

В. А. ТВЕРДОХЛЕБОВ
**УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА В ГЛУБИННЫХ
ЗОНАХ ЗЕМЛИ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 IV 1971)

Концентрация вещества составляет существенную часть процесса геохимической миграции элементов и является, как неоднократно отмечал А. Е. Ферсман, важнейшим явлением природы, определяющим возникновение всех многообразных геохимических комплексов планеты, в том числе месторождений полезных ископаемых.

Процесс миграции отнесется к явлениям молекулярного (атомарного) переноса в силовых полях Земли. Изучение процессов молекулярного переноса в глубинных зонах Земли, недоступных для петрологических наблюдений, принципиально отлично от изучения аналогичных процессов в лабораторных условиях. Если в лабораторном эксперименте задача наблюдателя заключается в выяснении закономерности переноса известного (заданного) вещества при изменяющейся термодинамической обстановке, то в данном случае она заключается в том, чтобы выяснить, какое именно вещество, в силу своих индивидуальных особенностей, сможет образовывать концентрации в конкретной области Земли, если для этой области параметры силовых полей известны. Очевидно, что с помощью обычного аппарата физико-химического анализа, приспособленного к решению «прямой» задачи о переносе вещества, эта проблема не может быть решена.

Один из возможных способов решения указанной проблемы, который основан на совместном анализе условий массопереноса, описываемых теорией необратимых процессов, и условий равновесия частиц в тепловом и гравитационном полях, описываемых физикой сплошных сред, изложен в настоящей статье.

Существенное влияние на миграцию атомов оказывают только гравитационное и тепловое поля. Силы электростатического взаимодействия во много раз превосходят гравитационные силы, но они действуют только на заряженные частицы и близкодействующие. Энергия теплового отталкивания начинает преобладать над энергией электростатического притяжения при $T = 1000^\circ \text{K}$ на расстоянии порядка $r \geq (2e^2/3kT) \approx 100 \text{ \AA}$.

Это расстояние весьма мало по сравнению с длиной пути мигрирующего атома, соизмеримой в общем случае с величиной радиуса планеты.

В соответствии с теорией необратимых процессов ⁽¹⁾ уравнение плотности потока массы запишем следующим образом:

$$I_i = L_{11}X_1 + (-L_{12}X_2),$$

где I_i — плотность потока массы вещества i ; X_1 и X_2 — обобщенные термодинамические «силы», выраженные через напряженность анализируемых полей: $X_1 = dT/dz$, $X_2 = g$, где dT/dz — температурный градиент и g — ускорение силы тяжести в направлении оси z ; L_{11} и L_{12} — характеристические коэффициенты переноса массы в тепловом и гравитационном полях.

В случае динамического равновесия, когда число поступивших в систему частиц равно числу убывших, $I_i = 0$ и $L_{11}X_1 = L_{12}X_2$.

Обобщенный характеристический коэффициент взаимодействия β равен

$$\beta = L_{11}/L_{12} = X_2/X_1 = g/(dT/dz). \quad (1)$$

Очевидно, что коэффициент β является скалярной величиной и, в силу потенциальности описываемых полей, может иметь только положительное значение: $\beta = (g) / (dT / dz) > 0$.

Теория необратимых процессов не определяет физического смысла коэффициентов взаимодействия, и задача теперь заключается в нахождении конкретного значения величины β .

Равновесие частицы в поле силы тяжести и в тепловом поле описывается известным соотношением:

$$dT / dz = -(g / C_p). \quad (2)$$

Сравнивая условия отсутствия массопереноса (1) и условия динамического равновесия частицы в тепловом и гравитационном полях (2), находим условия динамического постоянства массы вещества i в открытых системах:

$$\beta = C_p \text{ и } C_p = g / (dT / dz). \quad (3)$$

Знак минус, стоящий слева от знака равенства в формуле (2), опущен по соображениям, приведенным выше. Характеристическим коэффициентом взаимодействия при молекулярном переносе в тепловом и гравитационном полях является, следовательно, удельная теплоемкость вещества C_p^i .

Необходимо, далее, различить условия концентрации и условия рассеяния вещества i . Обратимся к общетеоретическим представлениям.

Отношение $g / (dT / dz)$ можно представить как меру внешнего воздействия среды на систему, а теплоемкость C — как меру способности вещества поглощать поток внешней энергии, т. е. меру внутреннего противодействия системы. Из общезначимого опыта известно, что в тех случаях, когда мера внутреннего противодействия больше меры внешнего воздействия, система находится в устойчивом состоянии и способна увеличивать свою массу или массу составляющих ее фаз, тел и веществ (²).

