rightarrow 2MnO_2\ , \tag{7.5}$$

незначительно по сравнению с количеством кислорода, расходуемого на окисление «FeO». В некоторых осадочных и метаморфических породах содержание органического углерода и сульфидных минералов достаточно большое, поэтому количество кислорода, расходуемого согласно реакциям

$$C^0 + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{7.6}$$

и

$$FeS_2 + 15/4\ O_2 + 2H_2O \rightarrow 1/2\ Fe_2O_3 + 2H_2SO_4\ , \tag{7.7}$$

равно или даже больше количества кислорода, потребляемого по реакции (7.4) (см., например, гл. 9). Из множества других реакций окисления, сопровождающих выветривание при окислительных условиях, только несколько ответственны за значительную часть потребляемого кислорода. Фактически для всех горизонтов почвы общая потребность в кислороде, D_{O_2}, выраженная в молях O_2 на 1 кг материнской породы, равна

$$D_{O_2} = 0{,}25\ m_{\text{«FeO»}} + 0{,}5\ m_{\text{«MnO»}} + m_{C^0} + 3{,}75\ m_{FeS_2}\ . \tag{7.8}$$

Потребность изверженных пород в CO_2 зависит в большей степени от концентрации катионов, которые, оказывается, сбалансированы в почве и грунтовой воде ионами HCO_3^- (гл. 5). Реакция силиката кальция с H_2CO_3 может быть записана в форме

$$\text{«CaO»} + 2H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_2O\ , \tag{7.9}$$

а реакции для силикатов магния, натрия и калия — в форме

$$«MgO» + 2H_2CO_3 \rightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^- + H_2O\,, \tag{7.10}$$

$$«Na_2O» + 2H_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + 2HCO_3^- + H_2O\,, \tag{7.11}$$

$$«K_2O» - 2H_2CO_3 \rightarrow 2K^+ + 2HCO_3^- + H_2O\,. \tag{7.12}$$

Можно было бы думать, что реакции с силикатным «FeO» следует учитывать при расходовании CO_2. Но это будет некорректно. Если в почвенной воде присутствует достаточное количество O_2, так что все перешедшее в раствор Fe^{2+} окисляется и вновь осаждается, CO_2 на реакцию с «FeO» не расходуется. В реакциях с железом CO_2 расходуется только в тех случаях, когда Fe^{2+} теряется из почвенных горизонтов. Так как параметр R определяет условия, при которых никакое железо не теряется из почвенных горизонтов, реакции, включающие «FeO»-содержащие силикаты, не учитываются при потребности в CO_2 материнских пород.

В осадочных породах, содержащих значительные количества O^0 и FeS_2, образование CO_2 при окислении C^0 может быть существенным, а потребление CO_2 на растворение карбонатных минералов, а также образование серной кислоты при окислении FeS_2 не может быть незначительным. Таким образом, D_{CO_2}, т. е. потребление CO_2, как определено здесь, приблизительно выражается формулой

$$D_{CO_2} \equiv 2[m_{«CaO»} + m_{«MgO»} + m_{«Na_2O»} + m_{«K_2O}] + m_{CaCO_3} + 2m_{CaMg(CO_3)_2} - m_{C^0} - 4m_{FeS_2}\,. \tag{7.13}$$

Определение параметра R в уравнении (7.3) эквивалентно выражению

$$R = \frac{D_{O_2}}{D_{CO_2}}\,. \tag{7.14}$$

Однако значение R, рассчитанное таким образом, может быть использовано в формуле (7.3) только в том случае, если реакции карбонатообразования предшествуют реакциям окисления. Это кажется в основном верным. Fe^{2+} должно перейти в раствор до того, как значительное количество «FeO» сможет окислиться, поскольку скорость диффузии O_2 в силикатные минералы при температуре ниже 100°C чрезвычайно мала по сравнению с временем пребывания зерен минералов в большинстве почвенных горизонтов. Второе предположение, обосновывающее использование параметра R, трудно объяснить. Как видно из уравнения (7.14), параметр R включает все потенциально важные реакции окисления и карбонатообразования. Если выветривание минералов в данной породе происходит последовательно, эффективные значения R в любое заданное время значительно отличаются от средней величины этого параметра. Тонкости этого положения стоит исследовать более детально.

Последовательность развития почвы в модельной системе 1, где ни CO_2, ни O_2 не добавляются к дождевой воде после попадания ее в почву, несколько отличается от таковой в модельной системе 2, открытой в отношении атмосферных газов. Когда

$$\frac{m^i_{O_2}}{m^i_{H_2CO_3}} > R, \tag{7.3}$$

в такой открытой системе почва — вода все перешедшее в раствор Fe^{2+} подвергается окислению и повторному осаждению, как и в модели 1. H_2CO_3 будет израсходован раньше, чем O_2, и поэтому создается возможность более быстрого его притока по сравнению с O_2 посредством направленного вниз проникновения от поверхности атмосфера — почвенная вода. Маловероятно, что этот приток будет достаточно быстрым, чтобы вызвать потерю железа из почвенного профиля. Если $m^i_{O_2}/m^i_{H_2CO_3} < R$, O_2 будет исчерпан раньше, чем H_2CO_3. Если количество O_2 возобновляется быстро, отношение его к H_2CO_3, поступающему в почвенную воду, может быть гораздо больше отношения $m^i_{O_2}/m^i_{H_2CO_3}$. Следовательно, почвенные горизонты, значительно обедненные железом при выветривании в закрытой системе (модель 1), могут сохранить немного железа или совсем не терять его при вывтеривании в открытой системе (модель 2). Из этого следует, что потеря железа из почвенного профиля является хорошим индикатором того факта, что $m^i_{O_2}/m^i_{H_2CO_3} < R$, в то время как сохранность железа в почвах может нам мало сказать о соотношении между этими величинами, если только не будет доказано, что развитие почвы происходило в условиях закрытой или почти закрытой системы относительно дополнительного поступления атмосферных газов.

Палепочвы Пронто и Денисон образовались, по-существу, в одно и то же время. Если приведенный анализ поведения железа в процессе образования почв правилен, тогда различие в поведении железа в двух почвах должно быть связано с их значениями R. Это именно так. Величина R зеленокаменной породы Денисон равна примерно $6{,}2 \cdot 10^{-2}$, в то время как для гранитов Пронто она равняется $0{,}6 \cdot 10^{-2}$. Потеря примерно 80% железа в палеопочвах Денисон и очень небольшая его потеря или отсутствие такой потери в палеопочвах Пронто легко объясняются, если отношение $m^i_{O_2}/m^i_{H_2CO_3}$ в дождевой воде в процессе образования этих почв находилось в диапазоне $0{,}6 \cdot 10^{-2}$ — $6{,}2 \cdot 10^{-2}$. Если это справедливо, тогда для отрезка времени между 2,3 и 2,4 млрд. лет

$$0{,}6 \cdot 10^{-2} < \frac{B_{O_2}}{B_{CO_2}} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} < 6{,}2 \cdot 10^{-2}.$$

В табл. 7.4 приведены величины B_{O_2} и B_{CO_2} для диапазона температур от 0 до 30°С. Значения обеих констант значительно уменьшаются с ростом

Таблица 7.4. Значения констант B_{O_2} и B_{CO_2} закона Генри в диапазоне температур от 0 до 30 °С

T, °С	$B^{а}_{O_2}$	$B^{б}_{CO_2}$	B_{O_2}/B_{CO_2}
0	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$7{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$
10	1,7	5,4	3,1
20	1,3	3,9	3,5
30	1,1	3,0	3,7

[а] Из работы [4]. [б] Из работы [23].

температуры, но отношение их в этом температурном интервале изменяется умеренно. Если для отношения B_{O_2}/B_{CO_2} при образовании почв Денисон и Пронто мы примем величину $3{,}3\cdot10^{-2}$, тогда следует, что для атмосферы того времени

$$0{,}2 < \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} < 2\,.$$

В настоящее время отношение P_{O_2}/P_{CO_2} близко к 600. Следовательно, данные для палеопочв Пронто и Денисон позволяют предполагать, что в последние 2,3 млрд. лет отношение давлений этих двух газов в атмосфере коренным образом изменилось.

Вышеприведенные расчеты являются не совсем определенными, в частности, потому, что имеется мало данных относительно влияния распада органического материала на содержания O_2 и CO_2 в грунтовых водах докембрийских почв [9]. В табл. 7.2 и 7.3 приведено несколько цифр по концентрациям восстановленного углерода в верхнем двухметровом горизонте двух разрезов палеопочв. Наблюдаемые концентрации малы. Максимально высокое значение отмечается на глубине 2 м в палеопочве Денисон. Если 2500 млн$^{-1}$ восстановленного углерода на этом уровне являются типичным содержанием первоначального количества $C_{орг}$ в почвах Денисон, тогда для окисления органического материала потребовалось бы около 0,2 моль O_2/кг почвы. Это соответствует примерно половине количества O_2, потребляемого FeO материнской зеленокаменной породы. Учет этого количества при окислении $C_{орг}$ в вышеприведенных расчетах повысил бы максимально допустимую величину отношения P_{O_2}/P_{CO_2} в атмосфере во время образования этих палеопочв, но это увеличение не было бы большим.

Предложенная интерпретация палеопочв Денисон и Пронто является довольно любопытной. Очевидно, что необходимы дополнительные данные по палеопочвам того же возраста (из других регионов). Только одна такая другая палеопочва этого же периода истории Земли была изучена детально. Это почвенный горизонт, развитый на базальте Хекпорт в Южной Африке.

Палеопочвы на древнем базальте Хекпорт, Южная Африка. Базальт Хекпорт входит в состав группы Претория в Южной Африке и покрывает площадь около 100 000 км^2 в Трансваале; его эквивалентом является лава Онгелук в северо-западной части Капской провинции, занимающая близкую по площади территорию. Базальт Хекпорт имеет мощность до 500 м и состоит из субаэральных потоков, массивных в основании и миндалекаменных в кровле. Несколько самых верхних метров базальтовой толщи изменены на всей площади суббассейна в Трансваале. Полагают, что эта измененная зона является профилем палеовыветривания. Rb/Sr-данные для базальта Хекпорт дают возраст 2224 ± 21 млн. лет [7]. Вышележащие осадочные породы прорваны Бушвельдским комплексом, возраст которого равен 2095 ± 24 млн. лет [20]. Возраст горизонта палеопочв Хекпорт должен быть, следовательно, близок к 2200 млн. лет, т. е. немного меньше возраста палеопочв Денисон и Пронто.

В бассейне Трансвааль степень метаморфизма палеопочвы в верхней части базальта Хекпорт сильно варьирует. Исключительно хороший разрез неметаморфизованных пород обнажается в пределах сброса, проходящего вдоль дороги между Уотервал-Ондер и Уотервал-Бовен в Восточном Трансваале (рис. 7.7). Этот разрез изучен Баттоном [7] и Баттоном и Реталлаком [8]. Осадки группы Претория погружаются на запад примерно под углом 5°. Слабо выраженная нечеткая отдельность падает в том же направлении примерно под углом 25°.

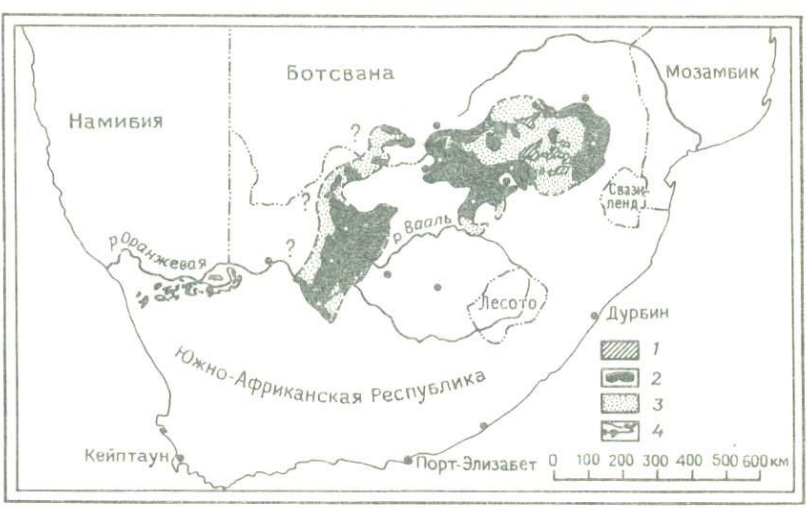


Рис. 7.7. Карта местоположения палеопочвы Хекпорт, описанной Баттоном [7]. *1* — породы Ройберг-Фетсайт; *2* — надгруппа Трансвааль; *3* — вероятное приповерхностное распространение надгруппы Трансвааль; *4* — супракрустальные породы метаморфической серии Дасманленд.

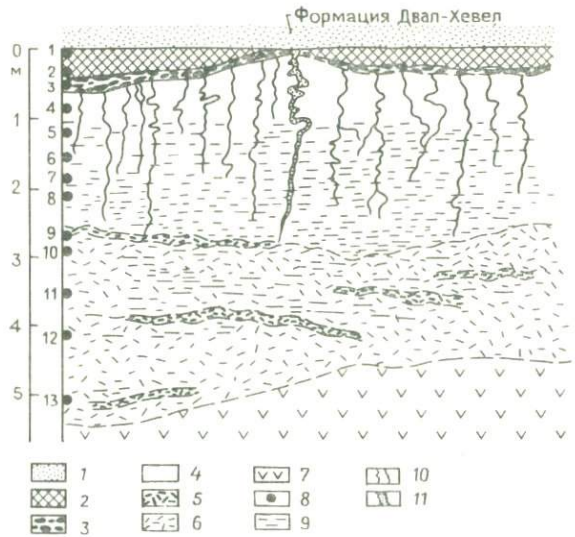


Рис. 7.8. Геологический разрез палеопочвы Хекпорт [7]. *1* — кварциты формации Двал-Хевел; *2* — черный, богатый железом серицит; *3* — желтые серицитовые обломки в черной серицитовой массе; *4* — серицит, оттенки желтого (вверху) до оливкового (около основания); *5* — темно-зеленая хлорит-кварцевая порода; *6* — кварц-серицит-хлоритовая порода; *7* — базальты Хекпорт (разложившиеся в течение современного эрозионного цикла); *8* — образец и его номер; *9* — шаровая структура; *10* — изогнутые черные жилы; *11* — смятые кварцитовые прожилки.

Стратиграфическая последовательность палеопочвы Хекпорт показана на рис. 7.8, а данные по минералогии приведены в табл. 7.5. Верхняя, наиболее обогащенная серицитом разновидность палеопочвы изменяется по мощности от менее чем 1 м до более чем 5 м. Мощность нижней, более обогащенной хлоритом зоны может быть в два раза больше. Контакт между палеопочвой и перекрывающими кластическими осадками резкий и слегка волнистый. Контак серицитовой зоны с подстилающей хлоритовой зоной довольно резкий. В некоторых обнажениях видно, что жилоподобные обособления серицитового материала проникают в хлоритовую зону. В других обнажениях серицитовый материал может быть также обнаружен и внутри хлоритовой зоны. Он преимущественно приурочен к трещиноватым участкам, куда выветривание проникало на большую, чем обычно, глубину. В большинстве обнажений верхний слой подстилающего базальта подвергался выветриванию в течение одновременного эрозионного цикла.

Данные табл. 7.6 показывают, что невыветрелый базальт Хекпорт имеет, скорее, обычный химический состав. Состав образцов палеопочв в табл. 7.7 и на рис. 7.9 во многих отношениях сходен с таковым палеопочв Денисон. MgO и CaO были в основном удалены; концентрация Na_2O также

Таблица 7.5. Минералогия палеопочвы Хекпорт (в %) [7]

Номер образца	Серицит	Хлорит	Кварц	Стильпномелан	Эпидот	Темноцветные	Число рассчитанных точек
1	81,6	7,8	0	0	0	10,7	385
2	77,4	0,3	0	0	0	22,3	726
3	84,0	0	0	0	0	16,0	362
4	87,9	0	0	0	0	12,1	420
5	87,0	1,2	0	0	0	11,9	345
6	80,4	5,1	0,3	0	0	14,2	393
7	77,8	5,9	1,0	0	0	15,2	388
8	79,4	6,3	4,2	0	0	10,1	378
9	0	51,5	37,3	5,1	0	6,0	332
10	77,6	10,1	4,5	0	0	7,8	515
11	51,5	13,8	29,6	0,7	0	4,4	297
12	33,9	5,9	52,3	5,4	0	2,6	354
13	58,6	11,9	15,2	0	3,8	10,5[a]	638

[a] По крайней мере 4,1% показали кубические контуры.

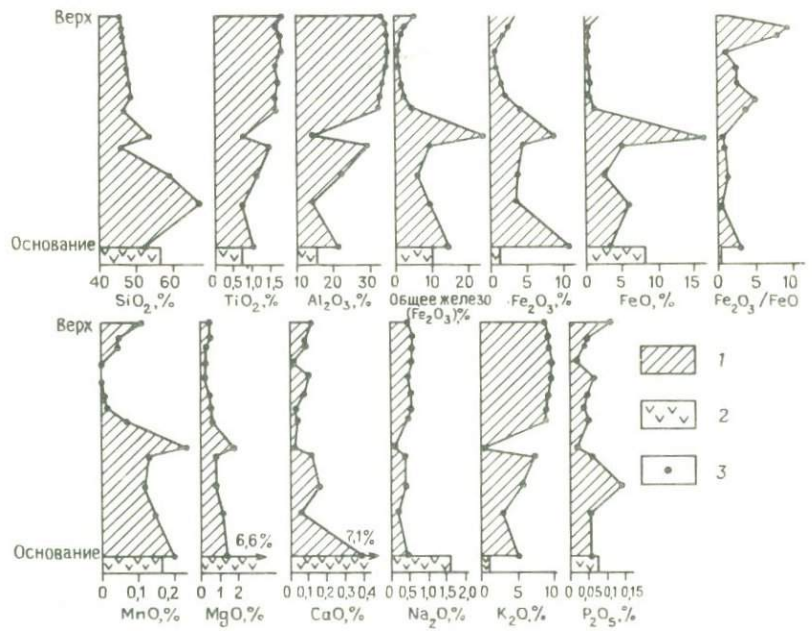


Рис. 7.9. Распределение главных элементов в палеопочве Хекпорт [7]. *1* — палеосапролит; *2* — материнские базальты; *3* — образец палеосапролита.

Таблица 7.6. Химические анализы базальта и хлорит-кварцевой зоны палеопочвы Хекпорт [7]

Нормер образца	1[а] AB1236	2[а] AB1235	3[б] Z19	4[б] Z21	5[б] Z29
SiO_2	57,28	55,06	55,6	55,2	59,0
TiO_2	0,67	0,67	0,74	0,84	0,42
Al_2O_3	15,41	16,43	15,9	15,7[г]	9,1
Fe_2O_3	1,00	0,85	11,1[в]	12,3[в]	25,4[в]
FeO	8,00	7,96			
MnO	0,15	0,18	0,16	0,20	0,20
MgO	5,65	7,45	6,7	5,5	3,1
CaO	6,46	7,74	7,7	7,94	0,05
Na_2O	1,43	1,79	1,2	1,0	<0,2
K_2O	1,39	0,91	0,31	0,25	0,02
H_2O^+	2,76	2,72	0,06[г]	1,35[г]	3,29[г]
H_2O^-	0,29	0,17			
P_2O_5	0,08	0,07	0,12	0,14	<0,02
CO_2	0,03	0,03	н.о.	н.о.	н.о.

Аналитики: [а] Национальный металлургический институт, Иоганнесбург; [б] Бергстрём и Баккер, Иоганнесбург. [в] Общее железо как Fe_2O_3. [г] Потери при прокаливании. Н.о. — не определялось. 1. Базальт Хекпорт из Киндергод-332, район Уотервал-Бовен [6]. 2. Базальт Хекпорт из Стерксприёйт-296, район Нелспрут [6]. 3. Базальт Хекпорт из Уотервал-386, район Свартрюггенс (Баттон, неопубликованные данные). 4. Базальт Хекпорт из Оттерфонтейн-438, район Костер (Баттон, неопубликованные данные). 5. Кварц-хлоритовая порода из зоны основания палеосапролита Хекпорт из южной траншеи к туннелю Даспорт, Претория (Баттон, неопубликованные данные).

уменьшилась в процессе выветривания; концентрация K_2O значительно возросла, что, возможно, связано с более поздним привносом K по отношению к выветриванию базальта Хекпорт. Общее содержание железа уменьшилось. Как и профиле Денисон, большая часть потери железа произошла за счет FeO, но в отличие от этого профиля содержание Fe_2O_3 в палеопочвах Хекпорт значительно выше, чем в исходном базальте. Железо, очевидно, было выщелочено и вынесено вниз до уровня грунтовых вод. Это указывает на то, что отношение свободного O_2 к CO_2 в выветриваемом материале было меньше, чем отношение O_2, необходимого для окисления FeO до Fe_2O_3 и MnO до MnO_2, к CO_2, требуемому для превращения MgO, CaO, Na_2O и K_2O в бикарбонаты. Анализы 1 и 2 в табл. 7.6 указывают, что отношение для базальта Хекпорт приблизительно равно $4,5 \cdot 10^{-2}$; это значение несколько ниже соответствующей величины для R материнской зеленокаменной породы палеопочвы Денисон ($6,2 \cdot 10^{-2}$). Более пол-

Таблица 7.7. Химический состав образцов полеопочвы Хекпорт [7]

Нормер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	44,2	45,7	46,1	46,6	47,3	47,9	48,4	46,4	53,4	45,9	59,4	67,3	51,8
TiO_2	1,79	1,64	1,74	1,80	1,66	1,70	1,65	1,67	0,76	1,49	1,15	0,74	1,06
Al_2O_3	33,5	34,8	34,8	35,1	34,9	33,6	33,0	32,5	13,9	29,7	22,4	14,7	21,3
Fe_2O_3	3,66	2,60	1,77	0,49	0,85	1,50	2,12	3,89	8,80	4,39	3,65	3,45	10,80
FeO	2,30	0,25	0,20	0,35	0,30	0,55	0,40	1,00	16,20	5,04	2,75	5,87	3,60
MnO	0,117	0,05	0,05	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,07	0,24	0,13	0,12	0,15	0,20
MgO	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,6	1,8	0,9	0,8	1,2	1,4
CaO	0,13	0,09	0,09	0,02	0,11	0,08	0,04	0,05	0,03	0,13	0,17	0,06	0,37
Na_2O	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,1	0,4	0,4	0,2	0,4
K_2O	8,96	9,42	9,58	9,92	9,76	9,22	8,95	9,00	0,41	7,53	5,86	3,04	4,85
H_2O^+	5,2	4,8	4,8	4,7	4,8	4,6	5,3	4,99	6,45	5,28	3,88	3,99	5,20
H_2O^-	0,4	0,4	0,45	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,6	0,3	0,3	0,3	0,4
P_2O_5	0,11	0,05	0,04	0,02	0,07	0,05	0,04	0,05	0,02	0,06	0,14	0,06	0,06
CO_2	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
Сумма	100,37	100,90	100,52	100,30	101,05	100,61	101,52	101,12	102,81	101,25	101,02	101,26	101,44
						млн$^{-1}$							
Zr	290	340	340	320	290	300	290	270	120	250	210	130	175
Cr	250	200	200	160	115	145	135	180	82	135	125	110	92
Rb	330	340	330	360	360	350	350	370	49	340	280	170	260
Sr	76	67	60	67	56	54	56	71	7	62	58	38	75
Ba	1160	780	590	460	340	270	220	250	98	220	210	180	460
Ni	137	104	95	65	89	124	147	153	226	132	190	264	258
Cu	254	28	27	14	22	86	117	74	136	7	102	102	186
Zn	11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	72	22	27	45	77

Примечание. Местоположение образцов на профиле показано на рис. 7.7. Аналитики: Бергстрём и Баккер, Иоганнесбург.

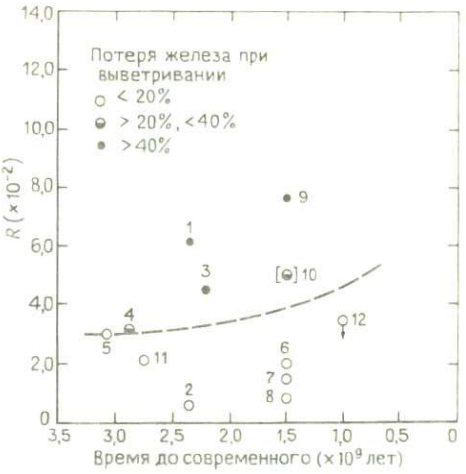


Рис. 7.10. Схема поведения железа в палеопочвах. R — отношение количества O_2 к количеству CO_2, потребляемых при выветривании исходных пород. *1* — палеопочва Денисон, Онтарио, Канада; *2* — палеопочва Пронто, Онтарио, Канада; *3* — палеопочва Хекпорт, Трансвааль, Южная Африка; *4* — палеопочва Доминион-Риф, Южная Африка; *5* — палеопочва Амстердам, Южная Африка; *6* — метааркозовая палеопочва Атабаска, скважина 20, Саскачеван, Канада; *7* — метааркозовая палеопочва Атабаска, скважины 23, 32, 51, Саскачеван, Канада; *8* — метааркозовая палеопочва, скважина 50, Атабаска, Саскачеван, Канада; *9* — метапелитовая палеопочва Атабаска, скважина 81, Саскачеван, Канада; *10* — метаполупелитовая палеопочва Атабаска, скважина 65, Саскачеван, Канада; *11* — палеопочва Абитиби; *12* — палеопочва Кейп-Врас, Северо-Западная Шотландия.

ное превращение FeO в Fe_2O_3 в почве Хекпорт по сравнению с почвой Денисон довольно хорошо согласуется с более низким отношением требуемых количеств O_2 к CO_2 для базальта Хекпорт по сравнению с зеленокаменной породой Денисон. Однако история двух палеопочв могла быть несколько различной, и более высокое содержание Fe_2O_3 в образце почвы Хекпорт может отражать, скорее, влияние этих различий, чем незначительные различия в отношении требуемых количеств O_2 и CO_2.

Данные для трех образцов палеопочв, обсуждавшихся выше, приведены на рис. 7.10. Они находятся в соответсвии с выводом, что при выветривании пород с низким значением R, как в гранитах Пронто, в дождевой воде присутствовал избыток O_2, в то время как при выветривании пород с высоким значением R, как в зеленокаменной породе Денисон и базальте Хекпорт, содержание O_2 уменьшалось быстрее, чем содержание CO_2, при реакциях выветривания в почвенных зонах. Данные для палеопочв Хекпорт

Таблица 7.8. Первичные данные по химическому и минеральному составам палеопочвы Доминион-Риф, полученные Эдельманом и Грандстаффом

	Глубина, м						
	0	1	3	5	9	13	29
Химия (вес. % оксидов)							
SiO_2	70,45	72,58	70,01	70,81	70,51	75,70	72,33
TiO_2	0,41	0,45	0,38	0,25	0,35	0,26	0,29
Al_2O_3	19,12	17,09	17,32	14,17	14,55	13,04	13,42
FeO	3,21	2,92	3,33	4,05	3,33	2,74	3,46
FeO	2,06	1,67	1,94	2,80	2,74	2,02	2,56
Fe_2O_3	1,28	1,39	1,54	1,39	0,66	0,80	1,00
MgO	0,37	0,34	0,47	0,64	1,08	0,74	0,68
CaO	0,10	0,15	0,28	0,66	1,52	1,52	1,60
Na_2O	0,25	0,06	0,42	3,66	4,32	3,51	3,81
K_2O	6,51	5,32	6,73	3,84	3,24	3,79	3,57
P_2O_5	0,03	0,05	0,10	0,06	0,09	0,07	0,07
MnO	0,02	0,02	0,03	0,06	0,06	0,04	0,04
п.п.	2,32	2,28	2,22	1,36	1,57	1,68	1,14
Сумма	102,93	101,39	102,75	99,71	100,89	102,57	100,05
Минералогия, %							
Кварц	43,6	36,6	42,1	21,3	33,5	42,6	28,6
Плагиоклаз	(—)	(—)	1,5	43,2	37,0	30,0	37,7
Микроклин	5,7	1,2	13,1	23,2	19,6	18,2	25,6
Хлорит	(–)	(–)	(+)	6,3	4,09	5,0	5,2
Эпидот	(–)	(–)	(–)	1,3	0,9	1,6	1,1
Сфен	(–)	0,5	0,3	(–)	0,2	0,6	0,7
Карбонаты	(–)	(–)	(–)	(–)	1,1	0,6	0,4
Рутил	(–)	(–)	0,25	(–)	(–)	0,2	0,09
Циркон	0,2	0,5	(–)	0,6	0,7	0,6	0,4
Аланин	(–)	(–)	(–)	(–)	(–)	0,2	0,1
Пирит	(–)	(–)	(–)	0,4	0,4	0,4	0,2
Серицит	50,5	60,9	42,1	3,1	2,3	Примазки	Примазки
Лейцит	(+)	0,5	0,8	0,6	0,4	(–)	(–)

сужают вероятный диапазон отношения P_{O_2}/P_{CO_2} в атмосфере в течение раннего протерозоя.

Архейские палеопочвы Южной Африки. Предварительные данные для

двух образцов архейских палеопочв из Южной Африки стали доступными благодаря любезности проф. Гранстаффа и м-ра Эдельмана из университета Темпла. Химический и минеральный составы палеопочвы пород Доми-

Таблица 7.9. Первичные данные по химическому и минеральному составам палеопочвы Доминион-Риф, полученные Эдельманом и Грандстаффом

	Глубина, м					
	0	1,7	2,9	3,2	6,2	14,9
Химия (вес. % оксидов)						
SiO_2	68,04	66,80	65,99	68,01	71,58	68,52
TiO_2	0,63	0,54	0,61	0,45	0,40	0,40
Al_2O_3	22,40	21,96	18,07	15,98	15,23	14,17
FeO	4,72	4,85	6,40	7,09	5,59	3,29
FeO	4,07	4,41	5,98	6,14	4,59	2,60
Fe_2O_3	0,78	0,49	0,47	1,06	0,01	0,77
CaO	0,42	0,40	0,25	0,16	0,31	1,97
MgO	0,04	0,26	1,17	1,27	1,41	0,86
K_2O	2,46	2,27	5,23	4,46	3,55	2,43
Na_2O	0,18	0,18	0,24	0,22	0,29	4,29
P_2O_5	0,37	0,32	0,21	0,35	0,17	0,42
MnO	0,01	0,02	0,03		0,04	0,04
Сумма	99,40	97,65	98,25	92,10	97,58	96,47
Минералогия, %						
Кварц	42,2	41,3	43,6	35,2	41,6	28,9
Плагиоклаз	(−)	(−)	(−)	(−)	(+)	39,5
Микроклин	(−)	(−)	(−)	(+)	1,0	13,0
Хлорит	0,4	0,2	7,7	8,8	6,7	11,8
Серицит	32,0	40,4	45,0	52,1	47,0	1,6
Эпидот	(−)	(−)	(−)	(−)	(−)	2,0
Сфен	(−)	(−)	(−)	(−)	(−)	0,6
Биотит	(−)	(−)	(−)	(−)	(−)	0,4
Апатит	2,0	0,6	0,4	(+)	(+)	0,6
Брукит	(−)	(−)	(−)	(−)	0,2	(−)
Циркон	2,2	0,2	0,4	0,9	0,5	(+)
Ильменит	(−)	(−)	(−)	(−)	0,5	(−)
Лейцит	2,6	2,0	0,6	0,9	(−)	(−)
Оксиды Fe	(+)	(+)	0,2	(−)	(−)	(−)
Карбонат	(−)	(−)	0,2	(−)	(−)	(+)
Андалузит	17,2	13,5	(−)	(−)	(−)	(−)
Пирит	1,3	1,8	2,0	2,2	2,3	2,5

нион-Риф (возраст около 2,8—2,9 млрд. лет) приведены в табл. 7.8. В табл. 7.9 суммированы данные по палеопочве Амстердам, имеющей возраст 3,0—3,1 млрд. лет. Обе палеопочвы развиты на гранитных породах. Содержание Al_2O_3 в верхнем горизонте обеих палеопочв гораздо выше, чем в невыветрелых материнских породах. Обе палеопочвы, следовательно, являются продуктами интенсивного выветривания. Содержание общего железа в палеопочве Доминион-Риф очень мало изменяется от основания до верхнего горизонта. Если материнская порода была химически гомогенной, наблюдаемое уменьшение отношения общего железа к Al_2O_3 по направлению к верхней части разреза свидетельствует о потере примерно 30% первоначального количества железа при образовании палеопочвы. Отношение $FeO_{общ}/Fe_2O_3$ в палеопочве Амстерадама довольно изменчиво. По-видимому, при образовании этой почвы было потеряно очень мало железа или вообще не происходило его потери.

Отношение FeO/Fe_2O_3 в обеих палеопочвах удивительно высокое. Вероятно, это обусловлено восстановлением некоторого количества Fe_2O_3 в исходной почве до «FeO» в процессе диагенеза и (или) метаморфизма. Возможно, железо было добавлено или потеряно при этих процессах. По крайней мере положение точек, представляющих эти палеопочвы на рис. 7.10, с этой точки зрения является неопределенным. Обнадеживающим является то, что отсутствует очевидное различие между поведением железа в этих почвах и в трех образцах палеопочв раннего протерозоя, которые обсуждались выше.

Среднепротерозойские палеопочвы в бассейне атабаска. В бассейне Атабаска северного Саскачевана песчаники Атабаска перекрывают горизонт палеопочвы, развитый на архейском кристаллическом основании. Интенсивная разработка в этом районе урановой руды сделала доступными многочисленные разрезы керна палеопочвы. Результаты детального минералогического и химического изучения ряда кернов были сообщены Макдональдом [33] (рис. 7.11). Кристаллическое основание описываемого района относится к домену Уолластон. Буровые скважины пересекли метааркозы, пелитовые и полупелитовые гнейсы и сланцы, деформированные в течение двух главных фаз складчатости почти параллельного северо-восточного простирания. Возраст формации Атабаска равен 1513 ± 24 млн. лет [1]; она сложена кварцевыми песчаниками с подчиненным количеством глин и конгломератов. Породы существенно не деформированы и не метаморфизованы; максимальная сохранившаяся мощность их около 1600 м.

Метааркозы в основании довольно гомогенны. Поэтому почвы, развитые на них, были изучены Макдональдом более детально, чем почвы на довольно неоднородных метаполупелитах и метапелитах. Аналитические данные для всего проанализированного кернового материала суммированы в табл. 7.10.

Значения параметра R для пяти образцов керна из основания невыветрелых метааркозов приведены в табл. 7.11. Рассчитанные величины R осно-

Рис. 7.11. Карта местоположения скважин для отбора керна с горизонта палеопочвы ниже песчаников Атабаска [32].

ваны на анализах невыветрелых метааркозов, отобранных вблизи основания каждой керновой колонки. Поскольку материнские породы палеопочв являются не полностью гомогенными, рассчитанные значения имеют значительную степень неопределнности. В расчетах требуемых количеств O_2 и CO_2 для метааркозов не учитывался элементарный углерод, так как этот элемент, оказывается, инертен в процессе выветривания. Если бы учитывался C^0, то рассчитанные значения R были бы несколько выше, в некоторых случаях даже вдвое, чем показанные в табл. 7.11. Удачно, что эта неопределенность не имеет большого значения. Если бы даже C^0 был учтен при расчетах, значения R для метааркозов все же попали бы в нижнюю часть диаграммы на рис. 7.10.

Ни один из образцов метааркозов не потерял значительного количества железа при выветривании. Это хорошо иллюстрируется данными на рис. 7.12. В керне из основания буровой скважины № 20 почти все железо находится в двухвалентном состоянии. Общее количество железа мало изменяется от основания к поверхности палеопочвы. Концентрация Al_2O_3 умеренно возрастает только к поверхности палеопочвы. Из этой палеопочвы могло быть потеряно небольшое количество железа, но если это и имело место то потеря составляла небольшую долю от первоначального содержания железа в верхней части палеопочвы. Вариации общего количества железа в палеопочве, образованной на метапелите в скважине № 81 и, в частности, на полуметапелите в скважине № 65, трудно уверенно интерпретировать. Если выветрелые породы в верхней части палеопочв в этих скважинах первоначально содержали так же много железа, как и све-

Таблица 7.10. Анализы керновых образцов по разрезу палеопочв, залегающих на песчаниках Атабаска [32]

Нормер скважины	Глубина, м	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	C
20	0,3	75,0	0,46	18,2	0,57	0,26	0,01	0,05	0,05	0,38	0,19	5,99	0,10
20	1,4	71,9	0,46	18,1	2,25	0,42	0,01	0,24	0,24	0,13	0,69	5,46	0,08
20	3,4	71,3	0,27	14,5	2,28	0,74	0,00	0,79	0,17	2,51	1,40	4,68	0,08
20	4,9	74,4	0,34	15,7	1,97	0,30	0,00	0,63	0,05	0,04	1,78	4,17	0,09
20	6,4	67,2	0,55	19,3	0,57	1,05	0,02	1,68	0,02	0,05	2,71	5,40	0,09
20	7,9	64,6	0,45	18,9	3,24	0,55	0,00	2,38	0,05	0,11	5,37	3,18	0,11
20	9,4	72,3	0,49	15,8	1,79	0,36	0,00	3,24	0,05	0,05	3,74	2,80	0,61
20	11,0	67,4	0,34	16,0	1,75	0,21	0,00	4,30	0,31	1,90	3,44	3,70	0,19
20	12,4	70,2	0,51	14,1	2,33	0,44	0,00	3,08	0,42	0,05	3,86	3,36	0,04
20	14,0	68,7	0,51	16,1	1,00	0,52	0,00	7,04	0,28	0,05	2,14	4,65	0,04
20	15,5	64,7	0,30	15,3	1,94	1,22	0,01	3,31	0,29	1,75	7,01	2,60	0,04
20	17,1	64,9	0,41	15,6	1,46	1,29	0,00	3,36	0,31	1,65	6,63	2,35	0,04
20	18,6	64,3	0,34	15,9	2,20	0,71	0,00	5,31	0,24	2,19	3,79	3,69	0,02
20	20,1	66,7	0,38	15,3	1,40	0,92	0,00	5,08	0,44	1,69	3,33	3,53	0,26
20	21,6	67,4	0,40	13,7	1,77	1,77	0,03	3,53	0,36	0,81	6,95	1,47	0,11
20	23,2	63,8	0,63	15,0	1,72	2,74	0,04	4,24	0,21	1,84	6,66	1,86	0,03
20	24,7	68,8	0,24	15,2	0,90	1,56	0,02	2,12	1,28	5,33	4,27	0,71	0,07
20	26,2	69,8	0,03	15,3	0,50	1,75	0,03	1,73	1,65	6,10	3,26	0,63	0,13
20	27,7	69,5	0,24	15,3	0,96	1,34	0,02	1,32	2,88	6,55	1,98	0,74	0,18
20	29,3	66,9	0,28	15,6	0,64	1,81	0,03	1,80	3,58	6,15	2,82	0,63	0,17
20	32,3	70,1	0,43	15,9	0,25	2,05	0,02	1,70	1,91	6,93	2,56	0,11	0,13
20	35,3	70,5	0,53	15,8	0,20	1,88	0,00	1,52	1,71	6,59	2,28	0,31	0,09
20	36,9	69,9	0,38	15,8	0,04	1,79	0,02	1,36	2,41	6,47	2,25	0,23	0,13
20	38,4	70,3	0,42	16,0	0,03	2,27	0,01	1,57	1,17	6,12	2,98	0,60	0,17
20	39,9	71,6	0,22	15,7	0,03	1,75	0,02	1,09	1,96	7,35	1,82	0,12	0,12
20	41,4	70,5	0,37	16,0	0,15	1,85	0,02	1,67	2,11	6,20	2,32	0,71	0,04
23	0,6	72,5	0,46	16,0	1,89	0,25	0,00	0,13	0,15	3,63	0,37	5,45	0,04
23	2,1	70,8	0,59	18,7	2,14	0,29	0,00	0,03	0,18	2,43	0,55	6,74	0,06

Таблица 7.10 (продолжение)

Номер скважины	Глубина, м	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	C
23	3,7	71,0	0,51	18,3	2,25	0,11	0,02	0,63	0,17	1,81	1,98	4,90	0,19
23	5,2	70,0	0,42	20,0	1,86	0,26	0,00	0,13	0,41	1,52	0,53	6,61	0,09
23	6,7	70,5	0,47	17,2	1,01	0,71	0,02	1,15	0,53	2,27	4,18	2,98	0,12
20	8,2	70,2	0,43	16,7	0,29	0,93	0,01	2,85	0,65	0,68	3,38	3,36	0,02
20	17,4	68,3	0,48	16,3	0,65	1,79	0,03	1,95	3,25	4,91	2,28	0,85	0,09
20	32,6	67,9	0,42	16,6	0,65	1,99	0,03	1,20	3,45	5,05	1,86	0,32	0,08
32	0,0	65,6	0,39	23,7	0,02	0,16	0,00	0,08	0,32	0,29	0,35	8,28	0,02
32	1,5	70,3	0,22	20,9	0,75	0,25	0,00	0,06	0,05	0,27	0,67	6,85	0,01
32	3,0	71,3	0,23	20,4	0,67	0,14	0,00	0,02	0,05	0,41	0,43	6,89	0,04
32	4,6	73,5	0,19	20,2	0,30	0,14	0,00	0,08	0,15	0,29	0,36	6,47	0,03
32	6,1	75,9	0,12	16,1	0,54	0,27	0,00	0,06	0,11	0,53	0,23	5,44	0,02
32	7,6	72,7	0,18	17,4	0,84	0,27	0,00	0,27	2,60	0,84	0,40	5,65	0,03
32	9,1	74,0	0,15	17,2	0,40	0,34	0,00	0,21	0,65	2,18	0,67	5,29	0,03
32	10,7	77,9	0,12	15,8	0,16	0,53	0,00	0,50	0,05	0,40	0,84	4,89	0,02
32	12,2	72,2	0,27	16,4	0,74	0,63	0,02	2,68	0,05	0,26	2,96	2,99	0,04
32	14,0	70,9	0,20	16,4	0,39	0,75	0,02	2,02	0,69	0,40	4,91	2,85	0,02
32	15,2	71,4	0,24	15,8	0,40	0,94	0,03	1,79	1,35	1,64	5,62	1,51	0,04
32	18,3	73,3	0,26	16,2	0,32	0,99	0,03	0,77	2,00	4,33	2,52	0,40	0,02
32	22,9	72,0	0,25	15,8	0,03	1,22	0,03	0,61	2,20	4,66	1,89	0,36	0,02
50	0,0	73,5	0,20	19,3	0,21	0,13	0,00	0,03	0,40	0,50	0,13	6,38	0,06
50	1,5	72,9	0,22	18,7	1,35	0,27	0,00	0,09	0,05	0,41	0,25	5,87	0,02
50	3,0	70,1	0,20	19,6	2,49	0,13	0,00	0,07	0,11	0,27	0,50	6,18	0,03
50	4,6	74,9	0,16	17,1	1,35	0,28	0,00	0,22	0,45	0,41	0,78	5,04	0,13
50	6,1	73,2	0,16	16,5	3,31	0,32	0,00	0,38	0,57	0,34	1,19	4,50	0,05
50	7,6	73,5	0,19	17,3	0,58	0,34	0,00	1,23	0,19	0,24	1,33	4,34	0,09
50	9,1	73,4	0,19	17,2	0,71	0,34	0,01	1,97	0,55	0,22	1,62	4,00	0,11
50	10,7	80,5	0,17	12,2	0,05	0,43	0,01	1,50	0,13	0,19	1,15	2,80	0,10
50	12,2	76,2	0,16	14,3	0,95	0,41	0,01	2,08	0,04	0,17	1,15	3,51	0,08
50	13,7	75,2	0,28	16,7	0,75	0,49	0,01	1,81	0,10	0,16	0,97	4,32	0,06
50	15,2	71,0	0,05	17,0	0,77	0,30	0,01	3,03	0,64	0,22	2,74	2,41	0,08
50	16,8	74,8	0,17	14,8	1,40	0,40	0,01	2,53	0,11	0,19	2,58	2,01	0,08
50	18,3	75,8	0,09	13,7	0,08	0,39	0,01	1,06	0,11	0,49	6,54	0,80	0,05
50	19,8	72,8	0,21	15,2	0,05	0,41	0,01	1,08	0,29	0,42	7,23	0,70	0,06
50	21,3	74,4	0,19	14,6	0,69	0,41	0,01	1,53	0,27	0,24	5,99	1,87	0,02
50	32,0	72,7	0,17	14,3	0,05	0,54	0,01	1,01	0,57	1,79	6,99	0,50	0,02
50	38,1	75,9	0,10	13,2	0,17	0,61	0,01	0,44	0,15	2,81	6,73	0,13	0,02
51	0,0	72,8	0,52	12,7	6,73	0,41	0,01	0,18	0,24	0,22	0,63	2,97	0,08
51	1,2	76,5	0,33	14,9	1,57	0,27	0,01	0,12	0,04	0,17	0,49	4,90	0,02
51	3,0	75,0	0,22	15,8	1,74	0,27	0,01	0,09	0,06	0,05	0,86	4,89	0,02
51	4,6	73,4	0,17	15,0	2,00	0,47	0,03	0,66	0,05	0,05	1,06	4,55	0,02
51	6,1	80,5	0,24	11,4	1,62	0,47	0,03	1,50	0,04	0,08	1,45	3,23	0,02
51	7,6	74,6	0,16	14,2	1,81	0,47	0,02	3,00	0,04	0,05	1,58	3,88	0,02
51	9,1	68,0	0,38	17,1	2,35	0,41	0,01	2,58	0,13	0,05	7,09	3,61	0,02
51	10,7	65,2	0,44	18,5	1,55	0,41	0,03	3,69	0,50	0,24	4,17	4,15	0,02
51	12,2	69,4	0,20	14,7	0,38	0,61	0,01	1,48	0,18	0,37	7,78	1,69	0,02
51	13,7	69,9	0,30	15,0	0,75	1,02	0,03	1,95	0,56	1,42	5,75	2,00	0,02
51	16,8	70,0	0,18	14,6	0,75	1,30	0,03	1,22	1,67	4,49	3,49	0,25	0,02
51	21,3	60,9	0,31	19,7	0,63	2,26	0,03	3,12	1,65	5,86	4,68	0,34	0,14
65	0,4	44,6	1,03	29,5	4,95	0,13	0,01	1,66	0,04	0,07	8,23	4,18	0,09
65	2,7	65,0	0,69	22,4	1,18	0,20	0,01	0,66	0,04	0,05	2,60	6,46	0,04
65	4,1	67,4	0,80	20,1	0,83	0,27	0,01	1,35	0,04	0,05	4,12	4,15	0,02
65	5,3	61,2	0,85	21,1	4,63	0,13	0,01	1,84	0,04	0,05	5,17	3,92	0,02
65	6,8	67,8	0,91	19,5	2,56	0,27	0,02	0,95	0,09	0,05	5,28	3,14	0,05
65	7,9	66,8	0,81	18,6	3,54	0,27	0,01	0,81	0,04	0,05	3,72	3,98	0,07
65	9,3	66,7	0,77	18,1	3,88	0,27	0,01	1,09	0,06	0,17	5,42	2,41	0,03
65	10,5	67,5	0,78	19,8	0,97	0,20	0,00	1,02	0,04	0,10	5,51	2,74	0,04
65	11,8	65,0	0,75	18,7	4,33	0,27	0,01	1,32	0,07	0,11	5,08	2,93	0,10
65	13,0	71,6	0,26	15,6	4,80	0,34	0,01	2,45	0,04	0,05	3,17	3,30	0,02
65	14,3	63,5	0,84	18,0	7,30	0,54	0,02	2,74	0,07	0,16	4,38	3,70	0,07
65	15,6	66,7	0,71	17,0	4,21	0,82	0,02	3,40	0,04	0,05	3,75	3,58	0,18

Таблица 7.10 (продолжение)

Нормер скважины	Глубина, м	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	C
65	16,9	66,1	0,67	17,3	1,52	1,43	0,01	4,36	0,04	0,05	3,25	3,95	0,15
65	18,3	66,6	0,70	17,0	2,62	0,91	0,00	5,20	0,04	1,22	2,21	4,08	0,21
65	19,6	68,3	0,62	17,6	2,72	0,09	0,02	3,61	0,04	2,25	2,96	3,22	0,29
65	21,0	73,6	0,61	15,3	0,46	1,82	0,00	3,90	0,21	0,05	2,39	3,17	0,17
65	22,4	68,9	0,69	16,3	0,25	0,64	0,00	4,81	0,03	0,08	2,10	4,03	0,51
65	24,8	73,4	0,61	14,4	0,12	0,63	0,01	4,44	0,08	0,05	2,04	3,21	0,66
65	26,2	71,6	0,61	15,7	0,05	0,68	0,01	3,94	0,16	0,08	3,56	3,74	0,19
65	27,5	64,9	0,65	16,6	0,58	1,37	0,02	5,86	0,15	0,05	2,84	4,81	0,73
65	30,1	78,7	0,46	11,4	0,82	0,82	0,01	4,17	0,05	0,05	2,07	2,15	0,73
65	31,2	57,0	0,63	16,2	6,02	0,82	0,05	11,8	0,07	4,21	2,04	4,43	0,57
65	32,5	57,0	0,65	15,2	3,20	4,45	0,03	10,7	0,05	0,05	3,56	3,35	0,53
65	33,8	59,8	0,66	15,2	2,72	3,76	0,03	10,1	0,09	0,05	2,89	3,61	0,42
65	35,0	57,9	0,50	13,7	2,16	4,79	0,02	11,8	0,12	0,70	1,52	4,32	0,31
65	37,5	69,7	0,28	13,1	0,66	2,26	0,02	2,08	0,13	1,36	5,79	1,52	0,08
65	39,7	62,3	0,72	17,9	0,84	4,44	0,02	3,39	0,18	1,25	3,79	2,75	0,02
65	42,3	64,2	0,56	17,4	0,83	4,40	0,02	3,16	0,16	1,48	4,38	2,64	0,02
65	44,7	63,1	0,73	18,5	1,43	4,59	0,03	4,18	0,04	0,05	5,26	3,49	0,02
81	0,0	63,7	1,10	23,1	1,10	4,11	0,03	2,60	0,04	0,07	0,01	7,82	0,07
81	0,6	61,0	1,10	23,6	1,57	0,34	0,00	2,42	0,04	0,05	0,18	8,24	0,02
81	1,5	62,9	0,78	18,4	7,25	0,34	0,02	2,15	0,04	0,05	0,44	5,84	0,03
81	3,0	63,0	0,80	18,2	6,02	1,10	0,01	2,44	0,04	0,05	1,27	5,54	0,02
81	4,9	56,7	0,92	18,8	5,16	2,83	0,01	3,88	2,03	0,21	3,13	4,70	0,02
81	6,1	65,5	0,80	17,9	2,00	1,82	0,01	2,88	0,04	0,05	1,95	5,23	0,02
81	7,9	62,0	0,80	18,6	3,18	1,98	0,01	4,77	0,04	3,04	3,22	4,59	0,02
81	9,1	63,9	1,15	19,7	2,00	3,01	0,01	3,97	0,04	0,10	2,79	4,69	0,02
81	10,7	65,6	1,03	18,8	0,90	2,53	0,00	4,41	0,04	0,40	2,86	4,60	0,02
81	12,2	65,3	1,14	18,3	0,86	3,15	0,01	4,44	0,04	0,05	2,56	4,70	0,08
81	13,7	63,3	1,05	18,9	1,65	3,15	0,01	4,49	0,04	1,57	2,56	4,26	0,02
81	15,5	71,1	0,77	16,8	1,70	1,30	0,01	4,07	0,04	0,05	1,79	4,19	0,03
81	16,8	64,5	0,98	18,3	2,23	1,99	0,02	4,84	0,04	2,34	1,68	4,83	0,07
81	18,3	63,8	0,84	18,0	2,88	2,26	0,02	4,77	0,10	1,97	2,02	4,41	0,07
81	19,8	67,7	0,88	16,9	3,03	2,19	0,02	4,38	0,04	0,05	2,23	3,98	0,21
81	21,3	69,0	0,91	15,1	2,09	2,74	0,01	3,05	0,04	0,05	3,70	2,72	0,08
81	22,8	59,0	1,38	20,4	1,10	3,58	0,01	3,93	0,10	0,17	4,23	4,20	0,11
81	24,3	67,1	0,93	17,1	0,54	5,62	0,04	2,49	0,08	0,86	4,74	0,83	0,17
81	25,9	65,2	0,99	17,0	0,36	7,45	0,07	2,73	0,49	0,75	2,92	0,60	0,16
81	27,4	63,0	1,04	18,8	0,27	6,78	0,06	2,68	0,85	1,06	5,06	0,81	0,17
81	30,4	63,6	0,90	17,4	0,44	7,05	0,06	2,57	0,50	0,98	3,90	0,80	0,10
81	33,5	57,0	1,10	21,9	0,17	8,70	0,11	3,06	2,53	2,22	2,90	1,06	0,10
81	36,6	58,3	1,22	20,7	1,22	7,19	0,08	3,10	2,20	1,93	2,45	1,22	0,07

Примечания. Образцы были проанализированы геологическим отделом Исследовательского совета Саскачевана. Представленные глубины — глубина в метрах ниже несогласия в каждом разрезе. Скважины № 20, 23, 32, 50 и 51 пересекли метааркозы, скважина № 65 — метасемипелиты, скважина № 81 — метапелиты.

Таблица 7.11. Величины параметра R для материнских пород, подстилающих палеопочвы бассейна Атабаска

Минерал	R	Образцы, использованные для расчета R
Метааркозы		
Скважина 20	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	Придонный 4
Скважина 23	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	Придонный 2
Скважина 32	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	Придонный образец
Скважина 50	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	Придонный 2
Скважина 51	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	Придонный 2
Полуметапелиты		
Скважина 65	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	Придонный 3
Метапелиты		
Скважина 81	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$	Придонный 2

Примечание. Данные взяты из табл. 7.10.

жие породы в основании палеопочв, тогда из обоих разрезов было потеряно значительное количество железа. Совершенно ясно, что необходимо гораздо детальнее изучить гетерогенные породы, для которых значения R превышают $5 \cdot 10^{-2}$, чтобы с уверенностью провести штриховую линию, отделяющую палеопочвы, потерявшие железо, от палеопочв, в которых оно сохранилось.

Палеопочвы прескиль-пойнт, северный мичиган. В районе Прейскиль-Пойнт около Маркетта, Мичиган, песчаники Джекобсвил позднего докембрия залегают на неравномерно эродированной поверхности, содержащей локальные обособления измененной подстилающей породы. Эти зоны изменения были описаны как палеопочвы [27, 16, 24]. Характерные палеопочвы в данном районе развиты на следующих трех типах пород: гранодиорите, серпентинизированном перидотите и диабазе (рис. 7.13). Хотя точный возраст палеопочв не установлен, выветривание, которому они подверглись, предшествовало образованию джекобсвилских отложений, которые в настоящее время относятся к верхам группы Кьюиноу-Бейфилд [62]. Считается, что гранитные породы в этом районе имеют архейский возраст. Каллиоковски [24] предположил, что палеопочвы образовались примерно 1 млрд. лет назад.

Наиболее детально были изучены палеопочвы, развитые на гранодиорите. В шлифах свежего гранодиорита калиевый полевой шпат образует отчетливые микрографические прорастания с кварцем. Полевой шпат

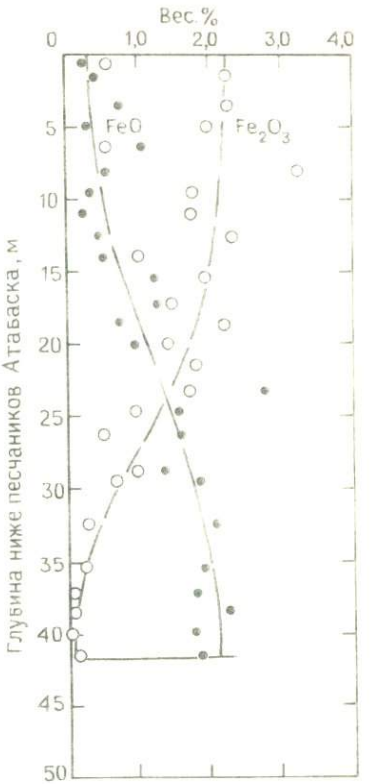


Рис. 7.12. Вариации содержаний FeO и Fe_2O_3 в палеопочве, развитой на метааркозах, залегающих под песчаникам Атабаска (скважина 20); данные из табл. 7.10.

первоначально был микропертитовым, а сейчас почти полностью превращен в пятнистую массу серицита. Материал, выполняющий интерстиции, непрозрачен и состоит из смеси первичных и вторичных минералов: биотита, мусковита, хлорита, вермикулита, сильно окрашенных тонкозернистым гематитом. Изменение и пигментация интерстициального материала, возможно, связаны с выветриванием.

Профиль палеопочвы Прескиль-Пойнт и изменения ее состава по высоте показаны на рис. 7.14а и 7.14б. Самая нижняя часть профиля состоит из весьма прочного гранодиорита. Он перекрывается немного менее прочным, обогащенным титаном сапролитовым материалом, содержащим различимые псевдоморфозы белого полевого шпата и тонкие карбонатные прожилки в красноватой основной массе. Еще выше по профилю полевые шпаты представлены пятнами размером 1 · 0,2 мм, а материал обнаруживает слабую субгоризонтальную полосчатость. Верхние 50 см разреза имеют красно-коричневый цвет и представлены рыхлым почвоподобным материалом, содержащим комковатые обособления сапролита в песчанистой основной массе. Профиль содержит две зоны доломитовой цементации, которые, возможно, представляют собой горизонты палеокальцита.

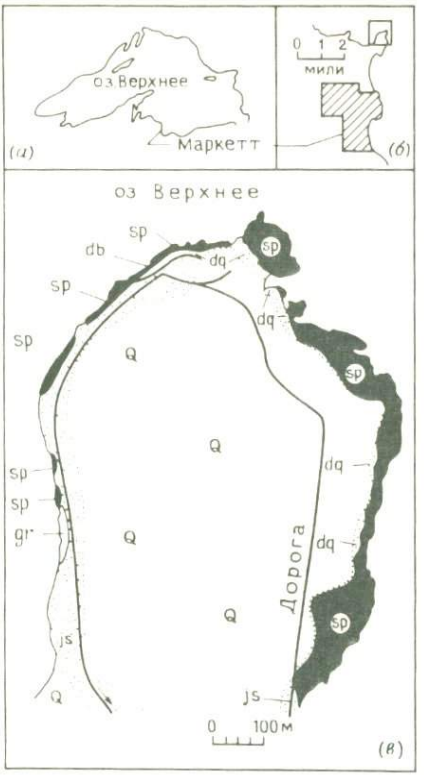


Рис. 7.13. Геологическое строение района Прескиль-Пойнт, Мичиган [24]. Sp — серпентинизированные перидотиты; gr — гранодиориты; db — диабазы; dq — доломит-кварцевые породы; js — песчаники Джекобсвил; Q — наносный и береговой ледниковый гравий (воспроизведено с разрешения Геологического общества Америки).

Палеопочва обогащена TiO_2. Концентрация общего железа, пересчитанная на Fe_2O_3, также возрастает кверху, но на рис. 7.17, *б* показано, что в процессе выветривания Fe_2O_3 концентрируется в меньшей степени, чем TiO_2. Таким образом, при выветривании гранодиорита происходит некоторая потеря железа. Без дополнительных данных химического анализа невозможно рассчитать отношение O_2 к CO_2, расходуемых при выветривании гранодиорита. Вероятно, это отношение было промежуточным между таковыми для гранодиорита Пронто и базальта Хекпорт, откуда следует, что поведение гранодиорита Прескиль-Пойнт при выветривании, по-видимому, также было промежуточным между поведением этих двух материнских пород. Следовательно, нет противоречия между данными, приведенными на рис. 7.14, *а, б,* и верхним и нижним ограничениями, предложенными выше

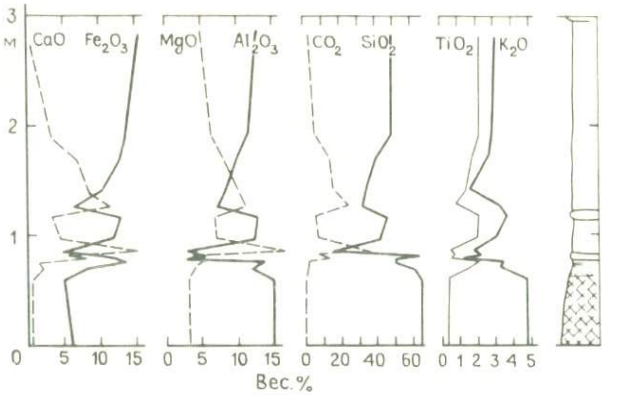


Рис. 7.14а. Вариации химического состава в палеопочве Прескиль-Пойнт, развитой на гранодиоритах [24] (воспроизведено с разрешения Геологического общества Америки).

для парциального давления кислорода в атмосфере в период между 2,2 и 2,4 млрд. лет.

Палеопочвы, развитые на перидотите, являются довольно сложными из-за гетерогенности материнской породы. Перидотит содержит гидротермальные прожилки доломит-кварцевого состава и имеет неравномерную блочную структуру, субпараллельную несогласию. В пределах изученного района отсутствуют полные разрезы палеопочвы, развитой на перидотите; профиль на рис. 7.15 был реконструирован по нескольким неполным профилям. Первый эффект выветривания перидотита проявляется в пигмента-

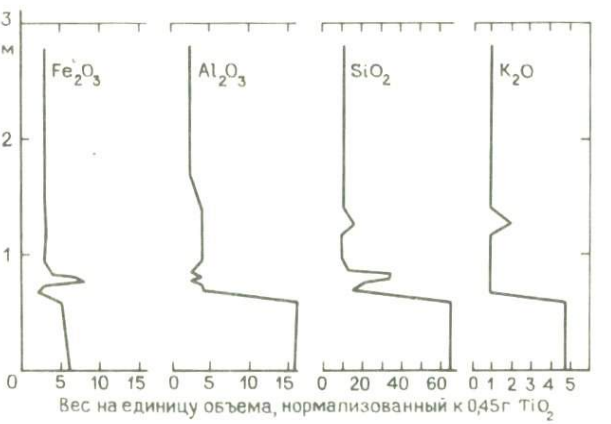


Рис. 7.14б. Вариации химического состава в палеопочве Прескиль-Пойнт, развитой на гранодиоритах (состав нормализован относительно 0,45 г TiO_2 на единицу объема) (воспроизведено с разрешения Геологического общества Америки).

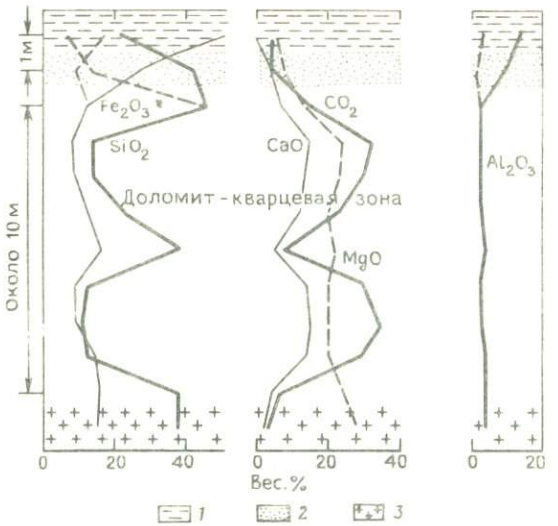


Рис. 7.15. Вариации химического состава по сложному вертикальному профилю палеопочвы Прескиль-Пойнт (перидотит (*3*), доломит-кварцевая зона, каличе, выщелоченная (*2*) и верхняя (*1*) зоны) [24] (воспроизведено с разрешения Геологического общества Америки).

ции минералов; оливин и пироксен становятся дымчатыми из-за присутствия непрозрачного материала. Микроскопически также видны сложные (ветвящиеся) прожилки доломита и кварца. В тех участках, где карбонат выщелочен, порода превращена в песок. По направлению кверху этот горизонт проходит в темно-серую, коричневатую или красноватую зону, не содержащую карбоната. Верхняя часть профиля палеопочвы состоит из 30—90 см отчетливо расслоенной, довольно твердой, тонкозернистой красновато-коричневой породы, основная масса которой состоит из перемежающихся слоев хлорита — вермикулита и гематита с прожилками пурпурного, белого или яшмовидного кварца. Содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3 в материале этого самого верхнего горизонта значительно выше, чем в материнском перидотите (жирная линия на рис. 7.15), но концентрации этих оксидов, нормализованные по TiO_2, по существу, такие же, как в материнской породе. Все три оксида, следовательно, при выветривании сохранились примерно в той же самой пропорции.

Cr_2O_3 также сконцентрирован в верхней части профиля.

При выветривании перидотита в атмосфере, очевидно, присутствовал свободный кислород. При отсутствии более полных химических анализов имеющаяся информация не может быть использована для установления нижнего предела P_{O_2} при образовании палеопочвы на этой исходной породе.

Другие описанные докембрийские зоны выветривания. Данные для других двух докембрийских палеопочв приведены на рис. 7.10. Вогел [61]

описал хлоритоид- и кианитсодержащие кислые метавулканические породы из зеленокаменного пояса Абитиби. Эти породы содержат избыточный алюминий, который, вероятно, был приобретен при выветривании до процесса метаморфизма. Величина R для материнских пород составляет примерно $2{,}1 \cdot 10^{-2}$, и, по-видимому, при выветривании происходила небольшая потеря железа, если она вообще происходила, что находится в соответствии с данными по другим палеопочвам, приведенными на рис. 7.10. Это также справедливо в отношении профиля выветривания, развитого на льюисских биотитовых гнейсах из района Кейп-Ура на северо-западе Шотландии [63]. Почвенные зоны в описываемом районе перекрыты торридонскими отложениями аллювиальных конусов выноса позднедокембрийского возраста (примерно 1,0 млрд. лет). К сожалению, в опубликованных анализах материнских пород отсутствуют данные по содержанию MgO. Поэтому известно только максимальное значение R для этих пород; реальная величина R для них, вероятно, составляет не менее 70% от расчетной максимальной величины. Как видно на рис. 7.10, из почвы в этом районе было потеряно очень мало железа или вообще отсутствовала его потеря. Аналогичное поведение наблюдалось в почвах, развитых на гранитах под протерозойскими ятулийскими осадочными породами Карелии [26].

Описания других случаев докембрийского выветривания дают мало дополнительной информации к данным, обобщенным ниже. Шарп [56] описал докембрийские палеопочвы из Большого каньона, но это описание некачественное и не содержит данных химического анализа, необходимых для количественной оценки содержания кислорода в атмосфере при образовании палеопочв. Ранкама [42] изучил докембрийские брекчию и конломерат из кристаллических сланцев района Суоденниеми в Финляндии; они состоят из обломков и гальки доботнийских диоритов, заключенных в тонкозернистый цемент гранобластовой структуры. Породы района достаточно сильно метаморфизованы, что позволяет сомневаться в сохранности отношения FeO/Fe_2O_3 в продуктах выветривания. Даже если бы оно было установлено, данные, представленные Ранкамой [42], были бы слишком неполными для определения содержания кислорода в атмосфере в период выветривания. К сожалению, то же самое можно сказать и в отношении продуктов выветривания, описанных Сердюченко [55]. Шоу и Хендерсон [49] описали образование, подобное палеопочве, под архейскими породами группы Стип-Рок на западе провинции Сьюпириор в Канаде. Их данные, однако, неполные, а интерпретация неопределенная.

ВЫВОДЫ И ЗНАЧЕНИЕ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПАЛЕОПОЧВ. Обобщенный график, приведенный на рис. 7.10, показывает, что все опубликованные данные для докембрийских палеопочв согласуются между собой. Почвы, развитые на породах с высоким значением R и имеющих возраст от 1,5 млрд. до 3,0 млрд. лет, потеряли железо при выветривании, а почвы на породах с низкими величинами R не теряли его. Значение R для пород, занимающих промежуточное положение между этими двумя группами, по-видимому, существенно не менялось за период от 3,0 млрд. до 1,5 млрд. лет назад. В позднеархейское время промежуточные породы,

вероятно, имели значения R, близкие к $3 \cdot 10^{-2}$, а в среднепротерозойское время эти значения колебались примерно от $2 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$. В течение промежутка времени, равного 1,5 млрд. лет, выражение $[(B_{O_2}/B_{CO_2})\,(P_{O_2}/P_{CO_2})]$ было, следовательно, меньше или равно $(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$, а отношение $P_{O_2}/P_{CO_2} \leqslant (1{,}3 \pm 0{,}5)$. В настоящее время отношение P_{O_2}/P_{CO_2} близко к 600. Как подчеркивалось ранее, состав докембрийской атмосферы в период между 3,0 млрд. и 1,5 млрд. лет существенно отличался от состава современной атмосферы. В связи с этим возникают два вопроса: можно ли разграничить эффекты вариаций в давлениях O_2 и CO_2 на изменение зависящего от них отношения P_{O_2}/P_{CO_2} и можно ли каким-то образом установить нижний предел этого отношения для докембрия?

На первый вопрос можно ответить только очень приблизительно. Вопрос о содержании CO_2 в докембрийской атмосфере был кратко обсужден в конце гл. 5. Было доказано, что P_{CO_2} почти определенно было значительно выше современного, и период от 1,5 млрд. до 3,0 млрд. лет назад его величина не лимитировалась кислотно-щелочным балансом земной коры. Очевидно, необходимы и другие данные для определения характера изменения P_{CO_2} в атмосфере. К ним, по-видимому, относится поведение уранинита при химическом выветривании за время от 2 млрд. до 3 млрд. лет назад. Этому вопросу посвящен конец настоящей главы. На второй вопрос также трудно ответить. Почвы, развитые на породах с низким значением R, обычно пористые и хорошо проницаемые. Следовательно, они являются довольно открытыми в отношении O_2 и CO_2, поступающих из атмосферы. Таким образом, отношения O_2/CO_2 в докембрийской атмосфере могли быть значительно ниже верхнего предела, определенного по количеству железа, потерянного из почв, развитых на породах с высоким значением R.

Вполне возможно, что кислород полностью отсутствовал в атмосфере, а железо в докембрийских почвах окислялось другими соединениями, а не O_2. Такими окислителями могли быть HNO_3, HNO_2, H_2O_2 и O_3. Первый из них наиболее вероятный. Образование азотной кислоты в атмосфере при фотохимических реакциях и электрических разрядах изучены довольно детально [10, 25, 13]. На рис. 7.16 приведены результаты расчетов влияния P_{O_2} на скорость фиксации азота в атмосфере, выполненных Янгом и Мак-Елроем [64]. Фиксация азота под действием молний в современной атмосфере была принята равной $40 \cdot 10^{12}$ г N/год. Если $40 \cdot 10^{12}$ г N ежегодно превращаются в HNO_3 и если они удаляются как составная часть с $5 \cdot 10^{20}$ г дождя, то средняя концентрация HNO_3 в дожде составляет

$$\frac{40 \cdot 10^{12} \text{ г N/год}}{14 \dfrac{\text{г N}}{\text{моль N}} \times 5 \cdot 10^{17} \text{ кг дождев. воды/год}} = 6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Это соответствует только примерно 2% концетрации растворенного кислорода в современной дождевой воде. Отношение концентраций HNO_3 и растворенного в дождевой воде O_2 увеличивается с понижением P_{O_2}

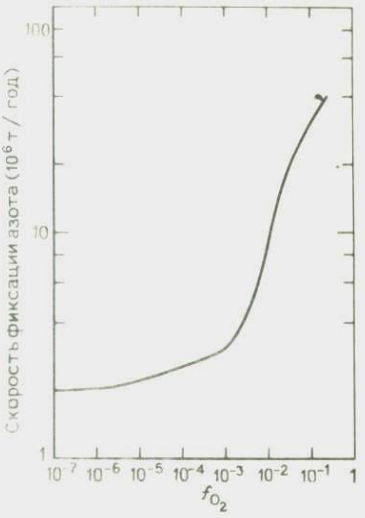


Рис. 7.16. Скорость фиксации азота в атмосфере в зависимости от доли O_2 [64] (©1979 by the American Association for the Advancement of Science).

(табл. 7.12). Предполагаемый диапазон колебаний P_{O_2} в течение периода, для которого имеются данные по палеопочвам, составляет $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$ атм (см. ниже). Для этого диапазона рассчитанная средняя концентрация HNO_3 в дождевой воде меньше, чем m_{O_2}, но это не всегда так. При низких значениях P_{O_2} отношение HNO_3/O_2 превышает единицу. Если P_{O_2} равно $1 \cdot 10^{-5}$ атм, то m_{HNO_3} составляет примерно $3 \cdot 10^{-7}$ моль/кг. Минимальная концентрация CO_2 в докембрийском дожде, вероятно, соответствовала современной; таким образом,

$$\frac{m_{HNO_3}}{m_{H_2CO_3}} \leqslant 3 \cdot 10^{-2}.$$

Таблица 7.12. Концентрации O_2 и HNO_3 в средней дождевой воде как функция содержания кислорода в атмосфере

P_{O_2}, атм	m_{O_2}, моль/кг	m_{HNO_3}, моль/кг	m_{HNO_3}/m_{O_2}	$m_{HNO_3}+m_{O_2}$, моль/кг
0,2	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	0,023	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
0,1	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	0,038	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,12	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,38	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4 \cdot 10^{-7}$	3	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$
$1{,} \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$0{,}3 \cdot 10^{-7}$	23	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$

Примечание. $B_{O_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ (см. табл. 7.4). Скорость образования HNO_3 взята из работы [64].

Следовательно, вполне возможно, что породы с низким значением R, изображенные на рис. 7.10, были окислены в основном HNO_3. Вероятно, однако, продукция HNO_3, показанная на рис. 7.16, была примерно в пять раз выше [13] и $m_{H_2CO_3}$ в докембрии была по крайней мере в пять раз больше современной. Отношение $m_{HNO_3}/m_{H_2CO_3}$ при P_{O_2}, равном $1 \cdot 10^{-5}$ атм, было, вероятно, меньше или равно $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ и, следовательно, было недостаточным, чтобы можно было объяснить наблюдаемое окисление небольшого количества железа в почвах, развитых на породах с низким значением R. В таком случае наиболее вероятно, что молекулярный кислород был основным, но не единственным окислителем в докембрийских почвах. Если в докембрийской дождевой воде присутствовали восстановители, такие, как формальдегид, P_{O_2} в действительности могло быть выше, чем полученное на основании интерпретации данных по палеопочвам.

3. Обломочные минералы в осадочных породах

Рудные месторождения детритусового уранинита. Многие минералы, термодинамически нестабильные в присутствии свободного кислорода, в настоящее время разлагаются так быстро, что они если и встречаются в останцах атмосферного выветривания, то очень редко. С другой стороны, некоторые минералы так медленно реагируют с атмосферным кислородом при температурах ниже 100°С, что сохраняются при воздействии кислорода в процессе выветривания, транспортировки и осаждения, встречаясь в качестве обычных детритусовых составляющих осадочных пород. Заметным членом этой группы является магнетит.

Уранинит и пирит — минералы, легко подвергающиеся атмосферному окислению. Оба — редкие обломочные минералы в молодых осадках и осадочных породах, поскольку очень легко окисляются при современных атмосферных условиях. В наши дни оба минерала устойчивы только в районах высокой аридности или необычно быстрой эрозии и транспортировки. Небольшие количества уранитита, например, были обнаружены в верховьях реки Инд в Кашмире [65] и на реке Хунза, притоке Инда [58]. В осадках древнее среднедокембрийских имеются, однако, крупные месторождения уранинита, в которых этот минерал почти определенно является обломочным. Возраст известных месторождений подобного типа всегда больше 2 млрд. лет. Редкость нахождения обломочного уранинита в наше время породила твердое убеждение, что крупные месторождения обломочного уранинита могли быть сформированы в прошлом [11]. Происхождение уранинита из канадских урановых месторождений Блайнд-Ривер и Эллиот-Лейк, а также золото-урановых руд бассейна Витватерсранд в Южной Африке вызвало горячие дебаты. Берн [2], например, писал, что «наблюдения профессора Дейвидсона на месторождениях золотоносных конгломератов Витватерсранд и альтернативные мнения других геологов вызвали у меня на долгие годы интерес к этим объектам...».

В бассейне Витватерсранд в ЮАР (рис. 7.17) золотоносные и урановосные с кварцевой галькой конгломераты встречаются в надгруппах Домини-

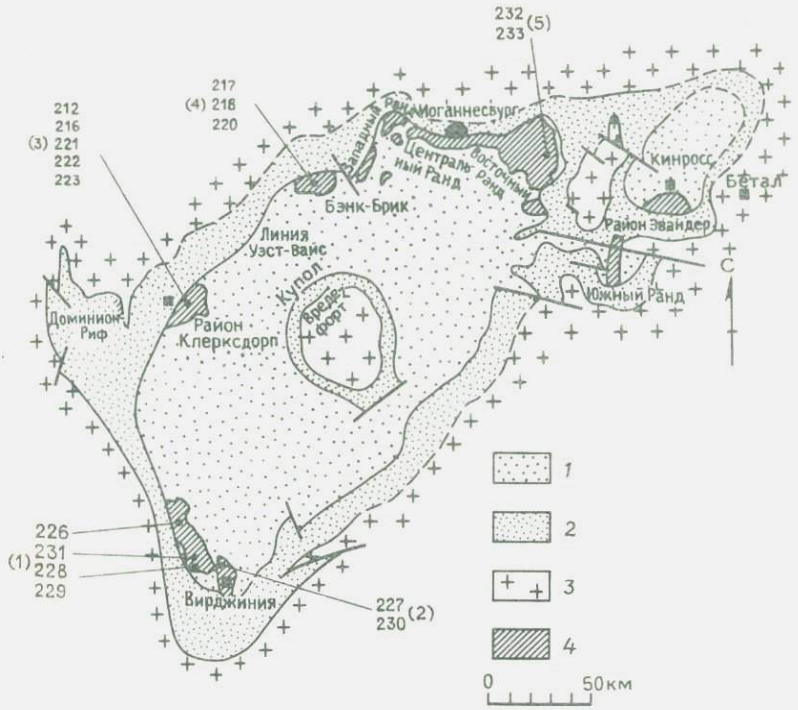
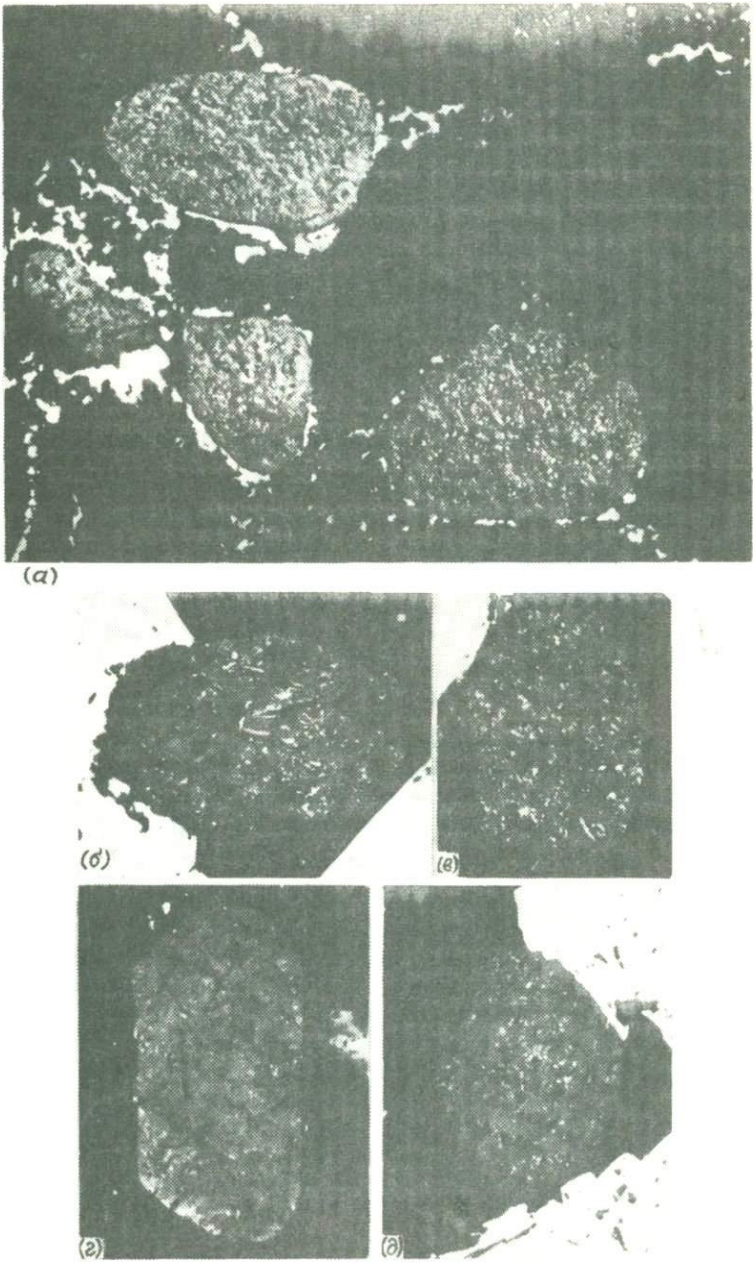


Рис. 7.17. Упрощенная геологическая карта бассейна Витватерсранд под породами надгруппы Вентерсдорп и более молодыми отложениями [48] (воспроизведено с разрешения Royal Society, Лондон). *1* — верхняя надгруппа Витватерсранд; *2* — нижняя надгруппа Витватерсранд; *3* — граниты и гнейсы; *4* — районы проходки шахт.

он-риф, Витватерсранд, Вентерсдорп и Трансвааль. Эти слабометаморфизованные осадочные или вулканические образования с отчетливым несогласием залегают на сильнометаморфизованном комплексе, включающем древние граниты и осадочную серию Свазиленд, которые относятся к раннедокембрийской гранитно-зеленокаменной толще. Три нижние осадочно-вулканогенные надгруппы тесно связаны пространственно и структурно. Максимальная мощность триады определяется в 15 000 м. Основные запасы золотоносных и урановосных конгломератов приурочены к верхней части надгруппы Витватерсранд. Урановосные конгломераты встречаются также в базальной осадочной формации надгруппы Доминион-Риф. Породы Вентерсдорп-Контакт-Риф в основании надгруппы Вентерсдорп являются золото- и урановосными в участках, где они несогласно залегают на эродированных и сглаженных породах Витватерсранд. Породы Блэк-Риф в вышележащих образованиях надгруппы Трансвааль также местами золотоносны и урановосны. Считается, что золото и другие тяжелые металлы, включая уранинит, переотложены в породы Вендерсдорп-Контакт-Риф


(а)
(б)
(в)
(г)
(д)

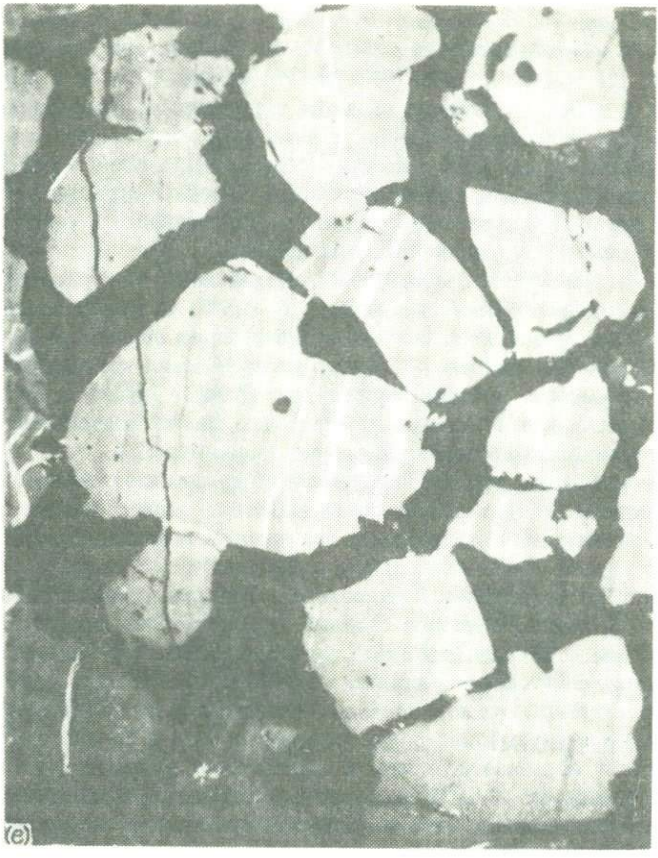


Рис. 7.18. Микрофотографии зерен уранинита из бассейна Витватерсранд [50] (воспроизведено с разрешения E. Schweizerebart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart). *а* — обломочные зерна уранинита с характерными включениями галенита; частично окружены вторичным PbS. Крупное зерно обнаруживает типичную «шагреневую текстуру»; Базал-Риф, подошва, рудники Лорен-Голд, масляная иммерсия, 315х; *б* — обломочное зерно UO_2, прекрасно окатанное, пересечено прожилками тухолита и частично окаймлено аутигенным пиритом (левая сторона); Элсбург-А3-Риф, рудники Лорен-Голд, масляная иммерсия, 375х; *в* — идиоморфный кристалл уранинита с обычным вкраплением PbS; Элсбург-А3-Риф, масляная иммерсия, 375х; *г* — идиоморфное зерно уранинита (только слегка округлое) с небольшими прожилками углеродистого материала; Элсбург-А3-Риф, масляная иммерсия, 375х; *д* — идиоморфное зерно уранинита, имеющее форму октаэдра, рассечено в разных направлениях прожилками тухолита, частично обросло пиритом (белое); Элсбург-А3-Риф, масляная иммерсия, 375х; *е* — зерно уранинита, рудник Нью-Квирк, Канада, увеличено [35].

и Блэк-Риф при эрозии нижележащих конгломератов Витватерсранд.

Минералогия и петрология руд были очень детально изучены Рамдором [38, 39, 40, 41], Лайбенбергом [28, 30, 31], Шидловски [50, 51, 52, 53], Химстрой [21, 22] и Аттером [59]. Все эти авторы пришли к выводу, что уранинит в рудах в основном является обломочным. Текстурные доказательства такого вывода основаны, в частности, на размерах и очертании зерен уранинита (рис. 7.18) и на взаимоотношении границ зерен и зональности внутри последних. Зерна уранинита сходны с зернами монацита и циркона, которые без сомнения являются обломочными и совершенно отличны от гидротермальной урановой смолки.

Анализы, приведенные в табл. 7.13, показывают, что уранинит содержат значительные количества ThO_2 (1,6—6,5%) и редких земель (1,0—3,4%). Концентрация этих элементов значительно выше, чем в гидротермальных урановых смолках. Характер распределения уранинита в конгломератах и высокая степень корреляции урана в рудах с элементами, присутствующими в обломочных минералах, также подтверждают обломочное происхождение основной массы уранинита [21].

Могут возразить, что все эти доводы не доказывают обломочную природу уранинита. Убедительным доказательством являлся бы тот факт, что возраст уранинита больше возраста вмещающих осадков. Однако доказать это очень трудно. Уран-свинцовый и торий-свинцовый возрасты материала из надгрупп Витватерсранд, Вентерсдорп и Трансвааль обычно дискордантны [36]. Для многих образцов главный период потери свинца приходится на время 2040 ± 100 млн. лет назад, а потеря урана — на настоящее время. U-Pb-данные, полученные Рандлом и Снеллингом [48] для всей породы, позволяют считать, что эти образцы образовались из материнских пород, содержавших урановые минералы с возрастом 3050 ± 50 млн. лет. Некоторые из таких образцов потеряли в современных условиях свинец, другие — уран, остальные дали конкордантные возрасты. U-Pb-датировки для всей породы в меньшей степени подвержены влиянию потери свинца при умеренном метаморфизме, чем соотвествующие датировки для отдельных минералов. Однако потеря свинца обычно компенсируется только частично, поскольку только часть свинца, выделившаяся из уранинита при метаморфизме, осаждается локально. Значение возрастов для всей породы несколько обесценивается тем, что в данном случает учитываются уран и свинец из всех радиоактивных минералов, а не только из уранинита, присутствующего в данном образце породы. Одним из поставщиков U и Pb является монацит, обломочное происхождение которого никогда не подвергалось сомнению. Тем не менее предложенный Рандлом и Снеллингом [48] возраст в 3050 млн. лет для уранинитов вполне приемлем. Поскольку осадочные породы Доминион-Риф и Витватерсранд, возможно, были отложены около 2740 ± 19 млн. лет назад [48], имеющиеся данные означают, что урансодержащие минералы в них имеют обломочное происхождение.

