



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ГЕОХИМИЯ

БЫЧКОВ
АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

—
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
VK.COM/TEACHINMSU.



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
СЕМАНОВУ АНАСТАСИЮ СЕРГЕЕВНУ

Содержание

Лекция 1 Введение в геохимию. Предмет и методы геохимии. История геохимии..	6
Предмет и методы геохимии	6
История геохимии	7
Лекция 2 Космическая распространённость элементов	9
Вещество, из которого состоит наша планета	9
Зависимость распространенности элементов от порядкового номера	10
Закономерности распределения изотопов. Космологический нуклеогенез	11
Лекция 3 Химический состав метеоритов.....	14
Виды метеоритов.....	14
Химический состав метеоритов.....	16
Лекция 4 Химия планетных тел.....	21
Планеты - гиганты.....	21
Планеты земной группы	22
Лекция 5 Геохимическая классификация элементов	24
Классификация В.И. Вернадского	24
Классификация В.М. Гольдшмидта	24
Космохимическая классификация элементов	25
Лекция 6 Геохимия Земли. Геохимия мантии.....	27
Источники информации о химическом составе Земли	27
Физические параметры Земли.....	28
Геохимия мантии Земли	28
Лекция 7 Строение мантии Земли и образование Солнечной системы.....	33
Мантия Земли	33
Формирование Солнечной системы и Земли	34
Лекция 8 Энергия геологической активности	38
Энергия Земли	38
Формы нахождения элементов в Земле	39
Лекция 9 Изоморфизм. Факторы миграции химических элементов	43
Применение изоморфизма.....	43
Факторы миграции химических элементов	45
Геохимические барьеры	47

Лекция 10 Изотопная геохимия.....	49
Виды радиоактивного распада.....	50
Методы измерения концентраций изотопов.....	51
Радиоактивные и радиогенные изотопы	52
Радиоуглеродный метод	53
Лекция 11 Радиоизотопное датирование.....	54
Радиоуглеродный метод(продолжение).....	54
K-Ar метод	56
Ar-Ar метод	58
Rb-Sr метод	59
Лекция 12 Радиоизотопное датирование (продолжение)	62
Sm-Nd метод	62
U-Th-Pb метод.....	63
Радиогенные изотопы как петрогенетические индикаторы.....	65
Лекция 13 Радиоизотопное датирование(продолжение). Геохимия стабильных изотопов.....	67
Rb-Sr метод	67
Стабильные изотопы лёгких элементов.....	69
Фракционирование стабильных изотопов	70
Лекция 14 Применение изотопной геохимии	72
Задачи изотопной геохимии.....	72
Источники вещества	72
Специфические процессы.....	76
Палеотемпература	78
Лекция 15 Геохимия стабильных изотопов. Геохимия магматизма	80
Масс - фракционирование	81
Геохимия магматизма. Особенности.....	83
Поведение микроэлементов	84
Кристаллизационная дифференциация	86
Лекция 16 Геохимия магматизма (продолжение).....	89
Распространённость магматических пород.....	89
Механизмы магмообразования на Земле	89
Толеитовые базальты	93

Лекция 17 Толеитовые и щелочные базальты.....	96
Толеитовый магматизм.....	96
Щелочные базальты	97
Известково-щелочной магматизм.....	100
Лекция 18 Известково-щелочной и гранитоидный магматизм.....	102
Известково-щелочная серия.....	103
Гранитоидный магматизм	106
Геохимия метаморфизма	107
Лекция 19 Геохимия гидротермального процесса.....	108
Особенности гидротермального процесса.....	108
Состав гидротермальных растворов.....	110
Основные формы переноса элементов в гидротермальных системах	111
Лекция 20 Причины рудообразования	115
Растворимость AgCl и ZnS	115
Факторы рудообразования	116
Чёрные курильщики.....	118
Лекция 21 Химическая модель земной коры	120
Средний состав земной коры	120
Химический состав континентальной коры	123
Геохимия осадочного процесса	125
Лекция 22 Геохимия осадочного процесса.....	127
Классификация осадочных образований по Гольдшмидту	127
Сопоставление осадочной оболочки с магматическими породами	128
Лекция 23 Геохимия гидросферы	131
Структура гидросферы	131
Состав океана и его эволюция	134
Лекция 24 Геохимия атмосферы.....	138
Состав атмосферы	138
Происхождение и эволюция атмосферы.....	139
Лекция 25 Геохимия атмосферы. Геохимия биосферы	142
Глобальное потепление	142
Биогеохимические функции живого вещества.....	144
Происхождение жизни на Земле.....	145

Лекция 1

Введение

Предмет и методы геохимии. История геохимии. Методология исследования.

Геохимия - наука о распространенности химических элементов, их изотопов в Земле, её оболочках, а также в других небесных телах.

Геохимия – наука о распределении элементов в природных объектах.

Геохимия – наука о поведении элементов в природных процессах.

Цель геохимии: найти геохимические критерии для анализа природных объектов, геохимические методы поиска месторождений полезных ископаемых.

Геохимия весьма тесно связана с науками геологического цикла:

- 1) Кристаллография
- 2) Минералогия
- 3) Петрология

Методы исследования в геохимии:

- 1) Геологические методы – познания о картировании, отборе проб
- 2) Аналитическая химия
 - химия растворов (классическая) – сравнивает эквивалентные взаимоотношения между различными химическими элементами
 - электрохимические методы – основаны на эквиваленте зарядов
 - спектральные методы – основаны на том, что разные электронные оболочки испускают или поглощают характеристические излучения. Относятся все виды электромагнитного излучения: γ – XRF – оптические – ИК
 - масс – спектрометрия – служит для анализа изотопов элементов. Масс-спектр – отношение массы спектра к заряду
- 3) Математические методы – методы обработки данных
- 4) Экспериментальные методы – эксперименты, которые воспроизводят природные условия по критерию подобия. Проблемы: масштаб, время. Задача – получение фундаментальных физико-химических констант
- 5) Физико-химические методы – позволяют использовать константы, полученные в эксперименте для того, чтобы посчитать на масштабы природных процессов
- 6) Собственные методы – использование геохимических индикаторов.
Геохимический индикатор – содержание элементов; отношения элементов (Br/Cl , K/Rb); соотношения изотопов.

Направления геохимии:

- Аналитическая химия
- Физическая
- Экспериментальная
- Прикладная
- Космохимия
- Геохимия изотопов и геохронология
- Геохимические методы поисков
- По объектам (геохимия океанов, осадочного процесса и т. д.)

История геохимии.

Термин «геохимия» в 1838 году ввёл К. Шёнбейн. Химики в то время анализировали минералы и пытались выявить новые элементы.

- 1) Основа геохимии - открытие спектрального анализа (Г. Кирхгоф, Р. Бунзен, 1858 г.)
- 2) Таблица Менделеева – открытие периодического закона (1869 г.), классификация химических элементов
- 3) Открытие радиоактивности семьёй Кюри
- 4) Открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке (М. Лауз, 1913г.)

Только после всех этих открытий геохимия стала наукой о поведении химических элементов.

Основоположники геохимии

- 1) Ф. Кларк (1847-1931) – занимался тем, что получил базу данных о составе горных пород, минералов. Анализируя базу данных, создал первую сводку о средних составах земной коры.
В результате А. Ферсман предложил называть среднее содержание химических элементов в горных породах – кларком.
- 2) В. И. Вернадский (1863-1945) – основоположник геохимии в России.
Сформулировал основные цели и задачи геохимии. Занимался систематизацией составов минералов и представлениями об изоморфизме.
- 3) В.М. Гольдшмидт (1888-1947) – создатель геохимии на западе.
Минералогическое правило фазы Гольдшмидта. Работа по контактовым роговикам, показал возможность использования физической химии для анализа природных процессов. Занимался радиоактивностью, кристаллохимией, классификацией элементов. Труд «Геохимия».
- 4) А.Е. Ферсман (1883- 1945) – создал первый учебник из 4 томов «Геохимия», первый минералогический музей.

- 5) А.П. Виноградов (1895-1975) – основатель кафедры геохимии в Московском университете. Основатель института геохимии.

Лекция 2

Космическая распространенность элементов

Распространенность – среднее арифметическое содержание элемента в объекте.

Единицы измерения:

- Массовые (10^{-2})
- Безразмерные
- Часть на миллион ppm (10^{-6})
- Промилле (10^{-3})
- Часть на миллиард ppb (10^{-9})
- Нормированные
- Объемные

Изучение вещества, из которого состоит наша планета.

До 1940-х годов думали, что состав Вселенной одинаковый. В солнечной системе сосредоточена основная масса вещества – солнце, которое светит. Спектр солнца – спектр излучения абсолютно черного тела с характеристической температурой около 6000К. В нем наблюдается множество темных фраунгоферовых линий. Фраунгофер был первым, кто описал темные линии на фоне непрерывного спектра в 1814 году.

Для того, чтобы понять, как получаются темные полосы, необходимо представить, как устроена верхняя часть солнца. В нем происходят конвективные потоки, верхние оболочки солнца непрозрачные, поэтому перенос энергии происходит при помощи конвекционных ячеек, которые образуют на поверхности солнца конвективную структуру – грануляцию, состоящую из отдельных небольших конвективных ячеек и образующих сложную структуру, которая формируется под воздействием магнита. Солнце не диполь, у него нет магнитных полюсов. Магнитное поле солнца связано с плазмой, и движущиеся потоки плазмы формируют магнитные поля. Магнитное поле солнца – это петли, которые всплывают к поверхности, образуют протуберанцы, которые выбрасывают вещество с огромной скоростью в окружающее пространство, оно долетает до Земли и производит магнитные бури.

Там, где кольцо выходит с поверхности солнца за счет испарения вещества, температура падает, получается пятно – область более низких температур, но температура той плазмы, оказывается в петле более высокой и превышает миллионы кельвинов. Такая сложная структура приводит к тому, что тот свет, который мы видим излучает поверхность солнца – фотосфера, и над ней находится область ионизированного газа. Возбужденные атомы газа поглощают характеристическое излучение. Имеем атомную адсорбцию размером с солнце. Таким образом, внешние

оболочки солнца, где происходит возбуждение или комбинация атомов, и составляет ту самую область, где формируются фраунгоферовы линии.

Расшифровка спектра и измерение интенсивности линий поглощения.

Интенсивность линий связана с концентрацией элемента в этом газе. Концентрации элементов вычисляются через потемнение фотопластины в относительных величинах: $n_i = C_i / 10^6$ атомов Si.

Зависимость распространенности элемента от порядкового номера.

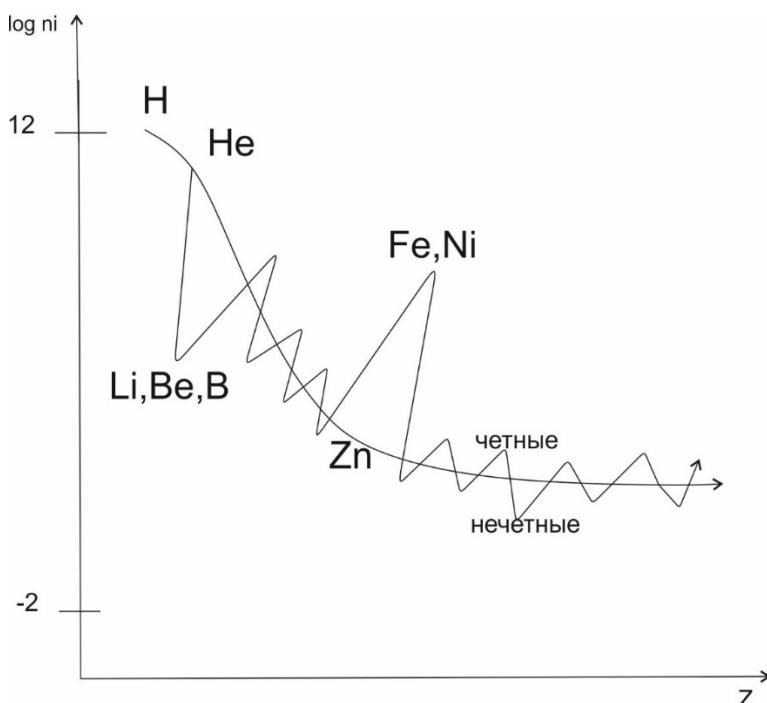


Рис. 1 Зависимость распространенности элемента от порядкового номера

- 1) Элементы имеют разную распространенность
- 2) Есть 2 элемента с порядковым номером 1 и 2, которые распространены больше всего (H и He)
- 3) Далее видна тенденция уменьшения распространенности с увеличением порядкового номера. Сначала тенденция более быстрая, затем замедляется и становится практически горизонтальной.
- 4) Существуют отклонения:
 - после Не следующих элементов аномально мало – это Li, Be, B – минимум
 - максимум – Fe, Ni – аномально много по сравнению с другими элементами
- 5) Четные элементы распространены больше, чем их нечетные соседи.
Иключение – водород.

Закономерности распределения изотопов

Классификация ядер возможна 3мя путями:

- 1) Изотопы - ядра с одинаковым зарядом и разной массой
- 2) Изобары - ядра с одинаковой массой
- 3) Изоплеты - ядра с одинаковым количеством нейтронов

Изотопы важны в геохимии, так как химические свойства элемента определяются электронной оболочкой, которая определяется зарядом ядра.

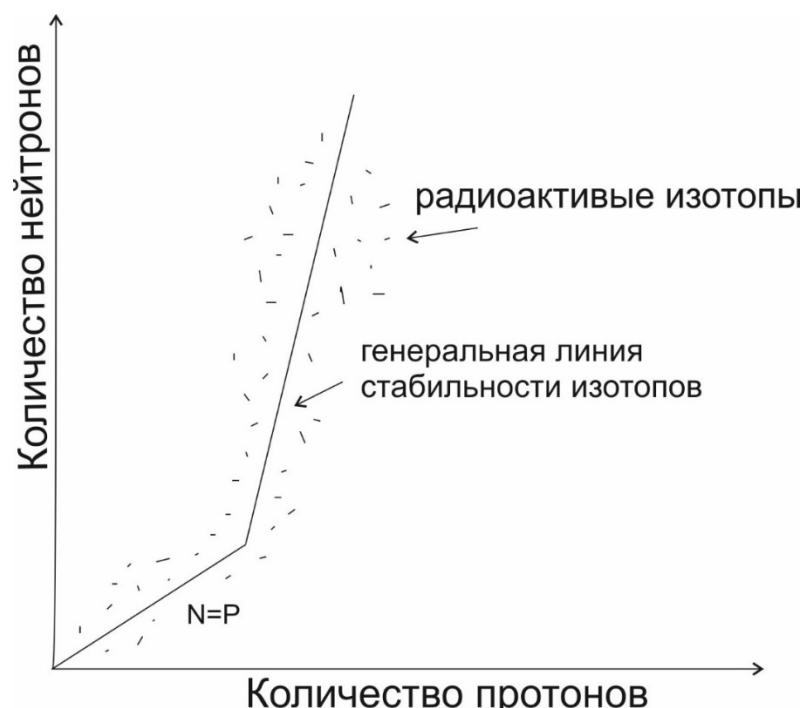


Рис.2 Диаграмма нейтронно-протонная

Нейтроны стабилизируют ядро. Более тяжелые изотопы более радиоактивны. Чем дальше радиоактивные изотопы от линии стабильности, тем меньше у них период полураспада (рис. 2).

Первые закономерности распределения изотопов были выведены Ферсманом.

Правило 4q

Массовое число	Число изотопов	Распространенность в земной коре
$4q$	86	89,5%
$4q+1$	53	2,9%

В земной коре больше элементов, чьё массовое число кратно 4. ${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{36}\text{Ar}$, ..., ${}^{56}\text{Fe}$.

Правило Оддо-Харкинса: четные изотопы распространены больше, чем нечетные

Z	N	Стабильные изотопы
Четные	Четные	165
Четные	Нечетные	55
Нечетные	четные	51
Нечетные	Нечетные	5

Космологический нуклеогенез

Первый элемент, возникший в процессе большого взрыва – Н (протон – 1 сек), затем в меньших количествах ${}^4\text{He}$ – 3 мин и немного ${}^7\text{Li}$. Через 700000 лет появились электроны вблизи ядер, образуя атомы. Н, He, Li – единственные элементы в первых звездах.

Ранняя вселенная не содержала в себе тяжелых элементов и металлов. Следующий этап происходил внутри звёзд-слияние некоторых элементов с образованием тяжелых элементов. В холодных звездах появляются спектры молекулярных элементов.



Рис.3 Диаграмма Рассела- Герцшпрунга

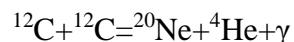
Чем больше масса, тем сильнее светит звезда. Рассмотрим светило, которое в 10 раз по массе больше солнца. Если в 1 место соберем Н, He, Li, то в недрах такого скопления начнется термоядерная реакция (горение водорода).

Водородное горение – $10\text{--}20 \times 10^6 \text{ К}$, плотность 6 г/см^3 . Синтезируется ${}^4\text{He}$

- ${}^1\text{H} + {}^1\text{H} = {}^2\text{D} + \text{e}^+ + \nu$ (нейтрино)
- ${}^2\text{D} + {}^1\text{H} = {}^3\text{He} + \gamma$
- ${}^3\text{He} + {}^3\text{He} = {}^4\text{He} + {}^2\text{H}$

Далее начинается гелиевое горение: 10^8 К , 10^4 г/см^3 . Синтезируются ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{24}\text{Mg}$. Li, Be, B не появляются.

Углеродное горение $T=8 \times 10^8 \text{ К}$. Появляются ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{28}\text{Si}$



Неоновое горение $T=1 \times 5 \times 10^9 \text{ К}$ – O, Mg

Кислородное горение $T=2 \times 10^9 \text{ К}$ синтез ${}^{28}\text{Si}$, появляются ${}^{32}\text{S}$, ${}^{31}\text{P}$.

Кремниевое горение или E-процесс (выделяется энергия, так как масса образования ядра (более тяжелого) оказывается не равна сумме масс продуктов реакции): $T=3 \times 10^9 \text{ К}$ элементы группы железа.

Выделение энергии возможно только до железа (рис. 4). Более тяжелые чем Fe элементы получаются за счет реакции захвата нейтронов. Нейтроны появляются еще на стадии гелиевого и даже водородного горения.

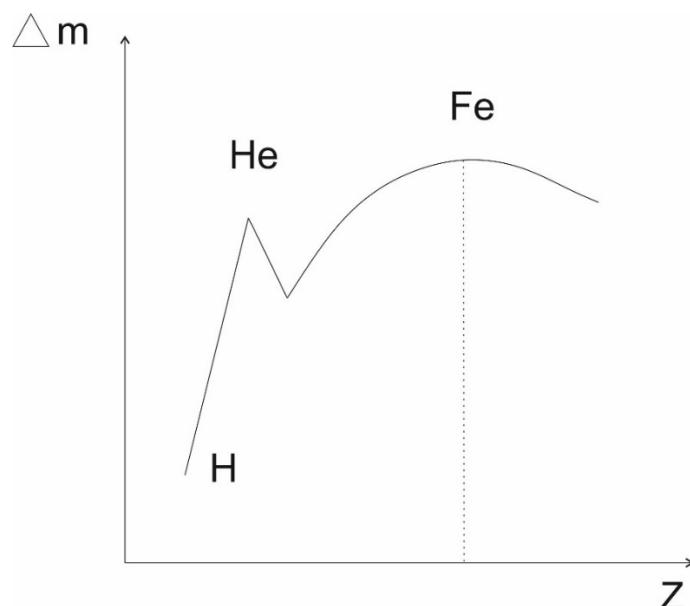
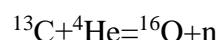


Рис 4. Образование элементов до Fe

Лекция 3

Химический состав метеоритов

Состав Земли сильно отличается от состава солнца. На солнце самые распространённые элементы Н, Не. Земля имеет слишком маленькое гравитационное поле, чтобы удержать эти легкие газы. Земля относится к каменным планетам и имеет другой состав. Необходим новый источник. Это метеориты.

Метеориты-камни, которые падают с неба и достигают поверхности Земли. Это не единственный приток внеземного вещества на Землю. 2 главных источника. Это пыль с характеристическим размером 150 мк, с большими скоростями, представляющие собой хвосты комет. И Объекты больших размеров астероидного происхождения – обломки астероидов – куски камня, размером несколько м, метеориты.