На основании этих соображений определим условия увеличения массы компонента i в системе, т. е. условия концентрации вещества, в окончательном виде:

$$C_p \geq g / (dT / dz). \quad (4)$$

Соотношение $C_p = g / (dT / dz)$ описывает состояние равновесной (наиболее вероятной) стратификации данного вещества в силовых полях Земли. Соотношение $C_p < g / (dT / dz)$ соответствует условию рассеяния данного вещества, его уходу из исследуемой зоны.

Поставленная задача решена. Полученное соотношение (4) учитывает совместное воздействие полей силы тяжести и температур на индивидуальное вещество, обобщенные внутренние свойства которого выражены через величину теплоемкости C_p , и определяет условия его концентрации в заданной термодинамической области.

Соотношение содержит непосредственно заданные величины и в дальнейшей математической обработке не нуждается. Используя полученную формулу, можно рассчитать модели равновесной химической стратификации вещества для любой области планеты в конкретных условиях геологических инфраструктур: геосинклиналей, платформ, океанических плит и т. д. — и для различных геологических эпох. Поскольку учитываемые факторы переноса являются универсальными, то формула может быть применена и при анализе химического разреза любой другой планеты.

Рассмотрим несколько примеров практических расчетов по предлагаемому методу при решении различных геологических задач.

Пример 1: расчет предельно высокого атомного веса элемента, способного образовывать концентрации в приповерхностных горизонтах Земли.

Примем предельно высокий температурный градиент для земной коры равным 90—100 град/км ⁽³⁾. Используя закон Дюлонга — Пти, получим

$$\mu \leq \frac{C_p^* \nabla T}{g} = \frac{24,95 (90 \div 100)}{9,81} = 229 \div 254.$$

Здесь C_p^* — грамм-атомная теплоемкость твердого одноатомного вещества, равная 24,95 дж/г·моль·град. Полученный ответ означает, что предельно высокие атомные веса элементов, способных образовывать концентрации в земной коре, соответствуют ряду актиноидов периодической системы элементов. Решение непротиворечиво.

При помощи аналогичного расчета можно установить, что для концентрации гипотетического сверхэлемента № 126 (массовое число $M = 310$) минимально необходимый температурный градиент равен

$$\nabla T = \frac{gM}{C_p^*} = \frac{9,81 \cdot 310}{24,95} \approx 122 \text{ град/км.}$$

Пример 2: расчет химического состава вещества на глубине порядка 60—100 км (ниже границы Мохоровичича).

Примем $g = 9,85 \text{ м/сек}^2$ ⁽⁴⁾. Температурный градиент равен ⁽⁵⁾: а) для холодных областей $dT/dz = 8 \text{ град/км}$, б) для разогретых областей волновода $dT/dz = 10 \text{ град/км}$. Минимально необходимая теплоемкость вещества, способного образовывать концентрации в этой зоне C_p^w (наиболее вероятная теплоемкость), будет равна соответственно:

$$\text{а) } C_p^w = \frac{g}{dT/dz} = \frac{9,85}{8,0} = 1,24 \text{ дж/г} \cdot \text{град};$$

$$\text{б) } C_p = \frac{9,85}{10,0} = 0,985 \text{ дж/г} \cdot \text{град.}$$

Сопоставление с таблицами удельной теплоемкости веществ в функции температуры показывает, что условию концентрации $C_p^i \geq C_p^w$ удовлетворяют в случае а): карбиды типа муассанита SiC, графит, алмаз и углеводороды — битумы и нефть, а также водород, гелий, гидриды легких металлов — лития, бора и бериллия; в случае б): окислы кремния, магнезия, калия, натрия и алюминия, менее вероятны перечисленные выше вещества. Концентрации окислов железа и кальция здесь запрещены; область их концентрации лежит выше по разрезу.

Полученное решение позволяет установить, что в зоне волновода зарождается существенно щелочная ультраосновная магма типа пиропового перидотита, в той или иной степени насыщенная модификациями и соединениями углерода, участки концентрации которого имеют, по-видимому, островной характер. Выше по разрезу формируется базальтовая магма нормального ряда. Выводы не противоречат существующим представлениям о формировании эклогитового слоя и позволяют объяснить парагенетические ассоциации алмаза, графита и муассанита с породами щелочного ультраосновного ряда, наблюдаемые в кимберлитах и каменных метеоритах, а также не объясненную до сих пор связь нефтегазопоявлений с кимберлитовыми трубками и присутствие битумов в каменных метеоритах.

Пример 3: расчет наиболее вероятного состава ядра Земли. На глубине порядка 6000 км $g = 1,22 \text{ м/сек}^2$ (согласно решению 1 Булларда ⁽⁴⁾), температурный градиент равен примерно 0,08 град/км. Вероятная теплоемкость $C_p^w = 1,22/0,08 = 15,2 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$.