Урановые руды района Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк сходны с рудами бассейна Витватерсранд. Их геологическое положение было кратко описано

Таблица 7.13. Химический состав и рассчитанная фракция НУК (не урановый катион) из некоторых уранинитовых образцов из Витватерсранда и Эллиот-Лейк. Величины НУК рассчитываются для уранинитов ко времени формирования урановосных россыпей [19]

	Блайвурютцихт [29]	Саб-Нигел [29]	Доминион-Риф [21]	Нордик [18]
UO_2	—	—	17,10	22,7
UO_3	—	—	46,19	42,6
U_3O_8	74,10	66,65	—	—
ThO	2,70	1,63	6,52	6,1
РЗЭ	1,00	2,13	3,43	4,0
ZrO+TiO	1,40	1,04	0,50	0,0
SiO_2	1,78	2,07	1,43	0,0
MgO	0,16	0,30	0,11	0,0
CaO	0,81	1,54	1,30	0,7
Fe_2O_3	0,84	1,81	1,12	0,2
Al_2O_3	1,33	0,99	0,08	0,0
S	—	—	1,26	0,9
H_2O^+	—	—	2,50	—
SnO_2	—	—	1,43	—
Остальные	—	—	0,62	—
PbO	16,70	19,44	14,85	22,6
НУК минимум	0,13	0,17	0,21	0,15
НУК максимум	0,19	0,23	0,24	0,17

в предыдущем разделе и детально обсуждалось рядом авторов [37, 46, 47, 45]. Штуфы урановосных конгломератов из этого района фактически неотличимы от штуфов из надгруппы Витватерсранд. Зерна канадского уранинита по своим свойствам сходны с зернами уранинитов Доминион-Риф, и для них принимается в основном обломочное происхождение [39, 40]. Возраст их трудно определить, поскольку район подвергся умеренному метаморфизму примерно 1,7 млрд. лет назад. Потеря свинца из уранинита в то время была значительной. Однако можно реконструировать возраст крупных зерен уранинита посредством определения U-Pb-возрастов как функции расстояния от границ зерен. Для этой цели был использован ионный микроскоп. Возрастные данные располагаются вдоль прямых линий на диаграмме конкордии; как показано на рис. 7.19, конечные точки прямых лежат вблизи 1,7 и 2,5 млрд. лет соответственно [34]. Эти данные свидетельствуют о том, что возраст уранинитов достигает по крайней мере 2,5 млрд. лет, а примерно 1,7 млрд. лет назад был главный период потери свинца. Изотопный состав мелких включений галенита вблизи зерен уранинита сильно варьирует [35]; эта неоднородность лучше всего объясняется эффектами современного, довольно короткого периода потери свинца из зе-

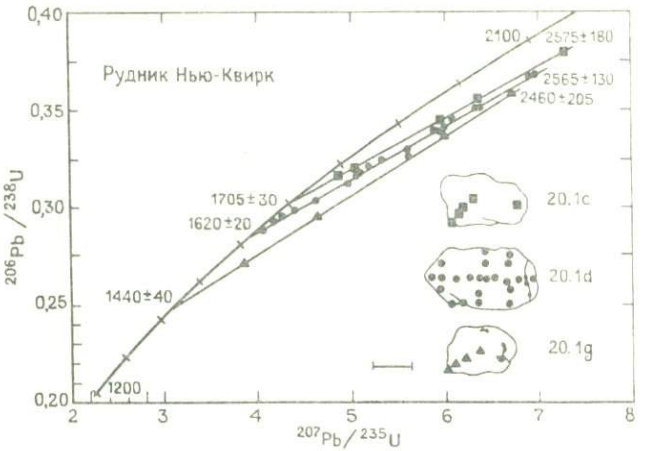


Рис. 7.19. Данные по Pb-U-возрасту для зон в пределах отдельных зерен уранинита из шахты Нью-Квирк, Эллиот-Лейк, Онтарио [34] (воспроизведено с разрешения автора).

рен уранинита. Потеря свинца в течение этого второго периода, вероятно, ответственна за большой разброс данных на рис. 7.19.

Возраст осадков, содержащих урановые руды, должен быть меньше возраста догуронского основания и больше возраста диабазов Ниписсинг, которые секут гуронскую осадочную серию. Диабазы хорошо датируются возрастом 2,2 млрд. лет (см. табл. 7.1); возраст пород основания более неопределенный, но, возможно, он равен 2,5—2,7 млрд. лет. Почти наверняка уранините произошли из пород основания и были включены в гуронские осадки во время их отложения около 2,3—2,4 млрд. лет назад.

Минералогические, петрографические, седиментологические и геохимические данные, указывающие на обломочное происхождение основной массы уранинита в конгломератах Витватерсранд и района Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк, являются вескими, а факт обломочной природы уранинитов в этих породах устанавливает интересные ограничения состава атмосферы в период между 2,3 и 2,4 млрд. лет назад.

Кинетика окисления и растворения уранинита. Сохранность уранинита при выветривании, транспортировке и отложении в умереннокислительной атмосфере объясняется кинетикой, а не термодинамикой. Поле стабильности уранинита известно недостаточно хорошо, но значение P_{O_2}, при котором UO_3 и его гидраты становятся нестабильными по сравнению с уранинитом при 25°C, значительно ниже минимальной величины P_{O_2}, полученной из данных по палеопочвам в предыдущем разделе [44]. Происходит или нет накопление уранинита в виде обломочного материала при умереннокислительных условиях, зависит от скорости его окисления и растворения за период времени, в течение которого протекают процессы

разрушения. Наиболее детальное изучение кинетики окисления и растворения уранинита проведено Грандстаффом [18]. Его экспериментальные данные можно представить в виде выражения

$$R = 10^{20,25}\,(SS)\,(RF^{-1})\,(10^{-3,38-10,3\,NOC}\,(a_{\Sigma CO_2})\,(m_{O_2})\cdot a_{H^+})\,\exp\,(-7045/T), \qquad (7.15)$$

где R — дробная скорость растворения уранинита за день; SS — удельная поверхность уранинита (см^2/г); RF — фактор замедления, обусловленный присутствием органических соединений; NOC — мольная доля катионной компоненты (за исключением урана) уранинита; $a_{\Sigma CO_2}$ — сумма активностей $H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$ в растворе (молярном); m_{O_2} — концентрация растворенного кислорода в растворе (млн$^{-1}$); T — температура в градусах Кельвина. Некоторые термы в уравнении (7.15) понятны без объяснения, другие требуют объяснения. Очевидно, что скорость растворения данного зерна уранинита пропорциональна его поверхности. Однако установлено, что органические соединения в Нью-Джерси и в прибрежных водах могут замедлить растворение уранинита в 5—35 раз; необходимы более детальные исследлвания этого эффекта, поскольку возможно, что растворение уранинита в среднем докембрии также замедлялось из-за присутствия органических соединений.

Присутствие в уранините других катионов, кроме урана, уменьшает скорость его растворения. Это иллюстрируется данными, представленными на рис. 7.20 для уранинитов (табл. 7.14). Основными катионами помимо урана являются торий, свинец и редкие земли. В настоящее время мы не рас-

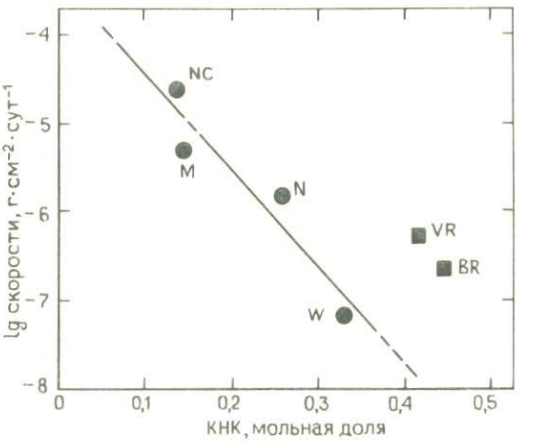


Рис. 7.20. Скорость растворения уранинита в зависимости от мольной доли катионной неурановой компоненты (КНК). Образцы, обозначенные квадратами, существенно гетерогенны. Измерения проведены в дистиллированной воде, уравновешенной с окружающим воздухом при 23°С [18] (воспроизведено с разрешения Economic Geology).

Таблица 7.14. Химический состав и размеры элементарной ячейки уранинитов, использованные при измерении скорости растворения уранинита [18]. Элементный анализ был проведен на электронном микроанализаторе фирмы ARL, анализы UO_2 — титрованием

	Вес. %					
	NC	*M*	*N*	*W*	*BR*[a]	*VR*[a]
UO_2	75,5	29,3	30,8	50,0	22,7	23,2
UO_3	12,3	59,8	51,0	20,1	42,6	46,9
ThO_2	2,0	3,2	4,1	15,3	6,1	3,9
CeO_2	0,2	0,3	0,4	0,8	1,0	1,1
PbO	5,8	5,5	10,9	13,9	22,6	21,0
La_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,6
Y_2O_3	1,5	1,4	1,6	0,0	1,9	0,2
CaO	0,2	0,2	1,9	0,1	0,7	1,1
FeO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	1,1
	97,6	99,7	100,1	100,4	98,5	99,3
a_0	5,4398 ±0,0008	5,4291 ±0,0020	5,4440 ±0,0002	5,4965 ±0,0007	5,4865 ±0,0010	5,4683 ±0,0005
	Мольная фракция катионов					
U(IV)	0,745	0,291	0,289	0,484	0,198	0,201
U(VI)	0,115	0,561	0,453	0,184	0,351	0,384
Th	0,020	0,032	0,039	0,152	0,055	0,034
Ce	0,003	0,005	0,006	0,012	0,014	0,015
Pb	0,069	0,066	0,124	0,163	0,239	0,221
La	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0009
Y	0,035	0,033	0,035	0,000	0,039	0,004
Ca	0,009	0,009	0,040	0,004	0,029	0,045
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,066	0,081
S	0,000	0,000	0,000	0,000	0,066	0,081

[a] Рассчитаны по средним анализам зерен.

полагаем достаточным количеством данных, чтобы определить влияние отдельных элементов на скорость растворения уранинита, но проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что мольные доли всех элементов, кроме урана, можно объединить и сумму их можно рассматривать как один параметр без внесения серьезных ошибок в рассчитываемую скорость растворения уранинита.

Как видно из рис. 7.21, скорость растворения уранинита в диапазоне

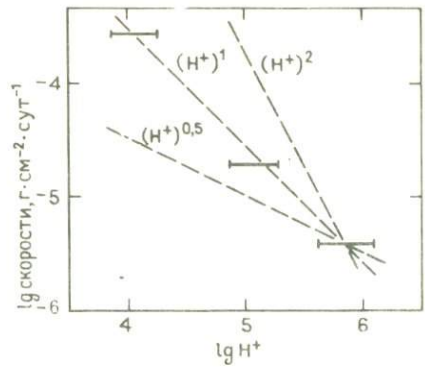


Рис. 7.21. Колебания скорости растворения образца уранинита М как функция активности H^+ при pH 4 и pH 6 и $T = 23°C$. Растворы находились в равновесии с окружающим воздухом [18] (воспроизведено с разрешения Economic Geology).

значений pH от 4 до 6 пропорциональна активности H^+. В этом диапазоне pH окисление и растворение UO_2 приводит к образованию комплексного иона $UO_2(OH)^+$ [5] согласно реакции

$$UO_2 + 1/2O_2 + H^+ \rightleftarrows UO_2(OH)^+ . \qquad (7.16)$$

При значениях pH, типичных для почв и рек, почти определенно более обычны комплексы дикарбоната уранила, а не комплексы гидроксида уранила. Комплексы дикарбоната уранила могут быть образованы по реакции

$$UO_2 + 1/2O_2 + 2HCO_3^- \rightleftarrows UO_2(CO_3)_2^{2-} + H_2O . \qquad (7.17)$$

Влияние этого комплекса на скорость растворения уранинита показано на рис. 7.22. Скорость растворения уменьшается с увеличением pH, а в диапазоне от 6 до 8 она, по существу, не изменяется.

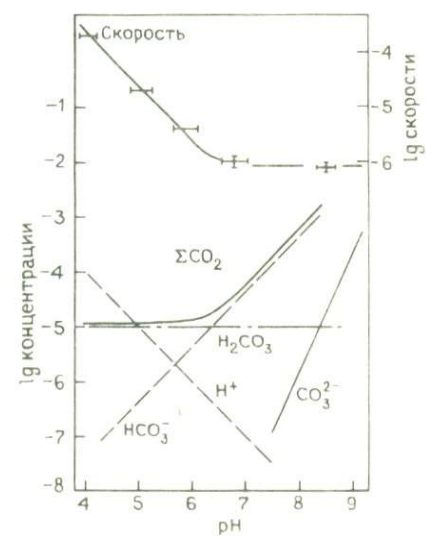


Рис. 7.22. Колебания скорости растворения образца уранинита М как функция активности иона водорода, а также колебания a_{H^+}, $a_{HCO_3^-}$, $a_{CO_3^{2-}}$ и $a_{\Sigma CO_2}$. Эксперименты проводились при 23°C; растворы находились в равновесии с окружающим воздухом [18] (воспроизведено с разрешения Economic Geology).

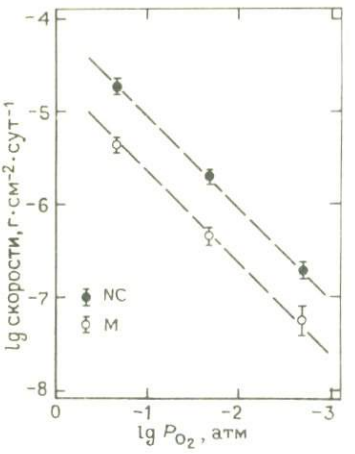


Рис. 7.23. Колебания скорости растворения образцов уранинита NC и M как функция P_{O_2} при T = 23°C [18] (воспроизведено с разрешения Economic Geology).

Скорость растворения уранинита пропорциональна содержанию O_2 в растворе и, следовательно, парциальному давлению кислорода в газовой фазе, с которой раствор находится в равновесии. Это иллюстрируется данными рис. 7.23 для образцов уранинита NC и M.

Эксперименты по определению скорости растворения проводились при температурах 23 и 2°C. Измеренные скорости растворения при этих температурах отличаются примерно в три раза. Предыдущие исследования при высоких температурах и давлениях [33, 57] показали, что зависимость скорости растворения от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Поэтому данные для температур 23 и 2°C были согласованы с функцией Аррениуса, как показано в уравнении (7.15).

Использование этого равенства для получения информации о содержании атмосферного кислорода во время образования урановых руд в районе Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк и в бассейне Витватерсранд затруднительно, и результаты получаются неопределенные. Значение ряда других факторов, помимо P_{O_2}, влияющих на скорость растворения уранинита, трудно оценить. Время пребывания уранинита в горизонтах выветривания, продолжительность транспортировки, а также время контакта его с атмосферой при отложении и захоронении — все это плохо известно. С некоторой определенностью можно лишь установить минимальное время контакта уранинита с докембрийской атмосферой, а отсюда получить максимальное значение P_{O_2}, соответствующее условию сохранения уранинита в конгломератах Блайнд-Ривер и Витватерсранд.

Анализ обломочного уранинита, сохранившегося в осадках реки инд. Небольшая дополнительная проверка таких расчетов может быть осуществлена, если показать, что наблюдаемая сохранность уранинита в породах, испытавших быструю эрозию и транспортировку, таких, как породы в районе верхних притоков реки Инд, согласуется с эксперименталь-

ными данными. Это будет сделано в первую очередь. Уравнение (7.15) может быть преобразовано в форму:

$$R = \frac{1}{W}\frac{dW}{dt} = -k\,(SS)\,, \tag{7.18}$$

где R — дробная скорость растворения уранинита (в кг); W — масса уранинита (в г); (SS) — удельная поверхность уранинита (см^2/г); k — константа скорости, которая включает все другие термы в уравнении (7.15). Рассмотрим одно сферическое зерно уранинита с массой W, объемом V и удельной плотностью ϱ. Его поверхность A будет равна

$$A = 4\pi\left(\frac{3W}{4\pi\varrho}\right)^{2/3}. \tag{7.19}$$

Если это выражение преобразовать в равенство (7.18), то получим

$$\frac{dW}{dt} = -4\pi k\left(\frac{3W}{4\pi\varrho}\right)^{2/3}. \tag{7.20}$$

Интегрирование от начального веса W_0 и объема V_0 до веса W_1 и объема V_1 дает выражение

$$\Delta t = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{\varrho^{2/3}}{k}\left[W_0^{1/3} - W_1^{1/3}\right], \tag{7.21}$$

и эквивалентное выражение

$$\Delta t = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{\varrho}{k}\left[V_0^{1/3} - V_1^{1/3}\right], \tag{7.22}$$

где Δt — время, необходимое для уменьшения веса и объема от начального до конечного.

Коэффициент $(3/4\pi)^{1/3}$ равен 0,62. Если зерно уранинита первоначально было кубическим и осталось таким, то вид уравнений (7.21) и (7.22) должен быть таким же, но величина цифрового коэффициента должна быть ближе к 0,5, а не к 0,62. Если первоначальное зерно было разрушено при растворении, время Δt должно, конечно, быть меньше вычисленного по уравнениям (7.21) и (7.22).

Величина параметра k дается выражением

$$k = 10^{20,25}\,(RF^{-1})\,(10^{-3,38\,-\,10,3\,NOC})\,(a_{\Sigma CO_2})\,(m_{O_2})\,(a_{H^+})\exp(-7045/T), \tag{7.23}$$

где параметры с правой стороны такие же, как в равенстве (7.15). Ничего неизвестно относительно фактора замедления RF для верхних притоков реки Инда. Кажется вероятной относительно низкая его величина, но это совсем не обязательно. Величина RF, равная $10^{10\pm0,5}$, перекрывает весь диапазон таких значений для реки Нью-Джерси и прибрежных вод, полу-

ченных Грандстаффом [18], и представляется вероятной для Инда. Полные анализы уранинитов из реки Инд отсутствуют, но Дейвидсон [11] сообщил, что содержание ThO_2 составляет около 6%. Содержание неурановых катионов (НУК) в уранинитах, вероятно, грубо пропорционально содержанию в них ThO_2, но также сильно зависит от возраста. Величина (0,3 ± 0,1) кажется приемлемой для НУК уранинитов Инда (см. табл. 7.14). Величина $a_{\Sigma CO_2}$ для большинства рек близка к $10^{-3,0}$ моль/кг, а концентрация растворенного кислорода должна быть близка к $10^{1,0}$ млн$^{-1}$. По данным Цешке [65], воды Инда почти нейтральные, поэтому активность водорода равна $10^{-7,0\pm0,5}$. Температура изменяется от 5°C зимой до 24°C летом, в связи с чем средняя темература была принята равной 15 ± 5°C. Таким образом,

$$k \approx 10^{20,25} \times 10^{-1,0\pm0,5} \times 10^{-3,38-10,3(0,3\pm0,1)} \times$$
$$\times 10^{-3,0\pm0,2} \times 10^{+1,0} \times 10^{-7,0\pm0,5} \times \exp -24,5 \pm 0,5 \approx 10^{-6,9\pm2,2}.$$

Самая большая неопределенность при установлении величины k связана с неучетом состава уранинитов, но этот недостаток можно легко исправить. Если рассчитанное значение k используется в уравнении (7.22) и если плотность уранинита принимается равной 10 г/см^3, тогда

$$\Delta t \approx 0,50 \times \frac{10}{10^{-6,9\pm2,2}} \left[V_0^{1/3} - V_1^{1/3}\right] \text{ сут} \approx$$
$$10^{7,6\pm2,2} \left[V_0^{1/3} - V_1^{1/3}\right] \text{ сут.} \qquad (7.24)$$

Величина зерен уранинита из Инда колеблется от примерно 30 до 230 мкм [65], но приблизительно 70% зерен имеют размеры от 50 до 120 мкм. Если за среднюю величину для основной массы зерен принять 100 мкм и если допустить, что в среднем половина уранинита удаляется при растворении, тогда

$$\Delta t \approx 10^{7,6\pm2,2} [1,26 \cdot 10^{-2} - 1,00 \cdot 10^{-2}] \text{ сут} \approx 10^{2,4\pm2,2} \text{ лет.}$$

Наиболее вероятным значением Δt для таких зерен, следовательно, является 250 лет, минимальное значаение — 1,6 лет, а максимальное — 40 000 лет.

Территория, откуда был привнесен уранинит, несомненно была покрыта льдом во время последнего ледникового периода; следовательно, почти определенно можно считать, что истинное значение Δt меньше 10 000 лет. Очевидно, что минимальная шифра намного меньше, а предложенная величина геологически приемлема. Это обнадеживает, но неопределенности в расчетах так велики, что расчеты нельзя считать гарантированными. Было бы полезно, чтобы полевые работы в верховьях долины Инда сочетались с лабораторными исследованиями.

Применение данных по распространенности рудных месторождений обломочного уранинита для определения содержаний кислорода и диоксида углерода в докембрийской атмосфере. Грандстафф [18] ис-

пользовал свои экспериментальные данные для грубой оценки верхнего предела давления кислорода в атмосфере при отложении урановых руд в районе Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк и в бассейне Витватерсранд. Почти такой же подход, как и при оценке данных для реки Инд, может быть использован и для определения $(P_{O_2})_{макс}$ в период между 2,7 и 2,3 млрд. лет назад. Лайбенберг [28] определил размер зерен уранинита в полированных шлифах из бассейна Витватерсранд; средний диаметр зерен уранинита здесь равен примерно 75 мкм, а зерен уранинита из пород Доминион-Риф и Вентерсдорп-Контакт-Риф — около 100 мкм. Размеры зерен варьируют незначительно. Роско [47] установил, что диаметр зерен уранинита из Эллиот-Лейк равен примерно 100 мкм. Грандстафф [19] предпочитает использовать при своих расчетах диаметр зерен 75 мкм и удельную поверхность 90 $см^2/г$. В расчетах, приведенных ниже, за среднее значение длины ребра принято 100 мкм; это не изменило сколько-нибудь значительно рассчитанного значения $(P_{O_2})_{макс}$.

Оценки доли объемов, потерянных уранинитами при окислении и растворении, а также при растирании, неоднозначны. Грандстафф [18] пересмотрел имеющиеся данные и пришел к выводу, что максимальное уменьшение объема зерен уранинита составляет 50%. Таким образом,

$$\left[V_0^{1/3} - V_1^{1/3}\right]_{макс} \approx [(2{,}0 \cdot 10^{-6})^{1/3} - (1{,}0 \cdot 10^{-6})^{1/3}] \approx 0{,}26 \cdot 10^{-2} \text{ см}.$$

Зерна уранинита находятся в хорошо отсортированных кварцевых конгломератах. Трудно понять, как могли быть образованы эти конгломераты без интенсивного химического выветривания полевых шпатов и других силикатов. Время пребывания зерен в почве до их выноса из места образования обычно составляет 500—10 000 лет, и вероятно, что 500 лет — это минимальное время, в течение которого зерна уранинита подвергались воздействию атмосферного кислорода при выветривании [23].

Период времени, в течение которого уранините подвергались воздействию атмосферного кислорода при транспортировке и на месте отложения, оценить трудно. Местонахождение коренного источника уранинитов неизвестно, следовательно, расстояние, на которое они переносились, можно оценить очень приблизительно. Грандстафф [19] предложил принять за минимальное время воздействия атмосферного кислорода 100 лет. Это значение кажется приемлемым. Возможно и более короткое время, но сокращение времени от 100 лет до нуля уменьшило бы минимальное общее время контакта только на 16%.

Если подставить эти параметры в уравнение (7.22), получим

$$k_{макс} \frac{0{,}50 \cdot 10 \text{ г/см}^3 \times 0{,}26 \cdot 10^{-2} \text{ см}}{600 \text{ лет} \times 365 \text{ сут/год}} \approx 0{,}6 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}.$$

Максимально значение P_{CO_2} и P_{O_2} можно теперь оценить, если ввести приемлемые величины для всех других параметров, которые контролируют значение RF. Величина коэффициента органического замедления RF неиз-

вестна, но она может быть такой же большой, как и для богатой органическим веществом реки Маллика в Нью-Джерси. Величина $10^{0,7 \pm 0,5}$ для RF кажется приемлемой.

Данные табл. 7.13 могут быть использованы для оценки доли неурановых катионов (НУК) в уранинитах во время образования руд. Она отличается от современной величины НУК, поскольку количество свинца со времени формирования руд, образованное при распаде урана и тория, значительно. Грандстафф [19] использовал в своих расчетах для НУК величину 0,16; это же значение используется и здесь.

В речных водах, равновесных с атмосферой [23],

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{B_{CO_2} B_{CO_2}} = K_1. \tag{7.25}$$

Поскольку во всех обычных реках

$$a_{HCO_3^-} \approx a_{\Sigma CO_2}, \tag{7.26}$$

$$a_{H^+} \cdot a_{\Sigma CO_2} \approx B_{CO_2} \cdot K_1 P_{CO_2}, \tag{7.27}$$

то

$$a_{H^+} \cdot a_{\Sigma CO_2} \cong (10^{-1,4})(10^{-6,3}) \cdot P_{CO_2} = 10^{-7,7} P_{CO_2}. \tag{7.28}$$

Средняя температура при образовании россыпей неизвестна. Минералогия конгломератов свидетельствует о достаточно высоких температурах, поэтому можно считать, что химическое выветривание было интенсивным. Это подтверждается также природой палеопочв районов Денисон и Пронто. С другой стороны, присутствие осадков ледникового происхождения в гуронском разрезе восточной Канады указывает на то, что температуры не были чрезвычайно высокими. Если мы примем за наиболее вероятный температурный диапазон $15 \pm 10°C$ [19], тогда

$$k_{макс} \approx 10^{20,25}) (10^{-0,7 \pm 0,5}) (10^{-3,38 - 10,3 \times 0,16}) \cdot \\ \cdot (10^{-10,8 \pm 0,3}) (10^{-7,7} P_{CO_2}) (10^{+1,7} P_{O_2}). \tag{7.29}$$

Коэффициент P_{O_2} отличается от значения B_{O_2}, поскольку в расчетах Грандстаффа [19] концентрация O_2 в грунтовых водах была выражена не в единицах моль/кг, а в единицах млн$^{-1}$. После упрощения и преобразования выражения (7.29) получаем

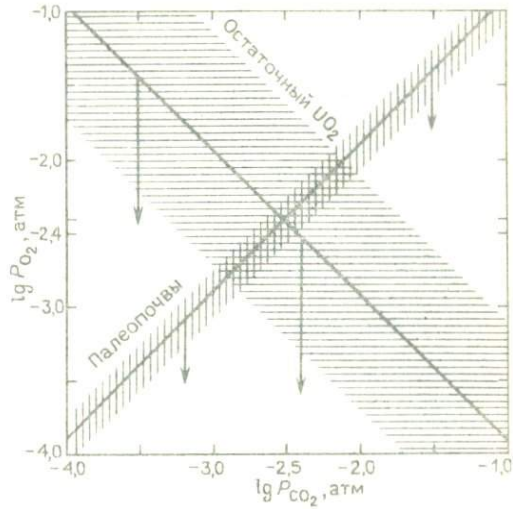


Рис. 7.24. Пределы колебаний P_{O_2} и P_{CO_2} для палеопочв и остаточного уранинита в виде обломочного материала за период между 2 млрд. и 3 млрд. лет назад.

мость, определяемая уравнением

$$\frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} \leqslant (1{,}3 \pm 0{,}5).$$

Данные для сохранившегося уранинита образуют полосу, где наблюдается обратнопропорциональная зависимость между этими величинами, определяемая уравнением (7.30). Осевые линии этих полос пересекаются при $P_{O_2} = 10^{-2,5} = 3 \cdot 10^{-3}$ атм. Поскольку пересечение полос на диаграмме допускает ряд высоких значений P_{O_2}, максимальная величина находится между $10^{-2,0}$ и $10^{-2,8}$ атм. Этот результат подтверждает вывод о том, что содержание кислорода в атмосфере в период от 2 до 3 млрд. лет назад было значительно ниже современного.

Большая часть допустимой области на рис. 7.24 располагается при значениях P_{CO_2}, значительно превышающих $10^{-3,5}$ атм, т.е. современный уровень CO_2 в атмосфере. Это находится в соотвествии с выводами, изложенными в конце гл. 5. Если величина P_{O_2} была равна $1 \cdot 10^{-3}$ атм в течение этого периода, то значение P_{CO_2} находилось в пределах $10^{-3,3}$ — $10^{-1,1}$ атм, а более вероятно — в пределах $10^{-3,1}$ — $10^{-1,9}$ атм. Это предполагает, что концентрация CO_2 была выше, чем в настоящее время, но этот газ не являлся главной составляющей атмосферы в период между 2 и 3 млрд. лет назад.

ЛИТЕРАТУРА

3. *Berner R.A., Schott J.* Mechanism of pyroxene and amphibole weathering: II. Observations of soil grains. — Amer. Jour. Sci., 1982, v. 282, p. 1214—1231.
4. *Brewer P.G.* Minor elements in seawater. — In Chemical Oceanography, 2d ed. v. 1, edited by *J.P. Riley and G. Skirrow,* chap. 7. New York: Acadmic Press., 1975.
5. *Brush L.H.* The solubility of some phases in the system UO_3 — Na_2O — H_2O in aqueous solutions at 60 and 90° C. — Ph. D. diss., Harvard University, 1980.
6. *Button A.* A regional study of the stratigraphy and development of the Transvaal Basin in eastern and northeastern Transvaal. — Ph. D. diss., University of Witwatersrand, Jogannesburg, South Africa, 1973.
7. *Button A.* Early Proterozoic weathering profile on the 2200 m.y. old Hekpoort Basalt, Pretoria Group, South Africa: Preliminary results. Inf. Circ. no 133, Economic Geology Research Unit, University of Witwatersrand, Johannesburg, South Africa, 1979.
8. *Button A., Retallack G.J.* A 2.2 billion-year-old paleosol near Waterval Onder, South Africa: Evidence of Precambrian terrestrial environments. Unpublished manuscript., 1981.
9. *Campbell S.E.* Soil stabilization by a prokariotic desert crust: Implications for Precambrian land biota. — Origin of Life, 1979, v. 9, p. 335—348.
10. *Chameides W.L., Walker J.C.G.* Rates of fixation by lighting of carbon and nitrogen in possible primitive atmosphere. — Origins of Life, 1981, v. 11, p. 291—302.
11. *Davidson C.F.* Discussion of transportation of uraninite in the Indus River, Pakistan: A paper by *Zeschke.* — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1960, v. 63, p. 95—96.
12. *Derry D.R.* Evidence of the origin of the Blind River uranium deposits. — Econ. Geol., 1960, v. 55, p. 906—927.
13. *Ehhalt D.H., Drommond J.W.* The tropospheric cycle of NO_x. Paper presented at the NATO Advanced Study Institute on Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere, Corfu, Sept. 28-Oct. 10, 1981.
14. *Fairbairn H.W., Hurley P.M., Card K.D., Knight C.J.* Correlation of radiometric ages of Nipissing diabase and Huronian metasediments with Proterozoic orogenic events in Ontario. — Can. J. Earth Sci.. 1969, v. 6, p. 489—497.
15. *Fryer B.J.* Geochemistry of early Proterozoic paleosols north of Lake Huron, Ontario. — Geol. Abstracts and Proc. of the 25th Annual Meeting of the Lake Superior Conference, 1977.
16. *Gair J.E., Thaden R.E.* Geology of the Marquette and Sands quadrangles, Marquette County, Michigan. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1968, v. 397, p.56—57.
17. *Gay A.L., Grandstaff D.E.* Chemistry and mineralogy of Precambrian paleosols at Elliot Lake, Ontario, Canada. — Precamb. Res., 1979, v. 12, p. 349—373.
18. *Grandstaff D.E.* A kinetic study of the dissolution of uraninite. — Econ. Geol., 1976, v. 71, p. 1493—1506.
19. *Grandstaff D.E.* Origin of uraniferous conglomerates at Elliott Lake, Canada, and Witwatersrand, South Africa: Implications for oxygen in the Precambrian atmosphere. — Precamb. Res., 1980, v. 13, p. 1—26.
20. *Hamilton P.J.* Isotope and trace element studies of the Great Dyke and Bushveld mafic phase and the relation to early Proterozoic magma genesis in Southern Africa. Jour. Petrol., 1976, v. 12, p. 24—52.
21. *Hiemstra S.A.* The mineralogy and petrology of the uraniferous conglomerate of the Dominion Reefs Mine, Klerkdorp area. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1968a, v. 71, p. 1—65.
22. *Hiemstra S.A.* The geochemistry of the uraniferous conglomerate of the Dominion Reefs Mine, Klerkdorp area. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1968b, v. 71, 67—100.
23. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. New York: Wiley, 1978.

24. *Kalliokoski J.* Chemistry and mineralogy of Precambrian paleosols in northern Michigam. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, v. 86, p. 371—376.
25. *Kasting J.F., Walker J.C.G.* Limits on oxygen concentration in the prebiological atmosphere and the rate of abiotic fixation of nitrogen. — J. Geophys. Res., 1981, v. 86, p. 1147—1158.
26. *Koryakin A.S.* Results of a study of Proterozoic weathering crusts in Karelia. — Internat. Geol. Rev., 1981, v. 13, p. 973—980.
27. *Krimmel P.* The serpentinite of Presque Isle. Master's thesis, Northwestern University, 1941.
28. *Liebenberg W.R.* The occurance and origin of gold and radioactive minerals in the Witwatersrand System, the Dominion Reef, the Ventersdorp Contact Reef and the Black Reef. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1955, v. 58, p. 101—254.
29. *Liebenberg W.R.* The occurance and origin of gold and radioactive minerals in the Witwatersrand System, the Dominion Reef, the Ventersdorp Contact Reef and the Black Reef. — In Uranium in South Africa, 1945—1956. the Associated Scientific and Technical Societies of South Africa, Johannesburg, South Africa, 1957, v. 1, p. 20—218.
30. *Liebenberg W.R.* Mode of occurence and theory of origin of the uranium minerals and gold in the Witwatersrand ores. — Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, v. 2, p. 379—387.
31. *Liebenberg W.R.* On the origin of uranium, gold and osmiridium in the conglomerates of the Witwatersrand Goldfields. Neues Jb. Mineral., 1960, v. 94, p. 831—967.
32. *Macdonald C.C.* Mineralogy and geochemistry of a Precambrian regolith in the Athabaska basin. — Masters's thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 1980.
33. *Mackay T.L., Wadsworth M.E.* A kinetic study of the dissolution of uranium dioxide in sulfuric acid. — Amer. Inst. Mining Metall. Petr. Eng. Trans., 1958, v. 212, p. 597—603.
34. *Meddaugh W.S.* Age and origin of uraninite in the Elliot Lake Ontario uranium ores. — Ph. D. diss., Harvard University, 1983.
35. *Meddaugh W.S., Holland H.D., Shimizu N.* The isotopic composition of lead in galenas in the uranium ores at Elliot Lake, Ontario, Canada. — In Ore Genesis: The State of the Art, edited by *G.C. Amstutz et al.*, Berlin: Springer-Verlag, 1982, p. 25—37.
36. *Nocolaysen L.O., Burger A.J., Liebenberg W.R.* Evidence for the extreme age of certain minerals from the Dominion Reef conglomerates and the underlying granite in the Western Transvaal. — Ceochim. Cosmochim. Acta, 1962, v. 26, p. 15—23.
37. *Pienaar P.J.* Stratigraphy, petrology, and genesis of the Elliot Group, Blind River, Ontario, including the uraniferous conglomerate. — Geol. Surv. of Canada, 1963, Bull. 83.
38. *Ramdohr P.* Neue Beobachtungen an Erzen des Witwatersrandes in Sudafrika und ihre genetische Bedeutung. — Abh. Akad. Wiss., Kl. Chem. Geol., 1955, no. 5.
39. *Ramdohr P.* New observation on the ores of the Witwatersrand in Sorth Africa and their genetic singificance. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1958a, v. 61 (Annexure).
40. *Ramdohr P.* Die Uran- und Goldlagerstatten Witwatersrand, Blind River District, Dominion Reef, Serra de Jacobina: Etzmikroskopische Untersuchungen und ein geologischer Vergleich. — Abh. dt. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. Jg. 1958, 1958b, no. 3.
41. *Romdohr P.* Daten und Bilder von Mineralien des U^{+4} verschieden Alters und verschiedener Herkunft. — Z. dt. Geol. Ges., 1979, v. 130, p. 439—458.
42. *Rankama K.* Geologic evidence of chemical composition of the Precambrian at-

mosphere. — In Crust of the Earth, edited by *A. Poldervaast.* Geol. Soc. Amer. Special Paper 62, 1955, p. 651—664.

43. *Retallack G.* Fossil soils: Indicators of ancient terrestrial environments. — In Paleobotany, Paleoecology, and Evolution, v. 1, edited by *K.J. Niklas.* New York: Praeger Publisher. 1981, p. 55—102.
44. *Rich R.A., Holland H.D., Petersen U.* Hydrothermal Uranium Deposits. New York: Elsevier, 1977.
45. *Robertson J.A.* Uranium deposits in Ontario. — In Uranium Deposits, Their Mineralogy and Origin, edited by *M.M. Kimberley,* Min. Assoc. Canada: Univ. Toronto Press, 1978, chap. 9.
46. *Roscoe S.M.* Geology und uranium deposits, Quirke Lake-Elliot Lake, Blind River area, Ontario. Geol. Surv. Canada, 1957, Paper 56—7.
47. *Roscoe S.M.* Huronian rocks and uraniferous conglomerates in the Canadian Shields. — Geol. Surv. Canada, 1969, 68—40.
48. *Rundle C.C., Snelling N.J.* The geochronology of uraniferous minerals in the Witwatersrand Triad: An interpretation of new and existing uranium-lead data on rocks and mineral from the Dominion Reef, Witwatersrand and Ventersdorp supergroups. — Phil. Trans. R. Soc. London, 1977, v. A286, p. 567—583.
49. *Schau M., Henderson J.B.* Archean chemical weathering at three localities on the Canadian Shield. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 189—224.
50. *Schidlowski M.* Beitrage zur Kenntnis der radioaktiven Bestandteile der Witwatersrand-Konglomerate: I. Uranpecherz in den Konglomeraten dea Oranje-Freistaat-Goldfeldes. — N. Jb. Mineral. Abh., 1966a, v. 105, p. 183—202.
51. *Shidlowski M.* Beitrage zur Kenntnis der radioaktiven Bestandteile der Witwatersrand-Konglomerate: II. Brannerit und «Uranpecherzgeister». — N. Jb. Mineral Abh., 1966b, v. 105, p. 310—324.
52. *Schidlowski M.* Beitrage zur Kenntnis der radioaktiven Bestandteile der Witwatersrand-Konglomerate: III. Kohlige Substanz («Thucholith»). — N. Jb. Mineral Abh., 1966c, v. 106, p. 55—71.
53. *Schidlowdki M.* Uraniferous constituens of the Witwatersrand Conglomerates: Oremicroscopic observations and implications for the Witwatersrand metallogeny. — U.S. Geol. Survey Prof. Paper 1161-N, 1981.
54. *Scott J., Berner R.A., Sjoberg E.L.* Mechanisms of pyroxene and amphibole weathering: I. Experimental studies of iron-free minerals. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 2123—2135.
55. *Сердюченко Д. П.* Докембрийские метаморфизованные коры выветривания и их геохимические и минералого-петрографические особенности. — В кн.: Геология докембрия. XXIII Междунар. геол. конгресс. Прага, 1968, пробл. 4, с. 2112—217.
56. *Sharp R.P.* Ep-Archean and Ep-Algonkian erosoin surfaces, Grand Canyon, Arizona. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1940, v. 51, p. 1235—1270.
57. *Shortmann W.F., DeSesa M.A.* Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in carbonate-bicarbonate solutions. — Proc. 2nd U.N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, v. 3, p. 333—341.
58. *Simpson P.R., Bowles J.F.W.* Uranium mineralization of the Witwatersrand and Dominion Reef Systems. — Phil. Trans. R. Soc. London, 1977, v. A286, p. 527—548
59. *Utter T.* Rounding of ore particles from the Witwatersrand gold and uranium deposit (South Africa) as an indicator oft their detrital origin. — Jour. Sed. Petrol., 1980, v. 50, p. 71—76.
60. *Van Schmus R.* The geochronology of the Blind River-Bruce Mines area, Ontario, Canada. — Jour, Geol., 1965, v. 73, p. 755—780.

61. *Vogel D.E.* Precambrian weathering in acid metavolcanic rocks from the Superior Province, Villebon Townshop, southcentral Quebec. — Can. J. Earth Sci., 1975, v. 12, p. 2080—2085.
62. *White W.S.* Geologic evidence for crustal structure in the weastern Lake Superior Basin. — In The Earth Beneath the Continents, edited by *J.S. Steinhart and T.J. Smith,* Amer. Geophys. Union Monograph 10, 1966, p. 28—41.
63. *Williams G.E.* Torridonian weathering, and its bearing on Torridonian paleoclimate and source. — Scott. J. Geol., 1968, v. 4(2), p. 164—184.
64. *Yung Y.L., McElroy M.B.* Fixation of nitrogen in the prebiotic atmosphere. — Science, 1979, v. 203, p. 1002—1004.
65. *Zeschke G.* Transportation of uraninite in the Indus River, Pakistan. — Trans. Geol. Soc. South Afr., 1960, v. 63, p. 87—98.

8. Кислород в атмосфере докембрия: данные по морской среде

1. Введение

В предыдущей главе было показано, что химические процессы в континентальной среде не особенно чувствительны к изменениям содержания кислорода в атмосфере, но имеющиеся данные по поведению железа в почвах и устойчивости уранинита к химическому выветриванию свидетельствуют о том, что в период от 2 до 3 млрд. лет назад кислорода в земной атмосфере было значительно меньше, чем в настоящее время. В этой главе будут приведены данные о содержании кислорода в докембрийской атмосфере, полученные при излучении морских осадков.

Представляется, что это сделать легче, чем изучать историю континентальной среды. Во-первых, даже сегодня в морской воде содержится очень мало кислорода, поэтому любое существенное уменьшение его количества в атмосфере должно отразиться на содержании кислорода в поверхностных водах, а это приведет к быстрому возникновению анаэробных условий. Во-вторых, большинство сохранившихся докембрийских осадочных пород являются, вероятно, морскими по происхождению, поэтому потенциальные источники информации по морским осадкам представляются более существенными по сравнению с таковыми по докембрийским почвенным горизонтам. С другой стороны, интерпретация морских сред включает множество проблем. Современные восстановленные осадки, например, обычно находятся в контакте с морской водой с высокой концентрацией кислорода. Анаэробная обстановка здесь представляет собой просто результат высокой продуктивности органики в вышележащей водной колонке и захоронения достаточного количества органического материала в осадках, так что разложение его подавляет поступление кислорода и образование сильноокисленных соединений в осадках. Широкое распространение восстановленных осадков, следовательно, служит плохим индикатором низкого давления кислорода в атмосфере. Несмотря на существование подобных проблем, будет показано, что природа осадков раннего и среднего докембрия наилучшим образом может быть расшифрована при изучении связанной с ними атмосферы, которая будет описана в последней главе. Модель состояния докембрийских океанов, представленная ниже, является еще неполной и неудовлетворительной, но она, как нам кажется, правильно объясняет имеющиеся данные и дает толчок к дальнейшим исследованиям и разработкам.

2. Данные по карбонатным осадкам

Эволюция отношения доломит/известняк в карбонатных породах была описана и обсуждена в гл. 5 и 6. Отношение не зависит сколько-нибудь существенно от окислительного состояния атмосферы до тех пор, пока CO_2 является ее стабильным компонентом, и это справедливо даже для весьма низкого давления кислорода. Потенциально важная информация относительно окислительного состояния атмосферы может быть, однако, получена при изучении элементов-примесей в карбонатных породах и изотопного состава углерода известняков и доломитов. Среди элементов-примесей наиболее информативны марганец и железо, поскольку их химия сильно зависит от окислительного состояния среды. Благоприятно то обстоятельство, что многие анализы карбонатных пород содержат данные по концентрациям этих двух элементов.

Количество достаточно полных анализов карбонатных пород ограничено. В табл. 8.1 приведены все анализы чистых карбонатных пород из ЮАР возрастом от 2 до 3 млрд. лет, изученных Виссером [176]. Все они, за исключением одного, представляют собой доломиты и известняки из Доломитовой серии системы Трансвааль, которая была отложена 2,2 ± ± 0,1 млрд. лет назад [24]. Один анализ представляет собой доломит из формации Моодис возрастом примерно 3,0 млрд. лет.

Все анализы доломитов, приведенные в табл. 8.1, показывают значительные содержания FeO, Fe_2O_3 и MnO. Во всех известняках, кроме одного, в ощутимых количествах присутствуют также FeO и Fe_2O_3. Содержание MnO в известняках в среднем значительно ниже, чем в доломитах. Для сравнения в табл. 8.2 приведены анализы ряда образцов фанерозойских доломитов, в табл. 8.3 — фанерозойских известняков. Количество анализов в этих таблицах слишком мало, чтобы на их основе делать далеко идущие выводы, но содержания Mn и Fe, приведенные в них, лишь незначительно отличаются от содержаний этих элементов, приведенных в других работах [168, 169, 170] и в гораздо более многочисленных частных анализах известняков и доломитов.

Пределы концентраций Fe_2O_3, FeO и MnO в докембрийских и фанерозойских карбонатах, приведенные в табл. 8.1 — 8.3, суммированы в табл. 8.4. Пределы в основном сопоставимы, но содержания FeO и MnO в докембрийских доломитах заметно выше таковых в фанерозойских доломитах.

На такое различие также довольно четко указывают данные по содержанию MnO и FeO в фанерозойских (рис. 8.1) и докембрийских (рис. 8.2) карбонатах [168]. Это анализы известняков и доломитов, содержащих менее 0,55% Al_2O_3. Поскольку содержание железа в карбонатных породах коррелируется с содержанием в них глинозема, исключение образцов Вейзера с высоким содержанием Al_2O_3 снимает по крайней мере некоторые неопределенности, обусловленные присутствием в карбонатных породах некарбонатных компонентов. Большая часть образцов Вейзера отобрана из австралийских пород. Химический состав их был детально обсужден в работах [171,169].

Таблица 8.1. Состав некоторых докембрийских карбонатных пород из Южной Африки [176]

	Карбонатные породы из Доломитовой серии, системы Трансвааль											Доломиты из формации Моодис
	Доломиты						Известняки					
Номер образца	1068	1082	1090	1167	1169	1170	1171	1131	1161	1162	1163	1092
SiO_2	0,42	0,27	7,96	20,89	5,43	5,08	17,97	10,88	16,42	11,35	14,07	0,18
Al_2O_3	0,34	0	0,54	1,46	0,40	0,45	2,08	2,73	2,86	2,74	2,87	сл.
Fe_2O_3	1,44	0,96	0,32	1,91	1,29	1,12	1,47	0,32	0,79	1,76	1,45	0
FeO	0,86	0,72	1,87	0,86	0,57	1,01	2,44	0,72	0,36	0,29	0,28	0,72
MgO	20,11	21,07	19,77	19,76	18,03	18,61	17,45	1,17	1,11	1,49	1,11	21,18
CaO	30,84	30,28	28,60	27,42	32,08	31,96	28,32	48,89	48,82	49,62	50,46	30,52
Na_2O	сл.	0,05	—	—	—	—	—	—	0,17	—	—	—
K_2O	сл.	0	—	—	—	—	—	—	0,65	—	—	—
H_2O^+	0,64	0,31	0,64	5,36	1,30	1,22	1,51	0,37	0,05	0,24	0,29	—
H_2O^-	0,03	0,03		0,06					0,65	0,02	—	—
CO_2	45,53	45,82	40,03	21,71	39,82	40,63	28,90	34,93	27,56	31,67	29,42	46,89
TiO_2	0,05	0	—	сл.	—	—	—	сл.	0,21	сл.	сл.	—
P_2O_5	0,07	0,01	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,09	сл.	—
F	0,01	0,015	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	0,01	0,02	—	—	—	—	—	—	0,15	0,70	—	—
V_2O_5	не опр.	—	сл.	—	0,02	0,01	0,01	—	0,01	—	—	—
MnO	0,38	0,75	0,70	0,13	0,38	0,40	0,30	сл.	0,06	0,15	0,05	—
Сумма	100,73	100,305	100,48	99,62	99,38	100,55	100,52	100,08	99,95	100,12	99,97	99,49
Моль двухвал. катионов/кг	10,65	10,84	10,37	9,93	9,95	10,14	9,39	9,11	9,06	9,28	9,33	10,80
Моль CO_2/кг	10,35	10,42	9,10	4,93	9,05	9,23	6,44	7,93	6,26	7,19	6,69	10,66

1068 — доломит, Доломитовая серия, система Трансвааль, Твиривьер 197 JQ, Бритс. 1082 — доломит, Доломитовая серия, система Трансвааль, Двугегронд 380 JR, Претория. 1090 — доломит, Доломитовая серия, система Трансвааль, Баффелшук 351 KQ, Растенберг. 1092 — доломит, формация Моодис, запад Мопани 527 MS, Саутпансберг. 1131 — известняк, система Трансвааль, Шунгезич 357 JS, Белфаст. 1161 — измененный известняк, система Трансвааль, Зикегат 296 JR, Претория. 1162 — известняк, система Трансвааль, Льюв-Спрут, Зикегат 296 JR, Претория. 1163 — известняк, система Трансвааль, Камилдрифт 298 JR, Претория. 1167 — известняк, система Трансвааль, Виссершук 435 JQ, Претория. 1169 — доломитизированный известняк, Доломитовая серия, система Трансвааль, Кваггешук 345 KQ, Растенберг. 1170 — доломитизированный известняк, Доломитовая серия, система Трансвааль, Кваггешук 345 KQ, Растенберг. 1171 — доломитизированный известняк, Доломитовая серия, система Трансвааль, Кваггешук 345 KQ, Растенберг.

Таблица 8.2. Состав некоторых фанерозойских доломитов

	[74]								[123]	
Номер образца	15-51	15-52	15-53	15-54	15-55+56	15-57	28-1	555	556	571
SiO_2	7,76	0,21	0,27	0,70	0,19	0,34	0,43	13,46	18,89	5,84
Al_2O_3	0,11	0,27	0,04	0,17	0,21	0,22	0,42	1,56	0,49	0,80
Fe_2O_3	0,10	0,21	0,22	0,11	0,00	0,09	—	1,05	0,72	0,79
FeO	0,57	0,24	0,13	0,38	0,27	0,71	0,04	0,48	—	0,16
MgO	20,05	21,14	21,52	20,78	21,23	21,32	19,93	17,81	16,79	19,38
CaO	27,26	30,79	29,97	30,43	30,64	29,84	31,72	25,08	23,86	28,31
Na_2O	0,037	0,062	0,016	0,094	0,11	0,59	—	0,28	0,47	0,27
K_2O	0,017	0,03	0,013	0,046		сл.	0,34[a]	1,08	0,57	0,09
H_2O^+	0,55	0,22	0,07	0,04	—	0,32	0,02	1,23	1,57	0,63
H_2O^-					—	0,15	0,01	0,04	0,18	0,03
TiO_2	—	—	—	—	0,00	0,00	0,01	—	—	—
P_2O_5	0,07	сл.	0,03	0,12	сл.	сл.	сл.	—	—	—
CO_2	43,79	46,86	47,39	46,93	46,88	45,18	46,91	38,08	36,89	43,55
MnO	0,06	сл.	0,20	0,05	сл.	0,19	сл.	—	—	—
SO_3	сл.	сл.	—	—	0,03	—	—	—	—	—
FeS_2	сл.	сл.	—	сл.	0,00	0,35	—	—	—	—
SrO	сл.	—	—	—	—	—	0,09	—	—	—
Cl	0,062	0,10	0,041	0,0143	0,08	сл.	0,06	—	—	—
Органическое вещество	0,07	0,03	0,015	0,025	0,26	0,17	[a]	—	—	—
Сумма	100,01	100,14	99,93	100,02	100,12	99,47	100,00	100,15	100,43	99,85

[a] Включая органическое вещество 15-51 — 15-54, 15-55+56 — известняк Ледвилл, район Ледвилл, Лейк-Каунти, Колорадо. 15-57 — известняк Ледвилл (?), Лейк-Каунти, Колорадо. 28-1 — известняк Мадисон, Биг-Хорн-Каунти, Монтана, Миссисипи. 555 — магнезиальный известняк, нижняя пачка формации Олтин, Ойл-Сити, Альберта. 556 — магнезиальный известняк, средняя пачка формации Олтин, ~400 м восточнее буровой скважины в Ойл-Сити, Альберта. 571 — магнезиальный известняк, верхняя пачка формации Олтин, южнее Ойл-Сити, Альберта.

Хорошую информацию о содержании марганца и железа в фанерозойских доломитах дает превосходная работа Вебера [180]. Его данные по содержанию марганца суммированы на гистограмме рис. 8.3. Концентрация Mn в доломититах рис. 8.3 варьирует от менее чем 10 до 3000 млн$^{-1}$ (0,3%). Самое высокое значение соответствует содержанию MnO, равному 0,39%. Максимальные содержания MnO были обнаружены в основном в нечистых доломититах. Среднее содержание Mn в «первичных» доломититах Вебера [180] (245 млн$^{-1}$) почти такое же, как и во «вторичных» доломититах (237 млн$^{-1}$). Расхождений между этими данными и данными, приведенными в табл. 8.4 и на рис. 8.1, нет.

Это же справедливо и в отношении содержания железа в доломититах Вебера [180]. На рис. 8.4 представлена гистограмма, отражающая общее содержание железа в доломититах Вебера; диапазон колебаний содержания этого элемента соответствует таковому в табл. 8.4 и на рис. 8.1. «Первичные» доломититы в среднем содержат 0,28% железа, «вторичные» — 0,20%. Как ожидалось, общее содержание железа в доломититах коррелируются с содержанием в них глинистых включений: глинистый доломитит содержит 1,76% Fe, средний аргиллитовый доломитит — 1,68% Fe.

В результате обобщения анализов Геологической службы США, выполненного Хиллом и Вернером [75], а также Хиллом, Вернером и Хортоном [74], мы получили многочисленные данные полуколичественного спектрального анализа содержания Mn в карбонатах всех типов из шт. Канзас и Вашингтон. Гистограммы этих содержаний марганца сходны с таковыми на рис. 8.3, но пик кривой распределения Mn для образцов из обоих штатов находится в диапазоне между 400 и 800 млн$^{-1}$.

Прасада Рао и Накви [138], изучавшие нижнеордовикские карбонаты Тасмании, приводят следующие величины: 230 и 580 млн$^{-1}$ для известняков и от 1000 до 18 000 млн$^{-1}$ для доломитов. Бенсини и Тури [11] изучили распределение марганца в мезозойских карбонатах из долины реки Лима в северных Апеннинах. Они нашли, что содержание Mn в этих породах зависит от их первичного минерального состава, среды отложения, поступления продуктов выветривания и диагенеза осадков. Среднее содержание Mn в этих карбонатах изменялось от таких низких значений, как 59 млн$^{-1}$ в известняках Массико, до таких высоких, как 1191 млн$^{-1}$ в мергелях Посидония.

Все вышеперечисленные рисунки показывают, что содержание марганца в карбонатных породах различного возраста сильно колеблется, но фанерозойские известняки и доломиты редко содержат больше 0,3% Mn. Анализ докембрийских карбонатов подтверждает, что это справедливо также и для докембрийских известняков, но ранне- и среднедокембрийские доломиты могли быть значительно обогащены марганцем (см. табл. 8.4, рис. 8.2 и анализы других доломитов у Виссера [176]).

Интерпретация данных по содержаниям Mn и Fe в карбонатных породах сложна по причинам, указанным Бенсини и Тури [11]. Концентрация этих элементов в первичных осадках зависит от отношения $a_{Mn^{2+}} / a_{Ca^{2+}}$ и $a_{Fe^{2+}} / a_{Ca^{2+}}$ в окружающей морской воде, минерального состава карбо-

Таблица 8.3. Состав некоторых фанерозойских известняков [74, 75]

Номер образца	7-786	7-787	8-36	8-37	8-38	9-73	15-1	15-2	15-3	15-21	15-26	15-60	15-61	15-62	15-83	16-148
SiO_2	0,12	0,13	1,67	2,84	3,92	2,08	4,79	5,35	5,10	0,80	0,14	0,24	5,33	5,97	5,27	2,56
Al_2O_3	0,14	0,03	0,30	0,18	0,72	0,50	0,99	1,45	1,80	0,04	0,29	0,13	1,54	1,74	1,07	1,55
Fe_2O_3	0,00	0,07	0,16	0,13	0,04	0,34	0,14	0,45	0,03	0,07	—	0,08	0,23	0,18	0,71	0,50
FeO	0,08	0,03	0,08	0,09	0,26	сл.	0,48	0,56	0,56	0,10	0,04	—	0,48	0,64	0,32	0,47
MgO	2,02	2,54	0,48	1,03	12,72	0,16	0,56	0,57	1,01	0,25	5,71	0,19	0,56	0,75	0,56	0,06
CaO	53,75	53,09	53,71	54,14	42,14	54,05	50,54	51,29	50,27	55,10	48,72	55,87	50,69	49,82	50,36	51,98
Na_2O	0,00	0,00	—	—	—	0,17	0,14	0,03	0,07	—	—	—	0,05	0,16	0,20	—
K_2O	0,02	0,02	—	—	—	0,31	0,37	0,13	0,26	—	—	0,08	0,21	0,34	0,10	—
H_2O^+	0,06	0,08	0,49	0,41	0,47	—	0,29	0,24	0,49	—	—	—	0,51	0,07	0,78	1,36
H_2O^-	0,02	0,02				—	0,17	0,08	0,17	—	0,04	0,07	0,12	0,17		
TiO_2	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—	сл.	сл.	—	—	—	—	—
P_2O_5	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—	сл.	0,07	—	—	—	0,06	—
CO_2	44,07	4,16	41,89	41,28	38,92	42,50	40,38	40,07	40,11	(43,39)[a]	44,68	43,47	39,90	39,84	40,34	41,13
MnO	0,01	0,01	—	—	—	0,10	—	—	—	0,13	0,01	0,05	—	сл.	—	—
SO_3	—	—	—	—	—	—	0,10	0,09	0,12	сл.	0,05	0,10	—	—	0,07	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	нет	0,22	—	—	—	—	—
Органическое вещество	—	—	—	—	—	—	1,09	0,27	0,16	—	0,36	—	0,44	0,43	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—
Сумма	100,30	100,19	98,78	100,10	99,25	100,21	100,04	100,58	100,15	100,00	100,35	100,28	100,06	100,11	99,84	99,61

[a] По разнице. 7-786, 7-787 — палеозой, верховья залива Ланн-Канал, квадрат Скайвей, Аляска. 8-36 — 8-38 — миссисипий, около Маккей, рудный район Олдер-Крик, Кастер-Каунти, Айдахо, 9-73 — юра, Джексон-Крик, Грант-Каунти, Орегон. 15-1 — 15-3 — верхний мел, известняк Ниобрара, Боулдер-Каунти, Колорадо. 15-21 — пенсильваний, формация Хермоса (?), рудник Логан, район Рико, Колорадо. 15-60 — известняк Ледвилл (?), Ла-Плата-Каунти, Колорадо. 15-61, 15-62 — верхний мел, известняк Найобрэра, Лаример-Каунти, Колорадо. 15-83 — известняк Форт-Райли, Силвердейл, Каули-Каунти, Канзас. 16-148 — известняк Орид, Фол-Ривер, Гринвуд-Каунти, Канзас.

натных осадков и кинетики их осаждения. Диагенетическое преобразование может сильно изменить содержание элементов-примесей в осадках. Влияние морского диагенеза на содержание Sr в морских карбонатах кратко обсуждалось в гл. 6. Бранд и Вейзер [19] описали влияние диагенеза с участием метеорных вод на содержания Sr и Mn в карбонатах для ряда районов и показали, что концентрация Sr обычно уменьшается, а Mn — увеличивается в процессе диагенеза. На рис. 8.5 суммированы диагенетические тренды, проявляемые арагонитами (A), высокомагнезиальными кальцитами (HMC) и низкомагнезиальными кальцитами (LMC) при стабилизации метеорной водой. Диагенетические эффекты, влияющие на содержание Mn в карбонатах, очевидно, могут быть очень большими, вследствие чего реконструкция первичного состава карбонатных осадков очень трудна.

Вейзер, Холсер и Вилгас [172] попытались осуществить такую реконструкцию и предположили, что содержание Mn в «наименее измененных» архейских карбонатах составляет примерно 200—900 млн$^{-1}$, что на 30 ± ± 15 млн$^{-1}$ превышает содержание этого элемента во многих образцах фанерозойских кальцитов (Вейзер, устное сообщение, 1982).

Экспериментально найденные величины коэффициента распределения Mn^{2+} между водными растворами и кальцитом при температурах от 0 до 40° колеблются от 5 до 18 [15, 125, 85]. Если первоначальное содержание Mn в архейских карбонатах было действительно $\leqslant$ 200—900 млн$^{-1}$, тогда

$$(5-18)\left(\frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{Ca^{2+}}}\right)_{м.в} \leqslant \frac{(200-900)/54}{400\,000/40} = (0{,}4-1{,}7)\cdot 10^{-3} \qquad (8.1)$$

Таблица 8.4. Сравнение диапазонов колебаний концентраций Fe_2O_3, FeO и MnO в карбонатных породах докембрия и фанерозоя по данным табл. 8.1 — 8.3 и рис. 8.1 и 8.2 (в вес. %)

	Доломиты		
	Fe_2O_3	FeO	MnO
Докембрий	0,00 — 1,91	0,10 — 2,6	0,01 — 0,75
Фанерозой	0,00 — 1,05	0,04 — 0,71	Сл. — 0,20
	Известняки		
	Fe_2O_3	FeO	MnO
Докембрий	0,32 — 1,76	0,01 — 0,72	0,010 — 0,25
Фанерозой	0,00 — 0,71	0,01 — 1,3	0,005 — 7,13

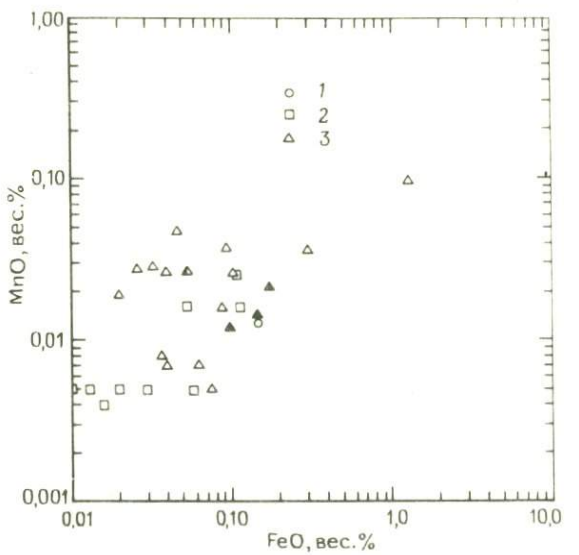


Рис. 8.1. Содержание MnO и FeO в фанерозойских карбонатных породах, содержащих менее 0,55% Al_2O_3 [168]. *1* — кайнозой; *2* — мезозой; *3* — палеозой.

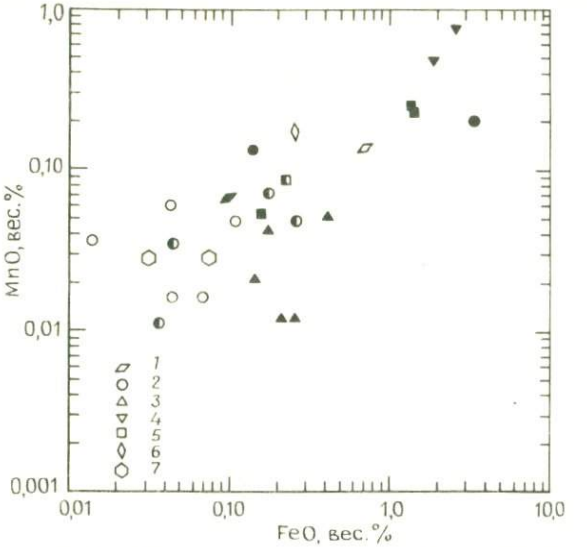


Рис. 8.2. Содержание MnO и FeO в докембрийских карбонатных породах, содержащих менее 0,55% Al_2O_3 [168]. *1* — геосинклиналь Аделаида, Австралия; *2* — бассейн Амадиес, Австралия; *3* — группа Бангемалл, бассейн Хамерсли, Австралия; *4* — супергруппа Маунт-Брюс, Австралия; *5* — группа Мак-Артур, Австралия; *6* — Стип-Рок-Лейк, Канада; *7* — известняки Булавайя, Зимбабве.

и

$$\left(\frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{Ca^{+}}}\right)_{м.в} \leqslant 3{,}4\cdot 10^{-4}.$$

Если, что кажется вероятным, $a_{Ca^{2+}}$ примерно соответствует современной

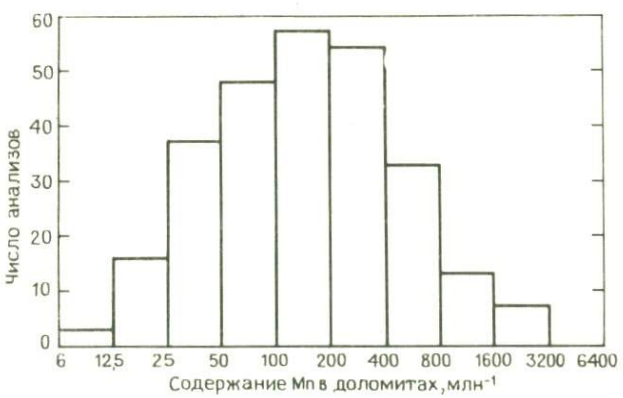


Рис. 8.3. Содержание марганца в доломититах (в основном палеозойского возраста и с Северо-Американской платформы) [179].

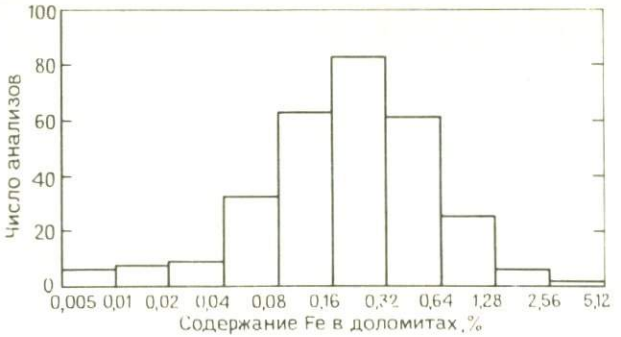


Рис. 8.4. Содержание общего железа в доломититах (в основном палеозойского возраста и с Северо-Американской платформы) [179].

величине и если $(\gamma_{Mn^{2+}})_{м.в} \approx (\gamma_{Ca^{2+}})_{м.в}$, тогда

$$(m_{Mn^{2+}})_{м.в} \leqslant 3{,}4 \text{ мкмоль/кг.}$$

Если в этих расчетах использована максимальная величина содержания MnO в архейских известняках, то рассчитанная максимальная концентрация Mn^{2+} в морской воде должна составлять 7,2 мкмоль/кг.

На рис. 8.6 видно, что активности Mn^{2+} в микромолярном диапазоне термодинамически устойчивы в океанской воде с pH около 7,5 при давлениях кислорода $\leqslant 10^{-16}$ атм. Содержание Mn в карбонатах ранне- и среднедокембрийского возраста, следовательно, соответствует существенно бескислородной атмосфере, существовавшей в это время. Однако более веро-

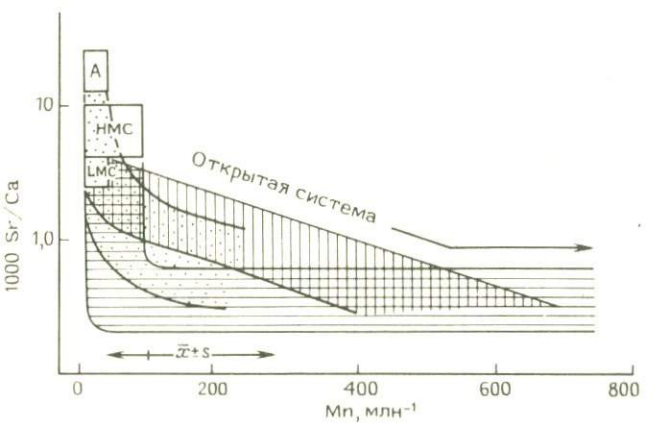


Рис. 8.5. Обобщенная диаграмма трендов для арагонитов (A), высокомагнезиальных кальцитов (HMC) и низкомагнезиальных кальцитов (LMC) в ходе стабилизации метеорной водой. Геометрические средние значения и стандартные отклонения основываются на анализах приблизительно 2100 образцов из карбонатных пород разных фаций, месторождений и возраста [19] (воспроизведено с разрешения Общества экономических палеонтологов и минералогов).

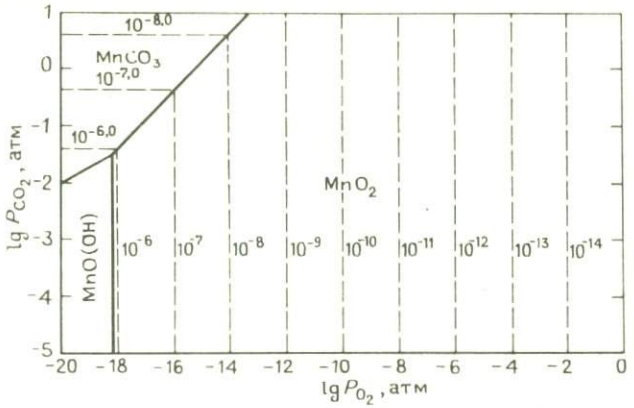


Рис. 8.6. Активность Mn^{2+} (в единицах моль / кг) в равновесии с родохрозитом, пиролюзитом и манганитом при 25°C и pH 7,5. Приняты следующие величины ΔG_f^0: для пиролюзита – 465,1 кДж / моль, для родохрозита – 816,0 кДж / моль и для магнетита – 557,7 кДж / моль. Концентрации Mn^{2+} в равновесии с родохрозитом хорошо согласуются со значениями, предложенными Джонсоном [91].

ятны другие объяснения содержания Mn в этих осадках. Первоначальное содержание Mn^{2+} в первичных ранне- и среднедокембрийских карбонатных осадках могло быть несколько меньше 200 млн$^{-1}$. Марганец мог также присутствовать в морской воде в коллоидном состоянии и локально восстанавливаться до двухвалентного. Возможно, что марганец мог присутствовать в первичных осадках в виде коллоидальных или криптокристаллических оксидов или гидроксидов Mn^{III} и Mn^{IV}.

В этом аспекте интересно рассмотреть состояние современного океана. Измеренные концентрации марганца в морской воде колеблются от $0{,}3 \cdot 10^{-9}$ до $40 \cdot 10^{-9}$ моль/л [114, 102]. Бруэр [21] предложил значение $3{,}6 \cdot 10^{-9}$ моль/л для содержания марганца в средней морской воде. Эти концентрации, вероятно, представляют собой скорее количество неионной формы марганца в морской воде, а не количества Mn^{2+} и его комплексов. Из рис. 8.6 видно, что концентрация Mn^{2+} в современной морской воде почти определенно на несколько порядков меньше чем 10^{-9} моль/л.

Марганец, возможно, входит в состав современных карбонатных осадков, согласно одному или нескольким механизмам, описанным выше. Увеличение содержания Mn в карбонатах при диагенезе известняков отражает преимущественно увеличение содержания Mn^{2+} в слабовосстановленных растворах, часто находящихся в контакте с карбонатными осадками при таком процессе. Следовательно, нет определенных данных, указывающих на существование восстановительной атмосферы или атмосферы с меньшим содержанием O_2, чем современная, что могло бы объяснить наблюдаемое содержание Mn в докембрийских карбонатных породах. Если можно будет доказать, что содержание Mn в раннедокембрийских карбонатных осадках было несколько выше, чем в современных, то различие могло

быть обусловлено присутствием большего количества коллоидных оксидов или гидроксидов Mn в морской воде в период между 2 и 3 млрд. лет назад.

Количество анализов докембрийских карбонатов еще относительно мало, и всегда существует вероятность того, что имеющиеся анализы являются непредставительными. Благоприятен тот факт, что химический состав глинистых сланцев подтверждает, что геохимический цикл марганца в докембрии радикально не отличается от такового в настоящее время. Содержания MnO в докембрийских глинистых сланцах, приведенные в табл. 8.5, по существу, идентичны содержаниям MnO в более молодых сланцах и среднему содержанию MnO в изверженных породах. Это подтверждает вывод, сделанный на основании анализа содержания MnO в карбонатных породах: в течение прошедших 3 млрд. лет карбонаты заимствовали лишь небольшую долю Mn, вовлеченного в экзогенный цикл, а главными накопителями Mn в осадочных породах являлись глинистые сланцы.

Многие из этих положений применимы и к интерпретации содержания Fe в ранне- и среднедокембрийских карбонатах. Диапазон колебаний содержания FeO в докембрийских известняках, оказывается, сходен с таковым в фанерозойских известняках (см. табл. 8.4). Диапазон колебаний содержания FeO в докембрийских доломитах оказался выше, чем в их фанерозойских аналогах. Если наблюдаемый диапазон колебаний содержания FeO в докембрийских карбонатных породах такой же, как и в карбонатных осадках, из которых они образовались, и если Fe^{2+} в этих осадках соосаждался с первичным кальцитом, тогда концентрация Fe^{2+} в близповерхностном слое морской воды была довольно значительной. Бранд и Вейзер [19] для коэффициента распределения Fe^{2+} между водными растворами и кальцитом при 25°C приводят значения от 1 до 20. Если это в первом приближении правильно, тогда концентрация Fe^{2+} в раннедокембрийской морской воде должна быть примерно равна концентрации Mn^{2+}. На рис. 8.7 показано, что активность Fe^{2+} в микромолярной области может проявляться только при отсутствии свободного кислорода. Значение P_{O_2}, при котором $a_{Fe^{2+}}$ равна 10^{-6} моль/л, на много порядков ниже величины P_{O_2}, при котором $a_{Mn^{2+}}$ равна 10^{-6} моль/л.

Аналогичные сомнения могут возникнуть и относительно вывода, касающегося интерпретации содержания Mn в докембрийских карбонатных породах. Измеренные концентрации железа в современной морской воде попадают в диапазон $(2-400)\cdot10^{-9}$ моль/л [21]. Это на много порядков выше концентрации Fe^{2+} в равновесии с гематитом при соответствующих значениях P_{O_2}; нижний предел несколько выше ожидаемой концентрации Fe^{3+} и его OH^--комплексов (рис. 8.8). Соосаждение Fe^{3+} с кальцитом и арагонитом, возможно, очень незначительно. Следовательно, маловероятно, чтобы содержание FeO в фанерозойских карбонатах и их докембрийских аналогах могло являться мерой окислительного состояния соответствующей по времени поверхностной океанской воды; скорее всего, оно обусловлено загрязнением или добавкой FeO при диагенезе.

Следовательно, содержания MnO и FeO в обычных докембрийских морских карбонатах являются плохим критерием для обоснования модели до-

Таблица 8.5. Состав некоторых докембрийских сланцев из Южной Африки [178]

Номер образца	1277	1279	1280	1281	1282	1295	1296	1297	1299	1306	1307	1310	1311	1312	1320
SiO_2	54,11	50,30	57,53	59,90	43,40	59,77	56,56	61,06	42,72	51,00	61,45	67,20	58,43	57,80	57,63
Al_2O_3	17,54	18,52	11,91	17,30	13,63	15,83	22,35	21,23	5,04	28,85	29,69	12,80	11,43	19,30	15,13
Fe_2O_3	1,43	0,65	1,27	5,00	4,32	1,52	2,71	1,04	10,43	1,68	0,32	4,07	1,43	8,50	4,87
FeO	7,45	7,50	3,31	3,00	7,04	4,81	4,89	4,67	24,36	3,74	0,22	1,08	2,59	0,70	8,41
MgO	6,97	11,76	10,66	3,90	3,95	3,65	2,03	2,51	5,73	2,05	0,09	2,42	12,51	1,20	4,18
CaO	0,22	0,70	6,05	0,50	8,41	2,20	1,68	0,88	0	0,66	0,54	0,30	5,05	0,30	0
Na_2O	2,14	0,33	1,58	0,50	4,03	2,00	0,50	1,05	0,29	1,11	0,38	0,22	1,21	1,00	0,60
K_2O	2,72	2,15	3,43	3,90	2,90	7,00	4,00	3,75	2,32	5,20	1,19	6,10	2,55	5,10	1,80
H_2O^+	5,14	6,72	1,15	4,80	2,07	1,00	3,33	1,93	6,48	3,76	4,90	3,70	2,38	4,70	6,12
H_2O^-	0,24	0,14	0,23	0,68	0,13	0,14	0,15	0,19	2,47	0,16	0,20	0,50	0,41	[0,40]	0,32
CO_2	0,09	0,01	1,64	не опр.	5,63	0,32	0,48	0,28	0	—	—	0	не опр.	—	0
TiO_2	1,00	0,59	0,75	0,60	3,30	0,88	0,86	0,88	0,22	1,12	0,82	0,90	0,43	0,80	0,50
P_2O_5	0,14	0,11	0,05	0,14	0,54	0,66	0,33	0,10	0,04	0,09	0,07	0,09	0,06	0,02	0,16
SO_3	—	—	0,13	не опр.	0,17	—	—	—	—	—	—	—	не опр.	—	—
S	—	0	—	не опр.	—	—	—	—	—	—	—	0	не опр.	—	0
CrO	—	0,20	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	не опр.	—	—
MnO_2	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	—	0,10	0,05	0,20	0,25	0,09	0,11	0,06	0,14	0,09	0,02	0,04	0,03	0,07	0,05
C	0,33	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—	П.п.	1,19	—	F = 0,05
Сумма	99,60	99,80	99,74	100,42	99,78	100,08	99,98	99,63	100,24	99,51	99,89	100,53	99,77	99,89	99,83

1277 — серия Фиг-Три, система Свазиленд, между Зварткопи-Бар и Уунди-Бар, Барбертон. 1279 — серия Кимберли — Элсбург, система Витватерсранд, Витхок 131 JR, Бракпан. 1280 — система Трансвааль, Ваальбенк 511 JR, Бронкхорстспрейт; черный. 1281 — система Трансвааль, Франспорт 32 JR, Бронкхорстспрейт; серо-зеленый. 1282 — система Трансвааль, Франспорт 332 JR, Бронкхорстспрейт; измененный карбонатизированный. 1295 — ярус Магалисбург, серия Претория, система Трансвааль, Боташук 276 KT, Стилпорт-Ривер, Лайденберг; песчанистый, обогащенный биотитом. 1296 — ярус Даспорт, серия Претория, система Трансвааль, Претория 264 KT, Стилпорт-Ривер; хиастолит-хлоритоидный сланец. 1297 — ярус Магалисбург, серия Претория, система Трансвааль, Набумкоппис 263 KT, Стилпорт-Ривер, Лайденберг; андалузитовый сланец. 1299 — система Трансвааль, Пенж 108 KT, Лайденберг; черный. 1306 — Берд-Риф-Маркер, система Витватерсранд, Вест-Влакфонтейн-Голд-Майнин-Компани, Нигел. 1307 — система Витватерсранд, Ван-Ден-Хеверс, Раст 410, Оденделсрюс; сланец цвета хаки. 1310 — Доломитовая серия, система Трансвааль, Нойтгедахт 514, Постмасбург. 1311 — система Трансвааль, Камилдрифт 298 JR, Претория; кремнистый сланец. 1312 — серия Претория, система Трансвааль, Пинарс-Ривер, Зикегат 296 JR, Претория. 1320 — серия Джиппстаун, система Витватерсранд, золотой рудник Фогельсрусбалт, Спрингс.

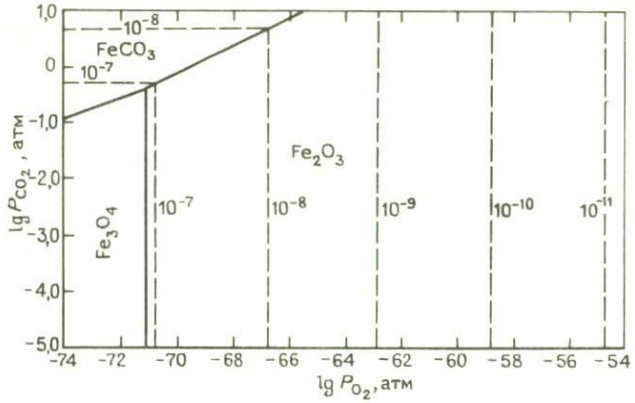


Рис. 8.7. Активность Fe^{2+} (в единицах моль / кг) в растворах, насыщенных относительно гематита или сидерита в системе Fe — O — H — C при 25°C и pH 7,5. Величины свободной энергии, принятые при построении диаграммы: Fe_3O_4 — 1012,6 кДж / моль, Fe_2O_3 — 742,7 кДж / моль, $FeCO_3$ — 666,7 кДж / моль.

кембрийской атмосферы, описанной в гл. 7. Просто химия докембрийских карбонатных осадков совместима с широким диапазоном колебаний давлений кислорода и CO_2 в атмосфере того времени. Относительно низкое содержание MnO в докембрийских карбонатах свидетельствует, однако, о том, что в течение прошедших 3 млрд. лет отношение MnO/CaO в карбонатах было гораздо меньше $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, т. е. мольного отношения этих оксидов в земной коре. Это указывает на то, что большая часть марганца, высвобождающаяся при выветривании, не удалялась из гидросферы в составе карбонатных осадков, как это можно ожидать в системе океан — атмосфе-

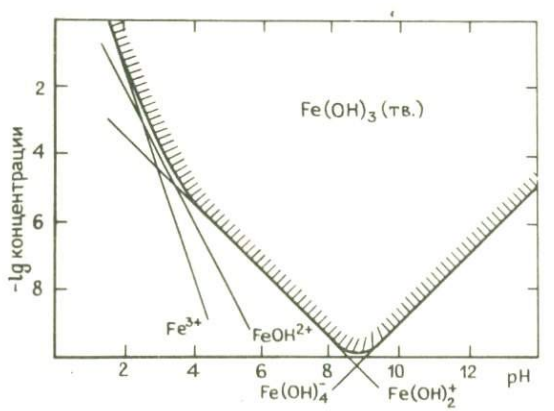


Рис. 8.8. Концентрация Fe^{3+} (в единицах моль / л) и его OH^--комплексов в растворах, насыщенных относительно аморфного $Fe(OH)_3$ [156] (воспроизведено с разрешения фирмы John Wiley and Sons, Inc.).

ра при отсутствии кислорода. Следовательно, химия морских карбонатов согласуется с присутствием свободного кислорода в земной атмосфере в течение прошедших 3 млрд. лет. Состав карбонатных осадков, ассоциирующихся во многих районах с докембрийскими формациями железистых кварцитов, явно отличен от состава нормальных морских карбонатов, описанных выше. Свойства этих карбонатов приведены в разд. 4 этой главы с целью показать различия между глубоководной и прибрежной океанской водой в течение большей части докембрия.

3. Доказательства, основанные на составе глинистых сланцев

Состав докембрийских глинистых сланцев обсуждался в гл. 5 и 6. Однако большинство аспектов химии глинистых сланцев, рассмотренных в этих главах, не отражают влияния окислительного состояния системы океан — атмосфера соответствующего времени. В данном разделе внимание будет сконцентрировано лишь на химии глинистых сланцев, являющихся индикаторами или потенциальными индикаторами содержания свободного кислорода в атмосфере и в океанах в ходе осадконакопления. Среди них особый интерес представляет распределение углерода, серы и их изотопов, железа и марганца и некоторых элементов-примесей.

Распределение углерода и серы в глинистых сланцах. Димрот и Кимберли [46] отметили, что распределение элементарного углерода в архейских и протерозойских глинистых сланцах не отличается от такового в более молодых породах этого состава и глинистых осадках, и это распределение совсем не такое, какое следовало бы ожидать в осадках, являющихся продуктами выветривания в анаэробных условиях на Земле. Обширные микроскопические и полевые наблюдения подтвердили в основном отрицательную корреляцию между содержанием органического углерода и размером зерен докембрийских осадочных пород. При переслаивании тонкозернистых пелитов с аренитами органический углерод неизменно обогащает слои пелитов. Если переслаиваются крупнозернистые и тонкозернистые пелиты, органический углерод концентрируется в последних. Богатые углеродом породы неизменно представлены аргиллитами. Несцементированные песчаники, калькаренитами, грубозернистые вулканокластические породы, содержащие органический углерод, встречаются редко. Когда органический углерод присутствует в таких породах, он всегда концентрируется в пелитовой массе. Все эти наблюдения свидетельствуют о том, что органический углерод в архейских и протерозойских осадках недавно прошел через жизненный цикл и был включен в них в виде остатков микроорганизмов. Эти данные крайне трудно объяснить, если углерод в древних осадках был по происхождению детритовым. Следовательно, наиболее вероятно, что органический углерод в исходных породах, за счет которых образовались архейские и протерозойские осадки, был окислен при выветривании, а возникшая при этом двуокись углерода была использована, как и теперь, в жизненном цикле соответствующей по времени биоты [83].

Концентрация органического углерода в архейских и протерозойских осадках сходна с концентрацией этого элемента в их фанерозойских аналогах [145]. В 406 образцах эфебийских глинистых сланцев, изученных Камероном и Гаррелсом [27], средневзвешенное содержание C^0 равно 0,7%, а в 326 образцах нижнепротерозойских глинистых сланцев среднее содержание C^0 равно 1,6% (см. табл. 5.9). Эти средние значения сходны с соответствующими значениями для осадочных пород района Барбертон (табл. 5.7 и 5.8), пород Русской и Северо-Американской платформ (табл. 5.15), а также со средними значениями для более молодых глинистых сланцев, изученных Траском и Патноде [160]. Диапазон вариаций содержаний C^0 в докембрийских глинистых сланцах, однако, настолько широк, что оценки среднего содержания по индивидуальным образцам являются довольно неопределенными. В связи с этим обнадеживает тот факт, что изотопный состав углерода (см. ниже) в древних глинистых сланцах и карбонатных породах подтверждает вывод о том, что скорость захоронения C^0 на грамм осадка в течение архея и протерозоя не отличалась сколько-нибудь значительно от таковой в фанерозое.

Возможно, самым сильным аргументом в поддержку заключения о том, что фактически весь органический углерод в архейских и протерозойских глинистых сланцах представляет собой остатки микроорганизмов, является корреляция между содержаниями органического углерода и пирита в породах этого возраста. На рис. 8.9 показано взаимоотношение между сульфидной серой и содержанием элементарного углерода в нижнепротерозойских черных сланцах Оутокумпу, Финляндия. На рис. 8.10 видна аналогичная корреляция для нижнепротерозойских глинистых сланцев Канады по дан-

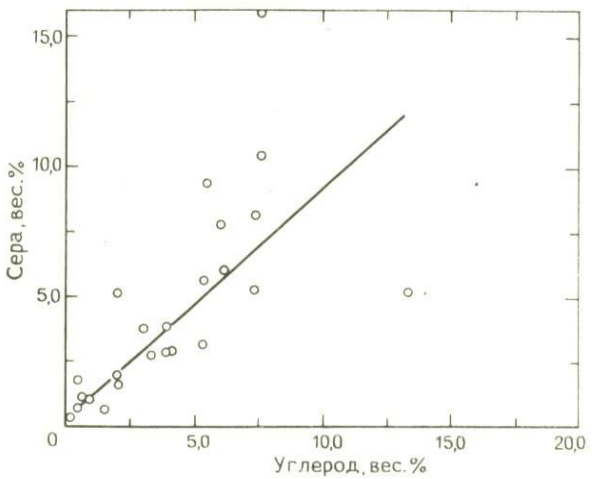


Рис. 8.9. Корреляция содержаний сульфидной серы и органического углерода в черных сланцах из районов Оутокумпу [134] и Талвиваара (Эрвамаа, личное сообщение, 1981), Финляндия.

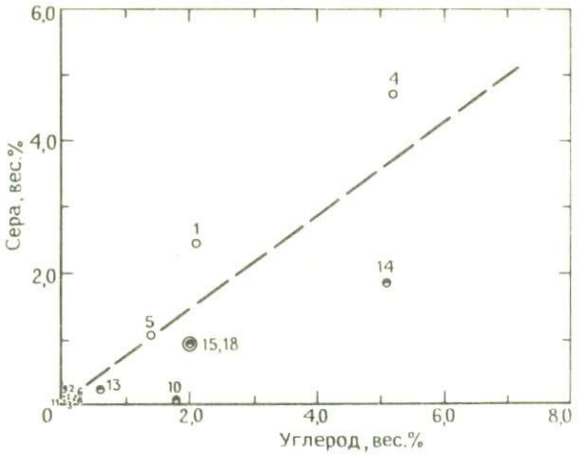


Рис. 8.10. Зависимость между содержаниями сульфидной серы и органического углерода в архейских и нижнепротерозойских сланцах Канады [27]. Цифры около точек взяты из табл. 5.9 и указывают на районы отбора образцов.

ным Камерона и Гаррелса [27]. Корреляция сера — углерод в этих осадках сходна с таковой в современных осадках и фанерозойских породах (см. гл. 9). Это, возможно, обусловлено бактериальной редукцией морского сульфата, сопровождаемой осаждением сульфидов железа в морских осадках [83, 13]. Наличие такой корреляции в архее указывает на то, что SO_4^{2-} уже присутствовал в морской воде того времени, а в свежих осадках находился разложившийся органический материал, и сульфатредуцирующие бактерии уже были активны 2,7 млрд. лет назад [46]. Эти выводы хорошо подтверждаются изотопным составом серы докембрийских глинистых сланцев (см. ниже).

Сходство между распределением пирита в архейских и протерозойских углеродистых сланцах и в более молодых осадочных породах почти соответствует одинаковой редкости нахождения обломочного пирита в осадочных породах всех возрастов. Присутствие обломочного пирита в урановосных конгломератах бассейна Витватерсранд и в районе Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк (см. гл. 7) кажется достоверно установленными, несмотря на альтернативные данные Димрота и Кимберли [46]. Однако никакого обломочного пирита не было обнаружено ни в одном из шлифов нижнепротерозойских флювиальных или прибрежно-морских песчаников из района Лабрадор-Троф, Квебек [42], а также в базальной фазе архейских выветрелых конгломератов района Ройн — Норанда, Квебек, где этот минерал представляет собой минералогическую редкость [45]. Отсутствие пирита в большинстве протерозойских и архейских песчаников в районах Лабрадор-Троф и Ройн — Норанда, несмотря на обычное наличие его в исходных породах, убедительно подтверждает предположение о том, что этот минерал под-

вергся разрушению при окислении в процессе выветривания, транспортировки и/или диагенеза.

Все эти данные свидетельствуют о том, что содержание кислорода в атмосфере в позднеархейское и протерозойское время было уже достаточно высоким, что привело к выветриванию и окислению большой части пирита и элементарного углерода в породах. Почти несомненно, что пирит был превращен в $Fe(OH)_3$ и H_2SO_4, а органический углерод — в CO_2. Это заключение находится в соответствии с данными наблюдений, приведенными в предыдущей главе. Однако неясно, достаточным ли было такое низкое давление кислорода, как 0,02 ФАУ[1] ($4 \cdot 10^{-3}$атм), чтобы вызвать эти эффекты. В настоящее время окисление пирита ускоряется вследствие бактериального окисления закисного железа [156]. Доказательства присутствия сульфатредуцирующих бактерий в позднем архее были приведены выше, но не установлено, присутствовали ли в это время и железоокисляющие бактерии. Следовательно, неизвестна скорость, при которой пирит мог бы окисляться при низком P_{O_2} в атмосфере 2,7 млрд. лет назад.