Космическое вещество:

- оседает в виде частиц пыли (в Тихом океане)
- вызывает свечение, появление ионизированных следов, пыли и паров вещества при абляции и фрагментации, спорадических слоев металлов (метеоры, болиды)
- метеориты и метеоритные поля рассеивания
- кратеры, плюмы (возмущение атмосферы)

Наша планета с момента своего образования и до наших дней в течение уже 4,5 млрд лет при движении вокруг солнца испытывает столкновение с разными космическими телами. Бывают микрометеориты и крупные метеориты.

Частицы межпланетной пыли и микрометеориты:

- Собираются в стратосфере (17-19 км) и на орбите
- Скорость 11-35 км/с, D=2-50 мкм, тормозятся на высотах 120-80 км
- Астероидного и кометного происхождения
- Собираются во льдах, донных отложениях
- В основном – сферические частицы со следами нагрева и плавления (>70-90%)

Виды метеоритов

Метеоры - объекты, которые не достигают поверхности и сгорают в атмосфере.

Метеорные потоки - остатки комет. Подавляющее большинство метеоритов поступили на Землю из астероидного пояса. В то же время среди метеоритов были идентифицированы фрагменты пород Луны и Марса.

Метеориты падения - наблюдаем болид-оптическое явление в атмосфере. Падениями считаются метеориты, собранные сразу же после наблюдавшегося торможения метеоритного тела в земной атмосфере.

Метеорит находки – те метеориты, падение которых не наблюдалось. Большинство метеоритов в коллекциях-находки. Каменные метеориты можно спутать с земными породами, они часто остаются незамеченными. Процент каменных метеоритов среди находок заметно ниже, чем среди падений. Железные метеориты легче опознаются, дольше сохраняются в земных условиях и могут быть найдены не только на поверхности, но и в почве на глубине при помощи металлоискателей. Ноба- крупнейший из найденных метеоритов. Также является самым большим на Земле куском железа природного происхождения. Масса - 60 тонн.

Основные классы метеоритов

По составу:



- Железные (или сидериты) состоят главным образом из металла (никелистое железо)
- Каменные (или аэромиты) состоят из силикатов (оливина и пироксена) с небольшим количеством металла.
- Железокаменные (или сидеролиты) – содержат много металла и силикатов.

Статистика на 1970 год:

	Находок	Падений
Железные	553 (90%)	45
Железокаменные	64	15
Ахондриты	11	50
Хондриты	323	596(90%)
	951	706

Где ищут внеземное вещество? Где мало камней – ледники Антарктиды, пустыни. Первый металл, который использовали люди- метеоритное железо. Железные метеориты, как более теплолюбивые тела, падают на лед, проплавляют его и находятся на некоторой глубине. Они концентрируются во внутренних областях аблакции ледника. В Антарктиде очень сухо, поэтому испарение льда (сублимация) превосходит выпадение осадков, поэтому образуются зоны аблакции и затем морены, они характерны образованием голубого льда, где в прозрачном льду можно было увидеть метеориты.

Самый распространенный тип падений, который отвечает правильному распределению метеоритов – хондриты. Они делятся на несколько категорий, самые распространенные – обыкновенные хондриты. Далее – углистые хондриты, более редкий тип метеоритов.

Классификация метеоритов происходит не по признаку минерального состава, а по принципу дифференциации вещества. Делятся на дифференцированные (железные, железокаменные, ахондриты) и недифференцированные(хондриты).

Железокаменные в зависимости от того какие силикаты находятся в них, делятся на полоситы (оливин, пироксен и металлическая фаза) и мезосидериты. Железные метеориты делятся на много классов, это разделение отражает их дифференциацию и зависит от содержания элементов-примесей (Ni, Ge, Ga), которые показывают, что железные метеориты образуют несколько трендов дифференциации, они позволяют судить, что они образовались из нескольких небесных тел, примерно 20 штук.

Состав метеоритов

В метеоритах присутствуют:

- Металлическая фаза – сплав Fe и Ni, в этом сплаве наблюдается структура распада и присутствует 2 фазы – тенит (Fe-Ni сплав, в котором Ni (20-30%), камасит Fe-Ni сплав, Ni 1-3%). В среднем Ni 8%.
- Самородная фаза – Au, Pt- иды, Cu, Sn.
- Примеси – Co, Si, Ga, Ge.
- Сульфидная фаза – троилит (FeS), халькопирит (CuFeS₂), PbS, ZnS, CaS (не встречается на Земле из-за воды), MgS, FeCr₂S₄
- Кислородные соединения – Ol, Opx, Pl, Cpx
- Хромит, апатит
- Редко – CaCO₃, сульфаты
- Очень редко – хлорит, серпентин, магнитит
- Только в метеоритах: Fe₃P – штрейберзит
- В энстатитовых хондритах – TiN₃, SiON
- SiC – муасонит, Fe₂C – когенит
- В углистых хондритах – углистое вещество – органическое, графит

Железные метеориты. Структура распада тенита и камасита. Структуры распада повторяют кристаллохимические очертания и могут быть по октаэдру или тетраэдру – октаэдриты и тетраэдриты.

- Медленная кристаллизация. Время остывания железных метеоритов 1-2 градуса за миллион лет.
- Обломки более крупных тел, размером меньше, чем планеты
- Признаки сепарации металлической фазы-ядер планетезималей – зародыши планет. Найдено около 20 разновидностей железных метеоритов, отвечающих разным планетезималям.
- Дифференциация на металлическую и силикатную фазу. Дифференциация произошла, из-за гравитации, так как металлическая фаза тяжелее.
Изучение железных метеоритов дает нам ключ к пониманию геохимии ядра Земли.

Хондриты

- Хондриты – самый главный тип метеоритов, у них есть хондры – такие выделения, размером 0,2 – 0,3 мм и более, сцеплены матрицей из обломков тех же хондр. Хондриты – капельки раскристаллизованного стекла.
- Хондры сложены минералами, характерными для метеоритов. Могут содержать металлическую и сульфидную фазы. Могут содержать Ol, Px, камасит, стекло. В хондрах образуются скелетные кристаллы, что показывает образование таких кристаллов, когда возникают такие кристаллы. Это быстрая кристаллизация при сильном охлаждении.
- Хондры несут на себе следы быстрого охлаждения и сильного нагрева с плавлением вещества, представляют собой капельки расплава, летающие в космосе. Эти шарики были самостоятельными небесными телами. Далее они сцепились и образовали крупные объекты, обломки которых называются метеоритами.
- Происхождение - конденсация протопланетного облака при снижении температуры, из газовой фазы выпадают капельки расплава, которые летают в космосе – волна увеличения плотности, приводит к соединению капелек в одно целое.
- Не имеют аналогов на Земле
- Хондриты малоплотные, пористые. Формировались в отсутствии сильных гравитационных полей.
- Выделяется 1 класс – углистые хондриты

Углистые хондриты

В углистых хондритах хондр почти нет, образуют кусок цемента, цементируя отдельные включения. Особенность – в максимальной степени содержат летучие компоненты и содержат мало металлов.

- Редкий тип метеоритов
- Имеют специфическую минералогию – хлорит, кальцит, серпентин, магнетит. То есть окисленные и богатые летучими.

- Содержат белые включения – богатые Ca, Mg, Ti (диопсид + анортит + шпинель + перовскит). Это высокотемпературная тугоплавкая ассоциация.
- Изотопная аномалия ^{26}Mg – продукт распада вымершего ^{26}Al ($t = 740000$ лет). Возникает из-за иного соотношения Mg/Al.
- Белые включения – самый ранний продукт конденсации из газа, в конце – органическое вещество.

Органическое вещество метеоритов не имеет биогенной природы, в результате конденсации из протопланетного облака при самых низких температурах.

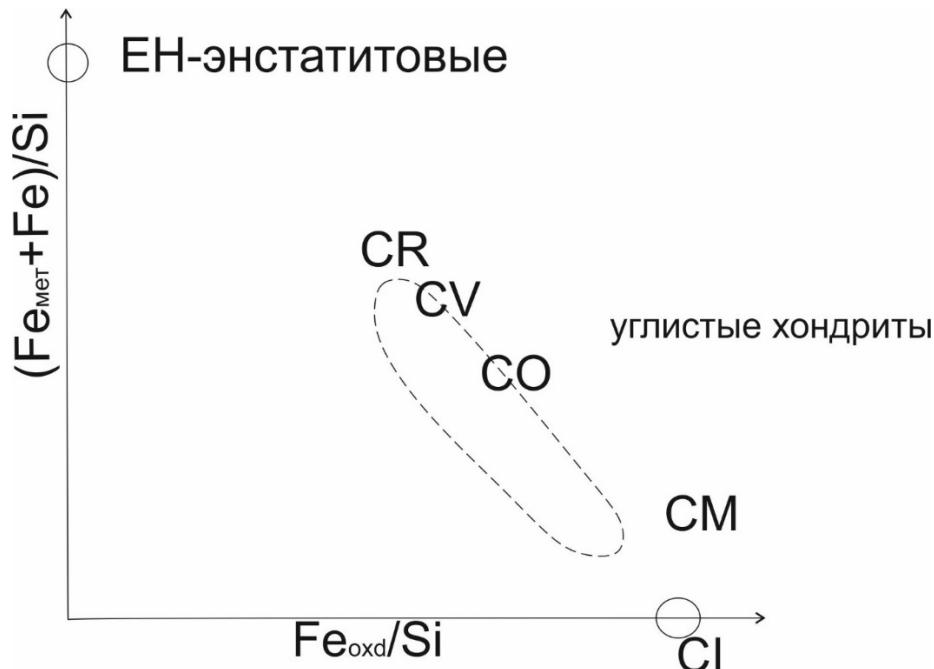


Рис. 5 График классификации хондритов – восстановление железа.

При восстановлении $\text{Fe} - (\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{Fe} + 1/2\text{O}_2$

Кислород испаряется в космос и Fe восстанавливается до металла. Оливин превращается в энстатит (рис. 5). Предельный случай восстановления метеоритов.

Метеориты и солнечное вещество.

Метеориты обеднены летучими компонентами, благородных газов мало, мало умеренно-летучих компонентов (щелочные металлы и другие). Многие элементы уменьшают свою концентрацию по мере эволюции метеоритов. Самый близкий тип к солнцу – CI – тип.

Изотопный состав кислорода. Изотопный состав принято изображать в отклонении от стандарта.

^{16}O , ^{18}O , ^{17}O

$$\delta^{18}\text{O} = [((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{обр}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}})/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}] * 1000 \text{ промилле}$$

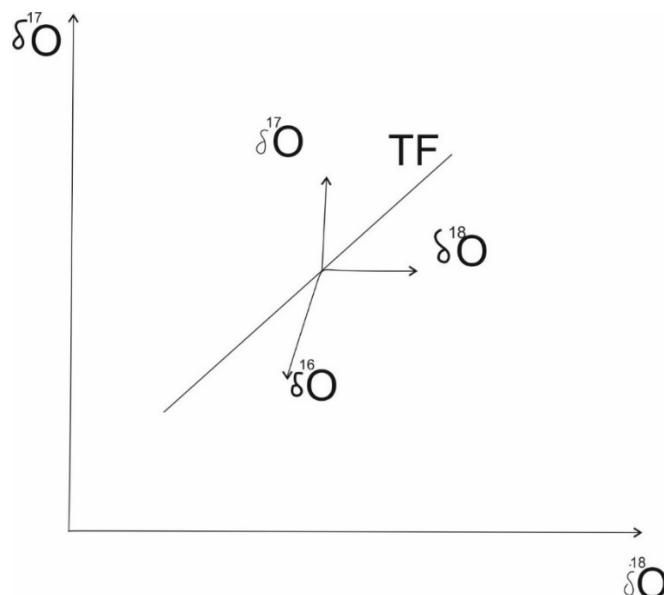


Рис. 6 Изотопный состав кислорода

Возможность определить из каких частей протопланетного диска образовались те или иные объекты солнечной системы.

Хондриты близки к линии изотопного фракционирования Земли.

Ахондриты

Это горные породы, похожие на земные базальты. Различаются по содержанию Ca (рис. 7).

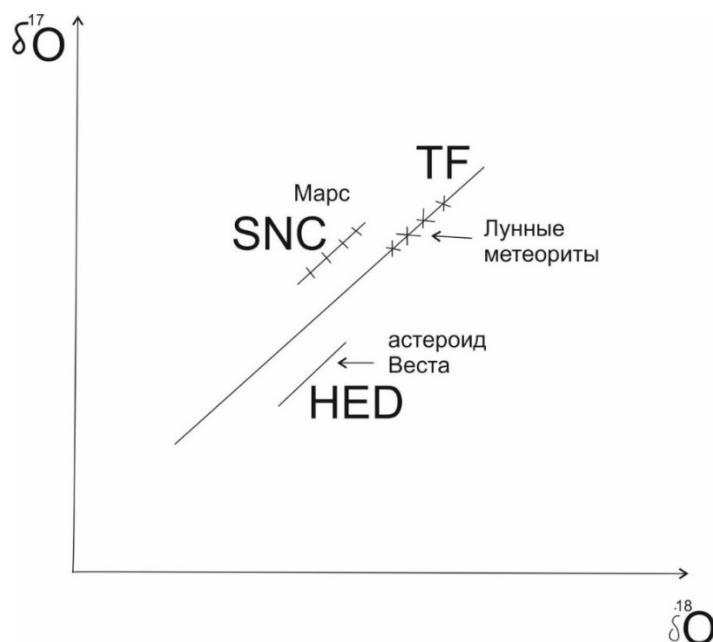


Рис. 7 Ахондриты

Катастрофические горизонты. Раз в 200 млн лет на Землю падает крупный метеорит, происходит катастрофа. Метеориты на Земле находят по содержанию иридиевой аномалии, так как в метеоритах этого вещества много, а на Земле мало.

Выводы

- Два главных типа метеоритов – хондриты (преобладают) и железные
- Основные фазы – Fe, Ni сплав, силикаты (Ol+Px) и сульфидные (троилит FeS). Ассоциация специфическая и ни один из типов метеоритов не похож на породы Земли.
- Распространенность химических элементов в метеоритах близка к Солнечной. Наиболее близки – углистые хондриты.
- Отличия в составе связаны с конденсацией из газа. Мало летучих компонентов.
- Метеориты имели сложную историю. Различные части метеоритов (белые включения, хондры, зерна оливина) имели разное происхождение. Многие метеориты подверглись изменениям – ударному метаморфизму и переплавлению в небольших планетарных телах
- Возраст металлических и каменных метеоритов 4,55 млрд. лет
Дополнение
- На примере метеоритов можно видеть, что главные элементы (Fe, Ni, Si, O, Mg, Ca, S...) дают собственные минералы. Малые элементы ведут себя двояко: одни дают собственные минералы (Au, Cu, Pt, P, C), а другие входят в породообразующие минералы (Ga, Ge, Li, Rb, Co, In...)
- Разделение элементов на устойчивые ассоциации в металлической фазе – Fe, Ni, Co, P, C, [Pt, Ru, Os, Ir, Pd], Ge, Ga, Sn
В силикатной фазе – Si, O, Mg, H [Li-K], [Be-Ba], Al, Sc, Ti, Zr, Th, U, V, Cr, Mn
В сульфидной фазе – S, Se, As, Cu, Ag, Zn, Pb, Fe

Лекция 4

Химия планетных тел

В солнечной системе есть 2 группы планет – каменные, находятся ближе к солнцу – Меркурий, Венера, Земля, Марс и газовые планеты – находятся на периферии солнечной системы.

Наша солнечная система- исключение по сравнению с другими найденными экзопланетами.

Планеты – гиганты

В группу планет-гигантов входят: Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун.

Большие размеры и массы. Например, по объему Юпитер превосходит Землю почти в 1320 раз, а по массе – в 318 раз.

Планеты – гиганты находятся далеко от Солнца, и независимо от характера смены времен года на них всегда господствуют низкие температуры. На Юпитере вообще нет смены времен году, поскольку ось этой планеты почти перпендикулярна к плоскости ее орбиты. Своеобразно происходит смена времен года и на планете Уран, так как ось этой планеты наклонена к плоскости орбиты под углом 8 градусов.

Планеты- гиганты не имеют твердых поверхностей. Такое представление хорошо согласуется с малыми средними плотностями планет – гигантов у Юпитера $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$, у Сатурна $0,71 \text{ г}/\text{см}^3$, их химическим составом (они состоят в основном из легких элементов – водорода и гелия), быстрым зональным вращением и некоторыми другими данными. Следовательно, все, что удается рассмотреть на Юпитере и Сатурне (на более далеких планетах детали вообще не видны), происходит в протяженных атмосферах этих планет. На Юпитере даже в небольшие телескопы заметны полосы, вытянутые вдоль экватора. В верхних слоях водородно – гелиевые атмосферы Юпитера в виде примесей встречаются химические соединения (например, метан и аммиак), углеводороды (этан, ацетилен), а также различные соединения (в том числе содержащие фосфор и серу), окрашивающие детали атмосферы в красно-коричневые и желтые цвета. Таким образом, по всему химическому составу планеты- гиганты резко отличаются от планет земной группы. Это отличие связано с процессом образования планетной системы.

Юпитер

На Юпитере газообразный водород, входящий в состав атмосферы, переходит в жидкую, а затем и в твердую (металлическую) фазу. Появление таких необычных агрегатных состояний водорода (в последнем случае он становится проводником электричества), связано с резким увеличением давления по мере погружения в глубину. Так, на глубине, несколько большей 0,9 радиуса планеты, давление достигает 40 млн атмосфер. Очень мощное магнитное поле. Газ в атмосфере Юпитера участвует в

сложном движении, которое сопровождается образованием и распадом вихрей. Предполагается, что наблюдаемое на Юпитере около 300 лет Большое Красное Пятно (oval с полуосями 15 и 5 тыс. км) тоже представляет собой огромный и очень устойчивый вихрь.

Замечательная особенность планет – гигантов – кольца, разрушенные спутники, которые открыты не только у Сатурна, но и у Юпитера, Урана и Нептуна.

Планеты – гиганты отличаются большим числом спутников, у Юпитера к середине 2001 года их обнаружено 28 (спутник Ио – единственное, кроме Земли небесное тело, у которого есть вулканическая активность; Европа – полностью покрыта льдом, подо льдом существует жидкая вода), у Сатурна – 30, Урана – 21 и только у Нептуна – 8.

Сатурн

Кольца сделаны из частиц льда и камня, есть щели, в которых этих частей нет, так как частичка оказывается на запрещенных орбитах, а затем столкнута с ней. Титан – спутник Сатурна, его атмосфера сделана из углеводородов.

Планеты Земной группы.

Меркурий, Венера, Земля, Марс – имеют небольшие размеры и массы, средняя плотность этих планет в несколько раз превосходит плотность воды, они медленно вращаются вокруг своих осей, у них мало спутников (у Меркурия и Венеры их вообще нет, у Марса – два, у Земли – один)

Луна тоже может рассматриваться этой группе.

Планеты земной группы

	Меркурий	Венера	Земля	Луна	Марс
Расстояние от Солнца млн. км	59,7	108,2	149,6	149,6	227,9
Радиус з. е.	0,38	0,95	1	0,27	0,53
Масса з. е.	0,06	0,82	1	0,01	0,11
Средняя плотность	5,4	5,3	5,5	3,3	3,9
Ядро, об%	60	30	31,5	5(?)	19
Состав коры	?	(β)	β, γ	β, An	(β)
Состав атмосферы	Нет	CO ₂ 100 атм 480°C	N ₂ , O ₂ 1 атм 7°C	нет	CO ₂ 0,05 атм

Меркурий

Вращается вокруг солнца, так что всегда одной стороной находится к солнцу, а другой всегда в тени. В целом, Меркурий похож на Луну, наблюдаются светлые материки и темные моря.

Венера

Венера покрыта чрезвычайно плотной атмосферой. Вращается вокруг своей оси очень медленно, атмосфера Венеры непрерывно крутится в одну сторону. Облака Венеры сделаны из серной кислоты и паров воды. Такая плотная атмосфера приводит к формированию парникового эффекта на поверхности Венеры.