Столь высокой удельной теплоемкостью обладает только водород ($C_p^H = 20,63 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$). Наиболее вероятен, следовательно, водородный состав ядра планеты.

При этом решении возникает несоответствие между плотностью вырожденного электронного газа и плотностью в центре Земли, рассчитанной по геофизическим данным. При давлении $P = 3,5 \cdot 10^6 \text{ атм.}$ плотность вырожденного газа для водорода по ⁽⁶⁾ равна:

$$\rho_0 = \sqrt[5]{\left(\frac{P}{k}\right)^3} \cdot \mu' = 0,54 \text{ г/см}^3,$$

в то время как по геофизическим данным плотность ρ равна $12,61 \text{ г/см}^3$ (решение 1 Булларда ⁽⁴⁾). Однако при расчете плотности «металлизированного» вещества совершенно необходимо учитывать плотность ионной (в данном случае — протонной) составляющей газа. Последняя, как отмечает Л. Х. Аллер ⁽⁶⁾, рассчитывается по уравнению состояния идеальных газов. В этом случае при $T = 400^\circ \text{ К}$

$$\rho = \frac{\mu P}{RT} = \frac{1,35 \cdot 10^{12}}{8,3 \cdot 10^7 \cdot 4 \cdot 10^3} \approx 14 \text{ г/см}^3.$$

Сходимость с геофизическими данными удовлетворительная.

Аналогичный расчет для внешнего ядра Земли показывает, что в этой области планеты наиболее вероятен гелиевый или гелиево-водородный состав вещества. Поскольку гелий сохраняет свойства жидкости практически при любых значениях термодинамических параметров, то можно предположить, что с этим его свойством связано поглощение поперечных сейсмических волн в описываемой зоне.

Пример 4: расчет наиболее вероятного состава газа в атмосфере Венеры. По данным станции Венера-4, температурный градиент венерианской атмосферы в интервале высот 50—20 км близок к адиабатическому и равен $9,4 \text{ град/км}$ ⁽⁷⁾. Величина C_p^w в этом случае равна: $C_p^w = 8,52 / 9,4 = 0,90 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$. Полученная величина весьма близка к величине удельной теплоемкости углекислого газа ($C_p = 0,88 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$ для широкого диапазона температур). Следовательно, для состава венерианской атмосферы наиболее вероятен углекислый газ, что соответствует результатам инструментальных наблюдений. Аналогичный расчет для условий атмосферы Земли определит величину $C_p^w = 1,05 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$, равную теплоемкости наиболее распространенного газа земной атмосферы — азота N_2 .

Пример 5: оценка возможности появления гранитной и базальтовой магм в приповерхностных областях Земли. C_p базальтов при температуре внедрения 1100° С равна $1,45 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$, C_p гранитов при $T = 800^\circ \text{ С}$ равно $1,13 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$ ⁽⁸⁾. Минимальный температурный градиент, необходимый для равновесного существования этих магм, равен соответственно $6,77$ и $8,68 \text{ град/км}$. Следовательно, чем древнее (холоднее) область, тем больше вероятность, что внедрение гранитов окажется запрещенным и их место займут базальты. Действительно, наиболее древние платформы мира залиты мощными потоками и силами базальтов.

Полученное соотношение позволяет определять изменение химизма пород при возникновении длительных стрессовых напряжений. В этом случае вместо величины напряженности поля силы тяжести следует ввести величину напряженности барического поля $E = \frac{1}{\rho} \nabla p$:

$$C_p^i \gg (1/\rho) (\nabla p / \nabla T). \quad (5)$$

Формула условий концентрации позволяет также описывать и исследовать соотношения между массой, радиусом, температурным режимом и химическим составом планет и их эволюцию во времени. Для этих целей следует использовать следующую модификацию соотношения (4):

$$C_p^i \gg g / (dT/dz) = \gamma M / (R^2 dT/dz) = \frac{4}{3} \pi \gamma \bar{\rho} R / (dT/dz), \quad (6)$$

где M , R и $\bar{\rho}$ — соответственно масса, радиус и средняя плотность вещества планеты.

Институт земной коры
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
13 IV 1971

Иркутск
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, М., 1960.
² В. Ф. Леонова, Термодинамика, М., 1968. ³ Справочник физических констант горных пород, М., 1969. ⁴ Б. Гутенберг, Физика земных недр, М., 1963. ⁵ Я. Б. Смирнов, ДАН, 177, № 2, 328 (1967). ⁶ Л. Х. Аллер, Астрофизика, М., 1955.
А. П. Виноградов, Ю. А. Сурков и др., ДАН, 179, № 1, 37 (1968).
Фр. Берч, Дж. Шерер, Г. Спайсер, Справочник для геологов по физическим константам, М., 1949.