Почти несомненно органический углерод в керогенах в настоящее время бактериально окислен в результате выветривания углистых пород. Опять-таки неизвестно, включали ли эти бактерии тот их тип, который существовал 2,7 млрд. лет назад, или в то время был развит другой штамм бактерий, также быстро окисляющих элементарный углерод. По всем этим причинам седиментологическое доказательство, представленное выше, находится в соответствии с существованием атмосферы, в которой давление кислорода было равно или превышало 0,2 атм. Возможно также, что оно соответствует наличию атмосферы с таким же низким P_{O_2}, как то, на которое указывают данные, приведенные в гл. 7.

Изотопный состав углерода в глинистых сланцах. По своему изотопному составу органический углерод глинистых сланцев почти всегда отличается от углерода ассоциирующихся с ними карбонатных пород. Различие между отношениями $^{13}C/^{12}C$ органического и карбонатного углерода обусловлено в значительной мере изотопным фракционированием, происходящим при фотосинтезе и превращении органического материала в углеродные остатки в осадочных породах. На рис. 8.11 суммированы основные особенности этих эффектов фракционирования. Современные морские карбонаты имеют отношение $^{13}C/^{12}C$, близкое к таковому стандарта PDB, и, следовательно, отклонение значения $\delta^{13}C$ приближается к нулю. Растения имеют низкое отношение $^{13}C/^{12}C$ и, следовательно, отрицательные значения $\delta^{13}C$. Диапазон вариаций этих отрицательных значений довольно ощутим. Таким образом, значения $\delta^{13}C$ элементарного углерода в глинистых сланцах также довольно изменчивы. Тем не менее средние значения $\delta^{13}C$ карбонатов и элементарного углерода изменяются чрезвычайно мало. На рис. 8.12 видно, что отклонения от 0‰ средних значений $\delta^{13}C$ известняков и доломитов также малы. В течение фанерозоя самые большие отклонения

[1] ФАУ — фанерозойский атмосферный уровень. — *Прим. ред.*

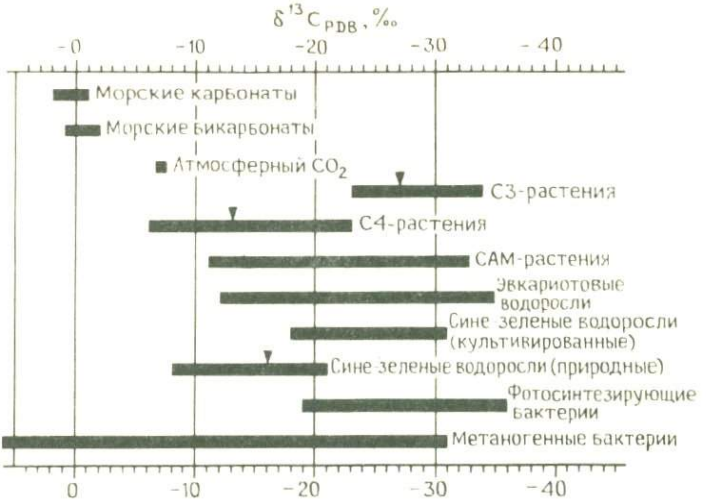


Рис. 8.11. Изотопный состав углерода в некоторых карбонатах и резервуарах неорганического углерода [145, 146] (воспроизведено с разрешения фирмы Springer-Verlag, NY, Inc.).

происходили в перми (см. гл. 9), когда среднее значение $\delta^{13}C$ карбрнатных пород было близко к +2‰ [172].

Отсутствие общего тренда значений $\delta^{13}C$ в карбонатных породах подтверждается данными, приведенными на рис. 8.13, где показано, что значение $\delta^{13}C$ углерода в самых древних известных неметаморфизованных карбонатных породах близко к 0‰. Образцы в группе 2А в основном отобраны из пород Булавайской группы, а образцы в группе 3А — из осадочных карбонатных пород нагорья Барбертон. Многие образцы в группе 5А отобраны из Доломитовой серии системы Трансвааль.

Большинство образцов с аномальными значениями находятся в группе 4 и представляют среднедокембрийскую группу Ломагунди в Зимбабве. Их среднее значение $\delta^{13}C$, равное +8,2‰, существенно отличается от близких к 0‰ значений для примерно одновременных карбонатов из Доломитовой серии. Обнажения доломитов Ломагунди на северо-западе Зимбабве протягиваются на расстояние почти 300 км; следовательно, образцы отсюда не являются образцами из ограниченного, незначительного по величине обнажения карбонатных пород. Шидловски, Эйхманн и Юнге [148] предложили, что карбонаты Ломагунди образовались в замкнутом бассейне, в котором значение $\delta^{13}C$ HCO_3^- существенно возросло в результате удаления большого количества изотопно легкого углерода в органические соединения. Возможно также, что высокие положительные значения $\delta^{13}C$ карбонатов Ломагунди отражают вариации этих величин для морских бикарбонатов в целом. В настоящее время ни величины $\delta^{13}C$ докембрийских карбонатов, ни стратиграфия докембрия Южной Африки не изучены достаточно хоро-

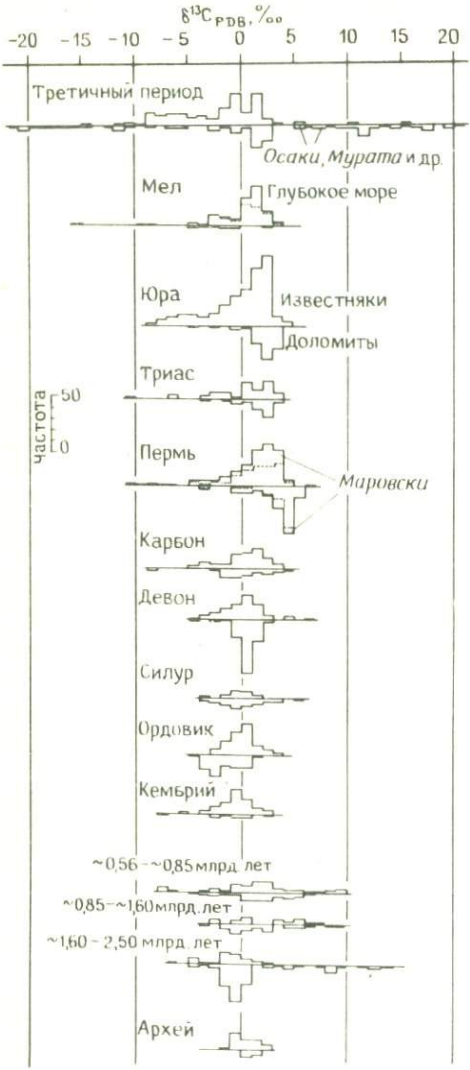


Рис. 8.12. Распределение значений $\delta^{13}C$ в известняках и карбонатах на различных этапах истории Земли [170] (воспроизведено с разрешения фирмы Pergamon Press, Ltd.).

шо, чтобы отдать предпочтение тому или иному из альтернативных предположений.

Из рис. 8.14 видно большое сходство в распределении значений $\delta^{13}C$ фанерозойских и докембрийских образцов. На обеих гистограммах значения $\delta^{13}C$ для большинства образцов попадают в диапазон от -4 до $+4$‰. Различие между средними значениями $\delta^{13}C$ докембрийских и фанерозойских карбонатов незначительно.

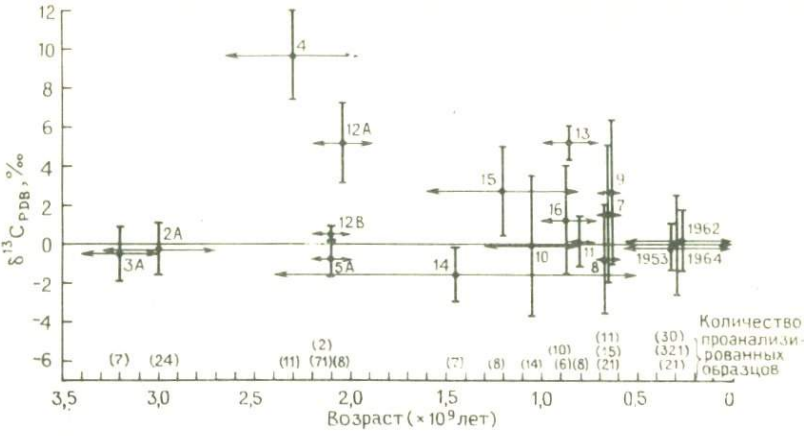


Рис. 8.13. Изотопный состав неизменных в основном осадочных карбонатных пород как функция геологического возраста [147]. Средние значения $\delta^{13}C$ для некоторых групп карбонатных пород показаны кружками, вертикальные линии представляют стандартные отклонения измерений, а горизонтальные стрелки — современные неопределенности в возрасте объединенных по группам образцов. Числа в скобках вдоль оси времен указывают число образцов в каждой группе данных. Данные для фанерозойских образцов взяты из работ [34, 36, 93] (воспроизведено с разрешения компании Elsevier Scientific Publishing Company).

Шидловски [145, 146] недавно обобщил данные по значениям $\delta^{13}C$ для органического углерода в докембрийских и фанерозойских породах. Его результаты сопоставимы с данными, приведенными на рис. 8.15. Среднее значение $\delta^{13}C$ для каждого геологического периода обычно близко к $-25‰$, но стандартные отклонения большие, и они могут затушевать значительные флуктуации среднего значения $\delta^{13}C$ для C^0 в течение прошлых 3 млрд. лет. Тем не менее отсутствие значительного временно́го тренда на каждой кривой распределения $\delta^{13}C$ для большей части истории Земли представляется твердо установленным.

Значение данных по изотопному составу элементарного и карбонатного углерода из древних метаосадков серии Исуа в Западной Гренландии еще не ясно, поскольку осадочные породы здесь подверглись метаморфизму амфиболитовой фации. Если современные значения $\delta^{13}C$ исправить с учетом возможного влияния метаморфизма, то первоначальное значение О‰ кажется вполне вероятным [149]. Если это исправленное значение верно, тогда наблюдается примерное постоянство значений $\delta^{13}C$ морских карбонатов во времени, по крайней мере в течение 3,7 млрд. лет.

Так как перераспределение углерода между резервуаром карбонатов и резервуаром элементарного углерода сопровождается потреблением и образованием молекулярного кислорода, данные по $\delta^{13}C$ представляют собой потенциальный интерес для понимания эволюции атмосферного кислорода. Вероятно, что выделение ювенильных газов имело большое значение для

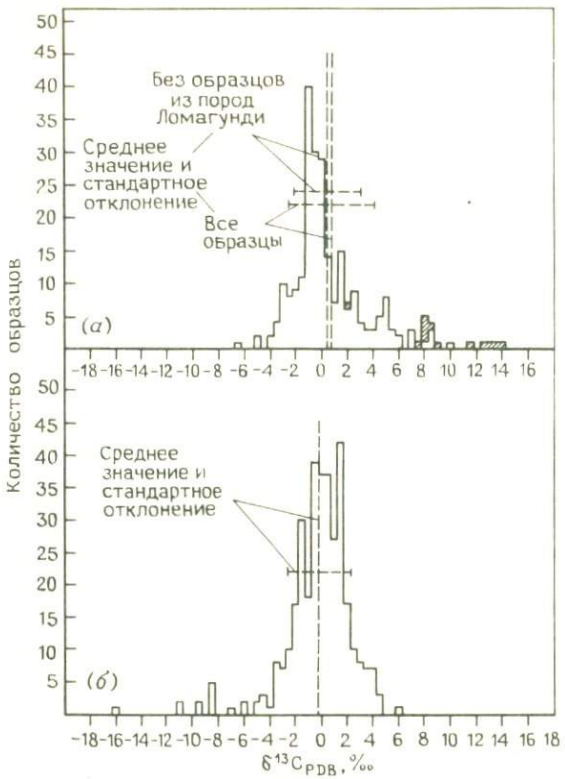


Рис. 8.14. Гистограммы распределения значений $\delta^{13}C$ в докембрийских и фанерозойских осадочных карбонатных породах [92]. *а* — значения $\delta^{13}C$ для 233 образцов (+ 13 образцов из пород Ломагунди, обозначенных заштрихованными квадратиками) докембрийских карбонатных пород [147]; *б* — значения $\delta^{13}C$ для 343 образцов фанерозойских карбонатных пород [34, 36, 93] (©Американский Геофизический союз).

бюджета летучих в системе атмосфера — океан в течение самого раннего периода земной истории. Почти определенно окислительное состояние этих газов контролировалось таковым в магме, от которой они отделились. В настоящее время вулканические газы являются слабовосстановленными (см. табл. 2.6), а очевидное постоянство окислительного состояния базальтов в течение прошлых 2,5 млрд. лет (см. гл. 2) предполагает, что и в вулканических газах оно значительно не менялось в этом временно́м интервале. В среднем отношения P_{H_2O}/P_{H_2} и P_{CO_2}/P_{CO} в вулканических газах, ассоциирующихся с базальтовыми магмами, возможно, составляли [83]

$$105 \geqslant \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \geqslant 42 \qquad (8.2)$$

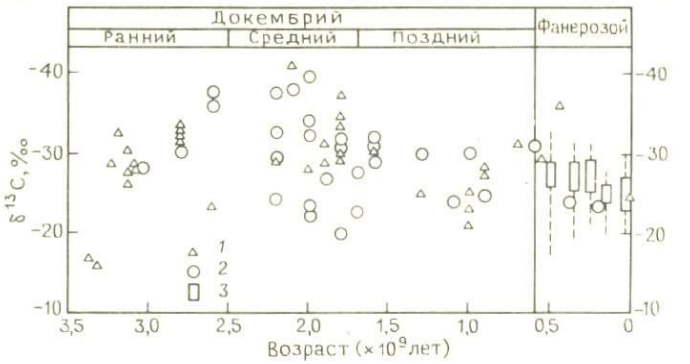


Рис. 8.15. Изотопный состав элементарного углерода за последние 3,5 млрд. лет [130]. *1* — данные, полученные в ходе настоящего исследования [14]; *2* — ранее опубликованные данные [2—5, 7, 8]; *3* — диапазон фанерозойских значений [12] (© 1972 Американская Ассоциация прогресса науки).

и

$$30 \geqslant \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \geqslant 9 \tag{8.3}$$

соответственно. Если скорость удаления водорода из атмосферы была высокой и если при фотодиссоциации водяного пара образовывалось небольшое количество свободного кислорода, весь углерод вулканических газов мог быть удален из атмосферы при реакции с силикатными породами, сопровождавшейся осаждением карбонатных минералов (см. гл. 4). С другой стороны, если фотохимические реакции, подобные описанным в гл. 4, были достаточно быстрыми или если анаэробные организмы активно экстрагировали восстановленные газы из системы атмосфера — океан, большая часть вулканических водорода и CO могла быть удалена из атмосферы как составляющая органических соединений. Расчет отношения углерода карбонатов к углероду органических соединений, образованных при таких условиях, является неопределенным, но тем не менее полезным. Отношение углерода к воде, проникающей из атмосферы к основанию коры, примерно составляет [83]

$$\frac{\text{моль } C_{\text{общ}}}{\text{моль } H_2O} \approx \frac{9 \cdot 10^{22}\text{г C}/12 \text{ г/моль C}}{2 \cdot 10^{24}\text{г } H_2O/18 \text{ г/моль } H_2O} = 0{,}07.$$

Если это отношение скомбинировать с отношениями H_2O/H_2 и CO_2/CO, приведенными выше, получим средний состав вулканических газов, содержащих примерно 7 моль CO_2/100 моль H_2O, (1,0 — 2,4) моль H_2/100 моль H_2O и (0,2 — 0,8) молей CO/100 моль H_2O. Это находится в хорошем соответствии с наилучшими доступными анализами современных вулканических газов [83].

Если H_2 и CO удаляются из атмосферы в составе органических соединений, в которых валентность углерода близка к нулю, отношение C^0/CO_3^{2-}

в осадках может быть легко рассчитано. В реакции

$$CO + H_2 \rightarrow CH_2O \tag{8.4}$$

отношение CO к H_2, необходимых для образования 1 моль CH_2O, равно 1. Таким образом, на 100 моль H_2O должно быть образовано примерно от 0,2 до 0,8 моль соединений углерода. В реакции

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2 + H_2O \tag{8.5}$$

два моля водорода расходуются на восстановление CO_2. Таким образом, примерно (0,4 — 0,8) моль органических соединений могло быть образовано H_2, остающимся после реакции первичной смеси с CO. Отношение C^0/CO_3^{2-} должно, следовательно, примерно составлять

$$0{,}30 = \frac{1{,}6}{5{,}4} \geqslant \frac{C^0}{CO_3^{2-}} \geqslant \frac{0{,}6}{6{,}4} = 0{,}09. \tag{8.6}$$

Пределы очень широки, но они включают наиболее вероятную величину этого отношения в осадочных породах всех возрастов, что может быть показано как на основе состава осадочных пород (см. гл. 5 и 6), так и на основе изотопного состава суммарного углерода земной коры в среднем.

Алмазы, вероятно, являются наиболее реальными индикаторами изотопного состава углерода в мантии, и, возможно, их изотопный состав близок к изотопному составу континентального углерода в целом. В ранних работах Крейга [34] и Уикмана [182] было высказано предположение, что большинство алмазов имеют значения $\delta^{13}C$, близкие к $-5‰$ PDB. Очень обедненные кристаллы карбонадо, проанализированные Виноградовым и др. [175], можно рассматривать как исключение. Однако Галимов с сотрудниками [58] показали, что алмазы, обедненные ^{13}C, распространены шире, чем это допускалось раньше. Дейнес [37] подтвердил, что изотопный состав углерода алмазов действительно находится в диапазоне примерно 30‰. Частота распределения значений $\delta^{13}C$ в изученных им алмазах (рис. 8.16) показывает значительный пик в диапазоне от -5 до $-6‰$ PDB, большую отрицательную асимметрию и резкую обрывистую границу около 0‰. Хотя причины широкого диапазона значений $\delta^{13}C$ в алмазах точно не установлены, кажется вероятным, что при их образовании фракционирование изотопов было очень незначительным и вариации изотопного состава были унаследованы из источника углерода алмазов [37]. Это находится в соответствии с представлениями о круговороте корового углерода в мантии.

Если за величину $\delta^{13}C$ мантийного углерода взять примерно $-5‰$ PDB и если это значение равно средней величине $\delta^{13}C$ корового углерода, тогда коровые резервуары углерода в карбонатных породах ($\delta^{13}C \approx 0‰$) и элементарного углерода ($\delta^{13}C \approx -25‰$) содержат соответственно около 80 и около 20% принимаемого в расчет корового углерода. Для такого распределения углерода не требуется, чтобы молекулярный кислород образовывался при восстановлении карбонатного углерода до элементарного. Как

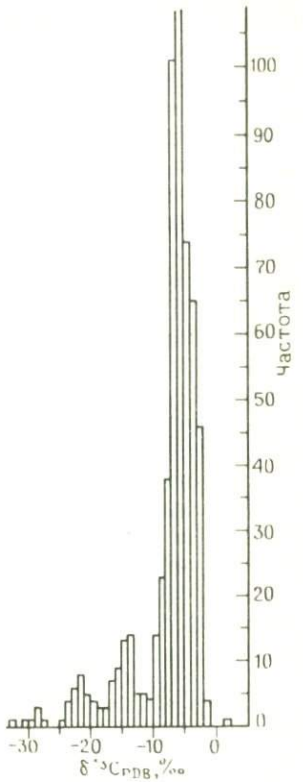


Рис. 8.16. Значение $\delta^{13}C$ алмазов [37] (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

показано выше, относительная доля карбонатного и элементарного углерода может просто отражать сохранность окислительного состояния вулканических газов. Если это так, то примерное постоянство изотопного состава элементарного и карбонатного углерода является в основном следствием примерного постоянства окислительного состояния земной коры в течение прошлых 3 млрд. лет.

Броккер [22] отмечал, что накопление молекулярного кислорода в атмосфере должно сопровождаться понижением эквивалентных количеств C^{4+}, S^{6+} и/или Fe^{3+}. Такое понижение должно приводить к переходу углерода из карбонатного резервуара в резервуар элементарного углерода; это в свою очередь должно сопровождаться изменением значения $\delta^{13}C$ в обоих резервуарах, если это значение для корового углерода в целом оставалось постоянным. В фанерозое, очевидно, не происходило изменений в значениях $\delta^{13}C$, поэтому Броккер [22] пришел к выводу, что содержание кислорода в атмосфере в раннепалеозойское время должно быть сопоставимо с современным. Однако такой вывод оказывается неудовлетворительным при детальной изучении. Общее количество углерода в земной коре, возможно,

близко к $7{,}5 \cdot 10^{21}$ моль (см. выше), из которых примерно $1{,}7 \cdot 10^{21}$ моль представлены органическим углеродом и примерно $5{,}8 \cdot 10^{21}$ моль — карбонатным. Атмосфера содержит $0{,}03 \cdot 10^{21}$ моль O_2. Это такое незначительное количество по сравнению с учтенным количеством корового углерода, что его образование или потребление оказало бы ничтожное влияние на изотопный состав углерода в двух его коровых резервуарах. Быстрое увеличение содержания кислорода в атмосфере должно отразиться на изотопном составе углерода осадков, отложенных в это время, но идентификация таких периодов затруднительна (см. гл. 9). Следовательно, изотопный состав углерода в морских осадках является плохим индикатором содержания атмосферного кислорода и изменений P_{O_2} в прошлом, если они не были очень быстрыми.

В течение прошлых 2,5 млрд. лет дегазация Земли благодаря повторному круговороту коровых летучих стала доминирующей, а влияние ювенильных вулканических газов на баланс углерода в системе атмосфера — океан — кора почти определенно прогрессивно уменьшалось. Однако изотопный состав углерода в C^0 и в карбонатных резервуарах оставался примерно постоянным. Это можно интерпретировать, предполагая, что часть углерода, перемещенного из этих резервуаров при метаморфизме, оставалась, по существу, постоянной. Хотя это условие вероятно, оно не является обязательным требованием сохранения постоянства изотопного состава углерода. Карбонатные породы, теряющие при метаморфизме CO_2, поставляют этот газ с изотопным составом углерода, близким к 0‰. При метаморфизме карбонатных осадков высвобождающиеся летучие состоят в основном из CO_2, CH_4, CO, H_2 и H_2O. Относительная доля этих газообразных продуктов является функцией температуры и общего давления при метаморфизме [131], но общий химический состав близок к (C^0 + H_2O), а общий изотопный состав углерода — к составу углерода исходных минералов. Если общий состав коры сохраняется, эти метаморфические реакции на земной поверхности или вблизи нее являются обратимыми. Количество C^0, подверженное переотложению, равно его количеству, растворенному на глубине, и при стационарных условиях изотопный состав их одинаков.

Реальная ситуация является гораздо более сложной, поскольку изменения в валентностях серы и железа не могут не отразиться на редоксбалансе коры. Недавно было доказано единство циклов серы и углерода [172], и, вероятно, оно может объяснить многие значительные отклонения значений $\delta^{34}S$ и гораздо меньшие отклонения значений $\delta^{13}C$ в морской воде фанерозойского времени (см. гл. 9).

Изотопный состав серы в глинистых сланцах. Изотопы серы фракционируют при восстановлении SO_4^{2-} до S^{2-}, так же как изотопы углерода разделяются при восстановлении CO_3^{2-} до C^0. Бактериальная сульфатредукция в настоящее время происходит в основном в анаэробных осадках за счет органического материала и Fe_2O_3. Полную реакцию, приводящую к осаждению пирита в анаэробных осадках, можно в несколько упрощенной форме представить как

$$8\,SO_4^{2-} + 2Fe_2O_3 + 15CH_2O \rightarrow 4FeS_2 + 14HCO_3^- + CO_3^{2-} + 8H_2O. \quad (8.7)$$

Фракционирование изотопов серы при бактериальной сульфат-редукции может достигать 50‰. В крайних случаях таким путем могут быть образованы сульфиды с $\delta^{34}S$, отличающиеся от $\delta^{34}S$ исходного SO_4^{2-} примерно на 50‰ в сторону отрицательных значений. Однако обычно наблюдаемые различия значений $\delta^{34}S$ осадочных сульфидных минералов и морского сульфата значительно меньше 50‰. Это обусловлено частично биохимическими факторами, а частично вариациями степени открытости системы осадков по отношению к SO_4^{2-} морской воды. Если в осадки постоянно поступает свежий SO_4^{2-}, то $\delta^{34}S$ осаждающихся сульфидов зависит только от $\delta^{34}S$ сульфата морской воды и фракционирования изотопов серы, сопровождающего редукцию последнего. Если система после добавки SO_4^{2-} к аликвоте осадка была закрытой и если добавленный сульфат полностью восстанавливался до сульфида, то изотопный состав серы последнего будет равен таковому первичного сульфата морской воды. Открытость большинства осадков к проникновению морского сульфата средняя; систематика геохимии изотопов серы для таких частично открытых систем была обсуждена Омото и Раем [132].

Значения $\delta^{34}S$ сульфидов, образованных при редукции сульфата морской воды, варьируют как вследствие изменения изотопного состава серы сульфата в течение геологического времени, так и из-за довольно изменчивых локальных условий его восстановления в осадках. Данные, приведенные на рис. 8.17, показывают, что средние значения $\delta^{34}S$ сульфидов из фанерозойских стратиформных сульфидных месторождений более отрицательны (от нескольких промилле до примерно 22‰) по сравнению со средними значениями $\delta^{34}S$ одновозрастных с ними сульфатов морской воды.

Способность бактерий восстанавливать SO_4^{2-} проявляется, вероятно, с древности [165], и их отметка на значениях $\delta^{34}S$ сульфидов из углеродистых сланцев фиксируется по крайней мере для сульфидов возраста 2,75 млрд. лет, таких как сульфиды из формаций железистых кварцитов Мишипикотен и Вумен-Ривер в Канаде [63, 158]. Как видно на рис. 8.18, вариации значений $\delta^{34}S$, наблюдаемые в этих железистых формациях (см. обозначения 7 и 8), превышают 20‰; такой большой диапазон колебаний изотопного состава серы в осадочных образованиях лучше всего объясняется эффектами бактериальной сульфат-редукции. Среднее значение $\delta^{34}S$ этих сульфидов близко к 0‰. Это предполагает, что среднее значение $\delta^{34}S$ сульфата морской воды в позднем архее находилось в пределах между примерно + 20 и + 30‰, в случае если изотопные данные для фанерозойских сульфидов и сульфатов применимы к интерпретации их архейских аналогов. Такие высокие положительные значения не являются неожиданными. В течение архея, возможно, существовало немного кратонов, подобных тем, с которыми связано образование многих фанерозойских эвапоритов. Большая часть серы, поступившей в архейские океаны, могла быть, следовательно, удалена как составляющая осадочных сульфидов. Если это так, то средний изотопный состав сульфидной серы в морских осадках был при-

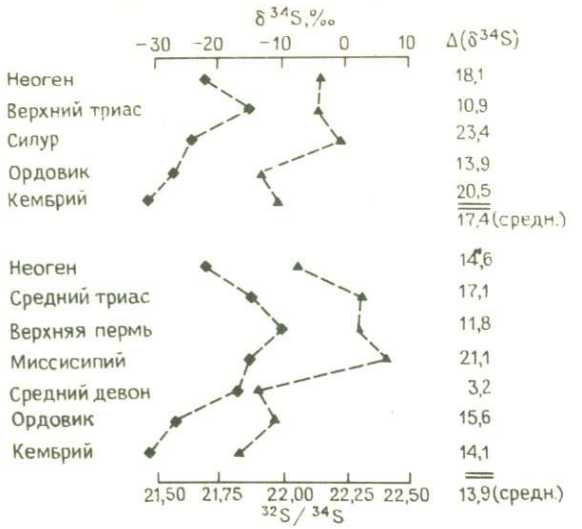


Рис. 8.17. Средние значения $\delta^{34}S$ в сульфидах стратифицированных морских сульфидных месторождений в сравнении с $\delta^{34}S$ одновозрастного морского сульфата. Верхняя группа состоит из руд вулканического типа, нижняя — из руд осадочного типа. Ромбы представляют значения $\delta^{34}S$ морского сульфата, треугольники — $\delta^{34}S$ сульфидов стратифицированных сульфидных месторождений [143] (воспроизведение с разрешения компании Elsevier Scientific Publishing Company).

мерно равен изотопному составу серы, привнесенной в океаны реками (см. разд. 3 гл. 9). Если среднее значение $\delta^{34}S$ в архейских реках было близко к 0‰, то средний изотопный состав серы архейских осадочных сульфидов должен быть также близок к этой величине. Значения $\delta^{34}S$ морского сульфата должны быть такими, чтобы отвечать условию, при котором изотопные составы серы, удаленной из архейских океанов и поступавшей туда, были бы равны.

Проблема определения происхождения серы в архейских сульфидах усложняется по мере увеличения их возраста. Рипли и Никол [140] показали, что значения $\delta^{34}S$ пиритовых нодулей из графитовых сланцев зеленокаменной серии Дир-Лейк в северной Миннесоте, которая, как полагают, коррелируется с такой же серией возраста 2,6 млрд. лет в районе Вермиллион, изменяются в диапазоне от − 2,3 до + 11,1‰ при средней величине, близкой к + 2‰. Отсутствие слоистости в сульфидах и нахождение в осадках массивных их скоплений не являются доказательством проявления деятельности горячих источников в этом районе. Рипли и Никол [140] считают, что источником сульфидов здесь, как и в районах Вумен-Ривер и Мишипикотен, была бактериальная редукция сульфата.

С другой стороны, Фрипп, Доннелли и Ламберт [54] установили диапазон колебаний $\delta^{34}S$ в 7,4 ‰ при близости среднего значения к 0‰ для сульфидов из архейских (> 2,8 млрд. лет) слоистых железистых формаций в

Рис. 8.18. «Запись» значений $\delta^{34}S$ в осадочных сульфидах и сульфатах в период между 3,7 и 1,0 млрд. лет назад [144]. *1* — осадочные сульфаты; *2* — осадочные сульфиды; *3* — осадочные сульфиды, ассоциирующиеся с железистыми формациями.

зеленокаменных поясах Зимбабве. Они предположили, что это доказывает вулканогенно-эксгаляционное происхождение серы в этих сульфидах. И, наконец, в районе Исуа, Западная Гренландия, диапазон колебаний $\delta^{34}S$ в немногих образцах проанализированных сульфидов составляет только около

4‰ при средней величине + 0,5 ± 0,9‰. Монстер и др. [126] допускают, что сера в этих сульфидах имеет магматическое происхождение.

Большинство из этих выводов еще являются отчасти предварительными и неопределенными; твердые доказательства начала бактериальной сульфат-редукции отсутствуют. Однако данные по районам Вумен-Ривер и Мишипикотен находятся в соответствии с ранее изложенным заключением (см. рис. 8.9 и 8.10), сделанным на основании корреляции между содержаниями C^0 и сульфидов в позднеархейских и нижепротерозойских глинистых сланцах. В соответствии с этим выводом в океанах позднеархейского возраста присутствовало значительное количество сульфатов, и с этого времени начались интенсивная редукция сульфата и осаждение сульфидов (противоположные точки зрения изложены в работах [26, 152]).

Химический состав углеродистых сланцев. Современные морские осадки с аномально высокой концентрацией органического материала содержат довольно большой набор элементов. Углеродистые сланцы, древние аналоги таких современных осадков, также обогащены этими же элементами. Степень обогащения многими из этих элементов углеродистых сланцев грубо пропорциональна содержанию в них органического углерода и концентрации элементов в морской воде [84]. Углеродистые осадки работают как отличные «мусорщики», и концентрация поглощенных ими металлов может быть использована для получения сведений об их геохимии

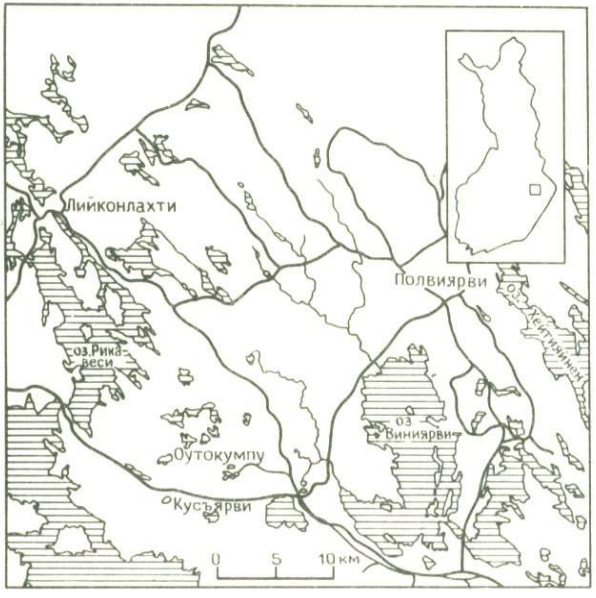


Рис. 8.19. Карта района Оутокумпу, расположенного на юго-востоке Финляндии [133] (воспроизведено с разрешения Геологической службы Финляндии).

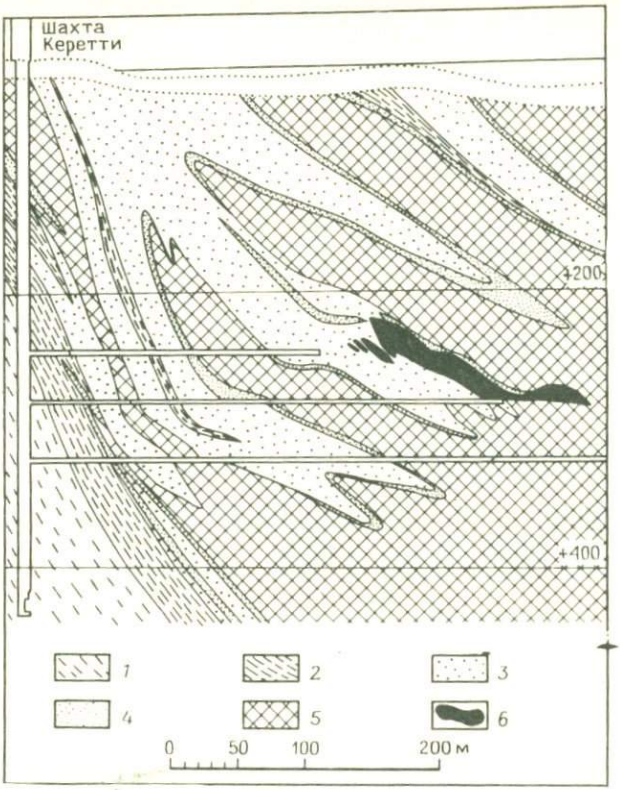


Рис. 8.20. Поперечный разрез через комплекс Оутокумпу около шахты Керетти. *1* — слюдистые сланцы; *2* — черные сланцы; *3* — кварциты; *4* — доломиты и скарновые породы; *5* — серпентиниты; *6* — руда [133] (воспроизведено с разрешения Геологической службы Финляндии).

в экзогенном цикле. Мы располагаем большим количеством анализов фанерозойских углеродистых сланцев (см. гл. 9). К сожалению, количество анализов докембрийских черных сланцев или кристаллических сланцев, для которых имеются данные количественного определения рассеянных элементов, довольно небольшое. Глинистые сланцы, проанализированные Камероном и Гаррелсом [27], содержат слишком мало органического углерода, чтобы их можно было использовать в качестве надежного ориентира обогащения рассеянными элементами в течение периода их седиментации. Изучение антрацитового угля из верхнегуронских черных сланцев в районе Айрон-Ривер, в северном Мичигане, проведенное Тайлером, Баргхурном и Барреттом [166], показало, что обогащение обычными рассеянными элементами происходило при образовании этих осадков, однако спектрографические анализы их слишком неточны, чтобы можно было сделать какие-

Таблица 8.6. Анализы черных аргиллитовых сланцев из района Оутокумпу, Финляндия [133]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
SiO_2	33,00	34,80	40,50	49,14	48,36	58,50	60,08	52,10	62,90	61,36	50,07
TiO_2	1,45	1,03	0,98	0,92	0,62	1,08	1,06	0,47	0,93	0,59	0,91
Al_2O_3	16,75	20,19	13,01	13,22	11,28	12,92	14,78	10,73	13,98	12,24	13,91
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	0,44	—	1,37	—	0,18
FeO	1,40	1,40	1,39	1,47	2,94	2,14	1,79	3,17	0,40	0,51	1,66
MnO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,035
MgO	3,17	3,27	6,95	5,62	4,45	5,21	3,15	3,40	2,94	3,14	4,13
CaO	8,53	7,66	4,42	3,62	2,70	2,80	3,30	2,43	4,53	2,04	4,203
Na_2O	1,82	1,09	1,72	2,48	1,97	1,47	3,19	1,68	2,22	2,95	2,06
K_2O	0,48	1,70	2,52	1,89	3,14	3,34	2,13	1,62	2,11	2,79	2,172
H_2O^+	1,08	2,17	1,00	1,62	2,10	—	1,37	1,12	0,78	1,30	1,46
H_2O^-	—	—	—	—	0,14	—	—	0,19	—	0,26	—
P_2O_5	0,16	0,09	0,10	0,01	0,01	0,05	0,04	0,02	0,18	—	0,073
C	28,42	13,36	7,62	7,26	6,08	4,00	3,22	6,00	2,03	3,82	8,18
CO_2	0,04	0,07	—	—	0,10	—	0,05	0,11	0,18	0,11	0,082
F	0,10	0,13	0,22	0,06	0,08	—	0,03	0,10	0,07	0,03	0,091
S	*1,45*	*5,32*	*10,48*	*5,26*	*6,10*	*2,90*	*2,83*	*7,80*	*2,04*	*3,90*	*4,81*
Fe(S)	2,33	7,52	9,19	6,80	9,65	4,50	2,83	9,75	3,56	5,05	6,12
FeS_2	(–)	(2,20)	(19,60)	(3,75)	(–)	(–)	(4,17)	(6,68)	(–)	(2,88)	(3,93)
FeS	(3,78)	(10,50)	(–)	(7,95)	(15,54)	(7,17)	(1,30)	(10,68)	(5,54)	(5,93)	(6,84)
V_2O_5	0,04	0,23	0,20	0,10	0,09	0,09	0,11	0,11	0,11	0,06	0,114
Сумма	100,26	100,07	100,34	99,51	99,84	99,03	100,44	100,83	100,36	100,18	100,260

1. Обогащенный графитом черный сланец, Мертала, Полвиярви. 2. Брекчированный, обогащенный графитом и пирротином черный сланец, рудник Оутокумпу, шахта Керетти, горизонт 320. 3. Филлитовый черный сланец, переслаивающийся с пиритизированными «слоями», Култакаллио, западная часть озера Хейтияйнен, Полвиярви. 4. Массивная, глинистая, графит- и пиритсодержащая порода, Луконлахти, Каави. 5. Черный сланец, Суккулансало (керн скважины Оку 129, между 48,1 и 55,3 м), Кусъярви. 6. Аргиллитовый черный сланец, рудник Оутокумпу, шахта Мёккиваара, горизонт 320 м. 7. Аргиллитовый черный сланец, Солансаари, Поливиярви. 8. Филлитовый черный сланец с пиритизированными прослоями, Суополви, Полвиярви. 9. Обогащенный кварцем аргиллитовый черный сланец с мелковкрапленным пирротином, Култакаллио, западная часть озера Хейтияйнен, Полвиярви. 10. Обогащенный кварцем аргиллитовый и филлитовый черный сланец, Виталампи, Полвиярви.

Таблица 8.7. Анализы известковистых черных сланцев и промежуточных сульфид- и графитсодержащих сланцев из района Оутокумпу, Финляндия [133]

	Известковистые черные сланцы							Промежуточные сульфид- и графитсодержащие сланцы				
	11	12	13	14	15	16	Среднее	17	18	19	20	21
SiO_2	43,08	48,34	50,77	44,28	53,90	48,09	48,09	53,24	39,27	65,97	69,02	87,04
TiO_2	0,59	0,57	0,53	0,50	0,60	0,65	0,57	1,50	0,49	0,66	0,67	0,21
Al_2O_3	8,03	10,86	10,86	8,49	10,72	9,90	9,81	17,79	10,17	12,51	11,99	1,06
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12
FeO	0,70	1,54	1,07	1,20	1,58	1,05	1,19	1,22	2,23	3,51	4,86	0,54
MnO	0,08	0,07	0,02	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
MgO	10,89	8,03	8,32	7,61	7,17	4,53	7,75	3,55	2,74	2,99	2,13	1,28
CaO	14,70	9,43	9,39	5,91	6,88	5,37	8,61	6,12	4,48	1,72	2,76	2,20
Na_2O	0,74	1,82	2,03	1,38	1,94	2,14	1,67	3,27	1,01	2,94	2,32	0,23
K_2O	1,85	1,10	1,99	1,16	2,53	2,16	1,79	2,87	3,88	2,35	1,68	0,23
H_2O^+	0,98	1,42	1,11	1,10	1,42	0,85	1,16	1,10	3,20	1,37	не опр.	—
H_2O^-	—	0,10	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	0,53
P_2O_5	0,12	0,02	не опр.	0,00	0,00	не опр.	0,03	0,35	0,08	0,01	не опр.	0,02
C	4,01	1,96	3,88	7,29	5,28	5,45	4,64	0,05	2,61	1,96	1,49	0,37
CO_2	4,12	0,38	0,10	—	—	0,10	1,17	0,42	—	не опр.	0,08	1,22
F	0,15	0,04	0,06	0,07	0,04	0,07	0,07	0,18	—	0,06	не опр.	0,08
S	3,93	5,10	3,80	8,23	3,20	9,40	5,61	3,30	15,36	1,66	0,70	1,83
Fe(S)	6,23	8,75	5,68	12,72	4,36	9,86	793	5,34	13,38	2,67	1,12	2,25
FeS_2	(–)	(–)	(0,63)	(–)	(1,83)	(12,91)	(2,56)	(–)	(28,74)	(–)	(–)	(1,27)
FeS	(10,06)	(13,66)	(8,61)	(20,75)	(5,66)	(6,13)	(10,81)	(8,60)	(–1)	(4,33)	(1,73)	(2,66)
V_2O_5	0,14	0,13	0,18	0,06	0,06	0,08	0,10	0,05	не опр.	0,06	0,01	0,04
Сумма	100,34	99,66	99,79	100,04	99,72	99,84	100,23	100,39	98,96	100,48	98,86	99,28

11. Обогащенный амфиболом черный сланец, Муло, Пихёселькё. 12. Обогащенный амфиболом «сноповидный» сланец, Суккулансало (керн скважины Оку 129), Кусъярви. 13. Известковистый черный сланец, Матоваара (керн скважины 112а, горизонт 639 м), Оутокумпу. 14. Разгнейсованный амфиболсодержащий черный сланец, Миклонен, Итконсейло, Кусъярви. 15. Обогащенный амфиболом черный сланец, Луконлахти, Каави. 16. Грубозернистый амфиболсодержащий черный сланец, Улта (керн скважины 115а), Кусъярви. 17. Аркозовый прослой в филлитовом черном сланце, Култакаллио, Полвиярви. 18. Рассланцованный, обогащенный пиритом черный сланец, рудник Оутокумпу, шахта Керетти, горизонт 320 м, аналитик Х.Б. Виик. 19. Обогащенный кварцем, графитизированный и пиритизированный черный сланец, Кайкири, Оутокумпу. 20. Обогащенный кварцем графит- и пиритсодержащий слюдистый сланец, Купинпуро, Полвиярви. 21. Черный кварцит, рудник Оутокумпу, шахта Керетти, горизонт 285 м.

либо другие выводы, кроме этого очень общего утверждения. Данные Лейтеса, Миллера и Александровой [118] по содержанию рения в архейских породах Алданского щита являются слишком неполными.

Наиболее полными сводками данных по содержанию рассеянных элементов в протерозойских углеродистых осадках являются сводки Пелтолы [133, 134] по черным сланцам района Оутокумпу и сводка Эрвамаа (личное сообщение, 1981) по району Талвиваара в Финляндии. Менее полные данные Мармо [122] для других сульфид- и графитсодержащих сланцев Финляндии подтверждают выводы, которые могут быть сделаны на основании исследований Пелтолы и Эрвамаа. На рис. 8.19 показаны месторождение района Оутокумпу в юго-восточной Финляндии и места отбора образцов в исследовании Пелтолы [133]. На рис. 8.20 приведена геология района Оутокумпу, включая распределение горизонтов черных сланцев и локализацию сульфидного рудного тела. Анализы черных сланцев и сланцев с более умеренными концентрациями графита на главные элементы даны в табл. 8.6 и 8.7. В табл. 8.8 приведены средние содержания рассеянных элементов в 17 образцах черных сланцев и в трех образцах слюдистых сланцев из района Оутокумпу, а также концентрации тех же элементов в среднем фанерозойском углеродистом сланце и в среднем сланце.

Все элементы, приведенные в табл. 8.8, присутствуют в черных сланцах из района Оутокумпу в концентрациях, значительно превышающих таковые в среднем сланце. Некоторые элементы, такие, как ванадий, свинец и цинк, содержатся только в умеренных количествах. Другие, такие, как молибден, уран и селен (см. также работу [108]), обнаруживают значительное обогащение. Характер обогащения аналогичен таковому в современных осадках, богатых органическим материалом, и в фанерозойских черных сланцах. Какой бы из процессов ни был ответствен за это обогащение, оно происходило в процессе отложения черных сланцев района Оутокумпу и существенно не изменилось при метаморфизме осадочных пород описываемого региона.

Черные сланцы района Талвиваара к северу от Оутокумпу сходны как по возрасту, так и по химическому составу с черными сланцами района Оутокумпу. В табл. 8.9 приведены средние концентрации главных элементов в 700 образцах неминерализованных и минерализованных черных сланцев из района Талвиваара. За исключением марганца, процесс минерализации не влиял сколько-нибудь значительно на концентрацию главных элементов, но он способствовал увеличению концентраций Cu, Ni и Zn в больших объемах этих метаосадков до количеств, достаточных для превращения их в низкосортные руды этих металлов. Данные табл. 8.8 показывают, что концентрации рассеянных элементов в неминерализованных черных сланцах Талвиваары сходны с таковыми в черных кристаллических сланцах Оутокумпу и черных аспидных сланцах фанерозоя, изученных Вайном и Туртелотом [174].

Возраст метаосадков в районе Оутокумпу точно не известен. Они явно древнее периода метаморфизма, который хорошо датируется в 1.8 млрд. лет, но моложе пород основания и, следовательно, не старше примерно

Таблица 8.8. Концентрации (в млн$^{-1}$) рассеянных элементов в протерозойских черных кристаллических сланцах из районов Оутокумпу и Талвиваара, Финляндия, а также в черных глинистых сланцах и среднем глинистом сланце

	Среднее по 17 черным кристаллическим сланцам Оутокумпу [133]	Среднее по нескольким сотням проанализированных черных кристаллических сланцев района Талвиваара (Эрвамаа, личное сообщение, 1981)		Среднее из 20 серий черных глинистых сланцев (95%-ный уровень) [174]	Средний глинистый сланец
		Неминерализованные	Минерализованные		
C, %	4,85	6,3	7,4	5,1	0,9
S, %	5,35	7,1	7,6	7 –	0,4
V	700	610	625	500	130
U	50	10—20	10—20	—	3
Cu	600	400	1400	150	50
Ni	400	400	2600	100	70
Zn	400	2300	5300	500	90
Co	200	< 100	200	15	20
Pb	50	15	50	50	20
Mo	160	110	102	50	2,6
Se	20	—	—	—	0,6
Ag	2	2,3	2,7	2	0,1

2,3 млрд. лет. Высокое содержание в них рассеянных элементов предполагает, что элементы, приведенные в табл. 8.9, были уже в значительной степени высвобождены при выветривании к моменту образования этих черных сланцев, достигли океана в растворе и были удалены при осаждении богатых органическим материалом осадков посредством одного или нескольких возможных механизмов перемещения. Этот вывод является несколько неопределенным, так как возможно, что значительная часть рассеянных элементов, сконцентрированных в черных сланцах, поступала в докембрийские океаны в составе морской воды, которая реагировала при повышенных температурах с океанскими базальтами. До тех пор пока не будет точно определена концентрация этих элементов в гидротермальном цикле морской воды, можно будет только утверждать, что характер концентрации рассеянных элементов в сланцах Оутокумпу не требует режима химического высвобождения при континентальном выветривании, что значительно отличается от современных условий.

Трудно совместить это требование с низким содержанием атмосферного кислорода при отложении осадков Оутокумпу. Распределение рассеянных элементов в докембрийских палеопочвах, описанное в гл. 7, находится в соответствии с составом сланцев Оутокумпу. Довольно высокая концентрация урана в сланцах Оутокумпу предполагает, что большая часть урана в

Таблица 8.9. Средний состав минерализованных и неминерализованных черных кристаллических сланцев из района Талвиваара, Финляндия; средние значения основаны на примерно 700 анализах
(Эрвамаа, личное сообщение, 1981)

	Неминерализованные	Минерализованные
SiO_2	51,3	47,7
TiO_2	0,7	0,7
Al_2O_3	12,4	10,0
Общее Fe как Fe_2O_3	12,7	14,6
MnO	0,1	1,1
MgO	3,0	4,2
CaO	2,5	3,3
Na_2O	1,2	0,3
K_2O	3,1	3,4
H_2O^+	—	—
H_2O^-	—	—
P_2O_5	0,2	0,3
C	6,3	7,4
CO_2	—	—
S	7,6	7,6

осадках, испытавших выветривание при отложении, была высвобождена и вынесена растворами в океан. Это соответствует наблюдению, согласно которому значительная часть урана в породах сосредоточена вблизи или на границах зерен и легко могла переходить в раствор. Данные не противоречат сохранности урана в обломочных минералах, включая уранинит, и в урановых рудах, таких, как руды в бассейне Витватерсранд и регионе Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк.

Данные, приведенные Пелтолой [133,134], представляют собой потенциальный интерес для определения окислительного состояния системы океан — атмосфера в прошлом. В настоящее время все, что можно сказать, — это то, что нет противоречия между имеющимися данными и большими пределами колебаний парциального давления кислорода 2,0 — 2,5 млрд. лет назад, как это было установлено в гл. 7.

4. Данные по железистым формациям

Происхождение железистых формаций горячо обсуждалось в литературе. Многие из идей, выдвинутых для объяснения происхождения этих необычных скоплений минералов железа, основаны на представлениях об окислительном состоянии системы атмосфера — океан в докембрии.

В этом разделе вначале суммированы данные о некоторых геологических и химических особенностях железистых формаций, а затем описана модель их образования, отвечающая содержанию O_2 в атмосфере, равному примерно 0,02 ФАУ ($4 \cdot 10^{-3}$ атм), которое существовало при формировании большинства из этих формаций.

Природа и распределение железистых формаций. Осадочные породы, аномально обогащенные железом, обладают большим диапазоном физических и химических характеристик. Это, в частности, обусловлено большим разнообразием минералов железа, образующихся в осадочных обстановках. Поэтому классификация осадочных пород, обогащенных железом, трудна, и предложенные в прошлом классификации были противоречивыми [95]. Автор будет придерживаться классификации Джеймса [88], который выделил две основные группы обогащенных железом осадочных пород: 1) железняки, некремнистые, в основном фанерозойские и 2) железистые формации, как правило, полосчатые, с прослоями кремнистых пород, относящиеся в основном, но не всегда к докембрию. Термин «железняк», по-видимому, не имеет синонимов; породы, относящиеся к железистым формациям, известны также как итабириты (Бразилия), слоистые гематитовые кварциты (Индия), железосодержащие формации и таконитовые (США), кварцевые полосчатые руды (Скандинавия). В Южной Африке, где термин «слоистый железняк» используется для обозначения докембрийских кремнистых железистых формаций, он обнимает сразу две группы пород.

Как железняки, так и железистые формации характеризуются широким диапазоном характерных особенностей и ассоциаций. В табл. 8.10 приведены данные, свидетельствующие о существовании различий между наиболее богатыми месторождениями двух отмеченных групп. Некоторые из этих различий, возможно, обусловлены различиями в степени метаморфизма, другие — иными факторами. Последние включают заметное преобладание железистых формаций докембрийского возраста, их больший объем, обилие кремнистых прослоев и крайне низкое содержание щелочей, алюминия и многих второстепенных элементов.

Полная классификация железистых формаций отсутствует. В табл. 8.11 перечислены все основные железистые формации мира и почти все месторождения, для которых даны приемлемые оценки возраста и первоначального размера. Достоверность цифр в этой таблице и на рис. 8.21 и 8.22 довольно различна. Для таких месторождений, как Хамерсли-Рейндж в Западной Австралии, которые не подвергались после своего образования существенным деформациям и эрозии, коэффициент неопределенности в оценке запасов может составлять только 2. К сожалению, данные относительно мощности и распределения многих других месторождений эпизодические и неполные; следовательно, приведенные запасы этих месторождений являются лишь приблизительными. Несмотря на эти неопределенности, несомненно реально то, что очень большой пик в образовании полосчатых железистых формаций приходится на период между 2,0 и 2,5 млрд. лет. Все месторождения, классифицируемые как «очень большие» в табл. 8.11, были образованы в течение этого периода. К тому же к этим

Таблица 8.10. Сравнение типичных железняков с железистыми формациями [88]

	Железняки	Железистые формации
Возраст		
Минимальный	Плиоцен	Кембрий или поздний докембрий
Основное развитие	Ранний палеозой	Средний докембрий
В течение	Юры	(2,0 — 2,5 млрд. лет)
Максимальный	Средний докембрий (около 2 млрд. лет)	Ранний докембрий
Мощность главных пластов	От нескольких метров до нескольких десятков метров	50—600 м
Первичная протяженность	Отдельные бассейны редко имеют максимальную длину более 160 км	Некоторые бассейны имеют длину несколько сотен миль
Физические характеристики	От массивных до слабополосчатых; силикатная и оолитовая оксидная фации	Тонкослоистые; слои гематита, магнетита, сидерита или силикатов, чередующиеся с кремнистыми породами; последних около 50%
Минералогия неметаморфизованных пластов		
Гётит	Преобладает	Отсутствует
Гематит	Довольно обычный	Обычный
Магнетит	Относительно редкий	Обычный
Шамозит	Преобладающий первичный силикат	Отсутствует
Глауконит	Второстепенный	Отсутствует
Сидерит	Обычный	Обычный
Кальцит	Обычный	Редкий или отсутствует
Доломит	Обычный	Присутствует в некоторых пластах
Коллофан (в виде пеллет)	В некоторых относительно широко распространен	
Гриналит	Отсутствует	Преобладающий первичный силикат
Кварц	Редкий	Основной компонент
Пирит	Обычный	Обычный
Химизм	Никаких отличительных особенностей, за исключением высокого содержания железа	Необыкновенно низкое содержание Al, Na, K и редких элементов, содержание P обычно намного ниже, чем в железняках

Таблица 8.10 (продолжение)

Сопутствующие породы	Отчетливые различия отсутствуют. Как железняки, так и железистые формации обычно переслаиваются со сланцами, песчаниками, граувакками или их метаморфизованными аналогами. Карбонатные породы, представленные известняками и/или доломитами, в разрезах железняков встречаются довольно часто, но подчинены кластическим породам в непосредственно сопряженных районах.	
Относительное распространение типов	1. Оксид 2. Силикат (шамозит) 3. Карбонат (сидерит) 4. Сульфид	1. Оксид 2. Карбонат (сидерит) и силикат 3. Карбонат (сидерит) и силикат 4. Сульфид

районам приурочено более 90% всех известных руд железистых формаций. Также реально фактическое отсутствие железистых формаций более молодого возраста. Сохранность осадков быстро уменьшается с увеличением их возраста, и кажется почти невероятным, что редкая встречаемость железистых формаций в фанерозойских породах обусловлена преимущественно исчезновением таких осадков.

Состав железистых формаций довольно изменчив. Однако Гоул и Клейн [62] показали, что сходство между протерозойскими (1,8 — 2,5 млрд. лет) и архейскими (> 2,5 млрд. лет) железистыми формациями, возможно, более значительно, чем различия. Данные Гоула и Клейна [62] по составам, приведенные в табл. 8.12 и на рис. 8.23, предполагают, что физические различия между разновозрастными железистыми формациями отражают в основном различный характер тектонических событий, происходивших в архейскую и протерозойскую эры. Сходство общего состава и минеральных ассоциаций железистых формаций, отложенных в период от 3,7 до 1,8 млрд. лет назад, предполагает, что в течение этого времени в истории Земли химические условия их образования были сходными.

В пределах любой железистой формации обычно можно различить четыре типа пород [88]. Обогащенные оксидами полосчатые железистые формации обычно состоят из варьирующих по мощности прослоев кремнистых пород и прослоев гематита с магнетитом или без него. Если преобладающим оксидом является магнетит, то присутствуют и значительные количества сидерита и силикатов железа. Минералогия силикатных типов железистых формаций гораздо более сложная, чем оксидных типов. Это в значительной мере обусловлено влиянием метаморфизма на первичные минеральные ассоциации [97, 98, 99, 100]. Первоначально силикатные железистые формации, возможно, состояли из сложной смеси водных силикатов железа, карбонатов и кремния. Среди силикатов наиболее обычны гриналит (Fe^{2+}-аналог антигорита), миннесотаит (Fe^{2+}-аналог талька), стильпо-

Таблица 8.11. Оценочный первоначальный размер и возраст месторождений из железистых формаций

	№ образца	Район (может включать больше одной стратиграфической единицы)	Класс*	Оценочный возраст, млн. лет**
Африка	AF1	Пояс Дамара, Намибия	Средний	650 (590—720)
	AF2	Группа Шашонг, Ботсвана	Небольшой	1875 (1750—2000)
	AF3	Группа Иджил, Мавритания	Средний	2100 (1700—2500)
	AF4	Трансвааль — Гриквататаун, ЮАР	Очень большой	2263 (2095—2643)
	AF5	Витватерсранд, ЮАР	Небольшой	2720 (2643—2800)
	AF6	Либерийский щит, Либерия — Сьерра-Леоне	Большой	3050 (2750—3350)
	AF7	Слои Понгола, Свазиленд — ЮАР	Средний	3100 (2850—3350)
	AF8	Супергруппа Свазиленд, Свазиленд — ЮАР	Небольшой	3200 (3000—3400)
Австралия	AU1	Бассейн Набберу	Большой	2150 (1700—2600)
	AU2	Хребет Миддлебэк	Средний	2200 (1780—2600)
	AU3	Хребет Хамерсли	Очень большой	2500 (2350—2650)
Евразия	EU1	Алтай, Казахстан — Западная Сибирь	Средний	375 (350—400)
	EU2	Малый Хинган — Уда, Дальний Восток, СССР	Большой	550 (500—800(?)
	EU3	Центральная Финляндия	Средний	2085 ± 45
	EU4	Кривой Рог — КМА, СССР	Очень большой	2250 (1900—2600)
	EU5	Бихар — Орисса, Индия	Большой	3025 (1900—3150)
	EU6	Белозерское, Украина, СССР	Умеренный	3250 (3100—3400)
Северная Америка	NA1	Группа Рапитан, западная Канада	Средний	700 (550—850)
	NA2	Серия Явапаи, юго-запад США	Небольшой	1795 (1775—1820)
	NA3	Озеро Верхнее, США	Большой	1975 (1850—2100)
	NA4	Лабрадорский трог и его продолжения, Канада	Очень большой	2175 (1850—2500)
	NA5	Мишипикотен, Канада — Вермиллион, США	Средний	2725 (2700—2750)
		Горы Беатус, Монтана, США	Небольшой	2920 (2700—3140)
		Исуа, Гренландия	Небольшой	> 3760 ± 70
Южная Америка	SA1	Морро-ду-Урукум — Матан, Бразилия — Боливия	Средний	600(?) (450—900)
	SA2	Минас-Жерайс, Бразилия	Очень большой	2350 (2000—2700)
	SA3	Комплекс Иматака, Венесуэла	Большой	3400 (3100—3700)

* См. рис. 8.21. ** При отсутствии других данных оценочный возраст берется как среднее арифметическое возрастных пределов, приведенных в скобках.

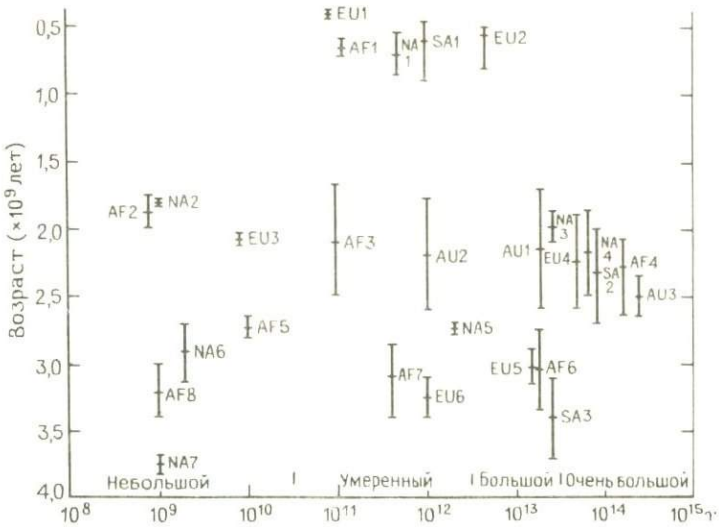


Рис. 8.21. Приблизительный возраст и первоначальный тоннаж основных месторождений полосчатых железистых формаций. Вертикальные линии показывают неопределенность в определении возраста месторождений; шкала тоннажа является логарифмической. Данные взяты из табл. 8.11 [90] (воспроизведено с разрешения компании Springer-Verlag, NY, Inc.).

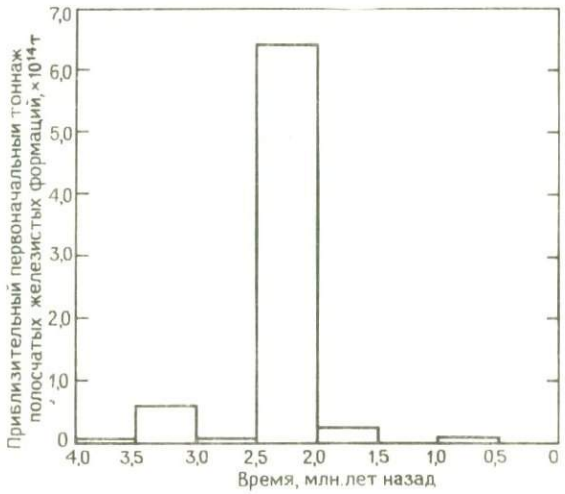


Рис. 8.22. Приблизительный первоначальный тоннаж полосчатых железистых формаций, образовавшихся последовательно через каждые 0,5 млрд. лет истории Земли; данные взяты из табл. 8.11 и рис. 8.21.

Таблица 8.12. Средние значения и пределы колебаний анализов валовых проб докембрийских железистых формаций; анализы пересчитаны на 100%-ное основание, свободное от H_2O и CO_2

	Архей		Протерозой					
			Басейн Хамерсли			Лабрадорский трог*		
	1 Бок Йилгарн	2 Монтана	3 Марра-Мамба	4 Пачка Дейлз-Годж	5 Пачка Джоффр	6 Неметаморфизованные	7 Метаморфизованные	8 Бивабик
SiO_2	49,07 21,5—68,3	45,53 33,6—59,5	49,16 26,8—67,4	46,20 24,8—60,2	43,31 7,7—59,1	47,81 16,1—87,2	44,33 15,2—63,6	50,62 46,9—53,4
TiO_2	0,04 0,00—0,18	0,06 0,00—0,18	0,18 0,00—0,88	0,04 0,00—0,15	0,07 0,01—0,28	0,04 0,00—0,25	0,10 0,00—0,59	0,06 0,02—0,13
Al_2O_3	0,70 0,01—3,51	1,80 0,01—5,86	1,64 0,00—6,00	1,03 0,00—5,12	1,72 0,04—7,54	0,62 0,05—1,98	0,74 0,00—4,23	1,13 0,33—2,28
Fe_2O_3	18,98 1,7—37,6	26,91 3,4—38,3	12,93 0,0—39,5	18,40 0,1—35,9	20,16 3,1—40,1	19,96 0,0—65,0	16,87 0,0—77,9	20,28 12,0—26,3
FeO	23,65 14,4—66,6	17,51 4,5—27,3	25,49 13,6—38,8	23,88 13,3—45,6	22,53 14,3—33,6	21,69 2,1—46,8	23,68 1,1—40,9	21,43 17,4—26,7
MnO	0,55 0,04—2,76	0,64 0,01—3,26	0,13 0,03—0,36	0,18 0,00—0,50	0,36 0,04—2,68	1,15 0,06—2,52	1,01 0,12—2,66	0,72 0,41—1,02
MgO	**3,46** 1,00—9,63	**3,82** 1,25—5,72	**5,03** 2,14—9,42	**3,15** 1,50—6,66	**4,86** 1,78—14,81	**4,00** 0,00—15,04	**6,25** 0,48—13,66	**3,17** 2,59—4,08
CaO	2,68 0,32—7,61	3,01 0,51—11,48	3,79 0,00—10,48	5,22 0,74—39,6	4,97 0,05—37,4	4,30 0,00—22,3	6,55 0,00—22,4	1,98 1,02—3,17
Na_2O	0,11 0,02—0,57	0,34 0,01—0,97	0,38 0,01—0,91	0,50 0,00—4,97	0,39 0,01—2,11	0,17 0,01—3,05	0,21 0,00—1,49	0,06 0,02—0,09
K_2O	0,10 0,00—0,61	0,07 0,01—0,21	0,43 0,10—1,19	0,81 0,00—4,28	1,15 0,00—2,85	0,20 0,03—0,46	0,10 0,02—0,54	0,17 0,07—0,31
P_2O_5	0,16 0,02—0,45	0,29 0,01—0,55	0,08 0,02—0,17	0,31 0,17—0,57	0,25 0,10—0,60	0,04 0,00—0,15	0,06 0,00—0,13	0,09 0,05—0,17
S	0,81 0,00—5,20	0,00 0,00—0,01	0,35 0,00—2,11	0,14 0,00—1,36	0,11 0,00—0,84	0,01 0,00—0,05	0,06 0,00—0,44	— —
C	0,00 0,00—0,30	0,02 0,00—0,10	0,50 0,00—1,97	0,22 0,00—1,58	0,15 0,01—0,55	0,07 0,00—0,09	0,06 0,00—0,63	0,29 0,07—0,58
—O≡S	0,31	—	0,09	0,08	0,03	—	0,02	—
Общее Fe	31,65 16,2—53,7	32,43 22,6—41,0	28,85 19,6—46,5	31,43 17,7—45,7	31,61 25,7—42,1	30,82 8,6—52,4	30,21 14,3—58,6	30,84 29,1—34,2
$\frac{Fe^{3+}}{(Fe^{2+} + Fe^{3+})}$	0,42 0,02—0,68	0,58 0,10—0,87	0,31 0,00—0,59	0,41 0,03—0,68	0,45 0,09—0,67	0,45 0,00—0,99	0,39 0,00—0,98	0,46 0,29—0,54

Замечание. 0,00 ⩽ 0,005%. * В средние значения не включены данные по полосчатым железистым формациям, обогащенным MnO.

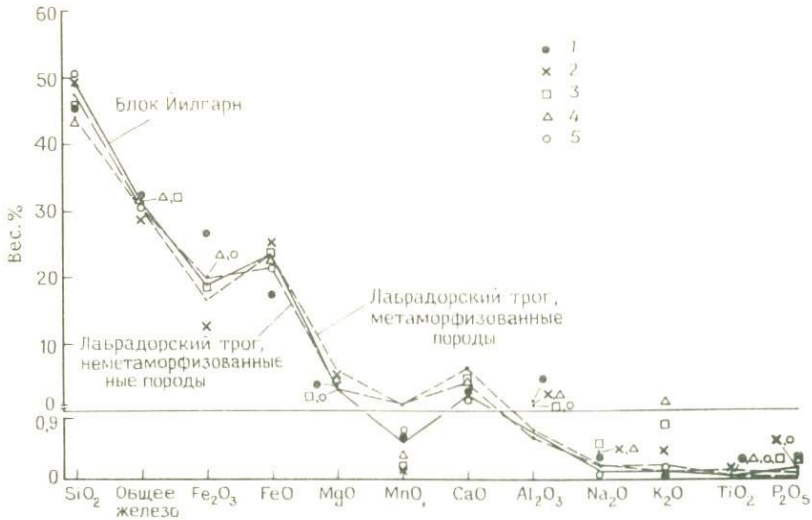


Рис. 8.23. График усредненных химических анализов образцов из полосчатых железистых формаций, представленных в табл. 8.11 [62]. *1* — Монтана; *2* — железистая формация Марра-Мамба; *3* — пачка Дейлз-Годж; *4* — пачка Джоффр; *5* — железистая формация Бивабик (© Чикагский университет).

мелан (сложный слоистый силикат). Среди карбонатов, как правило, преобладают анкерит и сидерит. Их составы сильно варьируют. Обычны колебания содержаний Mg и Mn.

Карбонатный тип в отличие от силикатного характеризуется довольно простым минеральным составом. Карбонатные железистые формации обычно состоят из чередующихся тонких прослоев кремня и анкерита (и/или сидерита). Эти два типа прослоев примерно равны по объему. В некоторых районах сидерит сильно обогащен марганцем.

В сульфидном типе преобладающим минералом железа является пирит. Этот тип полосчатых железистых формаций распространен во многих или даже в большинстве осадочных пород, обогащенных железом, но он имеет подчиненное значение по сравнению с другими тремя типами. За малым исключением, сильно пиритизированные железистые формации представляют собой углеродистые черные сланцы или их эквиваленты.

Источник железа в железистых формациях. Четыре описанных типа железистых формаций образовались в различных окислительных условиях. Оксидные железистые формации были отложены в наиболее окислительных условиях. Формации сульфидного типа накапливались в наиболее восстановительных условиях, а формации силикатного и карбонатного типов — в промежуточных.

Обстановки, в которых происходило отложение железистых формаций,

Рис. 8.24. Карта, на которой изображена минимальная площадь отложения железистой формации Брокмен.

и источник их материала горячо обсуждались. Большинство исследователей пришли к выводу, что эти осадки были отложены в относительно мелководном море, возможно в частично изолированных бассейнах. Эйгстер и Чоу [52], однако, считают, что докембрийские железистые формации накапливались в эвапоритовой обстановке мелководно-озерного комплекса. Противоположной точки зрения придерживается Кимберли [94], который высказал предположение, что железистые формации диагенетически заместили арагонитовые илы. Недавно Димрот [43] поддержал эту гипотезу. Однако, как отмечают Джеймс и Трендалл [90], очень трудно представить, что огромные месторождения железистых формаций могли быть образованы путем постседиментационного химического преобразования, поскольку они не обнаруживают никаких признаков градационной слоистости (сейчас — стратиграфического несогласия) и реликтов незамещенного исходного материала.

Наиболее сильным ограничением гипотез, касающихся обстановки образования и происхождения железистых формаций, являются, конечно, их абсолютные размеры. На рис. 8.22 показано, что за период от 2,5 до 2,0 млрд. лет назад было отложено по крайней мере $6{,}4 \cdot 10^{14}$ т железистых формаций. Мы располагаем очень неполными данными о седиментации в течение этого периода; следовательно, действительный объем железистых формаций, отложенных за это время, почти наверняка был гораздо большим. Железистые формации содержат в среднем примерно 30% Fe (рис. 8.23). Таким образом, общее количество железа в железистых формациях этого периода составляет $\geqslant 2 \cdot 10^{20}$ г, а средняя скорость осаждения железа как составляющей таких формаций при этом должна была быть $\geqslant 0{,}4 \cdot 10^{12}$ г/год.

Имеются сведения, что действительная скорость осаждения железа при образовании отдельных железистых формаций была значительно больше чем $0{,}4 \cdot 10^{12}$ г/год. На рис. 8.24 показано местонахождение провинции же-

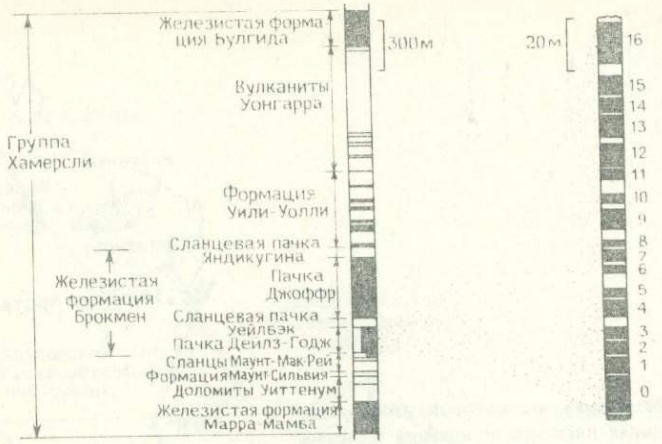


Рис. 8.25. Стратиграфическая колонка группы Хамерсли, на которой представлена железистая формация Брокмен и детали строения пачки Дейлз-Годж [164, 53].

лезистых кварцитов Хамерсли в Западной Австралии; этот район был описан Трендаллом и Блокли [164] (см. также работы [162, 163]). Стратиграфический разрез группы Хамерсли приведен на рис. 8.25. Особенно детально был изучен горизонт Дейлз-Годж — один из членов железистой формации Брокмен [162, 53]. Он состоит из 17 макрополос, изменяющихся по мощности от нескольких метров до 15 м. Макрополосы сложены в основном кремнем и магнетитом с незначительными количествами карбонатов и силикатов. Они переслаиваются с 16 более маломощными сланцеватыми макрополосами. Большая часть сланцеватых макрополос состоит из слоистых хемогенных осадков, содержащих более 15% железа. Внутри макрополос наблюдается два более тонких типа полосчатости: мезополосы и микрополосы.

Мезополосы имеют мощность от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Это те полосы, из-за которых породы были названы полосчатыми железистыми формациями. Кремнистые прослои в мезополосах сложены в основном кварцем и одним или более минералами железа в различных количествах. Они разделены более обогащенными железом мезополосами, содержащими магнетит и тонкозернистую смесь по крайней мере двух из следующих минералов: кварца, гематита, стильпномелана, анкерита и сидерита.

Большинство мезополос имеют внутреннюю слоистость, которая была названа микрополосчатостью [162]. Она обусловлена наличием тонких прослоев железосодержащего минерала или минералов внутри основной массы кварца в кремнистых мезополосах. Наиболее часто железосодержащие минералы представлены карбонатом (анкерит или сидерит), гематитом, стильпномеланом или смесью этих минералов. Интервалы между соседними микрополосами в отдельной кремнистой мезополосе довольно постоян-

ные. В разных мезополосах интервалы между соседними микрополосами колеблются от примерно 0,2 до 2,0 мм. Микрополосы могут иметь толщину 5 мм, но в одной мезополосе никогда не наблюдается больших вариаций интервалов между микрополосами. Большинство микрорасслоенных мезополос кремнистых сланцев имеют толщину от 1 до 40 мм и содержат от 3 до 50 микрополос.

Макро-, мезо- и микрополосы могут быть в целом скоррелированы по всему бассейну Хамерсли. Трендалл [162] убедительно, но не окончательно доказал первичную природу полосчатости во всех трех типах, интерпретируя ее как годичные ленты. Если это так, то тогда при образовании пачки Дейлз-Годж в бассейне Хамерсли ежегодно осаждалось в среднем примерно 20 мг/см^2 железа на площади в 150 000 км^2 [162]. Отсюда следует, что скорость осаждения в целом по бассейну составила $30 \cdot 10^{12}$ г Fe/год, т. е. была примерно в 75 раз больше минимальной средней скорости осаждения железа, рассчитанной ранее для периода от 2,5 до 2,0 млрд. лет назад. Если Трендалл правильно интерпретирует микрополосы, то даже $30 \cdot 10^{12}$ г Fe/год — минимальная цифра для скорости осаждения железа для океанов в целом в течение времени формирования пачки Дейлз-Годж, так как представляется невероятным, что бассейн Хамерсли был единственным местом на земле, где в это время отлагались обогащенные железом осадки.

Данные о скорости отложения железа при формировании руд в бассейне Хамерсли имеют как локальное, так и глобальное значение. Скорость маленькая, но не незначительная по сравнению с суммарным поступлением железа в океаны. В настоящее время скорость поступления осадков в океаны составляет около $2 \cdot 10^{16}$ г/год [79]. Концентрация железа в среднем осадке близка к 5%, следовательно, общий вклад железа в океаны в составе речных осадков равен приблизительно $1 \cdot 10^{15}$ г/год. За период от 2,5 до 2,0 млрд. лет скорость поступления осадка могла превышать современную, но, возможно, не более чем в 2 или 3 раза (см. гл. 6). Содержание железа в осадках в указанное время значительно не менялось, следовательно, во время формирования бассейна Хамерсли поступление осадочного железа в океаны было равно примерно $(1—3) \cdot 10^{15}$ г/год; рассчитанная скорость отложения железа в этом бассейне составляет от 1 до 3% от этой величины.

При циркуляции морской воды через океанские базальты в районах срединно-океанских хребтов в океаны могли поступать значительные количества железа. Анализы содержания лития в глинистых сланцах, приведенные в гл. 6, предполагают, что морская вода циркулировала через базальты с примерно постоянной скоростью. Если суммарное количество морской воды, циркулировавшей ежегодно во время формирования отложений Дейлз-Годж, было близко к $0{,}2 \cdot 10^{17}$ см^3/год, что является наилучшей оценкой скорости потока, и если вся эта вода выносила из горячих базальтов дополнительно 100 млн$^{-1}$ растворенного железа, то в океаны при этом могло поступать около $2 \cdot 10^{12}$ г Fe/год. Эти грубые расчеты показывают, что отложенное в бассейне Хамерсли железо могло частично привноситься при гидротермальных процессах или в небольшом количестве с суши.

В локальном масштабе величина оцененной скорости отложения железа в бассейне Хамерсли накладывает ограничения на ряд предложенных механизмов образования железистых формаций [82]. Лепп и Голдич [115], Гаррелс, Перри и Маккензи [60] и многие другие исследователи отдают предпочтение выветриванию как главному источнику железа в этих осадочных породах. Среднее содержание Mg^{2+} в речной воде в настоящее время равно примерно 4 млн$^{-1}$. Отношение железа к магнию в средней коровой породе составляет приблизительно 1,7. Если Fe^{2+} и Mg^{2+} высвобождались при выветривании пропорционально их количеству в средней породе и если все двухвалентное железо было вынесено в растворе из участка, подвергшегося выветриванию, тогда средняя река в настоящее время должна содержать примерно 7 млн$^{-1}$ Fe^{2+}. Обсуждение данных по докембрийским осадкам, приведенное в гл. 5, показало, что содержание HCO_3^- в реках в то время было грубо сопоставимо с современным, а P_{CO_2} было, вероятно, выше, чем теперь. При таких условиях концентрация Fe^{2+}, равная 7 млн$^{-1}$, в контакте с бескислородной атмосферой могла быть вполне возможной.

Река, содержащая 7 млн$^{-1}$ железа и привносящая ежегодно в бассейн $20 \cdot 10^{12}$ г Fe, должна была иметь скорость потока около $4 \cdot 10^{18}$см^3/год. Эта скорость немного меньше скорости потока реки Амазонки, в три раза больше скорости потока реки Конго и в семь раз — реки Миссисипи [83]. Трудно представить, как вблизи устья такой большой реки могли быть отложены осадки, не содержащие континентального обломочного материала, как в случае полосчатых железистых формаций бассейна Хамерсли. Сторонники выветривания как источника железа в этих осадках неизбежно сталкиваются с труднопреодолимой задачей объяснения механизма отделения растворенных компонентов в такой реке от осадочного груза, наверняка их сопровождавшего.

Можно было бы предположить, что железо привносилось в бассейн подземными водами. Однако рассчитанная скорость потока ($4 \cdot 10^{18}$ см^3/ год) составляет примерно 10% от общего современного речного стока, поэтому трудно представить механизм поступления такого большого количества подземной воды в такие относительно небольшие участки земной поверхности. Эти величины также ставят под сомнение предположение Эйгстера и Чоу [52] о неморском происхождении огромных по объему железистых формаций.

Предпочтительным источником железа в осадочных железных рудах являются вулканические эманации. Во многих случаях связь между вулканизмом и рудоотложением так очевидна, что это предположение является вполне допустимым [88, 68, 69]. В то же время вулканическая ассоциация в бассейне Хамерсли очень изменчива, а большая часть железистых формаций типа Лейк-Сьюпириор была образована как довольно обширные отложения на шельфе или в миогеосинклинальных областях [89]. Несмотря на это, Трендалл и Блокли [164] считают вулканизм наиболее вероятным источником железа в бассейне Хамерсли. Их заключение основано на одновременности вулканической деятельности в соседних районах, на присутствии в полосчатых железистых формациях материала, являющегося, как по-

лагают, обломками вулканических туфов, а также на аналогии с продуктами извержения вулкана Эбеко на Курильских островах [185]. Ежегодно из этого необычно продуктивного вулкана выделяется в растворе около 35—50 т железа. Однако даже при такой скорости разгрузки потребовалось бы много тысяч таких вулканов, чтобы обеспечить ежегодное отложение железа при формировании пачки Дейлз-Годж. Если эти вулканы располагались по периферии бассейна, то они должны были бы находиться не далее чем в миле от него. Если вулканы являлись источником железа, то необходимо, чтобы они были гораздо более продуктивны или чтобы отложение железистой формации в бассейне Хамерсли происходило в течение более длительного времени, причем должны были бы существовать особые механизмы, препятствовавшие поступлению вулканического обломочного материала в район отложения железной руды.

Подводный вулканизм и сопутствующая циркуляция морской воды через срединно-океанские хребты — более вероятный механизм образования растворенного железа, однако приведенные выше расчеты показали, что возможная максимальная скорость поступления железа в океаны из этого источника значительно меньше, чем рассчитанная скорость отложения железа в бассейне Хамерсли. Даже если оценки скорости поступления железа несколько завышены, маловероятно, что все железо, поступавшее по протерозойским аналогам срединно-океанских хребтов, каким-то образом попало в бассейн Хамерсли во время отложения пачки Дейлз-Годж. Происхождение небольших по объему железистых формаций, многие из которых тесно ассоциируются с вулканами, возможно, действительно связано с процессами вулканизма, но это кажется невероятным для огромных по объему формаций типа Лейк-Сьюпириор, таких, как в бассейне Хамерсли.

Нам остается только предположить, что наиболее вероятным источником железа в формациях подобного типа были сами океаны, поскольку рассчитанная скорость отложения Fe в бассейне Хамерсли слишком высока. На первый взгляд океаны являются довольно проблематичным источником этого металла. Содержание железа в морской воде в настоящее время составляет примерно 2 мкг/кг, и эта концентрация явно недостаточна для образования огромных месторождений железной руды. Низкая концентрация железа в окисленной морской воде обусловлена ничтожной растворимостью $Fe(OH)_3$, а в восстановительной обстановке — низкой растворимостью пирита. При промежуточных состояниях окисления или в восстановительных условиях в отсутствие соединений серы морская вода может стать насыщенной по отношению к сидериту и/или анкериту. В морской воде, насыщенной по отношению к сидериту и кальциту, отношение активностей Fe^{2+} и Ca^{2+} равно отношению растворимых продуктов. При таких условиях при 25°C

$$\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Ca^{2+}}} = \frac{K_{сид}}{K_{кал}} = \frac{10^{-10,55}}{10^{-8,34}} = 6,0 \cdot 10^{-3}. \qquad (8.8)$$

Ни Ca^{2+}, ни Fe^{2+} не образуют сильных комплексов в морской воде. После обсуждения этого вопроса [82, 35] было отмечено, что константа устойчи-

вости $FeOH^+$ почти определенно на несколько порядков меньше величин, приведенных ранее, и даже при значениях pH, равных 8, в морской воде в составе этого комплекса присутствует менее 1% Fe^{2+}. Если концентрации Ca^{2+} в протерозойской и современной морской воде равны, то концентрация железа при насыщении в отношении сидерита и кальцита должна была быть равна примерно 3 млн$^{-1}$. Следовательно, в прошлом морская вода могла содержать довольно ощутимые концентрации железа.

Низкое содержание железа в нормальных мелководных карбонатных осадках, отложенных в период между 2,0 и 3,0 млрд. лет назад, указывает на то, что даже в это время содержание железа в нормальной поверхностной морской воде было крайне низким. Если в течение этого периода морская вода содержала несколько промилле железа, то она должна была находиться на глубине и/или в аномальной близповерхностной обстановке. Борхерт [16, 17] предположили, что некоторое количество железа, принесенное в океаны в составе речных осадков в течение этого периода, было восстановлено на глубине, затем вынесено к поверхности в областях апвеллинга, окислено и осаждено в виде оксидов и других минералов железа в прибрежной мелководной обстановке. Представляется, что эта гипотеза является наиболее достоверной гипотезой происхождения железистых формаций [82].

Образование Fe^{2+} в морских осадках. Любая модель формирования огромных по объему железистых формаций типа Лейк-Сьюпириор должна объяснить или по крайней мере обосновать наличие больших количеств Fe^{2+} и SiO_2, их перенос в бассейны отложения и образование четырех вышеупомянутых типов таких формаций. При этом должны быть учтены некоторые довольно строгие ограничения, касающиеся природы докембрийских океанов и процессов, происходивших в них. Свежие пелагические осадки в восточных акваториях Атлантического и Тихого океанов содержат небольшое количество органического материала, при разложении которого создаются условия слабовосстановительного диагенеза [55, 101, 51, 87]. Этот тип диагенеза включает восстановление O_2 и NO_3^- в поровых водах, сопровождающееся восстановлением Mn^{3+} и Mn^{4+} до Mn^{2+} и Fe^{3+} до Fe^{2+}. При этом не происходит восстановления SO_4^{2-} до S^{2-}, т. е. результаты такого диагенеза отличаются от результатов диагенеза в осадках, содержащих большие концентрации органического материала [13]. Концентрация некоторых основных составляющих поровых вод в слабовосстановленных осадках схематически показана на рис. 8.26. На рис. 8.27 приведены фактические концентрации Mn, Fe, NO_3^-, Ni и Cu в поровых водах из керна станции M в районе MANOP в восточной акватории Тихого океана. Эти данные находятся в соответствии с прогрессивным окислением обычного морского органического материала окислителем, дающим наибольшее изменение свободной энергии на моль окисленного органического углерода. Процесс продолжается до тех пор, пока не будут израсходованы все потенциальные окислители или не исчерпается запас окисляющего органического вещества. Последовательность реакций, обоснованных термодинамически-

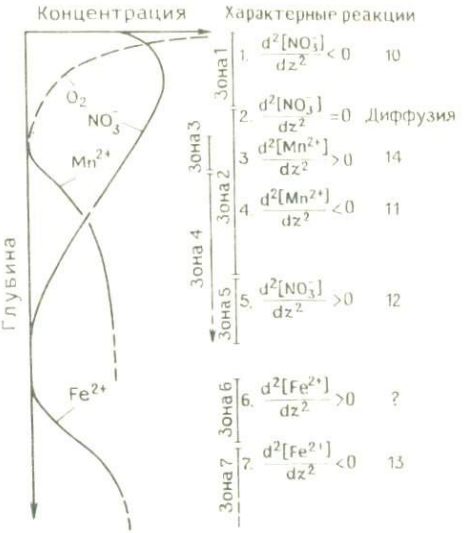


Рис. 8.26. Схематическое изображение изменений, протекающих в поровых водах слабоокисленных осадков [55] (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

ми данными, показана в табл. 8.13. Приведенные данные свидетельствуют о том, что предпочтительным окислителем является O_2, затем следуют NO_3^- или Mn^{4+}, потом Fe^{3+} и, наконец, SO_4^{2-}. Наименее благоприятной является реакция 6 (см. табл. 8.13).

Соответствие между предсказанной в этой таблице последовательностью и редокс-реакциями на рис. 8.27 поразительно. Концентрации Mn и Fe в поверхностных осадках станции M района MANOP на глубине 30 см намного выше по сравнению с концентрациями этих элементов в придон-

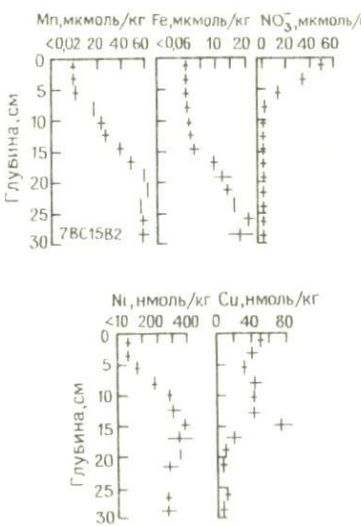


Рис. 8.27. Концентрация Mn, Fe, NO_3^-, Ni и Cu в поровых водах поверхностных осадков станции M района MANOP [55] (воспроизведено с разрешения компании Scientific Publishing Company).