Парниковый эффект

Температура поверхности Венеры очень высокая (около 500°C) и остается все время почти одинаковой. Высокая температура поверхности Венеры обусловлена парниковым эффектом. Густая плотная атмосфера пропускает лучи Солнца, но задерживает инфракрасное тепловое излучение, идущее от нагретой поверхности. Газ в атмосферах планет земной группы находится в непрерывном движении. Ураганные ветры зафиксированы в атмосфере Венеры на высотах, где расположен облачный слой (от 50 до 70 км над поверхностью планеты), но вблизи поверхности этой планеты скорость ветра достигает всего лишь нескольких метров в секунду.

Поверхность Венеры изучается с помощью радиолокационной съемки. На Венере есть вулканы.

Тесеры – странные элементы поверхности, тектонические элементы.

Марс

Красного цвета, у него нет магнитного поля. Солнечный ветер сдувает атмосферу Марса, поэтому он потерял атмосферу. Сегодня у Марса есть полярные шапки, в которых конденсируется вода и углекислота. Красная поверхность Марса сделана из олигина красного цвета. На Марсе есть самый крупный щитовой вулкан Олимп. Высота Олимпса превышает 25 км, диаметр кратера 90 км. Диаметр основания этой гигантской конусообразной горы более 500 км. О том, что миллионы лет назад на Марсе происходили мощные вулканические извержения и смешались поверхностные пласти, свидетельствуют остатки лавовых потоков, огромные разломы поверхности (один из них – Маринер – тянется на 4000 км), многочисленные ущелья и каньоны.

Рассолы хлоратов могут существовать в атмосфере Марса.

Лекция 5

Геохимическая классификация элементов

1 классификация – классификация В. И. Вернадского.

Содержит несколько групп элементов. Формы нахождения элементов в земной коре.
Используется редко.

- 1) *Благородные газы* – так как отказываются вступать в основные реакции и образуют собственные одноатомные молекулы: He, Ne, Ar, Xe, Kr
- 2) *Благородные металлы* – отличаются низкой химической активностью, плохо вступают в химические реакции, преимущественно присутствуют в виде интерметаллидов, сплавов, самородных элементов: Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, платиноиды
- 3) *Циклические элементы* – H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti... Все основные химические элементы таблицы Менделеева.
- 4) *Рассеянные элементы* – главная форма нахождения – изоморфные примеси: Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta
- 5) *Редкоземельные элементы* – La, Ce, Pz, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu
- 6) *Радиоактивные элементы*: Th, U, Po, Rn, Ra, Pa, Ac

Геохимическая классификация элементов В.М. Гольдшмидта.

Распределение элементов в метеоритах.

Дополнение

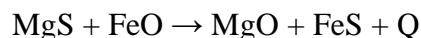
Литофильные	Сидерофильные	Халькофильные	Атмофильные	Биофильные
O Si Mg Fe Li Na K Rb Cs Be Ca Sr Ba Ra B Al Sr Y TR Ti Zr Hf U Th V Nb Ta W Cz Ma F Cl Br I	Fe Ni Co [Ga] [Ge] {Mo}Ra Rh Pd {Sn} Re Os Ir Pt C P Au	Fe S Cu Zn Ag Cd In Hg Tl Pb Bi As Se Te	H N He Ne Ar Kr Xe Rn	(C) (H) (O) (P) (N)

Биофильные – элементы, чья концентрация в живом веществе превышает концентрацию в земной коре.

Fe относится ко всем группам – следовательно присутствует реперный элемент, относительно которого определяются поведение других элементов. Поведение определяется понятием сродства. Сродство – термодинамические возможности протекания обменных реакций.



Обменная реакция сдвигается вправо, следовательно, сродство у Mg больше, чем у железа.



Следовательно, сродство Mg к S ниже, чем сродство Fe к O. Все халькофильные элементы имеют большее сродство к S, по сравнению с Fe и так будет для всех прочих элементов.

Физическая основа классификации – сродство к O, S и распространенность элементов. Если мы возьмем все литофильные элементы, то O будет больше, чем нужно, чтобы связать в оксиды все литофильные элементы, а если добавим Fe, то тогда не хватит. По нуклеосинтезу. Fe последний элемент который при синтезе имеет энергетическую выгоду. Fe оказывается в максимуме.

Для литофильных элементов.

$$\Sigma \text{ (литофильных без Fe)} < \text{O} < \Sigma \text{ (литофильных – Fe)} + \text{Fe}$$

$$\Sigma \text{ (халькофильных без Fe)} < \text{S} < \Sigma \text{ (халькофильных без Fe)} + \text{Fe}$$

Космохимическая классификация элементов

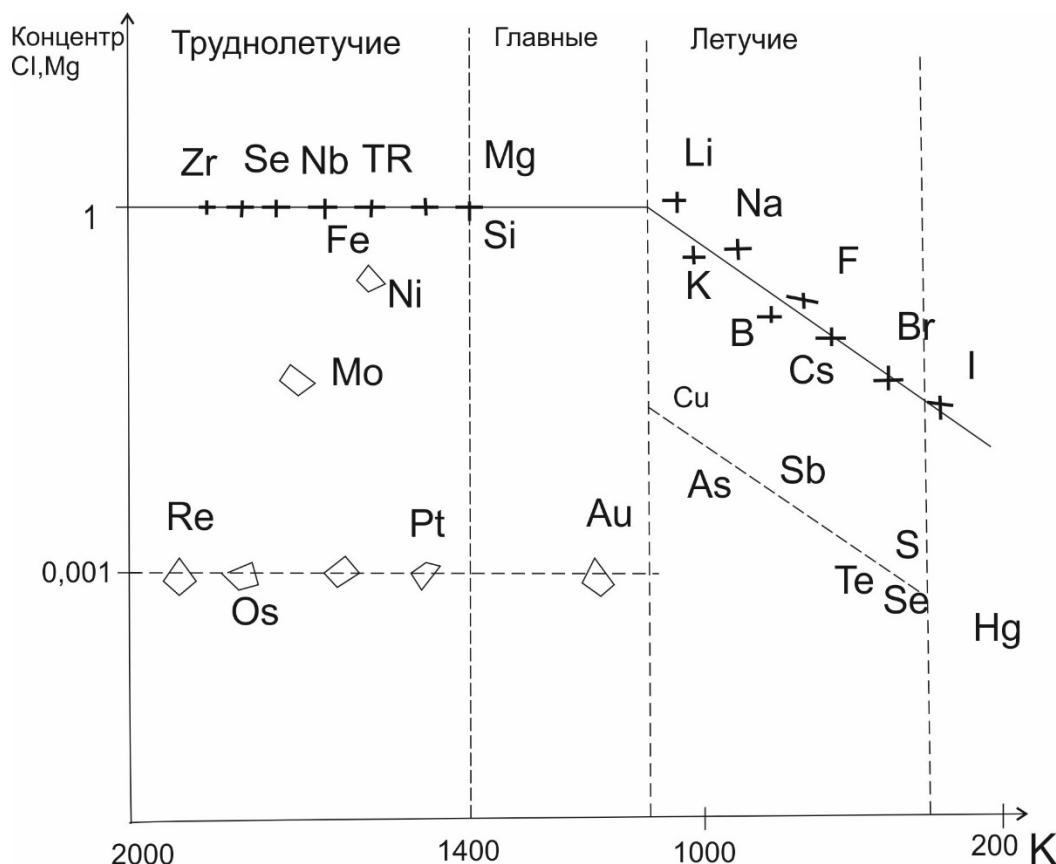


Рис. 8 Космохимическая классификация элементов

Также используются и другие выделения групп элементов.

Основной закон геохимии. Закон всюдности Вернадского. В любом геологически значимом образце присутствуют все элементы, за исключением радиоактивных.

Редкие элементы – те, у которых низкий кларк.

Рассеянные элементы – не образуют собственных фаз, основная форма нахождения – рассеянная.

В земной коре:

- Более 10000г/т O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K
- 1000-10000г/т Mn, Ti

Граница между макро и микрокомпонентами

- 100-1000г/т C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba
- 10 – 100 Pb, Th, Y, Nb, TR, Li, Sc, Va, Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga
- 0,001-0,01 Re, Os, Ir, Te, Au

Лекция 6

Геохимия Земли. Геохимия мантии.

Оболочка, мантия и ядро планеты. Мантию и ядро непосредственно изучать мы не можем, так как сверху они покрыты земной корой. Пробурить земную кору мы не можем. В океане кора примерно 7-10 км, континентальная – 20-30 км.

Мантия Земли сделана из силикатов, отвечающим ультраосновным породам, а ядро сделано из Fe-Ni сплава. Источник информации – метеорит.

Источники информации о химическом составе Земли:

- Геофизические оценки плотности в сравнении с экспериментальными данными (рис. 9)
- Фрагменты мантийных пород, выносимых глубинными магмами (ксенолиты)
- Тектонические пластины мантийного вещества (офиолиты, орогенные перидотиты)

График

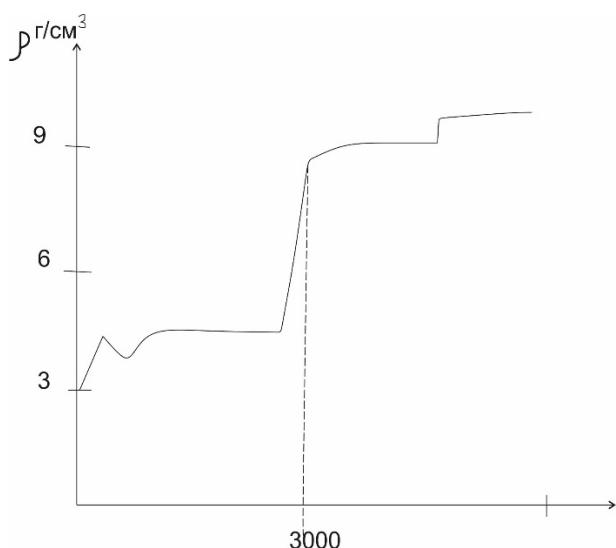


Рис. 9 Геофизические оценки распределения плотностей

Главная граница – между ядром и мантией, носит неизохимический характер. С одной стороны, силикатная часть с меньшей плотностью, а с другой стороны – это металлическая фаза с большой плотностью.

Продольные волны распространяются как в твердой, так и в жидкой, в жидкости медленно. Поперечные волны не распространяются в жидкой фазе. Внешняя часть ядра находится в жидком состоянии, так как там не поперечных волн. Внутренняя часть ядра – область распространения поперечных волн в ядре Земли, значит оно

твердое. В силикатной части растет скорость распространения поперечных волн, в жидкой фазе резкое изменение скоростей, поперечные волны уменьшаются.

Земля имеет магнитное поле.

Физические параметры Земли

		Интервал глубин, км	Плотность, г/см ³	% от массы
Кора	A	0-33	2.7-3.0	0.8
Мантия	B	33-400	3.3-3.65	10.4
	C	400-1000	3.65-4.68	16.4
	D	1000-2900	4.68-5.69	41.0
Ядро	E	2900-5000	9.40-11.5	31.5
	F	5000-5100	11.5-12.0	
	G	5100-6371	12.0-12.3	

Земная кора чрезвычайно неоднородна по химическому составу.

Главные сейсмические границы

- Ядро – мантия – изохимическая – силикатная и металлическая фаза
- Мантия – кора (поверхность Мохоровичича) – сменяется состав пород, кора сложена менее плотными породами гранитами, базальтами, чем мантия, мантия сложена ультраосновными породами
- Ядро – Fe + Ni + O(?) + (?) + C + H(?)
- Мантия близка к ультраосновным породам (Ol, Px, Pl)

Железное ядро. Меньшая плотность, по сравнению с металлами. Возможно? Из-за серы, кислородные соединения.

Геохимия мантии Земли

Мантия Земли. Переход на глубине от 400 км.

Наша планета в основном сделана из 1 минерала (рис. 10). MgSiO₃ – со структурой перовскита, больше чем наполовину Земля сделана из этого минерала. Название – бриджмонит. Лишь верхняя мантия из оливина, граната и пироксена.

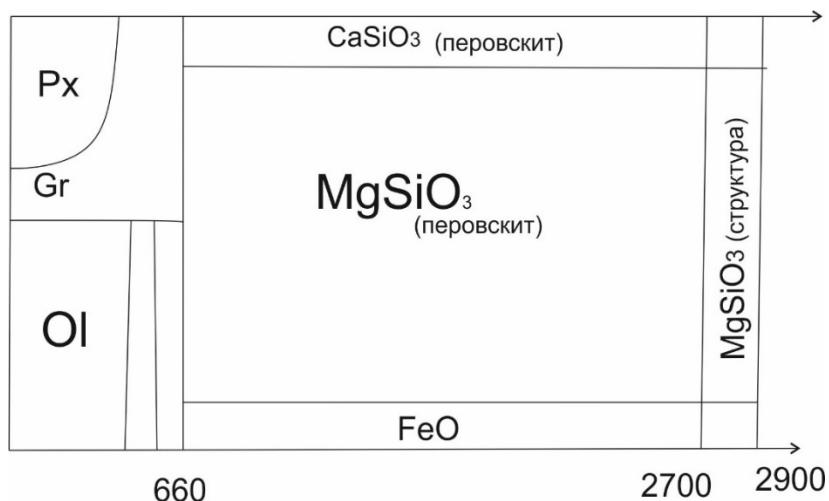


Рис. 10 Фазовая диаграмма мантии Земли

Источник информации – минеральные включения в алмазах.

Сопоставление содержания элементов между метеоритами, как первичным веществом, ультраосновными породами, базальтами и гранитами.

Распределение химических элементов в системе «ходриты» - дуниты мантии – базальты и граниты коры» (рис.11)

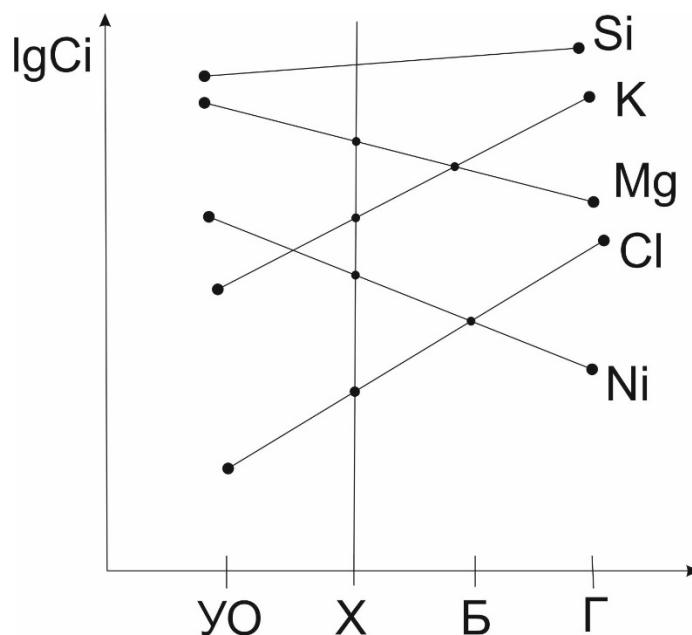


Рис. 11 Распределение химических элементов в системе «ходриты» - дуниты мантии – базальты и граниты коры»

Хондриты находятся между ультраосновными породами и базальтами.

Исходное вещество Земли, напоминающее нам метеориты – хондриты

Хондрит= мантия + кора

Хондритовая модель состава мантии. Его состав в качестве состава мантии Земли. Такая модель использовалась долгое время. Но Земля прошла более сложный путь своего развития, есть существенные различия.

2 модель – модель пиролита. Модель мантии исходя из земных пород. Из мантии выплавляются базальты, то мы можем ультраосновные породы и базальты земли и смешать их в определенных пропорциях – пиролит = 3 части дунита + 1 часть базальта.

Ксенолиты. Укладываются в классификационный треугольник ультраосновных пород.



Рис. 12 Треугольник ультраосновных пород

Большая часть находится – максимум частоты встречаемости – от дунитов до лерцолитов (рис.12). Лерцолитовый состав мантии. Клинопироксен – важный минерал метосоматоза.

Сравнение состава силикатной части Земли с хондритами Cl

	Cl	PM
K, ppm	566	240
U, ppm	0,0074	0,0203
Ir, ppm	0,474	0,0033
K/U	76486	11823
Ir/U	64	0,163

BSE – силикатная Земля (мантия + кора)

PM – примитивная мантия (мантия + кора, из которой еще не выплавилась земная кора)

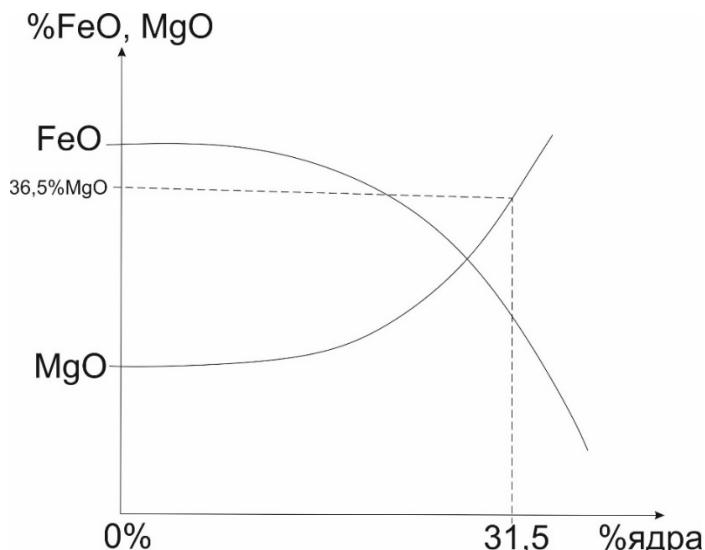


Рис. 13 Содержание Fe и Mg в мантии

36,5 процентов MgO в силикатной части Земли.

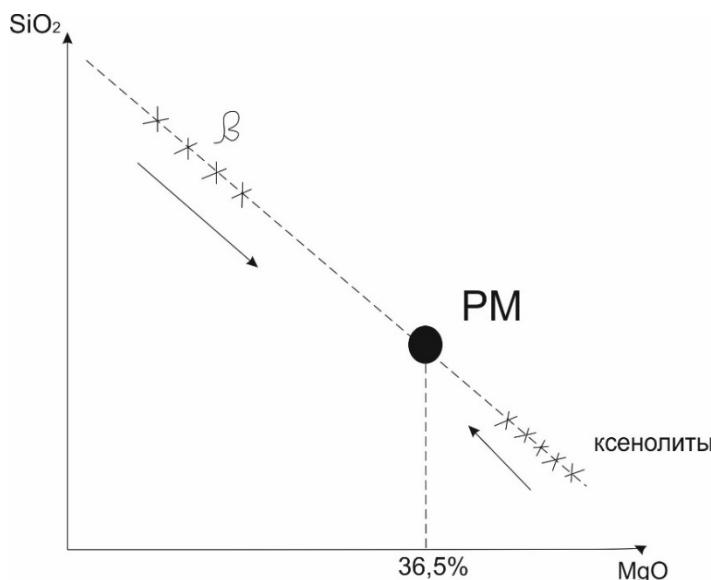


Рис. 14 Зависимость элементов от содержания магния в ксенолитах.

Мантия обеднена металлами, халькофильными и сидерофильными элементами. Та, часть мантии, которая подверглась плавлению, из нее выделились базальты и граниты – обедненная мантия. Некогерентные, несовместимые элементы – концентрация которых растет вместе с кремнеземом. Мантия обеднена летучими компонентами, так как при формировании Земли эти элементы испарились и солнечный ветер унес их.

Сравнение составов примитивной мантии и континентальной коры

	PM	CC
SiO ₂	45	59
TiO ₃	0,2	0,7
Al ₂ O ₃	4,45	15,8
FeO	8	6,6
MgO	38	4,4
CaO	3,55	6,4
Na ₂ O	0,36	3,2
K ₂ O	0,03	1,9

Земная кора – океаническая кора формируется в зонах срединно-океанических хребтов, зоны спрединга, континентальные – островные дуги, активные континентальные окраины. Конвекция в мантии возможна. Фазовые переходы в мантии. Зоны субдукции, где холодная океаническая кора заходит за континентальную кору, происходит плавление мантии над ним.