Таблица 8.13. Реакция окисления осадочного органического вещества [55]

1.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2 \longrightarrow 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime} = -3190$ кДж/моль глюкозы
2.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 236MnO_2 + 472H^+ \longrightarrow 236Mn^{2+} + 106CO_2 + 8N_2 + H_3PO_4 + 366H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime} = -3090$ кДж/моль (бёрнессит) -3050 кДж/моль (нсутит) -2920 кДж/моль (пиролюзит)
3a.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 94{,}4HNO_3 \longrightarrow 106CO_2 + 55{,}2N_2 + H_3PO_4 + 177{,}2H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime} = -3030$ кДж/моль
3b.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 84{,}8HNO_3 \longrightarrow 106CO_2 + 42{,}2N_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 148{,}4H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime} = -2750$ кДж/моль
4.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212Fe_2O_3$ (или $424FeOOH$) $+ 848H^+ \longrightarrow$ $424Fe^{2+} + 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 530H_2O$ (или $742H_2O$) $\Delta G^{\circ\prime} = -1410$ кДж/моль (гематит, Fe_2O_3) -1330 кДж/моль (болотный гётит)
5.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{2-} \longrightarrow 106CO_2 + 16NH_3 + 53S^{2-} + H_3PO_4 + 106H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime} = -380$ кДж/моль
6.	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) \longrightarrow 53CO_2 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_3PO_4$ $\Delta G^{\circ\prime} = -350$ кДж/моль

ной морской воде. Концентрация железа в изученных кернах на глубине 30 см (20 мкмоль/кг = 1,1 млн$^{-1}$) составляет одну треть от концентрации Fe^{2+} в морской воде, насыщенной по отношению к сидериту и кальциту при 25°С (см. выше). Следовательно, в таких условиях могут быть образованы ощутимые количества Fe^{2+} при восстановлении Fe^{3+}.

Согласно данным Фрёлиха и др. [55] и Клинкхаммера [101], скорость поступления марганца в слабовосстановительной обстановке составляет примерно $3 \cdot 10^{-15}$ моль/(см^2/с). Если на всем дне океана существовала слабовосстановительная обстановка, то скорость образования Mn^{2+} должна была быть около $20 \cdot 10^{12}$ г/год. Величина скорости образования Fe^{2+} более неопределенная; вероятно, она сопоставима со значениями для Mn^{2+}, но потенциально выше. Аллер и Бенинджер [2] изучили поток растворенных аммония, марганца и кремния из придонных осадков в заливе Лонг-Айленд, США. Потоки сильно изменялись во времени и в пространстве. Предположенный средний поток Mn^{2+} (0,42 ммоль/(м^2/сут) = $= 5 \cdot 10^{-13}$ моль/(см^2/с)) является, следовательно, довольно неопределенным, но эти результаты показывают, что рассчитанные потоки в слабовосстановительных обстановках могли быть несколько более низкими, чем для океанов в целом. Изучение количества Mn^{2+}, высвобожденного из осадков в дельте реки Миссисипи, проведенное Трефраем и Пресли [161], показало, что примерно 45% Mn в быстро накапливающихся дельтовых осадках теряется и переходит в вышележащую морскую воду. Эти авторы подсчитали, что дельтовые осадки в целом теряют около $(2—3) \cdot 10^{10}$ г Mn/год. Количество осадков, вынесенное рекой Миссисипи ($1{,}5 \cdot 10^{14}$ г/год), составляет около 0,7% от общего количества осадков, достигающих океаны в настоящее время. Если поведение Mn в дельте Миссисипи типично и для других дельт, то количество его, высвобождающееся при восстановлении и поступающее затем в воду в прибрежной обстановке, составляет примерно $(3—4) \cdot 10^{12}$ г/год. Все эти цифры показывают, что восстановление Mn^{4+} до Mn^{2+}, сопровождающееся переходом последнего из осадков в вышележащую толщу воды, составляет значительную часть морского геохимического цикла этого элемента.

В настоящее время к океанской воде добавляются очень небольшие количества Mn и Fe, которые восстанавливаются в слабовосстановленных осадках ниже поверхности морская вода — осадок. Оба металла испытывают вторичное окисление и переосаждаются в верхнем толщиной в несколько сантиметров слое осадка, где присутствует молекулярный кислород [103]. При стационарном состоянии процесса редукции в результате направленной вверх диффузии и переосаждения этих металлов возникают профили растворенного и твердого Mn, аналогичные показанным на рис. 8.28.

В участках моря с очень низкой концентрацией молекулярного кислорода образованные в слабовосстановленных осадках Mn^{2+} и Fe^{2+} не переосаждаются, а переходят в морскую воду. В таких условиях концентрации этих элементов в придонных водах могут приближаться к таковым в поровых водах осадков. Действительная концентрация Mn^{2+} и Fe^{2+} в любой определенной порции придонной воды должна определяться скоростью об-

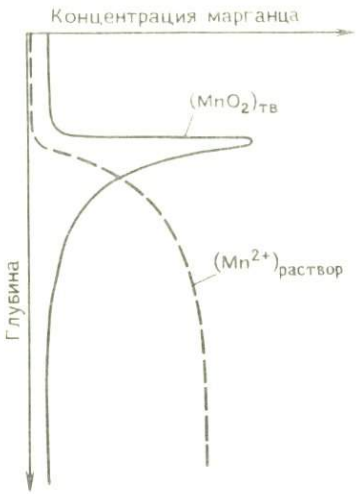


Рис. 8.28. Схематическое изображение поведения Mn в растворе и в твердой фазе с слабоокисленной осадочной колонке при установившемся равновесии [55] (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

разования этих ионов в осадочной колонке, скоростью перехода в придонную воду и удалением от поверхности вода — осадок различными механизмами транспортировки. Очевидно, что редокс-реакции могли быть значительными источниками Mn^{2+} и Fe^{2+} в тех участках океана, где количества захороненного с окисленными морскими осадками органического материала было недостаточно, чтобы достигнуть стадии восстановления SO_4^{2-}, и где придонные воды фактически не содержали свободного O_2. Такие условия могли преобладать в докембрийскую эру. Если давление кислорода в атмосфере было примерно $\leqslant 4 \cdot 10^{-3}$ атм ($\leqslant 0{,}02$ ФАУ), как это было предположено в гл. 7, тогда концентрация молекулярного кислорода в поверхностной воде составляла $\leqslant 5$ мкмоль/л. Такая концентрация O_2 в придонных водах легко нейтрализовалась потоками Mn^{2+} и Fe^{2+}, подобными описанным Клинкхаммером [102].

Дривер [48] отметил, что морская вода, содержащая так мало O_2, легко превращается в восстановленный раствор с ощутимыми количествами H_2S за счет погружения органического материала, образованного в эйфотической зоне. Даже в современном океане кислород может быть почти или полностью израсходован на окисление органического материала в водной колонке, а в водах ряда замкнутых и полузамкнутых бассейнов присутствует значительное количество H_2S [41]. Возможно, в настоящее время наиболее известным из анаэробных бассейнов является Черное море. Вода в верхнем 200-метровом слое этого бассейна насыщена кислородом. Ниже этой глубины присутствует H_2S, так как количество поступающего органического материала, образующегося при близповерхностном фотосинтезе, превышает количество поступающих O_2 и NO_3^-, требующихся для его окисления. Поэтому бактериальное окисление в водной колонке органического вещества приводит к восстановлению SO_4^{2-} до S^{2-}. Как показано на рис. 8.29, концентрация железа при таких условиях составляет только

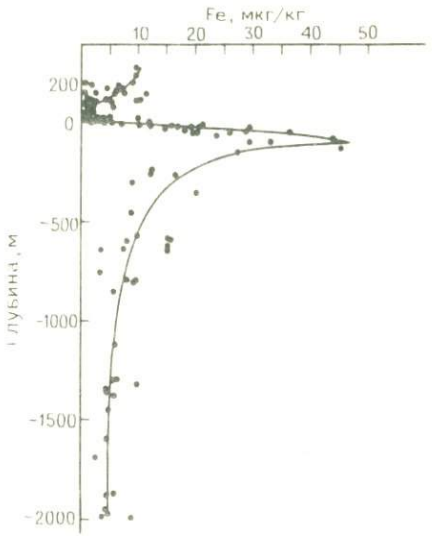


Рис. 8.29. График изменения концентрации растворенного железа в водах Черного моря. Данные для 23 станций нанесены относительно уровня, на котором концентрация кислорода равна нулю [153] (© Американский Геофизический союз).

10 мкг/кг (0,01 млн$^{-1}$), т. е. гораздо меньше концентрации Fe в поровых водах слабовосстановленных осадков. Концентрация железа несколько выше в переходной зоне, близ глубины 200 м, но в верхней части 200-метровой зоны она низкая и варьирующая. В анаэробных водах Черного моря концентрация марганца довольно высокая (рис. 8.30). Она достигает умеренного максимума в переходной зоне и падает до очень низких значений в верхней окисленной части 200-метровой водной колонки. На рис. 8.31 видно, что вблизи переходной зоны, где Mn^{2+} окисляется и осаждается, наблюдается высокая концентрация осажденного марганца.

Данные для Черного моря сходны с данными для других анаэробных бассейнов [154, 86]. Было ясно показано, что в анаэробных условиях мобилизуются небольшие количества железа, в то время как количества марганца могут быть ощутимые. Видимо, мобилизация эквивалентных количеств железа требует промежуточных состояний окисления. В прошлом железо могло быть мобилизовано в анаэробных условиях в тех случаях, если морская вода не содержала сульфата, поскольку при отсутствии S^{2-} концентрация железа не должна лимитироваться растворимостью сульфидов железа [48]. Главным противоречием модели протерозойской морской воды, свободной от SO_4^{2-}, является трудность в объяснении корреляции между содержаниями пирита и органического углерода в протерозойских глинистых сланцах. Как было отмечено в разд. 3, масштабы серного цикла в период от 2,0 до 3,0 млрд. лет назад были, очевидно, такими же, как и в настоящее время, и маловероятно, чтобы в течение этого периода приток речных сульфатов в океаны настолько уменьшился, что концентрация SO_4^{2-} стала очень низкой. Следовательно, необходимо изучить условия, при которых сильно анаэробные обстановки не должны были широко распространяться

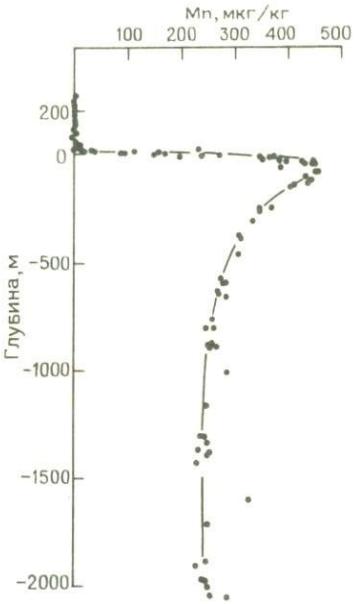


Рис. 8.30. График изменения концентрации растворенного марганца в водах Черного моря. Данные для 23 станций нанесены относительно уровня, на котором концентрация кислорода равна нулю [153] (© Американский Геофизический союз).

в океанах, пока содержание кислорода в атмосфере оставалось таким низким, как $4 \cdot 10^{-3}$ атм.

Главным, очевидно, является условие, предусматривающее, что поступление органического материала в открытые океаны не превышало поступлений кислорода и окисленных материалов. Вычисления максимально допустимой скорости фотосинтеза в поверхностных водах в такой обстановке являются очень неопределенными, но, видимо, она должна была составлять менее 1% от средней в настоящее время. Открытые океаны должны были быть, вероятно, почти, но не полностью безжизненными. В заключительном разделе этой главы на основании других данных будет высказано предположение, что в период между 2,0 и 3,0 млрд. лет назад глобальная скорость фотосинтеза была гораздо ниже, чем в настоящее время, и продуктивность открытых океанов действительно могла быть очень небольшой.

Дело, однако, осложняется возможным привносом в океаны H_2S с гидротермально циркулирующей морской водой. Концентрация H_2S в таких растворах в настоящее время составляет около 4 ммоль/кг. При современной скорости циркуляции морской воды через горячие базальты это соответствует глобальной скорости поступления H_2S, равной примерно $1 \cdot 10^{11}$ моль H_2S/год. Если в поверхностном слое морской воды присутствовало 5 мкмоль O_2/кг, океаны содержали примерно половину современного количества воды, а время циркуляции было порядка 500 лет, то поступление O_2 в более глубокие участки океанов составляло примерно

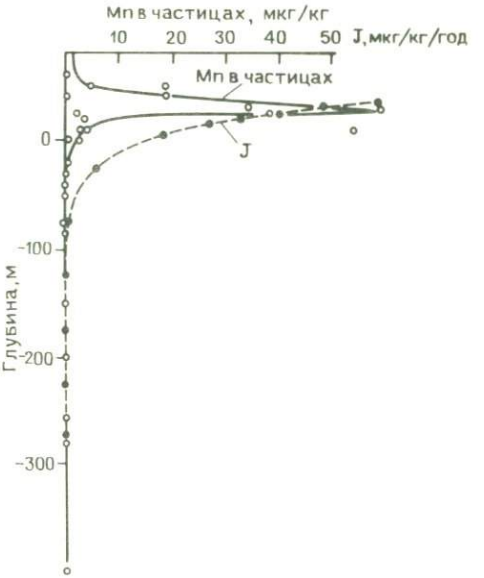


Рис. 8.31. График изменения концентрации марганца (в частицах) в водах Черного моря и рассчитанная in situ скорость J образования частиц марганца, необходимая для поддержания постоянного содержания растворенного марганца [153] (© Американский Геофизический союз).

$$\frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ моль } O_2/\text{кг} \times 0{,}7 \cdot 10^{21} \text{ кг}}{500 \text{ лет}} = 7 \cdot 10^{12} \text{ моль } O_2/\text{год}.$$

Следовательно, поступление H_2S в более глубокие участки океанов было значимым только по сравнению с поступлением кислорода, и почти над всем дном океана могла находиться слабоокисленная морская вода. Действительное содержание O_2 в придонной воде, по-видимому, определяется в основном балансом между скоростями поступления его и органического дитрита.

Все вышеприведенные аргументы, очевидно, являются спорными, но они показывают, что большие слои придонных вод могут быть сравнимы с современными поровыми водами в слабовосстановленных осадках и что скорость поступления Fe^{2+} могла быть достаточной для образования железистых формаций типа Лейк-Сьюпириор.

Перенос Fe^{2+} в близповерхностных условиях. Глубинные воды в настоящее время перемещаются вверх со средней скоростью около 5 м/год. Это соответствует времени смешения океанской воды в течение 1000 лет. В участках сильного апвеллинга, особенно вдоль западных окраин континентов, направленный вверх поток воды может иметь гораздо большую скорость. Уолш [178] приводит цифру 10^{-2} см/с, т. е. 3000 м/год, для вертикальной скорости апвеллинга вблизи побережий Перу, Северо-Западной Африки и Калифорнии. Геометрия этих течений довольно непостоянная, ширина их, считая от побережья, достигает обычно нескольких десятков километров. Условия циркуляции в регионах апвеллинга могут быть чрез-

вычайно сложными, что схематически показано на рис. 8.32. Интенсивность апвеллинга обычно изменяется по сезонам, но может варьировать и вне зависимости от них. Следовательно, реконструкция условий апвеллинга в таких районах, как бассейн Хамерсли или Лабрадор-Троф, является крайне трудной задачей. Однако можно попытаться определить вероятность поступления значительного количества железа с обогащенными железом глубинными водами в районах интенсивного апвеллинга.

Протяженность северной оконечности бассейна Хамерсли составляет около 400 км (см. рис. 8.24). Если ширина потока апвеллинга, считая от побережья, равна 50 км и он поднимается вдоль половины длины бассейна с вертикальной скоростью 3000 м/год, а вода в нем содержит 1,0 млн$^{-1}$ Fe^{2+}, то общее годовое поступление Fe^{2+} должно быть равно

$$1{,}0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г } Fe^{2+}}{\text{см}^3\text{м.в.}} \times 3 \cdot 10^5 \frac{\text{см}}{\text{год}} \times 50 \cdot 10^5 \text{ см} \times 200 \cdot 10^5 \text{ см} = 30 \cdot 10^{12} \frac{\text{г } Fe^{2+}}{\text{год}}.$$

Этот расчет показывает, что посредством предложенного механизма можно объяснить оцененную скорость отложения железа в бассейне Хамерсли в течение времени формирования пачки Дейлз-Годж. Расчет, конечно, не доказывает, что поступление железа осуществлялось именно таким путем.

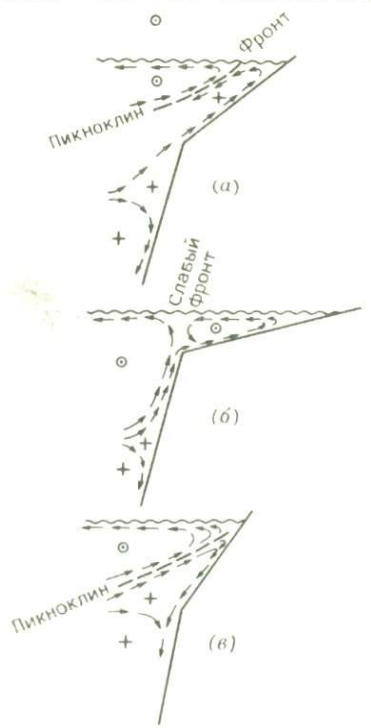


Рис. 8.32. Циркуляция в районах апвеллинга [177]: *а* — двухсекционная, вероятная близ побережья Орегона; *б* — двухсекционная, вероятная для северо-западного побережья Африки; *в* — односекционная, вероятная для побережья Перу. Крестик указывает на движущийся вверх поток, кружок с точкой указывает на поток в направлении к экватору (воспроизведено с разрешения компании John Wiley and Sons, Inc.).

Если концентрация железа в водах района апвеллинга была такой высокой, как 20 млн$^{-1}$ [53] или 100—400 млн$^{-1}$ [124], то решение проблемы поступления железа несколько облегчается. Однако представляется невероятным, чтобы глубокие океанские воды имели такие высокие концентрации Fe^{2+} в периоды, соответствовавшие отложению железистых формаций бассейна Хамерсли.

Аналогами докембрийских полосчатых железистых формаций могут быть некоторые из самых крупных осадочных месторождений марганца, образовавшиеся в фанерозое [28]. Эти месторождения формировались в районах теплого климата, когда происходили трансгрессии моря и на океанском дне преобладали анаэробные условия. Одними из крупнейших месторождений такого типа являются недавно открытые месторождения Грут-Айленд в заливе Карпентария. Рудный горизонт здесь входит в состав альбских слоев Маллмен. К другим крупным марганцевым месторождениям подобного типа относятся оксфордское (поздняя юра) месторождение Моланго в Мексике и нижнеолигоценовые марганцевые месторождения в районе Черного моря (Никопольское на Украине и Чиатурское в Грузии). Запасы месторождений в этих районах составляют около 1,7 млрд. т при содержании Mn от 13 до 33%. Запасы руды на месторождении Моланго оцениваются в 15 млрд. т при содержании Mn $\geqslant$ 10%. Геология этих месторождений свидетельствует о том, что содержащийся в них Mn высвободился из слабовосстановленных осадков океанского дна и марганцевые руды были отложены из морской воды в районе апвеллинга в прибрежной обстановке. Очень низкое содержание железа в описываемых рудах вполне понятно, поскольку Fe^{2+} осаждался как составляющая сульфидов железа в сильновосстановительной обстановке и не мог в значительных количествах присутствовать в водной колонке.

Процессы, приводящие к осаждению железистых формаций. Глубокие анаэробные океанские воды, возможно, содержали значительное количество питательных веществ. В районах апвеллинга они должны были стать доступными для фотосинтезирующих организмов. Следовательно, участки, где отлагались железистые формации, были участками значительной биологической активности [48]. Остатки органического вещества микроорганизмов, живущих в поверхностных слоях, возможно, реагировали с сульфатом морской воды с образованием H_2S и CO_2. В таких анаэробных условиях должны были осаждаться сульфиды железа, и, возможно, этим объясняется образование железистых формаций пиритового типа в более глубоких, удаленных от побережья районах. Углерод двуокиси углерода, образовавшегося при окислении органического материала в таких районах, должен быть изотопно легким. Он должен был смешиваться с CO_2, HCO_3^- и CO_3^{2-}, содержащимися в водах района апвеллинга, в результате чего могли образоваться смеси с явно отрицательными значениями $\delta^{13}C$. Такие значения отмечались для углерода сидеритов и анкеритов в карбонатных железистых формациях. Данные, приведенные на рис. 8.33, показывают, что значения $\delta^{13}C$ сидеритов и анкеритов из пачки Дейлз-Годж железистой

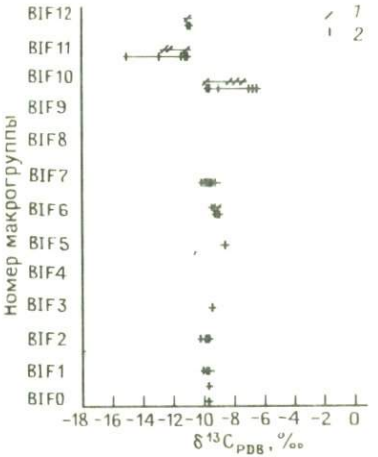


Рис. 8.33. Распределение значений $\delta^{13}C$ в сидеритах и анкеритах из пачки Дейлз-Годж [9] (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.). *1* — сидерит; *2* — анкерит.

формации Брокмен из бассейна Хамерсли группируются около $-10‰$, но сильно варьируют даже в пределах одной макрополосы. Баур и др. [8] подтвердили эти данные и показали, что существует корреляция между изотопным составом углерода карбонатов и минеральным составом микрополос в железистой формации Брокмен. По-видимому, очень изотопно легкий углерод присутствует в микрополосах, содержащих мало карбоната, но много магнетита. Такие же взаимоотношения между минеральным составом и значениями $\delta^{13}C$ были установлены Перри и Таном [136] для карбонатов из железистой формации Бивабик в Миннесоте (рис. 8.34).

Рис. 8.34. Значения $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в карбонатах из железистой формации Бивабик [136]; показаны поля распространения не содержащих магнетита пород. Рисунок взят из работы «Генезис докембрийских железных и марганцевых месторождений». Докл. Киевского симпозиума 1970 г. © ЮНЕСКО, 1873 (воспроизведено с разрешения ЮНЕСКО).

Типичные морские карбонаты из разреза бассейна Хамерсли имеют значения $\delta^{13}C$, близкие к 0‰ (рис. 8.35). Они, следовательно, являются нормальными (см. разд. 2) и подтверждают вывод о том, что отрицательные значения $\delta^{13}C$ сидеритов и анкеритов из железистых формаций представляют собой скорее локальные отклонения, а не вариации этих значений для океанов в целом.

Амплитуда различий между значениями $\delta^{13}C$ карбонатов железа и нормальных морских карбонатов показывает, что при образовании железистых формаций количество CO_2, добавленное к морской воде в результате разложения органического материала, сопоставимо с общим содержанием растворенного в ней карбоната. Этот вывод не является неожиданным. Определения $\delta^{13}C$ показали, что 1 ммоль/л из 4,3 ммоль/л общего растворенного карбоната в водах Черного моря образовался при окислении органического углерода [41]. Если концентрация общего растворенного в морской воде карбоната в период от 2,0 до 3,0 млрд. лет назад была сходна с современной, то такие же количества CO_2 должны были быть добавлены к водам района апвеллинга на окраине бассейна Хамерсли или в других аналогичных обстановках. Так как при реакции органического материала с сульфатом для образования одного моля CO_2 требуется полмоля S^{2-}, то концентрация сульфида в придонных водах в районах распространения сульфидных фаций железистых формаций могла достигать 0,5 ммоль/л. Эта величина значительно больше соответствующей величины (примерно 0,02 ммоль/л), предположенной для железа в анаэробной морской воде. Следовательно, осаждение железа в районах развития сульфидных железистых формаций могло быть достаточно полным. Наличие железа при отложении других типов железистых формаций, количественно более важных, чем сульфидный тип, могло обеспечиваться при движении морской воды в районах апвеллинга и в бассейне отложения, а также при удалении из водной толщи сероводорода другими путями, помимо отложения сульфидов железа.

Рис. 8.35. Значения $\delta^{13}C$ в карбанатах из доломитизированных известняков и железистых формаций бассейна Хамерсли. Линии соединяют значения $\delta^{13}C$ карбонатов из одних и тех же образцов [9] (воспроизведено с разрешения компании Perhamon Press, Ltd.).

Железистые формации в целом бедны P_2O_5 Это соответствует ожидаемой относительно низкой концентрации питательных веществ в апвеллинговых анаэробных придонных водах. Однако растворы, из которых были отложены метаморфизованные железистые формации, имеющие возраст примерно 2,1 млрд. лет, в Вярилёнкилё и некоторых других районах Финляндии, по-видимому, являются исключением их этого правила [112]. В Вярилёнкилё породы представлены обогащенными пирротином черными кристаллическими сланцами и филлитами. Руды отличаются исключительно высокими содержаниями P_2O_5 (~ 2,5%) и CaO (~ 3,5%), обусловленными присутствием повсеместно распространенного апатита, а также сравнительно высокими содержаниями S^{2-} (~ 2%) и C^0 (~ 1%), которые связаны с обогащенными железом прослоями метапелитов.

Поднятие к поверхности глубинных вод в участка апвеллинга несомненно сопровождалось уменьшением давления. Оно также могло сопровождаться увеличением температуры, испарением и дегазацией [48]. Все эти процессы должны приводить к осаждению карбонатных минералов. Тот факт, что анкерит и сидерит являются преобладающими минералами железистых формаций, а кальцит в них встречается редко, указывает, что отношение $m_{Fe^{2+}}/m_{Ca^{2+}}$ в районах осаждения карбоната было больше чем примерно $6 \cdot 10^{-3}$ (см. равенство (8.8)). То обстоятельство, что родохрозит присутствует редко, свидетельствует о том, что отношение Mn^{2+}/Fe^{2+} не было меньше чем

$$\frac{m_{Mn^{2+}}}{m_{Fe^{2+}}} < \frac{K_{род}}{K_{сид}} = \frac{10^{-10,4}}{10^{-10,55}} = 1,4. \qquad (8.9)$$

С другой стороны, наличие очень значительных количеств марганца в большинстве сидеритов и анкеритов указывает на то, что отношение Mn^{2+}/Fe^{2+} в морской воде районов апвеллинга ни в коей мере не было незначительным.

Удаление CO_2 из вод районов апвеллинга должно было привести к увеличению pH и, следовательно, к осаждению силикатов и карбонатов железа при подъеме глубинной морской воды. Частая ассоциация силикатных и карбонатных железистых формаций может являться следствием совместных процессов, ведущих к осаждению минералов обоих типов формаций.

Хардер [70] показал, что глинистые минералы, содержащие железо, могут быть синтезированы за короткое время в восстановительных условиях при температурах 3 и 20°C. Для синтеза бедных кремнием двуслойных железистых глинистых минералов типа гриналита и шамозита и обогащенных кремнием трехслойных железистых глин нонтронитового типа, очевидно, необходимы восстановительные условия. К сожалению, слишком мало известно относительно поля устойчивости и продуктов растворимости обычных силикатов железа из железистых формаций, чтобы точно определить условия их осаждения.

Прибрежные железистые формации в основном, но не всегда состоят из оксидов и кремнистых прослоев. В формации Сокомен значительная

часть карбонатов была отложена в периодически изменяющихся условиях околоприливной зоны. Обогащенные железом пласты в оксидных железистых формациях обычно содержат смесь магнетита и гематита. Димрот и Човел [44] показали, что в формации Сокомен из района Центральной Лабрадорской впадины в Квебеке магнетит и спекулярит отлагались неоднократно. Бóльшая часть этих минералов была образована в период раннего диагенеза; последующая кристаллизация оксидов железа происходила во время позднего диагенеза. При диагенезе железистой формации Сокомен железо, очевидно, было вполне подвижным. Металл концентрировался в наиболее проницаемых участках осадков; при перемещении железа в ходе диагенеза минералы, подвергшиеся ранней дегидратации и цементации, изменялись очень мало.

В противоположность высокоэнергетической обстановке, в которой была отложена обогащенная оксидом железа формация Сокомен, такие же образования в бассейне Хамерсли были сформированы в стабильных, исключительно спокойных условиях, где химическое осаждение было чувствительно к сезонным колебаниям и контролировалось климатом. Образование мезополосчатости, очевидно, происходило под влиянием процессов диагенеза [164], поэтому она не может быть использована в качестве доказательства химической природы первичной обстановки отложения. Тем не менее одним из требований любой модели образования этих осадков является необходимость объяснить большой масштаб неполного окисления закисного железа до окисного в пределах бассейна отложения.

Предложенная модель может объяснить это неполное окисление со значительной степенью достоверности. Средняя скорость перемещения молекулярного кислорода над океанами аналогична таковой для других газов. Было показано [135], что средняя скорость перемещения радона близка к 3 м/сут, а для CO_2 составляет около 5 м/сут [128, 129]. Эти цифры показывают, что средняя скорость переноса O_2 из атмосферы в морскую воду приблизительно равна

$$\delta_{O_2} = 0{,}3\,({}_{\text{рав}}m_{O_2} - m_{O_2}), \tag{8.10}$$

где δ_{O_2} — число молекул O_2, проходящих через 1 см^2 поверхности океана в сутки; ${}_{\text{рав}}m_{O_2}$ — концентрация O_2 в молях/л в морской воде в равновесии с атмосферой; m_{O_2} — действительная концентрация O_2 в молях/л в перемешанном близповерхностном слое воды.

Если предположить, что давление атмосферного кислорода достигало $0{,}4 \times 10^{-3}$ атм, то равновесная концентрация его в морской воде равнялась приблизительно 5 мкмоль/л. Если воды бассейна Хамерсли были в основном свободны от O_2, ежегодная скорость переноса кислорода из атмосферы в бассейн Хамерсли была равна приблизительно

$$\frac{dM_{O_2}}{dt} \approx 0{,}3 \times 5 \cdot 10^{-6}\ \text{моль/л} \times 365\ \text{сут/год} \times 1{,}5 \cdot 10^{15}\ \text{см}^2 \approx$$
$$\approx 8 \cdot 10^{11}\ \text{моль}\ O_2\text{/год}. \tag{8.11}$$

Поскольку 1 моль O_2 может окислить 4 моль Fe^{2+} до Fe^{3+}, то $8 \cdot 10^{11}$ моль O_2 могут окислить $8 \cdot 10^{11} \times 4 \times 56 = 180 \cdot 10^{12}$ г Fe. Это количество в шесть раз больше рассчитанной годовой скорости осаждения железа в бассейне Хамерсли при отложении пачки Дейлз-Годж железистой формации Брокмен. Этот результат является обнадеживающим. Он предполагает, что для образования наблюдаемого количества Fe_2O_3 в бассейне Хамерсли количества молекулярного кислорода, вероятно, было достаточно, но приток O_2, очевидно, был довольно медленным, поэтому условия в бассейне не стали очень окислительными. Редокс-баланс бассейна точно не известен, но присутствие соединений закисного железа и редкость нахождения марганца в оксидных соединениях предполагают, что в водной толще бассейна редко достигалась концентрация O_2, равная 5 мкмоль/л.

К окислению Fe^{2+} могли приводить и другие процессы, а не только реакция с растворенным O_2. Кернс-Смит [25], например, предположил, что окислительным агентом могли быть УФ-фотоны. Хорошо известно, что Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} под воздействием ультрафиолетового облучения (254 нм) в довольно сильнокислой среде. H_2 является побочным продуктом реакции. При pH выше 6,5 образование Fe^{3+} может быть связано с присутствием $Fe(OH)^+$, который является чувствительным к световым волнам длиной несколько больше 400 нм [20]. Количественная сторона вопроса фотохимического окисления $Fe(OH)^+$ при образовании железистых формаций остается неясной.

В апвеллинговых течениях совместно с железом из слабовосстановленной обстановки должно переноситься значительное количество марганца. Железные руды из протерозойских полосчатых железистых формаций обычно обеднены марганцем (см. табл. 8.12), но марганцевые руды часто встречаются в бассейнах отложения [24]. Вероятно, Mn^{2+} остается в растворе до тех пор, пока Fe^{2+} в основном из него не удалится при окислении и осаждении, и поэтому основная масса оксидов марганца пространственно отделена от оксидов железа. Важную роль играла также фоторедукция Mn^{3+} и Mn^{4+} под действием растворенных органических соединений [157].

Количественные аспекты переноса и отложения марганца до сих пор являются неопределенными, но ряд данных позволяет предполагать, что отложение оксидов Fe^{3+} и Mn^{4+} было интенсивным. На рис. 8.36 приведены концентрации редкоземельных элементов в современной морской воде и в четырех пробах осадков и осадочных пород, обогащенных Fe-Mn-оксидами. Сильное обеднение Ce морской воды и трех проб осадков, возможно, обусловлено окислением Ce^{3+} до Ce^{4+} и удалением последнего из морской воды вместе с марганцевыми конкрециями [137, 49] (см. также гл. 9, разд. 5).

На рис. 8.37 показано распределение редкоземельных элементов в современных металлоносных осадках, обогащенных остатками скелетов рыб, а также в апатите из богатой P_2O_5 железистой формации Вярилёнкилё. Сходство в степени обеднения Ce современных осадков и образца, представляющего обогащенную апатитом полосчатую железистую формацию Пааккё, поразительно. Подобное обеднение характерно и для распределения редко-

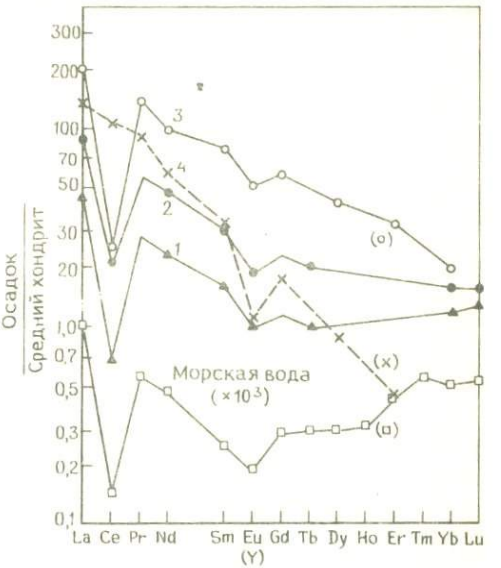


Рис. 8.36. Распределение нормализованных относительно хондрита редкоземельных элементов (РЗЭ) в морской воде и в Fe-Mn-химических осадках [57]. *1* — усредненные осадки сводовой части Восточно-Тихоокеанского поднятия; *2* — усредненные осадки склона Восточно-Тихоокеанского поднятия; *3* — кипрская охра; *4* — силурийские полосчатые Fe-Mn-химические отложения, Мэн (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

земельных элементов в фосфоритах Квинсленда, а также в апатитовых концентратах из Флориды. Вероятно, процессы, ответственные за предпочтительное удаление Се из морской воды в настоящее время, имели место и в период между 2,0 и 2,5 млрд. лет назад. Этот вывод находится в соответствии с отложением по крайней мере некоторого количества оксидов Fe^{3+} и Mn^{4+} в краевых окисленных участках бассейнов накопления железистых формаций.

Данные Фрайера [57] по содержанию редкоземельных элементов в протерозойских полосчатых железистых формациях также предполагают, что в течение этого периода истории Земли морская вода была бедна Се. Граф [65] и Аппел [3], однако, отметили, что распределение РЗЭ сильно варьирует не только в разных железистых формациях, но также в пределах отдельных формаций. Причины таких вариаций понятны лишь частично, а выводы относительно окислительного состояния системы атмосфера — океан в архейское и раннепротерозойское время, сделанные на основе распределения РЗЭ, не являются несомненными. Данные по РЗЭ соответствуют предположенному окислительному состоянию системы океан — атмосфера в течение позднего архея и раннего протерозоя, но они не могут быть использованы в качестве достаточно веского аргумента в пользу концепции, предполагающей низкое содержание кислорода в атмосфере в этот период времени.

Кварц является одним из главных минералов неметаморфизованных железистых формаций, происхождение которых не обсуждалось. Он, вероятно, представляет собой продукт перекристаллизации одного или более первичных минералов. К последним относятся силикагель, кремний, адсорби-

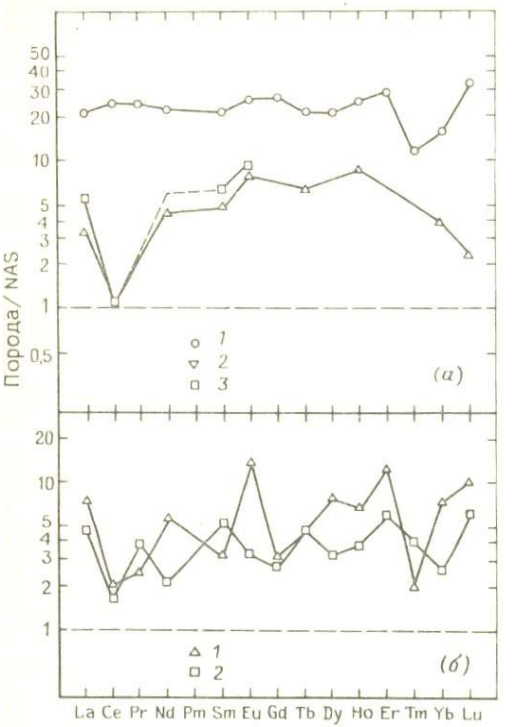


Рис. 8.37. Распределение РЗЭ, нормализованных к средним содержаниям, в североамериканских сланцах (NAS) [111]. *а: 1* — усредненный апатитовый концентрат месторождения Пер-Гейджер, Кируна (P = 13,0%). Вероятно, это месторождение неосадочного происхождения; *2* — богатый апатитом слой в железистой формации Пааккё (P = = 12,8%); *3* — среднее из трех металлоносных осадков с высоким содержанием остатков рыб (44%), Тихий океан. *б: 1* — среднее из трех образцов пеллетных фосфоритов из Квинсленда (P = 15,5%); *2* — среднее из трех апатитовых скоплений из Флориды.

рованный на соединениях железа, натровый силикагель и минерал магадиит, $NaSi_7O_{13}(OH)_3$. Биологическое происхождение, предложенное Ла Бюрж [113], обычно в расчет не принимается. Эйгстер и Чоу [52] считают, что магадиит или натровый силикагель были наиболее вероятными первичными минералами полосчатых кремнистых пород. В поддержку этого предположения они приводят текстурные доказательства и нахождение в железистых формациях рибекита. В модели железистых формаций, предложенной Дривером [48], и магадиит, и аморфный силикагель рассматриваются как возможные первичные минералы кремнистых пород.

Все из вероятных неорганических процессов отложения SiO_2 требуют, чтобы концентрация его в докембрийской морской воде значительно превышала содержание в современных океанах. Это вполне разумно. В настоящее время кремний удаляется из океанов в основном в качестве составляющей раковин микроорганизмов с кремнистым скелетом [83]. При отсутствии микроорганизмов с кремнистым скелетом концентрация SiO_2 в морской воде должна быть достаточно высокой, чтобы он мог удаляться из океанов при неорганических процессах со скоростью, равной скорости поступления его из рек и гидротермальных источников. Эта скорость почти несомненно была больше скорости отложения SiO_2 в бассейне Хамерсли. Насыщение морской воды в отношении аморфного кремнезема при

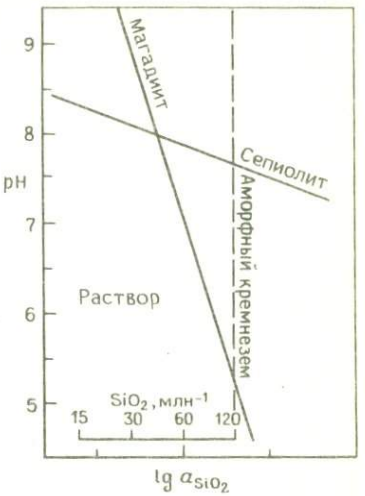


Рис. 8.38. Равновесная растворимость магадиита и сепиолита в современной морской воде ($m_{Na^+} = 10^{-0,48}$, $m_{Mg^{2+}} = 10^{-1,87}$) при 25°C [48] (воспроизведено с разрешения Геологического общества Америки).

25°C происходит при его концентрации, равной примерно 120 млн$^{-1}$; по-видимому, это значение является верхним допустимым пределом концентрации SiO_2 в докембрийской морской воде. Как показано на рис. 8.38, магадиит может осаждаться при концентрации SiO_2, значительно более низкой, чем 120 млн$^{-1}$, при pH от 6 до 8. Ассоциацию кремнистых пород с минералами железа в железистых формациях, возможно, лучше всего можно объяснить эффектами слабой концентрации эвапоритов. Как отметил Дривер [48], отсутствие $CaCO_3$ в оксидных железистых формациях может быть связано с уменьшением pH морской воды при окислении Fe^{2+} до Fe^{3+}, которое сопровождается осаждением гидроксида железа по реакции

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H^+. \qquad (8.12)$$

Отсутствие гипса в железистых формациях могло быть обусловлено его первоначальным отсутствием или более поздним растворением. Для объяснения его отсутствия может быть приведено множество причин, однако редкие ромбовидные псевдоморфозы микрокристаллического кварца в железистой формации Сокомен [44] имеют кристаллический габитус гипса, и, следовательно, это может служить доказательством более раннего присутствия этого минерала.

Обсуждение, приведенного в данном разделе, показало, что все основные особенности полосчатых железистых формаций не противоречат модели их образования в то время, когда содержание кислорода в атмосфере Земли было значительно ниже, чем в настоящее время. Редкость нахождения железистых формаций в фанерозое может быть связана с более высокой концентрацией атмосферного кислорода в это время и с различной природой и распределением биоты.

5. Контроль содержания атмосферного кислорода в докембрийскую эру

Палеонтология архейского и протерозойского эонов. Данные, приведенные в этой и предыдущей главах, свидетельствуют о том, что в течение позднего архея и всего протерозоя в атмосфере присутствовал свободный кислород. Они довольно убедительно показывают, что в период между 2,0 и 3,0 млрд. лет назад P_{O_2} было порядка 0,02 ФАУ. P_{O_2} должно было сильно возрасти за период между 2,0 млрд. лет и началом фанерозоя, 0,6 млрд. лет назад, но характер этого роста еще плохо изучен. В связи с этими наблюдениями возникает ряд вопросов, касающихся факторов, контролирующих уровень содержания кислорода в атмосфере докембрия. В этом разделе будут рассмотрены некоторые возможные ответы на них. Разработка количественного аспекта затронутой проблемы еще невозможна, и это не удивительно, поскольку до сих пор нет достоверной количественной теории, объясняющей, почему в современной атмосфере давление кислорода составляет 0,20 атм.

При отсутствии фотосинтезирующих организмов, выделяющих кислород, любое количество свободного кислорода в атмосфере должно было быть образовано при фотодиссоциации водяного пара, сопровождаемой потерей водорода в межпланетное пространство. Способность такого механизма генерировать окислительную атмосферу была обсуждена в разд. 2 гл. 4. В настоящее время мы не можем считать, что атмосфера с $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ амт должна была быть создана только в ходе этого процесса. Следовательно, физические и химические аргументы говорят за раннее появление организмов, способных осуществлять фотосинтез, включая выделение свободного кислорода. К сожалению, наши знания о жизни в архее очень схематичны. В четырех стратиграфических разрезах архея были обнаружены карбонатные сфероидальные, возможно биогенные, микроструктуры. Простая морфология этих микроструктур и их сходство с микроструктурами определенно небиологического происхождения делают фактически невозможной уверенную интерпретацию их как биологических [107]. Остатки архейской микробиоты, по-видимому, сохранились в слоистых строматолитовых кремнистых породах (возраст пример 3,5 млрд. лет) группы Варравуна из купола Норт-Поул блока Пилбара в Западной Австралии [5] и в участках кремнистых пород в строматолитовых известняках (возраст около 2,8 млрд. лет) группы Фортескью, самой нижней стратиграфической единицы бассейна Хамерсли [151]. В Варравуне биоценоз был представлен исключительно прокариотами. Здесь были развиты плоские слоистые микробиальные маты, существовавшие в прибрежной обстановке, причем они периодически подвергались воздействию атмосферы. Биоценоз, вероятно, включал гетеротрофы и автотрофы. По крайней мере некоторые из организмов были, по-видимому, анаэробными. Основой мата служили нитевидные фототаксисы и предположительно фотоавтотрофы. Данные о том, что эти предполагаемые фотоавтотрофы производили кислород, отсутствуют.

Палеонтологическая метка раннего периода протерозойской эры является более явной. Были описаны 33 находки, вероятно, подлинных микрофоссилий, 20 из которых изучены под микроскопом [78]. Среди них распространены два типа сообществ: 1) прибрежно-водные строматолитовые сообщества, сохранившиеся благодаря окремнению в кратонных карбонатных осадках, и 2) относительно глубоководные сообщества, которые сохранились как карбонатные стяжения в удаленных от берега черных глинистых сланцах.

В раннепротерозойских осадках распознаются пять морфологически различимых групп микрофоссилий: шаровидные тела, разделенные перегородками нити, таблитчатые микроструктуры, ветвистые нити и «причудливые формы», т. е. остатки с очень нетипичной морфологией. Последние две группы по численности незначительны, хотя в нестроматолитовых фациях возраста 2,0 млрд. лет из формации Ганфлинт подобные остатки преобладают. На рис. 8.39 и 8.40 приведены микрофотографии биоты из кремнистых пород формации Ганфлинт, развитой на северном побережье озера Верхнее [7].

Раннепротерозойская биота в основном или, возможно, полностью состоит из прокариотов. Многие из этих организмов не обнаруживают родства с цианобактериями, но ряд данных свидетельствует о том, что присутствовали также кислородпроизводящие фотосинтезирующие микроорганизмы типа цианобактерий. Если цианобактерии существовали в раннем

Рис. 8.39. Нити цианобактерий и сфероидальные одноклеточные прокариоты из формации Ганфлинт, Онтарио, Канада [7] (© 1965 Американская Ассоциация по прогрессу науки).

протерозое, то, как только давление атмосферного кислорода д
примерно 10^{-4} атм, могли иметь место систематические аэробные
мические процессы. Порог для аэробиоза организмов на порядок
Присутствие ранних эвкариотов 1,4 млрд. лет назад предполагает, ч
уровень был достигнут по крайней мере к указанному времени [30].
вательно, доступные в настоящее время палеонтологические данны
полагают (но не требуют), что содержание кислорода в раннедок

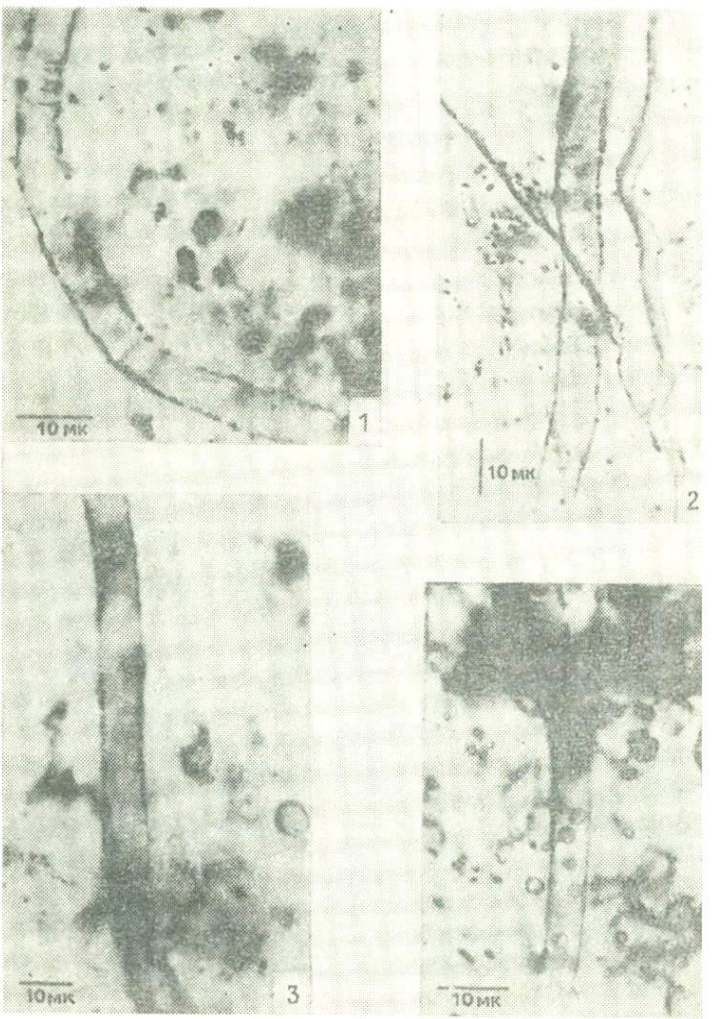


Рис. 8.40. Цианобактерии из формации Ганфлинт, Онтарио, Канада [7] (© Ам
канская Ассоциация по прогрессу науки).

ской атмосфере было равно тому, которое устанавливается на основании геохимических и седиментологических данных.

Экология раннепротерозойской биоты была, очевидно, сложной, и биота адаптировалась к довольно изменчивым обстановкам. Вероятно, многие цианобактерии были высокопродуктивными как в присутствии свободного кислорода, так и в анаэробных условиях [110]. При анаэробных условиях эти организмы могли буйно расти, осуществляя анаэробный фотосинтез I, основанный на реакции

$$CO_2 + 2H_2S \rightarrow CH_2O + H_2O + 2S \quad [33, 59, 159]. \tag{8.13}$$

Когда устанавливались окислительные условия, происходил фотосинтез через фотосистему II:

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_2O + H_2O + O_2. \tag{8.14}$$

Следовательно, такие организмы должны были жить в таких же обстановках, при которых происходило и отложение железистых формаций, где окислительные и анаэробные условия могли быстро меняться во времени и в пространстве.

Прокариоты были хорошо защищены от воздействия солнечных ультрафиолетовых лучей и могли играть важную роль на ранней стадии истории Земли. При очень низком P_{O_2} концентрация озона должна была быть меньше, чем в настоящее время; она была недостаточной, чтобы защитить поверхность Земли от солнечной ультрафиолетовой радиации с длиной волны примерно 205 и 300 нм. Связь между P_{O_2} и потоком солнечного ультрафиолета на земную поверхность была изучена с помощью ряда усовершенствованных моделей. Беркнер и Маршалл [12] качественно рассмотрели эволюцию O_3 в палеоатмосферах, обедненных O_2. Ратнер и Уокер [139], Хесстведт, Хенриксен и Яртарсон [73], а также Блейк и Карвер [14] предложили количественные фотохимические модели возрастающей сложности. Левин, Баунер и Смит [117] опубликовали наиболее полную сводку данных, но даже к их результатам надо относиться с некоторой осторожностью, поскольку они не включают сведений по тропосферным фотохимическим и химическим процессам, а также не учитывают влияния соединений углерода и хлора на концентрацию озона в палеоатмосферах. На рис. 8.41 приведена вычисленная интенсивность солнечной ультрафиолетовой радиации, колеблющаяся от 184,6 до 342,5 нм, на поверхность Земли на широте 30° при равноденствии как функция содержания кислорода в атмосфере. Вычисленные интенсивности ультрафиолетовой радиации при данных значениях P_{O_2} немного выше на экваторе и несколько ниже на более высоких широтах. Окно длин волн от 200 до 220 нм закрыто только при значениях $P_{O_2} > 10^{-2}$ ФАУ. Окно между 220 и 294 нм закрывается при P_{O_2} от 10^{-3} до 10^{-2} ФАУ.

Вероятно, суммарная толщина озонового экрана над земной поверхностью достигает максимума при давлении O_2, равном 0,1 ФАУ. Этот эффект показан на рис. 8.42 совместно с более ранней кривой Беркнера и Маршал-

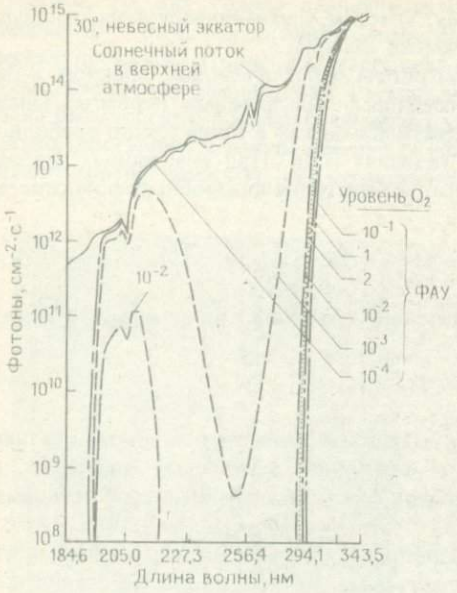


Рис. 8.41. Поток солнечной радиации в диапазоне от 184,6 до 342,5 нм на поверхность Земли в зависимости от давления кислорода в пределах от 10^{-4} до 2 ФАУ [117] (© 1980 D. Reidel Publishing Company).

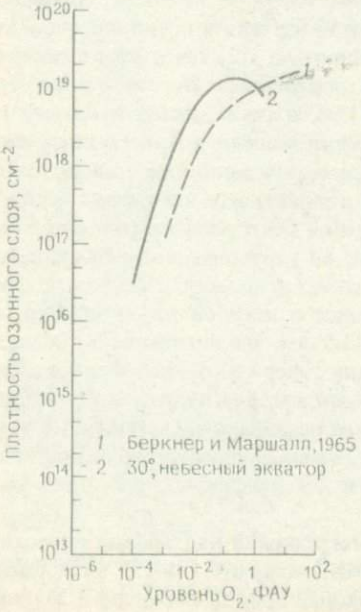


Рис. 8.42. Общая колонна O_3 над земной поверхностью как функция атмосферного уровня O_2. Кривая 1 — из работы [12], кривая 2 — из работы [117] для условий 30° широты небесного экватора
стр. 413

ла [12], которая основана на гораздо менее полном анализе проблемы. Озон биологически является довольно токсичным. Чеймидс и Уокер [29] отмечали, что современная концентрация газа в атмосфере близка к токсичному уровню, и многие виды растений сильно страдают, когда попадают в атмосферу, где концентрация озона в два или три раза больше обычной.

Использование приведенных на рис. 8.42 данных в качестве индикатора содержаний озона около поверхности при давлениях O_2, отличных от современных, является отчасти неопределенной и будет оставаться таковой до тех пор, пока вычисляемая модель не будет учитывать химических и фотохимических процессов, происходящих в тропосфере. Расчеты, однако, очень ясно показывают, что в протерозое для прокариотов нужны были защитные механизмы от солнечной ультрафиолетовой радиации. Возможно, что микробиальные маты обладали защитой от солнечного ультрафиолета. Присутствие нитрата и нитрита в растворах, окружающих прокариоты в таких случаях, должно было обеспечивать дополнительную защиту. Действие ферментативных, не чувствительных к свету восстанавливающих систем, а также систем, функционирующих при видимом свете, могло способствовать буйному развитию прокариотов даже при отсутствии эффективного атмосферного экрана, защищающего от ультрафиолетовой радиации [120].

Продуктивность и сохранность органического материала. Продуктивность архейских и протерозойских океанов местами могла быть очень высокой. Бант [23] приводит величины 0,65 — 2,15 г C/m^2/сут для первичной продуктивности цианобактерий в приливной зоне атолла Эниветок, а Крамбейн, Коэн и Сило [109] — такое высокое значение, как 12,0 г $C/м^2$/сут, для строматолитов из озера Солар-Лейк на Синайском полуострове. Эти значения продуктивности значительно выше средней продуктивности современных океанов, равной примерно 0,27 г $C/м^2$/сут [83]. Однако размер участков спокойных прибрежных вод, в которых наблюдались такие высокие значения продуктивности, довольно ограничен. Более типичные архейские прибрежные морские обстановки характеризовались высокими скоростями привноса обломочного и пирокластического материала [105]. В аналогичных современных обстановках продуктивность бентоса намного ниже: 0,08 — 0,53 г $C/м^2$/сут в северных эстуариях США, 0,02 — 0,22 г $C/м^2$/сут в тропических осадках и 0,01 — 0,03 г $C/м^2$/сут в прибрежных морских осадках Шотландии [23].

До сих пор еще не ясно, до какой степени открытые океаны были заселены в докембрийское время. Самые древние остатки несомненно планктонных микроорганизмов были обнаружены в раннепротерозойских осадках [77, 107]. В современном океане прокариотовые фотоавтотрофы, возможно, обеспечивают только незначительную долю общей первичной продуктивности экосистем открытого океана. До недавнего времени считали, что морские планктонные цианобактерии ограничиваются несколькими видами, из которых только *Trichodesmium* способны вызывать интенсивное

цветение воды. Однако Уотербери и др. [179] показали, что в открытом океане широко распространены небольшие цианобактерии, относящиеся к виду *Synechococcus*. Популяция этих цианобактерий могла достигать большой плотности, однако их роль как первичных поставщиков органических остатков в океаны следует еще определить. Неизвестно, отражает ли очевидная относительно низкая продуктивность цианобактерий в современном открытом океане их подавление в пелагических обстановках или же океанская среда просто не была освоена до эволюции клеточных организмов [105].

Отсутствие жизни в открытых океанах в раннем протерозое должно объяснить слабовосстановительное состояние глубоководной морской воды, которое предполагалось при обсуждении происхождения железистых формаций в предыдущем разделе. Это должно также объяснить низкое давление кислорода в атмосфере более 2,0 млрд. лет назад. Общая скорость фотосинтеза должна тогда быть в основном ограничена доступными участками и условиями среды в прибрежной обстановке, где росли прокариотовые маты. Доля ежегодного выхода органического углерода при фотосинтезе, который должен был быть захоронен с осадками, чтобы обеспечить редокс-баланс коры, была почти определенно больше, чем в настоящее время. Замечено, что органический материал более полно разрушается в сильноокислительных, а не в слабовосстановительных условиях [38]. Содержание кислорода в атмосфере в течение позднеархейского и раннепротерозойского времени, следовательно, может быть ограничено необходимостью сохранения и захоронения относительно большой доли органического материала, образованного в прибрежной обстановке. Если эта интерпретация правильная, то высокое давление кислорода в настоящее время является в основном результатом увеличения общей скорости фотосинтеза, особенно в открытых океанах, что стало возможным благодаря ряду биологических перемен в течение прошлых 2 млрд. лет истории Земли.

Это объяснение эволюции атмосферного кислорода является привлекательным и простым, если нет других интерпретаций. Однако оно может быть неправильным. Морской фотосинтез в настоящее время почти постоянно ограничен наличием питательных веществ, поэтому следует изучить влияние этого фактора на ограничение фотосинтеза в древних океанах; скорее он (а не эволюционные факторы) должен быть ответствен за низкое содержание кислорода в раннедокембрийской атмосфере. Среди необходимых питательных веществ в настоящее время почти определенно лимитирующими являются фосфат и нитрат [83]. В атмосфере, содержащей 0,02 ФАУ кислорода, неорганическая фиксация азота, вероятно, была гораздо медленнее, чем в настоящее время [184]. Однако способность цианобактерий фиксировать азот [183, 150] могла компенсировать меньшее поступление связанного азота из атмосферы. Следовательно, фосфат скорее, чем нитрат, мог быть лимитирующим питательным веществом в большинстве морских обстановок архея и протерозоя.

Интересно установить, каким образом морская геохимия фосфора могла осуществлять доминирующий контроль над биологической продуктивнос-

Рис. 8.43. Цикл фосфора [116]. Номера резервуаров даны в верхнем правом углу каждого прямоугольника. Цифры в прямоугольниках (например, 3000 в резервуаре 3) относятся к содержанию фосфора (в единицах 10^{12} г). Цифры около стрелок относятся к потокам (в единицах 10^{12} г / год). Резервуар «поверхность океана» принят глубиной в 3000 м, резервуар «глубинный океан» принят глубиной около 3000 м. См. также [57] (воспроизведено с разрешения Геологического общества Америки).

тью и содержанием кислорода в докембрийской атмосфере. В настоящее время осуществляется быстрый цикл фосфата в морской биосфере (рис. 8.43). Большая часть фосфора, вошедшего в состав организмов в эйфотической зоне, освобождалась здесь при их распаде и быстро включалась в повторный цикл на месте [119]. Значительное количество фосфата удалялось, однако, из верхней 300-метровой зоны океанов вместе с погружающимся органическим материалом. Большая часть этого фосфата регенерировалась в водной толще, а некоторая часть — на границе вода — осадок и ниже ее. Остальная часть терялась как составляющая захороненного с осадками органического материала, а также, возможно, посредством многих других механизмов. Фосфат, регенерированный в водной толще или в осадках, возвращался в эйфотическую зону при восходящем движении глубинной воды и принимал участие в повторном биологическом цикле. Интенсивность фосфорного цикла и тип неорганических фосфатных раковин связаны с содержанием кислорода в морской воде, а следовательно, и в атмосфере. При таких условиях система океан — атмосфера могла функционировать при давлении атмосферного кислорода, гораздо более низком, чем в настоящее время.

Рассмотрим океан, содержащий $M_{\Sigma P}$ молей растворенного фосфата. Пусть доля ϕ этого фосфата ежегодно расходуется при фотосинтезе и пусть молярное отношение C/P фотосинтезирующих организмом будет равно этому отношению (R) в Красном море. Общая скорость морского фотосинтеза $(dM_C/dt)_{фот}$ тогда будет равна

$$\left(\frac{dM_C}{dt}\right)_{фот} = M_{\Sigma P}\phi R. \tag{8.15}$$

Пусть доля ограничного материала, образованного при фотосинтезе и за-

хороненного с морскими осадками, будет ζ. Если мы примем отношение C/P в захороненном органическом материале за α, тогда скорость потери фосфора из морской воды при захоронении органического материала будет

$$\left(\frac{dM_{\Sigma P}}{dt}\right)_{C^0_{осад}} = -\frac{M_{\Sigma P}\phi R\zeta}{\alpha}. \tag{8.16}$$

Фосфатные раковины, отличные от органического материала, почти определенно имеют важное значение, хотя до сих пор существуют значительные разногласия, касающиеся относительной важности включения фосфора в карбонат кальция, адсорбции фосфата на осадках, обогащенных $Fe(OH)_3$, а также того, что при осаждении фосфатных минералов удаляется примерно 20% речного притока фосфата. Влияние этих механизмов удаления может быть формально введено в модель посредством добавления терма y к уравнению массового баланса фосфора в океанах. Из равенства (8.16) следует, что при равновесии

$$\left(\frac{dM_{\Sigma P}}{dt}\right)_{р.в.} = \frac{M_{\Sigma P}\phi R\xi}{\alpha} + y, \tag{8.17}$$

где y — скорость удаления фосфора из океанов посредством других механизмов, чем захоронение органического материала.

При стационарных условиях число молекул фосфора в океанах, следовательно, равно

$$M_{\Sigma P} = \frac{\alpha}{\phi R\xi}\left[\left(\frac{dM_{\Sigma P}}{dt}\right)_{р.в.} - y\right]. \tag{8.18}$$

Функциональная зависимость между y и $M_{\Sigma P}$ неизвестна. Эти две величины должны быть связаны, так как при высоких концентрациях фосфора неминуемо осаждается апатит, а также, возможно, и другие фосфатные минералы. Для упрощения мы допустим, что

$$y = aM_{\Sigma P}. \tag{8.19}$$

Использование степенной функции, а не простой пропорциональности, связывающей y и $M_{\Sigma P}$, не меняет выводов, которые в любом случае являются количественными.

Из уравнения (8.17) следует, что

$$M_{\Sigma P} = \left(\frac{1}{\frac{\phi R\xi}{\alpha} + a}\right)\left(\frac{dM_{\Sigma P}}{dt}\right)_{р.в.}. \tag{8.20}$$

Общая скорость фотосинтеза в таком океане будет равна

$$\left(\frac{dM_{C^0}}{dt}\right)_{\text{фот}} = \left(\frac{\phi R}{\frac{\phi R \xi}{\alpha} + a}\right)\left(\frac{dM_{\Sigma P}}{dt}\right)_{\text{р.в.}}, \tag{8.21}$$

а количество молей C^0, ежегодно захороненных с осадками,

$$\left(\frac{dM_{C^0}}{dt}\right)_{\text{осад}} = \left(\frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{a}{\phi R \xi}}\right)\left(\frac{dM_{\Sigma P}}{dt}\right)_{\text{р.в.}}. \tag{8.22}$$

В течение позднеархейского и раннепротерозойского времени скорости дегазации, тектонической активности и химического выветривания были возможно, несколько большими, чем в настоящее время. Поскольку содержание C^0 в осадках этого периода истории Земли сопоставимо с таковым в более молодых осадках, величина $(dM_{C^0}/dt)_{\text{осад}}$ была также больше, чем теперь. Следовательно, отношение $(dM_{C^0}/dt)_{\text{осад}}/(dM_{\Sigma P}/dt)_{\text{р.в.}}$ вероятно оставалось примерно постоянным. Для большей убедительности этот терм можно представить в форме

$$\frac{1}{R}\left(\frac{R}{\alpha} + \frac{a}{\phi\xi}\right) \simeq \text{const}. \tag{8.23}$$

Может возникнуть вопрос: имеется ли несколько величин содержаний кислорода в атмосфере, при которых терм $(R/\alpha + a/\phi\xi)(1/R)$ отвечает современному значению, и если да, то соответствует ли одна из этих величин наиболее вероятному значению P_{O_2}, существовавшему в раннепротерозойское время?

Отношение C/P органического материала в современных морских осадках в основном в несколько раз больше такового в Красном море [72, 1]. Следовательно, отношение R/α меньше единицы. Очень низкое содержание P_2O_5 в черных сланцах раннепротерозойского возраста из района Оутокумпу (см. табл. 8.6) предполагает, что это характерно для раннепротерозойского времени. Однако надежные данные, которые позволили бы установить, насколько меньше единицы было отношение R/α в период между 2,0 и 2,5 млрд. лет назад, отсутствуют.

Параметр ξ в равенстве (8.23) зависит, в частности, от биологических факторов, таких, как окислительное состояние океанов. В настоящее время скорость образования органического углерода в океанах составляет примерно $35 \cdot 10^{15}$ г/год, скорость захоронения органического углерода с морскими осадками равна примерно $0{,}1 \cdot 10^{15}$ г/год [83]. Следовательно, величина ξ (доля захороненного углерода) составляет

$$\xi \approx \frac{0{,}1 \cdot 10^{15}\text{г/год}}{35 \cdot 10^{15}\ \text{г/год}} = 0{,}003. \tag{8.24}$$

Как было отмечено, разложение органического материала в слабовосстановительных бассейнах является гораздо менее эффективным, чем в хорошо-окисленных; до нескольких процентов органического материала, образованного в эйфотических зонах бассейнов первого типа, захороняется [38]. Вероятно, величина ξ прогрессивно уменьшается с увеличением P_{O_2}; однако при любом значении последнего она почти определенно зависит от распределения уровней фотосинтеза в океанах и от циркуляции морской воды в океанских бассейнах, а следовательно, от мировой географии и мирового климата (см. гл.9). Природа органического материала, образованного в океанах, и характер распределения сапрофитов также должны влиять на величину ξ. Таким образом, ясно, что не существует одного значения ξ, которое могло бы определять данную величину P_{O_2}.

Доля растворенного фосфора ϕ, которая ежегодно расходуется при образовании органического материала в процессе фотосинтеза, является в основном функцией времени перемешивания океанов. Она в свою очередь зависит от большого количества факторов, включающих биологические и климатические параметры, а также геометрию океанских бассейнов. Окислительное состояние системы само по себе, возможно, мало влияет на величину ϕ.

Влияние величины содержания атмосферного кислорода на величину параметра a в равенстве (8.23) могло быть очень сильным. При слабовосстановительных и окислительных условиях величина a могла быть большой, потому что PO_4^{3-} может тогда удаляться более эффективно в составе вивианита, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$; при окислительных условиях адсорбция на аморфной $Fe(OH)_3$ могла являться важным процессом, приводящим к уменьшению содержания фосфора в морской воде. Образование апатита, $Ca_5(PO_4)_3$ (OH, F), не должно было существенно зависить от окислительного состояния системы океан — атмосфера, но на него могла оказывать сильное влияние концентрация катионов в морской воде, которые действуют как замедлители формирования центров кристаллизации апатита в морских условиях. Величина параметра a могла, следовательно, являться комплексной функцией состояния системы океан — атмосфера.

Из всего этого следует, что постоянство терма $[R/\alpha + a/\phi\xi]$ в равенстве (8.23) не обязательно свидетельствует о постоянном содержании атмосферного кислорода. Оно только означает, что изменение одного из параметров требовало того, чтобы P_{O_2} или другие параметры окружающей среды изменялись до известной степени так, что терм в целом оставался бы постоянным.

Показанная выше связь между содержанием атмосферного кислорода и геохимическим циклом фосфора может рассматриваться как дальнейшее развитие ранних данных по контролю содержания атмосферного кислорода [83]. Было предположено, что содержание кислорода в атмосфере контролируется системой питательной цепи, включающей усвояемый фосфор (рис. 8.44). Связь между P_{O_2} и скоростью образования O_2 при захоронении элементарного углерода является существенной, как показывает равенство (8.22). При постоянной скорости поступления фосфора в океаны и при по-

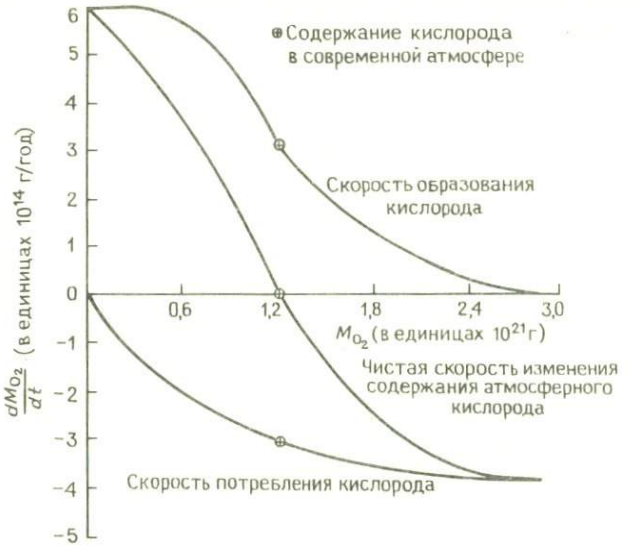


Рис. 8.44. Схематическая диаграмма, показывающая соотношение между содержанием кислорода в современной атмосфере, скоростью образования кислорода, скоростью потребления кислорода и чистой скоростью изменения содержания атмосферного кислорода [83] (воспроизведено с разрешения компании John Wiley and Sons, Inc.).

стоянных значениях α, a и ϕ скорость захоронения C^0 с осадками связана с P_{O_2} через влияние последнего на параметр ξ.

Как было отмечено раньше [83], изменения в биологии и географии также влияют на скорость захоронения C^0. Равенство (8.22), следовательно, представляет собой первую попытку количественной оценки влияния некоторых важных параметров. Эта попытка показывает, что точка пересечения на кривой, приведенной на рис. 8.44, сильно зависит от эволюции биологии и географии планеты и что в зависимости от этого P_{O_2} в течение истории Земли должно изменяться.

6. Выводы и заключение

Доказательства, которые могут быть получены при изучении морских осадков относительно окислительного состояния системы атмосфера — океан в течение раннего периода докембрийской эры, подтверждают выводы, приведенные в гл. 7 и основанные на данных по континентальным обстановкам. Слабоокислительная атмосфера в период от 2 до 3 млрд. лет назад находилась в равновесии со слабоокисленной поверхностью морской воды ($m_{O_2} \cong 5$ мкмоль/л), которая содержала очень мало растворенных марганца и железа, за исключением районов активного апвеллинга и интен-

сивной циркуляции гидротермальных растворов. По крайней мере часть глубинных вод содержала значительные количества железа, марганца и фосфора. В районах апвеллинга биологическая продуктивность была, очевидно, высокой, и это привело к образованию черных сланцев. По общему и изотопному составам эти сланцы сходны с их более молодыми аналогами. Концентрация сульфидной серы в черных сланцах коррелируется с концентрацией элементарного углерода. Эти осадки обогащены обычным набором рассеянных элементов, органический углерод в них является изотопнолегким, а изотопный состав серы сильно варьирует.

Обогащенные железом и SiO_2 осадки, очевидно, осаждались в районах апвеллинга или вблизи них, где поступление обломочного материала было очень незначительным. Слабоэвапоритовые условия могли привести к значительному осаждению SiO_2 в этих участках.

Для биологии морей в позднеархейское и раннепротерозойское время характерно преобладание прокариотов. Некоторые из них почти определенно производили свободный кислород. Они обитали преимущественно в прибрежной обстановке, а открытые океаны, вероятно, заселялись эпизодически.

Приуроченность основной массы биоты к прибрежным участкам может объяснить низкое содержание кислорода в атмосфере в период от 2 до 3 млрд. лет назад. Однако не могут быть исключены и другие объяснения. В частности, P_{O_2} могло лимитироваться наличием фосфата, который мог удаляться из океанов при осаждении вивианита и/или других фосфатных минералов.

Причины повышения P_{O_2} в течение позднепротерозойского времени неизвестны, но, вероятно, они связаны с биологическими новообразованиями, которые привели к увеличению продуктивности океанов. Развитие животного мира и основной массы растений в течение последних 100 млн. лет докембрийской эры (эдиакарская эпоха) должно было оказать сильное влияние на поведение органического материала в водной толще и осадках, которые подвергались биотурбации. Биотурбация могла быть, по крайней мере частично, ответственна за довольно высокое давление кислорода в течение раннего периода фанерозоя (см. гл. 9).

Эта точка зрения относительно системы океан — атмосфера докембрийского времени развивалась постепенно. В моей первой статье по этому вопросу [80] было предположено, что более 1,8 млрд. лет назад не было ощутимых количеств свободного кислорода. С тех пор Грандстафф [66, 67] показал, что для сохранности обломочного уранинита не требуется очень низкого давления кислорода в соответствующей атмосфере. Кроме того, описаны многочисленные случаи, которые лучше всего объяснимы, исходя из факта присутствия значительных количеств кислорода в атмосфере в позднеархейское и раннепротерозойское время.

Подобную эволюцию претерпела и точка зрения Клауда на содержание кислорода в докембрийской атмосфере. В ранних статьях (см., например, работу [31]) он считал, что более 1,9 млрд. лет назад свободный атмосферный кислород отсутствовал или был крайне редок. В более поздней статье

Клауд [32] высказал предположение, что переход от слабовосстановительной атмосферы к окислительной произошел или раньше, или был более постепенным, чем считалось ранее, и что переход от существенно слабовосстановительной атмосферы к атмосфере с концентрациями O_2, превышающими $2 \cdot 10^{-2}$ ФАУ, имел место в период между 2,3 млрд. и 2,0 лет назад. Доказательства относительно времени этих изменений неубедительны. В частности, трудно понять редкость нахождения архейских карбонатов, сильно обогащенных марганцем и железом, если в прибрежной воде более чем 2,3 млрд. лет назад отсутствовал кислород.

Значение «эффекта Юри» [167] как регулятора давления кислорода в диапазоне примерно 10^{-3}—10^{-2} ФАУ, вероятно, в прошлом было переоценено. Это также справедливо и в отношении Пастеровского уровня саморегулирующего механизма содержания атмосферного кислорода [142]. Оба механизма кажутся неудачными в применении к системе атмосфера — океан — кора.

В частности, сдвиг в сторону признания более окисленной докембрийской атмосферы произошел у тех исследователей, кто верит, что к докембрию могут быть полностью применимы униформистские модели химической седиментации и что нет доказательств изменений на порядки величин средних количеств неорганических соединений, участвующих в химическом цикле в атмосфере или в гидросфере [46]. Однако приведенные в этой и предыдущей главе данные показывают, что такая крайняя позиция, вероятно, нелогична. Сообщение Димрота и Лихтблау [47] о том, что корки окисленного железа на архейских мелководных пиллоу-базальтах очень сходны с их кайнозойскими аналогами, без сомнения, свидетельствует о том, что около 2,65 млрд. лет назад в мелководных участках океанов присутствовал свободный кислород. Однако предположение этих исследователей о том, что скорость образования корок является линейной функцией концентрации кислорода в морской воде, может быть ошибочным. Образование измененных корок на пиллоу-базальтах может происходить под действием различных реакций гидратации и карбонатизации. Если эти процессы, а не реакции окисления были и есть скоростьопределяющими факторами, тогда толщина обогащенных оксидным железом корок не зависела от содержания кислорода в окружающей морской воде до тех пор, пока величина m_{O_2} была достаточно высокой, чтобы произошло окисление Fe^{2+}, которое, таким образом, получало возможность участвовать в реакциях гидратации и карбонатизации.

Состояние дискуссии относительно оксида железа является симптоматичным для настоящего уровня исследований. Мы придерживаемся мнения, что присутствие некоторого количества кислорода в атмосфере, по крайней мере с позднеархейского времени, является хорошо установленным фактом. Теперь нужны дополнительные количественные исследования, чтобы более точно установить пределы действия содержания атмосферного кислорода в докембрии.

В подобном состоянии находится и проблема химизма океанской воды. Океаны, несомненно, были насыщены или перенасыщены по отношению

к кальциту и доломиту. P_{CO_2} и концентрация растворенного CO_2 почти определенно были выше, чем теперь, но насколько — еще точно не установлено. Концентрация растворенного SiO_2 находилась, возможно, в пределах от примерно 20 до 120 млн$^{-1}$, а концентрация SO_4^{2-} была достаточно высокой, чтобы вызвать наблюдаемую корреляцию S^{2-}/C^0 в черных глинистых сланцах. Концентрации Fe^{2+} и Mn^{2+} в поверхностных водах были очень низкими, но по крайней мере в некоторых участках придонных вод концентрации этих катионов достигали, возможно, 1 млн$^{-1}$.

Минеральный состав морских эвапоритов мог внести значительные дополнительные ограничения в возможные вариации состава морской воды в докембрии (см. гл. 9). К сожалению, эвапориты докембрийского возраста встречаются редко. Вплоть до начала 1960 г. считалось, что почти все известные морские эвапориты имеют фанерозойский возраст. С тех пор большие массы гипса были обнаружены в верхнепротерозойских морских осадочных породах бассейна Амадиес в Центральной Австралии (рис. 8.45). Меньшие по размерам находки докембрийских эвапоритов или их замещенные реликты были описаны в Северной Австралии, Северной Америке, Южной Африке [155]. Бассейн Амадиес оставался одним из самых больших

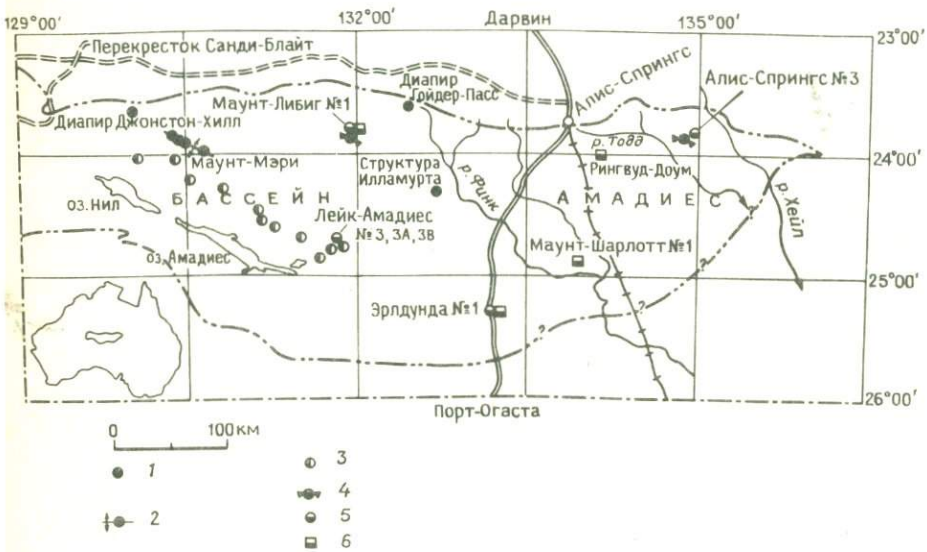


Рис. 8.45. Карта бассейна Амадиес в южной части Северной территории, Австралия, показывающая местоположения проявлений гипса и галита в формации Биттер-Спрингс [180, 155] (воспроизведено с разрешения компании Blackwell Scientific Publications, Ltd.). *1* — диапировая структура; *2* — диапировая складка с выходом гипса; *3* — гипс и / или карбонатные породы в диапирах формации Биттер-Спрингс; *4* — гипс в формации Биттер-Спрингс близ плоскости надвига; *5* — гипс в ассоциации с породами формации Биттер-Спрингс в разрезе буровой скважины; *6* — галит и ассоциации с породами формации Биттер-Спрингс в разрезе буровой скважины.

мировых месторождений докембрийских эвапоритов до обнаружения мощных пластов мрамора в среднем протерозое (1,8-1,4 млрд. лет). Бассейн Мак-Артур сложен замещенными реликтами эвапоритов [177].

Эвапориты в бассейне Амадиес встречаются в формации Биттер-Спрингс, имеющей возраст около 900 млн. лет [121]. Формация была отложена в относительно стабильных мелководных морских условиях. По мере осадконакопления участки моря становились частично или полностью изолированными, а сланцы и карбонаты, переслаивающиеся с эвапоритами, отлагались в безрудных бассейнах и лагунах [155]. Известные находки гипса и галита в бассейне Амадиес являются слишком немногочисленными, чтобы охарактеризовать концентрическую зональность, но предполагается, что гипс встречается на востоке, юге и западе бассейна, а галит — в его центре и в северной части. На рис. 8.46 представлен обобщенный литологический разрез, а на рис. 8.47 приведена диаграмма, отражающая последовательность образования главных типов пород эвапоритов Рингвуд около Алис-Спрингс на востоке бассейна Амадиес. Эвапоритизация в этой части бассейна, очевидно, не привела к отложению галита.

Последовательность от карбонатов к гипсу ± ангидрит до галита в формации Биттер-Спрингс аналогична таковой в фанерозойских морских эвапоритах [18]. Следовательно, пачка могла быть отложена из морской воды современного состава. Она могла быть также отложена из морской воды несколько другого состава, так как последовательность отложения минералов в течение ранних фаз эвапоритизации морской воды нечувствительна к изменениям состава последней. Ограничения, которые накладываются на состав морской воды последовательностью карбонаты $\rightarrow CaSO_4 \pm 2H_2O \rightarrow NaCl$, были изучены Холлендом [81] и пересмотрены в гл. 9. Кажется вероятным, что при формировании эвапоритов Биттер-Спрингс концентрация главных составляющих морской воды не была большей чем в два раза или меньшей наполовину по сравнению с концентрацией в современной морской воде. Попытки Ронова [141] определить пропорцию главных катионов в докембрийской морской воде более точно являются, вероятно, плохо обоснованными.

Мы располагаем вескими доказательствами нахождения большого количества морских эвапоритов, более древних, чем эвапориты формации Биттер-Спрингс. Формы, которые интерпретируются как замещения гипса и галита, довольно обычны [76, 10, 6]. Наиболее древние из таких замещений наблюдались в группе Варравуна в Австралии, имеющей возраст 3,5 млрд. лет (рис. 8.48).

Интерпретация форм является несколько неопределенной, но доступные данные дают основание полагать, что эвапоритизация морской воды в течение прошлых 3,5 млрд. лет всегда проходила через последовательность карбонат → гипс ± ангидрит → галит. Если это окажется правильным, тогда концентрации основных ионов, возможно, сильно не менялись в течение истории Земли.

Присутствие как гипса, так и галита имеет значение не только для понимания химизма морской воды, но и для определения температуры эвапори-

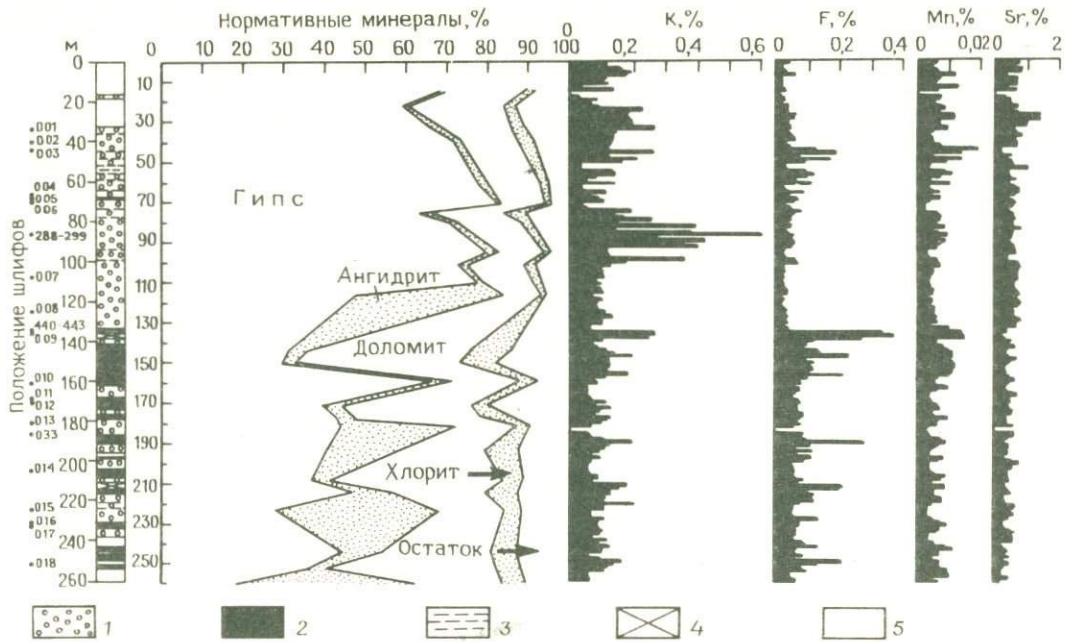


Рис. 8.46. Обобщенный литологический разрез эвапоритов Рингвуд, графическое изображение распространенности минералов в породе и результатов анализов на рассеянные элементы [115]. *1* — доломит-гипсовая брекчия; *2* — битуминозный доломит; *3* — выветрелый доломит; *4* — керн не поднят; *5* — в этом интервале керн не отбирался (воспроизведено с разрешения компании Blackwell Scientific Publications, Ltd.).

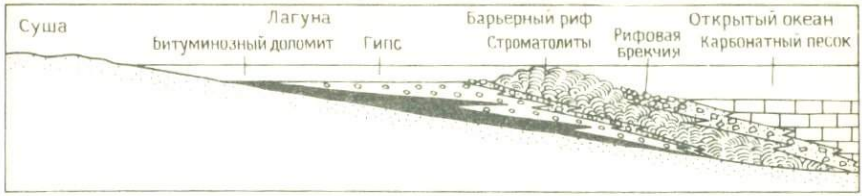


Рис. 8.47. Схематическое изображение бассейна с барьерным рифом; показан основной тип пород эвапоритов Рингвуд за пределами строматолитового рифа моря Биттер-Спрингс [155] (воспроизведено с разрешения компании Blackwell Scientific Publications, Ltd.).

тообразования в докембрии. На рис. 8.49 приведены данные Харди [71] для температур равновесия гипса и ангидрита как функции активности воды в окружающих растворах. Активность воды в растворах NaCl уменьшается с увеличением концентрации NaCl; в растворах, насыщенных NaCl, гипс и ангидрит устойчивы при температуре около 18°C. При более высоких температурах ангидрит устойчив в присутствии насыщенного раствора

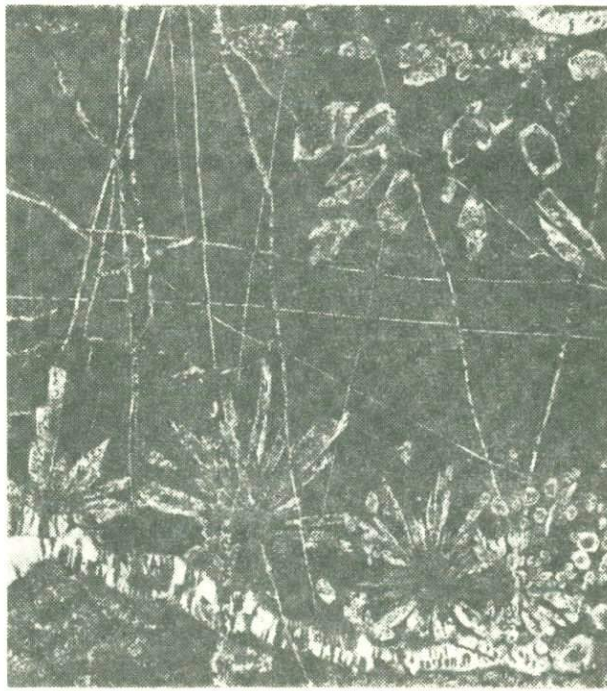


Рис. 8.48. Гипсовые розетки, замещенные кремнем, группа Варравуна, Австралия. Фото Р. Бьюика любезно предоставлено М. Мьюиром.

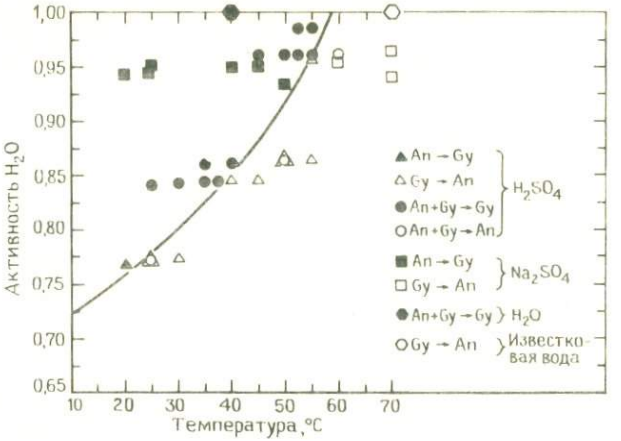


Рис. 8.49. Экспериментально определенная зависимость стабильности гипса и ангидрита как функция температуры и активности H_2O при атмосферном давлении. Нанесены только те опыты, в которых было достигнуто превращение [71] (© Минералогическое общество Америки).

NaCl, при более низких температурах стабильной фазой является гипс. Если формы гипса и галита наблюдаются в одних и тех же штуфных образцах [10], то можно определенно говорить о том, что эти минералы были стабильными сразу же после или в течение седиментации; в таком случае температуры образования осадков не могли превышать 18°C больше чем на несколько градусов. Неопределенность в установлении предела температур обусловлена тенденцией гипса кристаллизоваться метастабильно в поле ангидрита; к счастью, эта неопределенность небольшая. Соответствие между ожидаемой и наблюдаемой минералогией сульфатов в себхах на побережье Траусиел очень хорошее [96]. Это означает, что превращение гипс — ангидрит в таких обстановках происходит достаточно быстро, чтобы предотвратить метастабильное состояние гипса в условиях, далеких от равновесных.