Лекция 7

Строение мантии Земли и образование Солнечной системы (продолжение).

Мантия Земли

Предположение, что мантия устроена из слоев разной плотности. Слоистая модель. Часть наблюдений не укладываются в эту модель. Невязки в описании сейсмических данных, возникают из-за того, что слои не одинаковые, есть вертикальное и латеральное изменение скоростей. Это связано с разной плотностью пород в мантии. Далее стало возможно разбросать эти невязки на латеральную неоднородность и получить сейсмическую томографию, изучение латеральной неоднородности. Результаты показали, что есть четко заметные зоны, связанные с зонами субдукции, где холодная океаническая литосфера погружается в мантию, она более плотная, так как холодная. Эта область тянется практически до ядра, где возникает слой D'', имеющий более высокую плотность, отличается по структуре, структура уже не перовскита, а структура пост-первоскита. Это структура CaIO₃. Конвекция в мантии представляется в виде погружения холодной океанической литосферы до ядра.

Основные механизмы плавления:

1 – большие массы нагретых пород поднимаются к поверхности и могут пересекать геотерму.

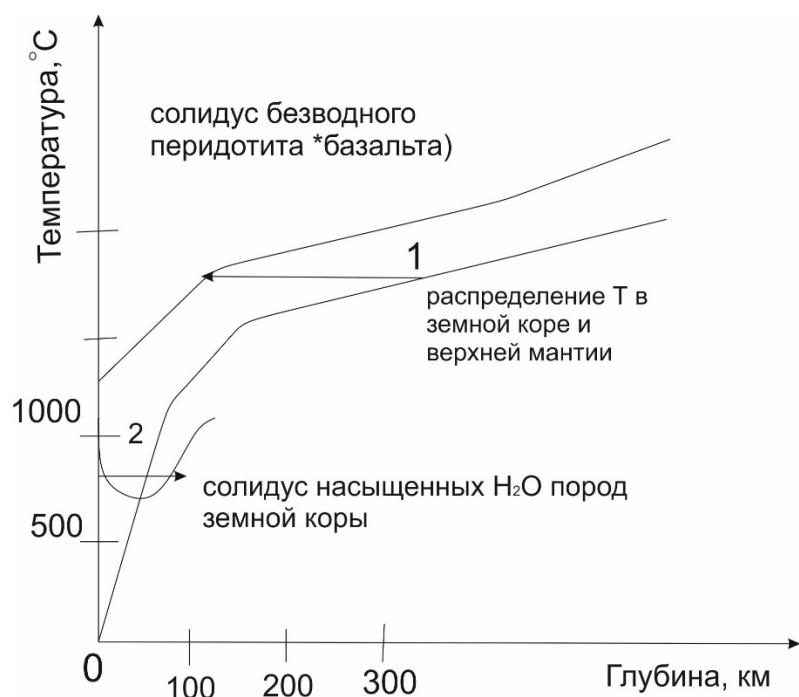


Рис. 15 Зависимость температуры плавления пород от давления

Принципиальные соотношения температур безводного солидуса перidotитов или базальтов, солидуса водонасыщенных пород земной коры и распределения температуры стандартной модели земной коры и верхней мантии и условия появления расплавов в ходе адиабатического подъема мантийного диапира (1) и адиабатического погружения блоков земной коры (2) (рис. 15). В зонах спрединга образуются базальты.

2- плавление при воздействии летучих компонентов. Растворение летучих компонентов в магматическом расплаве снижает температуру плавления в водонасыщенной системе, это приводит к пересечению геотермы и возникает плавление. Вода берется из зоны субдукции, где в составе погружающейся океанической коры присутствуют водосодержащие минералы. Вода меняет и положение эвтектики. Расплавы становятся более кислыми и глиноземистыми. Образуются андезиты, которые характерны для активных континентальных окраин.

В нижней мантии на границе с ядром также может происходить плавление. Верхнее ядро- жидкое, поэтому он очень эффективно передает энергию за счет конвекции. На границе мантии и ядра происходит нагрев пород. Если холодный слеб доходит до границы ядра, здесь фазовый переход из бриджмонита в пост-перовскит. С течением времени эта область прогревается, происходит обратный переход и частичное плавление вещества. Некогерентные магмафильные элементы могут проходить до ядра и провоцировать частичное плавление при прогреве этого вещества. Поэтому на ядре расположены пост-перовскитовые горы, которые прогреваются и дают началу глубинному нижнемантийному диапиру. Это вещество провоцирует образование земной коры или воздействует на континентальную земную кору – плюм. Образуется структура спрединга – в благоприятных условиях, если нет – траппы.

Узкие каналы, по которым вещество выходит на поверхность – горячие точки. Океаническая кора движется, а структура, которая образует вулканизм остается на месте.

Происхождение Солнечной системы.

Около 5 млрд. лет тому назад протозвездное облако, из которого впоследствии родилось Солнце и планеты, представляло собой квазисферическое образование, состоящее на 75 % из водорода, 25% - из гелия, а на долю всех остальных элементов приходилось лишь незначительная часть массы облака.

Облако охлаждается за счет излучения, сжимается под действием собственной гравитации вещества, сопровождающимся нарастанием плотности в центре облака. Рост плотности приводит к разогреву центральной части облака до сверхъестественных температур, когда возникло «включение» реакций термоядерного синтеза элементов. При этом между гравитацией и давлением вещества в центральной части облака устанавливается баланс, характеризующий первую фазу формирования нашего Солнца.

В области ядра возникает зона акреции вещества на центральное образование, приводящее к увеличению его массы. Выделяющаяся в результате сжатия ядра энергия формирует область сильной ионизации, расширяющуюся к периферии облака. Под

действием излучения вещество «выдувается» к периферии и собирается в плотную оболочку – пылевой кокон, простирающийся вплоть до внешней границы облака. При этом относительно слабое вращение протозвездного облака вначале сжатия, по мере формирования плотной центральной зоны будет усиливаться и приводить к сплющиванию всей системы в торoidalное образование.

Модель

1. Баланс между гравитацией, давлением и вращением вещества приводит к образованию сначала толстого, а затем все более уплощающегося диска. Далее в диске происходит фрагментация вещества на сгустки пыли.
2. Спустя примерно миллион лет пылеватые сгустки слипаются в компактные тела астероидных размеров, близким к пылевому физико - химическим составом.
3. После этого 100 млн лет рой астероидов испытывает интенсивное перемешивание, сопровождающееся дроблением более крупных объектов и объединением (слипанием) мелких. Формируются зародыши планет земной группы.
4. Затем примерно за 200 млн. лет сформировались планеты группы Юпитера, аккрецировав на себя газ, не вошедший в мене массивные планеты земной группы. Гравитационное взаимодействие – гравитационный резонанс.
5. Ещё через 1 млрд. лет образуются самые удаленные от Солнца планеты – Нептун и Плутон, завершающие процесс формирования солнечной системы как целого.

Аккреция Земли

- Образование планетезималей размером с Луну или крупнее. Столкновение планетезималей – формирование протопланет.
- Формирование протоземли (60-90%) за счёт высокотемпературного, бедного летучими, богатого металлической фазой вещества из внутренних частей Солнечной системы.
- Отделение металлического ядра с сидерофильными элементами (Ni, Pt, Ir...)
- На второй стадии поступило богатое летучими окисленное вещество из углекислых хондритов из внешних (холодных) частей Солнечной системы. Металлическая фаза окислилась водой, сидерофильные элементы остались в мантии.
- Формирование земной коры, атмосферы, гидросфера. Земля не была полностью расплавленной.

Ранняя история Земли

Самое раннее вещество – белые включения в углистых хондритах. Самый высокотемпературный конденсат, который образовался из протопланетного облака, содержит следы вымершего изотопа ^{26}Al , он конденсировался в большей степени, чем Mg. Al распался, и Mg оказался в избытке. По этому избытку определили возраст. Эта

точка – нуль отсчета для всех систем в нашей Солнечной системы. Начало конденсации протопланетного облака.

Образование газового диска, с образованием самых распространенных газов – Н, Не. Образуют солнце, остатки газов уходят на периферию. Образование более низкотемпературных – силикатных хондр, они слипаются, образуя дифференцированные и недифференцированные тела. Эти тела растут.

Образуется Марс, протоземля из общего вещества солнечной системы, образуя собственную изотопную систему.

Далее – гигантские столкновения между телами, подобными по размеру Луны, стали образовываться планеты, которые мы знаем, теряется первичная атмосфера Луна была выбита из протоземли при столкновении с большим телом, так как Луна изотопно близка к Земле. Выделение большого количества энергии. Возникновение магматического океана. Начальную однородную изотопную мантию можно получить с помощью магматического океана. В отсутствии атмосферы может существовать недолго. Чтобы он долго существовал, над ним должна быть плотная атмосфера, которая провоцирует парниковый эффект. Эта плотная атмосфера насыщает магматический океан летучими компонентами, чтобы образовалась вторичная атмосфера Земли. Скорее всего магматического океана не было, изотопные однородности существовали изначально.

Гравитационный резонанс между планетами- гигантами, остатки вещества сталкиваются с орбит, они бомбардируют Землю, образую позднюю тяжелую бомбардировку. Далее поступают кометы, которые образуют процесс поздней лакировки. Поступление летучих компонент на Землю.

Почему в мантии много сидерофильных элементов?

1. Гетерогенная акреция и поздняя добавка вещества
2. Коэффициенты распределения при высоком давлении и при очень высокой температуре становятся ниже
3. Неполное выделение ядра
4. Равновесное распределение между сульфидом и силикатом
5. Добавление материала к силикатной Земле при лунообразующем импакте
6. Равновесное разделение при высоком давлении в океане на границе верхней/нижней мантии

Негеологическая история Земли.

Годей. Катархей.

4.55 млрд. лет (образование Земли) – 4.00 млрд. лет (точно)

- Образование Луны
- Образование земной коры
- Формирование атмосферы и гидросферы

- Возникновение жизни?

«Тёмные времена». Горных пород, отвечающих этому периоду развития Земли, практически не осталось в результате её деятельности. Главный агент – вода.

- Начало 4.5676 ± 0.0004 млрд. лет. Белые включения в углистых хондритах.
- Образование хондр 4.5647 ± 0.0006 млрд. лет. Хондриты.
- Аккреция Марса 4.56 ± 0.02 млрд. лет. SNC метеориты.
- Аккреция Земли 4.55 ± 0.003 млрд. лет. Мантийные породы.
- Образование Луны 4.44 ± 0.025 млрд. лет. Лунные анортозиты.
- Древнейшая кора Земли 4.44 ± 0.01 млрд. лет. Цирконы Джек Хилл.
Свидетельства присутствия гидросферы и кислых пород.
- Завершение метеоритной бомбардировки 3.9 млрд. лет.

Лекция 8

Энергия геологической активности

Энергия Земли

Это тепловой поток, который продуцирует наша планета. Главный тепловой поток продуцирует зоны, где новообразуется океаническая кора – зоны срединно – океанических хребтов, на континентах тепловой поток ниже. Средние значения на нашей планете – 47 ТВт энергии. Тепловой поток дифференцируем, ближе к мантии он выше.

Источник тепла Земли – энергия радиоактивного распада. Геотермальная энергия определяется радиогенным источником – радиоактивными изотопами, наиболее важными из которых являются ^{238}Th , ^{238}U , ^{40}K , ^{235}U .

Современная радиогенная энергия

Изотоп	Тепловыделение, Вт/кг	Период полураспада, лет	Концентрация в мантии, кг/кг	Энергия Вт/кг мантии
^{238}Th	$26,4 \cdot 10^{-6}$	$14,0 \cdot 10^9$	$124 \cdot 10^{-9}$	$3,27 \cdot 10^{-12}$
^{238}U	$94,6 \cdot 10^{-6}$	$4,47 \cdot 10^9$	$30,8 \cdot 10^{-9}$	$2,91 \cdot 10^{-12}$
^{40}K	$29,2 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^9$	$36,9 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$
^{235}U	$569 \cdot 10^{-6}$	$0,704 \cdot 10^9$	$0,22 \cdot 10^{-9}$	$0,125 \cdot 10^{-12}$

В земной коре концентрация радионуклидов выше, чем в мантии. Зная константы радиоактивного распада этих элементов, мы можем посчитать, каким образом в истории земли менялось тепловыделение за счет радиоактивного распада.

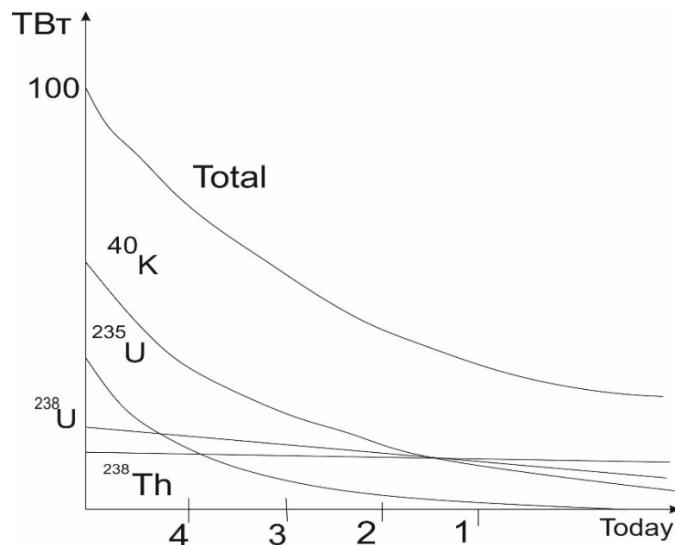


Рис. 16 Тепло, выделяемое за счёт радиоактивного распада

Сегодня генерация тепла 20 ТВт, а тепловой поток в 2,5 раза больше, так как радиогенное тепло очень медленно поступает к поверхности, сегодня тепловой поток определяется тем распадом, который был некоторое время назад. Охлаждение Земли происходит медленнее, чем убывает ее генерация. Мантия Земли была более горячей.

Радиоактивный распад сегодня обеспечивает энергию эндогенных процессов. Но раннюю энергию Земли он обеспечить не мог. Проблема: требуется большое время для начального разогрева (1-2 млрд. лет). Не объясняет энергию ранней Земли.

Энергия ранней Земли:

- Остаточное тепло
- Вымершие изотопы (^{26}Al и др.)
- Энергия акреции
- Гравитационная энергия (выделение ядра)

Главный источник для нашей планеты – это солнце.

Энергия солнца

- Эндогенная энергия составляет 0,03% от всей энергии Земли
- Главный поток – Солнце 173000 ТВт

Энергия солнца достигает поверхности Земли, некоторая часть отражается атмосферой, далее превращается в тепло и излучается в космос. Лишь малая доля этой энергии расходуются на эндогенные процессы. Наличие жидкой воды – главный агент – преобразует Землю, энергия Солнца. Еще часть энергии расходуется на метастабильное равновесие. Небольшая доля солнечной энергии расходуется на синтез и синтез органических веществ и кислорода. Эти 2 компонента создают метастабильное равновесие, обеспечивающее нашу жизнь.

Формы нахождения элементов в Земле

С точки зрения поведения элементов:

- Концентрированные формы
- Рассеянные формы

Рассеяние – уменьшение концентрации самопроизвольное. Концентрирование – вынужденный процесс, когда есть ограничения, наложенные окружающей средой. Приводит к скоплению важных элементов и образования. Месторождений полезных ископаемых.

- Собственные минеральные формы – это означает, что большая часть позиций занято одним элементом. Те элементы, которые более распространены в земной коре, находятся в виде собственных минералов. (концентрирование)
- Изоморфные формы – вхождение в главные минералы – изоморфизм; неструктурные примеси; на границе фаз – адсорбированные формы

Изоморфизм – замещение атомами или ионами друг друга без изменения кристаллической структуры

- Необходимые условия изоморфизма – близость ионных радиусов, типа химической связи, зарядов, высокие температуры
 - Совершенный изоморфизм – 100% замещения
 $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$; $PbS - PbSe$
 - Несовершенный изоморфизм – до определенного предела
В ZnS до 50% FeS
- Эмпирические правила изоморфизма (В.М. Гольдшмидта):
1. При различии R_1 и R_2 до 10-15% в соединениях с близким типом химической связи изоморфизм бывает совершенным
 Mg^{2+} 0,66 Å Fe^{2+} 0,74 Å
 Ta^{5+} 0,68 Å Nb^{5+} 0,69 Å
 Fe^{2+} 0,74 Å Mn^{2+} 0,80 Å
 2. При различии радиусов 15-40% сместимость может быть частичной и только при высоких температурах
 K 1,33 Å Na 1,02 Å
 3. Если радиусы близки, то ион с большим зарядом предпочтительнее. Ba^{2+} замещает K^+ , но не наоборот.
 4. Если связь ионная или ковалентная, то изоморфизма не будет
 5. При высоких температурах изоморфизм выше

Размеры атомов и ионов в связи с их электронным строением

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-4} \text{ мкм} = 0,1 \text{ нм} = 100 \text{ пкм}$$

Радиусы атомов и ионов оцениваются из межатомных расстояний в соединениях.

Радиус Na^+ меньше, чем изоэлектронного F^- , так как электроны сильнее притягиваются к ядру с большим зарядом.

$$R_{Na^+}/R_{F^-}=0,71$$

$$D_{Na-F}=2,31 \text{ \AA} - R_F=1,35 \text{ \AA}$$

$$R_{Na^+}=0,96 \text{ \AA}$$

Ионный радиус – величина относительная, основана на параметрах решетки, относительным образом «разрезаем» расстояния между центрами ионов.

Размеры атомов зависят от типа химической связи

	Ковалентная или металлическая	Ионная
Cl	0,99 Å	1,81 Å
S	1,04 Å	1,72 Å
Na	1,59 Å	0,97 Å

С увеличением номера элемента ионный радиус растет сначала быстро, а потом медленно.

График (для элементов 1 группы)

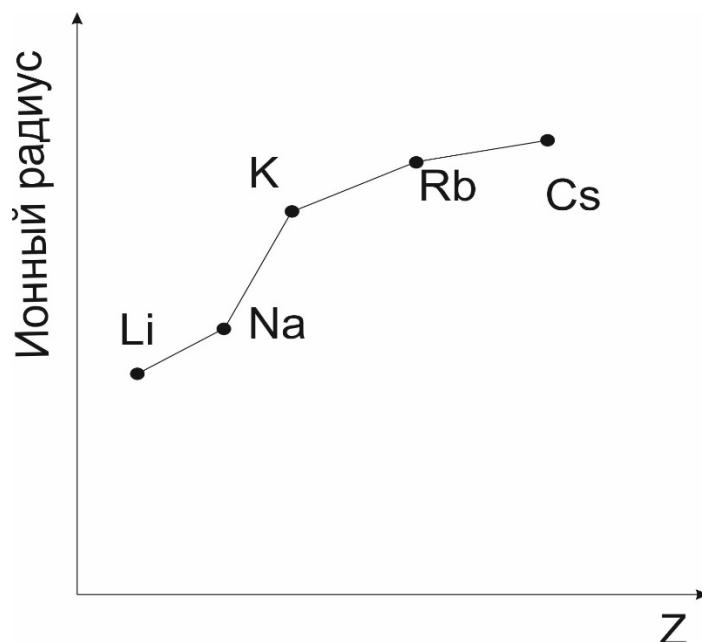


Рис. 17 Зависимость ионного радиуса от порядкового номера элементов

По мере достройки электронных орбиталей, они сжимаются.