Ассоциация гипс — галит, следовательно, является индикатором температур $\leqslant 25$°C. Ассоциация отпечатков гипса, ангидрита и галита в породах группы Мак-Артур, Северная территория [127], предполагает, что температуры отложения эвапоритов в этом районе 1,6 млрд. лет назад были сходны с таковыми на побережье Траусиел Персидского залива в настоящее время. Эти температурные оценки не расходятся со значениями, полученными на основании величин $\delta^{18}O$ для массивных докембрийских кремнистых пород среднего протерозоя [104]. В настоящее время мы не располагаем достаточным количеством данных по архейским породам, на основании которых можно было бы предположить, что более 2,5 млрд. лет назад окружающая поверхностная температура была гораздо выше.

Все данные, приведенные в гл. 5 — 8, указывают, по-видимому, на то, что докембрийская история атмосферы и океана определялась воздействи-

ем постепенно уменьшающейся вулканической и тектонической активности и влиянием биологической эволюции. Вопрос о скоростях роста континентов и круговорота континентального материала все еще является спорным [39, 40, 4], но вероятно, за прошедшие 3 млрд. лет эта скорость не уменьшилась более чем в три раза. Это уменьшение само по себе, видимо, не требует существенной корректировки данных по химии атмосферы и океанов. Эффекты биологической эволюции более заметны. В частности, содержание O_2 в атмосфере значительно возросло, возможно, в связи с прогрессивно увеличивающимся образованием этого газа в ходе фотосинтеза; при этом общий химический состав земной коры не изменился. Почти определенно, что более незначительные изменения существуют и их нужно еще обнаружить.

Концентрация N_2O в современной атмосфере в основном определяется образованием этого газа при процессах нитрификации в почвах и океанах, в частности в обстановках с низким содержанием O_2. Разрушение N_2O, по-видимому, происходит главным образом посредством фотолиза в стратосфере [50, 64]. При отсутствии плотного растительного покрова на суше в докембрии скорость образования континентального N_2O была, возможно, меньше, чем в настоящее время. С другой стороны, низкая концентрация O_2 в поверхностной морской воде могла привести к образованию значительного количества морского N_2O. Поскольку этот газ оказывает большое влияние на содержание озона в атмосфере и имеет значительный парниковый коэффициент, вопрос о концентрии его в докембрийской атмосфере представляет большой интерес. Другие газы, находящиеся в следовых количествах, обладают аналогичными свойствами. Наши знания об образовании и потреблении следовых газов в современной атмосфере заметно возросли с 1970 г.; новые данные предвещают большие успехи в изучении эволюции атмосферы. В конечном счете станет возможным построить модели докембрийской атмосферы, которые будут содержать достаточно большое количество точек пересечения, так что их можно будет с уверенностью принять.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Aller R.G.* Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound: I. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). — Advances in Geophys., 1980, v. 22, p. 237—350.
2. *Aller R.C., Benninger L.K.* Spatial and temporal patterns of dissolved ammonium, manganese, and silica fluxes from bottom sediments of Long Island Sound, USA — Jour. Marine Res., 1981, v. 39, p. 295—314.
3. *Appel P.W.U.* Rare earth elements in the early Arhean Isua iron formation, West Greenland. - Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 243—258.
4. *Armstrong R.L.* Comment on «Crustal growth and mantle evolution: Inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes». — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 1251.
5 *Awramik S.M., Schopf J.W., Walker M.R.* Filamentous fossil bacteria from the Archean of Western Australia. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 357—374.

6. *Badham J.P.N., Stanworth C.W.* Evaporites from the lower Proterozoic of the East Arm Great Slave Lake. — Nature, 1977, v. 268, p. 516—517.
7. *Barghoorn E.S., Tyler S.A.* Microorganisms from the Gunflint chert. — Science, 1965, v. 147, p. 563—577.
8. *Baur M.E., Hayes J.M., Studley S.A., Walter M.R.* Milimeter scale variations of stable isotopic abundances in carbonates from banded iron formations in the Hamersley Group of Western Australia.—Econ. Geol., 1983, submitted for publication.
9. *Becker R.H., Clayton R.N.* Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 557—595.
10. *Bell R.T., Jackson G.D.* Aphebian halite and sulfate indications in the Belcher Group, Northwest Territories. — Can. J. Earth Sci., 1974, v. 11, p. 722—728.
11. *Bencini A., Turi A.* Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines. — Jour. Sed. Petrol., 1974, v. 44, p. 774—782.
12. *Berkner L.V., Marshall L.C.* On the origin and rise oxygen concentration in the Earth's atmosphere. — J. Atm. Sciences, 1965, v. 22, p. 225—261.
13. *Berner R.A.* Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton. N.J.: Princeton University Press, 1980.
14. *Blake A.J., Carver J.H.* The evolutionary role of atmospheric ozone. — J. Atm. Sciences, 1977, v. 34, p. 720—728.
15. *Bodine M.W.,Jr, Holland H.D., Borcsik M.* Coprecipitation of manganese and stron - tium with calcite. — In Problems of Postmagmatic Ore Deposition. Proc. Sym. Prague, Geol. Survey of Čzechoslovakiá, edited by *M. Stemprok*, 1965, v. 2, p. 401—406.
16. *Borchert H.* Die Bildungsbedingungen mariner Eisenerzlagerstätten. — Chemie d. Erde, 1952, v. 16, p. 49—74.
17. *Borchert H.* Genesis of marine sedimentary iron ores. — Trans. Inst. Min. Met., 1960, v. 69. p. 261—279.
18. *Braitsch O.* Enstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. 1962, v. 3 of Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen. Berlin: Springer-Verlag.
19. *Brand U., Veizer J.* Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system: 1. Trace elements. — Jour. Sed. Petrol., 1980, v. 50. p. 1219—1236.
20. *Braterman P. S., Cairns-Smith A.G., Sloper R.W.* Photooxidation of hydrated Fe^{+2} enhanced by deprotonation: Significance for banded iron formations. — Nature, 1983, in press.
21. *Brewer P. G.* Minor elements in seawater. — In Chemical Oceanography, 2d ed. v. 1, edited by *J.P. Riley* and *G. Skirrow,* chap. 7. New York: Academic Press, 1975.
22. *Broecker W. S* A boundary condition of the evolution of atmospheric oxygen. — J. Geophys. Res., 1970, v. 75, p. 3553—3557.
23. *Bunt J. S.* Primary productivity of marine ecosystems. — In Primary Productivity of the Biosphere, edited by *H. Lieth* and *R.H. Whittaker.* New York: Springer-Verlag, 1975, p. 169—183.
24. *Button A.* Transvaal and Hemersley Basins: Review of basin development and mineral deposits. — Minerals Sci. Engng., 1976, v. 8, p. 262—293.
25. *Cairns-Smith A. G.* Precambrian solution photochemistry, inverse segergation, and banded iron formations. — Nature, 1978, v. 276, p. 807—808.
26. *Cameron E. M.* Sulfate and sulfate reduction in early Precambrian oceans. — Nature, 1982, v. 296, p. 145—148.
27. *Cameron E. M., Garrels R. M.* Geochemical compositions of some Precambrian shales from the Canadian Shield. — Chem. Geol., 1980, v. 28 p. 181—197.
28. *Cannon W.F., Force E.R.* Potential for high-grade shallow-marine manganese deposits

in North America. — In Cameron Symposium on Unconventional Mineral Sources, edited *by P. Shanks,* 1983.
29. *Chameides W., Walker J. C. G.* Possible variation of ozone in the troposphere during the course of geologic time. — Amer. Jour. Sci., 1975, v. 275, p. 737—752.
30. *Chapman D.J., Schopf J. W.* Biological and biochemical effects of the development of an aerobic environment. — In Origin and Evolution of Earth's Earlies Biosphere: An Interdisciplinary Study, edited by *J.W. Schopf,* chap. 13. Princeton, N.J.: Princeton University Press., 1983.
31. *Cloud P.* A working model of the primitive Earth. — Amer. Jour. Sci., 1972, v. 272, p. 537—548.
32. *Cloud P.* Early biogeochemical systems. — In Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments edited by *P. A. Trudinger, M. A. Walter,* and *B.J. Ralph,* New York: Springer-Verlag, 1980, p. 7—27.
33. *Cohen Y., Padan E., Shilo M.* Facultative anoxygenic photosynthesis in the cyanobacterium oscillatoria limnetica. — Jour. Bact., 1975, v. 123, p. 855—861.
34. *Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, v. 3, p. 53—92.
35. *Davison W.* Soluble inorganic ferrous complexes in natural waters. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 1693—1696.
36. *Degens E. T., Epstein S.* Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1962, v. 46, p. 534—542.
37. *Dienes P.* The carbon isotopic composition of diamonds: Relationship to diamond shape, color, occurence and vapor composition. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 943—961.
38. *Demaison D. J., Moore G. T.* Anoxic environments and oil source bed genesis. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist, 1980, v. 64, p. 1179—1209.
39. *DePaolo D. J.* Crustal growth and mantle evolution: Inferences from models of element transport and Nd and Sr isotopes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1185—1196.
40. *DePaolo D. J.* Crustal growth and mantle evolution: Inferences from models of elemets transport and Nd and Sr isotopes (Reply to a comment by *R. L. Armstrong*). — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 1253—1254.
41. *Deuser W. G.* Reducing environments. — In Chemical Oceanography, 2d ed. v. 3, edited by *J.P. Riley and G. Skirrow,* chap. 16, New York: Academic Press, 1975.
42. *Dimroth E.* Geology of the Central Labrador Trough between Lat. 56 ° 30′ and the Height-of-Land. Quebec. Dep. Nat. Res., Open File Report GM 28619, 1973.
43. *Dimroth E.* Aspects of the sedimentary petrology of cherty iron formations. — In Handbook of Strata-bound and Strataform Ore Deposits, 1976, v. 7, edited *by K.H. Wolf,* chap. 5. New York: Elsevier.
44. *Dimroth E., Chauvel J.* Petrography of the Sokoman Iron Formation in part of the central Labrador Trough, Quebec, Canada. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, v. 84, p. 111—134.
45. *Dimroth E., Côte R., Provost G., Rocheleau M., Tassé N., Trudel P.* Third progress report on the stratigraphy, volcanology, sedimentology, and tectonics of Rouyn-Noranda area. Quebec Dep. Nat. Res., Open File Report DP 300, 1975.
46. *Dimroth E., Kimberley M. M.* Precambrian atmospheric oxygen: Evidence in the sedimentary distribution of carbon, sulfar, uranium, and iron. — Can. J. Earth Sci., 1976, v. 13, p. 1161—1185.
47. *Dimroth E., Lichtblau A.P.* Oxygen in the Archean Ocean: Comparison of ferric

oxide crusts on Archean and Cainozoic pillow basalts. — N. Jb. Mineral Abh., 1978, v. 133, p. 1—22.
48. *Drever J. I.* Geochemical model for the origin of Precambrian banded iron formations, — Bull. Geol. Soc. Amer., 1974, v. 85, p. 1099—1106.
49. *Elderfield H., Hawkesworth C. J., Greaves M. J., Calvert S.E.* Rare earth element zonation in Pacific ferromanganese nodules. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 1231—1234.
50. *Elkins J.W., Wofsy S.C., McElroy M.B., Kold C.E., Kaplan W.A.* Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. — Nature, 1979, v. 275, p. 602—606.
51. *Emerson S., Grundmanis V., Grahan D.* Carbonate chemistry in marine pore waters: MANOP Sites C and S. Earth Planet Sci. Lett., 1982, v. 61, p. 220—232.
52. *Eugster H.P., Chou I-Ming.* The depositional environments of Precambrian banded iron-formations. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 1144—1168.
53. *Ewers W.E.* Chemical conditions for the precipitation of banded iron-formations. — In Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments, edited by *P.A. Trudinger, M.R. Walter, and B.J. Ralph.*, 1980, p. 83—92. New York: Springer-Verlag.
54. *Fripp R.E.P., Donnely T.H., Lambert I.B.* Sulfur isotope results for Archean banded iron-formations, Rhodesia. — Spec. Publ. Geol. Soc. South Afr., 1979, v. 5, p. 205—208.
55. *Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.P., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V.* Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 1075—1090.
56. *Froelich P.H., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., DeVries T.* The marine phosphorus cycle. — Amer. Jour. Sci., 1982, v. 282, p. 474—511.
57. *Fryer B.J.* Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, p. 361—367.
58. *Галимов Э.М.* Проблема происхождения алмазов в свете новых данных по изотопному составу углерода алмазов. — В кн.: VII Всесоюзный симпоизум по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М., 1978, с. 13—17.
59. *Garlick S., Oren A., Padan E.* Occurence of facultative anoxygenic photosynthesis among filamentous and uncellular cyanobacteria. — Jour. Bact., 1977, v. 129, p. 623—629.
60. *Garrels R.M., Perry E.A., Mackenzie F.T.* Genesis of Precambrian iron-formations and the development of atmospheric oxygen. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 1173—1179.
61. *Gehman H.M.Jr.* Organic matter in limestones. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1962, v. 26, p. 885—897
62. *Gole M.J., Klein C.* Banded iron-formations through much of Precambrian time. — Jour. Geol., 1981, v. 89, p. 169—183.
63. *Goodwin A.M., Monster J., Thode H.G.* Carbon and sulfur isotope abundances in Archean iron-formations and early Precambrian life. — Econ. Geol., 1976, v. 71, p. 870—891.
64. *Goreau T.J.* Biogeochemistry of nitrous oxide. — Ph. D. diss., Harvard University, 1981.
65. *Graf J.L.Jr.* Rare earth elements, iron formations and seawater. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 1845—1850.
66. *Grandstaff D.E.* A kinetic study of the dissolution of uraninite. — Econ. Geol., 1976, v. 71, p. 1493—1506.
67. *Grandstaff D. E.* Origin of uraniferrous conglomerates at Elliot Lake, Canada and

Witwatersrand, South Africa: Implications for oxygen in the Precambrian atmosphere. — Precamb. Res., 1980, v. 13, p. 1—26.
68. *Gross G.A.* Geology of iron deposits in Canada. — Can. Geol. Surv. Econ. Geol. Rept. 22, 1965.
69. *Gross G.A.* Tectonic systems and the deposition of iron-formations. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 171—187.
70. *Harder H.* Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. — Clay and Clay Minerals, 1978, v. 26, p. 65—72.
71. *Hardie L.A.* The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. — Amer. Mineral, 1967, v. 52, p. 171—200.
72. *Hartmann M., Müller P., Suess E., van der Wejden C.H.* Oxidation of organic matter in recent marine sediments. «Meteor» Forsch-Ergebnisse, 1973, series C, no. 12, p. 74—86.
73. *Hesstvedt E., Henriksen S.E., Hjartarson H.* On the development of an aerobic atmosphere: A model experiment. — Geophys. Norv., 1974, v. 31, no. 1.
74. *Hill T.P., Werener M.A., Horton M.J.* Chemical composition of sedimentary rocks in Colorado, Kansas, Montana, Nebraska, North Dakota, South Dakota and Wyoming. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 561. Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1967.
75. *Hill T.P., Werner M.A.* Chemical composition of sedimentary rocks in Alaska, Ldaho, Oregon, and Washington. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 771. Washington D.C.: U.S. Govt. Printing Office, 1972.
76. *Hoffman P.* Proterozoic paleocurrents and depositional history of the East Arm fold belt, Great Slave Lake, Northwest Territories. — Can. J. Earth Sci., 1969, v. 6, p. 441—462.
77. *Hoffman H.J.* Precambrian microflora, Belcher Islands, Canada; Significance and systematics. — Jour. Paleol., 1976, v. 50, p. 1040—1073.
78. *Hoffman H.J., Schopf J.W.* Early Proterozoic microfossils. — In Origin and Evolution of Earth's Earliest Biosphere: An Interdisciplinary Study, edited by *J.W. Schopf,* chap. 14. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1983.
79. *Holeman J.H.* The sediment yield of major rivers of the world. — Water Resour., 1968, v. 4, p. 737—747.
80. *Holland H.D.* Model for the evolution of the Earth's atmosphere. — In Petrologic Studies: A Volume in Honor of A.F.Buddington, edited by *A.E.J. Engel et al.* Geol. Soc. Amer., Boulder, Colo, 1962, p. 447—477.
81. *Holland H.D.* The geologic history of sea water: An attempt to solve the problem. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 637—651.
82. *Holland H.D.* The oceans: A possible source of iron in iron formations. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 1169—1172.
83. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. New York: Wiley, 1978.
84. *Holland H.D.* Metals in black shales: a reassessment. — Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 1676—1680.
85. *Ichikuni M.* Partition of strontium between calcite and solution: Effect of substitution by manganese. — Chem. Geol., 1973, v. 11, p. 315—319.
86. *Jacobs L., Emerson S.* Trace metal solubility in an anoxic fjord. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 60, p. 237—252.
87. *Jahnke R., Heggie D., Emerson S., Grumdmanis V.* Pore waters of the central Pacific Ocean: Nutrient results. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 61, p. 233—256.
88. *James H.L.* Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. — In Data of Geochemistry, 6th ed., edited by *M.Fleischer,* chap.W. U.S. Geol. Survey Prof. Paper. 440-W. Washington, D.C.: Govt. Printing Office, 1966.

89. *James H. L., Sims P.K.* Precambrian iron-formations of the world. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 913—914.
90. *James H.L., Trendall A.F.* Banded iron-formation: Distribution in time and paleoenvironmental significance. — In Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere, edited by *H.D. Holland and M. Schidlowsky,* New York: Springer-Verlag, 1982, p. 199—217.
91. *Johnson K.S.* Solubility of rhodochrosite ($MnCO_3$) in water and seawater. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 1805—1809.
92. *Junge C.E., Schidlowski M., Eichmann R., Pietrek H.* Model calculations for the terrestrial carbon cycle: Carbon isotope geochemistry and evolution of photosynthetic oxygen. — J. Geophys. Res., 1975, v. 80, p. 4542—4552.
93. *Keith M.L., Weber J.N.* Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, p. 1787—1816.
94. *Kimberley M.M.* Origin of iron ore by diagenetic replacement of calcareous oolite. — Nature, 1974, v. 250, p. 319—320.
95. *Kimberley M.M.* Paleoenvironmental classification of iron formations. — Econ. Geol., 1978, v.73, p. 215—229.
96. *Kimsman D.J.J.* Gypsum and anhydrite of Recent age, Trucial Coast, Persian Gulf. — In Second Symposium on Salt, v. 1. edited *by J.L. Rau.* The Northern Ohio Geol. Soc., Cleveland, 1966, p. 302—326.
97. *Klein C.Jr.* Changes in mineral assemblages with metamorphism of some banded Precambrian iron-formations. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 1075—1088.
98. *Klein C.Jr.* Greenalite, stilpnomelane, minnesotaite, crocidolite and carbonates in a very low-grade metamorphic Precambrian iron-formation. — Canadian Mineral, 1974, v. 12, p. 475—498.
99. *Klein C.Jr., Fink R.P.* Petrology of the Sokoman Iron Formation in the Howells River area at the weastern edge of the Labrador Trough. — Econ. Geol., 1976, v. 71, p. 453—487.
100. *Klein C., Gole M.J.* Mineralogy and petrology of parts of the Marra Mamba Iron Formation, Hamersley Basin, Western Australia. — Amer. Mineral, 1981, v. 66, p. 507—525.
101. *Klinkhammer G.P.* Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific: II. Pore water metal results — Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 49, p. 81—101.
102. *Klinkhammer G.P.* The distribution of manganese in the Pacific Ocean. — Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 46, p. 361—384.
103. *Klinkhammer G.P., Heggie D.T., Graham D.W.* Metal diagenesis in oxic marine sediments. — Earth Planet. Sci. Lett., 1982, v. 61, p. 211—219.
104 *Knauth L.P., Epstein S.* Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 1095—1108.
105. *Knoll A.H.* Archean photoautotrophy: Some alternatives and limits. Origins of Life, 1979, v. 9, p. 313—327.
106. *Knoll A.H., Barghoorn E.S.* Archean microfossils showing cell division from the Swaziland System of Sourth Arfica. — Science, 1977, v. 198, p. 396—398.
107. *Knoll A.H., Barghoorn E.S., Awramik S.M.* New microorganisms form the Aphebian Gunflint Iron Formation, Ontario. — Jour. Paleont., 1978, v. 52, p. 976—992.
108. *Koljonen T.* Behavior of selenium and sulfur in Svecokarelian sulfide-rich rocks. — Bull. Geo. Soc. Finland, 1975, v. 47, p. 25—31.
109. *Krumbein W.E., Cohen Y., Shilo M.* Solar Lake (Sinai): 4. Stromatolitic cyanobacterial mats. — Limnol. Oceanogr., 1977, v. 22, p. 635—656.
110. *Krumbein W.E., Buchholz H., Franke P., Giani D., Giele C., Wonneberger K.* O_2 and H_2S coexistence in stromatolites: A model for the origin of mineralogical lamina-

tions in stromatolites and banded iron formations. — Naturwiss., 1979, v. 66, p. 381—389.
111. *Laajoki K.* Rare-earth elements in Precambrian iron formations in Väyrylänkylä, South Puolanka area, Finland. — Bull. Geol. Soc. Finland, 1975, v. 47, p. 93—107.
112. *Laajoki K., Saikkonen R.* On the geology and geochemistry of the Precambrian iron formations in Väyrylänkylä, south Puolanka area, Finland. — Bulletin 292, Geological Survey of Finland, 1977.
113. *LaBerge G.L.* Possible biological origin of Precambrian iron-fromation. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 1098—1109.
114. *Landing W.M., Bruland K.W.* Mangenese in the North Pacific. — Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 49, p. 45—56.
115. *Lepp H., Goldich S.S.* Origin of Precambrian iron formations. — Econ. Geol., 1964, v. 59, p. 1025—1060.
116. *Lerman A., Mackenzie F.T., Garrels R.M.* Modeling of geochemical cycles: Phosphorus as an example. — In. Mem. 142 of the Geol. Soc. Amer., 1975, p. 205—218.
117. *Levine J.S., Boughner R.E., Smith K.A.* Ozone, ultraviolet flux and temperature of the paleoatmosphere. — Origins of Life, 1980, v. 10, p. 199—213.
118. *Лейтис А.М., Миллер А.Д., Александрова Л.Б.* Содержание рения в архейских породах Алданского щита как возможный показатель условий седиментации в раннем докембрии. — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 235—237.
119. *McCarthy J.J., Goldman J.C.* Nitrogenous nutrition of marine phytoplancton in the nutrient-depleted water. — Science, 1979, v. 203, p. 670—672.
120. *Margulis L., Walker J.C.G., Rambler M.* Reassessment of roles of oxygen and ultraviolet light in Precambrian evolution. — Nature. 1976, v. 264, p. 620—624.
121. *Marjoribanks R.W., Black L.P.* Geology and geochronology of the Arunta Complex north of Ormiston Gorge, central Australia. — J. Geol. Soc. Aust., 1974, v. 21, p. 291—299.
122. *Marmo V.* On the sulfide and sulfide-graphite schists of Finland. — Bull. 190 de la Comm. Géol. de Finlande, Helsinki, 1960.
123. *Maxwell J.A., Dawson K.R., Tomilson K.R., Pocock M.E., D.M.E., Tetreault D.* Chemical analysis of Canadian rocks, minerals, and ores compiled from the records of the Geological Survey of Canada for the period 1846—1955. — Canada Geol. Surv. Bull. 1965, v. 115.
124. *Мельник Ю.П.* Физико-химические условия формирования железистых кварцитов. АН УССР, Институт геохимии и физики минералов. — Киев: Наукова Думка, 1973.
125. *Michard G.* Coprecipitation de l'ion manganeaux avec le carbonate de calcium.-C.R. — Acad. Sci. Paris, Ser.D, 1968, v. 267, p. 1685—1688.
126. *Monster J., Appel P.W.U., Thode H.G., Schidlowdki M., Carmichael C.M., Bridgwater D.* Sulfur isotope studies in early Archean sediment from Isua, West Greenland: Implications for the antiquity of bacterial reduction. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 405—413.
127 *Muir M.D.* A sabkha model for the deposition of part of the Proterozoic McArthur Group of the Northern Territory, and its implications for mineralization . BMP. — Jour. Austr. Geol. and Geophys., 1979, v. 4, p. 149—162.
128. *Münnich K.O.* Der Kreislauf des Radiokohlenstoffs in der Natur. — Naturwiss., 1963, v. 50(6), p. 211—218.
129. *Münnich K.O., Roether W.* Transfer of bomb ^{14}C and tritium from the atmosphere to the ocean: Internal mixing of the ocean on the basis of tritium and ^{14}C profiles. — In Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. Int. Atom . Energy Agency, Vienna, 1967, p. 93—104.

130. *Oehler D.Z., Schopf J.W., Kvenvolden K.A.* Carbon isotopic studies of organic matter in Precambrian rocks. — Science, 1972, v. 175, p. 1246—1248.
131. *Ohmoto H., Kerrick D.* Devolatilization equilibria in graphitic systems. — Amer. Jour. Sci., 1977, v. 277, p. 1013—1044.
132. *Ohmoto H., Rye R.O.* Isotopes of sulfur and carbon. — In Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, edited by *H.L. Barnes,* New York: Wiley, 1979, p. 509—567.
133. *Peltola E.* On the black schists of the Outokumpu region in eastern Finland. — Bull. 192 de la Comm. Géol. de Finlande, Helsinki, 1960.
134. *Peltola E.* On some geochemical features in the black schists of the Outokumpu area, Finland. — Bull. Geol. Soc. Finland, 1968, v. 40, p. 39—50.
135. *Peng T.-H., Broecker W.S., Mathieu G.C., Li Y.-H, Bainbridge A.E.* Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific Oceans as determined during the Geosecs Program. — J. Geophys. Res., 1979, v. 84, p. 2471—2486.
136. *Perry E.C., Jr., Tan F.C.* Significance of carbon isotopic variations in carbonates from the Biwabik Iron Formation, Minnesota. — In Genesis of Precambrian Iron and Manganese Deposits, Kiev Symp., Paris: UNESCO, 1970, p. 299—305.
137. *Piper D.Z.* Rare earth elements in the sedimentary cycle: A Summary. — Chem. Geol., 1974, v. 14, p. 285—304.
138. *Prasada Rao C., Naqvi I.H.* Petrography, geochemistry and factor analysis of a lower Ordovician subsurface sequence, Tasmania, Australia. — Jour. Sed. Petrol., 1977, v. 47, p. 1036—1055.
139. *Ratner M.I., Walker J.C.G.* Atmospheric ozone and the history of life. — Jour. Atm. Sci., 1972, v. 29, p. 803—808.
140. *Ripley E.M., Nicol D.L.* Sulfur isotopic studies of Archean slate and graywacke from northern Minnesota: Evidence for the existence of sulfate reducing bacteria. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 839—846.
141. *Ronov A.B.* Probable changes in the composition of sea water during the course of geologic time. — Sedimentology, 1968, v. 10, p. 25—43.
142. *Rutten M.G.* The history of atmospheric oxygen. — Space Life Sci., 1970, v. 2, p. 5—17.
143. *Sangster D.F.* Sulfur and lead isotopes in strata-bound deposits. — In Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, edited by *K.H. Wolf,* New York: Elsevier, 1976, v. 2, chap. 8.
144. *Schidlowski M.* Antiquity and evolutionary status of bacterial sulfate reduction: Sulfur isotope evidence. — Origin of Life, 1979, v. 9, p. 299—311.
145. *Schidlowski M.* Content and isotopic composition of reduced carbon in sediments. — In Mimeral Deposits and the Evolution of the Biosphere, edited by *H.D. Holland and M. Schidlowski,* New York: Springer-Verlag, 1982, p. 103—122.
146. *Schidlowski M.* $^{13}C/^{12}C$ ratios as indicators of biogenicity. — In Biological Markers, edited by *R.B. Johns.* Amsterdam: Elservier, 1983.
147. *Schidlowski M., Eichmann R., Junge C.E.* Precambrian sedimentary carbonates: Carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. — Precamb. Res., 1975, v. 2, p. 1—69.
148 *Schidlowsdi M., Eichmann R., Junge C.E.* Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 449—455.
149. *Shidlowski M., Appel P.W.U., Eichmann R., Junge C.E.* Carbon isotope geochemistry of the 3.7×10^9-yr-old Isua sediments, West Greenland: Implications for the Arcnaean carbon and oxygen cycles. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 189—199.

150. *Schindler D.W.* Evolution of phosphorus limitation in lakes. — Science, 1977, v. 195, p. 260—262.
151. *Schopf J.W., Walter M.R.* Archean microfossils: New evidence of ancient microbes. — In Origin and Evolution of Earth's Earliest Biosphere: An Interdisciplinary Study, edited by *J.W. Schopf,* Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1983, chap. 9.
152. *Skyring G.W., Donnelly T.H.* Precambrian sulfur isotopes and a possible role for sulfide in the evolution of biological sulfate reduction. — Precamb. Res., 1982, v. 17, p. 41—61.
153. *Spencer D.W., Brewer P.G.* Vertical advection, diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of Black Sea. — J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 5877—5892.
154. *Spencer D.W., Bacon M.P., Brewer P.G.* Models of the distribution of ^{210}Pb in a section across the north equatorial Atlantic Ocean. — J. Mar. Res., 1981, v. 39, p. 119—138.
155. *Steward A.J.* A barren-basin marine evaporite in the Upper Proterozoic of the Amadeus Basin, central Australia. — Sedimentology, 1979, v. 26, p. 33—62.
156. *Stumm W., Morgan J.J.* Aquatic Chemistry, 2d ed., New York: Wiley-Interscience, 1981.
157. *Sunda W.G., Hundsman S.A., Harvey G.R.* Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. — Nature, 1983, v. 301, p. 234—236.
158. *Thode H.G., Goodwin A.M.* Further sulfur and carbon isotope studies of late Archean iron-formations of the Canadian Shield and the rise of sulfate-reducing bacteria. — Precamb. Res., 1983, v. 20, p. 337—356.
159. *Towe K. M.* Early Precambrian oxygen; A case against photosynthesis. — Nature, 1978, v. 274, p. 657—661.
160. *Trask P.D., Patnode H.W.* Source Beds of Petroleum. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1942.
161. *Trefry J.H., Presly B.J.* Manganese fluxes from Mississippi Delta sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 1715—1726.
162. *Trendall A.F.* Revolution in Earth history. — J. Geol. Soc. Aust., 1972, v. 19, p. 287—311.
163. *Trendall A.F.* Precambrian iron-formations of Australia. — Econ. Geol., 1973, v. 68, p. 1023—1034.
164. *Trendall A.F., Blockley J.C.* The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia, with special reference to the associated crocidolite. — Bull. 119 of the Geol. Surv. of West Austr., 1970.
165. *Trüper H.G.* Microbial processes in the sulfur cycle through time. — In mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere, edited by *H.D. Holland and M. Schidlowski,* New York: Springer-Verlag, 1982, p. 5—30.
166. *Tyler S.A., Barghoorn E.S., Barrett E.F.* Anthracitic coal from Precambrian Upper Huronian black shale of the Iron River District, Northern Michigan. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1957, v. 68, p. 1293—1304.
167. *Urey H. C.* Primitive planetary atmospheres and the origin of life. — In The Origin of Life on the Earth. Proc. of First International Symposium of the Intermational Union of Biochemistry. London: Pergamon Press, 1959, v. 1, p. 16—22.
168. *Veizer J.* Chemical and strontium isotopic evolution of sedimentary carbonate rocks in geologic history. — Ph.D. diss., Australian National University, Canberra, Australia, 1971.
169. *Veizer J.* Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks: II. Fe, Mn, Ca, Mg, Si and minor constituents. — Precamb. Res., 1978, v. 6, p. 381—413.

170. *Veizer J., Hoefs J.* The nature of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 1387—1395.
171. *Veizer J., Garrett D.E.* Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks: I. Alkali metals. — Precamb. Res., 1978, v. 6, p. 367—380.
172. *Veizer J., Holser W.T., Wilgus C.K.* Correlation of $^{13}C/^{12}C$ and $^{34}S/^{32}S$ secular variations. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 579—587.
173. *Veizer J., Compston W., Hoefs J., Nielsen H.* Mantle buffering of the early oceans (abstract). — Int'l Geol. Congress, Abstract no 26, 1980, v. 2, p. 619.
174. *Vine J.D., Tourtelot E.B.* Geochemistry of black shale deposits: A summary report. — Econ. Geol., v. 65, p. 253—272.
175. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Орлов Ю.Л., Гриненко В.А.* Изотопный состав кристаллов алмазов и карбонадо. Геохимия, 1966, № 12, с. 1395—1397.
176. *Visser J.N.J.* Analyses of Rocks, Minerals, and Ores. Handbook 5, Geol. Surv. of South Africa, 1964.
177. *Walker R.N., Muir M.D., Diver W.L., Williams N., Wilkins N.* Evidence of major sulfate evaporite deposits in the Proterozoic McArthur Group, Northern Territory, Australia. — Nature, 1977, v. 265, p. 526—529.
178. *Walsh J.J.* A biological sketchcbook for an eastern boundary current. — In The Sea, edited by *E.D. Goldberg, I.N. McCave, J.J. O'Brien, and J.H.Steele, 1977, v. 6, chap. 24.*
179. *Waterbury J.B., Watson S.W., Guilland R.R.L., Brand L.E.* Widespread occurence of unicellular, marine, planktonic cyanobacterium. — Nature, 1979, v. 277, p. 293—294.
180. *Weber J.N.* Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem. Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, p. 1817—1868.
181. *Wells A.T., Forman D.J., Ranford L.C., Cook R.J.* Geology of the Amadeus Basin, Central Australia. — Aust. Bur. Miner. Resour. Geol. Geophys. Bull. 100, 1970.
182. *Wickman F.E.* The cycle of carbon and stable carbon isotopes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, v. 9, p. 136—153.
183. *Wolk C.P.* Phtsiology and cytological chemistry of blue-green algae. — Bacteriol. Rev., 1973, v. 37, p. 32—101.
184. *Yung Y.L., McElroy M.B.* Fixation of nitrogen in a prebiotic atmosphere. — Science, 1979, v. 203, p. 1002—1004.
185. *Зеленов К.К.* Перемещение и накопление Fe и Al в вулканических областях Тихого океана. Изв. АН СССР, сер. геол., 1960, № 8, с. 47—59.

9. Состав атмосферы и океанов в фанерозое

1. Введение

Предыдущие четыре главы были посвящены в основном эволюции состава атмосферы и морской воды за период между 3,8 млрд. лет назад и концом протерозоя, примерно 0,6 млрд. лет назад. В этих главах были приведены данные, касающиеся истории атмосферы и океанов в течение фанерозоя, и, вероятно, стоит обобщить все эти данные. В гл. 5 было указано на примерное постоянство фракции $(MgO + CaO)_{сил.\ корр}$ в осадочных породах в течение большей части геологического времени. Это свидетельствует о том, что скорость поступления CO_2 за счет дегазации коры и мантии находилась в довольно хорошем соответствии со скоростью выветривания изверженных пород за прошедшие 3 млрд. лет. Такое соответствие не определяет давления CO_2 в атмосфере в течение прошлых 600 млн. лет, оно только требует, чтобы P_{CO_2} в течение этого периода было таким, при котором примерно такое же количество (MgO + CaO) из изверженных пород превращалось при выветривании в карбонатные минералы, а породы испытали такую же высокую степень метаморфизма, как и в более ранние периоды истории Земли.

Минеральный и химический составы карбонатных пород значительно изменились в течение фанерозоя. Отношение доломит/известняк в карбонатных породах в прошедшие 200 млн. лет было значительно меньше соответствующего отношения в карбонатных породах предшествующих 400 млн. лет. Это различие обусловлено, в частности, доломитизацией известняков в течение длительного периода времени после их отложения, но в большей мере изменение отношения связано с уменьшением за последние 200 млн. лет масштаба отложения доломита одновременно с осадками. В гл. 6 приведены аргументы в пользу того, что такое уменьшение является в основном результатом биологических изменений, которые затруднили доломитизацию осадков $CaCO_3$ в мезозое и кайнозое. Вследствие этого отношение Mg / Ca в морской воде, возможно, увеличилось за прошлые 200 млн. лет, обмен Mg и Ca при циркуляции морской воды через базальты срединно-океанских хребтов возрос, и большая часть Mg^{2+}, ранее удалявшаяся из морской воды при образовании доломитов, была захоронена в последних. Существенного изменения отношения скорости циркуляции морской воды через срединно-океанские хребты к скорости седиментации

в фанерозое, по-видимому, не происходило. Более ясно это показано в гл. 6, где приведены данные о примерно постоянном избытке лития в осадочных породах. Низкие содержания Mg и Fe в большинстве фанерозойских морских карбонатных пород (см. гл. 8) и отсутствие крупных скоплений обломочного уранинита или других легко окисляющихся минералов (см. гл. 7) несомненно согласуются с необходимостью высокого содержания кислорода в атмосфере, необходимого для жизнедеятельности фанерозойского животного мира.

Однако все эти наблюдения не позволяют продвинуться далеко вперед в определении химического состава морской воды и атмосферы в фанерозое. К счастью, для этого периода истории Земли имеется множество других данных, которые позволяют более удовлетворительно определить изменение состава атмосферы и океанов за это время по сравнению с докембрием. В частности, для определения состава морской воды в прошлом полезную информацию дает изучение морских эвапоритов, которым посвящены два следующих раздела этой главы.

2. Морские эвапориты и состав морской воды

В принципе относительные пропорции всех катионов и анионов в морской воде любого периода в истории Земли можно определить посредством установления химического состава одновозрастных морских эвапоритов. Необходимо, однако, чтобы морские эвапориты образовались в результате полного выпаривания единой порции морской воды, а это бывает редко, если вообще случается. В процессе образования морских эвапоритов периоды чистого выпаривания чередуются с периодами чистого растворения. Выпаривание редко продолжается до конца, процессы добавления и удаления рассола обычно сложны, химическое равновесие не всегда достигается, а реакции, протекающие после осаждения, часто преобразуют первоначальные минеральный и химический составы морских эвапоритов.

Тем не менее минералогия морских эвапоритов накладывает полезные ограничения на возможные отклонения в составе морской воды начиная с позднедокембрийского времени. Морские эвапориты, отложившиеся в течение прошлых примерно 900 млн. лет, имеют нормальную последовательность, начинающуюся значительным карбонатным разрезом, за которым следует гипс-ангидритовый, затем галитовый разрез. Последовательность показана на рис. 9.1. Различия в минералогии морских эвапоритов проявляются только при кристаллизации сульфатов и хлоридов из конечной рапы [20, 22]. При испарении современной морской воды образуется последовательность минералов, аналогичная таковой для большинства морских эвапоритов. Понятно, что исследователи, изучающие морские эвапориты, не проявили интереса к возможным изменениям химического состава морской воды во времени, поскольку для объяснения минералогии морских эвапоритов не требуется привлекать никаких изменений химического состава.

Изучающим историю изменения состава морской воды на основании минералогии морских эвапоритов необходимо решить обратную задачу:

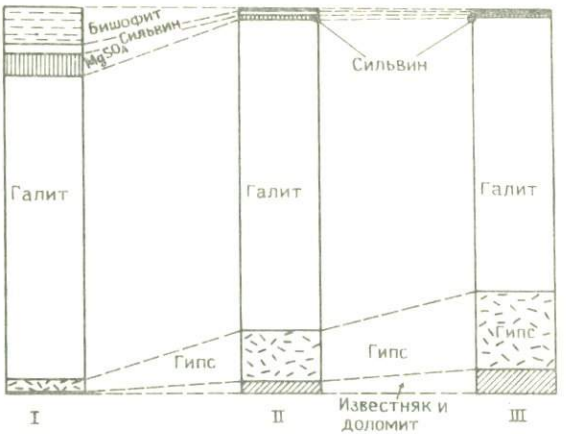


Рис. 9.1. Сравнительные профили осаждения. I — экспериментальное испарение морской воды; II — эвапориты цехштейна (пермь); III — усредненный профиль для многих других отложений морской соли [20] (из работы Salt Deposits, the Origin, Metamorphism and Deformation of Evaporites, by Herman Borchert and Richard Muir, © 1964, D. Van Nostrand Co., Ltd. Воспроизведена с разрешения Wadsworth Publishing Co., Belmont, Calif. 94002).

нужно определить границы состава морской воды, при которых, по существу, не нарушалась бы обычная последовательность отложения основных минералов эвапоритов. Для главных компонентов морской воды проблема может быть очерчена довольно просто в геометрических образах. Представим себе гиперпространство, в котором концентрации четырех главных катионов (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+) и трех главных анионов (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-) нанесены вдоль каждой из семи осей. Современный состав морской воды отмечен точкой в этом гиперпространстве. Расположенные рядом точки определяют состав растворов, которые образуют ту же последовательность минералов при испарении. Однако растворы, состав которых находится на некотором удалении от точки современного состава морской воды, способны образовывать другую последовательность отложения минералов эвапоритов. В таком случае нужно оконтурить площадь поверхности, ограничивающей объем всех составов морской воды, которые дают современную последовательность минералов при выпаривании. Для упрощения рассмотрим сначала двумерные сечения через семимерный объем. В качестве осей для этого разреза выбраны $m_{Ca^{2+}}$ и $m_{SO_4^{2-}}$, а не $\lg m_{Ca^{2+}}$ и $\lg m_{HCO_3^-}$, как это было сделано при предыдущем рассмотрении этой проблемы [85]. Предложенный разрез показан на рис. 9.2. Состав современной морской воды находится в пределах заштрихованной области, которая, как будет показано ниже, включает наиболее вероятные величины концентраций кальция и сульфата в морской воде фанерозоя.

Карбонатные минералы. Современная поверхностная морская вода пересыщена относительно калицита. Эти условия, вероятно, оставались не-

Рис. 9.2. Границы, зависящие от отклонения концентраций кальция и сульфата в морской воде; получены на основании изучения последовательности отложения минералов в морских эвапоритах.

изменными в течение всего фанерозоя. Степень пересыщения почти определенно менялась, но, видимо, в небольших пределах. Константа равновесия для реакции

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (9.1)$$

равна

$$K_{(9.1)} = \frac{m_{Ca^{2+}} m^2_{HCO_3^-} \gamma_{Ca^{2+}} \gamma^2_{HCO_3^-}}{P_{CO_2}}.$$

Если мы примем

$$K'_{(9.1)} = \frac{K_{(9.1)}}{(\gamma_{Ca^{2+}})(\gamma^2_{HCO_3^-})}, \qquad (9.2)$$

тогда для современных условий

$$K'_{(9.1)} = \frac{(10{,}2 \times 10^{-3})(2{,}4 \times 10^{-3})^2}{3{,}3 \times 10^{-4}} \frac{(\text{моль/кг})^3}{\text{атм}}, \qquad (9.3)$$

где концентрации выражены в молях на 1 кг морской воды. Отсюда следует, что при постоянных P_{CO_2}, температуре и степени пересыщения

$$m_{Ca^{2+}} \cdot m^2_{HCO_3^-} \cong 58{,}8 \ (\text{моль/кг})^3. \qquad (9.4)$$

Концентрация Ca^{2+} в современной морской воде (10,2 ммоль/кг) настолько превышает концентрацию HCO_3^- (2,4 ммоль/кг), что на ранней стадии испарения почти весь HCO_3^- удаляется в осадок в виде $CaCO_3$, в то время как осаждается только около 10% Ca^{2+}. Этот процесс обеспечивает осаждение почти всех карбонатов на ранней стадии современного эвапоритообразования, а также отсутствие или крайне редкое образование карбона-

тов натрия, таких как трона. Именно этим морские эвапориты отличаются от многих неморских эвапоритов, для которых присутствие карбонатов натрия является правилом, а не исключением [57].

Карбонаты и бикарбонаты натрия отсутствуют не только среди современных, но и во всех фанерозойских морских эвапоритах. Это подразумевает, что в морской воде фанерозоя $m_{Ca^{2+}}$ всегда превышала $m_{HCO_3^-}/2$. Если P_{CO_2}, T и степень пересыщения оставались приблизительно постоянными, то, согласно равенству (9.4), $m_{Ca^{2+}}$ всегда была больше примерно 2,45 ммоль/кг морской воды, а $m_{HCO_3^-}$ была меньше 4,90 ммоль/кг морской воды. Ниже в этой главе я приведу доводы в пользу того, что P_{CO_2} в начале фанерозоя было выше, чем в настоящее время. Однако влияние изменений P_{CO_2} на минимальную концентрацию Ca^{2+} очень незначительно. При увеличении P_{CO_2} в 10 раз минимальная величина $m_{Ca^{2+}}$ повышается только до 5,2 ммоль/кг морской воды.

Можно доказать, что эти рассчитанные минимальные величины слишком высоки, так как добавочное количество HCO_3^- могло быть удалено из морской воды при доломитизации. Если эвапоритизация происходит в районе, где первоначально отлагались карбонаты, то Ca^{2+} может высвобождаться при доломитизации посредством реакции

$$2CaCO_3 + Mg^{2+} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}. \qquad (9.5)$$

Освобождающийся при этом Ca^{2+} может затем осаждаться в виде $CaCO_3$. Однако типичная последовательность морских эвапоритов наблюдается даже в районах, где первоначально не накапливался известняк и не происходило доломитизации. Кроме того, большой масштаб отложения гипса и/или ангидрита среди типичных эвапоритов указывает на то, что в испаряющейся морской воде после осаждения карбонатов всегда оставалось большое количество Ca^{2+}. Поэтому минимальная концентрация Ca^{2+}, приведенная выше и показанная на рис. 9.2 линией А, является умеренно низкой для концентрации этого иона в морской воде фанерозоя.

Осаждение гипса и ангидрита. Предельная верхняя концентрация Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде фанерозоя определяется растворимостью гипса. Несмотря на то что в течение всего фанерозоя поверхностная морская вода была, вероятно, перенасыщена в отношении кальцита и арагонита, в отношении гипса она была значительно недосыщена. Очевидно, такие условия сохранялись на протяжении всего этого геологического времени. Гипс и ангидрит входят в состав эвапоритов; их осаждение в бассейне испарения и в районах срединно-океанских хребтов совместно с удалением серы в процессе сульфатредукции в форме пирита всегда уравновешивало приток речного сульфата в океаны.

Растворимость гипса в морской воде изучалась неоднократно (см., например, работу [136]); данные по этой проблеме обобщены К.С. Джонсоном (личное сообщение, 1980). Рекомендованные Джонсоном (1980) величины растворимости гипса приведены в табл. 9.1, а произведения $m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}$ при насыщении — в табл. 9.2. Растворимость гипса в мор-

Таблица 9.1. Растворимость гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в морской воде при 1 атм; концентрации представлены в единицах моляльности (ммоль/кг H_2O).

Соленость, г/кг H_2O	Температура К				
	273,2	298,2	323,2	348,2	368,2
15	22,3	26,6	27,3	26,1	24,9
35	28,6	32,8	33,6	33,0	32,6
50	31,5	35,4	36,3	36,3	36,6
75	33,8	37,3	38,5	39,3	40,7
100	33,8	36,9	38,4	40,0	42,2
150	29,0	31,7	33,7	36,4	39,5
200	21,2	23,7	26,0	28,9	32,1

ской воде проходит через максимум с увеличением солености и температуры. При температуре 298,2 К и солености раствора 35 г/кг

$$m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}} \cong 10^{-2,77}(\text{моль/кг})^2 \cong 1700\ (\text{ммоль/кг})^2.$$

Применение данных о произведении растворимости гипса в современной морской воде для расчета концентрации Ca^{2+} в морской воде, насыщенной в отношении гипса, в зависимости от концентрации SO_4^{2-} осложняется из-за присутствия значительных количеств комплексов $CaSO_4^0$, $NaSO_4^-$ и $MgSO_4^0$ [60]. Если концентрации в растворе свободных ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} обозначить через f, тогда

$$m_{Ca^{2+}} \cong f m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4^0} \tag{9.6}$$

и

$$m_{SO_4^{2-}} = f m_{SO_4^{2-}} + m_{CaSO_4^0} + m_{MgSO_4^0} + m_{NaSO_4^-}. \tag{9.7}$$

При насыщении относительно гипса при 25°С концентрация комплекса $CaSO_4^0$ составляет $10^{-2,14}$ моль/кг H_2O при ионной силе 0,477 моль/кг H_2O [96]. Концентрация нейтрального комплекса слабо зависит от ионной силы раствора, поэтому по величине она должна быть почти такой же и в морской воде, насыщенной в отношении гипса при 25°С.

Концентрация комплекса $MgSO_4^0$ определяется константой равновесия реакции

$$f Mg^{2+} + f SO_4^{2-} \rightleftharpoons MgSO_4^0, \tag{9.8}$$

$$K'_{(9.8)} = \frac{m_{MgSO_4^0}}{f m_{Mg^{2+}} \cdot f m_{SO_4^{2-}}},$$

а концентрация комплекса $NaSO_4^-$ — константой равновесия реакции

Таблица 9.2. Произведение растворимости гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в морской воде при 1 атм; концентрации представлены в единицах моляльности

Соленость, г/кг H_2O	$-\lg (m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}})$ (моль/кг $H_2O)^2$ Температура, К				
	273,2	298,2	323,2	348,2	368,2
15	3,17	3,04	3,02	3,05	3,09
35	2,87	2,77	2,76	2,77	2,78
50	2,73	2,65	2,64	2,64	2,63
75	2,59	2,53	2,51	2,50	2,48
100	2,51	2,46	2,44	2,41	2,38
150	2,46	2,41	2,38	2,34	2,29
200	2,50	2,44	2,40	2,34	2,29

$$ {}_f\mathrm{Na}^+ + {}_f\mathrm{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \mathrm{NaSO}_4^-, \tag{9.9}$$

$$K'_{(9.9)} = \frac{m_{\mathrm{NaSO}_4^-}}{{}_f m_{\mathrm{Na}^+} \cdot {}_f \mathrm{SO}_4^{2-}}.$$

Таким образом,

$$m_{SO_4^{2-}} = {}_f m_{SO_4^{2-}} [1 + K'_{(9.8)} {}_f m_{Mg^{2+}} + K'_{(9.9)} {}_f m_{Na^+}] + 7{,}2 \text{ ммоль/кг } H_2O. \tag{9.10}$$

В современной морской воде приблизительно 56% сульфатов присутствуют в виде $MgSO_4^0 + NaSO_4^-$ и довольно мало как $CaSO_4^0$ [87]. Отсюда следует, что в морской воде с такой же концентрацией Mg^{2+} и Na^+, но насыщенной в отношении гипса,

$$m_{SO_4^{2-}} = 2{,}27 {}_f m_{SO_4^{2-}} + 7{,}2. \tag{9.11}$$

Поэтому произведение растворимости гипса, выраженное в термах свободных ионов, можно выразить как

$$\frac{[m_{Ca^{2+}} - 7{,}2][m_{SO_4^{2-}} - 7{,}2]}{2{,}27} = K'_G. \tag{9.12}$$

Если к современной морской воде добавить гипс при 25°C, то насыщение наступает при концентрации Ca^{2+}, равной 33,0 ммоль/кг H_2O, и концентрации SO_4^{2-}, равной 50,5 ммоль/кг H_2O. Таким образом, в современной морской воде, насыщенной при 25°C в отношении гипса,

$$[m_{Ca^{2+}} - 7{,}2][m_{SO_4^{2-}} - 7{,}2] \cong 1120 \left(\frac{\text{ммоль}}{\text{кг } H_2O}\right)^2. \tag{9.13}$$

Это равенство было использовано при расчете границы образования гипса на рис. 9.2 (кривая В).

Наиболее низкий предел концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде фанерозоя установлен на основании того факта, что гипс и/или ангидрит всегда осаждались из выпаривающейся морской воды раньше галита. Данные, приведенные в табл. 9.1 и 9.2, можно использовать для расчета произведения $m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}$ в морской воде, достигающей насыщения на различных стадиях выпаривания. Результаты показаны квадратиками на рис. 9.3. Морская вода, в которой

$$m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}} = 1700 \text{ (ммоль/кг } H_2O)^2,$$

является, конечно, насыщенной относительно гипса без концентрирования при выпаривании. Постепенное понижение величины произведения $m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}$ требует, чтобы насыщение относительно гипса происходило при возрастающей степени концентрирования. Мера степени концентрирования, использованная на рис. 9.3, та же, какая была использована другими исследователями [58]; она определяется отношением первоначального количества воды в определенном весовом количестве морской воды к количеству воды, остающейся после выпаривания. Современная морская вода насыщается относительно галита при факторе концентрирования (ФК) 10,82 [58]. Если произведение $m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}$ составляет примерно 23 (ммоль/кг раствора)^2, то насыщение относительно гипса и галита достигается одновременно. Это приблизительно минимальная величина этого произведения в морской воде современной солености (35 г/кг раствора), ответ-

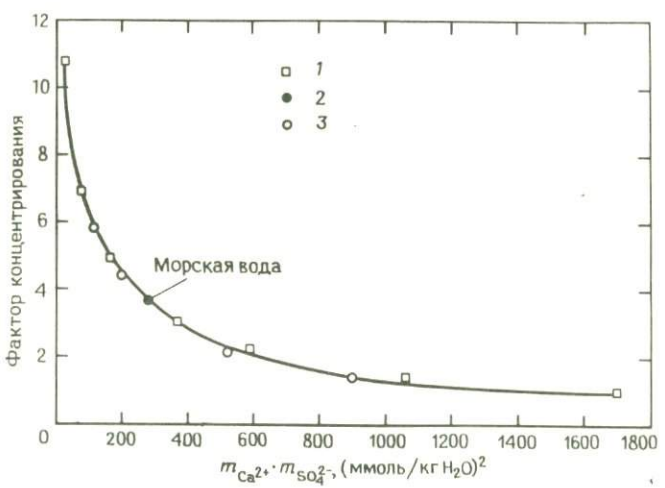


Рис. 9.3. Зависимость величины произведения растворимости $m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}$ в морской воде от фактора концентрирования, при котором морская вода становится насыщенной относительно гипса (T = 25°C, P = 1 атм). *1* — Джонсон (1980); *2* — Эйгстер и др. (1980); *3* — Эйгстер (1981).

ственная за появление в морских эвапоритах гипса раньше галита, если перед осаждением последнего не отлагались другие минералы, содержащие Ca^{2+} и SO_4^{2-}.

Величина 23 (ммоль/кг)^2 является очень приблизительной. При 25°C в равновесии с морской водой, насыщенной в отношении галита, более стабильным сульфатным минералом является ангидрит, а не гипс. Благоприятно, что различие между произведениями растворимости гипса и ангидрита небольшое, и ошибка поэтому мала. Ошибка от неучета присутствия комплекса $CaSO_4^0$ также мала, поскольку концентрация его в растворе с высокой ионной силой составляет только примерно 1,6 ммоль/кг H_2O [96].

Поскольку $CaCO_3$ осаждается раньше, вследствие чего понижается концентрация Ca^{2+}, то более точное выражение для условий осаждения гипса раньше галита имеет вид

$$(m_{SO_4^{2-}})\left(m_{Ca^{2+}} - \frac{m_{HCO_3^-}}{2}\right) > 25 \text{ (ммоль/кг } H_2O)^2. \qquad (9.14)$$

Большие количества гипса и/или ангидрита, которые обычно предшествуют отложению галита в морских эвапоритах фанерозоя, свидетельствуют о том, что существует определенный нижний предел величины произведения $(m_{SO_4^{2-}})(m_{Ca^{2+}} - m_{HCO_3^-}/2)$ и что точка состава морской воды фанерозоя располагалась далеко правее от кривой C на рис. 9.2.

Осаждение поздних сульфатных минералов. Концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде лимитируются некоторыми другими минералами морских эвапоритов. Современная морская вода имеет такой состав (табл. 9.3), что в ней после осаждения основной массы HCO_3^- в виде $CaCO_3$ остаются значительные количества ионов Ca^{2+}, а при понижении концентрации последних в связи с осаждением гипса и/или ангидрита — SO_4^{2-}. Оставшийся SO_4^{2-} затем удаляется как составляющая некоторых поздних сульфатных минералов. Среди них наиболее важными являются следующие: полигалит, $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, эпсомит, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, гексагидрит,

Таблица 9.3. Концентрация главных катионов и анионов в современной морской воде при солености 35‰

	ммоль/кг морской воды	ммоль/кг H_2O
Na^+	468,0	485,0
Mg^{+2+}	53,2	55,1
Ca^{2+}	10,2	10,6
K^+	10,2	10,6
Cl^-	545,0	564,8
SO_4^{2-}	28,2	29,2
HCO_3^-	2,38	2,47

Таблица 9.4. Минералогическая последовательность в процессе равновесного выпаривания морской воды [58]

Отрезок	Первое появление	КФ	%H_2O (остат.)	I	a_{H_2O}	Фация
a	G+раств.	3,62	27,63	2,6	0,929	Проме-
b	A+раств.	9,82	10,18	6,6	0,772	жуточная
c	A+H+раств.	10,82	9,24	7,2	0,744	Соленая
d	A+H+Gl+раств.	13,15	7,60	7,5	0,738	
e		29,17	3,43	9,1	0,714	
f	A+H+Gl+Po+раств.	38,50	2,60	10,1	0,697	
g	A+H+Po+раств.	44,76	2,23	10,7	0,685	
h	A+H+Po+Ep+раств.	73,56	1,36	13,0	0,590	Сверх-
	A+H+Po+Hx+раств.	85,05	1,18	13,8	0,567	соленая
	A+H+Po+Ki+раств.	102,40	0,98	14,9	0,498	
i	A+H+Po+Ki+Car+раств.	117,11	0,85	15,15	0,463	
	A+H+Ki+Car+раств.	159,74	0,63	15,33	0,457	
	A+H+Ki+Car+Bi+раств.	246,00	0,41	17,40	0,338	

Примечания. КФ — концентрационный фактор. Для морской воды КФ = 1. I — ионная сила. a_{H_2O} — активность H_2O.

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$, и кизерит, $MgSO_4 \cdot H_2O$. Это иллюстрируется последовательностью минералообразования при равновесном выпаривании (табл. 9.4, рис. 9.4). Объяснение обозначений см. в табл. 9.5.

Осаждение этих минералов означает, что в древней и современной мор-

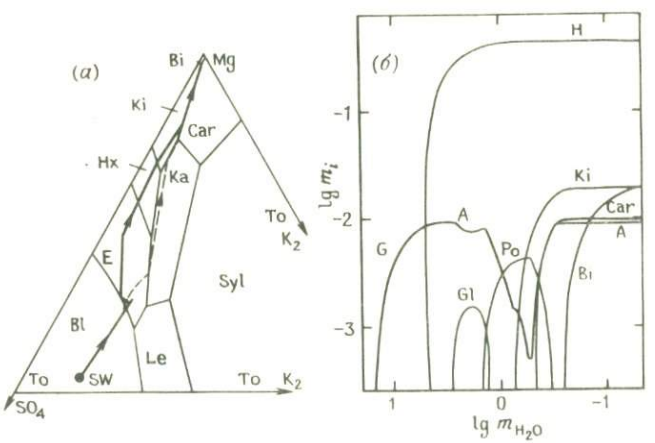


Рис. 9.4. Ход равновесного испарения морской воды и пропорция минералов, образованных в процессе выпаривания морской воды [75]. (© 1980 Американская Ассоциация по прогрессу науки).

Таблица 9.5. Условные обозначения минералов морских эвапоритов [58]

A	Ангидрит	$CaSO_4$
Ap	Афтиталит	$NaK_3(SO_4)_2$
Ant	Антарктикит	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
Bi	Бишофит	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Bl	Блёдит	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Car	Карналлит	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$
Ep	Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
G	Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Gl	Глауберит	$Na_2Ca(SO_4)_2$
H	Галит	$NaCl$
Hx	Гексагидрит	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Ka	Каинит	$KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$[a]
Ki	Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Le	Леонит	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Pic	Пикромерит	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Po	Полигалит	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
Syl	Сильвин	KCl
Syn	Сингенит	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Tc	Тахигидрит	$Mg_2CaCl_6 \cdot 12H_2O$
Th	Тенардит	Na_2SO_4

[a] Брайч [22] дает 1¼ H_2O.

ской воде

$$m^0_{SO_4^{2-}} > m^0_{Ca^{2+}} - \frac{m^0_{HCO_3^-}}{2}. \tag{9.15}$$

Широкое распространение полигалита, $K_2Mg(Ca)_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, по крайней мере в некоторых древних морских эвапоритах [75], предполагает, что в прошлом

$$m^0_{SO_4^{2-}} \geqslant 2\left[m^0_{Ca^{2+}} - \frac{m^0_{HCO_3^-}}{2} \right]. \tag{9.16}$$

Это справедливо и для современных условий, но отложение минералов в морских эвапоритах так сложно, что соотношение (9.16) нельзя считать универсальным.

С другой стороны, граница E на рис. 9.2, по-видимому, определена достаточно надежно. В конце отложения морских эвапоритов SO_4^{2-} исчерпывается раньше Mg^{2+}, остаточные порции последнего удаляются в составе хлоридных минералов, таких, как бишофит, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, и карналлит,

$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$. Это означает, что

$$m^0_{SO_4^{2-}} < m^0_{Mg^{2+}} + (m^0_{Ca^{2+}} - \frac{1}{2} m^0_{HCO_3^-}). \quad (9.17)$$

Поскольку положение границы E на рис. 9.2 зависит от концентрации Mg^{2+} в морской воде, она могла значительно сдвигаться в течение фанерозоя. В частности, если концентрация Mg^{2+} в морской воде палеозоя была ниже, чем в современной, тогда граница E накладывает более строгие ограничения на концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде палеозоя по сравнению с современной.

Осаждение глауберита. Довольно широкая область допускаемых в настоящее время концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} может быть сокращена границей F; при выпаривании морской воды вдоль этой границы начинает кристаллизоваться глауберит, $Na_2Ca(SO_4)_2$, вместе с галитом. Слева от этой границы глауберит начинает кристаллизоваться после галита, а справа — он предшествует его осаждению в последовательности эвапоритообразования. Глауберит, по-видимому, является обычным минералом в неморских эвапоритах, но очень редок в морских. Это, вероятно, отчасти обусловлено более поздним замещением его полигалитом [75, 58]. Полигалит — типичный минерал гилитовых фаций и не найден в гипс-ангидритовых фациях. Таким образом, если дефицит глауберита в морских эвапоритах обусловлен исключительно его замещением на полигалит, то граница F должна считаться очень надежной. Высказывались и другие точки зрения относительно редкости нахождения глауберита. При изучении минералогии эвапоритов глауберит могли просто пропустить (см., например, работу [21]), осаждение его могло кинетически подавляться или он мог быть растворен на поздних стадиях образования эвапоритов. Возможно также, что данные по растворимости глауберита ошибочны. Ни одно из этих объяснений не является удовлетворительным. Большинство исследователей, изучающих морские эвапориты, не искали глауберит как таковой, но некоторые старались определить полный минеральный состав последних, поэтому редкость нахождения этого минерала, вероятно, не является следствием ошибок при наблюдении (В.Т.Холсер, личное сообщение, 1981). Осаждение глауберита кинетически несколько затруднено, но он был синтезирован [80, 18]. Маловероятно, что редкость нахождения этого минерала объясняется кинетикой. Такой вывод подтверждается присутствием глауберита в эвапоритах, где выпаривающаяся морская вода имела значительную примесь континентальной составляющей [21].

Растворение или замещение глауберита предсказывается последовательностью испарения [58]. Однако кажется маловероятным, что отсутствие глауберита в гипс-ангидритовой фации можно объяснить таким образом, поскольку его образование всегда с самого начала сопровождалось отложением галита. Данные по растворимости глауберита могут быть ошибочными, но соответствие между наблюдаемой и рассчитанной растворимостью придает им определенную ценность (Уир, личное сообщение, 1981).

Равновесное испарение современной морской воды (табл. 9.4) показывает, что глауберит должен осаждаться при факторе концентрирования (КФ) 13,5, сразу же после начала осаждения галита при (КФ) 10,82. Ход равновесной эвапоритизации для морской воды, содержащей несколько отличающиеся концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} (табл. 9.6), показывает, что глауберит и галит начинают кристаллизоваться одновременно при условии, если на-

Таблица 9.6. Рассчитанный процесс испарения морской воды с изменением концентраций Mg, Ca^{2+} и SO_4^{2-} (Эйгстер, 1981, личное сообщение)

Первое появление	Раствор 1		Раствор 2		Раствор 3	
	КФ	Н/А	КФ	Н/А	КФ	Н/А
G	5,40		5,80		5,80	
A	10,55		10,21		9,70	
A+H	11,68		11,29		10,75	
A+H+Po	57,3	60,2	52,7	60,9	48,05	62,1
A+H+Po+Car	162,7		115		93,7	
A+H+Po+Car+Ki	198		150		106,7	
A+H+Bi+Car+Ki	511		257		183,3	

Первое появление	Раствор 4	
	КФ	Н/А
G	4,29	
A	10,79	
A+H	11,34	
A+H+Gl	24,48	31,1
A+H+Gl+Po	55,65	
A+H+Po	61,68	
H+Ki+Po	183	
A+H+Ki+Po+Car	195	
A+H+Ki+Car+Bi	624	

Первое появление	Раствор 5	
	КФ	Н/А
G	4,29	
A	10,25	
A+H	11,34	
A+H+Po	47,68	45,9
A+H+Po+Car+Ki	135,5	
A+H+Po+Car+Ki	290,7	

Таблица 9.6 (продолжение)

Первое появление	Раствор 6		
	КФ	Н/А	
G	4,38		
H	9,96		
A + H	11,02		
A + H + Po	44,05	46,5	
A + H + Po + Car	101,1		
A + H + Po + Car + Ki	107,7		
A + H + Bi + Car + Ki	200,5		
Первое появление	**Раствор 7**		
	КФ	Н/А	
G	1,33		
A + Gl	10,85	0	
A + Gl + H	11,9		
A + Gl + H + Po	55,8		
A + Bl + Gl + H + Po	110,5		
Ep + Bl + Po + A + H	159		
Hx + Ep + Po + A + H	325		
Ki + Hx + Po + A + H	397		
Car + Ki + Po + A + H	444		
Car + Ki + Bi + A + H			
Первое появление	**Раствор 8**		
	КФ	Н/А	
G	1,41		
A	10,40		
A + Gl	10,91	0	
A + Gl + H	11,49		
A + Gl + H + Po	45,89		
A + Gl + H + Po + Bl	77,4		
A + Bl + Ep + H + Po	104		
A + Ep + Hx + H + Po	168		
A + Ki + H + Po	204		
A + Ki + Car + H + Po	237		
A + Ki + Bi + Car + H	1120		

Таблица 9.6 (продолжение)

Первое появление	Раствор 9		
	КФ	Н/А	
G	1,48		
A	9,89		
A + Gl	10,92	0	
A + Gl + H	11,49		
A + Gl + H + Po	39,35		
A + Gl + H + Po + Bl	59,7		
A + H + Po + Ep	75,2		
A + H + Hx + Po	112		
A + H + Ki + Po	136		
A + H + Ki + Po + Car	155		
A + H + Bi + Ki + Car	398		
Первое появление	Раствор 10		
	КФ	Н/А	
G	2,12		
A	10,96		
A + Gl	11,50	0	
A + Gl + H	12,11		
A + Gl + H + Po	53,6		
A + Gl + Bl + H + Po	111,7		
A + Bl + Ep + H + Po	141,6		
A + Hx + H + Po	223,7		
A + Ki + H + Po	272		
A + Ki + H + Po + Car	312		
A + Ki + Bi + H + Car	> 5000		
Первое появление	Раствор 11		
	КФ	Н/А	
G	2,12		
A	10,41		
A + Gl + H	11,51		
A + Gl + H + Po	45,78		
A + H + Bl + Po	77,4	0	
A + H + Ep + Po	91,1		
A + H + Hx + Po	131,6		
A + H + Ki + Po	163,0		

Таблица 9.6 (продолжение)

Первое появление	Раствор 11		
	КФ	Н/А	
A+H+Ki+Po+Car	184,5		
A+H+Ki+Bi+Car	594,5		
Первое появление	**Раствор 12**		
	КФ	Н/А	
G	2,19		
A	9,92		
A+H	11,29		
A+H+Gl	11,87	2,52	
A+H+Gl+Po	40,67		
A+H+Po	52,8		
A+H+Po+Ep	76,2		
A+H+Po+Hx	96,9		
A+H+Po+Ki	114		
A+H+Po+Ki+Car	135		
A+H+Ki+Bi+Car	279		

Примечание. Символы те же, что и в предыдущих таблицах.

чальная концентрация Ca^{2+} равна 15 мМл, а концентрация SO_4^{2-} — 35 мМл. Этот результат можно использовать для определения границы между составами растворов, которые стали насыщенными по отношению к галиту раньше, чем к глаубериту, и наоборот.

Рассмотрим раствор, который становится насыщенным одновременно по отношению к глаубериту и галиту. Концентрация Ca^{2+} в этой точке последовательности выпаривания равна

$$m_{Ca^{2+}} \cong (КФ)(m^1{}_{Ca^{2+}} - \Delta), \tag{9.18}$$

где

$$m^1{}_{Ca^{2+}} = (m^0{}_{Ca^{2+}} - \frac{1}{2} m^0{}_{HCO_3^-}),$$

а Δ — количество Ca^{2+}, удаленное при осаждении гипса и ангидрита (в ммоль/кг исходной H_2O). Аналогично

$$m_{SO_4^{2-}} = (КФ)(m^0{}_{SO_4^{2-}} - \Delta). \tag{9.19}$$

Поскольку раствор насыщен относительно гипса и ангидрита,

$$(КФ)^2(m^1_{Ca^{2+}} - \Delta)(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta) = K'_{гипс} \text{ или } K'_{ангидрит}. \quad (9.20)$$

При 25°С растворимости гипса и ангидрита в растворе, насыщенном относительно галита, отличаются незначительно. Величина $K'_{гипс}$ при насыщении галитом близка к 2900 мМл^2. Так как КФ близок к 11,

$$(m^1_{Ca^{2+}} - \Delta)(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta) \approx \frac{2900}{121} = 24 \text{ мМл}^2. \quad (9.21)$$

Поскольку насыщение относительно глауберита и галита достигалось одновременно, когда $m^1_{Ca^{2+}}$ и $m^0_{SO_4^{2-}}$ составляли 15 и 35 ммоляльн. соответственно, то

$$(15 - \Delta)(35 - \Delta) \approx 24 \text{ мМл}^2 \quad (9.22)$$

и, следовательно,

$$\Delta \approx 13{,}9 \text{ мМл}.$$

При насыщении относительно глауберита

$$(КФ)^5(m^0_{Na^+})^2(m^1_{Ca^{2+}} - \Delta)(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta)^2 \approx K'_{глауберит}. \quad (9.23)$$

При расчетах первоначальная концентрация Na^+ принималась, по существу, постоянной, а КФ строго не зависел от исходных концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе. Таким образом,

$$(m^1_{Ca^{2+}} - \Delta)(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta)^2 \approx \text{const} \approx (24)(21{,}1) \approx 506 \text{ мМл}^3, \quad (9.24)$$

а когда глауберит и гипс (± ангидрит) находятся в равновесии с тем же самым раствором, то

$$\frac{(m^1_{Ca^{2+}} - \Delta)(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta)^2}{(m^1_{Ca^{2+}} - \Delta)(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta)} = \frac{506}{24}. \quad (9.25)$$

Поэтому

$$(m^0_{SO_4^{2-}} - \Delta) = 21{,}1 \quad (9.26)$$

и

$$\Delta = m^0_{SO_4^{2-}} = -21{,}1, \quad (9.27)$$

но поскольку

$$m^1_{Ca^{2+}} - \Delta = 1{,}1, \quad (9.28)$$

из этого следует, что для морской воды, которая в процессе испарения становится насыщенной одновременно относительно глауберита и галита,

$$m^1_{Ca^{2+}} = m^0_{SO_4^{2-}} - 20{,}0. \quad (9.29)$$

Это выражение было использовано для определения положения линии

F на рис. 9.2. Нижний предел границы определяется пересечением линии F с границей C. Ее верхний предел устанавливается пересечением с границей B. Как ожидалось, точка состава современной морской воды лежит слева, близко от границы F. Большая часть состава, богатого Ca^{2+} и SO_4^{2-} ($m^1_{Ca^{2+}} = 20$ мМл и $m^0_{SO_4^{2-}} = 45$ мМл), для которого был рассчитан ход испарения (табл. 9.6), лежит несколько правее границы F.

Обращает на себя внимание близость состава современной морской воды к границе F. В современной морской воде

$$m^1_{Ca^{2+}} = m^0_{SO_4^{2-}} - 19. \qquad (9.30)$$

При современной концентрации Ca^{2+} в морской воде, чтобы достичь границы F, требовалось бы увеличить содержание SO_4^{2-} только на 1 ммоль/кг H_2O. Следовательно, редкость нахождения глауберита в морских эвапоритах предполагает, что разница ($m^0_{SO_4^{2-}} - m^1_{Ca^{2+}}$) никогда не была больше современной и что концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде фанерозоя ограничивались параметрами, находящимися между границами B, C, D и F, при условии, что эффекты изменений для других компонентов морской воды были незначительными.

Влияние изменения концентраций Mg^{2+}, K^+, Na^+ и Cl^-. Другими важными компонентами морской воды являются Mg^{2+}, K^+, Na^+ и Cl^-. Результаты экстраполяции расчетов (табл. 9.6) на растворы (табл. 9.7) показывают, что нет значительных различий между последовательностью эва-

Таблица 9.7. Состав растворов, для которых последовательность выпадения минералов при испарении приведена в табл. 9.6

Раствор	Na_2^+	K_2^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl_2^-	SO_4^{2-}
1			30,0	7,5		15,0
2			40,0	7,5		15,0
3			50,0	7,5		15,0
4			30,0	10,0		20,0
5			40	10,0		20,0
6			50,0	10,0		20,0
7			30,0	20,0		45,0
8			40,0	20,0		45,0
9			50,0	20,0		45,0
10			50,0	15,0		35,0
11			40,0	15,0		35,0
12			50,0	15,0		35,0
М. в.		5,17	56,0	9,40		29,44

Примечание. Концентрации приведены в ммоль/кг H_2O. Индекс 2 указывает, что приведенная концентрация составляет половину концентрации отдельного иона. Миллимоляльность Ca^{2+} равна истинной миллимоляльности минус половина миллимоляльности HCO_3^-.

поритообразования при современной концентрации Mg^{2+} в морской воде (56 мМл) и при концентрации, пониженной до 30 ммоляльн. Это означает, что развитые в гл. 6 гипотезы, касающиеся эволюции отношения доломит/известняк в фанерозойских карбонатах, подтверждаются минералогией морских эвапоритов этого возраста. Самый низкий предел для концентрации Mg^{2+} в морской воде, содержащей современные количества SO_4^{2-}, Ca^{2+} и HCO_3^-, составляет около 20 мМл. При такой концентрации граница E на рис. 9.2 проходит через точку состава современной морской воды.

Влияние увеличения концентрации Mg^{2+} в морской воде на последовательность отложения минералов при испарении детально не исследовалось. Увеличение концентрации этого иона вдвое в современной морской воде удвоило бы скорость удаления его при взаимодействии морской воды в районах срединно-океанских хребтов (см. гл. 6) и почти несомненно увеличило бы скорость потери Mg^{2+} из морской воды при доломитизации в обстановке умеренного испарения. Если в настоящее время океаны близки к устойчивому состоянию относительно Mg^{2+}, то такая высокая концентрация этого иона могла поддерживаться только в том случае, если бы скорость поступления Mg^{2+} в океаны увеличилась или скорость циркуляции морской воды через срединно-океанские хребты уменьшилась бы более чем в два раза.

Ни один из параметров, определяющих баланс Mg^{2+} в океанах, не известен достаточно хорошо, чтобы исключить такие вариации, и поэтому необходимо более детально изучить последовательность эвапоритообразования из морской воды с более высокой концентрацией этого иона, чем современная. Однако представляется вероятным, что содержание Mg^{2+} в современной морской воде такое же высокое, как и в раннем фанерозое, или даже еще выше.

Влияние повышенных и пониженных концентраций K^+ на последовательность отложения минералов в морских эвапоритах была изучена Эйгстером, Харви и Уиром [58]. Их исходные составы приведены в табл. 9.8. Раствор A содержит блёдит, $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в качестве первичной фазы, растворы B и C пересекают поле кианита при равновесном испарении,

Таблица 9.8. Исходные составы при испытании влияния вариаций в концентрациях K^+ на последовательность минералов при эвапоритообразовании [58]

	A	SW	B	C	D	E
K_2^+	2,65	5,17	7,55	9,82	11,98	14,04
Mg^{2+}	57,48	55,99	54,58	53,24	51,97	50,75
Ca^{2+}	9,65	9,40	9,16	8,94	8,72	8,52
SO_4^{2-}	30,22	29,44	28,70	28,00	27,33	26,69

Примечание. Относительно концентраций см. примечание к табл. 9.7.

а из растворов D и E первыми осаждаются сильвинит и кианит. Блёдит, когда он присутствует в морских эвапоритах, почти несомненно является вторичным минералом [21]. Поэтому при испарении морской воды, содержащей только половину современной концентрации K^+, образуется наиболее необычная минеральная ассоциация. Кианит не является необычным минералом в морских эвапоритах и его присутствие можно предсказать (см., например, работу [21] и табл. 1 в работе [75]). Однако сильвинит в морских эвапоритах образуется, по-видимому, при вторичных процессах, включающих инконгруэнтное растворение карналлита [21]. Увеличение концентрации K^+ вдвое по сравнению с таковой в современной морской воде, следовательно, также привело бы к образованию необычных эвапоритовых серий. Было бы полезно подкрепить это заключение расчетами минеральных ассоциаций в морских эвапоритах, образованных из исходных растворов, в которых концентрации не только K^+, но и других главных компонентов значительно бы отличались от таковых в современной морской воде.

Приведенные выше данные подтверждают вывод, согласно которому концентрации многих главных компонентов морской воды в течение фанерозоя колебались лишь незначительно. Это справедливо также и в отношении Na^+ и Cl^-. Жарков [179] обобщил опубликованные данные по количественной распространенности отложений сульфатов и галита в палеозойских разрезах и для объема «каменной соли» в палеозойских эвапоритовых бассейнах предложил величину $2{,}944 \cdot 10^6$ км^3. Если эти породы состоят из чистого галита, то палеозойские эвапоритовые бассейны содержали $6{,}4 \cdot 10^{21}$ г NaCl. Это соответствует примерно 15% содержания NaCl в современных океанах. Холсер (личное сообщение, 1981) установил, что полный учет галита в осадочных породах всех возрастов повысил бы количество NaCl до 30% от содержания его в океанах. Между двумя этими оценками нет расхождения.

Если бы все рассчитанное количество Na^+ и Cl^- в галитовых отложениях было бы добавлено к воде океанов, то соленость ее увеличилась бы только на 30%. Можно было бы сомневаться в том, что настоящая оценка количества галита в осадочных породах является полной и максимальное увеличение солености морской воды установлено достаточно точно. Однако распространенность галита в фанерозойских породах указывает на то, что в течение прошлых 600 млн. лет никогда не было такого периода, когда бы весь присутствующий в эвапоритах галит был растворен в океанах. Поэтому маловероятно, что средняя соленость морской воды за последние 600 млн. лет была бы выше современной более чем на 30%.

Труднее определить нижнюю границу солености морской воды на основании данных по распространенности морских эвапоритов в фанерозойских породах. Эти эвапориты, вероятно, содержат небольшую долю галита, отложенного в течение фанерозоя. Один или более периодов интенсивного образования эвапоритов могли значительно понизить соленость морской воды. Соли, удаленные из океанов в периоды интенсивного эвапоритообразования, впоследствии могли быть возвращены в океан, и в осадочных породах могло не остаться никакого следа, свидетельствующего о потере

NaCl или его возвращении в океан. К счастью, однако, трасер таких событий был обнаружен по содержанию брома в базальных галитах из эвапоритовых серий. В галите Br^- замещает Cl^-, но коэффициент распределения его намного меньше единицы [79]. Отношение Br^-/Cl^-, следовательно, возрастает в остаточных рассолах. Поскольку полная эвапоритизация морской воды происходит редко, скорость удаления Br^- с эвапоритами намного меньше таковой для Cl^-. Поэтому в течение периода интенсивного эвапоритообразования концентрация Cl^- в морской воде падает быстрее, чем концентрация Br^-. Следовательно, в такие периоды отношение Br^-/Cl^- в морской воде увеличивается, а содержание Br^- в базальном галите из эвапоритов, образованных из такой обедненной Cl^- морской воды, выше, чем в базальных галитах из более ранних эвапоритов. В настоящее время отсутствуют доказательства того, что существовали периоды, когда отношение Br^-/Cl^- в морской воде было значительно больше современного [80]. Доступные данные обобщены на рис. 9.5. К сожалению, они показывают большой разброс. Это, вероятно, связано с вариациями величин коэффициента распределения Br^- между рассолами и галитом, обусловленными различиями в скорости осаждения последнего, а также влиянием других растворенных в рассолах солей. Частично разброс, видимо, обусловлен также последующей перекристаллизацией первичного галита. Поэтому интерпретация данных по содержанию Br^- в базальных галитах до сих пор является ненадежной, а сделанные на ее основе выводы следует принимать с осторожностью. Однако приведенные на рис. 9.5 данные лишь слабо подтверждают предположение о том, что в фанерозое были периоды, когда соленость морской воды была гораздо ниже 35‰.

Состав флюидных включений в минералах эвапоритов дополнительно подтверждает предположение о незначительных изменениях состава морской воды. Холсер [89] экстрагировал рассол из ряда включений в пермском галите и из включения в силурийском галите. Неполные химические анализы этих рассолов суммированы в табл. 9.5 и приведены на рис. 9.6. Отношения Mg/Cl и Br/Cl в рассолах включений очень близки к линии тренда выпаривания современной морской воды. Только в одной пробе рассола отношение Mg/Cl более чем в два раза отличается от рассчитанного отношения для современной морской воды. Этот аномальный раствор — единственный, где отношение Mg/Cl выше ожидаемого. Mg/Cl-отношения, располагающиеся несколько ниже линии тренда для современной морской воды, могли быть обусловлены потерей Mg при доломитизации. Такое объяснение находится в соответствии с единственным, довольно низким отношением SO_4/Cl, приведенным в табл. 9.9. Однако также возможно, что отношения Mg/Cl, лежащие ниже линии тренда, отражают несколько более низкие величины отношений этих элементов в пермской и силурийской морской воде, остатки от выпаривания которой сохранились в проанализированных флюидных включениях. Дефицит Mg^{2+}, если он действительно существовал, был небольшим. Самое низкое отношение Mg/Br, наблюдавшееся во всех проанализированных рассолах (№16947-20), составляет 0,65 от соответствующей величины для современной морской

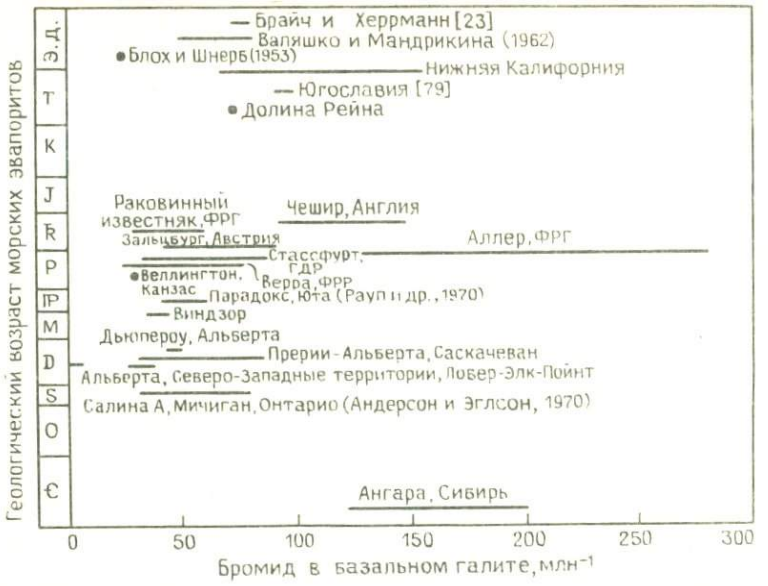


Рис. 9.5. Содержание бромидов в самых нижних разрезах солей различных бассейнов как мера отношения Br / Cl в древней морской воде; модифицированные данные из работы [103]. Верхний разрез указывает на ожидаемую для современной морской воды область величин, вычисленных на основании различных экспериментальных данных [30] (© Минералогического общества Америки). Э.д. — экспериментальные данные.

воды. Это может означать, что концентрация Mg^{2+} в морской воде, из которой образовался описываемый рассол, была на 35‰ меньше, чем концентрация этого иона в современной морской воде, если концентрация Br в пермской морской воде была равна современной. Содержание Br в пермском галите указывает на то, что в пермской морской воде оно существенно не отличалось от содержания этого элемента в современной морской воде. Чтобы можно было уверенно интерпретировать отклонения анализов рассолов, приведенных в табл. 9.9. от тренда современной морской воды, необходимо иметь гораздо больше данных.

Следует также обсудить непростой вопрос относительно истории флюидных включений в галите. Галит и другие минералы эвапоритов хорошо растворяются, поэтому они могли легко подвергаться перекристаллизации. Холсер [89] высказал ряд соображений по этой проблеме в связи с отношением Br/Cl во включениях рассолов в галите из солей Саладо, Нью-Мексико. Сабурауд-Россет [141] показала, что диагенетические растворы заполнили вторичные полости вдоль плоскостей спайности или заместили первичные жидкие включения, приуроченные к первичным полостям, во многих кристаллах гипса, в которых она изучала отношение Cl/Br во включениях. Несмотря на это, не исключена возможность нахождения включений

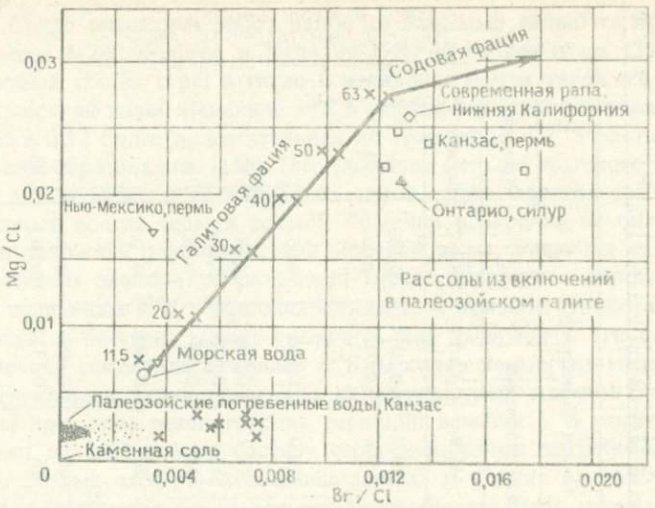


Рис. 9.6. Отношение Mg / Cl и Br / Cl в рассолах из включений в пермских и силлурийских галитах и в современной рапе из Калифорнийского залива. Линии трендов показывают увеличение отношений Mg / Cl и Br / Cl в процессе осаждения галитовой и содовой фаций из современной морской воды [89] (воспроизведено с разрешения Геологического общества Северного Огайо).

рассолов, происхождение которых не вызовет сомнений. Аналитические данные по таким включениям должны создать основу для хорошей и обоснованной проверки гипотез (см. гл. 6), согласно которым содержание Mg^{2+} в палеозойской морской воде было значительно ниже, чем в современной.

3. Изотопный состав серы и кислорода в сульфатах морской воды

Все химические и минералогические данные, обсуждавшиеся в предыдущем разделе, показывают, что изменения в составе морской воды в течение фанерозоя были незначительными. Поэтому вызывает некоторое удивление тот факт, что изотопный состав серы морского сульфата в течение этого времени сильно варьировал и изотопный состав кислорода также не был постоянным.

Вариации величин $\delta^{34}S$ морской воды. Доказательства этих вариаций могут быть получены из изотопных записей серы и кислорода в гипсе и ангидрите из морских эвапоритов. Объем наблюдений по изменениям величин $\delta^{34}S$ в гипсе и ангидрите огромен и убедителен. Общие контуры кривой в координатах $\delta^{34}S$ — время стали известны после публикации статей Олта и Калпа [8]. Тода, Монстера и Данфорда [157]. С тех пор многие исследователи получили массу данных, подтвердивших эти контуры: стали выясняться детали изменений во времени величин $\delta^{34}S$ в минералах морских эва-

Таблица 9.9. Химический состав рассолов включений в пермских и силурийских галитах [89]

Образец	Местонахождение	Формация и возраст	Состав по массе, %					
			Рассолы включений					Кристалл
			Mg/Cl	Br/Cl	Mg/Br	Ca/Cl	SO_4/Cl	Br, млн$^{-1}$
		Морская вода	0,0671	0.0034	19.7	0.0211	0,139	—
17008-20	Соляная плоскотина, лагуна Оходе-Либре, Нижняя Калифорния	Современная соль	0,219	0,0133	9,4	0,001	н. о.	92
17167-3	Кэри-Майн, Хатчинсон, Канзас	Веллингтон, пермь	0,219	0,0122	18,0	0,000	н. о.	
17167-4	То же	То же	0,237	0,0138	17,2	0,000	н. о.	92
17167-5	" "	" "	0,247	0,016	15	0,00	0,034	
16947-20	Керн NAS, 145 м, Хатчинсон, Канзас	" "	0,22	0,017	13	0,00	н. о.	н. о.
16933-3—1	Боракс-Майн, США, Карлсбад, Нью-Мексико	Салado, 1-я рудная зона	0,068	0,0034	20	0,000	н. о.	
16933-3—2	То же	То же	0,171	0,0035	49	0,000	н. о.	н. о.
17570-3	Керн 2, 450 м, Годерих, Онтарио	Салина «В» силур	0,21	0,013	16	0,13	н. о.	88

Примечание. Н. о. — не определялось.

поритов. Среди последних работ наиболее важными являются исследования Нильсена [128], Холсера и Каплана [92], Клейпула и др. [35].

Изотопный состав серы в гипсе и ангидрите почти такой же, как и в сульфате морской воды. Величина $\delta^{34}S$ в гипсе и ангидрите только примерно на $1{,}65 \pm 0{,}12$ более положительная по сравнению с $\delta^{34}S$ растворов, из которых они образовались [158]. Это различие меньше обычного разброса значений $\delta^{34}S$ в гипсе и ангидрите из одной серии морских эвапоритов.

Изотопный состав серы в рассоле бассейна испарения не обязательно идентичен таковому одновозрастной морской воды. Редукция сульфата в самих бассейнах эвапоритообразования может привести к более положительным величинам $\delta^{34}S$ в рассолах бассейна, а привнос сульфата реками, впадающими в бассейн, может увеличить или уменьшить эти величины. Нет оснований связывать величины $\delta^{34}S$ рассолов неморских эвапоритов с соответствующими величинами для одновозрастной морской воды. По всем этим причинам реконструкция вариаций величин $\delta^{34}S$ морской воды во времени по изотопному составу серы эвапоритов потребовала очень большого объема экспериментальных данных и умения правильно в них разобраться. Несмотря на то что как будто бы все было учтено, все еще существует неопределенность в объяснении некоторых отрезков кривой $\delta^{34}S$ — время для морской воды. Это относится к случаям, когда количество изученных образцов было недостаточным или не была ясна природа

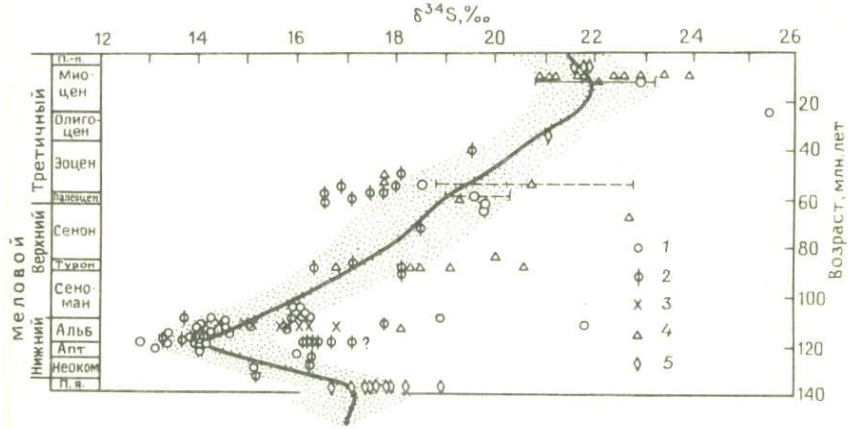


Рис. 9.7. Изотопный состав серы в эвапоритах от современных до мелового возраста [35]. Эвапоритовые серии, которые могут иметь неморское происхождение, помечены вопросительным знаком. Максимальное значение $\delta^{34}S$ показано только для нижнеолигоценовых эвапоритов долины Рейна. Горизонтальные линии представляют литературные данные, для которых указаны только пределы значений $\delta^{34}S$. Затемненная зона характеризует неопределенность кривой $\delta^{34}S$ — возраст; исходные данные см. в работе [35] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company). *1* — Северная Америка; *2* — Центральная Америка; *3* — Бразилия / Ангола; *4* — Средиземноморье; *5* — Северная Европа. П.-п. — плио-плейстоцен. П.я. — портландский ярус.

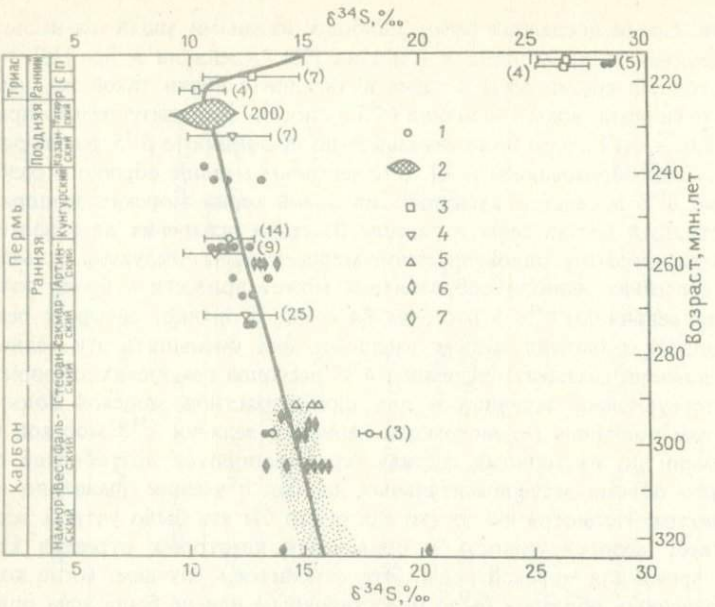


Рис. 9.8. Изотопный состав серы в эвапоритах пермского и каменноугольного возраста [35]. Темные значки — новые анализы [35], светлые — данные из других источников, горизонтальные линии — диапазоны и средние величины в тех случаях, когда только они и указаны. Большое количество анализов для цехштейна и серии Огоан объединены в единую затемненную зону. Количество анализов, когда их много, указано в скобках; значение других символов см. в подписи к рис. 9.7 (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company). *1* — США; *2* — европейский цехштейн и серия Огоан, США; *3* — Западная Европа; *4* — СССР; *5* — Австралия; *6* — Шпицберген; *7* — Канадская Арктика. Р — ранний, С — средний, П — поздний.

сульфата в эвапоритах. К счастью, неясные отрезки этой кривой для фанерозоя короткие. Поэтому с большим доверием можно относиться к участкам кривой $\delta^{34}S$ — время, изображенным на рис. 9.7—9.11, а также к обобщенному для фанерозоя участку, показанному на рис. 9.12. Для самых поздних нескольких сотен миллионов лет протерозойской эры мы располагаем лишь ограниченным количеством данных, поскольку нам неизвестны морские эвапориты древнее 1200 млн. лет. Даже данные для последних 600 млн. лет протерозойской эры являются несколько неудовлетворительными, так как нам известно немного морских эвапоритов, относящихся к этому периоду истории Земли, и возраст некоторых протерозойских эвапоритов является гораздо более неопределенным, чем возраст фанерозойских эвапоритов.

В течение последнего миллиарда лет величина $\delta^{34}S$ сульфата морской воды достигала значений, несколько больших + 31‰ и несколько меньших

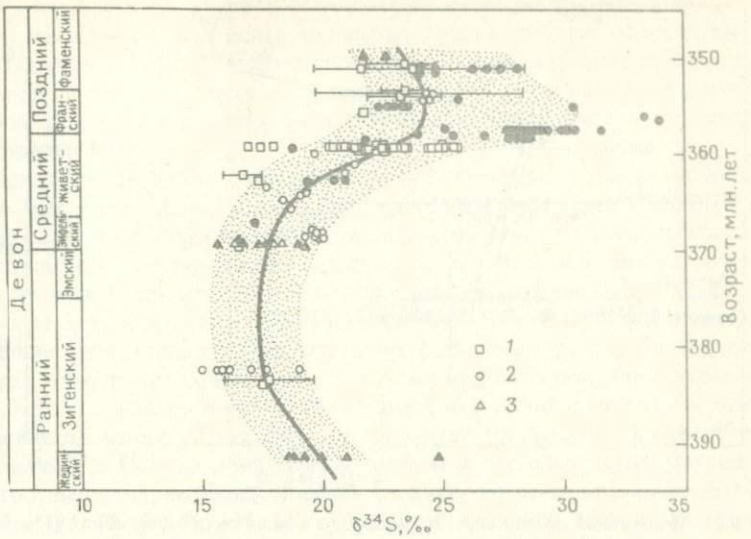


Рис. 9.9. Изотопный состав серы в девонских эвапоритах [35]. Условные обозначения см. рис. 9.7 и 9.8 (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company). *1* — Европа — Азия; *2* — Северная Америка; *3* — Австралия.

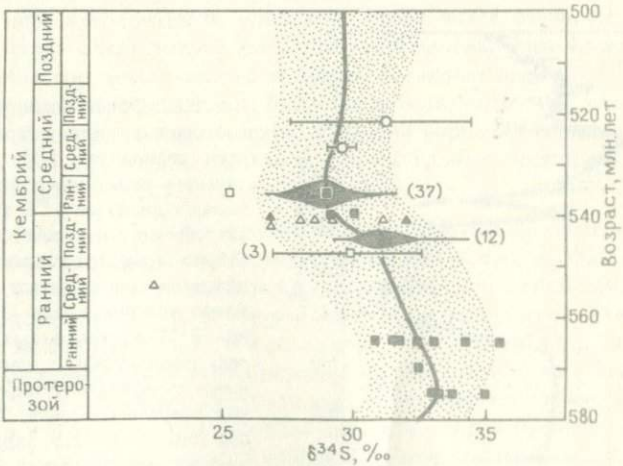


Рис. 9.10. Изотопный состав серы в эвапоритах кембрия [35]. Условные обозначения см. рис. 9.7—9.9 (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

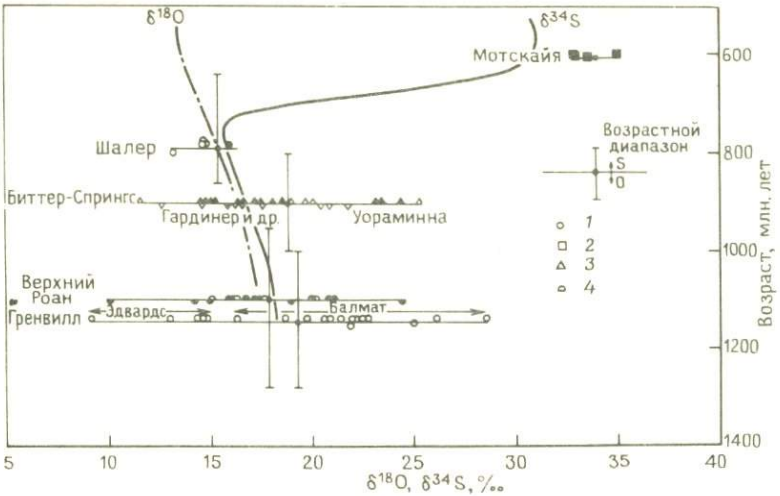


Рис. 9.11. Изотопный состав серы и кислорода в эвапоритах докембрия [35]. Пределы возможного возраста некоторых эвапоритов указаны вертикальными линиями; значения $\delta\ ^{34}S$ для каждого отдельного эвапорита нанесены сверху срединной линии, а значения $\delta\ ^{18}O$ — снизу. Другие обозначения имеют такие же значения, как и на предыдущих рисунках (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Company). *1* — Северная Америка; *2* — Азия; *3* — Австралия; *4* — Африка.

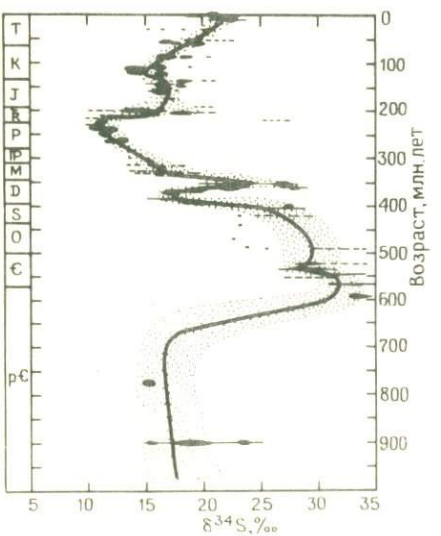


Рис. 9.12. Обобщенные данные по изотопному составу серы в морских эвапоритах [35]. Горизонтальные пунктирные линии указывают диапазон $\delta\ ^{34}S$ в эвапоритах, для которых имеется относительно немного анализов. Жирная линия представляет наиболее точно установленные [35] значения $\delta\ ^{34}S$ в сульфатных минералах, равновесных с одновозрастными сульфатами поверхностных вод Мирового океана. Затемненная зона — область, характеризующаяся неопределенностью кривой $\delta\ ^{34}S$ — возраст (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

+ 10‰ по сравнению с серой стандарта Каньон-Дьябло. На кривой $\delta^{34}S$ — время максимум в кембрии и минимум в перми хорошо обоснованы. Относительно быстрые изменения значений $\delta^{34}S$ серы морского сульфата происходили в девоне, триасе и раннем мелу. По мере детального изучения кривой $\delta^{34}S$ — время могут быть обнаружены дополнительные аналогичные изменения.

Основные процессы, приводящие к наблюдаемым вариациям значений $\delta^{34}S$ морского сульфата, хорошо известны. Осаждение гипса и ангидрита сопровождается незначительным фракционированием изотопов серы, однако бактериальное восстановление сульфата до сульфида в углеродсодержащих осадках может привести к очень большому фракционированию. Сульфидная сера всегда изотопно легче сульфатной, из которой она образуется. Различие изотопного состава этих двух форм серы разной валентности в любом конкретном осадке зависит от множества переменных параметров среды. Благоприятным является тот факт, что в большинстве случаев восстановление морского сульфата до сульфида происходит в определенной обстановке, а именно в верхнем толщиной в несколько сантиметров слое быстро аккумулирующихся морских осадков, богатых органическим материалом [97, 74, 64, 65, 155, 12, 173]. В этой типичной обстановке фракционирование изотопов серы составляет примерно 40‰. Поэтому благодаря редукции сульфата морская вода имеет положительные значения $\delta^{34}S$, величина которых определяется долей серы, покидающей океан в составе сульфидных минералов. Большое влияние на изотопный состав серы морского сульфата оказывает также средняя величина $\delta^{34}S$ сульфата мирового речного стока. Последняя в свою очередь определяется относительным вкладом выветривания сульфатных и сульфидных минералов в мировой речной сток, а также вариациями значений $\delta^{34}S$ последних. В реки попадает много разнообразных эвапоритов и сульфидов. Через них в океан, вероятно, не поступает серы с изотопным составом, адекватным изотопному составу коровой серы соответствующего времени. Вариации величин $\delta^{34}S$ речного стока сульфата в океаны должны были быть гораздо меньше, чем для морской серы. Следовательно, основной причиной вариаций величин $\delta^{34}S$ морского сульфата являлись изменения в относительных пропорциях выводимых из океанов сульфидов и сульфатов [86].

Эвапориты как сливные потоки морского сульфата. Вывод сульфатной и сульфидной серы из океанов обнаруживает сложную зависимость от состава морской воды и разнообразных параметров окружающей среды. Скорость вывода сульфата в составе минералов эвапоритов, очевидно, зависит от концентрации SO_4^{2-} в одновозрастной морской воде. Если бы испарение в бассейнах эвапоритообразования было всегда или в большинстве случаев полным, то вывод сульфата тогда определялся бы его концентрацией в морской воде, умноженной на годичную скорость испарения. Испарение, однако, редко доходит до конца. Необычно большая распространенность гипса и ангидрита среди морских эвапоритов была описана в предыдущем разделе этой главы. Очевидно, что начальные фазы эвапоритизации определяют потерю сульфата из океанов посредством этого механизма.

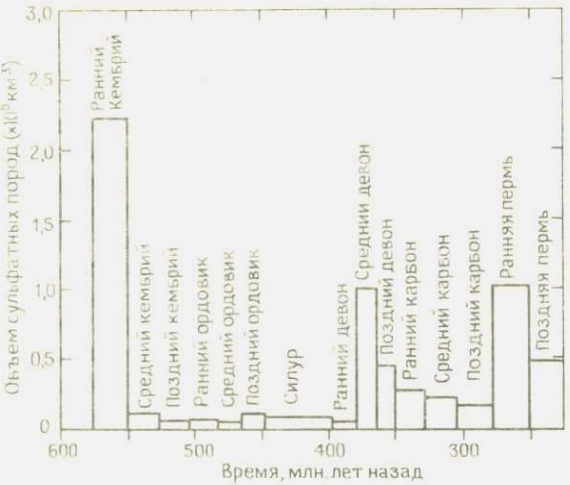


Рис. 9.13. Распространенность сульфатных пород в осадочных породах палеозоя по данным Жаркова [179].

Количество осажденного на этой стадии сульфата зависит от концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде. Оно также зависит от присутствия или отсутствия осадков, содержащих $CaCO_3$, которые могли подвергаться доломитизации при выпаривании морской воды. Доломитизация представляет собой потенциально важную промежуточную ступень, поскольку она может привести к удалению SO_4^{2-} согласно реакции

$$2CaCO_3 + Mg^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4. \qquad (9.31)$$

Объем ежегодно упаривающейся морской воды, необходимый для осаждения значительных количеств гипса и/или ангидрита, зависит в некоторой степени от тонких географических особенностей обстановки. Образование эвапоритовых морских бассейнов происходит в специфических условиях. Контакт с открытым океаном должен быть достаточно ограниченным, чтобы при испарении могло происходить быстрое увеличение концентрации, но этот процесс должен осуществляться достаточно беспрепятственно, чтобы за время существования бассейна в нем могли испариться огромные объемы морской воды. Такие обстановки могут создаваться как в областях кратонов, так и в районах рифтогенеза. Представляется резонным предположить, что интенсивность эвапоритообразования менялась в течении геологического времени.

На рис. 9.13 приведена распространенность сульфатных пород в отложениях палеозоя, основанная на обобщении Жарковым [179] опубликованных данных. Этот рисунок, как кажется, подтверждает высказанное предположение. Осадочные породы раннего кембрия, девона, ранней перми содержат особенно большие количества гипса и ангидрита. Однако возникает вопрос: обусловлено ли чрезвычайно большое количество эвапоритов в оса-

дочных породах этого возраста необычно высокой скоростью их образования или исключительной степенью сохранности?

Общее оцененное количество «сульфатных пород» нижнего кембрия составляет $2{,}25 \cdot 10^5 км^3$. Если допустить, что все эти сульфатные породы состоят из чистого ангидрита с удельным весом 3,05 $г/см^3$ и что весь ангидрит был отложен за период с 575 до 550 млн. лет назад, то для образования этих эвапоритов требуется, чтобы средняя скорость отложения $CaSO_4$ была равна

$$\frac{2{,}25 \cdot 10^5 км^3 \cdot 10^{15} см^3/км^3 \cdot 3{,}0 г/см^3}{25 \cdot 10^6 \text{ лет}} = 0{,}27 \cdot 10^{14} \text{ г } CaSO_4/год.$$

Современный речной приток SO_4^{2-} в океаны можно рассчитать, умножив содержание этого иона в средней речной воде (11 млн$^{-1}$) на ее поток в океаны ($4{,}6 \cdot 10^{19} см^3/год$). Если все это количество SO_4^{2-} было осаждено в виде ангидрита, то ежегодная скорость отложения этого минерала должна быть примерно равна

$$11 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г } SO_4^{2-}}{см^3 \text{ речной воды}} \times 4{,}6 \cdot 10^{19} см^3 \text{ речной воды/год} \times$$

$$\times \frac{136}{96} = 7{,}2 \cdot 10^{14} г\ CaSO_4/год.$$

Эта цифра является, очевидно, верхним пределом. Возможно, что половина современного притока речного сульфата обусловлена антропогенными факторами [87] и в среднем только половина речного потока сульфатов выводится из океанов в составе сульфатных минералов. Однако даже после того, как будут сделаны соответствующие сокращения, оцененная доиндустриальная постоянная скорость осаждения $CaSO_4$ при современных условиях в 6 раз больше рассчитанной средней скорости, требуемой для образования сульфатных пород раннего докембрия. Можно было бы доказывать, что современная скорость поступления SO_4^{2-} в океаны значительно больше средней, но даже если бы это было так, то все равно сохранившиеся эвапориты представляют собой небольшую долю от количества гипса и/или ангидрита, отложенных в прошлом. Поэтому характер распределения сульфатных пород, показанный на рис. 9.13, нам меньше говорит о вариациях в скорости образования эвапоритов, чем о различии в степени их сохранности, если только $CaSO_4$ не был удален при другом более важном механизме, чем образование эвапоритов.

Океанская кора как хранилище морских сульфатов. Такой механизм действительно существует. Основное количество ангидрита могло осаждаться в океанской коре при циркуляции морской воды через горячие базальты в пределах или вблизи срединно-океанских хребтов. Морская вода становится насыщенной относительно ангидрита при повышении температуры примерно до 110°С, и фактически весь SO_4^{2-} при циркуляции воды через горячие базальты может быть удален при осаждении с Ca^{2+}, выделя-

ющимся при взаимодействии морской воды с базальтами [17, 70, 126]. Присутствие ангидрита в базальтах рифта Рейкьявик в Исландии и близ месторождений типа Куроко в зеленосланцевом поясе Японии показывает, что этот процесс действительно имеет место.

Если скорость циркуляции морской воды через осевые части срединно-океанских хребтов равна $(0{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{17}$ см^3/год (см. гл. 6), тогда потенциальная годичная потеря морского сульфата за счет осаждения ангидрита в районе срединно-океанских хребтов составляет

$$2800 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г}\,SO_4^{2-}}{\text{г морской воды}} \times (0{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{17} \frac{\text{г морской воды}}{\text{год}} =$$

$$= (1{,}1 \pm 0{,}6) \cdot 10^{14} \frac{\text{г}\,SO_4^{2-}}{\text{год}}.$$

Это составляет примерно $30 \pm 15\%$ современного природного потока речного сульфата. Ангидрит редко встречается в измененных базальтах срединно-океанских хребтов, которые были изучены до настоящего времени. Но этот минерал был обнаружен в самом глубоком керне скважины, пройденной по Проекту глубоководного бурения (рейс 83), где температуры были достаточно высокими, чтобы предотвратить растворение ангидрита [3]. Если количество ангидрита в этой скважине окажется представительным, то океанская кора могла бы быть важным хранилищем морского сульфата.

Изотопный состав кислорода сульфата морской воды. Изотопный состав кислорода сульфата морской воды является интригующей частью этой нерешенной задачи. Современное значение $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$, равное $+8{,}6‰$, далеко от величины, равновесной с океанской водой. Холсер и др. [93] показали, что это можно объяснить постоянным отсутствием равновесия между кислородом морской воды и кислородом поступающих с речным стоком сульфатов, величина $\delta^{18}O$ которых отражает комбинированный эффект растворения минералов эвапоритов и окисления сульфидов при выветривании. Альтернативным объяснением является признание существования равновесия между изотопным составом кислорода морского сульфата и кислородом морской воды при повышенных температурах. Данные Ллойда [11] показывают, что при температурах около 200°С значение $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ примерно на 9‰ более положительное, чем значение $\delta^{18}O_{H_2O}$. Согласно данным Тиба и др. [34], необходимы несколько более низкие равновесные температуры. Если через срединно-океанские хребты циркулирует так много морской воды, как это предполагалось выше, то реакция между ней и растворенным сульфатом могла действовать как эффективный буфер для величины $\delta^{18}O$ сульфата. Однако для осуществления такого механизма необходимо, чтобы сульфат морской воды, циркулирующий через срединно-океанские хребты, возвращался в океан. Это в свою очередь предполагает более позднее растворение ангидрита, осажденного при нагревании морской воды несколько выше 110°С. Очевидная редкость ангидрита в измененных базальтах срединно-океанских хребтов, отмеченная раньше, находится в соот-

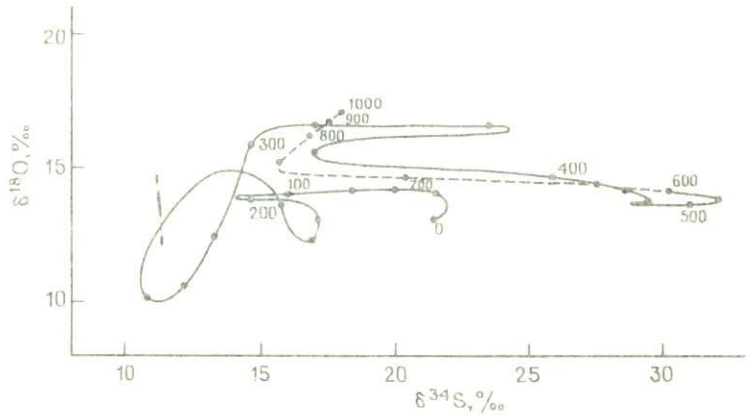


Рис. 9.14. Ход изменения изотопного состава серы и кислорода в сульфатах морских эвапоритов. Числа вдоль линии эволюции указывают возраст (в млн. лет); штриховая линия показывает ненадежность данных для эвапоритов позднего протерозоя [35] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

ветствии с условиями действия этого буферирующего механизма. Несомненно, могут быть получены дополнительные данные, свидетельствующие о полном растворении ангидрита, осажденного в срединно-океанских хребтах, но важность этого механизма для контроля величины $\delta^{18}O$ сульфата морской воды в настоящее время все еще вызывает сомнения.

Значения $\delta^{18}O$ ангидритов позднего протерозоя и фанерозоя варьируют гораздо меньше, чем их значения $\delta^{34}S$. Ни рис. 9 14 показано, что величины $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ фактически не зависят от величин $\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}$, за исключением пермского периода, где значения δ для обоих изотопов достигают минимальных величин. Относительное постоянство значений $\delta^{18}O_{SO_4^{2-}}$ в течение последнего 1 млрд. лет, вероятно, объясняется действием гидротермальной контролирующей системы, а не механизмом, предложенным Холсером и др. [93].

Содержание серы в углеродсодержащих осадках. Восстановление сульфата до сульфида и последующее удаление серы в составе сульфидов железа было кратко обсуждено в гл. 8. В ней для доказательства бактериальной редукции сульфата была использована корреляция между концентрациями пирита и органического углерода в осадках, относящихся по возрасту по крайней мере к раннему протерозою. На рис. 9.15 приведена аналогичная корреляция между содержаниями сульфидной серы и органического углерода для некоторых современных морских осадков. Собранные Бернером данные ложатся близко к линии тренда с отношением S^{2-}/C^0, равным 0,36 г S/г C^0. Если эти линии являются типичными, то современное отношение S^{2-}/C^0 для всего мира находится в пределах 0,36 — 0,71. Такое промежуточное значение согласуется с другими геохимическими данными. Наилучшая оценка современной скорости осаждения C^0,

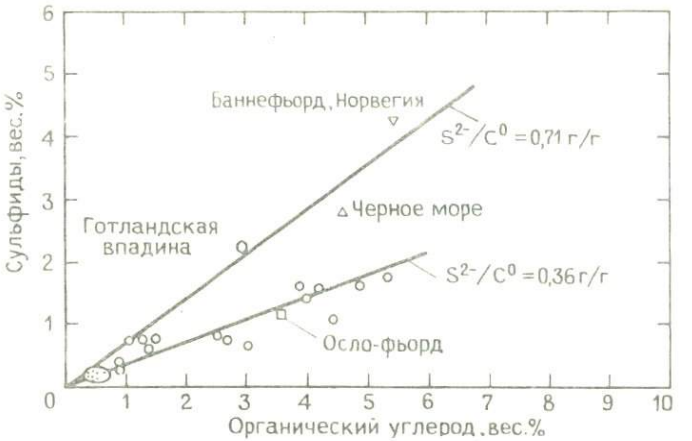


Рис. 9.15. Зависимость между содержаниями сульфидной серы и органического углерода в морских осадках. Кружки представляют данные для неокисленных морских осадков, суммированные Бернером [13]; остальные результаты взяты из работы [31], где собраны данные по химии прибрежных осадков.

вероятно, равна $(1{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{14}$ г/год [87]. Современный природный приток в океаны речного сульфата был оценен выше. Если половина этого количества удаляется в виде сульфидов, то скорость удаления сульфидной серы составляет примерно $0{,}4 \cdot 10^{14}$ г/год [13]. Следовательно, среднее отношение S^{2-}/C^0 должно быть равно $0{,}33 \pm 0{,}15$, т. е. находиться в пределах наблюдаемого диапазона. Соответствие между наблюдаемым и предсказанным значениями отношения S^{2-}/C^0 в морских осадках убедительно. Однако неопределенность в оценке отношения S^{2-}/C^0 для всего мира так велика, что оно может быть только использовано для приблизительного подсчета соотношения образующихся в океане сульфидных и сульфатных минералов за счет притока речного сульфата.

На рис. 9.16 обобщены анализы C^0 и сульфидов в 116 образцах глинистых сланцев позднедевонского возраста из Северо-Американского кратона. Большинство серий анализов располагаются вблизи линии, для которой отношение S^{2-}/C^0 равно 0,86. Две серии анализов лежат на линии, для которой это отношение равно 0,53. Средневзвешенное отношение S^{2-}/C^0 для всех серий равно 0,73. Левенталь (личное сообщение, 1983) отметил, что эта серия данных может достаточно хорошо соответствовать одной линии с пересечением около 1,3 вес. % серы. Однако Вьяс с соавторами [169] изучили химический состав 10 буровых колонок из миссисипских глинистых сланцев в Садбери и из кливлендской и гуронской пачек девонских сланцев Огайо в округах Льюис и Флеминг, Кентукки. Все три сланца имеют весьма высокие содержания углерода. Средее содержание углерода в них равно 11,42, 9,04 и 5,61%, серы — 3,54, 2,42 и 3,15%, а отношение S^{2-}/C^0 — 0,31, 0,27 и 0,56 соответственно. Следовательно, диапазон отношений S^{2-}/C^0 в миссисипских и девонских черных сланцах востока США очень

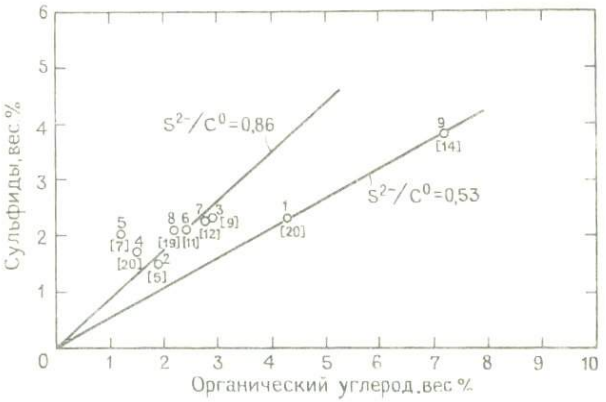


Рис. 9.16. Зависимость между содержаниями сульфидной серы и органического углерода в верхнедевонских глинистых сланцах из Северо-Американского кратона [105, 106, 107, 110]. Цифры без скобок — районы отбора образцов, цифры в скобках — количество образцов в каждой серии данных. *1* — Перри-Каунти, Кентукки; *2* — Джексон-Каунти, Западная Виргиния; *3* — Линкольн-Каунти, Западная Виргиния; *4* — Каттарогес-Каунти, Нью-Йорк; *5* — Вашингтон-Каунти, Огайо; *6* — Кэрролл-Каунти, Огайо; *7* — Вайз-Каунти, Виргиния; *8* — Мартин-Каунти, Кентукки; *9* — Овертон-Каунти, Теннесси.

большой, сходный с диапазоном для их современных аналогов, поэтому значения не могут располагаться на одной линии.

Таким образом, наиболее надежным индикатором относительной пропорции сульфидов и сульфатов, выводящихся из океанов, является изменение во времени изотопного состава серы морского сульфата. Относительная величина этих потоков в фанерозое значительно варьировала. Причины таких вариаций были сложными [14], но из временно́й кривой $\delta^{34}S$, представленной на рис. 9.12, вероятно, нельзя извлечь надежной информации относительно колебаний концентрации SO_4^{2-} в морской воде в прошлом. Однако ясно, что вариации $\delta^{34}S$ в сульфате морской воды в течение последнего 1 млрд. лет являются индикатором значительных приростов и потерь кислорода в результате действия цикла серы. В периоды, когда скорость выветривания сульфидов на суше значительно превышала скорость их образования в океанах, скорость потребления O_2 для окисления сульфида до сульфата существенно превышала скорость «возвращения» кислорода при редукции сульфата до сульфида. Поэтому в течение таких периодов благодаря серному циклу в системе океан — атмосфера происходило уменьшение количества O_2. Влияние этих разбалансов на содержание O_2 в атмосфере было потенциально очень большим. Невозможно точно оценить величину этого эффекта, поскольку обоснованность расчетов зависит от ряда резонных, но недоказанных допущений [86]. Шидловски, Юнге и Питрек [145] предположили, что расход O_2 из-за разбаланса в серном цикле с позднего протерозоя, вероятно, в несколько раз превышал современное содержание

его в атмосфере. Расчеты Клейпула и др. [35] показывают, что расход O_2 в результате избыточного окисления сульфидов в пермский период достигал примерно 95% от современного количества кислорода в атмосфере.

Система сера — углерод — кислород. Несколько лет назад было показано [86,61,62], что такой дефицит кислорода был, по-видимому, скомпенсирован или почти скомпенсирован O_2, выделившимся в результате действия углеродного цикла. Когда было высказано такое предположение, существовало очень мало подтверждающих его доказательств. Однако затем Вейзер, Холсер и Вилгас [166] представили убедительные данные в пользу предложенного приблизительного баланса; в дальнейшем доказательства были приведены также Линдом и др. [113] и Холсером [91]. Обе группы авторов показали, что изотопный состав серы сульфата морских эвапоритов обнаруживает отрицательную корреляцию с изотопным составам углерода в одновозрастных морских карбонатных породах. Данные Вейзера, Холсера и Вилгаса [166] приведены на рис. 9.17. Линд и его соавторы показали, что значение $\delta^{13}C$ для кембрийских карбонатных пород могло быть более близким к $-1‰$, а для пермских — к $+3‰$. Эти два периода с экстремальными значениями $\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{34}S_{сульф}$ подтверждают линию корреляции $\delta^{34}S - \delta^{13}C$, проходящую достаточно близко к значению изотопного состава серы и углерода в современных морских сульфатах и карбонатах. Согласно Вейзеру, Холсеру и Вилгасу [166], их данные описываются уравнением для линии регрессии, имеющим вид

$$\delta^{13}C_{карб} = 3{,}074 - 0{,}131\,\delta^{34}S_{сульфат}. \qquad (9.32)$$

Уравнение линии регрессии, полученное Линдом и др. ([113], а также личное сообщение, 1982) и основанное на большом количестве данных, приблизительно имеет вид

$$\delta^{13}C_{карб} = (5{,}0 \pm 2{,}0) - (0{,}20 \pm 0{,}10)\,\delta^{34}S_{сульфат}. \qquad (9.33)$$

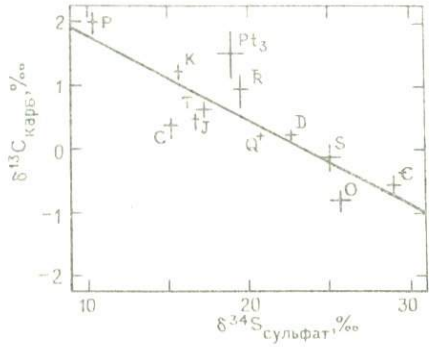


Рис. 9.17. Зависимость между изотопным составом углерода в морских карбонатах и изотопным составом серы в морских эвапоритах фанерозойского возраста [166] (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

Различие между этими двумя уравнениями отражает довольно большую неопределенность в корреляции значений $\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{34}S_{сульфат}$, которая, в частности, объясняется большим разнообразием типов пород, для которых имеются данные по $\delta^{13}C$.

Отрицательная корреляция между $\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{34}S_{сульфат}$ лучше всего объясняется взаимосвязью циклов серы и углерода, так что кислород, выделяемый в одном цикле, балансируется потерей его в другом. На рис. 9.18 приведена диаграмма потоков для части геохимического цикла этих двух элементов. Углерод в земной коре присутствует в виде органических соединений, C^0 и карбонатного углерода, а также C^{4+}. Сера в основном находится в сульфатной (S^{6+}) и сульфидной (S^{2-}) формах. Оба элемента выделяются при выветривании и поступают в систему океан — атмосфера, из которой удаляются за геологически короткий промежуток времени, захороняясь в резервуарах земной коры. При равновесном состоянии общее количество молей углерода и серы, добавляемое к системе океан — атмосфера за единицу времени, равно количеству молей этих элементов, удаляемому из этой системы. Однако пропорция углерода и серы, добавленных из окислительного и восстановительного резервуаров земной коры, не обязательно должна быть равна пропорции, в которой они возвращаются в эти резервуары. Обязательным условием является то, чтобы любое несоответствие в содержании кислорода в системе из-за изменений в резервуарах углерода балансировалось бы равным, но противоположным изменением в резервуарах серы так, чтобы в системе океан — атмосфера не происходило никакого прироста или потери кислорода.

Баланс масс в цикле углерода означает, что

$$\frac{dM_{C^0}}{dt} + \frac{dM_{C^{4+}}}{dt} = \frac{dM'_{C^0}}{dt} + \frac{dM'_{C^{4+}}}{dt}. \qquad (9.34)$$

Символы в уравнении для нескольких потоков приведены на рис. 9.18.

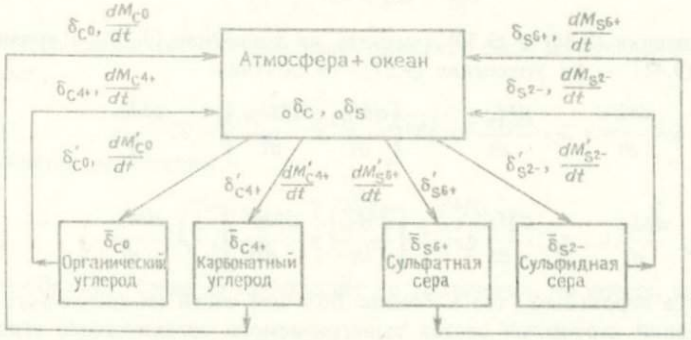


Рис. 9.18. Упрощенная схема геохимических циклов углерода и серы. Вклад ювинильной составляющей не учитывается.

Сходным образом требование баланса масс в серном цикле означает, что

$$\frac{dM_{S^{2-}}}{dt} + \frac{dM_{S^{6+}}}{dt} = \frac{dM'_{S^{2-}}}{dt} + \frac{dM'_{S^{6+}}}{dt}. \tag{9.35}$$

По аналогии изотопный баланс двух элементов требует, чтобы

$$\delta C^0 \frac{dM_{C^0}}{dt} + \delta C^{4+} \frac{dM_{C^{4+}}}{dt} = \delta' C^0 \frac{dM'_{C^0}}{dt} + \delta' C^{4+} \frac{dM'_{C^{4+}}}{dt} \tag{9.36}$$

и чтобы

$$\delta S^{2-} \frac{dM_{S^{2-}}}{dt} + \delta S^{6+} \frac{dM_{S^{6+}}}{dt} = \delta' S^{2-} \frac{dM'_{S^{2-}}}{dt} + \delta' S^{6+} \frac{dM'_{S^{6+}}}{dt}. \tag{9.37}$$

При осаждении карбонатов фактически не происходит фракционирования изотопов углерода. Следовательно,

$$\delta'_{C^{4+}} \simeq {}_0\delta_C, \tag{9.38}$$

где ${}_0\delta_C$ — средний изотопный состав углерода в растворенном морском карбонате. Изотопный состав органического углерода в морских осадках в среднем примерно на 25‰ легче, чем ${}_0\delta_C$ (см., например, работу [35]). Таким образом,

$$\delta'_{C^0} \simeq {}_0\delta_C - 25. \tag{9.39}$$

Изотопный состав серы морских сульфатных минералов немного более положительный, чем серы морского сульфата (см. выше). Пренебрегая этим небольшим различием, получаем

$$\delta'_{S^{6+}} \simeq {}_0\delta_S. \tag{9.40}$$

По изотопному составу сульфидная сера в среднем примерно на 40‰ легче серы морского сульфата, поэтому

$$\delta'_{S^{2-}} \simeq {}_0\delta_S - 40. \tag{9.41}$$

Если уравнения (9.38) и (9.39) заменить на уравнение (9.36), а уравнения (9.40) и (9.41) — на уравнение (9.37), то получим

$$\delta_{C^0} \frac{dM_{C^0}}{dt} + \delta_{C^{4+}} \frac{dM_{C^{4+}}}{dt} = {}_0\delta_C \left[\frac{dM'_{C^0}}{dt} + \frac{dM'_{C^{4+}}}{dt} \right] - 25 \frac{dM'_{C^0}}{dt} \tag{9.42}$$

и

$$\delta_{S^{2-}} \frac{dM_{S^{2-}}}{dt} + \delta_{S^{6+}} \frac{dM_{S^{6+}}}{dt} = {}_0\delta_S \left[\frac{dM_{S^{2-}}}{dt} + \frac{dM_{S^{6+}}}{dt} \right] - 40 \frac{dM_{S^{2-}}}{dt}. \tag{9.43}$$

Кажется вероятным, что в течение большей части геологического времени средний изотопный состав выветриваемого органического углерода был связан со средним изотопным составом карбонатного углерода примерным выражением

$$\delta_{C^0} \simeq \delta_{C^{4+}} - 25. \tag{9.44}$$

Аналогично изотопный состав серы выветриваемого сульфида, вероятно, связан с таковым выветриваемого сульфата примерным выражением

$$\delta_{S^{2-}} \simeq \delta_{S^{6+}} - 40. \tag{9.45}$$

Если соотношения заменить на равенства (9.42) и (9.43) соответственно, то окончательные уравнения могут быть преобразованы и иметь вид

$$\delta_{C^{4+}} - 25\left[\frac{\dfrac{dM_{C^0}}{dt} - \dfrac{dM'_{C^0}}{dt}}{\dfrac{dM'_{C^0}}{dt} + \dfrac{dM'_{C^{4+}}}{dt}}\right] \simeq {}_0\delta_C \tag{9.46}$$

и

$$\delta_{S^{6+}} - 40\left[\frac{\dfrac{dM_{S^{2-}}}{dt} - \dfrac{dM'_{S^{2-}}}{dt}}{\dfrac{dM'_{S^{2-}}}{dt} + \dfrac{dM'_{S^{6+}}}{dt}}\right] \simeq {}_0\delta_S \tag{9.47}$$

Уравнения (9.46) и (9.47) связаны условием, согласно которому не должно происходить никакого увеличения или потери кислорода при совместном действии двух циклов. Потеря кислорода системой океан — атмосфера в результате полного окисления C^0 до C^{4+}, согласно реакции

$$C^0 + O_2 \rightarrow CO_2, \tag{9.48}$$

выражается равенством

$$-\left(\frac{dM_{O_2}}{dt}\right)_C = \frac{dM_{C^0}}{dt} - \frac{dM'_{C^0}}{dt}. \tag{9.49}$$

Потеря кислорода при окислении пиритной серы до сульфата, согласно реакции

$$S_2^{2-} + 2OH^- + 7/2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O, \tag{9.50}$$

выражается равенством

$$-\left(\frac{dM_{O_2}}{dt}\right)_S = \frac{7}{4}\left(\frac{dM_{S^{2-}}}{dt} - \frac{dM'_{S^{2-}}}{dt}\right). \tag{9.51}$$

Таким образом, когда не происходит ни увеличения, ни потери кислорода, то

$$-\left[\frac{dM_{C^0}}{dt} - \frac{dM'_{C^0}}{dt}\right] = -\frac{7}{4}\left[\frac{dM_{S^{2-}}}{dt} - \frac{dM'_{S^{2-}}}{dt}\right]. \tag{9.52}$$

Если это уравнение объединить с уравнениями (9.47) и (9.48), получим выражение

$$-\left(\frac{25}{40}\right)\left(\frac{7}{4}\right)\left[\frac{\frac{dM_S}{dt}}{\frac{dM_C}{dt}}\right]=\frac{{}_0\delta_C-\delta_{C^{4+}}}{{}_0\delta_S-\delta_{S^{6+}}}, \tag{9.53}$$

где

$$\frac{dM_S}{dt}=\frac{dM_{S^{2-}}}{dt}+\frac{dM_{S^{6+}}}{dt} \tag{9.54}$$

и

$$\frac{dM_C}{dt}=\frac{dM_{C^0}}{dt}+\frac{dM_{C^{4+}}}{dt}. \tag{9.55}$$

Уравнение (9.53) аналогично уравнению (5) из работы Вейзера, Холсера и Вилгаса [166]. Преобразовывая уравнение (9.53), получаем

$${}_0\delta_C=\left[1{,}09\left(\frac{\frac{dM_S}{dt}}{\frac{dM_C}{dt}}\right)\delta_{S^{6+}}-\delta_{C^{4+}}\right]-1{,}09\left[\frac{\frac{dM_S}{dt}}{\frac{dM_C}{dt}}\right]{}_0\delta_S. \tag{9.56}$$

Форма этого выражения, конечно, аналогична форме уравнений (9.32) и (9.33). Величина современного притока серы в океаны уже обсуждалась выше. Эта величина без коррекции на антропогенный поток приблизительно равна $0{,}53\cdot10^{13}$ моль S/год. С учетом антропогенной добавки, составляющей 50% оцененного речного стока, эта величина понижается до $(0{,}27\pm0{,}10)\cdot10^{13}$ моль S/год. Приток углерода в океаны не равен содержанию HCO_3^- в речной воде, поскольку некоторое количество последнего образуется из атмосферной CO_2, участвующей в химическом выветривании карбонатов и возвращающейся вскоре в атмосферу. Наиболее вероятная величина скорости потока углерода при выветривании [87] равна $(2{,}1\pm0{,}4)\cdot10^{13}$ моль/год. Следовательно, отношение двух потоков равно

$$\frac{dM_S/dt}{dM_C/dt}=\frac{0{,}27\pm0{,}10}{2{,}1\pm0{,}4}=0{,}13\pm0{,}09. \tag{9.57}$$

Если мы используем большие величины $\delta_{S^{6+}}$ и $\delta_{C^{4+}}$ для сульфатов и карбонатов фанерозоя, как предлагают Вейзер, Холсер и Вилгас, то выражение преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned}{}_0\delta_C&=[1{,}09(0{,}13\pm0{,}09)(20{,}0)-0{,}46]-(1{,}09)(0{,}13\pm0{,}09){}_0\delta_S=\\&=(2{,}8\pm1{,}8)-(0{,}14\pm0{,}10){}_0\delta_S.\end{aligned}$$

Соответствие между выражениями (9.58) и (9.32) и (9.33) удивительно хорошее, учитывая неопределенности при решении обоих уравнений. Это соответствие указывает на то, что потеря и прирост количества кислорода при действии цикла серы примерно компенсировались потерей и приростом кислорода в углеродном цикле.

Примерное соответствие между наблюдаемым взаимоотношением между значениями $\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{34}S_{сульф}$ в течение фанерозоя и предсказанным на основе вышеприведенной упрощенной модели предполагает, что допущенные при моделировании упрощения в основном оправданны. Окислительно-восстановительные реакции железа играли скорее второстепенную роль в кислородном балансе атмосферы за последние 600 млн. лет, как это было отмечено некоторое время назад [87]. Однако несколько неожиданным является тот факт, что за это время вариации потока ювенильных летучих могли быть незначительными, а изменения в отношении потока серы к потоку углерода $dM_S/dt/dM_C/dt$ — небольшими.

Механизмом, связывающим углеродный и серный циклы, является, по-видимому, механизм обратного питания, предложеный ранее [83]. Этот механизм не обеспечивает постоянства P_{O_2}, но сводит к минимуму отклонения в давлении атмосферного кислорода и гарантирует, по существу, баланс общих скоростей потребления O_2 при выветривании и образовании его при захоронении в море C^0, S^{2-} и Fe^{2+}.

Если даже механизм обратной связи и контролировал редокс-баланс системы, содержание атмосферного кислорода в течение фанерозойского эона могло значительно варьировать. Для реконструкции истории атмосферного P_{O_2} заманчиво использовать отклонения от линии регрессии на рис. 9.37. Но это искушение следует превозмочь. Отклонения от линии регрессии могли быть обусловлены многими факторами, включая разброс величин $\delta^{34}S_{сульф}$ и $\delta^{13}C_{карб}$. Должны быть разработаны другие критерии эволюции P_{O_2}, прежде чем для этого периода истории Земли можно будет построить надежную кривую P_{O_2} — время.

4. Состав фанерозойских черных сланцев

Как показано в гл. 8, концентрации элементов, извлекаемых из морской воды и переходящих в углеродсодержащие осадки, могут быть использованы для контроля геохимического поведения этих элементов в экзогенном цикле. Накопление многих рассеянных элементов в метаосадках раннего протерозоя из районов Оутокумпу и Талвиваара, Финляндия, аналогично этому процессу в фанерозойских осадках. Это наводит на мысль, что процессы, контролирующие накопление рассеянных элементов в углеродсодержащих осадках, существенно не менялись в течение прошедших 2 млрд. лет. Объем аналитических данных для таких осадков фанерозойского эона намного превышает объем данных для осадков докембрия, поэтому представляется интересным использовать наблюдаемые вариации в составе этих осадков в течение прошедших 600 млн. лет для изучения изменений в химии морской воды и в процессе экзогенного цикла.

Черное море является наиболее хорошо изученным из современных анаэробных бассейнов. В некотором смысле об этом можно и сожалеть, поскольку оно представляет собой довольно изолированную массу воды, сообщающуюся с открытым океаном через Средиземное море, Дарданеллы, Мраморное море и Босфор. В проливе Босфор морская вода необычно соленая из-за испарения на пути движения из Атлантического океана. Она поступает в Черное море как природная вода с соленостью около 38,5‰ [69]. Обратный, поверхностный поток через Босфор имеет соленость около 17,5‰. Разбавление соленого притока в Черное море происходит вследствие поступления в него свежей воды, принесенной Дунаем и Днепром. Приток в Черное море рассеянных металлов определяется составом и количеством потока несколько измененной морской воды из Средиземного моря и их поступлением в составе речных вод и осадков.

Верхняя 200-метровая зона Черного моря насыщена кислородом (см. гл. 8). Ниже этого уровня кислород отсутствует, но присутствует H_2S. Органическое вещество в такой обстановке разлагается менее полно, чем в вышележащей насыщенной кислородом зоне [41], и осадки, накапливающиеся в Черном море во время периодов притока морской воды, очень богаты углеродом. Состав этих осадков был детально изучен; результаты исследований обобщены в монографии Дегенса и Росса [39]. Осадки обогащены всеми обычными элементами. На рис. 9.19 показана корреляция между со-

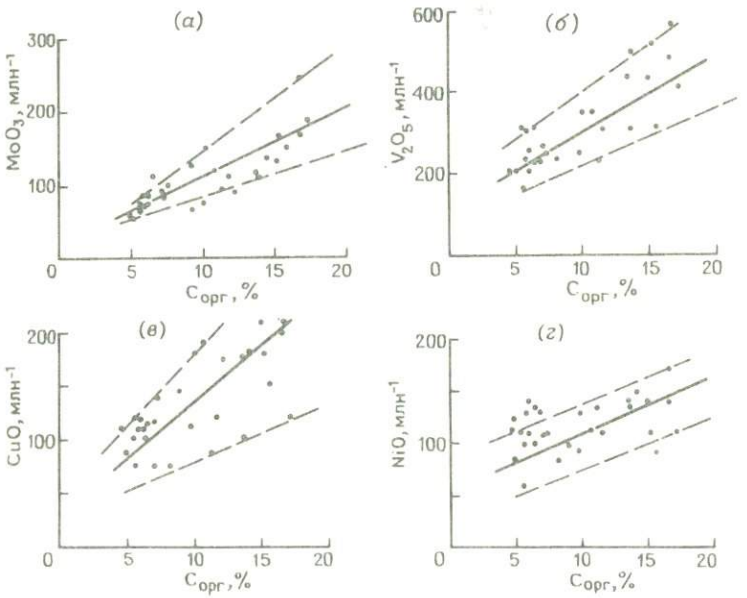


Рис. 9.19. Корреляция между концентрациями молибдена, ванадия, меди и никеля и содержанием органического углерода в сапропелевых илах Черного моря [168] (воспроизведено с разрешения Американской Ассоциации нефтяных геологов).

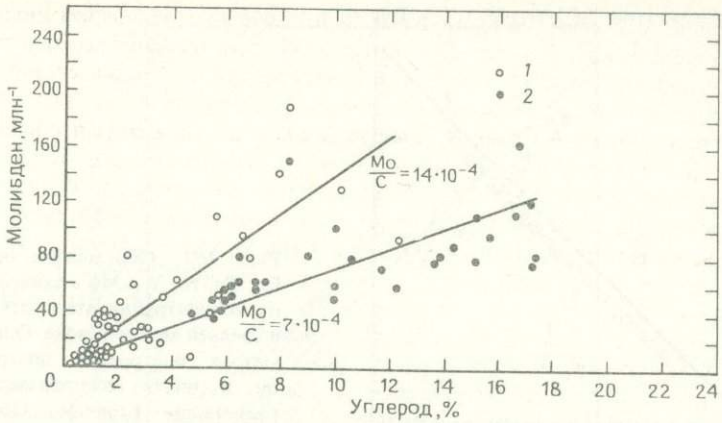


Рис. 9.20. Зависимость между содержаниями молибдена и органического углерода в осадках Черного моря. Данные взяты из работ [81] (*1*) и [168] (*2*).

держаниями молибдена, ванадия, меди, никеля как функция содержания в этих осадках органического углерода. Концентрации всех четырех металлов значительно возрастают с увеличением содержания $C_{орг}$. Разброс данных, по крайней мере частично, обусловлен вариациями концентраций металлов в неуглеродистых фракциях осадков. Например, содержание Ni в них хорошо коррелируется с содержанием Cr. Вероятно, такая зависимость в некоторой степени обусловлена одинаковыми источниками обломочного материала для обоих элементов.

Некоторые отклонения в характере корреляции на рис. 9.19 могут быть связаны с аналитическими погрешностями. На рис. 9.20 приведены данные по концентрации молибдена в углеродсодержащих осадках Черного моря, опубликованные Волковым и Фоминой [168], и данные Херста [81]. Различие в наклонах линий корреляции Mo/C^0 для двух серий данных весьма значительное, и его трудно объяснить различиями в группах проанализированных образцов.

Разброс данных, исключая аналитические погрешности, преимущественно обусловлен комплексом реакций, обогативших эти осадки Mo и довольно большим количеством других элементов. К ним относятся осаждение или соосаждение элементов с органическими соединениями, оксидами, гидрооксидами и/или сульфидами, реакции в процессе раннего диагенеза и, возможно, частичный переход в вышележащую толщу воды. Значительная сложность этих процессов была обсуждена в предыдущей главе в связи с поведением железа и марганца в слабовосстановленных осадках. В настоящее время такие процессы еще очень плохо изучены, а данные по соотношениям концентраций металлов в морской воде и углеродсодержащих осадках являются эмпирическими [47].

Для осадков Черного моря описываемое соотношение может быть получено из известных аналитических данных. Для этого нужно нанести кон-

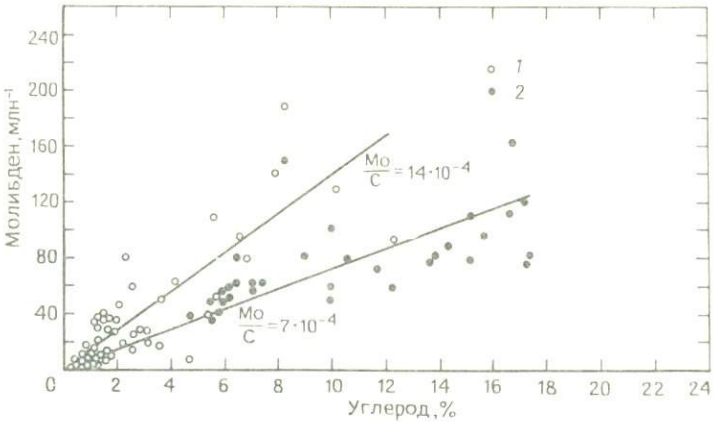


Рис. 9.20. Зависимость между содержаниями молибдена и органического углерода в осадках Черного моря. Данные взяты из работ [81] (*1*) и [168] (*2*).

держаниями молибдена, ванадия, меди, никеля как функция содержания в этих осадках органического углерода. Концентрации всех четырех металлов значительно возрастают с увеличением содержания $C_{орг}$. Разброс данных, по крайней мере частично, обусловлен вариациями концентраций металлов в неуглеродистых фракциях осадков. Например, содержание Ni в них хорошо коррелируется с содержанием Cr. Вероятно, такая зависимость в некоторой степени обусловлена одинаковыми источниками обломочного материала для обоих элементов.

Некоторые отклонения в характере корреляции на рис. 9.19 могут быть связаны с аналитическими погрешностями. На рис. 9.20 приведены данные по концентрации молибдена в углеродсодержащих осадках Черного моря, опубликованные Волковым и Фоминой [168], и данные Херста [81]. Различие в наклонах линий корреляции Mo/C^0 для двух серий данных весьма значительное, и его трудно объяснить различиями в группах проанализированных образцов.

Разброс данных, исключая аналитические погрешности, преимущественно обусловлен комплексом реакций, обогативших эти осадки Mo и довольно большим количеством других элементов. К ним относятся осаждение или соосаждение элементов с органическими соединениями, оксидами, гидрооксидами и/или сульфидами, реакции в процессе раннего диагенеза и, возможно, частичный переход в вышележащую толщу воды. Значительная сложность этих процессов была обсуждена в предыдущей главе в связи с поведением железа и марганца в слабовосстановленных осадках. В настоящее время такие процессы еще очень плохо изучены, а данные по соотношениям концентраций металлов в морской воде и углеродсодержащих осадках являются эмпирическими [47].

Для осадков Черного моря описываемое соотношение может быть получено из известных аналитических данных. Для этого нужно нанести кон-

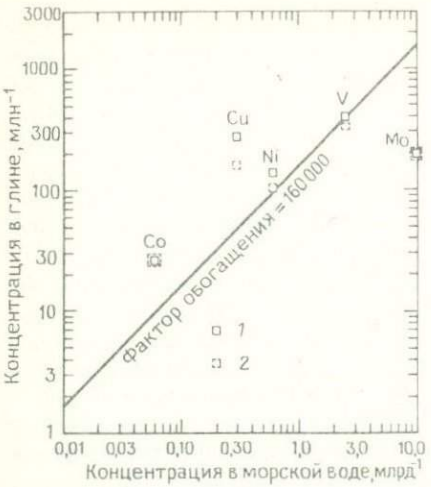


Рис. 9.21. Обогащение осадков Co, Cu, Ni, V и Mo в зависимости от концентрации этих элементов в средней морской воде. Описание метода построения диаграммы см. в тексте (воспроизведено с разрешения Economic Geology). 1 — [81], нормализовано по Mo = 200 млн$^{-1}$; 2 — [168], то же.

центрацию каждого рассеянного металла в зависимости от содержания Mo в осадках, определить концентрацию рассеянного металла при данном содержании молибдена и нанести эту концентрацию относительно концентрации рассеянного металла в морской воде. Таким образом были обработаны данные Херста [81] и Волкова и Фоминой [168]. Результаты для Co, Cu, Ni, V и Mo, нормализованные по концентрации Mo в 200 млн$^{-1}$, приведены на рис. 9.21. На диаграммах, из которых были взяты величины обогащения, наблюдается большой разброс. Следовательно, положение точек на рис. 9.21 является несколько неопределенным. Точки, ложащиеся на сплошную линию на этом рисунке, определяют местоположение элементов, концентрации которых в осадках в 160 000 раз больше, чем в средней морской воде. Такое обогащение не является чрезмерным; обогащение примерно в 500 000 раз можно довольно легко объяснить извлечением элементов из морской водной массы в осадки в анаэробных бассейнах [88].

Разброс точек около линии обогащения на рис. 9.21, вероятно, обусловлен рядом причин: аналитической ошибкой, различиями в концентрациях рассеянных элементов в средней морской воде и Черном море, а также методом построения диаграммы. Молибден почти всегда концентрируется в восстановленных осадках в меньшей степени, чем ванадий и большинство других элементов [38]. Причины большего обогащения Cu и Co по сравнению с V неизвестны; они могут быть связаны с поведением этих элементов в течение самых ранних стадий диагенеза.

Обогащение черных сланцев этими и другими металлами также довольно не постоянно. Рассеянные элементы сильноуглеродистой формации Сузак эоценового возраста были изучены Поплавко и др. [135]. Их данные приведены на рис. 9.22 и показывают примерное соотношение между

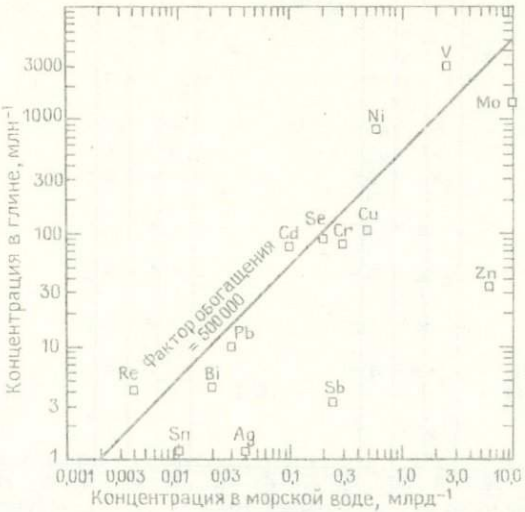
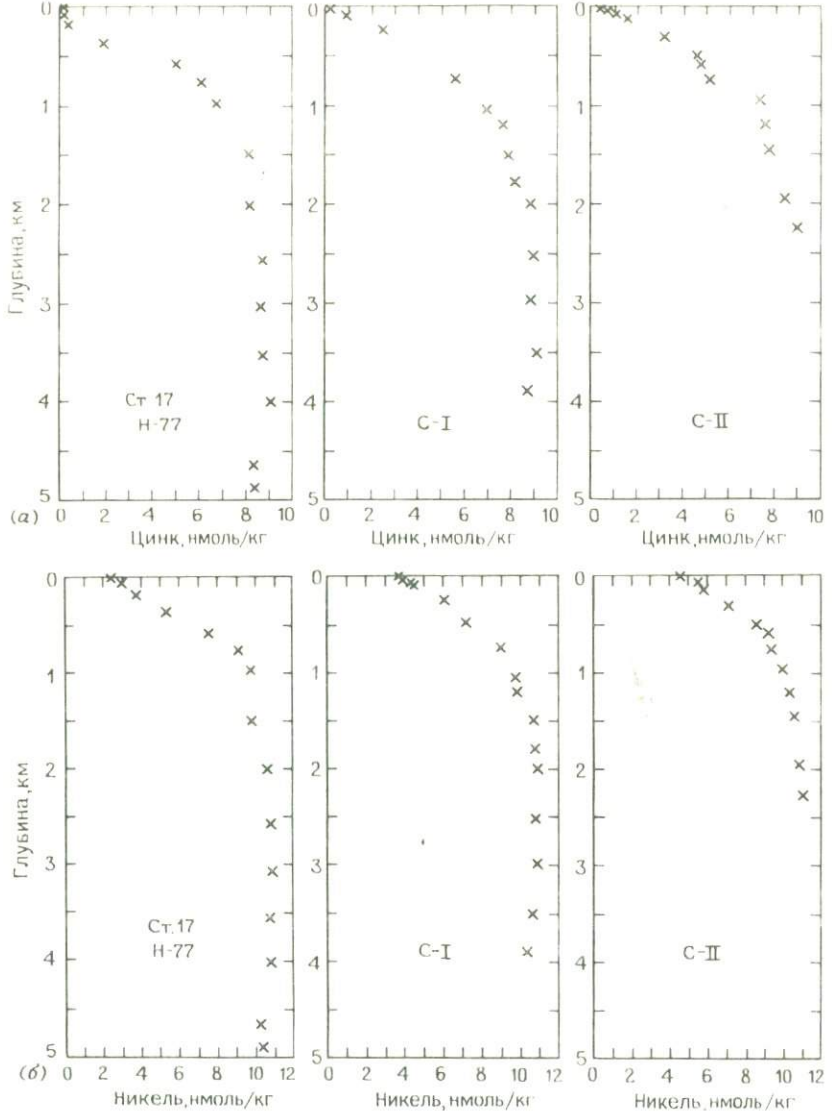


Рис. 9.22. Накопление рассеянных металлов в формации Судзак (район I). Центральная Азия; данные взяты из работы [135] (воспроизведено с разрешения Economic Geology).

концентрациями ряда металлов в этих осадках и современной морской воде. И опять-таки видно, что Mo накапливается в меньшей степени, чем V. Многие металлы обнаруживают небольшой разброс около линии обогащения 500 000; концентрации для некоторых элементов значительно отклоняются от этой линии. Неизвестно, обусловлены ли такие отклонения значительным различием концентраций рассеянных металлов в морской воде, из которой они осаждались, и в современной воде или же процессами осаждения и последующего преобразования. Концентрации рассеянных металлов в современных океанах сильно варьируют. Изменчивость обусловлена в основном биологическими процессами извлечения в мелководных условиях и выделением биологически связанных металлов при окислении органического материала и растворении раковин на средних горизонтах водной толщи. Приведенные на рис. 9.23 данные показывают, что характер извлечения для разных металлов различный. Поэтому концентрации металлов и их отношения могли быть различными в разных анаэробных бассейнах. Процессы удаления этих металлов из морской воды, вероятно, также протекали в несколько отличающихся условиях, а перераспределение материала осадков при диагенезе почти несомненно приводило к дополнительной неоднородности в распределении рассеянных металлов в углеродистых осадках.


Глубина, км
Ст. 17
Н-77
С-I
С-II
(а)
Цинк, нмоль/кг
(б)
Никель, нмоль/кг

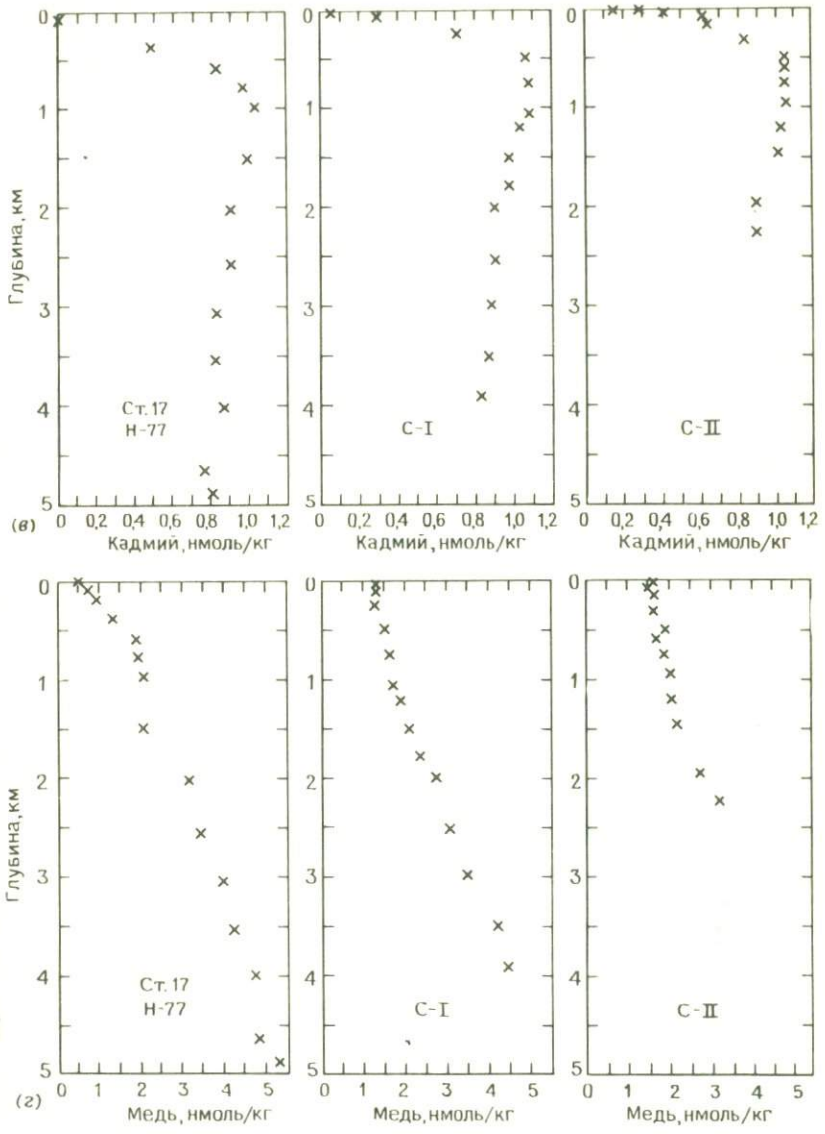


Рис. 9.23. Зависимость концентраций Zn, Ni, Cd и Cu от глубины в водах центральных областей северной части Тихого океана [27] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company). *а* — вертикальные профили цинка (нмоль / кг) для станций 17, Н-77, С-I и С-II; *б* — вертикальные профили никеля (нмоль / кг) для станций 17, Н-77, С-I и С-II; *в* — вертикальные профили кадмия (нмоль / кг) для станций 17, Н-77, С-I и С-II; *г* — вертикальные профили меди (нмоль / кг) для станций 17, Н-77, С-I и С-II.

Следовательно, можно было бы доказать, что использование данных по обогащенности рассеянными металлами как руководства при изучении истории морской воды является донкихотством. Однако некоторые металлы пригодны для этих целей. К таким элементам относятся Mo и U, накапливающиеся в углеродсодержащих осадках в значительных количествах. Данные, представленные на рис. 9.20, показывают, что самая лучшая линия корреляции между содержаниями Mo и органического углерода в осадках Черного моря проходят, по существу, через начало координат. Концентрация Mo в черных сланцах, в 100 раз превышающая его концентрацию в обычных сланцах ($2 \div 3$ млн$^{-1}$), наблюдается довольно часто; неоднократно сообщалось также об обогащении этим элементом в 1000 раз (см., например, рис. 9.22). Отношение Mo/C^0 в таких обогащенных сланцах удивительно постоянно. В табл. 9.10 приведены средние составы черных сланцев, отложенных в меловом Атлантическом океане в анаэробных условиях, и ассоциирующихся с ними менее углеродистых осадков. Средняя величина отношения Mo/C^0 в образцах с наиболее высоким содержанием углерода (группа 1) равна

$$\frac{59 \cdot 10^{-6}\text{г Mo/г осадка}}{6{,}18 \cdot 10^{-2}\text{г } C^0\text{/г осадка}} = 9{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

Величина этого отношения находится между значениями Херста [81] и Волкова и Фоминой [168] для средних отношений рассматриваемых элементов в осадках Черного моря (см. рис. 9.20) и близко к соответствующему отношению, равному $7{,}6 \cdot 10^{-4}$ в осадках из Готландской впадины в Балтийском море [123, 31]. Некоторые другие элементы в меловых осадках (табл. 9.10) лежат близко к линии обогащения 150 000 (рис. 9.24). Фактически соответствие с этой линией лучше, чем соответствие данных для осадков Черного моря. И снова Mo накапливается в гораздо меньшей степени, чем другие рассеянные металлы. Данные, приведенные на рис. 9.24, явно согласуются с предположением об обогащении осадков редкими металлами за счет экстракции их из морской воды, причем относительные концентрации некоторых металлов в морской воде во время обогащения были сходны с их концентрациями в современной морской воде.

Консервативное поведение Mo прослеживается в прошлое по крайней мере до девонского периода. Девонские черные сланцы из восточной, средней и западной частей США были особенно тщательно проанализированы Геологической службой США. В табл. 9.11 обобщено большое количество данных по содержаниям органического углерода, серы, урана и молибдена в этих сланцах. Цифры представляют собой усредненные значения количественных анализов образцов керна. Они показывают намного меньший разброс, чем индивидуальные анализы по каждому керну; некоторое сокращение разброса, по-видимому, обусловлено сглаживанием вариаций в результате перераспределения указанных элементов после отложения.

Таблица 9.10. Аналитические данные для некоторых черных глинистых и смежных осадков, Атлантика [28]

Элемент	Группа 1	Группа 2	Группа 3
$C_{орг}$, %	6,18	0,69	0,20
$S_{общ}$, %	2,19	1,44	0,76
$S_{сульфид}$, %	1,27	0,65	0,42
$S_{сульфат}$, %	0,90	0,80	0,35
$Fe_{общ}$, %	3,54	4,15	4,43
$Fe_{общ}$—$Fe_{пирит}$, %	2,44	2,89	3,77
Mn, млн$^{-1}$	910	720	1617
Zn, млн$^{-1}$	828	161	117
Cu, млн$^{-1}$	156	117	104
Cr, млн$^{-1}$	202	164	134
Ni, млн$^{-1}$	186	90	98
Pb, млн$^{-1}$	16	14	19
V, млн$^{-1}$	822	272	207
Mo, млн$^{-1}$	59	8	3
Ag, млн$^{-1}$	4,5	0,7	0,8
Cd, млрд$^{-1}$	923	—	933
Tl, млрд$^{-1}$	1757	—	607
Bi, млрд$^{-1}$	141	—	313
Ba, млн$^{-1}$	530	382	401
Sr, млн$^{-1}$	278	279	164
B, млн$^{-1}$	84	73	97
B (свободный от карбоната), млн$^{-1}$	97	117	107

Группа 1: 38 образцов с $C_{орг} > 1\%$. Группа 2: 11 образцов с $C_{орг}$ между 0,5 и 1%. Группа 3: 39 образцов с $C_{орг} < 0{,}5\%$. Заметим, что имеется некоторая неопределенность относительно природы $S_{сульфат}$ в этих образцах.

На рис. 9.25 приведены средние концентрации Mo в кернах, для которых имеются его количественные анализы, в зависимости от среднего содержания органического углерода. Наклон линии Mo — C^0 близок к $12{,}5 \cdot 10^{-4}$, что попадает в пределы, допустимые для наклона такой линии для осадков Черного моря, но немного выше отношения Mo/C^0 в углеродсодержащих осадках мелового возраста из Атлантического океана.

Существует также прекрасная корреляция между содержаниями урана и углерода в девонских черных сланцах из восточной части США [108]. На рис. 9.26 видно, что только одна серия данных (№28, Overton Co., Теннесси) располагается отчетливо выше линии корреляции. Образцы из этой серии

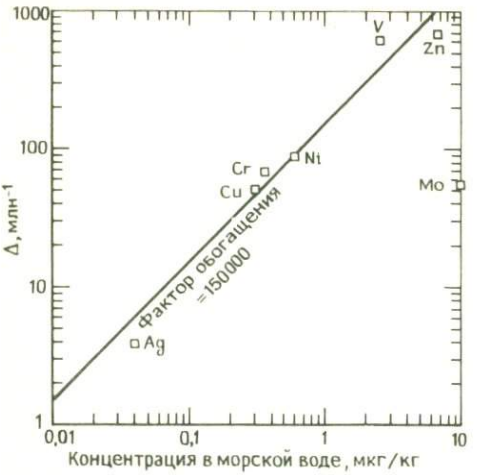


Рис. 9.24. Накопление металлов в углеродистых осадках, образовавшихся в среднем мелу в анаэробных условиях в Атлантическом океане; график основан на данных для осадков группы 1 из табл. 9.10.

содержат значительно больше P_2O_5, чем образцы из других серий [107]. Большая часть P_2O_5 в описываемых осадках почти несомненно присутствует в составе апатита, который является хорошим минералом-хозяином для урана, но не для молибдена. На графике рис. 9.27, где в координатах U — Mo показаны концентрации этих элементов в девонских черных сланцах, виден избыток урана и отсутствие избытка молибдена в образцах серии 28.

Наклон линии обогащения урана составляет примерно одну треть от наклона линии обогащения молибдена. Экстраполяция прямой к нулевому значению процентного содержания элементарного углерода дает пересечение около 1 млн$^{-1}$ U, т. е. то количество, которое предположительно привносилось с обломочным материалом этих осадков.

К сожалению, отсутствуют аналогичные по качеству данные по содержанию урана в осадках Черного моря и других современных анаэробных бассейнов. Данные по содержанию урана в нижнепротерозойских черных сланцах из района Талвиваара, приведенные в гл. 8 (см. табл. 8.8), недостаточно удовлетворительные; однако среднее значение отношения U/C^0 для них находится в диапазоне $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ — $4{,}0 \cdot 10^{-4}$, что согласуется с анализами девонских черных сланцев. Опубликованное отношение U/C^0 для черных кристаллических сланцев из района Оутокумпу составляет приблизительно $10 \cdot 10^{-4}$.

Содержание серы в девонских черных сланцах востока США довольно хорошо коррелируется с содержанием в них элементарного углерода. Однако, как видно на рис. 9.28, корреляция между концентрациями этих двух элементов не такая хорошая, как корреляция между содержаниями Mo, U и C^0. Наблюдается значительный разброс данных, представленных на рис. 9.28, и для неусредненных анализов серы, что ставит под некоторое сомне-

Таблица 9.11. Содержание органического углерода, серы, урана и молибдена в девонских черных сланцах восточных областей США

Группа	Компания и местоположение	Число образцов	$C_{орг}$, %	S, %	U, млн$^{-1}$	Mo, млн$^{-1}$
А. Данные из работы [109]						
1	«Джонсон», Кентукки	10	2,96	2,13	15,3	
2	«Ветцель», Западная Виргиния	9	0,91	1,14	5,0	
3	«Мак-Кин», Пенсильвания	13	1,44	0,87	4,4	
4	«Аллегени», Пенсильвания	9	3,01	2,47	15,2	
5	«Эри», Пенсильвания	10	2,04	1,24	7,1	
6	«Индиана», Пенсильвания	17	0,61	1,04	3,6	
7	«Кнокс», Огайо	13	3,04	1,83	13,9	
8	«Эштабула», Огайо	9	2,34	2,10	8,0	
9	«Лорейн», Огайо	12	2,11	1,85	10,6	
10	«Грейнгер», Теннесси (керн 7)	17	1,83	1,53	8,9	
		5	7,76	3,37	30,4	
11	«Грейнгер», Теннесси (керн 6)	9	3,66	3,65	13,2	
		34	3,42	2,27	12,4	
12	«Хенкок», Теннесси	34	3,44	1,52	10,1	
13	То же	34	1,49	1,08	7,0	
14	«Куайога», Огайо	35	1,78	0,93	7,7	
15	«Томпкинс», Нью-Йорк	8	0,75	0,77	4,3	
16	«Ливингстон», Нью-Йорк	5	4,81	1,76	24,0	
17	«Эллегейни», Нью-Йорк (Н.-Й. 1)	3	3,56	1,32	7,3	
18	«Уэйн», Иллинойс					
19	«Хардин», Иллинойс					
Б. Данные из работ [105, 106, 110]						
20	«Перри», Кентукки	21	4,12	2,28	16,5	52
21	«Джексон», Западная Виргиния	25	1,94	—	9,1	33
22	«Линкольн», Западная Виргиния	9	2,9	2,3	11,8	48
23	«Каттарогус», Нью-Йорк	20	1,5	1,7	6,7	21
24	«Вашингтон», Огайо	7	1,2	2,0	6,6	12
25	«Кэрролл», Огайо	10	2,4	2,1	10,6	29
26	«Вайз», Кентукки	12	2,8	2,3	13,4	26
27	«Мартин», Теннесси	19	2,2	2,1	10,8	30
28	«Овертон», Теннесси	14	7,2	3,8	43,8	78

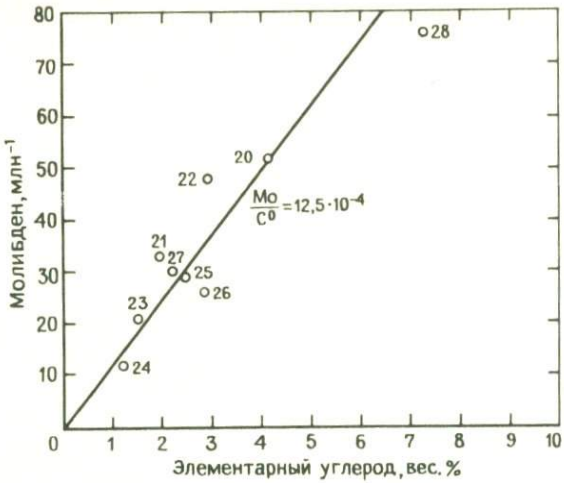


Рис. 9.25. Зависимость между содержаниями молибдена и органического углерода в девонских черных сланцах из восточных областей США; данные взяты из табл. 9.11.

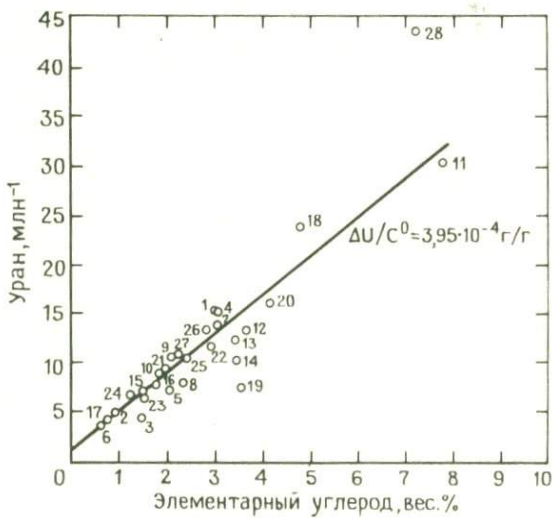


Рис. 9.26. Зависимость между содержаниями урана и органического углерода в девонских черных сланцах из восточных областей США; данные взяты из табл. 9.11.

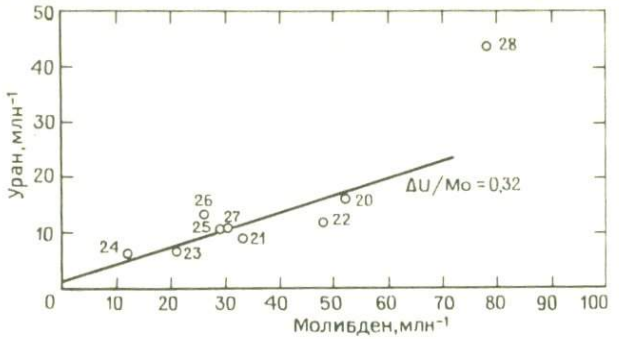


Рис. 9.27. Зависимость между содержаниями урана и молибдена в девонских черных сланцах из восточных областей США; данные взяты из табл. 9.11.

ние действительное значение пересечения на оси концентрации серы, а также объяснение его особенностями палеогеографии бассейнов, в которых отлагались эти глины.

Положение кривой S — C^0 примерно отражает химию современных углеродистых осадков в Черном море ($\overline{C^0} = 1{,}32\%$, $\overline{S} = 1{,}63\%$) [81], Готландской впадине Балтийского моря ($C^0 = 4{,}6\%$, $\overline{S} = 2{,}8\%$), Баннефьорде, Норвегия ($\overline{C^0} = 5{,}44\%$, $\overline{S} = 4{,}26\%$) и Осло-фьорде ($\overline{C^0} = 3{,}58\%$, $\overline{S} = 1{,}15\%$) [31]. Однако меловые восстановленные осадки из Атлантического океана, представленные в табл. 9.10, по-видимому, содержат намного меньше сульфидной серы, чем современные и девонские осадки с таким же содержанием органического углерода. Имеется большая неопределенность, касающая-

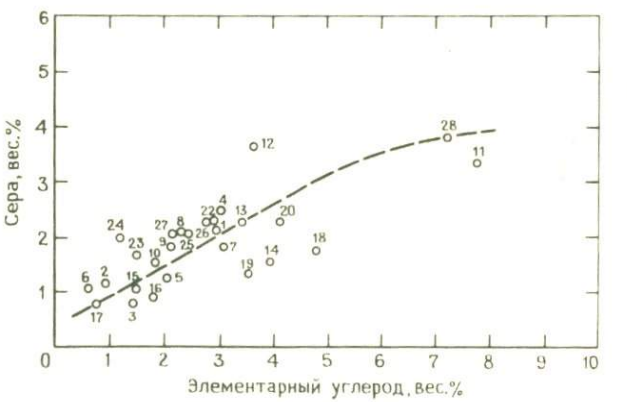


Рис. 9.28. Зависимость между содержаниями серы и органического углерода в девонских черных сланцах из восточных областей США; данные взяты из табл. 9.11.

ся доли сульфатной серы, образовавшейся при окислении сульфидной формы перед анализом этих образцов. Этот вопрос необходимо выяснить, прежде чем будет сделан окончательный вывод об относительно низком содержании сульфидной серы в описываемых осадках.

Большое количество данных, полученных Левенталем по концентрациям других (кроме Mo и U) рассеянных элементов в девонских черных сланцах, являются полуколичественными. Шаффер и др. [149] приводят количественные анализы некоторых рассеянных металлов из сильноуглеродистого слоя Генривилл миссисипско-девонских сланцев Нью-Олбани в юго-западной части шт. Индиана. На рис. 9.29 обобщены средние значения концентраций этих металлов в образцах, отобранных из двух буровых скважин: SDH = 273 в Марикон-Каунти и SDH = 290 в Кларк-Каунти, Индиана. Обе буровые представляют интерес из-за нескольких горизонтов черных сланцев. Корреляция между содержанием C^0 и концентрациями некоторых металлов в этих горизонтах так непостоянна, что довольно поразительное соответствие между данными, приведенными на рис. 9.29 и данными для более молодых осадков, вызывает некоторое удивление. Обращает на себя внимание аномально высокое содержание Pb в сланцах Нью-Олбани. Значение этого факта, по-видимому, станет более ясным после того, как будут сделаны сравнительные анализы содержаний рассеянных металлов в одновозрастных сланцах из других регионов, а также будет получено достаточное количество данных об относительно большем обогащении свинцом по сравнению с другими рассеянными металлами, находящимися вблизи линии обогащения на рис. 9.29.

Интересно, что содержание Pb в верхнекембрийских углеродистых сланцах Эйлум, Швеция, такое же аномально высокое, как и в сланцах из Нью-

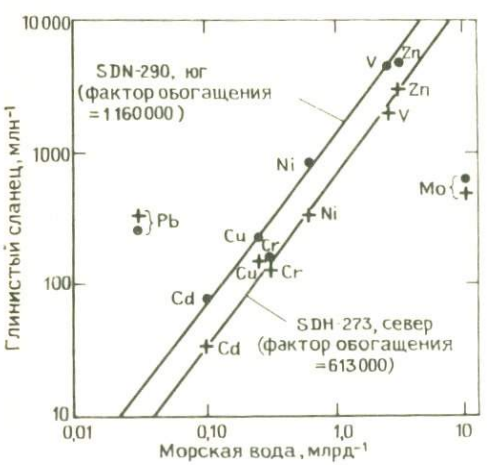


Рис. 9.29. Сравнение средних концентраций ряда рассеянных металлов в слое Генривилл миссисипско-девонского возраста из сланцев Нью-Олбани, юго-запад Индианы, США, с их концентрацией в усредненной современной морской воде [149].

Олбани. Корреляция между содержаниями рассеянных металлов в сланцах Эйлум и концентрациями их в современной морской воде, как видно из рис. 9.30, довольно слабая. Трудно сказать, чем обусловлен этот факт: разными соотношениями указанных элементов в морской воде позднего кембрия или более изменчивыми, чем в настоящее время, процессами экстракции этих элементов в сланцы Эйлум. Отношение Mo/C^0 в верхнекембрийских сланцах Эйлум примерно равно $22 \cdot 10^{-4}$, а отношение $U/C^0 - 17 \cdot 10^{-4}$. Оба эти отношения значительно превышают таковые для осадков Черного моря и девонских черных сланцев, что обсуждалось выше. Гораздо более низкие, чем среднее, отношения Mo/C^0 сообщались для верхнеюрских кимериджских сланцев Англии. Содержания C^0 в этих сильно углеродистых осадках изменяются примерно от 15 до 70%. Mo хорошо коррелируется с C^0, но среднее значение отношения Mo/C^0 равно только $(1{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$ г/г. Эти осадки обогащены Br и I, так же как и Mo, но, что довольно любопытно, опубликованные для них концентрации Ni, Cu, и Zn, по существу, равны концентрациям этих элементов в обычных неуглеродистых сланцах [37].

Данные, представленные в этом разделе, а также полуколичественные анализы Вайна и Туртелота [167] подтверждают вывод, сделанный в гл. 8 о том, что удаление из морской воды рассеянных металлов и серы в углеродсодержащие осадки происходило сравнительно однообразно в течение последних 2,2 млрд. лет или около этого времени. Отношение Mo и U к углероду в фанерозойских углеродистых сланцах не слишком варьирует, а отношение этих элементов к другим элементам, также образующим

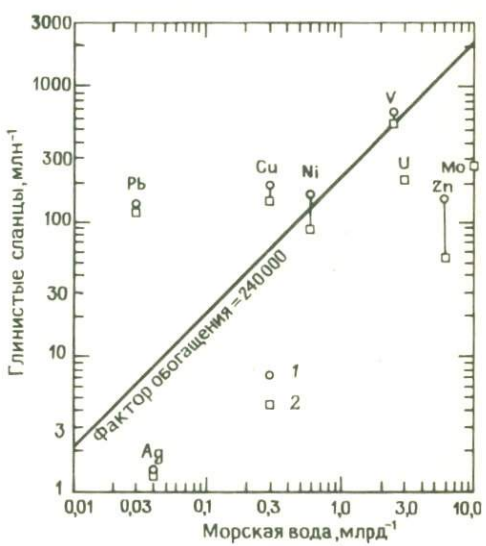


Рис. 9.30. Зависимость между содержанием рассеянных металлов в верхнекембрийских сланцах Эйлум, Швеция, и их содержанием в современной морской воде; данные взяты из работы [5]. *1* — среднее для сланцев Эйлум; *2* — среднее для сланцев Эйлум — среднее для сланцев.

значительные концентрации в черных сланцах, не изменялось на порядки величин. Однако для фанерозойских черных сланцев отмечаются и хорошо задокументированные случаи существенных вариаций всех отношений этих элементов. Значение подобных колебаний еще не ясно. Нельзя сказать, какие из них обусловлены изменениями состава средней морской воды в фанерозое, а какие связаны с изменениями других параметров, оказывающих влияние на содержание металлов в черных сланцах. Мы, по-видимому, не достигли полной ясности в понимании химии рассеянных металлов в фанерозойской морской воде, и это, возможно, будет продолжаться до тех пор, пока мы не узнаем больше о процессах, контролирующих обогащение черных сланцев рассеянными металлами [47]. Это неблагоприятное обстоятельство; такие элементы, как Mo, накапливаются как в восстановленных, так и в окисленных осадках [16], поэтому они являются потенциально важными индикаторами окислительного состояния океанов. На сегодняшний день данные по их концентрации в черных сланцах дают информацию, лишь ненамного лучшую, чем качественная. Несомненно, нужно изучать вариации концентраций таких элементов и в других типах осадков.