С увеличением положительного заряда радиусы катионов уменьшаются:

$$\text{Mn}^{2+} 0,91 \text{ \AA} \quad \text{Mn}^{4+} = 0,52 \text{ \AA}$$

С увеличением отрицательного заряда радиусы анионов увеличиваются:

$$\text{S}^{6+} 0,34 \text{ \AA} \quad \text{S}^{2-} 1,74 \text{ \AA}$$

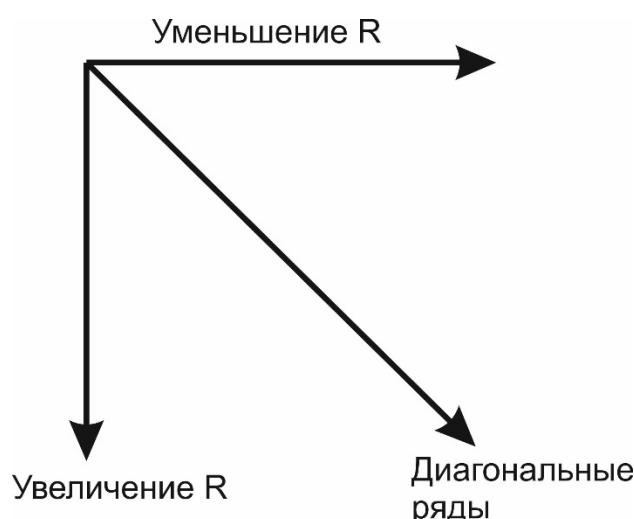


Рис. 18 Радиусы катионов в периодической системе

Изоморфные ряды

1. Диагональные ряды: Li, Mg, Sc; Na, Ca, Y
2. Соседние элементы в периодической системе с заполнением внутренних электронных оболочек: Mn, Fe, Co, Ni; Ti, V, Cr; Re, Os, Ir, Pt; REE Ce(1,14 Å) Lu (0, 85 Å)
3. Нижние части групп периодической системы: K - Rb; Ca – Sr; лантаноидное сжатие: Nb – Ta, Mo – W, Zr - Hf
4. Тяжелые элементы с низкими валентностями: K⁺ - Pb²⁺; Rb⁺ - Tl⁺

Диагональные ряды – ионные радиусы близки

Лантаноидное сжатие – приводит к уменьшению ионного радиуса, поэтому Nb - Tn,

Диагональные ряды изоморфизма важны, геометрия важнее заряда. Если геометрия позволяет, то замещение происходит, но необходимо компенсировать валентность при гетеровалентном изоморфизме.

Изоморфизм изовалентный и гетеровалентный.

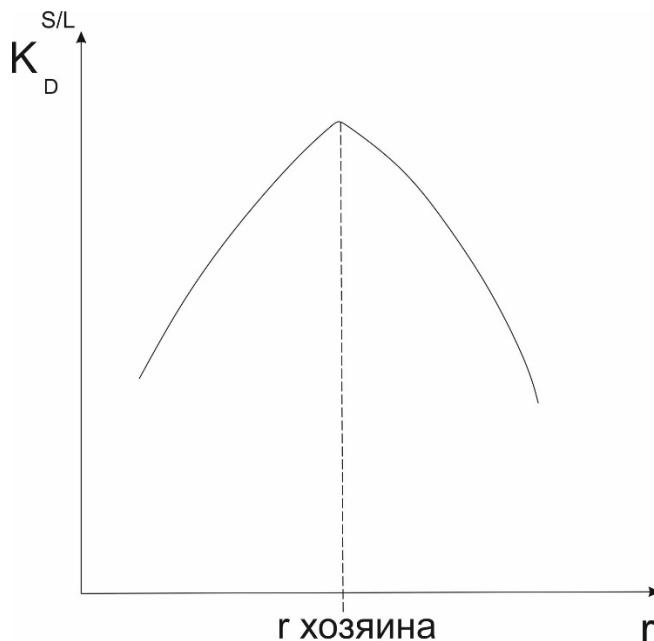
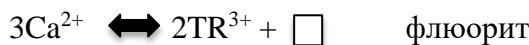
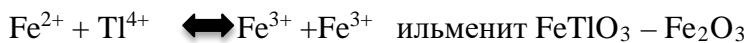
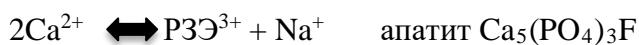
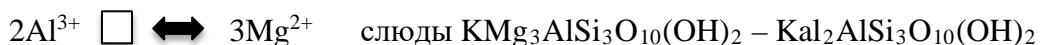


Рис. 19 Коэффициенты распределения

Лекция 9

Значение изоморфизма для геохимии. Факторы миграции химических элементов. Геохимические барьеры.

Применение изоморфизма

1. Методы геотермобарометрии
 - Оценки температур и давлений магматических, метаморфических и др. процессов
2. Предсказывание форм нахождения элементов
 - Предсказание минералов – концентраторов радиоактивных и радиогенных элементов для целей геохронологии.
3. Использование минералов-концентраторов как сырья, при наличии примесных элементов
 - Установление форм присутствия элементов в рудах для разработки рациональных схем извлечения

Коэффициенты распределения (рис. 20) – мольная доля одного компонента в фазе m, мольную долю другого компонента – в фазе n.

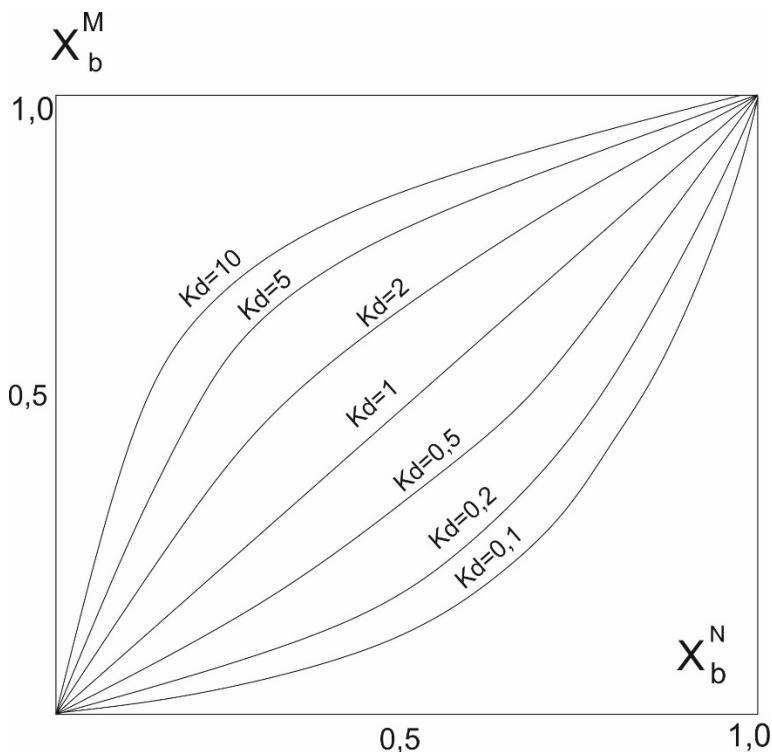


Рис. 20 Коэффициенты распределения

Порядок реакции (рис.21) – берется из стехиометрических коэффициентов.

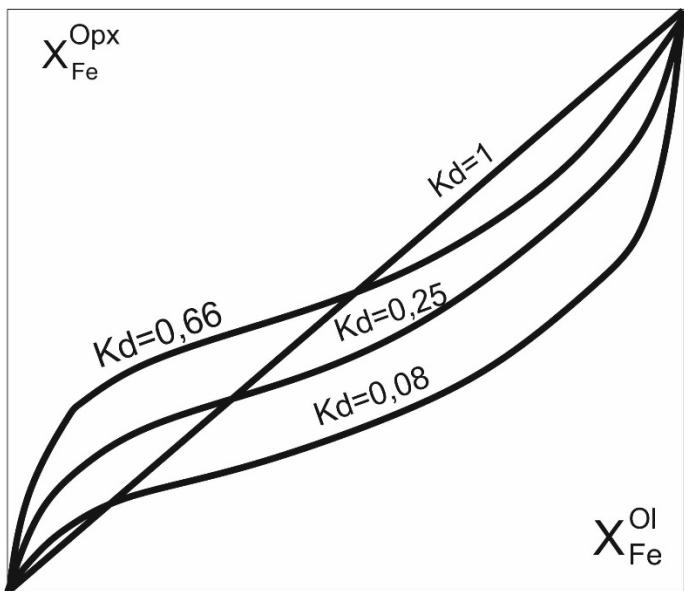


Рис. 21 Реакции 1 и 2 порядка

Зависимость коэффициента распределения от состава минералов – осложнения связаны с реакциями высоких порядков.

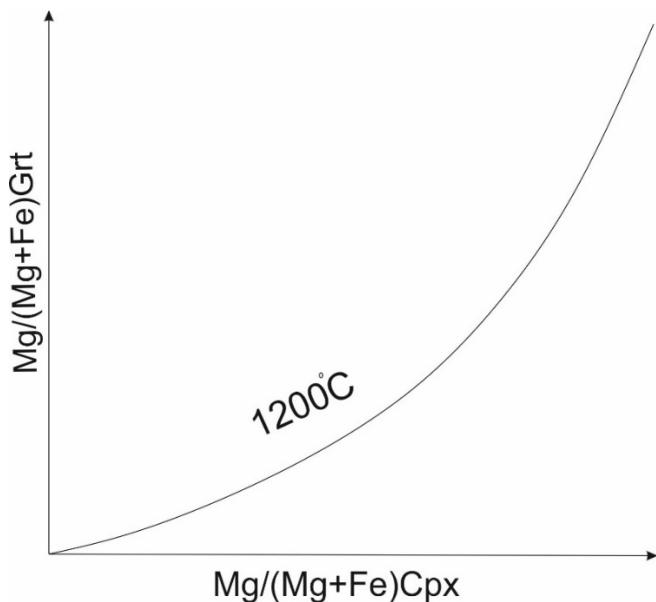


Рис. 22 Геотермометр для граната и клинопироксена – эклогиты

Распределение Fe^{3+} между ильменитом и ульвошпинелью даёт нам минералы, которые используют в качестве фугометра – мы можем определить фугитивность кислорода – летучесть.

Геобарометры

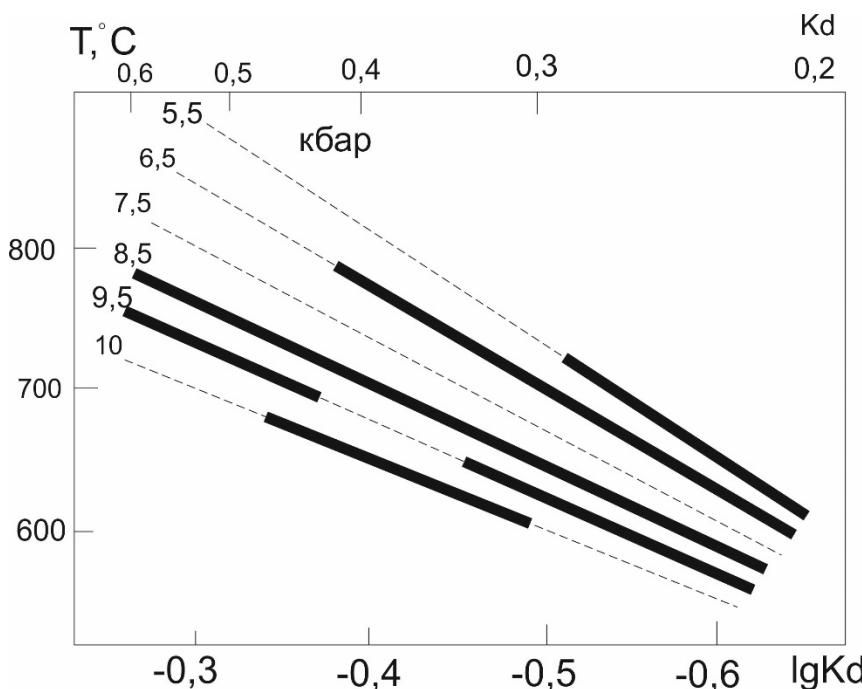


Рис. 23 Геобарометры

Темные – калиброванные, пунктиром – предполагаемые коэффициенты распределения в зависимости от давления.

Примеры изоморфизма:

- Сфалерит [Zn, Fe, Mn, Cd, Ga, In, Sn,Cu](S,Se,Te)
- Апатит [Ca, TR, Sr, Na, Mg]3[P, AsO₄]₅(OH, F, Cl, O, CO₃)
- Биотит [K, Na, Rb, Cs][Mg, Fe, Mn, Sn, Ba, Sr]₃[Si₃AlO₁₀](OH, F)₂
- Монацит [TR_{La}, Th, Ca](P, Si, S)O₄

Значение для геохимии

- Ограничивает число минеральных видов
- Главная форма нахождения для большинства микроэлементов (Rb, Sr, Ba, Pb, Cd, Ga, TR, In)
- Для некоторых – единственная (Rb, Sc)
- Главный фактор разделения элементов при кристаллизации из расплавов и растворов
- Извлечение примесей и выделение чистых веществ – борьба против изоморфизма

Факторы миграции химических элементов

Миграция может проходить 2мя путями:

1. Рассеяние элементов – путь по уменьшению концентрации, происходит самопроизвольно, энергетически выгодный

В любом геологическом образце присутствуют все элементы, за исключением радиоактивных – закон всюдности

2. Концентрирование – путь по увеличению концентрации, требует затрат энергии, определяется градиентами параметров среды

Виды миграции:

- Внутренние факторы миграции (свойства химических элементов)
- Внешние факторы миграции (свойства среды)

Внутренние факторы миграции

- ионные радиусы

В расплавах элементы с высоким ионным радиусом являются магмафильными и лучше мигрируют, так как они не совместимы с кристаллической структурой основных минералов – некогерентные.

- тип связи

- координационное число

- диаграмма ионных потенциалов

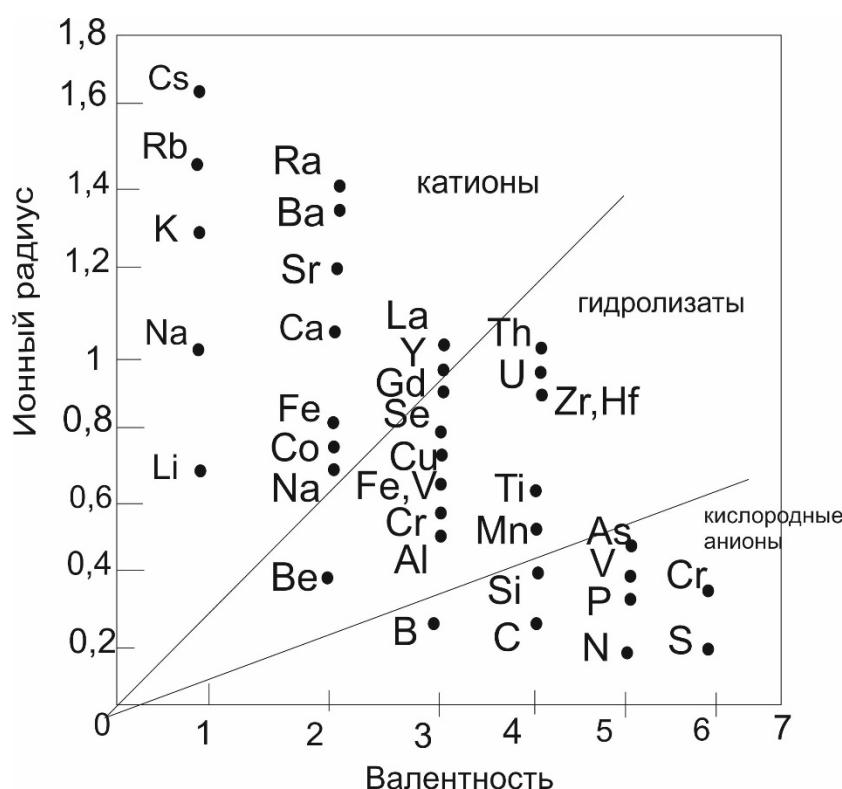


Рис. 23 Диаграмма ионных потенциалов

Чем больше электронов потеряет атомов, тем больше у него заряд и меньше ионный радиус. Потенциал ионный – отношение ионных радиусов к заряду.

Внешние факторы миграции элементов

Геохимический барьер (рис. 25) – область пространства, где резко меняются миграционные параметры среды.

Факторы миграции – факторы осаждения.

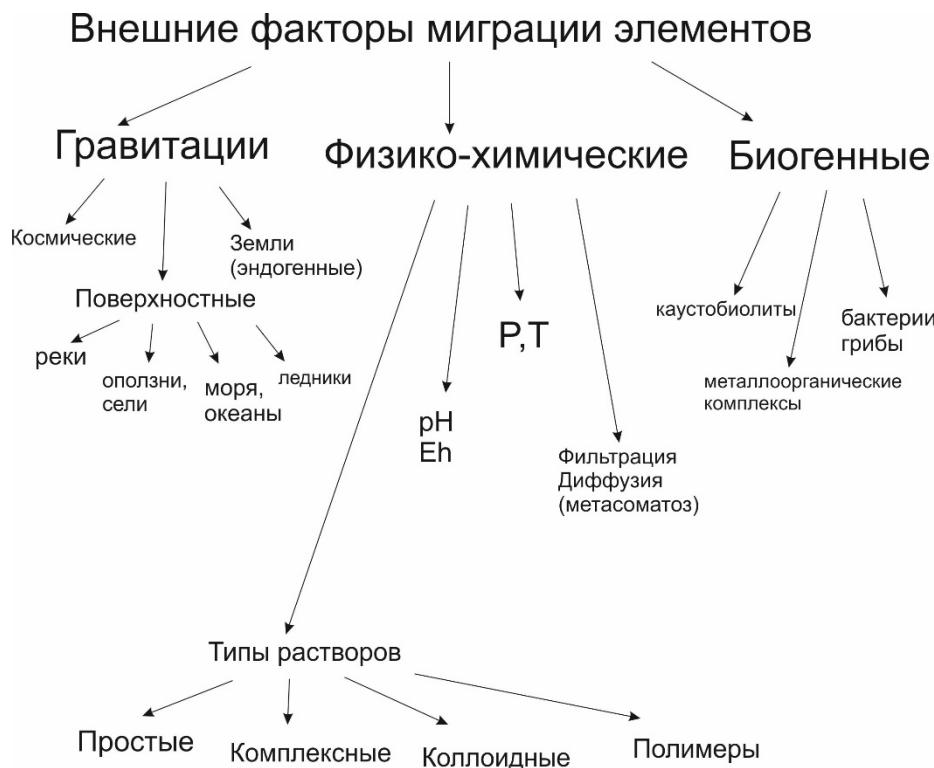


Рис. 24 Факторы миграции

Геохимические барьеры

1. *Окислительный барьер (кислородный)* – повышается фугитивность кислорода, способствуют осаждению элементов, которые имеют переменную валентность, которые хорошо мигрируют в восстановительной среде и плохо в кислой.
2. *Восстановительный барьер (глеевый)* – работает в обратную сторону. Могут быть бессероводородными и сероводородными. Реакции сульфат-редукции.
3. *Карбонатные барьеры* – осаждение карбонатов и 2хзарядных ионов
4. *Сорбционные барьеры* – главный механизм – адсорбция на минералах, главным образом глины.
5. *Кислотно-основные* – изменение кислотности среды. Элементы – гидролизаты в нейтральной среде подвержены гидролизу, в кислой среде хорошо мигрируют в виде простых катионов – попадание кислых вод, образующихся в кратерах

вулканов в море, происходит нейтрализация и все выпадает в виде шлейфа гидроксида железа и алюминия.

6. Самый главный геохимический барьер – *испарительный барьер* – когда вода испаряется, все компоненты водного раствора остаются на месте, барьер приводит к образованию большого количества солей – эвапоритов.

Геохимические барьеры



Рис. 25 Геохимические барьеры

Лекция 10

Изотопная геохимия

Изотопы – один из самых важных методов исследований вещества.

Изотопы – классификация ядер элементов. Ядра химических элементов состоят из протонов и нейтронов, имеют массу около 1. Объединяясь ядро, частицы выделяют энергию и образуются дефекты масс. Массы протона, нейтрона в ядре и вне его различаются.

Изотопная геохимия

Химические свойства определяются электронной оболочкой, а электроны определяются зарядом ядра – протоны.

$n + p^+$ Ядра с одинаковым числом протонов, но разным числом нейтронов – изотопы.

Химические свойства изотопов почти идентичны, но разделение есть: легкие изотопы все же делятся в ходе физико-химических процессов, а радиогенные изотопы накапливаются в ходе распада.

${}_1^1H$ сверху – массовое число; внизу – заряд. Легкий водород – протий.

${}_1^2H$ – тяжелый водород –дейтерий (2D)

Масса атома определяется массой ядра, а массовое число – ближайшее целое. Масса ядра – релятивистская масса - измеряется в эВ – единицы энергии. $E=mc^2$

Химические свойства водорода тяжелого и легкого сильно различаются. Изотопы фракционируют в природных процессах.