5. Рассеянные элементы в фосфатах и карбонатах

Распределение редкоземельных элементов в морских фосфатах. Фосфаты и карбонаты представляют собой именно те типы осадков, в которых изучение содержаний редкоземельных элементов представляет особый интерес для понимания химической эволюции морской воды. Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в нижнепротерозойских апатитах было описано в гл. 8. Обеднение Ce относительно La и Pr в этих апатитах весьма сходно с таковым в современной морской воде, что свидетельствует об аналогичном протекании процессов, приводящих к преимущественному понижению содержания Ce в морской воде в настоящее время и примерно 2,1 — 2,3 млрд. лет назад. Для фанерозойских фосфатов данных по распределению РЗЭ несколько больше, чем для докембрийских; это приводит к некоторой неопределенности.

Концентрация ряда РЗЭ была определена в фанерозойских конодонтах и ихтиолитах [177, 178]. Данные первой из этих работ обобщены в табл. 9.12 и на рис. 9.31 и 9.32. Кембрийские, ордовикские, силурийские и девонские фосфаты не имеют или имеют лишь незначительную отрицательную Ce-аномалию. Каменноугольные и пермские фосфаты имеют большую отрицательную Ce-аномалию; единственный образец нижнетриасового возраста такой аномалии не обнаруживает. На рис. 9.32 видно, что сходство характера распределения РЗЭ в силурийских конодонтах их трех значительно удаленных друг от друга районов проявляется в том, что все они не имеют существенных аномалий Ce. Однако довольно большие различия в относительной распространенности некоторых других редких земель говорят о том, что использование данных по характеру распределения РЗЭ в

Таблица 9.12. Содержание РЗЭ в конодонтах, ихтиолитах и стандарте (смешанной пробе сланцев Северо-Американского щита) [176]

Возраст образца	Местоположение	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Кембрий (дресбачский)*	Эш-Мидоус, Невада	501 ± 10	1200 ± 20	197 ± 2	17,5 ± 1,6	24 ± 0,6	11,4 ± 0,9	1,38 ± 0,10
Ордовик (трентонский)*	Компания «Дейн», Висконсин	98 ± 2	206 ± 8	20,6 ± 0,3	3,5 ± 0,4	—	—	—
Ордовик (трентонский)**	То же	95 ± 2	194 ± 17	14,52 ± 0,19	—	—	—	—
Силур (лландоверийский—венлокский)*	Долина Смерти Калифорния	179 ± 3	373 ± 11	60 ± 0,7	6,2 ± 0,4	5,8 ± 0,2	2,6 ± 0,4	0,38 ± 0,03
Силур (лландоверийский—венлокский)*	Кейп-Айленд, Аляска	25,4 ± 0,5	79 ± 3	20,6 ± 0,2	3,2 ± 0,3	—	—	1,02 ± 0,05
Силур (лландоверийский—венлокский)*	Канийские Альпы, Австрия	69,2 ± 1,2	210 ± 18	24,7 ± 0,3	6,9 ± 0,8			0,37 ± 0,05
Девон (жединский)*	Горы Кламат, Калифорния	44,9 ± 0,8	72 ± 3	5,43 ± 0,07	2,04 ± 0,19	0,50 ± 0,06	—	—
Миссисипский (оседжский)*	Компания «Линкольн», Вайоминг	65 ± 2	47 ± 5	22,4 ± 0,3	4,3 ± 0,8	—	—	1,29 ± 0,13
Пенсильванский (десмойнезийский)*	Компания «Уайт-Пайн», Невада	103 ± 3	52 ± 4	14,38 ± 0,19	6,5 ± 0,8	2,2 ± 0,2	3,9 ± 0,4	0,56 ± 0,06
Пенсильванский (десмойнезийский)*	То же	90 ± 17	—	13,7 ± 0,2	—	—	3,2 ± 0,2	0,54 ± 0,03
Пенсильванский (десмойнезийский)**	" "	970 ± 20	444 ± 11	122,3 ± 1,4	27 ± 2	14,5 ± 0,4	39 ± 2	6,6 ± 0,3
Пермь (гвадалупский, кэпитенский)*	Компания «Калбертсон», Техас	35 ± 3	—	8,0 ± 0,3	—	—	—	—
Пермь (гвадалупский, кэпитенский)**	То же	201 ± 4	159 ± 10	46,8 ± 0,6	8,2 ± 1,1	5,4 ± 0,7	—	—
Триас (смитский/спэтский)*	Компания «Саммит», Юта	24,2 ± 0,5	58 ± 5	6,14 ± 0,07	0,90 ± 0,90	0,85 ± 0,06		
Смешанная проба сланцев Северо-Американского щита***		39	76	7,0	2,0	1,3	3,4	0,60

* Образец конодонта. ** Образец ихтиолита. *** Данные работы [76].

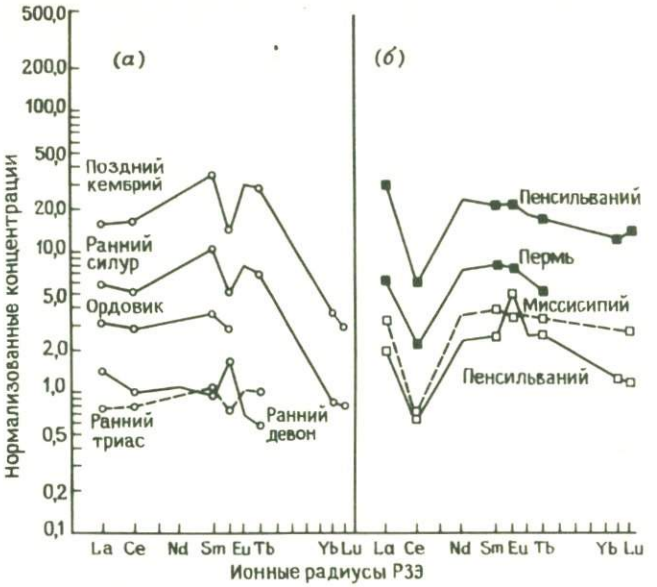


Рис. 9.31. Концентрации РЗЭ в конодонтах (светлые кружки и квадраты) и в ихтиолитах (черные квадраты), нормализованные относительно сложной пробы североамериканского глинистого сланца [177] (© 1982 Американская Ассоциация по прогрессу науки).

Рис. 9.32. Концентрации РЗЭ в трех образцах силурийских конодонтов, нормализованные относительно сложной пробы североамериканского глинистого сланца [177] (© 1982 Американская Ассоциация по прогрессу науки).

Таблица 9.13. Содержание редких земель в остатках палеозойских рыб Русской платформы по данным рентгеноспектрального анализа [19]

Номер	Лаб. проба	Сумма РЗЭ,-%	Элементарный состав редких земель, %															Местоположение	Стратиграфическое положение	Кому принадлежат остатки
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y			
1	18	1,59	9,4	28,2	6,3	21,6	5,2	?	6,3	0,7	3,7	0,5	1,3	?	0,7	?	16,1	р. Луга	D_2^1, нижнелужские слои	Неопределяемая чешуя
2	41	1,93	15,8	29,2	7,5	24,7	4,9	?	4,4	0,5	2,3	0,4	0,8	?	0,3	0,1	9,1	Осьмино	То же	Кости Homostius
3	73	1,71	11,0	27,2	7,9	25,8	7,5	?	6,0	0,8	2,7	0,8	0,9	?	0,4	0,3	8,7	р. Плюсса, д. Бережки	" "	То же
4	85	1,93	12,7	30,7	8,7	16,6	9,6	?	7,9	0,8	3,7	0,4	1,0	?	0,2	0,2	7,5	р. Луга, д. Клескуши	" "	" "
5	13	1,25	8,4	29,1	6,7	23,2	4,4	?	5,5	0,6	3,5	0,6	1,4	?	0,4	?	16,0	р. Ловать, д. Кулаково	D_3^1, надснежские слои	Кости Bothriolepis
6	36	0,55	10,8	33,3	6,9	25,6	5,4	?	4,6	0,6	2,2	0,5	0,6	?	0,3	0,2	9,0	р. Мста, между деревнями Наволоки и Солодка	То же	Чешуя Holoptychius
7	64	1,01	9,7	26,5	6,7	21,3	4,0	?	5,1	0,6	2,8	0,6	1,2	?	0,8	?	20,7	р. Ловать, ниже д. Кулаково	" "	Неопределяемые кости
8	67	0,67	8,4	28,1	6,3	23,6	5,6	?	6,3	0,8	3,3	0,6	1,1	?	0,8	—	15,1	р. Ловать, д. Кулаково	" "	Кости Bothriolepis
9	69	0,23	Не определялся															р. Ловать, д. Лука	" "	Кости Aspidosteus
10	43	0,30	Не определялся															р. Мста, д. Большие Светицы	D_3^3, средний фамен	Кости Phyllolepis
11	1	1,16	Не определялся															д. Любаново (Орловская обл.)	D_3^3, орловско-сабуровская толща	Неопределяемая смесь
12	192	0,13	Не определялся															р. Ливенка, г. Ливны	D_3^3, ливенские слои	Кости Antiarchi
13	300	0,33	17,6	19,3	4,8	13,8	5,2	?	4,6	1,1	5,0	1,1	2,6	0,4	1,0	?	23,3	д. Мячково	C_2, мячковский горизонт	Зубы Polychizodus concavis
14	301	0,19	25,3	19,7	4,4	17,1	4,5	?	5,1	0,9	4,3	0,8	1,9	0,3	0,7	?	15,0	"	То же	Кости Lagorodus angustus
15	257	0,64	3,5	18,5	2,2	17,6	2,7	?	4,8	0,4	6,6	0,9	2,7	?	0,4	?	39,7	р. Ока, с. Спас-Тешево	C_2, верейский горизонт	Шипы Gyracanthus
16	254	0,44	19,1	26,4	6,5	22,9	4,4	?	5,1	0,5	3,1	0,5	1,0	?	0,5	0,1	9,9	д. Петрино, у г. Вязники	P_2, татарская свита	Кости Palaeoniscidae
			Результаты контрольного рентгеноспектрального анализа Н. В. Туранской																	
	18		13,6	31,1	4,5	19,4	4,5	?	5,0	1,3	2,9	?	1,3	?	0,9	?	16,5			
	257		4,0	9,9	?	13,2	4,6	?	6,1	1,3	6,6	?	4,4	?	2,1	?	47,7			

конодонтах для реконструкции химии этих элементов в морской воде фанерозойского эона является, вероятно, не простым делом.

В табл. 9.13 обобщены приблизительные сравнительные данные по содержанию РЗЭ в костях рыб из пород Русской платформы, полученные Блохом [19]. Временной тренд отрицательной аномалии Се в анализах Блоха, за исключением одного образца (№257), соответствует тренду, полученному Райт-Кларком и др. [177]. Остатки рыб раннепалеозойского возраста не обнаруживают Се-аномалии; два образца из трех каменноугольного возраста имеют значительную отрицательную аномалию этого элемента, а в единственном пермском образце она небольшая.

Поглощение значительного количества РЗЭ фосфатом в этих образцах должно было происходить после отмирания организмов, в состав которых входят фосфаты. Вполне вероятно, что большая часть, если не все, РЗЭ были поглощены фосфатом вскоре после смерти организмов, но не исключена возможность и их более поздней добавки. Поэтому возможно, хотя не очень определенно, что распределение РЗЭ в описываемых фосфатных остатках связано с их распределением в морской воде, из которой была извлечена основная часть РЗЭ.

О балансе РЗЭ в современном океане, вариациях в их содержаниях и спектре в морской воде известно немного. Было показано [125], что РЗЭ, растворенные в воде реки Жиронда, Франция, удаляются в основном в зоне эстуария и что большая часть привнесенных в океаны реками редкоземельных элементов находится в твердом стоке. На рис. 9.33 показан характер распределения РЗЭ в воде реки Жиронда, в поверхностной воде Барен-

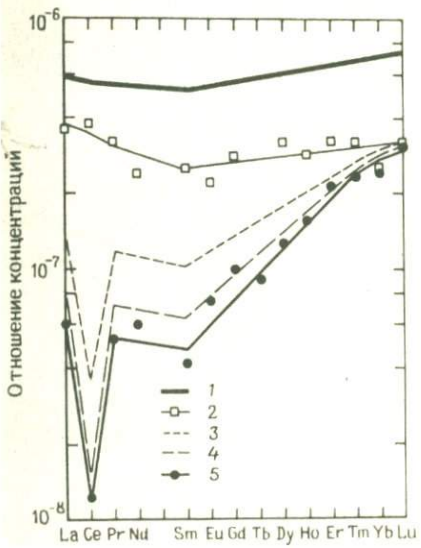


Рис. 9.33. Нормализованные по глинистому сланцу концентрации РЗЭ в морской воде из Атлантического океана [83] и из реки Жиронда [82]. Рисунок взят из работы [133] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company). *1* — вода реки Жиронда; *2* — поверхностная вода, Баренцево море; *3* — антарктическая придонная вода; *4* — глубинная вода Северной Атлантики; *5* — вода промежуточного слоя в Антарктиде.

цева моря, в одном промежуточном и двух глубинных образцах морской воды. Если эти анализы представительны, то для рек и некоторых поверхностных вод океанов закономерности распределения РЗЭ довольно сходны с таковыми для средних глинистых сланцев. Глубинные же океанские воды обнаруживают явную отрицательную Ce-аномалию и относительно обеднены всеми легкими редкими землями по сравнению с поверхностными водами [51, 101].

Уменьшение концентрации Ce почти определенно связано с поглощением его железо-марганцевыми конкрециями. Как видно из данных, представленных на рис. 9.34, существует большая положительная Ce-аномалия во многих таких конкрециях. Отсутствуют данные по расчету массового баланса, который мог бы показать, что железо-марганцевые конкреции являются основными поглотителями Ce из морской воды. Однако, по-видимому, имеется мало, если вообще они есть, более правдоподобных альтернатив.

Характер распределения РЗЭ в железо-марганцевых конкрециях очень разнообразен; причины этого все еще неизвестны. Элдерфилд и Гривс [50] показали, что глубоководные железо-марганцевые конкреции из впадины

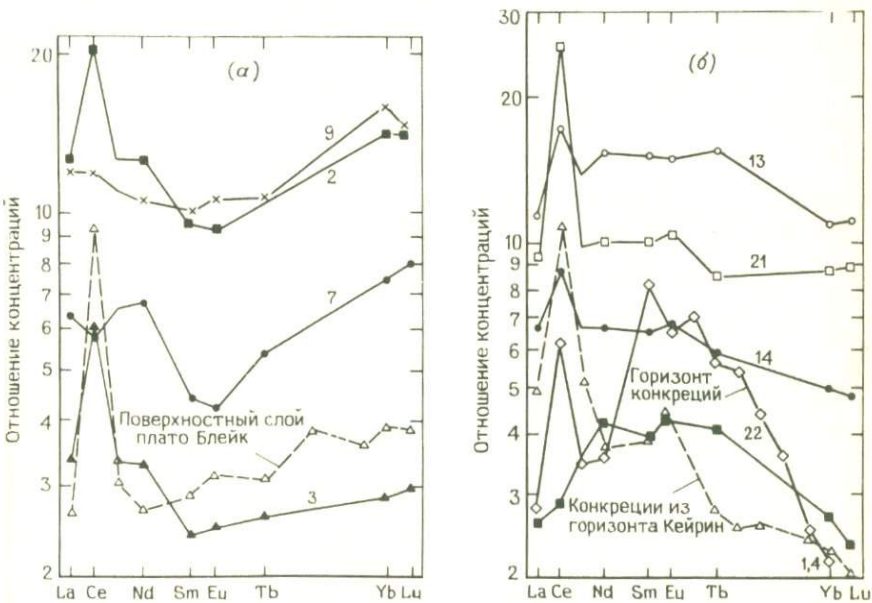


Рис. 9.34. *а* — нормализованные по глинистому сланцу концентрации РЗЭ в железо-марганцевых конкрециях с глубин менее 3000 м [133]; *б* — нормализованные по глинистому сланцу концентрации РЗЭ в железо-марганцевых конкрециях с глубин более 3500 м [133] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

Бауэра в южной экватории Тихого океана действительно обеднены Ce (рис. 9.35). Авторы предположили, что обычный характер распределения РЗЭ в конкрециях может быть объяснен подтоком во впадину гидротермальных оксидов-гидроксидов железа и связанных с ними РЗЭ и последующим перераспределением этих элементов в конкрециях под влиянием реакций диагенеза во вмещающих осадках. Предполагается, что эти реакции включают растворение РЗЭ и их повторное осаждение с фазами, богатыми фосфором и железом. Но Ce мог быть непосредственно добавлен из морской воды как к глубоководным морским конкрециям, так и к осадкам [49].

Разнообразие характера распределения РЗЭ, наблюдаемое в современной морской воде и молодых осадках, свидетельствует о довольно сложной морской химии этих элементов. Распределение РЗЭ в таких компонентах современных осадков, как фораминиферы, по-видимому, отражает их распределение в морской воде, в которой последние образовались. Характер распределения РЗЭ в таких компонентах, как железо-марганцевые конкреции, отражает процессы, способствующие такому же распределению этих элементов в прибрежной океанской воде, как и в глубоководной воде. Вероятно, конодонты и кости рыб служат индикаторами распределения РЗЭ в морской воде среды их обитания. Но эти объекты могут быть использова-

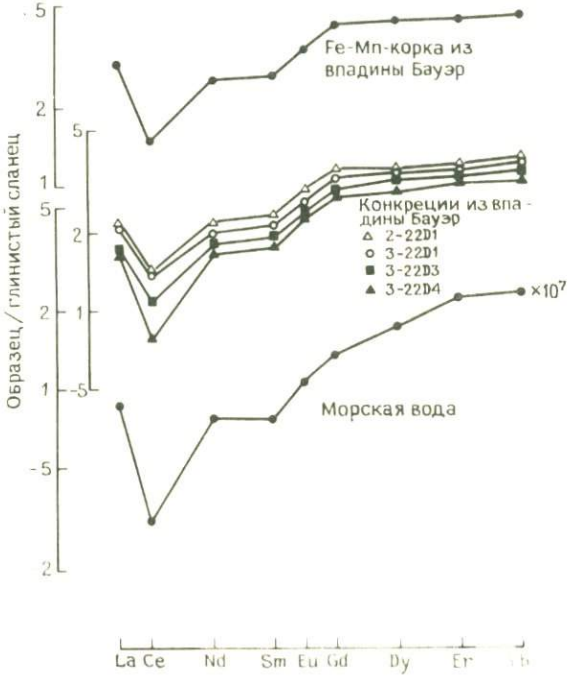


Рис. 9.35. Распределение РЗЭ в железо-марганцевых корках и конкрециях из впадины Бауэр [50] (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

ны для характеристики происходящих в океанах процессов лишь после того, как будет показано, когда и из какой морской воды они получили относительно большую добавку РЗЭ. Данные Блоха [19] и Райта-Кларка и др. [177] определенно предполагают, что в течение фанерозойского эона скорость удаления Ce из океанов при поглощении его железо-марганцевыми конкрециями была очень неравномерной, но чтобы обосновать это предположение, необходимо иметь больше данных. Если бы не было подобных сомнений, то изменения в характере распределения РЗЭ в морской воде в течение фанерозоя могли бы нам много сказать об истории фаз железа и марганца на дне океана [176]. Поскольку имеются веские доказательства наличия свободного кислорода в атмосфере в течение этого времени (см. разд. 6), отсутствие большой отрицательной аномалии Ce в морской воде не может служить подтверждением низкого окислительного состояния одновозрастной атмосферы.

Содержание стронция в морских карбонатах. Некоторые из осложнений, затрудняющих интерпретацию распределения РЗЭ в фосфатах и карбонатах, фактически отсутствуют при интерпретации данных по содержаниям Sr в этих фазах. Время пребывания Sr в океанах на несколько порядков величин превышает время перемешивания океанской воды, а концентрация его очень однородна в пределах всех океанов. Sr^{2+} соосаждается с кальцитом и арагонитом. Отношение Sr/Ca в $CaCO_3$-фазе связано с аналогичным отношением в окружающей морской воде соотношением

$$\left(\frac{\chi_{SrCO_3}}{\chi_{CaCO_3}}\right)_{\text{крист}} = K_{Sr}\left(\frac{m_{Sr^{2+}}}{m_{Ca^{2+}}}\right)_{\text{морск. вода}}. \qquad (9.59)$$

Величина коэффициента распределения k_{Sr} для кальцита меньше, чем для арагонита; она зависит от степени пересыщения раствора, из которого осаждается $CaCO_3$, и, вероятно, отражает влияние биологических факторов в случае, если осажденный $CaCO_3$ является частью раковин (или скелетов живущих организмов ([98,100]; гл. 6). Наблюдаемые при океанских температурах значения k_{Sr} варьируют примерно от 0,04 до 1.1. Значения k_{Sr} для арагонита в морских оолитах и кораллах приближаются к 1,0; значения для многих известняковых организмов составляют примерно $0{,}16 \pm 0{,}02$. Томпсон и Чжоу, Турекьян и Армстронг, Пилки и Гуделл [160, 164, 132] доказали это для моллюсков; Томпсон и Боуэн [159] — для кокколитофорид, а Бендер, Лоренс и Уильямс [10] — для фораминифер. Значения K_{Sr} для этих групп организмов, по существу, не зависят от отношений Sr/Ca, Mg/Ca и Na/Ca в морской воде, в которой они обитают [111, 116].

Если вхождение Sr в раковины известковых организмов значительно не изменяется под влиянием эволюционных процессов, что кажется вероятным, то содержание этого элемента в них может быть использовано для установления примерного диапазона вариаций отношений Sr/Ca в древней морской воде [119,163]. Наиболее серьезные неопределенности при таком подходе связаны с изменениями в содержании Sr в известковых организмах после их отложения. Перекристаллизация их часто сопровождается потерей

Sr (см., например, рис. 6.24). Поэтому отбор образцов и интерпретацию аналитических данных нужно производить очень осторожно.

Наиболее обширное и детальное исследование этого типа материала было проведено Грэхемом и др. [68], которые измерили содержание Sr в большом количестве фораминифер, чтобы определить Sr/Ca-отношение в морской воде в течение кайнозоя. Образцы были отобраны из различных регионов мира (рис. 9.36). Данные этих исследователей, приведенные на рис. 9.37, показывают, что наблюдается небольшое, но, по-видимому, реальное уменьшение отношения Sr/Ca в фораминиферах в период времени примерно между 4 и 8 млн. лет назад. Среднее атомное отношение Sr/Ca в фораминиферах вида *Orbulina* и *G. Sacculifer* в настоящее время равно примерно $1{,}3 \cdot 10^{-3}$. 6 млн. лет назад это отношение в них было равно примерно $1{,}1 \cdot 10^{-3}$. Различие в $\sim 15\%$, возможно, не обусловлено диагенетическими процессами, так как наблюдалось, что с увеличением возраста отношение Sr/Ca в фораминиферах приближается к значениям, существенно не отличающимся от таковых в современных видах этих организмов.

На рис. 9.38 показаны вариации Sr/Ca-отношения в ископаемых планктонных фораминиферах в течение всего кайнозоя. На гистограмме слева находится область диапазона этих отношений для образцов современных фораминифер из Индийского океана. Этот диапазон сравним с наблюдаемым в любое заданное время по серии данных, представленных на рис. 9.37 для образцов фораминифер за последние 10 млн. лет истории океана. Данные на рис. 9.38 показывают, что за последние 80 млн. лет не происходило значительных изменений отношения Sr/Ca для фораминифер. Небольшое уменьшение величины отношения за последние 10 млн. лет несколько непонятно; реальность предполагаемого уменьшения этого отно-

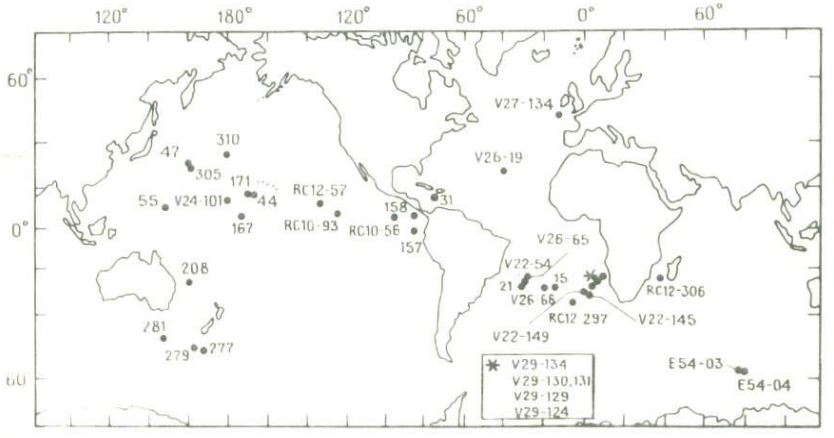


Рис. 9.36. Расположение станций отбора образцов для изучения содержания Sr в кайнозойских фораминиферах [68]. Буквы указывают станции обсерватории Ламонт—Доэрти: V — Вима, Rc — Роберт Конрад, E — Элтанин (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

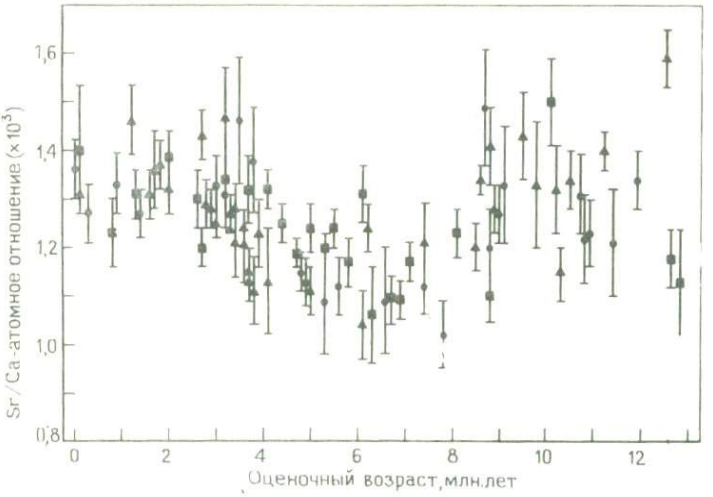


Рис. 9.37. Атомное отношение Sr / Ca в единичных образцах планктонных фораминифер от среднего миоцена до настоящего времени [68]. Длина вертикальных линий указывает статистическую ошибку (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

шения примерно 50 млн. лет назад до некоторой степени сомнительна. Образцы возраста более 60 млн. лет могли быть преобразованы при процессах диагенеза. Общее уменьшение отношения Sr/Ca в фораминиферах с увеличением возраста могло быть обусловлено скорее прогрессивным изменением, а не возрастающим к началу кайнозоя уменьшением этого отношения в морской воде.

Небольшая степень изменения образцов возрастом более 10 млн. лет подтверждается трендом отношений Na/Ca на рис.9.39. Внедрение Na^+ в структуру $CaCO_3$ является гораздо более сложным процессом, чем простое замещение Sr^{2+} на Ca^{2+}. Наиболее вероятно, что наблюдаемое быстрое уменьшение Na/Ca-отношения в фораминиферах с увеличением их возраста скорее обусловлено влиянием диагенеза, чем изменениями этого отношения в морской воде за прошлые 60 млн. лет. Если это заключение правильно, то небольшие изменения Sr/Ca-отношения в фораминиферах могли сопровождаться потерей основной массы Na, о чем свидетельствуют данные рис. 9.39.

Довольно консервативное поведение Sr/Ca-отношения в фораминиферах в течение кайнозоя указывает также на довольно консервативное поведение состава морской воды в целом за последние 60 млн. лет. Флуктуации отношений Sr/Ca и возможные тренды, которые можно выявить по данным рис. 9.37 и 9.38, очень малы; причины их трудно установить с той или иной степенью определенности. Отношение Sr/Ca в морской воде зависит от довольно большого числа потенциально изменчивых параметров, среди которых наиболее важными, по-видимому, являются следующие:

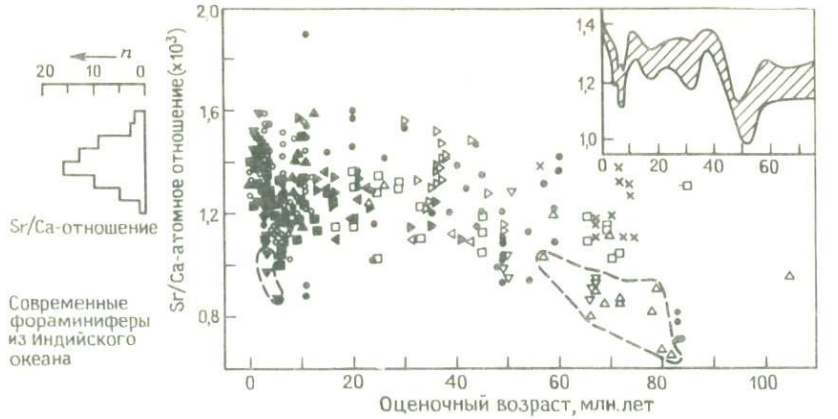


Рис. 9.38. Атомное отношение Sr / Ca в образцах кайнозойских планктонных фораминифер. Нанесены только отношения с расчетными ошибками < ± 10%. Штриховая линия окружает измененные образцы, что подтверждено изучением на приборах фирмы SEM и определением величины $\delta\,^{18}O$. Вставка представляет средние отношения Sr / Ca с 80%-ным доверительным пределом в хорошо сохранившихся образцах; эти отношения рассчитаны для интервала в 1 млн. лет для возраста от 0 до 10 млн. лет. Для интервала от 10 до 60 млн. лет инкремент составляет 5 млн. лет, а для интервала от 60 до 80 млн. лет — 10 млн. лет [38]. Гистограмма слева показывает вариации отношения Sr / Ca в современных фораминиферах Индийского океана (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

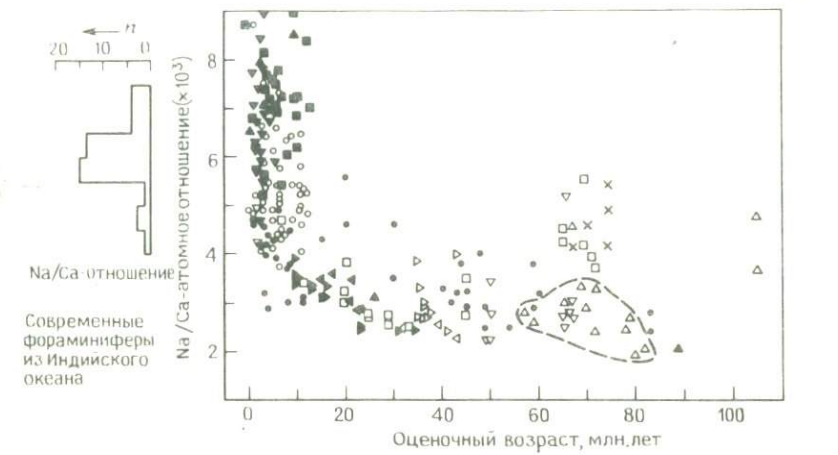


Рис. 9.39. Отношение Na / Ca в кайнозойских ископаемых планктонных фораминиферах. Нанесены только отношения с расчетными ошибками < ± 10%. Штриховая линия окружает измененные образцы, что подтверждено изучением на приборах фирмы SEM. Гистограмма слева показывает вариации отношения Na / Ca в современных фораминиферах Индийского океана [38] (воспроизведено с разрешения компании Pergamon Press, Ltd.).

Sr/Ca-отношение средней речной воды; отношение арагонита к кальциту в карбонатном материале, выводимом из океанов; скорость циркуляции морской воды через срединно-океанские хребты.

Содержание Sr в морской воде в целом не особенно чувствительно к циркуляции последней через срединно-океанские хребты, поскольку количество Sr в ней при этом фактически не изменяется (см. гл. 6). Однако концентрация Ca в морской воде при взаимодействии ее с базальтами срединно-океанских хребтов при повышенных температурах сильно возрастает. Следовательно, при этом процессе происходит увеличение притока Ca в океаны. В настоящее время поток Ca из районов срединно-океанских хребтов, вероятно, ответствен примерно за $10 \pm 5\%$ общего потока этого элемента в океаны. Таким образом, чтобы вызвать значительные изменения Sr/Ca-отношения в морской воде, должны произойти существенные изменения в скорости циркуляции ее через срединно-океанские хребты. Для уменьшения этого отношения в морской воде на 10% скорость циркуляции ее должна увеличиться примерно в три раза. Это уменьшило бы $^{87}Sr/^{86}Sr$-отношение в морской воде примерно на 0,0020 (см. гл. 6). В настоящее время отсутствуют доказательства такого большого сдвига в изотопном составе стронция морской воды за период между 6 и 10 млн. лет назад. С другой стороны, кажется вполне реальным изменение на 10% отношения Sr/Ca в средней речной воде или аналогичный сдвиг в отношении арагонит/кальцит в морском $CaCO_3$ за этот период времени. Долговременный тренд Sr/Ca-отношений в фораминиферах, предполагаемый по данным рис. 9.38, мог быть связан с прогрессивным уменьшением скорости циркуляции морской воды через срединно-океанские хребты в течение последних 60 млн. лет. Такой тренд находится в соответствии с наблюдаемыми вариациями $^{87}Sr/^{86}Sr$-отношения в морской воде в течение кайнозоя, а также с вариациями значений $\delta^{34}S$ в ней за этот же период времени (см. рис. 9.12). Допускаются и другие интерпретации обеих кривых, и в настоящее время данная проблема еще не решена.

6. Содержания O_2 и CO_2 в фанерозойской атмосфере

Введение. Наиболее важными параметрами системы океан-атмосфера являются парциальные давления кислорода и диоксида углерода. Литература по этому вопросу, особенно касающаяся эволюции атмосферного кислорода, довольно обширная и противоречивая (см., например, работы [84, 11, 29, 140, 170]). Вполне вероятно, что содержание атмосферного кислорода было ниже, а атмосферного CO_2 — выше в среднем докембрии, чем в настоящее время (см. гл. 7 и 8), но относительно причины, приведшей к современному парциальному давлению этих газов, высказываются различные мнения.

Можно было бы дискутировать, что корреляция изотопного состава серы SO_4^{2-} морской воды и углерода HCO_3^- в ней свидетельствует о том, что в течение фанерозойского эона бюджет кислорода в системе океан —

атмосфера был сбалансированным, а поэтому P_{O_2} существенно не изменялось за последние 600 млн. лет. Однако довольно значительный разброс точек около линии корреляции на рис. 9.17 мог быть вызван реальным отсутствием равновесия между потреблением и снабжением кислородом в связанных между собой циклах серы и углерода в течение длительных периодов фанерозоя. Даже незначительное нарушение равновесия такого типа может сильно изменить содержание кислорода за геологически довольно короткие периоды времени. Время пребывания кислорода в системе океан — атмосфера, связанное с участием его в процессах выветривания и образования продуктов седиментации, составляет примерно 4 млн. лет [87]. Поэтому разбаланс только на 5% между потреблением и выделением O_2 может на 50% увеличить или уменьшить парциальное давление этого газа в течение примерно 40 млн. лет. Разбаланс в 5% в углеродно-серном цикле вызвал бы меньшее отклонение от линии корреляции, чем наблюдаемое для отдельных точек на рис. 9.17. Это не обязательно означает, что такой разбаланс существовал, поскольку по крайней мере некоторый разброс точек на этом рисунке обусловлен разным количеством данных по $\delta^{34}S$ и $\delta^{13}C$. Некоторый разброс может быть обусловлен также компенсирующими дисбалансами в кислородном бюджете системы океан — атмосфера, вызванными процессами, происходящими в цикле железа. Следовательно, приведенные на рис. 9.17 данные могут дать довольно мало информации об изменении содержания кислорода в течение фанерозойского эона. Недостаточно убедительными представляются также механизмы контроля содержания кислорода, предложенные ранее [87] и объясняющие поддержание P_{O_2} на современном уровне в течение геологически продолжительных периодов времени. Предложенная система с обратной связью почти несомненно стабилизирует P_{O_2}, но она не может предотвратить значительные вариации содержания атмосферного кислорода в течение такого продолжительного периода времени, как фанерозойский эон. Поэтому мы должны обратиться к более конкретному доказательству содержания кислорода в атмосфере за прошлые 600 млн. лет.

P_{O_2} в течение позднедокембрийского времени. Геологические доказательства, используемые для определения уровня P_{O_2} в течение позднего докембрия, все еще являются фрагментарными. Отложений обломочного уранинита этого возраста неизвестно, а крупных полосчатых железистых формаций позднедокембрийского возраста мало. Следовательно, P_{O_2} могло значительно превышать 0,02 ФАУ, т.е. значение, предположенное для парциального давления кислорода в гл. 7 и 8. Для решения вопроса о том, могло ли в позднем докембрии P_{O_2} быть больше, чем 0,02 ФАУ, много информации могло бы дать изучение химического состава палеопочв этого периода. Но в настоящее время мы практически ничего не знаем о таких палеопочвах.

Имеющиеся палеонтологические доказательства также неубедительны. Эвкариоты являются в основном аэробными организмами. Следовательно, появление несомненных аэробных организмов должно предшествовать по-

явлению этого типа клеток. Хотя время появления эвкариотов точно не установлено, 700 млн. лет назад они определенно существовали и могли возникнуть даже так рано, как 1400 млн. лет назад [147, 148]. Вопрос о содержании кислорода, необходимого для несомненных аэробов, был критически рассмотрен Чапманом и Шопфом [33]. Имеющиеся очень ограниченные данные все-таки позволяют сделать два важным вывода: аэробная биогеохимия может систематически функционировать даже при таком низком давлении кислорода, как 0,002 ФАУ O_2($4 \cdot 10^{-4}$ атм); аэробные организмы могут существовать при таком низком давлении кислорода, как 0,01 — 0,02 ФАУ O_2($2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-3}$ атм). Последние величины P_{O_2} аналогичны предложенным для содержания атмосферного кислорода за период от 2,0 до 2,4 млрд. лет назад (см. гл. 7). Следовательно, эвкариоты могли развиться ранее чем 1400 млн. лет назад. Их влияние на содержание атмосферного кислорода неизвестно, но оно могло быть значительным. Прокариотовые организмы обычны и разнообразны, они встречаются в современных пресноводных обстановках, но по сравнению с эвкариотами в океанах они относительно редки [171]. Мак-Карти и Карпентер [120] показали, что Oscillatoria (Trichodesmium) Thibautii не являются серьезными конкурентами в «борьбе» за неорганические питательные вещества эвкариотовому морскому фитопланктону и что рост Oscillatoria ограничен доступностью фосфата в районах океана, где они обитают. Возрастает количество доказательств в пользу того, что для роста цианобактерий со скоростью, аналогичной скорости роста зеленых и диатомовых водорослей, необходимо повышенное содержание фосфата [104].

Следовательно, в докембрийских океанах эвкариоты могли заменить цианобактерии, в частности, потому, что они более эффективно использовали имеющийся фосфат. Эта возрастающая эффективность, вероятно, трансформировалась в более высокую скорость фотосинтеза в океанах, а в конечном счете потребовала повышения содержания кислорода в атмосфере, чтобы соблюдалось условие равенства общих скоростей захоронения восстановленных соединений серы и углерода и их выветривания на суше [87]. Эта гипотеза дает разумное объяснение возрастанию величины P_{O_2} к концу фанерозойского эона, но она его не доказывает.

Самым непосредственным показателем содержания атмосферного кислорода в период между 500 млн. и 800 млн. лет назад является вероятная физиология фауны позднего докембрия и нижнего кембрия. Родс и Морс [138] собрали данные по распространению бентосных беспозвоночных, обитающих в районах с низким содержанием кислорода, из Черного моря, Калифорнийского залива и бассейнов к югу от Калифорнии. Они показали, что эта фауна может быть сгруппирована в три основные биофациальные сообщества, которые ассоциируются с областями различных содержаний растворенного кислорода. Танниклифф [161] наблюдал аналогичные сообщества в заливе Саанич, остров Ванкувер. При $m_{O_2} \leqslant 0{,}1$ мл O_2НУ/л морские осадки по существу лишены бентосных многоклеточных организмов, при $1{,}0$ мл/л $> m_{O_2} > 0{,}3$ мл/л бентосная фауна состоит главным образом из маленьких мягкотелых особей, а при $m_{O_2} > 1{,}0$ мл/л фауна

становится более разнообразной и представлена многими видами, имеющими местами твердый известковый скелет.

На рис. 9.40 обобщены данные по этим находкам. Родс и Морс [138] высказали предположение, что наблюдаемое усложнение фауны в биофациях современных бассейнов с дефицитом кислорода аналогично развитию многоклеточных сообществ на поздних стадиях протерозоя и в течение ранних стадий фанерозоя. Уэбби [172] описал разнообразные следы маленьких теплолюбивых организмов из отложений позднего протерозоя в Новом Южном Уэльсе, а Голдринг и Курнов [66] приводят описание другого сообщества следов в позднепротерозойских [38] кварцитах Паунд (эдиакарская фауна из Южной Австралии).

Первые находки разнообразного уникального сообщества ископаемых остатков животных организмов были сделаны в кварцитах Паунд [63, 36]. Фауна здесь представлена примерно 25 видами и 15 родами, принадлежащими к трем типам: Caelenterata, Annelida и *incertae sedis*. Это большое сообщество мягкотелых видов встречается стратиграфически примерно в 200 м ниже горизонта самых древних из известных в этом районе ископаемых раковин и отделено от последнего угловым несогласием [153]. Первое разнообразное бентосное сообщество известковистых ископаемых встречается в раннекембрийских отложениях, где появляются также археоциаты, брахиоподы и моллюски (рис. 9.41). Следовательно, изменение фауны, происходящее при увеличении содержания кислорода, растворенного в водах современных морских бассейнов, аналогично изменению, имевшему место в позднепротерозойское и раннефанерозойское время. Если физиология современных многоклеточных животных соответствует физиологии их бо-

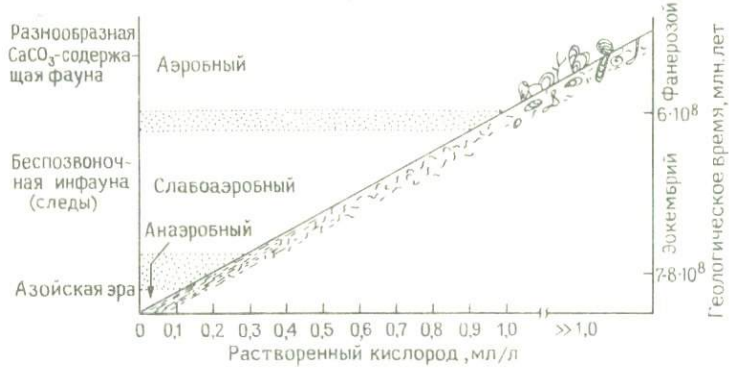


Рис. 9.40. Схематический поперечный разрез современного морского бассейна, показывающих соотношение между уровнями растворенного кислорода (ось *x*) и придонной фауной (ось *y*, слева) [138]. Основан на данных по Черному морю [9], Калифорнийскому заливу [131], впадинам Санта-Барбара [52] и Сан-Педро [72, 73]. Вертикальная ось показывает в модели бассейна взаимоотношения организм — кислород с последовательным появлением следов органических остатков незадолго до эокембрийского оледенения и кальцифицированной фауны в начале кембрия (воспроизведено с разрешения редактора *Lethaia*).

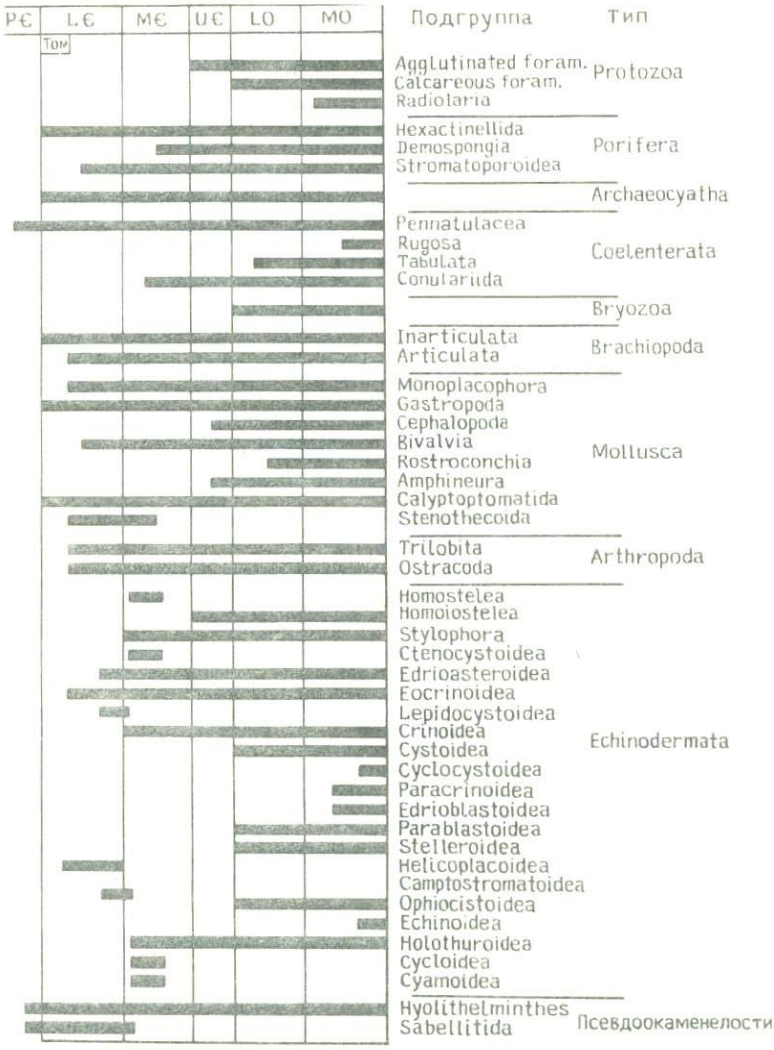


Рис. 9.41. Принятая в настоящее время схема стратиграфического распространения таксонов скелетообразующих организмов в раннем палеозое. Второстепенные группы неясной таксономической принадлежности исключены; представлены только группы томмотского возраста, в изобилии встречающиеся в посттоммотских отложениях; большинство других групп имеют неопределенные таксономические связи. В случае когда источники охарактеризованы только сериями, во время накопления которых появилась данная группа организмов, начало распространения группы показано в середине серии. Том — томмотский ярус раннего кембрия [153] (воспроизведено с разрешения American Journal of Science).

лее древних предшественников, то концентрация растворенного кислорода в морской воде в период докембрий — кембрий должна была быть $\geqslant 1$ мл O_2/л (45 мкмоль/кг). Растворимость O_2 в морской воде зависит как от температуры, так и от солености, концентрация же в 1 мл O_2/л требует, чтобы давление O_2 в окружающей среде было $\geqslant 0{,}02$ атм ($> 0{,}1$ ФАУ).

Как отмечали Родс и Морс [138], использование фаунистической последовательности в современных бассейнах с низким содержанием кислорода в качестве обобщенной модели записи жизнедеятельности ископаемых остатков должно производиться с осторожностью, но если эти предосторожности исключить, тогда величина P_{O_2} в начале фанерозоя должна была быть $\geq 0{,}1$ ФАУ. Верхний предел установить трудно. Возможно, что P_{O_2} в то время уже было значительно выше, чем 0,1 ФАУ, и что эволюция многоклеточных не лимитировалась или не была связана с концентрацией кислорода в окружающей атмосфере.

P_{O_2} и P_{CO_2} в течение палеозойской эры. Берри и Уайлд [15] предположили, что в течение палеозоя содержание молекулярного кислорода в океанах прогрессивно увеличивалось. По их мнению, в периоды следовавших друг за другом оледенений в позднем докембрии и в палеозое возрастало количество глубинных вентилируемых вод, а количество остаточных восстановительных вод на средних глубинах соответственно сокращалось. Предположение этих исследователей основано на широком распространении в раннепалеозойских осадках черных глинистых сланцев и ограниченном их развитии в верхнедевонских и позднепалеозойских отложениях. Это интересное предположение, но не более. Черные сланцы являются продуктами седиментации в участках, где отношение скорости захоронения органического материала к скорости захоронения некарбонатного дитритуса было аномально высоким. Скорость захоронения органического материала зависит от скорости фотосинтеза в перекрывающей водной толще и от доли органического материала, сохраняющегося в осадках [41]. Содержание C^0 в осадках, следовательно, является функцией нескольких параметров, помимо содержания кислорода в перекрывающей толще воды. Относительно маленький диапазон вариаций значений $\delta^{13}C$ в фанерозойских карбонатах (см. рис. 9.17) указывает на то, что отношение удаленного из океанов в виде C^0 углерода и карбонатного углерода сильно не изменялось в течение прошлых 600 млн. лет. Однако еще не ясно, как изменения в содержании растворенного в морской воде кислорода могли влиять на распределение черных сланцев.

Тем не менее по другим причинам представляется очень вероятным, что значительное увеличение P_{O_2} и уменьшение P_{CO_2} не сопровождалось широким распределением на континентах в девонское время высших растений [121]. До появления сосудистых растений в силуре фактически весь фотосинтез должен был происходить в океанах. Добавку континентальных водорослевых матов и фотосинтеза в реках и озерах к общей скорости фотосинтеза до появления более высокоорганизованных наземных растений трудно точно оценить, но почти несомненно, что она была незначитель-

ной. Данные табл. 9.14 показывают, что фотосинтез в озерах и потоках в настоящее время составляет только ~ 2% от чистой первичной продуктивности в водных обстановках.

Все лучшие оценки свидетельствуют о том, что в настоящее время продуктивность фотосинтеза на суше превышает таковую в океанах, возможно, в два раза. Следовательно, кажется вероятным, что завоевание суши сосудистыми растениями значительно увеличило глобальную скорость фотосинтеза, вследствие чего возросло содержание атмосферного кислорода, что позволило обеспечить условия, при которых общая скорость захоронения органического углерода оставалась, по существу, равной скорости захоронения до развития высших наземных растений.

Таблица 9.14. Связь между типами экосистем, характеризуемых площадью ($\times 10^6$ км^2) и процентом земной поверхности, занятой каждой из них, их первичной продуктивностью ($\times 10^9$ т) и отношением продуктивность/площадь [121]

Тип экосистемы	Площадь (A) и % земной поверхности	Общий выход первичной продукции (P)	P/A
Наземные экосистемы			
Влажный тропический лес	17,0 (3,4%)	15,3	0,90
Переменно-влажный лес тропиков	7,5 (1,5%)	5,1	0,68
Вечнозеленый лес субтропиков	5,0 (1,0%)	2,9	0,58
Лиственный лес, теряющий на зиму листву	7,0 (1,4%)	3,8	0,54
Тайга	12,0 (2,4%)	4,3	0,36
Саванна	15,0 (3,0%)	4,7	0,31
Лесостепь	8,0 (1,6%)	2,2	0,22
Степи умеренных широт	9,0 (1,8%)	2,0	0,28
Болота и заливные луга	2,0 (0,4%)	2,2	1,10
Тундра и альпийские луга	8,0 (1,6%)	0,5	0,06
Полупустыни	18,0 (3,62)	0,6	0,03
Горы, льды и пески	24,0 (4,84%)	0,04	0,002
Морские экосистемы			
Озера и реки	2,5 (0,50%)	0,6	0,24
Континентальный шельф	26,6 (5,4%)	4,3	0,16
Открытый океан	332,0 (66,9%)	18,9	0,06
Зоны апвеллинга	0,4 (0,08%)	0,1	0,25
Рифы и водорослевые маты	0,6 (0,12%)	0,5	0,83
Эстуарии	1,4 (0,28%)	1,1	0,79

Примечание. Площади и данные по продуктивности взяты из работы [174].

Такая обстановка должна также оказывать значительное влияние на химизм выветривания. В настоящее время при распаде органического материала в почвах содержание CO_2 в почвенном воздухе может увеличиться в 100 раз [87]. Это в свою очередь способствует увеличению скорости разложения силикатных и карбонатных минералов в почвенных зонах и, следовательно, скорости удаления CO_2 из атмосферы и захоронения его как компонента карбонатных минералов.

Можно предположить, что до развития покрова высших наземных растений давление CO_2 в атмосфере должно было быть сопоставимо с давлением CO_2 в почвенных горизонтах в настоящее время, чтобы удаление этого газа из системы океан — атмосфера происходило с одинаковой скоростью. Это, однако, приводит к слишком высокой оценке величин P_{CO_2} девонской атмосферы. Изучение скорости химического выветривания на территории Исландии, свободной в настоящее время от вегетации [32, 87], показало, что P_{CO_2} до появления высших наземных растений отличается от P_{CO_2} после их появления меньше чем в 50 раз. Имеется слишком мало количественных данных для определения действительного отличия. Доступная информация предполагает, что, возможно, они отличались не более чем в 5 раз.

Уменьшение величины P_{CO_2} с силурийского времени также гораздо больше соответствует отсутствию доказательств существенных различий в глобальной температуре начала и конца палеозойской эры. Вероятно, ледниковые периоды наступали как перед появлением высших наземных растений, так и после их появления. Если общепринятые оценки влияния количества атмосферного CO_2 на мировой климат верны, то увеличение в два раза P_{CO_2} вызвало бы повышение глобальной температуры примерно на 2°C [94, 122]. В таком случае трудно понять, почему сильное похолодание не сопровождалось появлением новых видов высших наземных растений, которые бы уменьшили P_{CO_2} в 50 раз.

Этот анализ, однако, является очень упрощенным. Образование покрова высших наземных растений почти несомненно оказало влияние на климат Земли [150], так же как концентрация рассеянных атмосферных газов, влияющих на «парниковый» эффект Земли. Одним из таких газов является, возможно, оксид азота, N_2O. Горо [67] показал, что большая часть современного глобального количества N_2O, вероятно, образовалась в почвах [114]. «Парниковый» коэффициент для N_2O огромен, и его влияние на содержание озона в атмосфере значительно. Следовательно, очень необходим тщательный анализ влияния развития наземных растений на содержание рассеянных составляющих атмосферы. До тех пор пока не будет сделано такого анализа, нам придется только гадать о климатических последствиях озеленения суши.

Детальное рассмотрение представлений, касающихся влияния развития высших наземных растений на величину атмосферного P_{O_2}, свидетельствует о такой же степени неопределенности в решении этой проблемы. До появления высших наземных растений PO_4^{3-}, высвобождающийся при химическом выветривании, должен был непосредственно попадать в реки и

оттуда в океаны. Некоторое количество этого иона, очевидно, захватывалось пресноводными растениями, которые затем или локально переокислялись, или поступали в океаны, где происходило смешивание и где они разделяли судьбу морского органического материала.

Сосудистые наземные растения удерживают значительную часть PO_4^{3-}, высвобождающегося в почвах при химическом выветривании. Почти весь этот растительный материал, возможно, затем был переокислен менее чем за 1000 лет, как это происходит в настоящее время [87]. Тем не менее остаточный органический материал, переносимый в океан реками, мог составлять значительную долю от общего количества этого материала, захороненного с морскими осадками. Этот факт не имел бы значения, если бы остаточный континентальный органический материал так же легко был окислен, как и обычный морской органический материал, хотя это кажется невероятным. Важно, что остаточный континентальный органический материал в океанах является и всегда был особенно устойчивым по отношению к бактериальному разложению, поскольку он уже представляет собой уцелевший остаток после продолжительной бактериальной атаки до поступления в море [154].

Заманчивый, но еще в основном неизведанный путь в область изучения содержаний атмосферного кислорода был намечен работами Хейнзингера, Юнге и Шидловски [77, 78]. Эти авторы обратились к эволюции изотопного состава атмосферного кислорода. Значение $\delta^{18}O$ атмосферного кислорода, очевидно, фиксируется оксидными фазами (в основном магнетитом) космических шариков — реликтами капель железных метеоритов, которые окислились в атмосфере при высоких температурах [144]. Найдено, что значение $\delta^{18}O$ магнетита из четырех выпавших недавно метеоритов равно $+17{,}6 \pm 0{,}4‰$. Значения $\delta^{18}O$ окисленных корок в этих образцах оказались низкими и довольно сильно колеблющимися преимущественно за счет поздних продуктов окисления, включенных в анализы совместно с ранним высокотемпературным магнетитом.

Атмосферный кислород в настоящее время имеет значение $\delta^{18}O$, равное $+23{,}5‰$ относительно SMOW. Следовательно, кислород в метеоритах показал фракционирование порядка $-5{,}9 \pm 0{,}4‰$ при высокотемпературном образовании магнетита. В табл. 9.15 приведены эти данные, а также значения $\delta^{18}O$ олигоценовых и верхнедевонских магнетитов, возможно, метеорного происхождения. Олигоценовые шарики имеют значение $\delta^{18}O$, по существу идентичное таковому недавно упавших метеоритов. Магнетитовые чешуйки девонского возраста имеют значительно более низкое значение $\delta^{18}O$. Если девонские образцы сохранили первичную величину этого значения, то $\delta^{18}O$ в девонской атмосфере, возможно, было близко к $+17{,}3‰$, т. е. примерно на 6‰ меньше соответствующего значения для кислорода современной атмосферы. Если это так, то, следовательно, различие между величинами $\delta^{18}O$ атмосферного кислорода и морской воды было значительно меньшим, чем в настоящее время (см. гл. 6). Так как это различие, возможно, связано с фракционированием изотопов кислорода при фотосинтезе, изменения могут быть обусловлены эволюцией растений начиная с девонско-

Таблица 9.15. Значения $\delta\,^{18}O_{SMOW}$, ‰ свежих корок плавления и окаменелых продуктов разрушения железных метеоритов [78]

Образец, возраст	$\delta\,^{18}O$ (магнетит)	$\delta\,^{18}O$ атмосферного кислорода	Примечание
Современный			
Корки плавления железных метеоритов	17,6 ± 0,4	23,5 ± 0,3	Значение δ для корок представляет среднее 4 падений (Braunau, N'Gouereyma, Treysa, Сихотэ-Алинь)
Третичный			
Магнетитовые шарики (ср. 300 мкм)	17,4	23,3	Олигоцен бассейна Нидерхейн ($26—38 \cdot 10^6$ лет назад); значение основано на 2 аликвотах (17,1 и 17,6‰)
Девонский			
Зерна магнетита (50 мкм)	11,4	17,3	Ярус Нехден позднего девона, горы Келлервард-Маунтинс ($345—360 \cdot 10^6$ лет назад); значение основано на 2 аликвотах (10,7 и 12,1‰)

го времени. К сожалению, значение $\delta^{18}O$ девонского образца сходно с величиной $\delta^{18}O$ некоторых современных образцов, которые подверглись выветриванию в почвенном слое. Следовательно, нужно показать, что более низкое значение для девонского образца не является просто результатом обмена кислородом между образцом и окружающей средой в течение прошлых 350 млн. лет.

Все имеющиеся в настоящее время данные являются недостаточными, чтобы дать осмысленную оценку влиянию первой «зеленой революции» на содержание атмосферного O_2. Вероятно, в течение девонского времени P_{O_2} значительно возросло, и разумно считать, что с появлением разнообразного растительного мира начиная с позднего мела происходило дальнейшее повышение парциального давления кислорода. Однако аргументы в пользу таких предположений до сих пор недоказательны.

Восстановительные события в океане в течение мезозойской эры. История океанов в течение кайнозоя и большей части мезозоя была постепенно воссоздана при изучении керна, поднятого при глубоководном бурении. На рис. 9.42 показано местоположение реконструированных точек отбора (станции глубоководного бурения) проб аномально обогащенных органическим веществом осадков, отнесенных ко времени их отложения примерно 90-110 млн. лет назад. Дженкинз [95] очень убедительно связывает эти осадки со стратиграфией морских отложений, в настоящее время

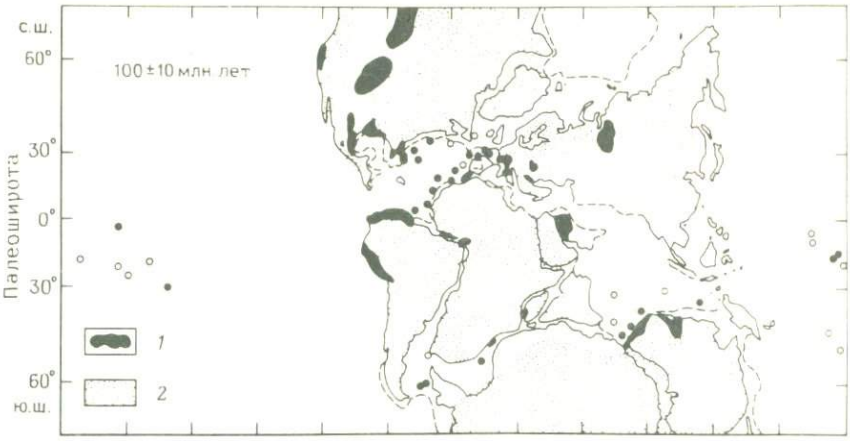


Рис. 9.42. Суша (затенена) и море (светлое) альбско-сеноманского времени, нанесенные на схему реконструкции континентов возраста 100 ± 10 млн. лет [7]; схема реконструкции взята из работы [152]. Заштрихованные участки — районы на континентах, для которых известны богатые органическим углеродом морские осадки аптско-альбского или сеноманского возраста. Кружками обозначены станции Проекта глубоководного бурения, где получены осадки раннего и среднего мела. Черные кружки указывают места взятия проб темных, богатых органическим веществом морских осадков; светлые кружки означают, что такие осадки не были получены (заимствовано из работы [59], с изменениями) [7] (воспроизведено с разрешения Американской Ассоциации геологов-нефтяников). *1* — обнажения и погребенные разрезы; *2* — районы суши.

обнажающихся на суше. Очевидно, что восстановительные события в океане приводили к отчетливому понижению содержания кислорода в воде на средних глубинах. При минимальном содержании кислорода в такой воде на умеренных глубинах (500-2500 м; рис. 9.43) в позднем мелу возникали анаэробные обстановки.

По-видимому, существует слабая корреляция между океанскими восстановительными событиями (ОВС) и высоким уровнем стояния морской воды в течение мелового периода. Однако ОВС 1 примерно на границе альба и апта, видимо, не совпадает с особенно высоким уровнем стояния морской воды, и максимальный уровень стояния мелового моря в кампанском веке не сопровождался ОВС (рис. 9.44). Вероятно, ОВС были вызваны комбинацией ряда факторов, многие из которых связаны с низкими климатическими градиентами между экватором и районами полюсов. В периоды низких климатических градиентов более высокие температуры в высоких широтах обусловливали более низкое содержание кислорода в поверхностных водах. Скорость смешения окисленных поверхностных вод с океанскими уменьшалась. В течение этих периодов глубинные воды становились более высокотемпературными, и в связи с этим, вероятно, возрастала скорость метаболизма организмов. Окончательный результат действия этих трех факторов

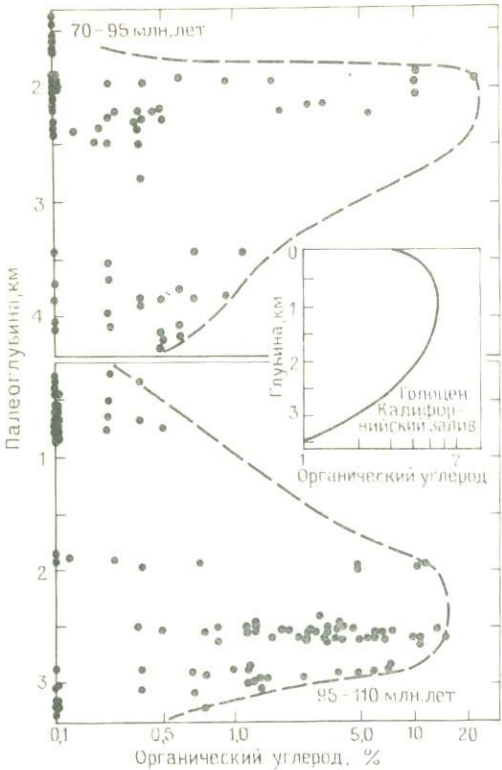


Рис. 9.43. Вариации содержания органического вещества в осадках в зависимости от палеоглубины для периодов 70 млн. — 95 млн. и 95 млн. — 110 млн. лет назад в Южной Атлантике [156]. Штриховая линия является огибающей кривой для облегчения сравнения с кривой на вставке, представляющей зависимость между содержанием органического углерода в поверхностных осадках и глубиной водной толщи (голоцен) в Калифорнийском заливе [165]. Слоистые диатомовые осадки континентального склона в Калифорнийском заливе детально описаны в работе [30]; их образование может быть связано с кислородным минимумом в средней толще воды [39] в этом регионе (воспроизведено с разрешения Elsevier Scientific Publishing Company).

заключается в понижении содержания кислорода в водах на средних глубинах и в более глубинных водных массах, создании кислородного минимума и появлении анаэробных обстановок на участках океанского дна, которые обычно были перекрыты слабоокисленными массами воды [59].

Самым непосредственным подтверждением важного влияния этих событий на отсутствие равновесия углерода в системе атмосфера — океан и на содержание кислорода в атмосфере могут являться изотопные записи ОВС. Тщательное изучение таких записей было сделано Шолле и Артуром [146], которые проанализировали значения $\delta^{13}C$ в более чем 1000 детально отобранных образцов карбонатов из пелагических известняков мелового возраста. На рис. 9.45 суммированы значения $\delta^{13}C$ для разреза каньона Перегрина на восточном побережье Мексики. Значения $\delta^{13}C$ этих карбонатов постепенно возрастают с уменьшением возраста карбонатов от 120 млн. до примерно 108 млн. лет и затем уменьшаются к концу мелового периода, хотя при ~ 90 млн. лет может наблюдаться дополнительный пик значений $\delta^{13}C$.

Данные, приведенные на рис. 9.46, показывают, что существует сходство в характере распределения значений $\delta^{13}C$ известняков мелового возрас-

Рис. 9.44. Относительные уровни моря [71], а также периоды и интенсивность анаэробных проявлений в океане в течение мелового периода [7]. Данные об относительной интенсивности океанских анаэробных проявлений (ОАП) базируются на информации по количеству сохранившегося органического углерода, соотношению морского и терригенного органического материала и по изотопному составу углерода (воспроизведено с разрешения Американской Ассоциации геологов-нефтяников).

та из различных частей мира, однако между некоторыми группами образцов оно не является совершенным. Это не удивительно, поскольку величина наблюдаемых колебаний $\delta^{13}C$ имеет тот же порядок, что и флуктуации, обусловленные географическими вариациями $\delta^{13}C$ в морской воде, различиями в биологическом фракционировании изотопов углерода и влиянием диагенетических процессов на распределение значений $\delta^{13}C$ в известняках.

В разрезе каньона Перегрина значения $\delta^{13}C$ изменяются от $-1{,}2$ до $+4{,}6‰$ (рис. 9.45); в большинстве других разрезов они варьируют от $\sim +1{,}0$ до более чем $14{,}0‰$ (рис. 9.46). Положительные отклонения значений $\delta^{13}C$ почти определенно указывают на периоды, когда в морских осадках происходило захоронение необычно больших количеств органического углерода. Стратиграфическое соответствие этих периодов ОВС свидетельствует о том, что на единицу времени за такой период было захоронено больше органического углерода, чем в течение других периодов мелового времени, когда восстановительных событий в океанах не происходило. Трудно количественно оценить различия в скорости захоронения органического углерода в течение ОВС, поскольку отметки $\delta^{13}C$ для них различны в разных разрезах; кроме того, неизвестна интенсивность потоков углерода в течение мелового периода.

Приблизительную оценку различий в скорости захоронения органического углерода можно, возможно, получить из данных по разрезу каньона Перегрина. Перед ОВС на границе альба и апта значение $\delta^{13}C$ карбоната составляло примерно $+1{,}0‰$. Разница между значениями $\delta^{13}C$ карбонатов и

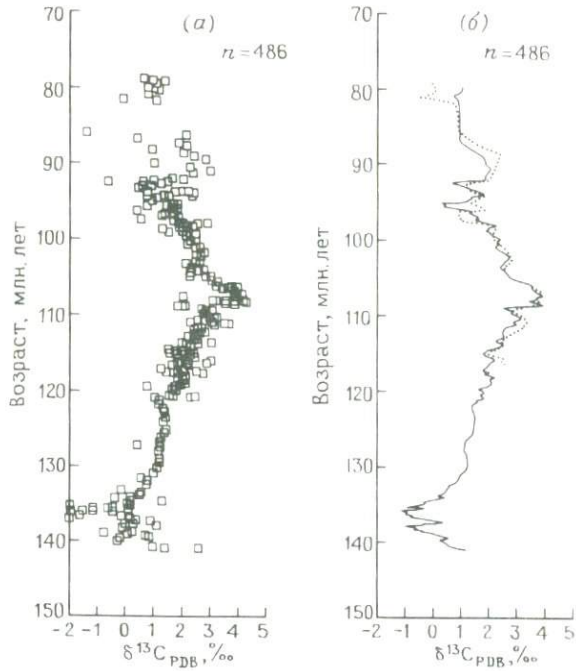


Рис. 9.45. Детальные изотопные данные по углероду из каньона Перегрина, мексиканская часть [146]. *а* — точечный график всех данных (без отбора) показывает небольшой диапазон разброса образцов; *б* — сравнение усредненных (среднее из пяти смещенных точек) данных, полученных в геохронологических лабораториях (точечная линия) и в результате изотопных исследований (сплошная линия). Анализ дубликатов образцов не проводился; чередующиеся образцы отсылались в различные лаборатории. Таким образом, график отражает два независимых исследования разреза и показывает согласующуюся запись всех основных изотопных флуктуаций в обоих исследованиях (воспроизведено с разрешения Американской Ассоциации геологов-нефтяников).

органического материала, возможно, близка к стандартной величине 25‰ [28]. Тогда из правила рычага следует, что доля f_1 углерода, покидающего океаны в составе органического материала, была

$$f_1 \approx \frac{-\overline{\delta^{13}C_1} + 1{,}0}{25}, \tag{9.60}$$

где $\overline{\delta^{13}C_1}$ — изотопный состав всего углерода, отложенного из океанов. Во время пика ОВС на границе альба и апта доля f имела величину

$$f_2 \approx \frac{-\overline{\delta^{13}C_2} + 4{,}6}{25}. \tag{9.61}$$

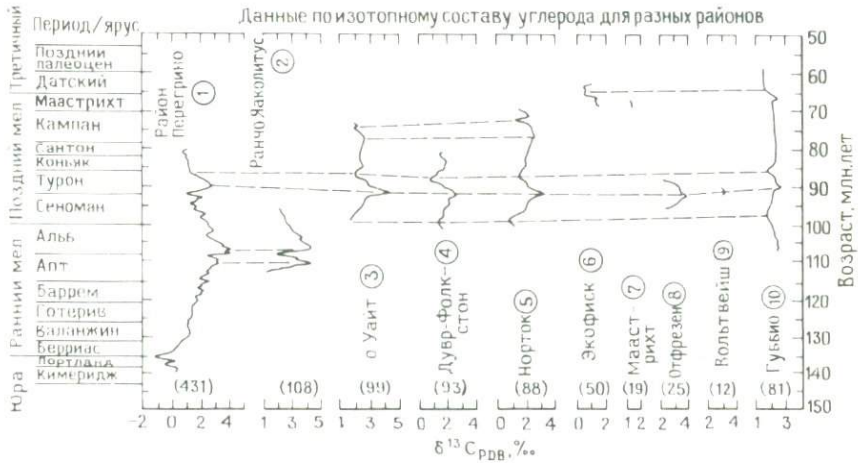


Рис. 9.46. Изотопный состав общего углерода образцов пелагических известняков из 10 разрезов как функция их абсолютного возраста [146]. Изотопные данные для углерода даны в величинах промилле как отклонения от стандарта PDB. Кривые представляют средние из пяти смещенных точек, за исключением тех точек, которые отклоняются от этого уровня более чем на 1‰. Числа в скобках под каждым разрезом указывают на общее количество точек, использованных для построения кривой для данного местоположения (воспроизведено с разрешения Американской Ассоциации геологов-нефтяников).

Если значение $\overline{\delta^{13}C}$ не изменилось за период между примерно 120 млн. и 108 млн. лет, тогда

$$f_2 - f_1 = \Delta f \approx \frac{3{,}6}{25} = 0{,}14. \tag{9.62}$$

Таким образом, несколько более 14% от общего количества углерода, захороненного на единицу времени, было погребено в составе органического материала в период наибольшего развития ОВС на границе альба и апта, чем в течение предшествовавшего периода, когда таких событий не было. Потенциальный эффект рассчитанного изменения доли захороненного в составе органического материала углерода мог быть ощутим. Если общая скорость захоронения углерода с морскими осадками аналогична современной, то

$$\Delta C^0 \approx 0{,}14 \times 36 \cdot 10^{13} = 5 \cdot 10^{13}\ \text{г/год}. \tag{9.63}$$

Соответствующий чистый прирост атмосферного кислорода должен быть

$$\Delta O_2 = 5 \cdot 10^{13} \times \frac{32}{12} = 13 \cdot 10^{13}\ \text{г/год}. \tag{9.64}$$

Если ОВС продолжались 10 млн. лет, чистый прирост O_2 должен быть $1{,}3 \cdot 10^{21}$ г; это немного больше, чем современное количество атмосферного кислорода.

Действительный эффект, возможно, меньше. Продолжительность интенсивного периода ОВС, очевидно, была меньше чем 10 млн. лет. Сравнение данных по $\delta^{13}C$ (рис. 9.45) и $\delta^{34}S$ (рис. 9.7) предполагает, что положительные отклонения первых величин около границы альба и апта сопровождались отрицательными отклонениями вторых. Смысл этих отклонений довольно любопытен. Можно ожидать, что при ОВС на границе альба и апта было захоронено больше сульфидной серы, чем до и после этого периода [28]. Это должно было бы привести к более положительным значениям $\delta^{34}S$. Тенденция к появлению более отрицательных величин $\delta^{34}S$ свидетельствует о том, что тенденция к захоронению большего количества сульфидной серы была больше, чем это было возмещено тенденцией к захоронению большего количества сульфатной серы на границе альба и апта.

При условии что в течение этого периода речной приток SO_4^{2-} существенно не изменился, удаление сульфат-иона в минералы эвапоритов или/и при циркуляции морской воды через срединно-океанские хребты должно было чрезвычайно увеличиться ко времени, очень близкому к границе альба и апта. Отношение $\Delta\delta^{13}C/\Delta\delta^{34}S$ в период между 140 млн. лет и границей альба и апта равно примерно

$$\frac{\Delta\delta^{13}C,‰}{\Delta\delta^{34}S,‰} \approx \frac{4,6-0}{14,0-\underset{17,0}{\geq}} \approx -1,5. \qquad (9.65)$$

Это примерно в 10 раз больше наклона линии наилучшей корреляции на рис. 9.17 и наклона линии, для которой образование кислорода посредством углеродного цикла компенсирует его потерю в цикле серы (см. равенства (9.32), (9.33) и (9.58)). Следовательно, изменения в значениях $\delta^{34}S$ указывают на то, что изменения в действии цикла серы малы, чтобы вызвать чистый прирост содержания атмосферного кислорода посредством углеродного цикла в течение ОВС на границе альба и апта. Чтобы оценить действительную величину этого влияния и других ОВС в течение мелового периода на содержание атмосферного кислорода, требуется большее количество данных из различных участков океана. Однако очевидно, что эти события могли оказать значительное влияние на содержание атмосферного кислорода в период между 140 млн. и 60 млн. лет назад.

Внезапная смерть в конце мезозоя. Этот интригующий заголовок должен побудить читателя познакомиться со статьей Эмилиани, Крауза и Шумакера [56], посвященной влиянию удара астероида на фауну и флору Земли примерно 65 млн. лет назад. В статье говорится, что при ударе огромного космического тела могло произойти мгновенное повышение глобальной температуры поверхности Земли, что привело к биологическому вымиранию в конце мелового периода. Статья добавляет еще один механизм к нескольким, предложенным в качестве последствий главного астероидного удара. Темнота, холод, оксиды азота, цианид, азотная кислота — все это обсуждается как возможные причины и следствия повсеместного вымирания на границе мела и палеоцена [151].

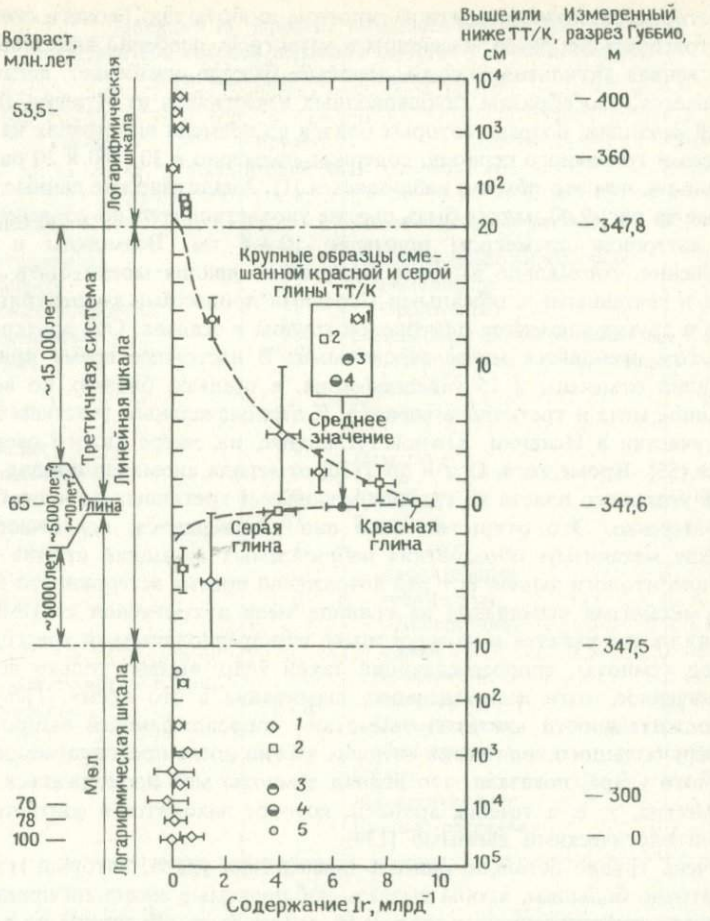


Рис. 9.47. Распространенность иридия на единицу веса нерастворимого в $2NHNO_3$ остатка, полученного из итальянского известняка, отобранного на границе мелового и третичного периодов [1]. Ошибки в распространенности представляют стандартные отклонения в радиоактивности, ошибки в стратиграфическом положении — стратиграфическую мощность образца. Штриховая линия выше границы является экспонентной «подгонкой глазного яблока» с полувысотой в 4,6 см, штриховая линия ниже границы — наиболее хорошо подогнанная экспонента (две точки) с половиной среднего и стандартным отклонением в распределении Ir в четырех крупных образцах из глины пограничного слоя из различных мест (© 1980 Американская Ассоциация по прогрессу науки). Губбио: *1* — Боттаччионе, *2* — Контесса. В 27 км к северу от Губбио: *3* — Асквалагна, *4* — Петриччио, *5* — Горго-и-Сербара.

История развития импактной гипотезы любопытна. Геологи стараются не затрагивать вопросов, касающихся катастроф, особенно внеземных. Эта естественная антипатия, однако, довольно быстро ослабевает, когда обнаруживается, что образцы глубоководных известняков из Италии, Дании и Новой Зеландии, возраст которых близок ко времени вымирания на границе мела и третичного периода, содержат примерно в 30, 160 и 20 раз больше иридия, чем это обычно наблюдается [1]. Аналитические данные, приведенные на рис. 9.47, могут быть вполне удовлетворительно объяснены ударом астероида диаметром примерно 10 ± 4 км. Возможны и другие объяснения. Аномально высокие содержания иридия могли быть локальными и связанными с обычными морскими процессами концентрирования этого и других элементов платиновой группы в осадках. Обе альтернативы при этом становятся менее вероятными. В настоящее время иридиевые аномалии отмечены в 15 участках моря, в осадках, близких по возрасту к границе мела и третичного периода. К первоначальным участкам добавились участки в Испании, Южной Атлантике, на севере Тихого океана и в Техасе [56]. Кроме того, Орт и др. [130] отметили аномалии иридия в основании угольного пласта на границе меловых и третичных пород в болотах Нью-Мексико. Это открытие, если оно подтвердится, исключает чисто морские механизмы образования наблюдаемых аномалий иридия.

Палеонтологи выдвигают ряд возражений против астероидного импактного механизма вымирания на границе мела и третичной системы. Для многих из них кажется маловероятным, что предполагаемый трехгодичный период темноты, сопровождающий такой удар, вызвал только довольно ограниченное, хотя и интенсивное, вымирание в это время. Переоценка продолжительности «великой темноты», сопровождающей выброс в атмосферу большого количества твердых частиц после предполагаемого астероидного удара, показала, что период темноты мог продолжаться только три месяца, т. е. в течение времени, которое находится в соответствии с палеонтологическими данными [134].

Очень трудно детально описать последствия удара, который мог быть достаточно большим, чтобы вызвать наблюдаемые аномалии иридия. Вымирания, суммированные в табл. 9.16, могут быть объяснены по-разному. Возможно, наиболее интригующей гипотезой является гипотеза образования огромных количеств оксидов азота, их окисления и выпадения в виде азотнокислотного дождя. Это предполагает, что pH поверхностной морской воды при этом значительно понизилась, что вызвало разложение большей части известковистых прибрежно-водных организмов [112]. Чтобы принять эту и некоторые другие гипотезы, необходим детальный анализ их количественных аспектов.

Возможные воздействия больших астероидных ударов на химизм системы океан — атмосфера, по крайней мере в течение коротких промежутков времени, являются интересными и потенциально важными. Было бы интересно узнать, к чему приведут эти эффекты не только в отношении события, закончившегося в мезозое. Важно также знать последствия несколько меньших ударов астероидов, произошедших до и после основного удара,

Таблица 9.16. Процент позднемеловой биоты, представители которой пережили событие в конце мела [56]; источники данных приведены в тексте

Группа	Процент выживших	Группа	Процент выживших
Планктонные		*Бентосные* (прибрежные)	
Кокколитофориды	13	Кораллы (рифообразующие)	20
Фораминиферы	13	Фораминиферы (Орбитоиды)	0
Диатомовые водоросли	31	Пелециподы (искл. устрицы и гиппуриты)	43
Динофлагеллаты	78	Устрицы	32
Радиолярии	93	Гиппуриты	0
Нектонные		*Наземные*	
Аммоноидеи	0	Амфибии	100?*
Белемноидеи	0	Рептилии	
Наутилоидеи	50	Черепахи	23
Эласмобранхи	67	Завроптеригии	0
Костные рыбы	4	Чешуйчатые	
Ихтиозавры	0	Лацертилии	27
Плезиозавры	0	Змеи	0?*
Бентосные (батиальные—абиссальные)		Крокодилы	12
Фораминиферы	75 ÷ 85	Ящеротазовые	0
		Птицетазовые	0
		Птерозавры	0
		Птицы	0?*
		Млекопитающие	52
		Высшие растения	69

* Данных недостаточно.

давшего начало теории «бессветового» вымирания [2, 162]. Стоит также, конечно, вспомнить, что в течение нескольких последних лет развивались гипотезы неимпактного кризиса на границе мел — третичная система, и все еще существуют сомнения относительно связи удара неземных тел и истории жизни на Земле [137], а также в отношении интерпретации наблюдаемых аномалий иридия [129].

Последние 65 млн. лет. За последние 65 млн. лет происходило довольно неравномерное понижение среднегодовой температуры, достигавшее кульминации при смене ледниковых и межледниковых периодов. Убедительные доказательства общей тенденции похолодания в третичное время получены некоторое время назад в результате палеонтологических исследований [42, 43]. Данные, приведенные на рис. 9.48, не совсем убедительны,

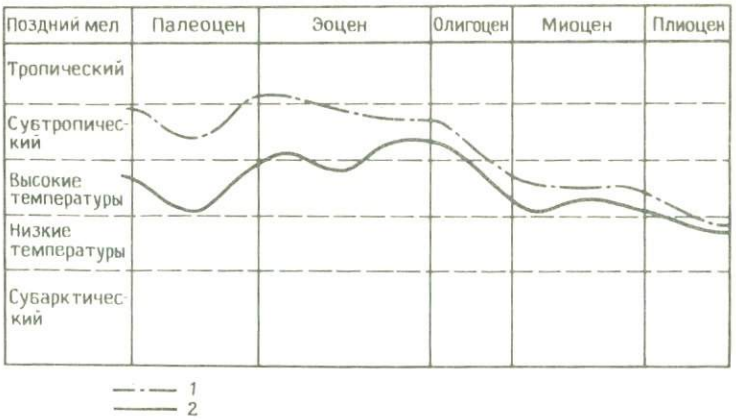


Рис. 9.48. Климатические режимы Западной Европы и Запада США в третичное время, обоснованные палеоботаническими данными [42] (воспроизведено с разрешения компании John Wiley and Sons, Inc.). *1* — Западная Европа; *2* — Запад США.

но они довольно хорошо подтверждаются выводами, сделанными на основании значений $\delta^{18}O$ планктонных и бентосных фораминифер. На рис. 9.49 показано подобное падение температуры поверхностных и придонных вод в северной части Тихого океана [175], а на рис. 9.50 приведены аналогичные данные для субантарктических областей Тихого океана. Данные по $\delta^{18}O$ для бентосных фораминифер свидетельствуют о том, что в третичное время температуры придонной воды понижались, но это понижение не было постоянным и монотонным. Наиболее высокими третичные придонные температуры были в течение эоцена. На границе эоцен — олигоцен и в среднем миоцене происходило особенно быстрое падение температуры. В настоящее время температура придонной воды колеблется от 1 до 2°С.

Климатические условия за последние 1-2 млн. лет определялись сменой ледниковых и межледниковых периодов; продолжительность каждого цикла составляла приблизительно 100 000 лет. Характер вариаций температуры в течение этих циклов хорошо иллюстрируется данными, приведенными на рис. 9.51 [4]. В конце каждого межледникового периода среднегодовая температура уменьшалась постепенно, но несколько неравномерно; после достижения температурного минимума климат снова быстро становился таким же, как и в межледниковый период.

Причины подобных флуктуаций еще не совсем понятны. Существуют довольно веские данные в пользу астрономической теории изменения климата, которая предполагает, что вариации в сезонном и широтном распределении поступающей солнечной радиации, обусловленные долгосрочным изменением орбитальных параметров Земли, оказали значительное воздействие на глобальный климат за последние 2 млн. лет. Однако до сих пор пока еще не выяснено, до какой степени флуктуации климата в ледниковые и межледниковые периоды действительно контролируются изменениями орбитальных параметров. Орбитальные параметры, которые, как

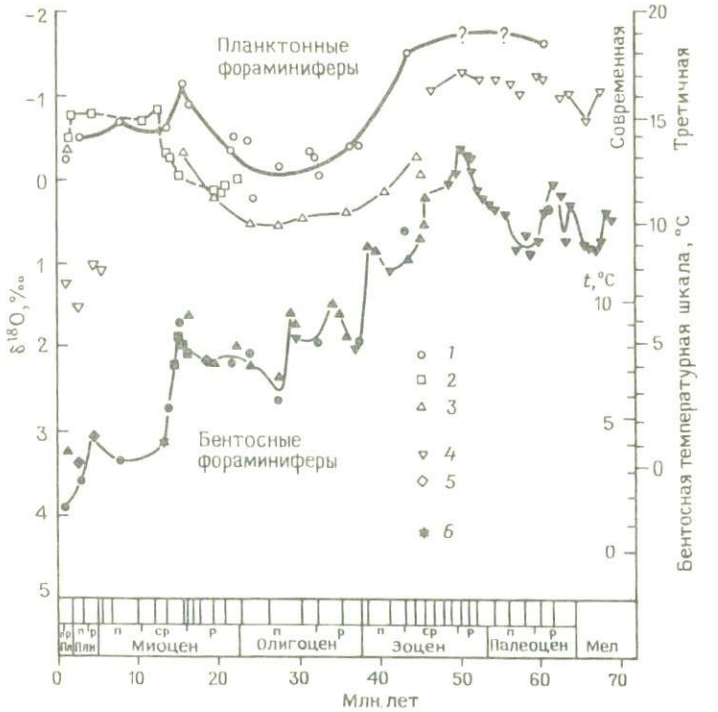


Рис. 9.49. Изотопные палеотемпературные данные по третичным планктонным фораминиферам (светлые условные обозначения) и бентосным фораминиферам (темные условные обозначения) главным образом из северной части Тихого океана [143] (воспроизведено с разрешения компании John Wiley and Sons, Inc.). *1* — Проект глубоководного бурения (ПГБ), станция 167; *2* — ПГБ, станция 55; *3* — ПГБ, станции 44, 171; *4* — ПГБ, станция 47; *5* — ПГБ, станции 15, 16, 17, 20, 21, 22; *6* — Элтанин. Пл — плейстоцен, Пли — плиоцен, р — ранний, ср — средний, п — поздний.

можно было бы ожидать, должны сильно влиять на климат, не всегда являются теми параметрами, которые в действительности фиксируются климатической записью. Это особенно справедливо в отношении важной периодичности, близкой к 100 000 годам, которая должна играть незначительную роль в климатических изменениях, если они непосредственно контролируются орбитальными параметрами Земли [102].