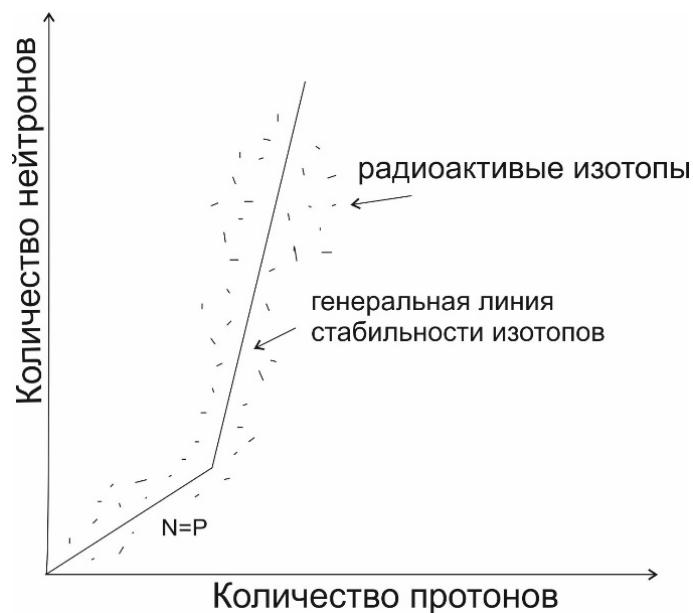


Рис. 26 Нейтронно – протонная диаграмма

Вся изотопная геохимия делится на:

- геохимия радиоактивных и радиогенных изотопов
- геохимия стабильных изотопов.

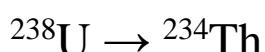
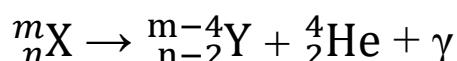
Радиоактивные изотопы – которые испытывают радиоактивный распад, не лежат на линии стабильности изотопов, в них относительно линии стабильности либо больше протонов, либо больше нейтронов и при этом возникают радиоактивные распады, которые были обнаружены еще Резерфордом, как некоторые излучения, которые испускает радиоактивное вещество.

Виды излучений:

- α – излучения - ${}_{2}^{4}\text{He}$ – положительный заряд
- β – излучения e^- – отрицательный заряд
- γ – электромагнитное излучение

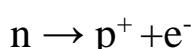
Виды радиоактивного распада:

- α – распад – при нем ядро атома, в нём образуется ядро гелия, которое аномально устойчиво, это ядро покидает атом через некоторое время. Тоннельный эффект, α – частицы вылетают из ядра.



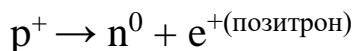
Характерен для тяжёлых ядер.

- β -распад – в ядре один из нейтронов распадается на электрон – протонную пару.

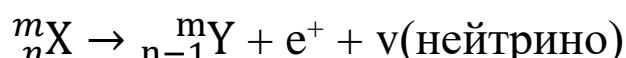


В отличие от α – распада, у β – распада у электронов спектр непрерывный, нет квантующихся уровней. Есть частица, которая ни с кем не взаимодействует – нейтрино. В данном случае выделяется антинейтрино. Нейтрино не взаимодействует с веществом. Антинейтрино и электрон делят между собой энергию и поэтому у электрона нет квантования.

- β^+ распад (позитронный):

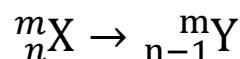
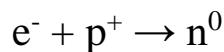


Позитрон – античастица к электрону, имеющая такой же заряд с обратным знаком.



Позитронный распад встречается в протонизбыточных ядер, относительно линии стабильности.

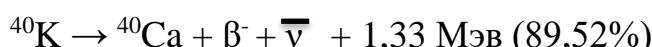
- Захват электрона (к-захват) – происходит с орбиталей, которые ближе всего к ядру – k –орбиталь.



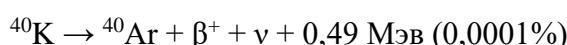
Разные виды распада продают новые изотопы. Когда ядра слишком тяжёлые, они образуют ряды распада.

Примеры радиоактивного распада:

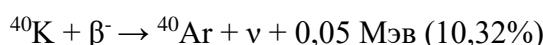
- β-распад



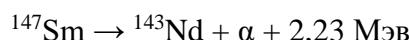
- β⁺ распад



- K – захват



- α-распад



Методы измерения концентраций изотопов.

Для радиоактивных изотопов. Методы используют естественную радиацию элемента – методы радиохимии. Анализ радиоактивности. Этим методом нельзя определять элементы с большим периодом полураспада, поэтому основной метод измерения изотопных составов – метод масс – спектрометрии.

Масс – спектр – распределение ионов по массам. Масс – спектрометр – прибор, который состоит из 3х частей. 1 часть – источник ионов. 2 часть – анализатор, который разделяет ионы по массе. 3 часть – регистратор (детектор) который определяет соответствующие потоки вещества по массе.

Основные системы масс – спектрометров и их назначение

1. Получение ионов (источник)
- Нагрев (TIMS – термо-ионизация масс – спектрометрия) – если нагреть вещество, то оно ионизируется.
- Бомбардировка частицами (электронами, протонами, нейtronами, ионами)
- ICP – индуктивно – связанная плазма.

2. Разделение ионов по массам (анализатор)

- В магнитном поле – заряженные частицы отклоняются, это отклонение пропорционально заряду к массе. Легкие частицы будут отклоняться сильнее, а легкие – слабее. На выходе 2 пучка, отвечающие разному соотношению m/Z . Секторный магнит.
 - В электрическом поле – квадрополе – радиочастотный масс-спектрометр. Пропускаем поток ионов между 4 стержнями, подаем попарно высокое напряжение и наложенное на него излучение. Высокое напряжение – кВт, моделирующие напряжение – небольшое, в результате чего ион начинает раскручиваться в магнитном поле и происходит разделение ионов. Меняя частоту – меняем фракцию ионов.
 - Во времени – придав изначально всем ионам одинаковый импульс, получим на финише различие по времени прилета в зависимости от массы.
3. Измерение ионных токов (система регистрации)
- Одноколлекторные
 - Многоколлекторные – максимальная точность измерения, так как ошибки компенсируют друг друга.

Радиоактивные и радиогенные изотопы

Причины существования радиоактивных изотопов:

1. Долгоживущие изотопы, сохранившиеся после нуклеогенеза до настоящего времени
2. Результат реакций с космическими лучами
3. Промежуточные продукты распада урана и тория
4. Техногенные радиоактивные нуклиды

Закон радиоактивного распада

N – число атомов радиоактивного (родительского) элемента

$$dN/dt = -\lambda N$$

Установлено экспериментально Ф. Содди и Э. Резерфордом в 1902 г. Это самопроизвольный процесс. Число таких актов радиоактивного распада зависят от числа атомов в системе. Число атомов уменьшается. Чем больше радиоактивных атомов, тем чаще они распадаются.

λ – константа радиоактивного распада [ед/год]

$$dN/N = -\lambda dt$$

$$\ln N = -\lambda t + C_{int}$$

$$t = 0; N = N_0; C_{int} = \ln N_0$$

$$\ln N = \ln N_0 - \lambda t$$

$$N = N_0 \exp(-\lambda t)$$

$$N = 1/2 N_0, t = t_{1/2}; \lambda t_{1/2} = \ln 2;$$

$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda$ (годы) – период полураспада

Физический смысл

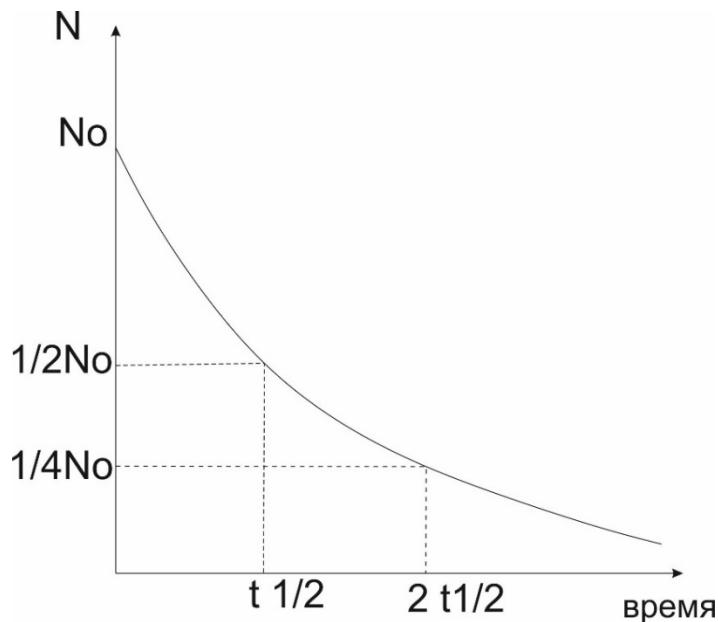


Рис. 27 Физический смысл закона радиоактивного распада

Скорость радиоактивного распада не зависит от внешних факторов.

Когда используем эту формулу для определения возраста.

Случай 1 – известно исходное количество радиоактивного изотопа

Если известно N_0 , то измеряя N , можно найти возраст (t)

$$t = \ln(N/N_0)/\lambda$$

Радиоуглеродный метод датировки образцов: ^{14}C присутствует в атмосфере за счет взаимодействия космических лучей с азотом: $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$

$$t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730 \text{ лет}; \lambda = 0,1209 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$$

1) Приближение = 0 $^{14}\text{C} = \text{const}$;

Бомбовый пик ^{14}C – испытания водородных бомб в атмосфере. График

Концентрация спадает, так как он вымывается, смешивается с углеродом других оболочек. Достаточно пропорционально захватывается растениями. Материал датировки – древесина. Она захватывает углерод. Калибровка метода – по кольцам у деревьев. ^{14}C не одинаково образовывался в истории Земли

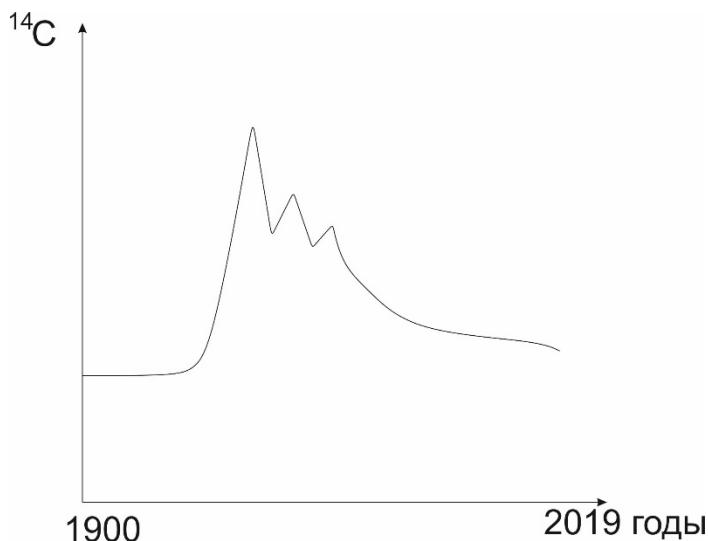


Рис. 28 Бомбовый пик ^{14}C

В годы, когда накапливается максимум ^{14}C , минимум Солнца.

Лекция 11

Радиоизотопное датирование

Радиоуглеродный метод (продолжение)

Известно, какое количество материнского изотопа было на момент образования вещества – основа этого метода.

Если другие изотопные системы – количество радиоактивного изотопа (No) в момент образования горной породы неизвестно. Необходимо узнать.

Каким образом?

Количество радиоактивного изотопа меняется со временем. Можем использовать увеличение дочернего количества изотопов, и в закрытой системе количество дочернего изотопа (D) и радиоактивного изотопа есть константа:

$$D + N = D_0 + N_0$$

$$D = D_0 + N_0 - N$$

$$N_0 = N * (\exp(\lambda t) - 1)$$

Если $D_0 = 0$ (порода захватывала только радиоактивный изотоп)

$$D = N * (\exp(\lambda t) - 1) \quad (1)$$

Если $D_0 \neq 0$ (порода захватывала дочерний изотоп при образовании)

Оценка по реперному (нерадиогенному) изотопу

$$D/R = D_0/R + N/R * (\exp(\lambda t) - 1) \quad (2)$$

Долгоживущие изотопы

M	D	Вид распада	Уравнение	$t_{1/2}$	D/R
^{40}K	$^{40}\text{Ar}, ^{40}\text{Ca}$	K-захват, β	1	$1.28 \times 10^9 \text{ yr}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
^{87}Rb	^{87}Sr	β	2 (изохrona)	$4.8 \times 10^{10} \text{ yr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
^{138}La	^{138}Ce	β	2 (изохrona)	$2.59 \times 10^{11} \text{ yr}$	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}, ^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$
^{147}Sm	$^{143}\text{Nd}, ^4\text{He}$	α	2 (изохrona)	$1.06 \times 10^{11} \text{ yr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
^{176}Lu	^{176}Hf	β	2 (изохrona)	$3.6 \times 10^{10} \text{ y}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
^{187}Re	^{187}Os	β	2 (изохrona)	$4.23 \times 10^{10} \text{ y}$	$^{187}\text{Os}/^{176}\text{Os}, ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$

^{232}Th	^{208}Pb , 6 ^4He	Цепь, α	2	1.4×10^{10} у	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$
^{235}U	^{207}Pb , 7 ^4He	Цепь, α	2	7.07×10^8 у	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$
^{238}U	^{206}Pb , 8 ^4He	Цепь, α	2	4.47×10^9 у	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^3\text{He}/^4\text{He}$

K - Ar метод

Несколько путей возможно при распаде K:

- Большая часть ядер испытывает β - распад с образованием ^{40}Ca (90%).
- Примерно 10% K испытывает электронный захват, при этом выделяется энергия в виде γ – кванта.
- Небольшие вероятности между полной внутренним электронным захватом и позитронным распадом, в результате – ^{40}Ar .

Проблема: K мало на Земле, нечетное число протонов и нейтронов в ядре, а ^{40}Ca – четный, сильно распространен, поэтому образование Ca за счет K мала, и K-Ca метод редко используется.

Формула для определения возраста:

$$^{40}\text{Ar} = \lambda_e/\lambda * {}^{40}\text{K} * (e^{\lambda t} - 1)$$

Изотопы K и Ar

	Земля		Атмосфера	Солнце
^{39}K	93.2581	^{36}Ar	0.337	85
^{40}K	0.01167	^{38}Ar	0.063	15
^{41}K	6.7302	^{40}Ar	99600	<0.3

Почему ^{36}Ar на солнце преобладает, а в земной атмосфере ^{40}Ar ? Первичный ^{36}Ar улетел с Земли, поэтому Земля не имеет первичной атмосферы. Атмосфера Земли вторична, ^{40}Ar является прямым доказательством.

При $(^{40}\text{Ar})_0 = 0$

$$^{40}\text{Ar} = \lambda_{\text{Ar}}/\lambda {}^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$\lambda = \lambda_{\text{Ar}} + \lambda_{\text{Ca}}; \lambda_{\text{Ar}}/\lambda = 11\%$$

Поправка на загрязнение воздухом:

$$({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{air}} = 295.5$$

Если мы используем минералы для определения возраста, то в них начальное количество Ar = 0, поэтому мы можем рассчитать по константам радиоактивного распада возраст вещества. Необходимо вводить поправку на загрязнение воздуха, так как все горные породы находились в контакте с воздухом, необходимо очистить образец от воздушного Ar.

Минералы:

- KAlSi₃O₈
- K(Mg, Fe)₃AlSi₃O₁₆(OH)₂
- KAl₂AlSi₃O₁₀(OH)₂
- (Na, K)Ca₂(Mg, Fe)₄Al₃Si₆O₂₂(OH)₂
- Глауконит

Возрасты примерно от 1 млн лет и вглубь истории Земли. Проблема – Ar – инертный газ, он теряется.

Потери аргона

Потери аргона – за счет диффузии – закон Фика – поток вещества пропорционален градиенту концентраций с некоторым коэффициентом диффузии (D). Наблюдается линейная зависимость lgD от обратной температуры (рис. 29). При комнатной температуре потеря Ar не происходит.

Угол наклона – энергия активации.

$$D = D_0 * e^{-(E_a/RT)}$$

Эмпирический ряд

Px, Amf > Ms > Br > Fsp > КПШ

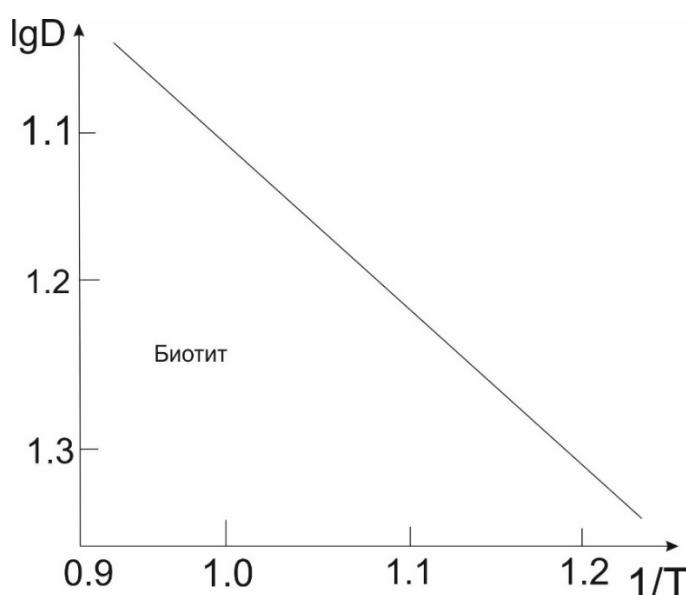


Рис. 29 График зависимости lgD от обратной температуры

Потери радиогенного Ar – омоложение. Можем использовать при внедрении гранитного массива в древнюю породу. Для докембрия K-Ar метод не применим. Если присутствуют вторичные изменения на минералах, то Ar потерялся. Нельзя использовать валовые образцы горных пород. Можно использовать лишь мономинеральные фракции.

Избыточный Ar

Поправка на загрязнение воздухом ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_{air}=295.5

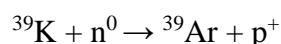
$$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} = 295.5 + \frac{\lambda e}{\lambda} * \frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Методы определения

- К – пламенная фотометрия – порода растворяется, переводится в раствор и измеряется количество K, изотопное разбавление (редко)
- Ar – объёмный метод - нагрев, пузырь Ar измеряли его объём, изотопное разбавление – на масс- спектрометре
- Разные методы – снижение точности!

$^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ метод

При помощи ядерной реакции, из K – Ar:



Используются ядерные реакторы для облучения образца. ^{39}Ar – радиоактивный.

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \tau \int \phi_e \sigma_e de \longrightarrow$$

Для каждой энергии нейтронов

↓ ↓

Сечение захвата нейтронов

Плотность потока нейтронов

$$t_{1/2} ^{39}\text{Ar} = 269 \text{ лет}$$

Проблемы

- Неизвестны параметры потока нейтронов
- Побочные реакции образования аргона:

$$^{42}\text{Ca}(n, \alpha) ^{39}\text{Ar}$$

$$^{40}\text{K}(n, p) ^{40}\text{Ar}$$

$$^{41}\text{K}(n, pp) ^{40}\text{Ar}$$

Решение – использовать монитор (минерал, возраст которого точно определен).

Монитор помещается в реактор вместе с образцами и исследуется аналогично.

Устанавливается коэффициент пропорциональности.

Из образца можно выделять K и Ar порциями нагревом образца. Плато – отвечает более надежному возрасту, чем хвосты (рис.30).

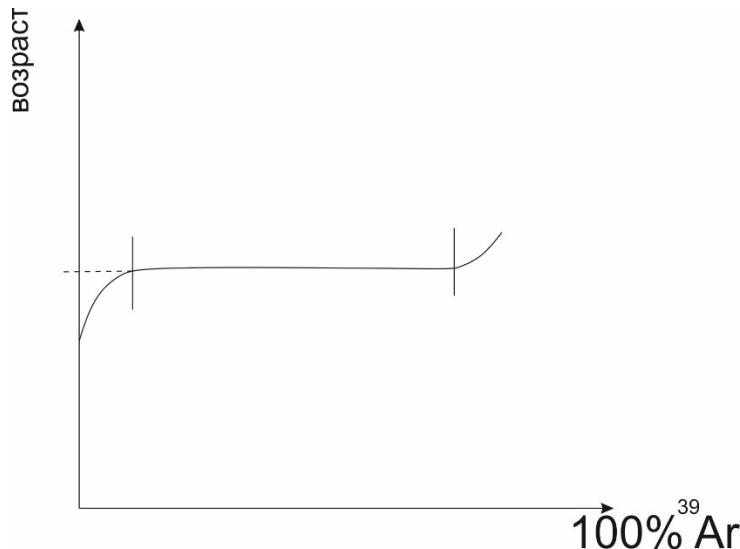


Рис. 30 Определение возраста Ar

Rb - Sr метод

Изотоп	Масса, у.е.		Ar%
^{88}Sr	87.9056	8.37521	82.641
^{87}Sr	86.9089	0.7028	6.935
^{86}Sr	85.9093		9.867
^{84}Sr	83.9134	0.05648	0.557
	87.617		
^{85}Rb	84.9118	2.59265	72.165
^{87}Rb	86.9092	$^{87}\text{Rb} \rightarrow {}^{87}\text{Sr} + \beta$	27.835
	85.468		

$$\lambda = 0.0142 \text{ млрд. лет}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 48.8 \text{ млрд. лет}$$

Реперный изотоп – $^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$

Минералы

- KAlSi_3O_8
- $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

- $(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Rb – геохимический аналог K, поэтому в минералах должно содержаться большое количество K.
Sr – Ca

Метод изохроны

$$t = 1/\lambda \ln [({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} - ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0) / {}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr} + 1]$$

$$t = 1/\lambda \ln [\tan \alpha + 1]$$

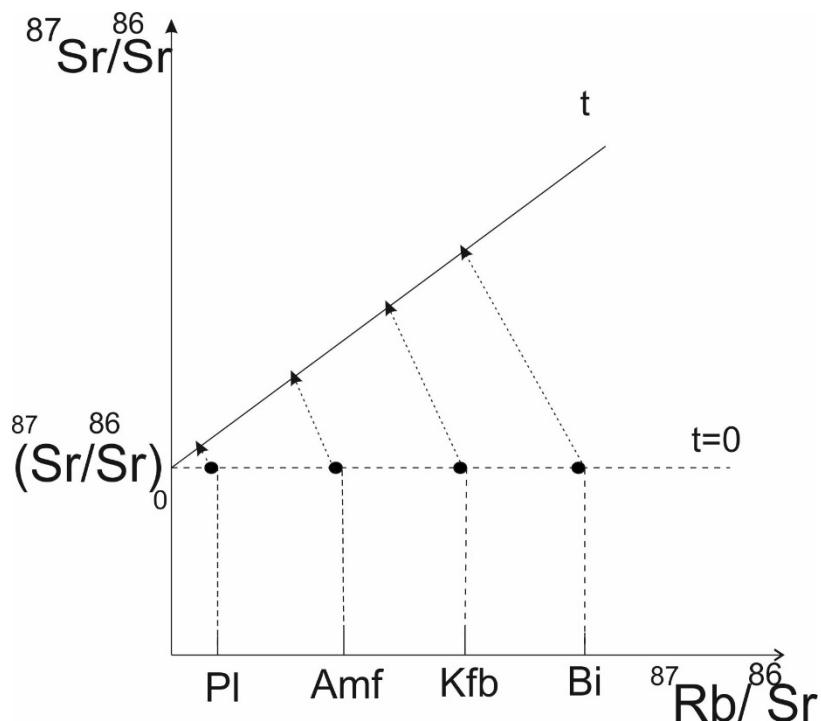


Рис. 31 Метод изохроны

Условие получения изохроны:

- Одновременное закрытие Rb – Sr системы
- Гомогенный изотопный состав стронция в момент закрытия изотопной системы
- Последующая замкнутость Rb-Sr изотопной системы исследуемых образцов, отсутствие наложенных преобразований
- Разные Rb/Sr отношения образцов, т.е. в координатах ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ - ${}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$ результаты анализов не должны слиться в одну точку.

Средний квадрат взвешенных отношений

Опробование

- Образцы пород в целом (геохимическая гетерогенность геологического тела)

- Monoфракции минералов (большие различия в Rb/Sr отношениях)
- Фракции минералов, разделенные по физическим свойствам
- Фракции породы, разделенные по физическим и химическим свойствам

Лекция 12

Радиоизотопное датирование (продолжение)

Sm-Nd метод

$T_{1/2}=106$ млрд лет. Только для древних пород.

Особенности метода:

- Лантаноиды имеют близкие химические свойства, ионный радиус меняется закономерно в ряду. Происходит лантаноидное сжатие, поэтому легкие лантаноиды оказываются геохимическим аналогом Ca, тяжелые близки к Fe и Mg. Существуют 2 группы лантаноидов. Легкая – Ce – группа, тяжелая – Y – группа. В Sm-Nd методе используются легкие изотопы. Легкие – наиболее некогерентные, тяжелые некогерентны в меньшей степени. Более некогерентный Nd.

Используется метод изохроны- вклад нерадиогенного ^{143}Nd – который был схвачен минералом в процессе образования, и который образует соотношение на момент времени 0.

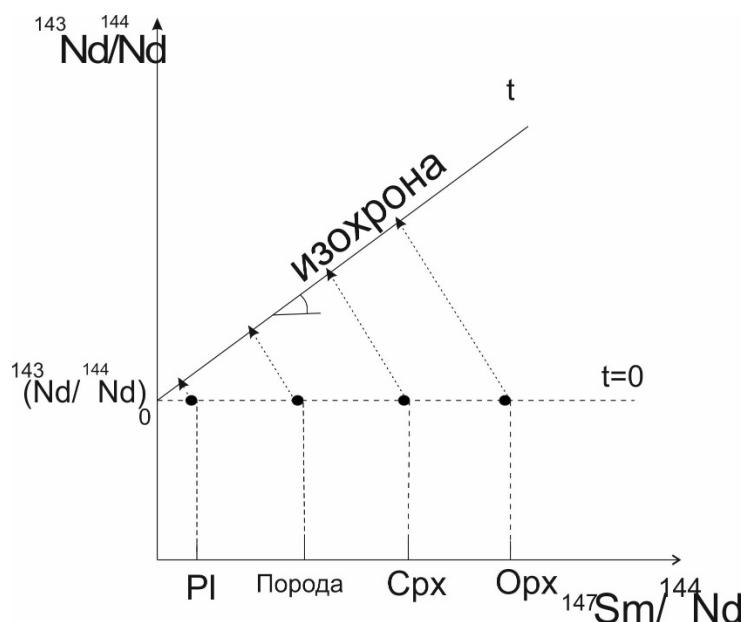


Рис. 32 Метод изохроны

Метод используется для пород основного состава.

Отличия Sm-Nd от Rb-Sr метода:

- Изоморфизм РЭЗ не с K, а с Ca – другие минералы – концентраторы, другие породы (не кислые, а основные)
 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
 $(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
 CaTiSiO_3
 ZrSiO_4

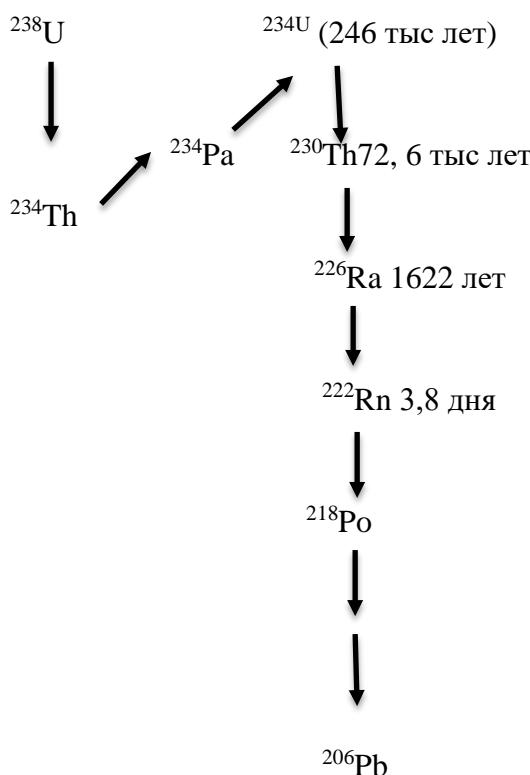
2. Меньшая подвижность в водных растворах: Rb-Sr изохрона может быть нарушена, а Sm-Nd нет, т.к. в Rb-Sr низкие валентности, катионы мигрируют, происходит омоложение.

U-Th-Pb метод

^{232}Th	$^{208}\text{Pb}, 6 \ ^4\text{He}$	Цепь, α	2	$1.4 \times 10^{10} \text{ лет}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb},$ $^3\text{He}/^4\text{He}$
^{235}U	$^{207}\text{Pb}, 7 \ ^4\text{He}$	Цепь, α	2	$7.07 \times 10^8 \text{ лет}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb},$ $^3\text{He}/^4\text{He}$
^{238}U	$^{206}\text{Pb}, 8 \ ^4\text{He}$	Цепь, α	2	$4.47 \times 10^9 \text{ лет}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^3\text{He}/^4\text{He}$

Эти элементы слишком тяжелые, чтобы в один акт распада создать стабильный изотоп. Радиоактивный распад всех 3х изотопов – в виде цепи распадов – α , β распады.

Ряд распада ^{238}U



Урановая руда содержит смесь этих изотопов, и её радиоактивность определяется теми изотопами, которые накапливаются в ней, в большей части – Ra.

В чистом U определяется ^{238}U . Радиоактивный распад U приводит к образованию многих дочерних изотопов.

Что произойдет, если чистый U закрыть в некоторой системе и выждать время? Количество дочерних изотопов будет сначала возрастать, а потом они выйдут примерно на одно соотношение – сколько образовалось – столько распалось. Такое соотношение – вековое изотопное равновесие. Это постоянство соотношений промежуточных радиоактивных изотопов ряда U, Th и др. Такое вековое равновесие обеспечивает высокую радиоактивность урановой руды. Для анализа современных отложений.

Время векового равновесия – время, определяемая периодом полураспада самого долгоживущего изотопа. Разрыв равновесия – важный геохимический критерий (например, ^{232}Rn).

Соотношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ можно использовать для оценки начального изотопного состава и определить радиогенное количество, которое образовалось в этом образце в результате радиоактивного распада.

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}(e^{\lambda 238 t} - 1)$$

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{rad}} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{meas}} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$$

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{rad}} = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}(e^{\lambda 238 t} - 1)$$

- 1) Определить радиогенное соотношение, записать то же самое уравнение для ^{207}Pb и использовать систему уравнений с 2мя неизвестным.

$$^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U} = (e^{\lambda 238 t} - 1)$$

$$^{207}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{235}\text{U} = (e^{\lambda 238 t} - 1)$$

$^{206}\text{Pb}_{\text{rad}}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ – однозначные функции времени

- 2) Графический способ – конкордия (рис. 33) – кривая линия на которой лежат точки изотопного распада.

Этот метод позволяет провести внутренний контроль закрытости изотопной системы. Измеряем соотношения изотопов и долю радиогенного свинца. Если точка попала на кривую – определяем возраст. Критерий определения возраста – точка лежит на линии конкордии. Если точка не лежит на конкордии – система открылась.

Смесь 2х компонентов – прямая линия. Это приведет к дискордии – линии нарушенных изотопных составов из-за метаморфизма. В точках пересечения конкордии и дискордии – возраст породы и возраст метаморфизма.

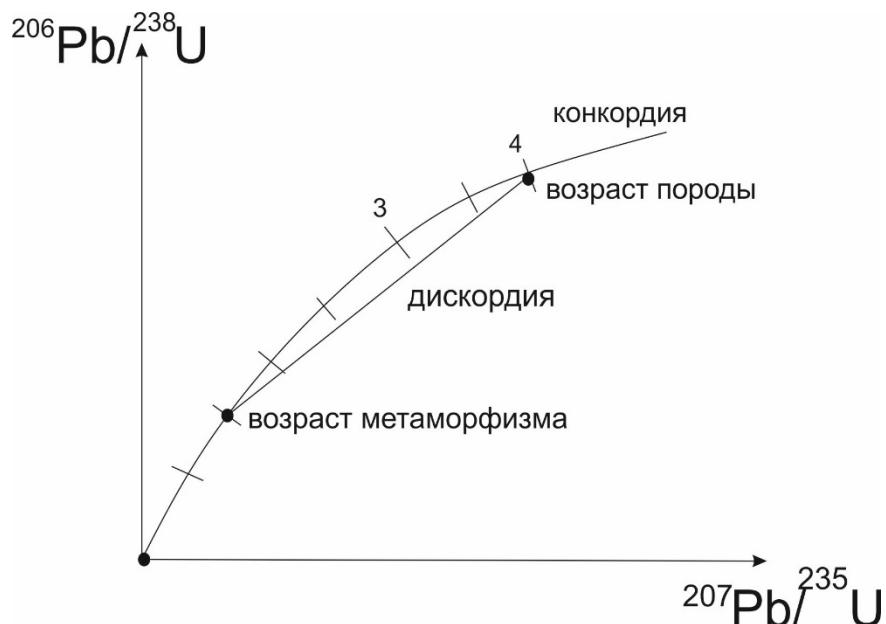


Рис. 33 Конкордия и дискордия

Минерал: циркон.

Радиогенные изотопы как петрогенетические индикаторы

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, Rb/Sr , Sm/Nd отношения различны в разных геохимических резервуарах. Особенно контрастны мантия и континентальная кора (магмафильные элементы идут в кору, менее магмафильные остаются в мантии). Со временем накапливается разница изотопных соотношений (Rb/Sr и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ выше в континентальной коре – 0.711, чем в мантийных продуктах 0.702 – 0.703 MORB, 0.703-0.706 горячие точки). Критерий источников магм, руд. Надо учитывать более тонкие различия внутри коры, мантии.

Изотопный состав различных геохимических резервуаров

	Земля в целом	Верх. мантия	Верх. конт. кора
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.7045	0.702 – 0.703	0.72
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.5126	0.513	0.51
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.4	18.0	17.6 – 19.8

Начальный изотопный состав неодима Земли

Хондритовый однородный резервуар:

CHUR Chondritic Uniform Reservoir

$$\Gamma^0_{\text{CHUR}} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}) = 0.512638$$

$$\epsilon'_{\text{CHUR}} = [(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i / \Gamma^0_{\text{CHUR}}] - 1] * 10^4$$

$$\varepsilon^0_{\text{CHUR}} = [((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{измеренное}} / I^0_{\text{CHUR}}) - 1] * 10^4$$

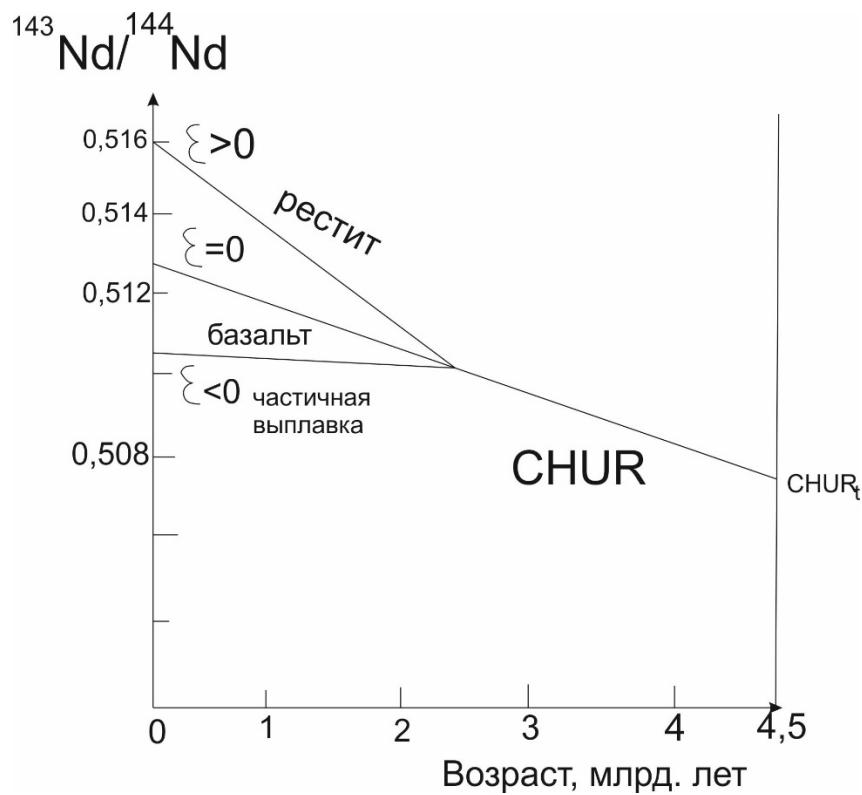


Рис. 34 Эволюция изотопного состава неодима

Лекция 13

Геохимия стабильных изотопов

Rb-Sr метод

Стронций - важный геохимический индикатор. Для того чтобы узнать историю Земли, нам необходимо установить начальное соотношение изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Состав хондритов не годится для оценки изотопного состава Sr, так как там много Ra. Поэтому, чтобы реконструировать начальный состав Земли, необходимо рассмотреть последовательность метеоритов с высоким Rb/Sr соотношением, там, где из неё образуется последовательность ахондритов (рис. 35). Получаем состав, который называется BABI-Basaltic Achondrite Best Initial: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.6988990 \pm 0.000047$

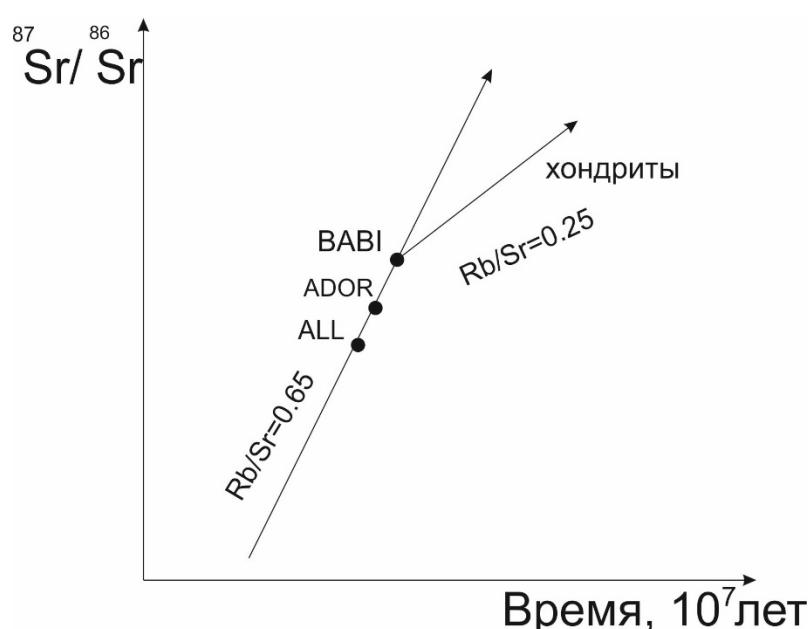


Рис. 35 Начальный изотопный состав стронция Земли

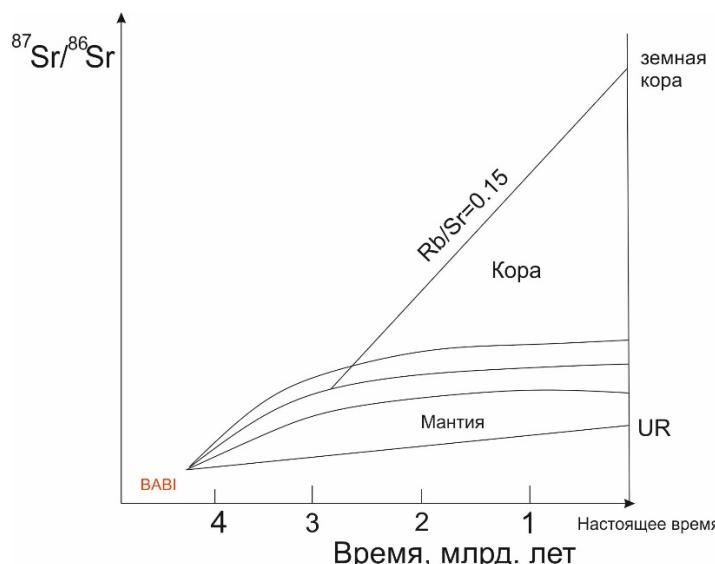


Рис. 36 Эволюция изотопного состава стронция

Скорость изменения изотопного состава Sr от времени зависит от Rb/Sr.