Можно было бы считать, что изменения в химизме атмосферы вызывали чередование ледниковых и межледниковых периодов, но убедительные данные по составу атмосферы в течение последнего ледникового периода отсутствуют. Ряд исследователей [40, 127] показали, что концентрация CO_2 в воздушных пузырьках, захваченных льдом в разгар последнего ледникового периода, почти определенно значительно ниже концентрации этого газа в пузырьках воздуха, захваченного в конце этого периода. Соответ-

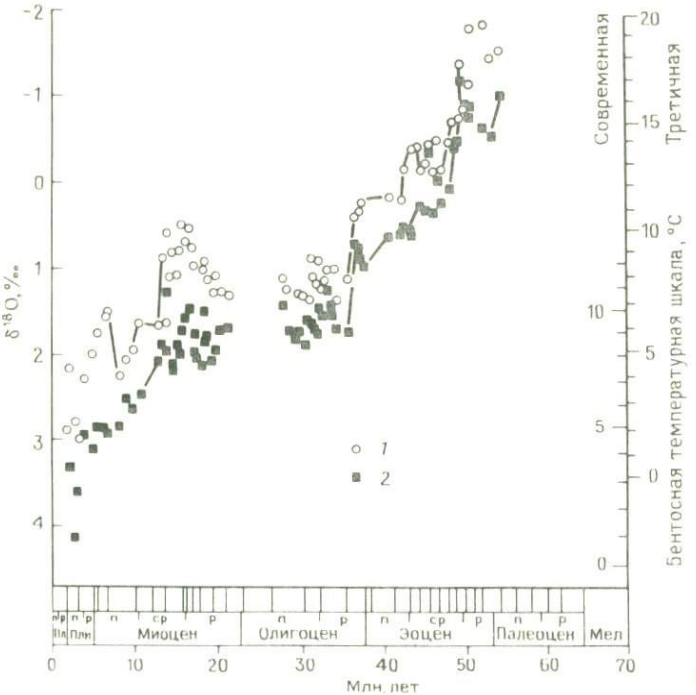


Рис. 9.50. Изотопные анализы планктонных и бентосных фораминифер с плато Кемпбелл и хребта Маккуори (субантарктическая область Тихого океана), выполненные Шеклтоном и Кеннеттом [145], ПГБ, станции 277, 279, 284 (воспроизведено с разрешения компании John Wiley and Sons, Inc.). *1* — планктонные фораминиферы; *2* — бентосные фораминиферы. Пл — плейстоцен, Пли — плиоцен, р — ранний, ср — средний, п — поздний.

ствующие данные приведены на рис. 9.52. Каждая серия данных привязана к приблизительной шкале возраста. Немногочисленные анализы, показавшие необычно высокие содержания CO_2, возможно, объясняются загрязнением буровой жидкостью. Изменение значений $\delta^{18}O$ в этих кернах с глубиной является индикатором температуры воздуха во время накопления снега, из которого впоследствии образовался лед керна. Увеличение $\delta^{18}O$ на глубине около 1100 м в обоих кернах фиксирует конец последнего ледникового периода. Нелинейный характер зависимости возраст — глубина связан с сокращением толщины льда как результата его течения. Хотя эти данные еще довольно ограниченные, они определенно предполагают, что в разгар последнего периода P_{CO_2} составляло только примерно ⅔ от соответствующей величины около 100 лет назад, т. е. до того, как сжигание органических горючих ископаемых привело к значительному повышению парциального давления диоксида углерода.

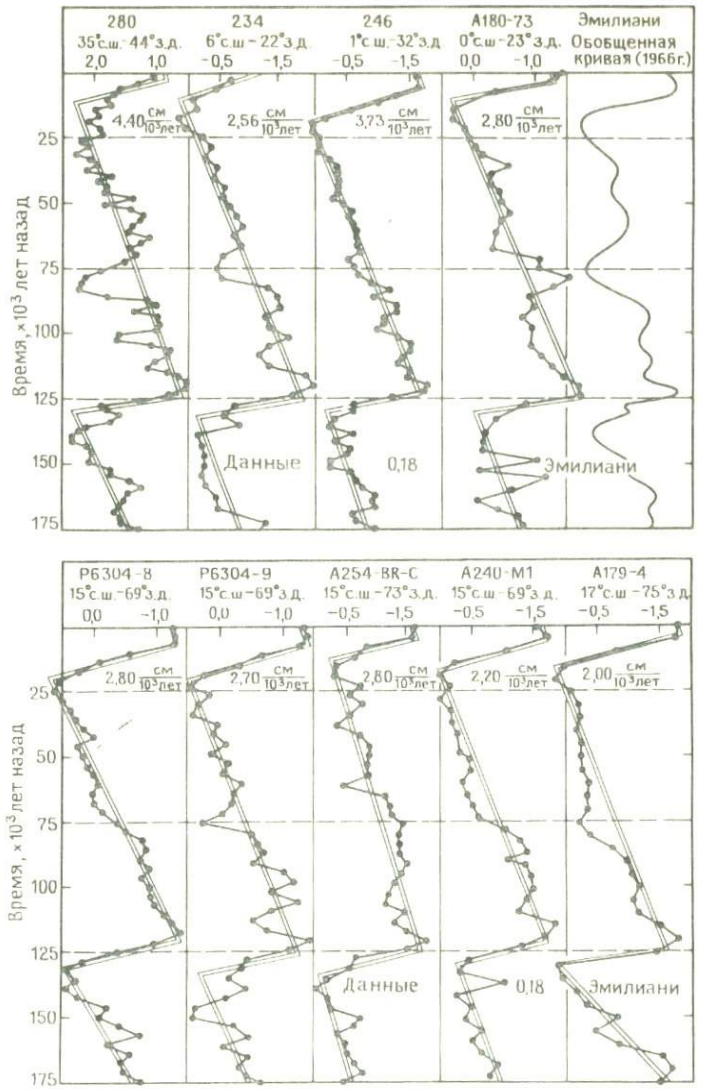


Рис. 9.51. Изменение $\delta\,^{18}O$ во времени в верхней части 9 из 11 кернов скважин в Северной Атлантике и Карибском море [53, 54, 55]. Шкала времени получена на основании привязки слоя возрастом 127 000 лет к средней точке терминанты II и предположения, что скорость осаждения постоянна. Поскольку скорости осаждения в течение холодных периодов (т. е. при высоких $\delta\,^{18}O$), вероятно, несколько отличаются от скоростей в течение теплых периодов, возраст точки, пересекаемой точечной линией для 75 000 лет, может иметь ошибку в $\pm$ 10 000 лет. Мера этой неопределенности должна варьировать от керна к керну. Идеализированная кривая Эмилиани [55] дана для сравнения [26] (© Американского Геофизического союза).

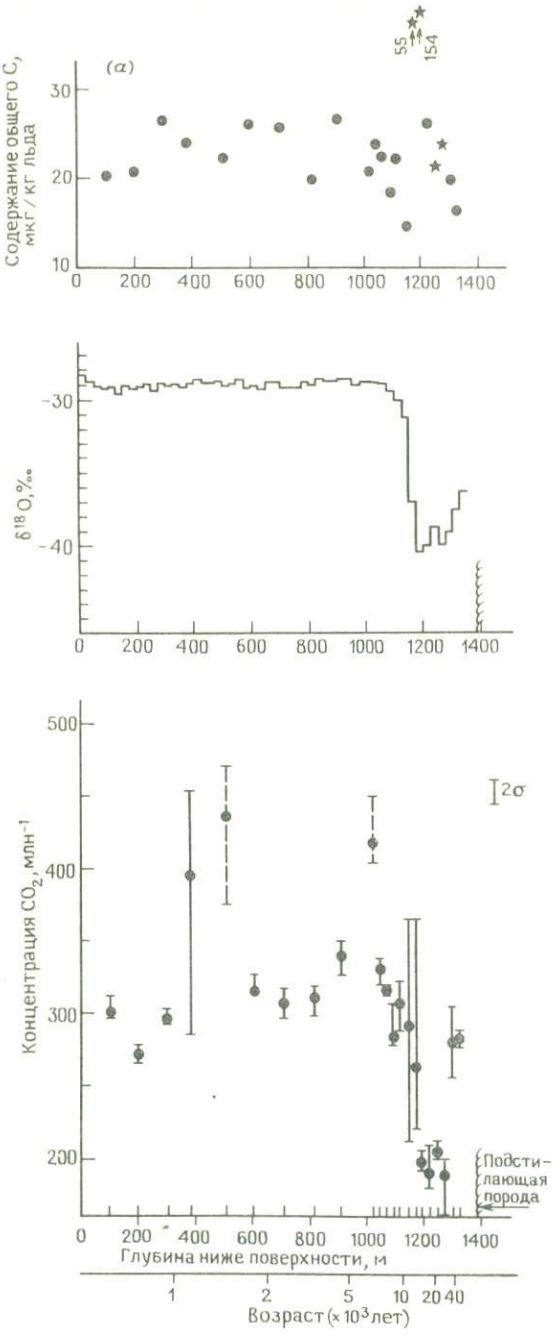
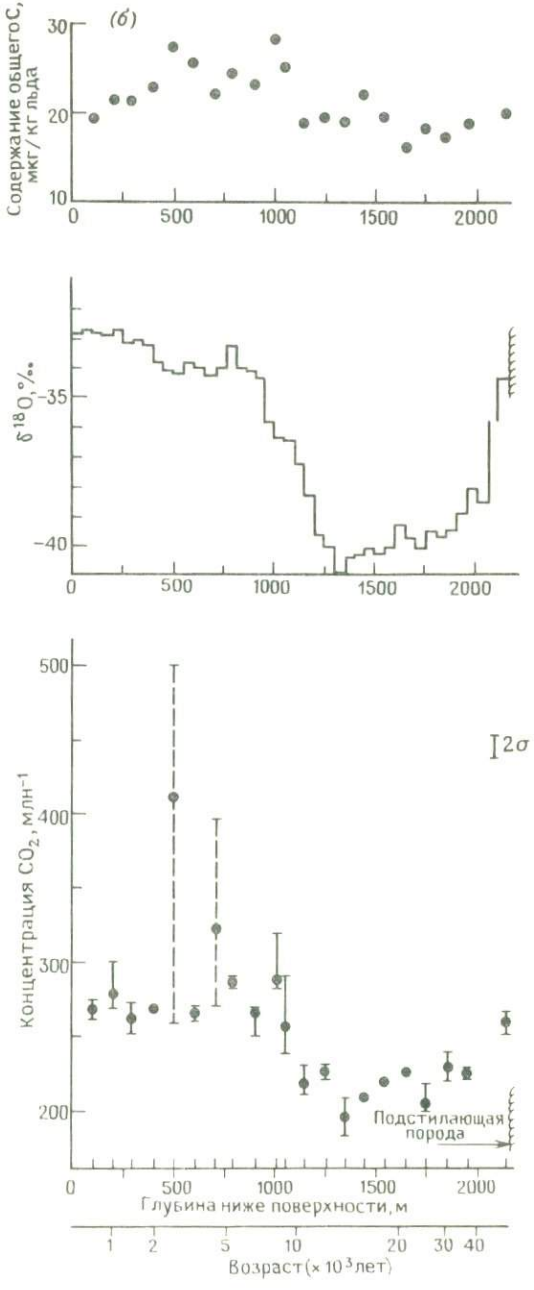


Рис. 9.52. Концентрация CO_2 во включениях и общее содержание углерода в керне Кемп-Сенчури (*а*) и Берд (*б*). Концентрации CO_2 представлены самыми низкими и высокими, а также средними значениями для каждой глубины. Штриховые линии показывают глубины, где в крупных образцах наблюдался буровой раствор. Все образцы, помеченные звездочкой, были щелочными, и к ним добавлялась кислота в процессе мокрой экстракции [127] (воспроизведено с разрешения Nature).


(б)
Содержание общего С, мкг/кг льда
30
20
10
0
500
1000
1500
2000
$\delta^{18}O$, ‰
-35
-40
Концентрация CO_2, млн$^{-1}$
500
400
300
200
2σ
Подстилающая порода
Глубина ниже поверхности, м
Возраст (× 10^3 лет)
1
2
5
10
20
30
40

Низкое давление CO_2 в течение последнего ледникового периода может, очевидно, служить аргументом в пользу влияния орбитальных и/или других параметров на флуктуации климата в последние миллионы лет. Остается еще выяснить, какова роль наблюдаемых изменений P_{CO_2} в этих процессах, а также почему парциальное давление CO_2 было гораздо ниже примерно 10 000 лет назад и так быстро возросло в конце последнего ледникового периода [24, 25].

Давление CO_2 в атмосфере довольно изменчиво даже в течение короткого периода времени. Это объясняется тем, что количество углерода в атмосферной CO_2 примерно равно его количеству в биосфере, и только несколько процентов углерода присутствует в морском HCO_3^-. Углерод в этих трех резервуарах очень хорошо связан и смешивается примерно за 500 лет. Относительно небольшие превращения углерода в пределах таких резервуаров могут, следовательно, оказать ощутимое влияние на парциальное давление CO_2 в атмосфере. Это не относится к атмосферному кислороду. Значительные изменения в размерах биосферы и в содержании растворенного в морской воде кислорода могли оказать только незначительное влияние на P_{O_2}. Очевидно, изменения P_{O_2} должны быть следствиями дисбалансов в скорости потребления и образования этого газа при выветривании и седиментации. Следовательно, вполне вероятно, что P_{O_2} было очень мало подвержено влиянию климатических флуктуаций за последний миллион лет и что по крайней мере за последние несколько миллионов лет величина его была близка к современному значению. Обратная экстраполяция значений P_{O_2} за границу плиоцен — миоцен, по-видимому, является неправомочной. В течение кайнозоя не наблюдалось никаких значительных отклонений в величинах $\delta^{13}C$ и $\delta^{34}S$ [143,124]. Однако, как было показано выше, восстановительные события в океанах в меловой период могли оказать значительное влияние на атмосферное P_{O_2}, и для палеоцена, эоцена и олигоцена отмечаются отклонения значений $\delta^{13}C$ примерно такой же величины [6]. Точные данные о верхней и нижней границах P_{O_2} в течение этого времени в конечном счете могли бы быть получены при изучении физиологии третичных млекопитающих.

7. Выводы

Приведенные в настоящей главе данные позволяют нам многое сказать о фанерозойской истории морской воды и атмосферы, но не так много, как бы хотелось. Очевидное постоянство минеральных ассоциаций в морских эвапоритах, относительно небольшие вариации отношения Br^-/Cl^- из базальных галитов в морских эвапоритах, состав флюидных включений в галитах — все это предполагает, что концентрации основных ионов в морской воде существенно не изменялись в течение фанерозойского эона. Однако ограничения, наложенные на состав морской воды фанерозойского времени, довольно широки. Они не противоречат, например, предположению, что содержание Mg^{2+} в морской воде палеозоя составляло только примерно половину от его содержания в настоящее время, и допускают

широкие вариации концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в фанерозойской морской воде (см. рис. 9.2).

Представляется очень вероятным, что такие вариации действительно происходили. Изотопный состав серы сульфата морской воды сильно варьировал в течение прошлого миллиарда лет (см. рис. 9.12). Эти вариации в значительной степени должны были быть обусловлены флуктуациями отношения сульфидная сера/сульфатная сера в общей сере, выводимой из океана. Последние должны были быть вызваны комбинацией географических, химических и биологических факторов. К сожалению, еще невозможно увязать наблюдаемые вариации значений $\delta^{34}S$ и концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в морской воде фанерозоя.

Основные особенности кривой $\delta^{34}S$ — время за последние 600 млн. лет сходны с особенностями вариаций отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ и Sr/Ca в морской воде (рис. 6.24 и 9.37) и, возможно, вариаций избытка содержания лития в фанерозойских осадках (рис. 6.18). Все четыре параметра потенциально связаны через скорость циркуляции морской воды через срединно-океанские хребты. Данные для всех четырех параметров находятся в соответствии с относительно высокой скоростью циркуляции морской воды в течение среднего фанерозоя по сравнению со скоростью ее циркуляции в начальные и конечные периоды этого эона. Хотя это объяснение привлекательно, сходство характера четырех кривых может быть случайным, поскольку каждый из параметров зависит от многих других, не связанных или плохо связанных между собой процессов.

Большой диапазон колебаний $\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}$ почти определенно сопровождался изменениями в содержании атмосферного кислорода, обусловленными действиями серного цикла. Обработка значительного количества данных по величинам $\delta^{13}C$ для морских известняков, однако, указывает на корреляцию между величинами $\delta^{13}C_{CO_3^{2-}}$ и $\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}$ в морской воде в течение фанерозоя (см. рис. 9.17). Эта корреляция свидетельствует о том, что чистая потеря O_2 в серном цикле была примерно равна количеству кислорода, образованному в цикле углерода. Такой вывод находится в соответствии с постулатом, что общее окислительно-восстановительное состояние земной коры оставалось, по существу, постоянным. Очевидно, что дисбалансы, возникшие в серном цикле, по крайней мере частично компенсировались в цикле углерода, который является другим основным элементом, оказывающим влияние на редокс-потенциал системы атмосфера — океан — земная кора.

Некоторые типы осадков дают полезные сведения о концентрации рассеянных элементов в морской воде. Черные сланцы содержат многие металлы, отличающиеся удивительно постоянным характером обогащения. Данные для таких металлов, как Mo и U, по которым имеется большое число количественных анализов, убедительно подтверждают такое постоянство. Концентрации многих других металлов в черных сланцах более изменчивы. Интересно было бы узнать, обусловлены ли эти вариации изменениями концентраций этих элементов в морской воде или различными процессами удаления их из океанов за последние 600 млн. лет.

Распределение редкоземельных элементов в фанерозойских морских фос-

фатах предполагает, что концентрация их в морской воде значительно менялась во времени. Сильная отрицательная аномалия Ce в современной морской воде почти определенно связана с преимущественным захватом Ce^{4+} железо-марганцевыми конкрециями. Явное отсутствие Ce-аномалии в течение раннего фанерозоя и по крайней мере части триаса (см. рис. 9.31) предполагает, что этот отток Ce не всегда был таким определяющим, как в настоящее время. Необходимо иметь большее количество аналитических данных как для понимания морской геохимии РЗЭ в настоящее время, так и их распределения в древних морских фосфатах.

Почти несомненно, что химизм атмосферы значительно изменился в течение фанерозойского эона. Вероятно, в раннем кембрии известковистые организмы не могли развиваться, поскольку в то время P_{O_2} было меньше, примерно 0,1 ФАУ (0,02 атм). Следовательно, за период между 2,0 и 0,6 млрд. лет P_{O_2} должно было существенно возрасти. Однако не ясно, произошло ли такое возрастание в период между 2,0 и 1,0 млрд. лет назад или P_{O_2} резко увеличилось перед началом кембрия.

Кажется вероятным, что развитие высших наземных растений и завоевание ими суши привели к значительному увеличению P_{O_2} и уменьшению P_{CO_2} в девоне. Дальнейшее увеличение P_{O_2} могло происходить в течение нескольких океанских анаэробных событий в меловом периоде, однако P_{O_2}, по-видимому, в кайнозое оставалось примерно равным его современной величине (0,2 атм). Анализы воздушных пузырьков из льда Арктики и Антарктиды показывают, что содержание CO_2 в атмосфере было близко к $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ атм в разгар последнего ледникового периода, а P_{CO_2} оставалось близким к $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ до тех пор, пока не наступило потепление примерно 10 000 лет назад.

Парциальное давление N_2 в фанерозое, возможно, изменялось довольно мало. Парциальные давления Ne, Ar и Kr, вероятно, несколько возросли в связи с дегазацией мантии и коры, в то время как давление He, по-видимому, оставалось примерно постоянным и регулировалось таким образом, что количество He, выделяющееся при дегазации коры и мантии, компенсировалось его количеством, уходящим в космическое пространство.

Было бы хорошо более детально познакомиться с процессами и механизмами, определяющими эволюцию атмосферы и океанов в прошлом. Основными силами являются генерация тепла внутри Земли и превращение энергии Солнца. Влияние солнечной энергии было сильно преобразовано биосферой. Это привело Ловлока и Маргулиса [117, 118] к предположению, что атмосферные потоки Земли в закрытой системе контролируются биосферой и что Земля является планетой, физическое и химическое состояние поверхности которой находится в гомеостазе при благоприятных условиях, установленных одновременной биотой, которая расходует энергию для достижения оптимальных условий для своего развития.

Ловлок и Маргулис представили это в качестве гипотезы «Гаха». Я нахожу эту гипотезу любопытной и привлекательной, но в конечном счете неудовлетворительной. Геологические данные гораздо больше соответствуют точке зрения, согласно которой стали преобладать наиболее приспособ-

ленные организмы, а близповерхностные обстановки на Земле и происходящие в них процессы сами приспособились к изменениям, вызванным биологической эволюцией. Многие из этих изменений были фатальными или почти фатальными для части биоты, существовавшей в то время. Мы живем на Земле, которая является самой лучшей из всех возможных миров, но только для тех, кто хорошо приспособился к ее теперешнему состоянию.

Одним из любопытных аспектов истории Земли является продолжительность жизни в течение прошлых 3,8 млрд. лет. Я полагаю, что эта продолжительность является следствием относительно скучной истории Земли: редкости и относительно небольшой величины разрушительных событий, таких, как удары астероидов, изменения физических и химических механизмов контроля, стремящихся к обеспечению устойчивого состояния и скорее подавлению, чем к усилению флуктуаций, а также эволюционных процессов, не разрушающих экологию Земли в целом. Было бы интересно знать, как долго такие условия сохранятся в присутствии современного человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Alvarez L.W., Alwarez W., Asaro F., Michel H.V.* Exstraterrestial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. — Science, 1980, v. 208, p. 1095—1108.
2. *Alvarez W., Asaro F., Michel H.V., Alvarez L.W.* Evidence for a major meteorite impact on the Earth 34 million years ago; Implications for Eocene extinctions. — Science, 1982, v. 216, p. 885—888.
3. *Anderson R.N., Honnores J., Becker K., Adamson A.C., Alt J.C., Emmermann R., Kempton P.D., Kinoshita H., Laverne C., Mottl M.J., Newmark R.L.* DSDP Hole 504B, the first reference section over 1 km through layer 2 of the oceanic crust. — Nature, 1982, v. 300, p. 589—594.
4. *Anderson T.F., Steinmetz J.C.* Isotopic and biostratigraphical records of calcareous nannofossils in a Pleistocene core. — Nature, 1981, v. 294, p. 741—744.
5. *Armands G.* Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale. — Stockholm Contr. Geology, 1972, v. 27, p. 1—148.
6. *Arthur M.A.* The carbon cycle: Controls on atmospheric CO_2 and climate in the geologic past. — In Climate in Earth History, chap. 4. Geophysics Study Committee, National Research Concil. Washington, D.C.: National Academy Press, 1982.
7. *Arthur M.A., Schlander S.O.* Cretaceous «Oceanic Anoxic Events» as casual factors in development of reef-reservoired giant oil field. — Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol., 1979, v. 63, p. 870—885.
8. *Ault W.U., Kulp J.L.* Isotopic geochemistry of sulfur. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, v. 16, p. 201—235.
9. *Bacescu M.* Contribution a la biocoenologie de la Mer Noire: L'etahe périozoique et le faciès dreissenifere, leurs characteristiques. — Proc. Verb. Reun. C.I.E.S.M., 1963, v. 17, p. 107—122.
10. *Bender M.L., Lorens R.B., Williams D.F.* Sodium, magnesium and strontium in the tests of planctonic foraminifera. — Micropaleont., 1975, v. 21, p. 448—459.
11. *Berkner L.V., Marshall L.C.* On the origin and rise of oxigen concentration in the Earth's atmosphere. — Jour. Atm. Sci., 1965, v. 22, p. 225—261.

12. *Berner R.A.* Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1980.
13. *Berner R.A.* Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and enviromental significance. — Amer. Jour. Sci., 1982, v. 282, p. 451—473.
14. *Berner R.A., Raiswell R.* Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, v. 47, p. 855—862.
15. *Berry W.B.N., Wilde P.* Progressive ventilation of the oceans: An explanation for the distribution of the lower Paleozoic black shales. — Amer. Jour. Sci., 1978, v. 278, p. 257—275.
16. *Bertine K.K., Turekian K.K.* Molybdenum in marine deposits. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, p. 1415—1434.
17. *Bischoff J.L., Dickson F.W.* Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. — Earth Planet. Sci. Lett., 1975, v. 25, p. 385—397.
18. *Блох А.М.* Редкие земли в остатках палеозойских рыб Русской платформы. — Геохимия, 1961, № 5, с. 390—400.
19. *Blokh A.M.* Rare earth in the remains of Paleozoic fishes of the Russian Platform. — Geochemistry, 1961, № 5, p. 404—415.
20. *Borchert H., Muir R.O.* Salt Deposits: The Origin, Metamorphism and Deformation of Evaporites. New York: van Nostrand, 1964.
21. *Braitsch O.* Enstehung and Stoffbestand der Salzlagerstätten. Berlin, Springer-Verlag, 1962.
22. *Braitsch O.* Salt Deposits: Their Origin and Composition. New York; Springer-Verlag, 1971.
23. *Braitsch O., Herrmann A.G.* Zur Geochemic des Broms in salinaren Sedimenten. Teil I: Experimentelle Bestimmumg der Br-Verteilung in verschiedenen naturlichen Salzystemen. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, v. 27, p. 361—391.
24. *Broecker W.S.* Glacial to interglacial changes in ocean chemistry. — Prog. Oceanog., 1982a, v. 11, p. 151—197.
25. *Broecker W.S.* Ocean chemistry during glacial time. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1982b, v. 46, p. 1689—1705.
26. *Broecker W.S., van Donk J.* Insolation changes, ice volumes, and the O^{18} record in deep-sea cores. — Rev. Geophys. and Space Phys., 1970, v. 8, p. 169—198.
27. *Bruland K.W.* Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. — Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 47, p. 176—198.
28. *Brumsack H.J.* Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). — Chem. Geol., 1980, v. 31, p. 1—25.
29. *Budyko M.I., Ronov A.B.* Chemical evolution of the atmosphere in the Phanerozoic. — Geochemistry International, 1979, v. 16(3), p. 1—9.
30. *Calvert S.E.* Factors affecting distribution of laminated diatomaceous sediments in Gulf of California. — In Marine Geology of the Gulf of California, 1964, p. 311—330. Memoir 3, Amer. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, Okla.
31. *Calvert S.E.* The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. — In Chemical Oceanography, 2d ed., 1976, v. 6, edited by *Riley and R.Chester,* chap. 33, New York: Academic Press.
32. *Cawley J.L., Burruss R.C., Holland H.D.* Chemical weathering in Central Iceland: An analog of pre-Silurian weathering. — Science, 1969, v. 165, p. 391—392.
33. *Chapman D.J., Schopf J.W.* Biological and biochemical effects of the development of an anaerobic environment. — In Origin and Evolution of Earth's Earliest Bi-

osphere: An Interdisciplinary Study, edited by *J.W. Schopf*, chap. 13. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1983.
34. *Chiba H., Kusakabe M., Hirano S.I., Matsuo S., Somiya S.* Oxygen isotope fractionation factors between anhydrite and water from 100 to 550°C. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 53, p. 55—62.
35. *Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I.* The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretations. — Chem. Geol., 1980, v. 28, p. 199—260.
36. *Cloud P., Glaessner M.F.* The Edicarian Period and system: Metazoa inherit the Earth. — Science, 1982, v. 218, p. 783—792.
37. *Cosgrove M.E.* Iodine in bituminous Kimmeridge shales of the Dorset Coast, England. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, v. 34, p. 830—836.
38. *Cowie J.W.* The Proterozoic—Panerozoic transition and the Precambrian-Cambrian boundary. — Precamb. Res., 1981, v. 15, p. 199—206.
39. *Degens E.T., Ross D.A.*, eds. The Black Sea Geology, Chemistry, and Bilogy. Memoir 20, Amer. Assoc. Petr. Geol., Tulsa, Okla, 1974.
40. *Delmas R.J., Ascencio J.M., Legrand M.* Polar ice evidence that atmospheric CO_2 20,000 yr BP was 50% of present. — Nature, 1980, v. 284, p. 155—157.
41. *Demaison G.J., Moore G.T.* Anoxic enevironments and oil sourse bed genesis. — Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol., 1980, v. 64, p. 1179—1209.
42. *Dorf E.* The use of fossil plants in paleoclimatic interpretations. — In Problems of Paleoclimatology, edited by *A.F.M. Nairn*, 13—31, 46—48, New York: Wiley-Interscience, 1964.
43. *Dorf E.* Paleobotanical evidence of Mesozoic and Cenozoic climatic changes. — In Proceedings of the North American Paleontological Convention, 1970, v. 1, p. 323—346. Lawrence, Kansas: Allen Press.
44. *Douglas R.G., Savin S.M.* Isotopic analyses of planctonic foraminifera from the Cenozoic of the northwest Pacific, Leg 6. — In Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1971, v. 6, Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office.
45. *Douglas R.G., Savin S.M.* Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous foraminifera from the central North Pacific. — In Intital Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1973, v. 7, Washington D.C.: U.S. Govt. Printing Office.
46. *Douglas R.G., Savin S.M.* Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky Rise and other sites in the North Pacific Ocean. — In Initital Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1975, v. 32, Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office.
47. *Elderfield H.* Metal-organic associations in interstitial waters of Narragansett Bay sediments. — Amer. Jour. Sci., 1981, v. 281, p. 1184—1196.
48. *Elderfield H., McCaffrey R.J., Luedtke N., Bender M., Truesdale V.W.* Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments. — Amer. Jour. Sci., 1981, v. 281, p. 1021—1055.
49. *Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert S.E.* Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 513—528.
50. *Elderfield H., Greaves M.J.* Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 55, p. 163—170.
51. *Elderfield H., Greaves M.J.* The rare earth elements in seawater. — Nature, 1982, v. 296, p. 214—219.
52. *Emery K.O., Hülsemann J.* The relationship of sediments, life and water in a marine basin. — Deep Sea Res., 1961, v. 8, p. 165—180.

53. *Emiliani C.* Pleistocene temperatures. — Jour. Geol., 1955, v. 63, p. 538—578.
54. *Emiliani C.* Paleotemperature analysis of the Caribbean cores A254-BR-C and CP-28. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1964, v. 75, p. 129—144.
55. *Emiliani C.* Paleotemperature analysis of Caribbean cores P6304-8 and P6304-9 and generalized temperature curve for the past 425,000 years. — Jour., Geol., 1966, v. 74, p. 109—126.
56. *Emiliani C., Kraus E.B., Shoemaker E.M.* Sudden death at the end of the Mesozoic. — Earth Planet. Sci. Lett., 1981, v. 55, p. 317—334.
57. *Eugster H.P., Jones B.F.* Behavior of major solutes during closed-basin brine evolution. Amer. Jour. Sci., 1979, v. 279, p. 609—631.
58. *Eugster H.P., Harvie C.E., Weare J.H.* Mineral equilibrium in a six-component seawater system. Na—K—Mg—Ca—SO_4—Cl—H_2O, at 25°C. Gcochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1335—1347.
59. *Fischer A. G., Arthur M. A., Herb R.* Premoli Silva I. Middle Creataceous events. Geotimes, 1977, v. 22(4), p. 18—19.
60. *Garrels R.M., Thompson M.E.* A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total preassure. Amer. Jour. Sci., 1962, v. 260, p. 57—66.
61. *Garrels R.M., Perry E.A., Jr.* Cycling of carbon, sulfur and oxygen through geological time. — In The Sea, 1974, v. 5, edited by *E.D. Goldberg,* chap. 9. New York: Wiley-Interscience.
62. *Garrels R.M., Lerman A.* Phanerozoic cycles of sedimentary carbon and sulfur. Proc. Natl. Acad. USA, 1981, v. 78, p. 4652—4656.
63. *Glaessner M.F.* Pre-Cambrian animals. — Sci. Amer., 1961, v. 204(3), p. 72—78.
64. *Goldhaber M.B., Kaplan I.R.* The sulfur cycle. — In The Sea, 1974, v. 5, edited *by E.D. Goldberg,* chap. 17, New York: Wiley-Interscience.
65. *Goldhaber M.B., Kaplan I.R.* Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. — Mar. Chem., 1980, v. 9, p. 81—94.
66. *Goldring R., Curnow C.N.* The stratigraphy and facies of the late Precambrian at Edicara Australia. — J. Geol. Soc. Aust., 1967, v. 14, p. 195—214.
67. *Goreau T.* Biogeochemistry of nitrous oxides. — Ph.D. diss., Harvard University, 1981.
68. *Graham D.W., Bender M.L., Williams D.F., Keigwin L.D., Jr.* Strontium-calcium ratios in Cenozoic planktonic foraminifera. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 1281—1292.
69. *Gunnerson C.G., Özturgut E.* The Bosporus. — In The Black Sea: Geology, Chemistry, and Biology, edited by *E.T. Degens* and *D.A. Ross,* 1974, Memoir 20, Amer. Assoc. Petr. Geol., Tulsa, Okla, p. 99—114.
70. *Hajash A.* Hydrothermal processes along mid-ocean ridges: An experimental investigation. — Contrib. Mineral. Petrol., 1975, v. 53, p. 205—226.
71. *Hancock J.M.* The sequence of facies in the Upper Cretaceous of northern Europe compared with that in the Western Interior. — Geol. Assoc. Canada Spec. Paper, 1975, v. 13, p. 84—118.
72. *Hartman O.* Quantitative survey of the benthos of San Pedro Basin, southern California: Part 1. Preliminary results. Allan Hancock Pacific Expedition 19(1). Los Angeles: University of California Press, 1955.
73. *Hartman O.* Quantitative survey of the benthos of San Pedro Basin, southern California: Part 2. Final results and conclusions. Allan Hancock Pacific Expedition 19(2). Los Angeles: University of California Press, 1966.
74. *Hartmann M., Nielsen H.* $\delta\,^{34}S$-Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung

am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. — Geol. Rundschau, 1969, v. 58, p. 621—655.

75. *Harvie C.E., Weare J.H., Hardie L.A., Eugster H.P.* Evaporation of seawater: Calculated mineral sequences. — Science, 1980, v. 208, p. 498—500.
76. *Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildeman T.R.* Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earth. — In Origin and distribution of the elements, edited by *L.H.Arhens,* 1968. New York: Pergamon, p. 889—912.
77. *Heinzinger K., Junge C., Shidlowski M.* Oxygen isotope ratios in the crust of iron meteorites. — Z. Naturforsch., 1971, v. 26a, p. 1485—1490.
78. *Heinzinger K., Schidlowski M., Junge C.* Isotopic composition of atmospheric oxygen during the geological past. — Z. Naturforsch., 1974, v. 29a, p. 964—965.
79. *Herrmann A.G., Knake D., Schneider J., Peters H.* Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: Main components and bromine distribution. — Contrib. Mineral. Petrol., 1973, v. 40, p. 1—24.
80. *Hill A.E., Wills J.H.* Ternary system: XXIV, Calcium sulfate, sodium sulfate and water. — Jour. Amer. Soc., 1938, v. 60, p. 1647—1655.
81. *Hirst D.M.* Geochemistry of sediments from eleven Black Sea cores. — In The Black Sea Geology, Chemistry, and Biology, edited by *E.T. Degens and D.A. Ross,* 1974. Memoir 20, Amer. Assoc. Petr. Geol., Tulsa, Okla, p. 430—455.
82. *Høgdahl O.T.* Distribution of lanthanides in the waters and sediments of the river Gironde in France. Paper presented at the IAEA Research Agreement Coordinated Program on Marine Radioactivity Studies, Int. Energy Agency, Monaco, 1970.
83. *Høgdahl O.T., Melsom S., Bowen B.T.* Neutron activation analysis of lanthanide elements in seawater. — In Trace Inorganics in Water, edited by *R.F. Gould,* 1968. Advan. Chem. Ser. 73, Washington. D.C.: American Chemical Socienty Publications, p. 308—325.
84. *Holland H.D.* Model of the evolution of the Earth's atmosphere. — In Petrologic Studies: A Volume in Honor of A.F. Buddington, edited by *A.E.J. Engel, H.L. James, and B.F.Leonard,* 1962. Geol. Soc. Amer., p. 447—477.
85. *Holland H.D.* The geologic history of sea water: An attempt to solve the problem. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 637—651.
86. *Holland H.D.* Systematics of the isotopic composition of sulfur in the oceans during the Phanerozoic and its implications for atmospheric oxygen. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, p. 2605—2616.
87. *Holland H.D.* The Chemistry of the Atmosphere and Oceanss. New York: Wiley, 1978.
88. *Holland H.D.* Metals in black shales: A reassessment. — Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 1676—1680.
89. *Holser W.T.* Chemistry of brine inclusions in Permian salt from Hutchinson, Kansas. — In Symposium on Salt (First), editd by *A.G. Bersticker,* 1963. Cleveland, Ohio: Northern Ohio Geol. Soc., p. 86—95.
90. *Holser W.T.* Mineralogy of evaporites. — In Marine Minerals, 1979, v. 6 of Short Course Notes, edited by *R.G. Burns,* chap. 8. Washington, D.C.: Mineral. Soc. Amer.
91. *Holser W.T.* Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during Phanerozoic time. — In Patterns of Change in Earth Evolution, edited by *H.D. Holland and A.F. Trendall.* Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, 1984.
92. *Holser W.T., Kaplan I.R.* Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. — Chem. Geol., 1966, v. 1, p. 93—135.
93. *Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I.* Isotope geochemistry of oxygen in the sedimentary sulfate cycle. — Chem. Geol., 1979, v. 25, p. 1—17.

94. *Hummel J.R., Reck R.A.* Carbon dioxide and climate: The effects of water transport in radiative-convective models. — Jour. Geophys., Res., 1981, v. 86, p. 12035—12038.
95. *Jenkyns H.C.* Cretaceous anoxic events: From continents to oceans. — Jour. Geol. Soc. London, 1980, v. 137, p. 171—188.
96. *Kalyanaraman R., Yeatts L.B., Marshall W.L.* Solubility of calcium sulfate and association equilibria in $CaSO_4 + Na_2SO_4 + NaClO_4 + H_2O$ at 273 to 623 K. — J. Chem, Thermodyn., 1973, v. 5, p. 899—909.
97. *Kaplan I.R., Emery K.O., Rittenberg S.C.* The distribution and isotopic abundance of sulfar in recent marine sediments off southern California. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, v. 27, p. 297—331.
98. *Katz A., Sass E., Starinsky A., Holland H.D.* Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40-90°C. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 481—496.
99. *Kennett J.P., Shackleton N.J.* Laurentide Ice Sheet meltwater recorded in Gulf of Mexico deep-sea cores. — Science, 1975, v. 188. p. 147—150.
100. *Kinsman D.J.J., Holland H.D.* The coprecipitation of cations with $CaCO_3$: IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, v. 33, p. 1—17.
101. *Klinkhammer G., Elderfield H., Hudson A.* Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. — Nature, 1983, v. 305, p. 185—188.
102. *Kominz M.A., Pisias N.G.* Pleistocene climate: Deterministic of stochastic? — Science, 1979, v. 204, p. 171—173.
103. *Kühn R.* Vorkommen und Verteilung des Broms in Salzlagerstätten Mittel- und Westeuropas und Nordamerika nebst einigen Auswertungen. — Kaliforschungs-Inst. Wiss. Mitt. 111. Unpublished report, 1969.
104. *Lehman J.T., Botkin D.B., Likens G.E.* The assumptions and rationales of a computer model of phytoplankton population dynamics. — Limnol. Oceanogr., 1975, v. 20, p. 343—364.
105. *Leventhal J.S.* Trace elements, carbon and sulfur in Devonian black shale cores from Perry County, Kentucky; Jackson and Lincoln Counties, West Virginia; and Cattaraugus County, New York. U.S. Geol. Survey Open-File Report, 1978a, p. 78—504.
106. *Leventhal J. S.* Summary of chemical analysis and some geochemical controls related to Devonian black shales from Tennessee, West Virginia, Kentucky, Ohio, and New York. — Second Eastern Gas Shales Symposium, METC/SP-78/6, 1978b.
107. *Leventhal J.S.* Chemical analysis and geochemical associations in Devonian black shale core samples from Martin County, Kentucky; Carrol and Washington Counties, Ohio; Wise County, Virginia; and Overton Conty, Tennessee. U.S. Geol. Survey Open-File Report, 1979, p. 79—1503.
108. *Leventhal J.S.* Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry to characterize organic matter and its relationship to uranium content of Appalachian Devonian black shales. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 883—889.
109. *Leventhal J.S., Crock J.C., Malcolm M.J.* Geochemistry of trace elements and uranium in Devonian shales of the Appalachian Basin: Final report ot U.S. Department of Energy for the Eastern Gas Shales Program, U.S. Geol. Survey Open File Report, 1981, p. 81—778.
110. *Leventhal J.S., Hosterman J.W.* Chemical and mineralogical analysis of Devonian black-shales from Martin County, Kentucky; Carrol and Washington Counties, Ohio; Wise County, Virginia; and Overton County, Tennessee, USA — Chem. Geol., 1982, v. 37, p. 239—264.

111. *Lewin R.A., Chow T.J.* La enpreno de strontio en Kokolitoforoj. — Plant Cell Physiol (Japan), 1961, v. 2, p. 203—208.
112. *Lewis J.S., Watkins G.H., Hartman H., Prinn R.G.* Chemical consequences of major impact events on Earth. — In Geological Implications of Impacts of Large Asteroids and Comets on the Earth, edited by *L.T. Silver* and *P.H. Schultz*. Geol. Soc. Amer. Special Paper, 1982, v. 190, p. 215—223.
113. *Lindh T.B., Saltzmann E.S., Sloan J.L. II., Mattes B.W., Holser W.T.* A revised $\delta^{13}C$-age curve (abstract). — Abstracts with Programs 13(7). Geol. Soc. Amer., 1981, p. 498.
114. *Lipschutz F., Zafiriou O.C., Wofsy S.C., McElroy M.B., Valois F.W., Watson S.W.* Production of NO and N_2O by soil nitrifying bacteria. — Nature, 1981, v. 294, p. 641—643.
115. *Lloyd R.M.* Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. — Jour. Geophys. Res., 1968, v. 73, p. 6099—6110.
116. *Lorens R.B., Bender M.L.* The impact of solution chemistry on mytilus edulis, calcite and aragonite. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1265—1278.
117. *Lovelock J.E., Margulis L.* Atmospheric homeostasis by and for the biosphere; The Gaia Hypothesis. — Tellus, 1974a, v. 26, p. 2—10.
118. *Lovelock J.E., Margulis L.* Homeostatic tendencies of the Earth's atmosphere. — Origins of Life, 1974b, v. 5, p. 93—103.
119. *Lowenstam H.A.* Mineralogy, $^{18}O/^{16}O$ ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. — Jour. Geol., 1961, v. 69, p. 241—260.
120. *McCarthy J.J., Carpenter E.J.* Oscillatoria (Trichodesmium) Thiebautii (Cyanophyta) in the central North Atlantic Ocean. — J. Phycol., 1979, v. 15, p. 75—82.
121. *McLean D.M.* Land floras: The major late Proterozoic atmospheric carbon dioxide/oxygen control. — Science, 1978, v. 200 p. 1060—1062.
122. *Manabe S.* Carbon dioxide and climatic change. — Advances in Geophys., 1983, v. 25, p. 39—82.
123. *Manheim F.T.* A geological profile in the Baltic Sea. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, v. 25, p. 52—70.
124. *Margolis S.V., Kroopnick P.M., Showers W.J.* — Paleoceanography: The History of the Ocean's Changing Environments. Rubey Memorial, 1981, v. 2. Newark: Prentice-Hall.
125. *Martin J.M., Høgdahl O., Philippot J.C.* Rare earth element supply to the ocean. — Jour. Geophys. Res., 1976, v. 81, p. 3119—3124.
126. *Mottl M.J., Holland H.D.* Chemical exchange during hydrothermal alternation of basalt by seawater: I. Experimental results for major and minor components of seawater. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, v. 42, p. 1103—1115.
127. *Neftel A., Oeschger H., Schwander J., Stauffer B., Zunbrunn R.* Ice core sample measurements give atmospheric CO_2 content during the past 40,000 yrs. — Nature, 1982, v. 295, p. 220—223.
128. *Nielsen H.* Schwefelisotope in marinen Kreislauf und das $\delta^{34}S$ der früheren Meere. — Geol. Rundschau, 1965, v. 55, p. 160—172.
129. *Officer C.B., Drake C.L.* The Cretaceous-Tertiary transition. — Science, 1983, v. 219, p. 1383—1390.
130. *Orth C.J., Gilmore J.S., Knight J.D., Pillmore C.L., Tschudy R.H., Fassett J.E.* An iridium abundance anomaly at the palynilogical Cretaceous-Tertiary boundary in northern New Mexico. — Science, 1981, v. 214, p. 1341—1343.
131. *Parker R.H.* Zoogeography and ecology of some macroinvertebrates, particulary mol-

luscs, in the Gulf of California and the continental slope off Mexico. — Vidensk. Meddr. Dansk Naturh. Foren. Copenhagen, 1964, v. 126, p. 1—178.

132. *Pilkey O.H., Goodell H.G.* Trace elements in recent mollusk shells. — Limnol. Oceanogr., 1963, v. 8, p. 137—148.
133. *Piper D.Z.* Rare elements in the sedimentary cycle: A summary. — Chem. Geol., 1974, v. 14, p. 285—304.
134. *Pollack J.B., Toon O.B., Ackerman T.P., McKay C.P., Turco R.P.* Enviromental effects on an impact-generated dust cloud: Implications for the Cretaceous-Tertiary extinctions. — Science, 1983, v. 219, p. 287—289.
135. *Poplavko Ye., M., Ivanov V.V., Loginova L.G., Orekhov V.S., Miller A.D., Nazarenko I.I., Nishankhozhayev R.N., Razenkova N.I., Tarkhov Yu.A.* Behavior of renium and other metals in Central Asian combustible shales. — Geochim. Internat., 1977, v. 14(1), p. 172—181.
136. *Posnjak E.* Deposition of calcium sulfate from sea water. — Amer. Jour. Sci., 1940, v. 238, p. 559—568.
137. *Rampino M.R., Reynolds R.C.* Clay mineralogy of the Cretaceous-Tertiary boundary clay. — Science, 1983, v. 219, p. 495—498.
138. *Rhoads D.C., Morse J.W.* Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins. — Lethaia, 1971, v. 4, p. 413—428.
139. *Roden G.I.* Oceanographic aspects of Gulf of California. — In Marine Geology of the Gulf of California, 1964. Memoir 3, Amer. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, Okla, p. 30—58.
140. *Rutten M.G.* The history of atmospheric oxygen. — Space Life Sci., 1970, v. 2, p. 5—17.
141. *Sabouraud-Rosset C.* Determination par activation neutronique der rapports Cl/Br der inclusions fluider de divers gypses: Correlation avec les données de la microcryoscopie et interpretations genetiques. — Sedimentology, 1974, v. 21, p. 415—431.
142. *Savin S.M., Douglas R.G., Stehli F.G.* Tertiary marine paleotemperatures. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1975, v. 86, p. 1499—1510.
143. *Savin S.M., Yeg H.-W.* Stable isotopes in ocean sediments. — In The Oceanic Lithosphere, 1981, v. 7 of the Sea, edited by *Emiliani,* chap. 3. New York: Wiley-Interscience.
144. *Schidlowski M., Ritzkovski S.* Magnetitkügelchen aus dem hessischen Tertiär: Ein Beitrag zur Frage der «kosmishen Kügelchen». — N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 1972, v. 3, p. 170—182.
145. *Schidlowski M., Junge C.E., Pietrek H.* Sulfur isotope variations in marine sulfate evaporites and the Phanerozoic oxygen budget. — Jour. Geophys. Res., 1977, v. 82, p. 2557—2565.
146. *Scholle P.A., Arthur M.A.* Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1980, v. 64, p. 67—87.
147. *Schopf J.W.* The evolution of the earliest cells. — Sci. Amer. 1978, v. 239(3), p. 110—138.
148. *Schopf J.W., Oehler D.Z.* How old are the eukaryotes? — Science, 1976, v. 193, p. 47—49.
149. *Shaffer N.R., Leininger R.K., Ripley E.M., Gilstrap M.S.* Heavy metals in organic-rich New Albany shales of Indiana (abstract). — Abstracts with Programs, 1981, v. 13(7), p. 551, Geol. Soc. Amer.
150. *Shukla J., Mintz Y.* Influence of land-surface evapotranspiration on the Earth's climate. — Science, 1982, v. 215, p. 1498—1500.

151. *Silver L.T., Schultz P.H.,* eds. Geological implications of impacts of large asteroids and comets on the earth. — Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1982, v. 190. Boulder: Geol. Society of America.
152. *Smith A.G., Briden J.C., Drewry G.E.* Phanerozoic world maps. — In Organisms and Continents through Time. Palent. Assoc. London Spec. Papers in Paleontology, 1973, v. 12, p. 1—42.
153. *Stanley S.M.* Fossil data and the Precambrian-Cambrian evolutionary transition. — Amer. Jour. Sci.. 1976, v. 276. p. 56—76.
154. *Summerhayes C.P.* Organic facies of Middle Cretaceous black shales in deep North Atlantic. — Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol., 1981, v. 65, p. 2364—2380.
155. *Sweeney R.E., Kaplan I.R.* Diagenetic sulfate reduction in marine sediments. — Mar. Chem., 1980, v. 9, p. 165—174.
156. *Thiede J., van Andel T.H.* The paleoenvironment of anaerobic sediments in the late Mesozoic South Atlantic Ocean. — Earth Planet. Sci. Lett., 1977, v. 33, p. 301—309.
157. *Thode H.G., Monster J., Dunford H.B.* Sulfur isotope geochemistry. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, v. 25, p. 159—174.
158. *Thode H.G., Monster J.* Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. — In Fluids in Subsurface Environments. 1965, p. 367—377. Memoir 4, Amer. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, Okla.
159. *Thompson G., Bowen V.T.* Analysis of coccolith ooze from the deep tropical Atlantic. — Jour. Mar. Res., 1969, v. 27, p. 32—38.
160. *Thompson T.G., Chow T.J.* The strontium-calcium atom ratio in carbonate secreting marine organisms. — In Papers in Mar. Bio. Oceanogr. Suppl. to Deep Sea Res., 1955, v. 3, p. 20—39.
161. *Tunnicliffe V.* High species diversity and abundance of the epibenthic community in an oxygen-deficient basin. — Nature, 1981. v. 294, p. 354—356.
162. *Turco R.P., Toon O.B., Park C., Whitten R.C., Pollack J.B., Noerdlinger P.* Tunguska meteor fall of 1908: Effects on stratospheric ozone. — Science, 1981, v. 214, p. 19—23.
163. *Turekian K.K.* Paleontological significance of the strontium-calcium ratio in fossils and sediments. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, v. 66, p. 155—158.
164. *Turekian K.K., Armstrong R.L.* Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite-aragonite rations of some recent molluscan shells. — Jour. Mar. Res., 1960. v. 18, p. 133—151.
165. *van Andel T.H.* Recent marine sediments of Gulf of California. — In Marine Geology of the Gulf of California, 1964, p. 216—310. Memoir 3. Amer. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa. Okla.
166. *Veizer J., Holser W.T., Wilgus C.K.* Correlation of $^{13}C/^{12}C$ and $^{34}S/^{32}S$ secular variations. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 579—587.
167. *Vine J.D., Tourtelot E.B.* Geochemistry of black shale deposits: A summary report. — Econ. Geol., 1970, v. 65, p. 253—272.
168. *Volkov I.I., Fomina L.S.* Influence of organic material and processes of sulfide formation on distribution of some trace elements in deep-water sediments of the Black Sea. — In The Black Sea: Geology, Chemistry, and Biology, edited by *E.T. Degens and D.A. Ross.,* 1974, p. 456—476. Memoir 20, Amer. Assoc. Geol., Tulsa, Okla.
169. *Vyas K.C., Aho G.D., Robl T.L.* Synthetic fuels from eastern oil shale. — Final Report, U.S. Dept. of Energy, Report DOE/R4/10185-T1, 1981, v. 1.
170. *Walker J.C.G.* Evolution of the Atmosphere. New York: Macmillian, 1977.
171. *Waterbury J.B., Watson S.W., Guillar R.R.L., Brand. L.E.* Widespread occurence of a unicellular marine planktonic cyanobacterium. — Nature, 1979, v. 277, p. 293—294.

172. *Webby B.D.* Late Precambrian trace fossils from New South Wales. — Lethaia, 1970, v. 3, p. 79—109.
173. *Westrich J.T.* The consequences and controls of bacterial sulfate reduction in marine sediments. Ph.D. diss., Yale University, 1983.
174. *Whittaker R.H., Likens G.E.* The biosphere and man. — In Primary Productivity of the Biosphere, edited by *H. Leith and R.H. Whittaker,* New York: Springer-Verlag, 1975, p. 305—328.
175. *Woodruff F., Savin S.M., Douglas R.G.* Miocene stable isotope record: A detailed deep Pacific Ocean study and its paleoclimate implications. — Science, 1981, v. 212, p. 665—668.
176. *Wright-Clark J., Holser W.T.* The significance of iron hydroxide to the cerium anomaly of seawater: Implications for secular variation in redox. Unpublished manuscript. 1982.
177. *Wright-Clark J., Seymour R.S., Holser W.T., Goles G.G.* Are changes in ancient ocean chemistry recorded in fossil apatite? Unpublished ms., 1982.
178. *Wright-Clark J., Seymour R.S., Shaw H.F.* REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. — Paper presented at the Pander Society Symposium, Madison, Wisc., 1983.
179. *Zharkov M.A.* History of Paleozoic Salt Accumulation. Translated by *R.E. Sorkina, R.V. Fursenko, and T.I. Vasilieva.* New York: Springer-Verlag, 1981.

Именной указатель

Абельсон (Abelson) 104, 107
Адамс (Adams) 174
Александрова 372
Алертс (Alaerts) 41
Аллегре (Allègre) 79
Аллер (Aller) 391
Альбареде (Albarède) 233
Альварес (Alvarez) 8
Андерс (Anders) 8, 13, 17, 19, 41
Андерсон (Anderson) 456
Анхаеуссер (Anhaeusser) 139
Аоки (Aoki) 69
Аппел (Appel) 403
Армстронг (Armstrong) 497
Артур (Arthur) 8, 512
Аттер (Atter) 320
Аугустссон (Augustsson) 191
Ахмад (Ahmad) 255

Бада (Bada) 116
Баккер (Bakker) 297
Бант (Bunt) 411
Баргхурн (Barghoorn) 8, 9, 367
Баросс (Baross) 124
Барретт (Barrett) 367
Баршай (Barshay) 18
Басу (Basu) 266, 267
Баттон (Button) 293, 297
Баунер (Boughner) 409
Баур (Baur) 398
Бег (Beg) 68
Бедекер (Baedeker) 27
Бейкер (Baker) 261
Белл (Bell) 48
Бендер (Bender) 497
Бенлоу (Benlow) 192
Бенниндже (Benninger) 391
Бенсини (Bencini) 341
Берггрен (Bergren) 256
Бергстрём (Bergström) 298
Берк (Burke) 232, 258
Беркнер (Berkner) 409
Берн (Bergne) 316
Бернем (Burnham) 59
Бернер (Berner) 467, 468
Берри (Berry) 506
Бертон (Burton) 229
Бландер (Blander) 60
Блейк (Blake) 409
Блокли (Blockley) 384, 386
Блох (Bloch) 456, 494, 497
Боденхеймер (Bodenheimer) 11
Борхерт (Borchert) 388
Борцсик (Borcsik) 152
Боуэн (Bowen) 497
Брайч (Braitsch) 456
Бранд (Brand) 342, 348
Брасс (Brass) 235
Бретт (Brett) 27
Бриджуотер (Bridgwater) 132
Броккер (Broecker) 9, 361
Бруэр (Brewer) 8, 347
Бьюик (Buick) 423

Вайн (Vine) 372, 490
Валяшко 456
Ван Трамп (van Trump) 116
Ван Шмус (Van Schmus) 15, 16
Вассербург (Wasserburg) 14, 75
Вебер (Weber) 341
Ведеполь (Wedepohl) 214, 215
Вейзер (Veizer) 8, 198, 232, 233, 342, 343, 348, 470, 474
Вейл (Vail) 257, 258
Вернер (Werner) 341
Виик (Wiik) 16
Вилгас (Wilgus) 343, 470, 474
Виноградов 5, 163, 176, 178, 179, 181, 216, 263, 360
Виссер (Visser) 139, 142, 337, 341
Вогел (Vogel) 312
Войткевич 75
Волков 477, 478, 485
Вуд (Wood) 8, 9, 13, 15, 16
Вьяс (Vyas) 468

Галимов 360
Гамильтон (Hamilton) 59
Ганапати (Ganapathy) 17, 19
Гаррелс (Garrels) 8, 155, 156, 160—163, 168, 180, 192, 265, 352
Гебелейн (Gebelein) 201
Гей (Gay) 280, 281
Гейбел (Gabel) 119
Герлинг (Gerling) 40, 60, 83
Гиампапа (Giampapa) 101
Гладстон (Gladstone) 105—107
Голдич (Goldich) 386
Голдринг (Goldring) 504
Горо (Goreau) 508
Гоул (Gole) 377
Грандстафф (Grandstaff) 8, 280, 281, 299, 300, 323, 328—330, 418
Граф (Graf) 403
Гривс (Greaves) 495

Гроссман (Grossman) 17
Гуделл (Goodell) 497
Гумбольдт-Стифанг (Humboldt-Stifung) 9

Данфорд (Dunford) 457
Дегенс (Degens) 254, 476
Дейвидсон (Davidson) 316, 328
Дейвис (Devies) 74
Дейнес (Deines) 360
Де-Кампли (DeCampli) 11
Джеймс (James) 375, 383
Дженкинз (Jenkyns) 257, 510
Джонсон (Johnson K.S.) 347, 439, 442
Димрот (Dimroth) 8, 351, 353, 383, 401, 419
Доннелли (Donnelly) 8, 223, 266, 364
Дривер (Drever) 8, 208, 392, 404, 405
Дуайер (Dwyer) 104, 105
Дымек (Dymek) 8

Ефанов 75

Жарков 454, 464

Збинден (Zbinden) 9
Зюсс (Suess) 9

Имхофф (Imhoff) 101

Кайсер (Kyser) 70
Калкин (Culkin) 229
Каллиокоски (Kalliokoski) 8, 308
Калп (Kulp) 457
Камерон (Cameron) 8, 9, 11, 12, 155, 156, 160—163, 192, 265, 352, 353, 367
Канеока (Kaneoka) 69
Кант (Kant) 10
Кануто (Canuto) 101
Каплан (Kaplan) 62, 459
Карвер (Carver) 409
Карпентер (Carpenter) 503
Кастинг (Kasting) 94, 105
Кастнер (Kastner) 161
Каула (Kaula) 22
Кауффман (Kauffman) 257
Келли (Kelly) 14
Кеннетт (Kennett) 522
Кернс-Смит (Cairns-Smith) 402
Керрич (Kerrich) 228
Кессон (Kesson) 28
Кимберли (Kimberley) 351, 353, 383
Кирстен (Kirsten) 8, 13, 37, 40, 60, 83
Кларк (Clark) 27
Кларк (Clarke) 68, 144, 150, 176, 263
Клауд (Cloud) 418, 419
Клейн (Klein) 8, 375
Клейпул (Claypool) 459, 470
Клейтон (Clayton) 247, 248, 250, 251, 253, 254
Клинкхаммер (Klinkhammer) 391, 392
Компстон (Compston) 232
Корлисс (Corliss) 124
Коэн (Cohen) 411
Крамбейн (Krumbein) 411
Крауз (Kraus) 516
Крейг (Craig) 8, 68, 251, 360
Кристенсен (Christensen) 251
Крумменахер (Krummenacher) 42
Курнов (Curnov) 504
Куэрк (Quirk) 9

Ла Бюрж (La Burge) 404
Лайбенберг (Liebenberg) 320, 329
Ламберт (Lambert) 74, 364
Лаплас (Laplacé) 10
Лаример (Larimer) 17
Ларсон (Larson) 256
Ласага (Lasaga) 104, 105
Лаул (Laul) 27
Лафон (Lafon) 110
Левенталь (Leventhal) 8, 468, 488
Левин (Levine) 8, 409
Лейтес 372
Лепп (Lepp) 386
Ли (Li) 245, 246
Ливингстон (Livingstone) 209
Линд (Lindh) 470
Линден-Белл (Lynden-Bell) 11
Лисицын 182
Лихтблау (Lichtblau) 419
Ллойд (Lloyd) 466
Лобач-Жученко 264
Ловлок (Lovelock) 528
Лонка (Lonka) 229
Лоренц (Lorenz) 497
Лоу (Lowe) 254, 255
Льюис (Lewis) 41

Мак-Елрой (McElroy) 9, 314
Мак-Карти (McCarthy) 9, 503
Маккензи (Mackenzie) 8, 110, 168, 180, 386
Маллен (Mullen) 191
Мандрыкина 456
Маньюэл (Manuel) 41
Мао (Mao) 48

Маргулис (Margulis) 528
Мармо (Marmo) 372
Маршалл (Marshall) 409
Меддаф (Meddaugh) 8
Медоуз (Meadows) 192
Мейбек (Meybeck) 209
Мигдисов 163, 174, 176, 204, 264
Миллер (Miller A.D.) 372
Миллер (Miller S.L.) 102, 116
Митчум (Mitchum) 257, 258
Моберли (Moberly) 9
Монстер (Monster) 366, 457
Морс (Morse) 503, 504, 506
Моттл (Mottl) 8, 238
Муан (Muan) 8, 47
Мулфингер (Mulfinger) 40, 83
Мюленбахс (Muehlenbachs) 8, 247, 248, 250, 251, 253, 254
Мьюир (Muir) 423
Мюнних (Münnich) 9

Накви (Naqvi) 341
Нанц (Nanz) 206
Нафзигер (Nafziger) 47
Никол (Nicol) 364
Нильсен (Nielsen) 459
Нолл (Knoll) 8
Нот (Knauth) 254, 255

Олт (Ault) 457
Омото (Ohmoto) 363
Оргел (Orgel) 116, 124
Орт (Orth) 518
Осборн (Osborn) 59
Оуэн (Owen) 191

Пайн (Pine) 11
Патноде (Patnode) 352
Пелтола (Peltola) 372, 374
Перри (Perry) 246, 247, 254, 255, 386, 398
Петерман (Peterman) 232
Пиенаар (Pienaar) 280
Пилки (Pilkey) 497
Пинто (Pinto) 8, 105—107
Питман (Pitman) 256
Питрек (Pietrek) 469
Подосек (Podosek) 13
Поллак (Pollack) 258
Поннамперума (Ponnamperuma) 119
Поплавко 478
Прасада (Prasada) 341
Премоли-Силва (Premoli-Silva) 257
Пресли (Presley) 391
Прингл (Pringle) 11

Рабинович (Rabinovich) 119
Рай (Rye) 363
Райт-Кларк (Wright-Clark) 494, 497
Раманатхан (Ramanathan) 191
Рамдор (Ramdohr) 320
Рандл (Rundle) 320
Ранкама (Rankama) 313
Рао (Rao) 341
Ратнер (Ratner) 409
Рауп (Raup) 456
Реймер (Reimer) 143
Рейнольдс (Reynolds) 41
Реталлак (Retallack) 8, 293
Риверз (Rivers) 224
Рингвуд (Ringwood) 8, 22, 23, 26—28, 44, 46
Рипли (Ripley) 364
Ричардсон (Richardson) 223
Родс (Rhoads) 503, 504, 506
Ронов 163, 174, 176, 178, 179, 181, 188, 203, 216, 226, 246, 263, 264, 421
Роско (Roscoe) 329
Росс (Ross) 476
Руби (Rubey) 68, 84, 110

Сабурауд-Россет (Sabouraud-Rosset) 456
Саган (Sagan) 191
Сато (Sato) 8
Сафронов 28
Свулиус (Swulius) 255
Сердюченко 313
Сивер (Siever) 9, 112, 123
Силлен (Sillén) 114
Сило (Shilo) 411
Смит (Smith) 409
Снеллинг (Snelling) 320
Солсбери (Salsbury) 223, 251
Солцман (Saltzman) 8
Спрейг (Sprague) 258
Стаудигел (Staudigel) 223, 241, 242
Стеклер (Steckler) 257
Стерт (Styrt) 215
Сугисаки (Sugisaki) 266

Тайлер (Tyler) 367
Такаока (Takaoka) 69
Танниклифф (Tunnicliffe) 503
Тань (Tan) 246, 247, 398
Теркотт (Turcotte) 73—75, 258
Таби (Chiba) 466
Тод (Thode) 457

Томпсон (Thompson) 223, 258, 497
Траск (Trask) 352
Трендалл (Trendall) 383—386
Трефрай (Trefry) 391
Турекьян (Turekian) 27, 497
Тури (Turi) 341
Туртелот (Tourtelot) 232, 372, 490

Уайлд (Wilde) 506
Уайт (White) 174
Уивер (Weaver) 174, 179, 180
Уикман (Wickman) 360
Уильямс (Williams) 497
Уир (Weare) 446, 453
Уокер (Walker) 47, 55, 105, 409, 411
Уоллес (Wallace) 266
Уолш (Walsh) 395
Уотербери (Waterbury) 412
Уоттс (Watts) 257
Уэбби (Webby) 504
Уэтерилл (Wetherill) 8, 28

Файф (Fyfe) 228
Фанале (Fanale) 8
Фомина 477, 478, 485
Фрайер (Fryer) 228, 280, 403
Фрёлих (Froelich) 391
Френч (French) 52
Фрипп (Fripp) 364
Фьюдейли (Fudali) 57, 58

Халлам (Hallam) 258, 259
Хандшу (Handschuh) 124
Ханкок (Hancock) 257
Ханле (Hanle) 9
Хантен (Hunten) 8, 95
Харви (Harvie) 453
Харгрейвз (Hargraves) 8, 137
Хардер (Harder) 400
Харди (Hardie) 423
Харрисон (Harrison) 258
Харт (Hart) 191, 223, 241
Хедж (Hedge) 232
Хейнзингер (Heinzinger) 509
Хейс (Hays) 256
Хендерсон (Henderson) 313
Хендерсон-Селлерс (Henderson-Sellers) 192
Хенриксен (Henriksen) 409
Херрманн (Herrmann) 456
Херст (Hirst) 477, 478, 485
Хесстведт (Hesstvedt) 409
Хилл (Hill) 174, 341
Химстра (Hiemstra) 320
Холленд (Holland) 34, 104, 105, 109, 208, 238, 421
Холсер (Holser) 8, 62, 343, 446, 454—456, 459, 466, 467, 470, 474
Хортон (Horton) 341
Хоффман (Hoffman) 124, 201
Хуммел (Hummel) 9

Цанле (Zahnle) 105
Цесс (Cess) 191
Цешке (Zeschke) 328

Чапман (Chapman) 503
Чейв (Chave) 9
Чеймидс (Chameides) 411
Чжоу (Chow) 497
Човел (Chauvel) 401
Чоу (Chou) 28, 375, 386, 404

Шарп (Sharp) 313
Шаффер (Shaffer) 488
Шварц (Schwartz) 123, 124
Шеклтон (Shackleton) 522
Шидловски (Schidlowski) 8, 355, 357, 469, 509
Шлангер (Schlanger) 9, 257
Шнерб (Schnerb) 456
Шолле (Scholle) 512
Шольце (Scholze) 40, 83
Шопф (Schopf) 8, 503
Шоу (Schau) 313
Шпейдель (Speidel) 8
Штаудахер (Staudacher) 79
Шумакер (Shoemaker) 516

Эглсон (Egleson) 456
Эдельман (Edelman) 299, 300
Эйгстер (Eugster) 8, 42, 383, 386, 404, 442, 447, 453
Эйхманн (Eichmann) 355
Элдерфилд (Elderfield) 495
Эманн (Ehmann) 27
Эмилиани (Emiliani) 516, 523
Эпстейн (Epstein) 254
Эрвамаа (Erwamaa) 352, 372, 374

Юнге (Junge) 355, 469, 509
Юри (Urey) 13, 419

Ягоутц (Jagoutz) 24, 26, 28
Якобсен (Jacobsen) 75
Янг (Yung) 8, 105—107, 314
Ярошевский 246
Яртарсон (Hjartarson) 409

Предметный указатель

Абитиби, зеленокаменный пояс 313
— палеопочва 298
Аделаида, геосинклиналь 345
Аккреция 11
Алданский щит 365, 372
Алмаз 360
Алюминий в осадочных породах Русской платформы 220
Амадиес, бассейн 420, 421
Амералик, дайки 132
Американская платформа 163
Амитсок, гнейсы 132
Амстердам, палеопочва 298, 301
Анаэробные бассейны 392, 393
Ангидрит 421, 422, 443, 445, 451
— осаждение 439—446
Анортит 108
Антарктикит 445
Апвеллинг 395—397, 402
Архей Канадского щита 155—163
Атабаска, бассейн 301
— палеопочва 298, 301—308
— песчаники 301—307
Атмосфера, взаимодействие с поверхностями континентов 108—113
Атмосферный кислород в докембрии 406—425
Афтиталит 445
Ахондриты 14

Бангемалл, группа 345
Барбертон, нагорье 355
Бауэр, впадина 496
Бивабик, железистая формация 380, 382, 398
Биттер-Спрингс, формация 420, 421
Бишофит 445
Блайнд-Ривер, урановое месторождение 316
— ураноносные конгломераты 358
Блёдит 445, 453, 454
Блэк-Риф, породы 317, 320
Брокмен, железистая формация 383, 384, 398, 402
Бромиды 456
Булавайская группа 355
Булавайя, известняки 345
Булгида, железистая формация 384

Варравуна, группа 421, 423
Вентерсдорп, надгруппа 317, 320, 321
Витватерсранд, бассейн 316—319, 321, 353
— золотоносные конгломераты 316, 320, 322
— система 349
Водород, диссипация из атмосферы 93—96
Водоросли, роль в образовании карбонатных осадков 201
Восточно-Тихоокеанское поднятие 403
Вредефорт, купол 317
Вулканические газы, состав на раннем этапе истории Земли 45
Вумен-Ривер, железистая формация 365
Выветривание при отсутствии аэрации почв 287—292
Вярилёнкилё, железистая формация 402

Галапагосский спрединговый хребет 209
— центр спрединга 213
Галит 421, 422, 424, 445—447, 450, 451
Ганфлинт 407, 408
Гексагидрит 443, 445
Генривилл, слой 488
Гипотезы происхождения Солнечной системы, физические данные 10—12
Гипс 421, 422, 424, 445
— осаждение 439—446
— растворимость в морской воде 439—442
Глауберит 445
— осаждение 446—451
Глинистые сланцы, изотопный состав 362—366
— — — — углерода 354—362
— — распределение углерода и серы 351—354
Глобальный циклы относительного изменения уровня океана в фанерозое 257
Глобальный геохимический цикл 186
Гойдер-Пасс, диапир 420
Гренвилл, провинция 365
Гриналит 377
Грут-Айленд, месторождение марганца 397
Гуронская надгруппа 281

Дак-Крик, доломиты 399
Далмейн, граниты 140
Дамара, пояс 378
Дасманленд, серия 293
Даспорт, ярус 349
Двал-Хевел, формация 294

Дегазация на раннем этапе истории Земли 80—85
Дейлз-Годж, пачка 380—387, 397—399, 402
Денисон, зеленокаменные породы 282—284
— палеопочва 281—284, 287, 281, 292, 298
Денолт, формация 200
Джекобсвил, песчаники 308, 310
Джиппстаун, серия 349
Джонстон-Хилл, диапир 420
Джофф, пачка 380, 382, 384, 385
Дир-Лейк, серия 364
Доломит 198, 202, 422
— изменения распространенности в течение фанерозоя 259—262
Доломитовая серия 337—339, 439, 355
Доминион-Риф, надгруппа 316, 317, 320, 329
— палеопочва 398—301

Железистые формации 374—405
— — источник железа 382—388
— — определение 375
— — природа и распределение 375—382
— — процессы, приводящие к их осаждению 397—405
Железняки 375, 376
Железосодержащие формации, термин 375

Зеленокаменный пояс нагорья Барбертон 139—154
Земля, возраст и строение 23—29

Иджил, группа 378
Известняк 198
Изменения уровня океана 255—259
Изотопный состав кислорода океанской воды 245—255
— — стронция океанской воды 231—245
— — — речных и озерных вод 233—237
Илламурта, структура 420
Исуа, комплекс 365
Итабириты, термин 375
Ихтиолиты 491, 492

Йилгарн, блок 365, 380

Каинит 445
Калий, изменение содержания в сланцах различного возраста 262—269
— поток в океанскую кору 224
Камасит 14
Камерона модель 12
Камерона и *Пайна* модель 11
Канадский щит 155—163, 203
Канта гипотеза происхождения Солнечной системы 10
Каолинит 108
Кап-Велли, граниты 140
Карбонатные осадки, химия 197—208
Карналлит 445
Кварцевые полосчатые руды, термин 375
Квирк, синклиналь 280
Квирк-Лейк, группа 281
Кейп-Врас, палеопочва 298
Керетти, шахта 367, 369, 371
Кианит 453, 454
Кизерит 443, 445
Кимберли-Элсбург, серия 349
Кислород, изотопный состав в сульфатах морской воды 457, 466, 467
Кислотно-щелочной баланс, значение для истории атмосферного углекислого газа 185—192
Классификации осадочных пород, обогащенных железом 375
Кобальт, группа 281
Кокколиты 261
Комати, формация 141
Конодонты 490—492
Консолидейтид-Денисон, рудник 281
Кремни в протерозойских карбонатных породах 202
Кромберг, формация 141
Круговорот летучих компонентов 85—87

Лабрадорский трог 378, 380
Ламонт-Доэрти, обсерватория 498
Лапласа гипотеза происхождения Солнечной системыы 10
Ледвилл, известняки 340
Лейк-Сьюпириор, тип железистых формаций 386—388
Леонит 445
Либерийский щит 378
Литий, содержание в изверженных породах 216
— — — осадочных породах 217—219
Логан, рудник 342
Ломагунди, группа 355, 358
Лорен-Голд, рудники 319
Луна, кора 19, 20
— мантия 20
— происхождение 22
— строение и хронология 19—23

— эволюция и внутреннее строение 19—22

Магадиит 405
Магалисбург, ярус 349
Мадисон, известняки 340
Мак-Артур, бассейн 421
— группа 345
Маллмен, слои 397
Марра-Мамба, железистая формация 380, 382, 384
Матиненда, формация 281
Маунт-Брюс, супергруппа 345
Маунт-Мак-Рей, сланцы 384
Маунт-Сильвия, формация 384
Мёккиаваара 369
Метаосадки района Исуа 131—138
Метеориты, возраст 13, 14
— железные 14
— железокаменные 14
— каменные 14
— происхождение и возраст 13—19
— состав и строение 14—19
Миддл-Маркер, слои 140
Миннесотаит 377
Мишипикотен, железистая формация 365
Моланго, месторождение марганца 397
Монтана 380, 382
Моодис, формация 140—143, 337, 339
Морские эвапориты и состав морской воды 436—457
Мпагени, граниты 140

Набберу, бассейн 378
Найобрера, известняки 342
Неурановые катионы (НУК) 330
Нехден, ярус 510
Нидерхейн, бассейн 510
Никопольское месторождение марганца 397
Ниписсинг, диабазы 280, 281, 322
Норт-Пулк, купол 406
Нью-Квирк, рудник 319, 322
Нью-Олбани, сланцы 488, 489

Обломочные минералы в осадочных породах 316—331
Образование Fe^{2+} в морских осадках 388—395
Огайо, сланцы 468
Озоновый слой 409—411
Океанская вода как хранилище морских сульфатов 465, 466
Оку, скважина 371
Олтин, формация 340
Онвервахт, группа 139—141
Онгелук, лава 293
Органический материал, продуктивность и сохранность 411—425
Оутокумпу, комплекс 365, 367
— рудник 369, 371
— сланцы 352, 366—373

Пааккё, железистая формация 402, 404
Палеонтология архейского и палеозойского эонов 406—411
Палеопочвы 280—316
— в районе Эллиот-Лейк 280—292
— на древних базальтах Хекпорт 293—298
— Южной Африки 299—301
Паунд, кварциты 504
Первичные газы, вынос в атмосферу 69—80
Первичный океан 113—124
— — соленость 113
Пер-Гейджер, месторождение 404
Перенос Fe^{2+} в близповерхностных условиях 395—397
Пикромерит 445
Пилбара, блок 139, 365, 406
Пирит 316
Полигалит 443, 445, 446
Прейскиль-Пойнт, палеопочва 308—312
Претория, группа 293, 349
Прокариоты 407, 409
Пронто, палеопочва 285—287, 291, 292, 298
— рудник 281
Пуэрто-Рико, желоб 211

Раковинный известняк 456
Рапитан, группа 378
Редкие газы, содержание и распределение 33—45
Рингвуд, эвапориты 421—423
Ройберг-Фетсат, породы 293
Русская платформа 203—207, 218—220, 222, 223, 260, 263, 264, 266—268, 493, 494
— — позднекембрийские и фанерозойские осадки 163—182

Садбери, провинция 365
Салсбери-Кэп, граниты 140
Сан-Педро, впадина 504
Санта-Барбара, впадина 504
Свазиленд, система 142, 317, 349, 378

Северо-Американская платформа 204, 260, 345, 346
— — позднекембрийские и фанерозойские осадки 163—182
Северо-Американский кратон 468, 469
Седдлбек, синклиналь 140
Сендспрут, формация 141
Сера, изотопный состав в сульфатах морской воды 457—463
— содержание в углеродосодержащих осадках 467—470
Сильвин 445
Сильвинит 454
Сингенит 445
Система сера — углерод — кислород 470—475
Скорости спрединга океанского дна 255—259
Сланцевые пояса Зимбабве 365
Слоистые гематитовые кварциты, термин 375
Слоистый железняк, термин 375
Современные осадки 182—185
Сокомен, формация 400, 401, 405
Солнечная небула 17, 18
Стип-Рок, группа 313
Строматолиты в протерозойских осадках 201
Стронций, геохимический цикл 237
— содержание в морских карбонатах 497—501
Судзак, формация 479
Сульфат-редукция бактериальная 363
Сьюпириор, провинция 155, 313

Такониты, термин 375
Тарфая, бассейн 227
Тахигидрит 445
Тенардит 445
Тиспрут, формация 141
Трансвааль, бассейн 293
— надгруппа 140, 293, 317, 320, 337—339, 394
Трансвааль—Доломит, разрез 198—200
Тухолит 319
Тэнит 14

Углеродистые сланцы, химический состав 366—374
Уейлбэк, сланцевая пачка 384
Уили-Уолли, формация 384
Уиски-Лейк, зеленокаменный пояс 280
Уиттенум, доломиты 384, 399
Уонгарра, вулканиты 384
Уранинит, кинетика окисления и растворения 322—326
— реки Инд 326—328
— рудные месторождения детритусового типа 316—322
Урановые руды района Блайнд-Ривер — Эллиот-Лейк 316, 320—322, 326, 329
Ураноносные конгломераты бассейна Витватерсранд 316, 317, 329

Фиг-Три, серия 140—153, 349, 365
Фортескью, группа 406
Форт-Райли, известняки 342
Фосфаты морские, распределение редкоземельных элементов 490—497

Хамерсли, бассейн 345, 385—387, 396, 398, 399, 401, 402, 406
— группа 384
— провинция железистых кварцитов 383, 384
Хекпорт, базальты 292—294
— палеопочва 293—298
Хермоса, формация 342
Химическия реакции в атмосфере 96—107
Химия карбонатных осадков 197—208
Хог-Лейк, группа 281
Хондриты 14
Хооггеноег, формация 141
Хунза, река 316

Центральная Лабрадорская впадина 401
Цианобактерии 407, 408, 412
Цикл магния в океанах 208—214
— фосфора 413
Циркуляция океанской воды через срединные хребты 214—259

Черные сланцы фанерозоя 475—490
Чиатурское месторождение марганца 397
Чилбоу, антиклиналь 280

Шашонг, группа 378
Шеба, формация 143—153
Штольцбург, синклиналь 140

Эвапориты как сливные потоки морского сульфата 463—465
Эвкариоты 408, 503
Эдиакарская фауна 504
Эйлум, сланцы 489
Эллиот-Лейк, урановое месторождение 316, 321

— урагоносные конгломераты 353
Эпсомит 443, 445
Эссаоуира, бассейн 227
Эфебий Канадского щита 155—163
Эфебийская железистая формация 160

Южно-Атласский разлом 227

Юри эффект 419
Юрика, синклиналь 140

Явапаи, серия 378
Янгер, плутоны 140
Яндикугина, сланцевая пачка 384
Японский желоб 222

Географический указатель

Австралия 139
Агадир, каньон 227
Азовское море 164
Албанел 157, 265
Алис-Спрингс 420, 421
Аллер 456
Алтай 378
Амадиес, озеро 420
Амазонка, река 234, 235
Амос-Баррот 156
Ангара, река 456
Асквалагна 517
Астрахань 164
Атикокан 156
Аттикамаген 157, 265

Бадплас 140
Балтийское море 164
Баннефьорд 468, 488
Барбертон, нагорье 139—154, 359
Баренцево море 164, 183
Беатус, горы 378
Белое море 164
Белозерское 378
Бермудское поднятие 211
Бетал 317
Биг-Хорн-Каунти 340
Биедмо 156
Бир, река 234
Блайнд-Ривер 280, 322
Блейк, плато 211
Блейк-Багамский внешний хребет 211
Большое Соленое озеро 234
Большой каньон 70, 313
Бонни, озеро 235
Боракс-Майн 458
Босфор, пролив 476
Ботнический залив 164
Ботсэп 199
Боттаччионе 517
Бразос, река 234
Бракпан 349
Брест 164
Бритс 339
Бронкхорстспрейт 349
Брянск 164
Бэнк-Крик 317

Вааль, река 293
Вайз-Каунти 469
Вайлуку, река 234
Ванда, озеро 235
Ванкувер 503
Вашингтон-Каунти 469
Вебер, река 234
Великие озера 280
Веллингтон 456
Вермиллион 364, 378
Верхнее, озеро 234, 310, 378
Виктория 25
Вильнюс 164
Виндзор 456
Виниярви 367
Вирджиния 317
Виталампи 369
Витватерсранд 378
Витимо-Патомское нагорье 264
Виттенум 383
Внешние Гебриды 132
Волга, река 164
Волгоград 164
Восточный ранд 317
— Трансвааль 139, 199, 293
Вумен-Ривер 364, 366
Высокий Атлас 227
Вярилёнкилё 400

Гавайи, остров 70
Ганфлинт 157
Гаттерас, абиссальная равнина 211
Годерих 458
Горго-и-Сербара 517
Готландская впадина 468, 485, 488
Готхоб 132
Гоуганда 157
Грант-Каунти 342
Гренландия 131
Гриквataун 378
Губбио 517
Гудзонов залив 155
Гурон, озеро 234, 280

Дарвин 420
Дарданеллы, пролив 476
Денисон 280
Десмелойзес 156
Джексон-Каунти 469
Джексон-Крик 342
Джордан, река 234
Джордж, озеро 235
Диш-Хилл 42
Днепр, река 164, 476
Долина Смерти 491
Дон, река 164
Драйзер-Вайхер 25
Дунай, река 476

Дурбин 293
Дьюпероу 456

Жиронда, река 494, 495
Житомир 164

Зальцбург 456
Западный Ранд 317
Зварткопи-Бар 349

Иваново 164
Имарссуак 133
Иматака, комплекс 378
Инд, река 326, 328
Иоганнесбург 296, 317
Исуа, район 131, 365, 378
Итконсейло 317

Йейл, река 234

Каави 369, 371
Кабинакагами 235
Кайкири 371
Калач 164
Калифорнийский залив 457
Канарские острова 227
Капмунден 140
Капохо 70
Капская провинция 293
Капфенштейн 25
Карлсбад 458
Карское море 164
Каспийское море 164
Кассел, озеро 235
Кастер-Каунти 342
Каттарогес-Каунти 469
Каувери, река 235
Кейп-Айленд 491
Кейптаун 293
Кейп-Ура 313
Келлервард-Маунтинс, горы 410
Кемпбелл, плато 522
Кеногами, озеро 235
Кенойевис-Ривер 156
Киев 164
Килборн-Хоул 25
Кинросс 317
Кишинев 164
Кламат, горы 491
Кларк-Каунти 488
Клерксдорп 317
Клотц, озеро 235
Колорадо, река 234
Кольский полуостров 164
Коматипорт 140
Контесса 517
Костер 296
Кривой Рог 378
Куйбышев 164
Култакаллио 369, 371
Купинпуро 371
Курильские острова 387
Курск 164
Кусъярви 367, 369, 371
Кэри-Майн 458
Кэррол-Каунти 469

Лабрадор 132
Лабрадор-Троф 353, 396
Ладожское озеро 164
Лайденберг 349
Лак-дес-Айлс 156
Ланн-Канал, залив 342
Лардер-Лейк 156
Лаример-Каунти 342
Ледвилл 340
Лейк-Амадиес 420
Лейк-Каунти 340
Ленинград 164
Ливенка, река 493
Лийконлахти 367
Лима, река 341
Линкольн-Каунти 469
Л'Ислет 235
Литл-Лонглек 235
Ловать, река 493
Ловер-Элк-Пойнт 456
Локомотив-Спрингс, родники 234
Лонг-Айленд, залив 391
Лос-Крик 140
Луга, река 493
Луконлахти 369, 371
Львов 164

Мадейра, остров 227
Маккуори, хребет 522
Малый Хинган 378
Манитувейдж, озеро 235
Марикон-Каунти 488
Маркетт 308, 310
Мартен, озеро 235
Мартин-Каунти 469
Маскарт, озеро 235
Матан 378
Матачеван 156
Матоваара 371
Матсуоку 70
Маттава, река 235

Мауи, остров 70
Маунт-Либиг 420
Маунт-Мэри 420
Маунт-Шарлотт 420
Мбабане 140
Менихек 157, 265
Мертала 369
Миддлебэк, хребет 378
Миклонен 371
Минас-Жерайс, штат 378
Минск 164
Миссисипи, река 183, 234, 391
Мишипикотен 364, 366, 378
Морро-ду-Урукум 378
Москва 164
Мраморное море 476
Мста, река 493
Муло 371
Мурманск 164
Муром 164
Мэд, река 234

Нелспрут 140, 269
Нерис, абиссальная равнина 211
Нигел 349
Нижняя Калифорния 458
Нил, озеро 420
— река 235
Ниписсинг, озеро 235
Норанда 353
Нордкаап 140
Ньюфаундленд 200

Оаху, остров 70
Оба 156
Обь, река 164
Овертон-Каунти 469
Одендалсрюс 349
Ойл-Сити 340
Ока, река 493
Оранжевая, река 293
Орел 164
Осло-фьорд 468
Оттава, река 235
Оутокумпу 352, 366—368, 370—373, 475
Оходе-Либре, лагуна 458

Парабурду 383
Парадокс 456
Пария, залив 183, 221
Патомское нагорье 264
Пенза 164
Перегрина, каньон 513, 514
Перри-Каунти 469
Перт 383
Петриччио 517
Печора, река 164
Пигс-Пик 140
Пихёселькё 371
По, река 235
Полвиярви 367, 369, 371
Понгола, слои 378
Порт-Огаста 420
Порт-Элизабет 293
Постмасбург 394
Потрилло 25
Прескиль-Пойнт 308
Претория 139, 339
Припять, река 164
Пронто 280
Пуу-Оили 70

Растенберг 339
Рашен-Ривер, река 234
Ред-Лейк 156
Ред-Ривер, река 234
Рейн, река 456
Рейндир, озеро 302
Реми, озеро 235
Рига 164
Рикавеси, озеро 367
Рико 342
Рингвуд-Доум 420
Ройн 353
Рона, река 235
Роув 157
Рут 157

Саанич, залив 503
Садбери 280
Салядо 456
Салина 456
Сан-Карлос 25
Саскуэханна 234
Свазиленд 378
Свартрюггенс 296
Святого Лаврентия, река 235
Северная Двина, река 164
Северное Приладожье 229, 264
Северо-Атлантический регион 132
Северо-Байкальское нагорье 264
Северо-Западные территории 456
Сент-Мэрис, река 235
Сент-Франсис, река 235
Скуриан 132
Соланссаари 369
Солар-Лейк, озеро 411

Солт-Лейк, кратер 70
Солт-Ст.-Мэри 280
Средиземное море 183, 476
Срединный хребет Камчатки 264
Ставрополь 164
Стассфурт 456
Стейнсдорп 140
Стиллорт-Ривер 349
Стип-Рок-Лейк 345
Суккулансало 369, 371
Суоденниеми 313
Суополви 369
Сыктывкар 164

Талвиваара 352, 372, 373, 475, 487
Таллинн 164
Тбилиси 164
Темискамие 157
Тимминс 156
Тихий океан 222
Тодд, река 420
Трансвааль 378, 293
Труа-Пистоль 235

Уайтуотер 157
Уайт-Хилл 70
Уда 378
Улта 371
Ульяновск 164
Уолластон, озеро 302
Уотервал-Бовен 293, 296
Уотервал-Ондер 293
Уотери, река 234
Уунди-Бар 349

Финк, река 420
Финляндия 229
Фискенессет 132
Фогельсрусбалт 349
Фэрбенк, озеро 235

Халеакала 70
Хамерсли, хребет 378
Харьков 164
Хатчинсон 458
Хейвлок 140
Хейл, река 420
Хейтияйнен, озеро 367, 369
Хламбаниати, холм 141
Хонсю, остров 222
Хуалалаи 70

Центральный массив 70
— Ранд 317

Чапайс 156
Черное море 164, 183, 392—395, 468, 476—478, 488

Шеба, холм 141
Шотландия 132

Эбеко, вулкан 387
Эвандер 317
Эллиот-Лейк 280, 321, 322
Эниветок, атолл 411
Эри, озеро 234
Эш-Мидоус 491

Южная Африка 139
Южный Ранд 317

Ягерсфонтейн 70
Ярославль 164

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора перевода 5
Предисловие 7
1. Происхождение Солнечной системы 10
2. Поступление химических компонентов в атмосферу на самом раннем этапе истории Земли 33
3. Поступление и круговорот летучих компонентов на раннем этапе истории Земли 68
4. Химия атмосферы и океанов самого раннего периода истории Земли .. 92
5. Кислотно-щелочной баланс системы атмосфера — океан — земная кора 130
6. Карбонаты, глины, реакции обмена 197
7. Кислород в атмосфере докембрия: данные по континентальной среде .. 279
8. Кислород в атмосфере докембрия: данные по морской среде 336
9. Состав атмосферы и океанов в фанерозое 435
Именной указатель 539
Предметный указатель 543
Географический указатель 548

5227