UR – однородный резервуар (рис.36). Мантия Земли неоднородна, если $Rb > 0.25$, то получаем совокупность кривых для своего Rb/Sr соотношения. Кривые изгибаются, так как Rb заканчивается и это соотношение становится меньше. Далее образовался базальтовый расплав, Rb обогащает расплав, Sr остается в рестице. В результате – сильная дифференциация.

Таким образом, разделение Земли на оболочки сопровождается процессами разделения изотопов.

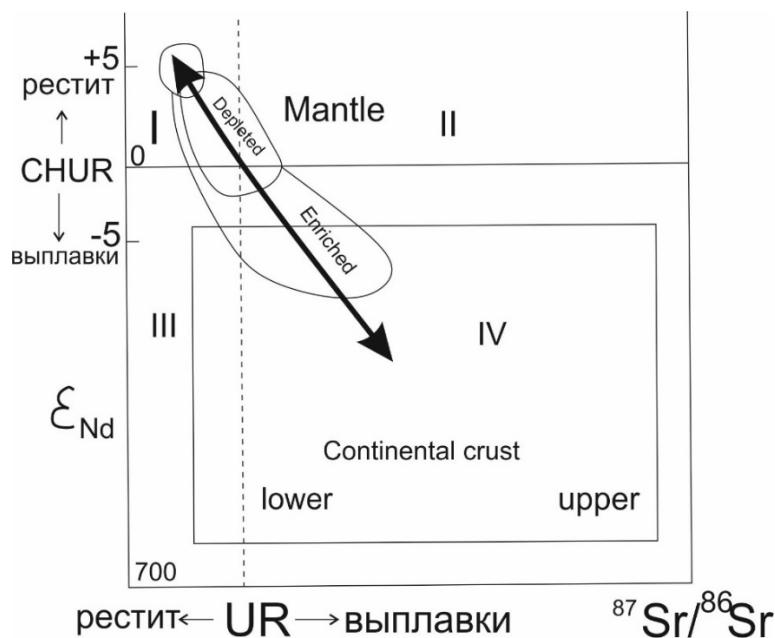


Рис. 37 Диаграмма источников магматического расплава для Земли. Изотопная систематика магматических пород Земли.

Мантийная последовательность показывает многообразие источников, из которых образуются базальты, происходит разделение элементов. Континентальная кора обогащена некогерентными элементами и образует многообразие состава. Нижняя и верхняя континентальная кора отличаются преимущественно по изотопному составу Sr. Верхняя часть обогащена K, Rb. Таким образом в I квадранте – породы, образовавшиеся из диплелированной обедненной мантии, в III квадранте породы нижней части континентальной коры, в IV – породы континентальной коры и те, к которым образовались из мантийного источника – обогащенные. Во II квадранте – базальты, образовавшиеся из обедненной мантии и морской воды – изотопный состав Sr меняется, становится радиогенным, как и у современного океана.

Изотопные соотношения ряда благородных газов, которые образуются в результате радиоактивного распада.

He – бывшая α частица. Ar – продукт распада K.

$^3\text{He}/^4\text{He}$ – вариации на порядки

^4He – радиогенный. ^3He – первичный.

Ra – атмосфера, преобладает ^4He , мало ^3He , так как первичная атмосфера утеряна, Земля не может удержать молекулы He, и поэтому земная атмосфера теряет молекулы He непрерывно.

$\text{Ra} = 1/4 * 10^{-6}$

MORB $\text{R/Ra} = 6-10$ – вещество образуется из не полностью дегазированной мантии, где много ^3He . Мантийная метка.

Горячие точки $\text{R/Ra}=5-30$

Континентальная кора $\text{R/Ra}<1$ – так как непрерывно образуются α частицы.

^{40}Ar образуется в результате радиоактивного распада K. Преобладает в земной коре, а на солнце преобладает ^{36}Ar .

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морских карбонатах колеблются. Минимумы – магмы мантийных плюмов в океанах, максимумы – периоды коллизии континентов. Соотношение скоростей раздвижения океанических плит и скоростей эрозии континентов. Сейчас максимум (0.709) Изотопная стратиграфия.

Стабильные изотопы лёгких элементов.

Стабильные изотопы были захвачены веществом Земли на момент её образования. Они остаются всегда одними и теми же химическими элементами. Они фракционируют. То есть изотопный состав меняется под воздействием некоторого фактора – разделение вещества Земли.

Физические основы фракционирования стабильных изотопов

Стабильные изотопы различаются по массе. Стабильные изотопы одного и того же элемента обладают практически идентичными химическими свойствами, так как оболочки одинаковые. На химических реакциях сказывается разная масса.

- 1 путь фракционирования – кинетическое фракционирование – кинетический эффект. Ядра имеют разную массу и разные скорости, и по-разному вступают в химические реакции. Эффекты могут быть разнообразными. Они могут как приводить к тому, что элементы с маленькой массой вступают быстрее, так и наоборот. Кинетические эффекты связаны с неравновесными процессами, такие как испарение в высокоградиентных условиях, биогенное фракционирование.
- 2 путь – равновесное фракционирование изотопов. Отличается тем, что смесь изотопов – идеальный раствор, поэтому он может вступать в реакции и каждому изотопу может быть приписан собственный химический потенциал, и эти собственные химические потенциалы немного различаются. Это приводит к тому, что возникает разделение изотопов.

Предпосылки для фракционирования изотопов в природе

- 1) Малые массы элементов

Изотопное фракционирование исследовалось в геологических объектах, но не было найдено у многих элементов (Cu, Sn, Fe, Sr)

- 2) Большая относительная разница масс

D/H – 100%, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – 12.5%, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ – 8.3%

- 3) Высокая степень ковалентности (переменная доля ионной связи) химических связей.

Например, в земных объектах не обнаружено заметного фракционирования для $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, хотя разница масс 20%.

- 4) Переменные состояния окисления (C, N, S).

- 5) Переменное фазовое состояние (газ – жидкость – твёрдое)

Энергия связей тяжелых изотопов больше, чем у лёгких, т.е. тяжелые сидят в решётке прочнее. Или: давление паров различны по изотопному составу молекул обратно пропорциональны их массам. Пар обогащается ^{16}O и H, а остаточная вода – ^{18}O и D.

$$^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22.22 \pm 2230.03$$

Используются стандарты.

^0X – лёгкий изотопы

$^*\text{X}$ – тяжёлый

$$\delta^*\text{X} = [((^*\text{X}/^0\text{X})_{\text{обр}} / (^*\text{X}/^0\text{X})_{\text{ст}})) - 1] * 1000 \text{ \%}$$

Основные стандарты

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} = 0.112372$$

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} = 0.0019934$$

$$(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{возд}} = 0.00361$$

$$(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CD}} = 0.0450$$

$$(\text{D/H})_{\text{SMOW}} = 0.00015576$$

Для O, H – океаническая вода – SMOW - standart middle ocean water

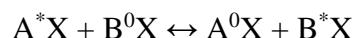
Для S – неземная S, S метеоритов – аризонский кратер, CD – каньон дьявола, троилит.

Для C – PDB – белемнит из формации Филадельфия.

Для N – главный резервуар N - воздух

δ - отклонение от стандартного соотношения.

$\text{AX} \leftrightarrow \text{BX}$ – идеальный раствор, они в равновесии, одни и те же химические свойства.



α - коэффициент фракционирования

$\alpha_{\text{A/B}} = (^*\text{X}/^0\text{X})_{\text{A}} / (^*\text{X}/^0\text{X})_{\text{B}}$ – показывает распределение изотопов между фазами

$$\delta^*\text{X}_{\text{A}} - \delta^*\text{X}_{\text{B}} = \Delta\delta^*\text{X}_{\text{A/B}} = 1000\lg\alpha$$

β – распределение изотопов между 2мя состояниями

$$\beta_{\text{A}} = (^*\text{X}/^0\text{X})_{\text{B}} / (^*\text{X}/^0\text{X})_{\text{vac}}$$

$$\alpha = f(T)$$

$$\lg\alpha = A/T^2 + B$$

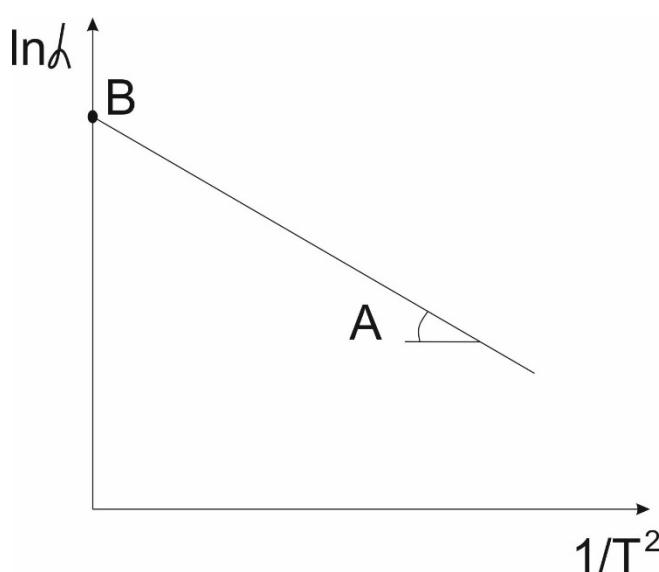


Рис. 38 График зависимости $\ln\alpha$ от $1/T^2$

Лекция 14

Применение изотопной геохимии

Задачи изотопной геохимии

1. Источники вещества. Разделение изотопов приводит к тому, что разные резервуары имеют разные изотопные составы и мы можем узнать происхождение вещества.
2. Палеотермометрия. Так как разделение изотопов зависит от температуры, то мы можем по паре минералов, если они находились в равновесии сказать, при какой температуре образовался этот парагенезис.
3. Поиск специфических процессов, в которых происходит фракционирование изотопов.

Источники вещества.

Изотопы Н и О в метеорном цикле.

Главное вещество – вода. В геологии вода – важнейший агент. Важнейшие в цикле воды события – испарение воды и образование облаков, атмосферных осадков. При испарении лёгкие изотопы переходят в газовую фазу, а главное место, где происходит испарение – океан. Пар над морем имеет более лёгкие составы О, Н.

($T_{boil} D_2O = 101.4^{\circ}C$)

В полярных широтах лёд $\delta^{18}O = -20$, $\delta D = -150$

Пар над морем $\Delta^{18}O = -9$, $\Delta D = -80$. Затем происходит конденсация и выпадение атмосферных осадков, не там, где произошло испарение, а в более высоких широтах, где температура ниже.

Релеевское исчерпание (рис. 39) – фракционирование изотопов в системе.

При понижении температуры, если бы вода и пар находились в равновесии, мы бы видели некоторое увеличение коэффициента изотопного фракционирования. Но на пути происходит конденсация и выпадают дожди, а при конденсации процесс идёт в обратную сторону, и дождевые капли уносят с собой преимущественно тяжёлые изотопы. Фракционирование между облаком и паром высокое, до 10 %. Одновременно фракционируют и изотопы О и изотопы Н.

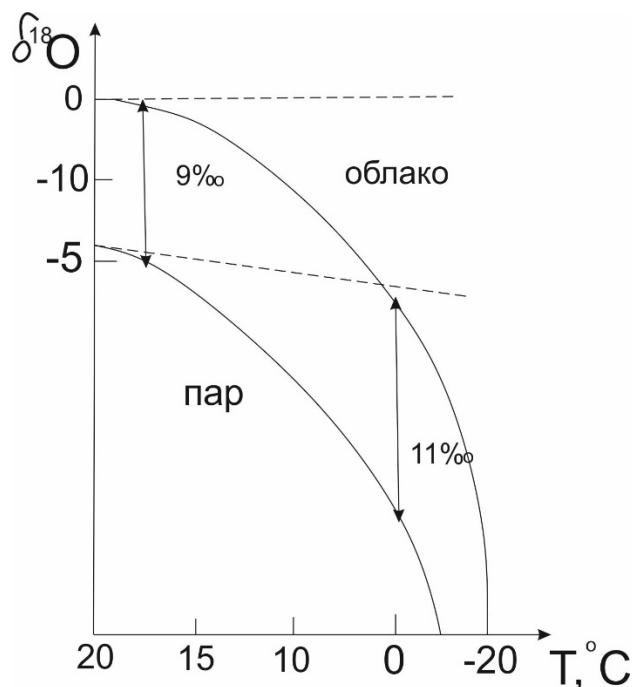


Рис. 39 Релеевское исчерпание

Проанализировать составы воды можно при помощи **диаграммы Тейлора**.

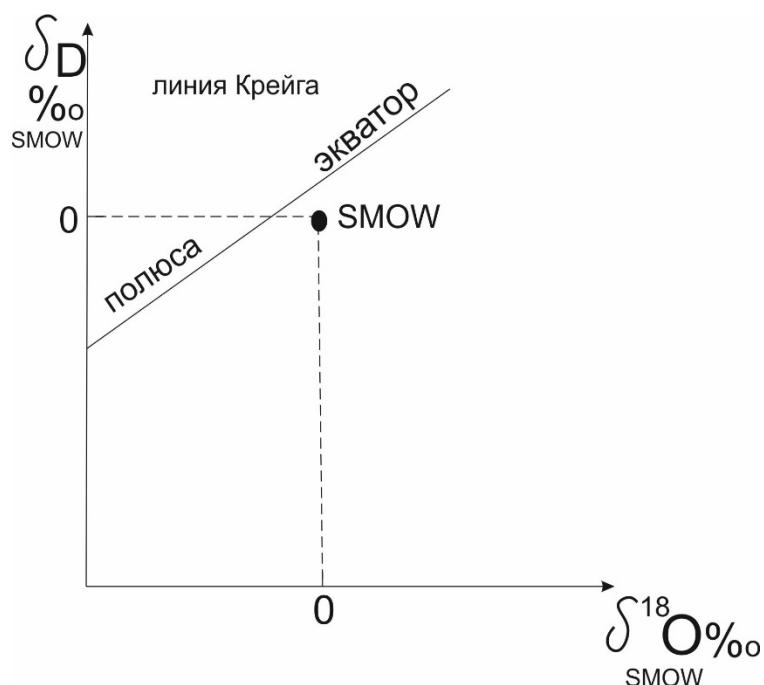


Рис. 40 Диаграмма Тейлора

Морская вода (0;0) SMOW, а относительно него все атмосферные осадки, которые выпадают на Земле – они все укладываются в прямую линию, так как одновременно фракционируют и изотопы О и изотопы Н. Линия метеорных вод, которая проходит

выше SMOW – **линия Крейга**. Это воды, связанные с воздушными атмосферными осадками.

Происходят исчерпания, связанные с температурой, меняется количество пара, уменьшается количество изотопа, зональность может наложить отпечаток. Каждый дождь имеет свою зональность, но в целом атмосферные осадки имеют чёткий тренд, укладывающийся в уравнение:

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10\text{‰}$$

При помощи линии Крейга можно определить широту местности, на которой была добыта вода. 2 источника воды – метеорные воды, связанные с атмосферой, воды рек, озёр. Замкнутые водоёмы образуют области с несколько отличным изотопным составом, более тяжелым по O.

Распределение изотопов O и H в системах на разных широтах от Бомбей до полюсов – всё укладывается на одну единую линию фракционирования.

Кроме метеорных вод на Земле существуют воды, связанные с магматическими породами, современными гидротермальными системами, водами, захороненными в осадочных толщах, метаморфогенные воды. Воды, которые связаны с мантией – отличаются по изотопному составу от изотопного состава морской воды – по O тяжелее, по H- легче. Лёгкий H не удерживается тяготением Земли и вместе с He теряется в космос, его потери велики, поэтому в океанах больше D. Это привело к тому, что мантийный водород более тяжелый, а остаточный водород в морской воде более лёгкий. Происходит обмен между изотопами O в морской воде и взвесью в воде. Взвесь в воде соответствует магматическим, осадочным породам, она более тяжёлая, а вода более лёгкая. В подвижную фазу идёт более лёгкий изотоп.

При образовании месторождений мы можем реконструировать изотопный состав воды.

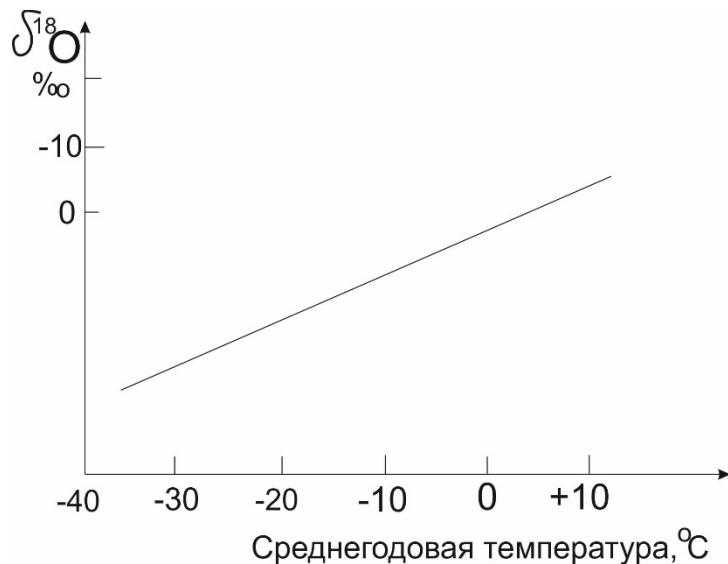


Рис. 41 Зависимость изотопного состава O от среднегодовых температур

$$\delta^{18}\text{O} = 0.695t - 13.6$$

Уравнение – обратная сторона линии Крейга.

Фракционирование изотопов О при образовании месторождений, связанных с магматическими системами.

Магматическая вода, отделяясь от расплава сохраняет изотопный состав О, который был у расплава, так как при таких температурах фракционирование О мало. Затем, при понижении температуры, коэффициенты изотопного фракционирования возрастают, и если происходит фракционирование между водой и твёрдой фазой, содержащей воду – слюды, то вода становится отличной от состава магматических пород. Это магматогенный флюид, который отделился от породы. Но может происходить смешение, и метеорные воды могут принимать участие при формировании месторождений.

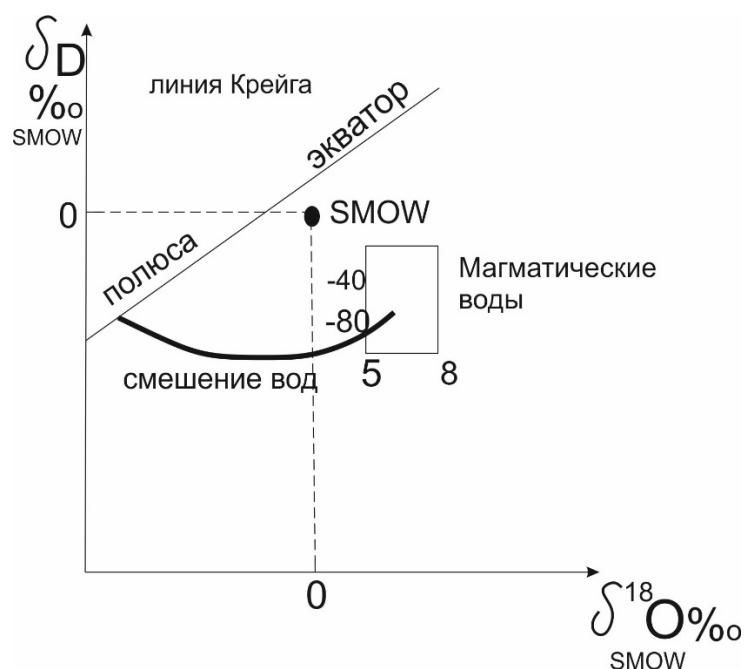


Рис. 42 Фракционирование изотопов О при образовании месторождений, связанных с магматическими системами

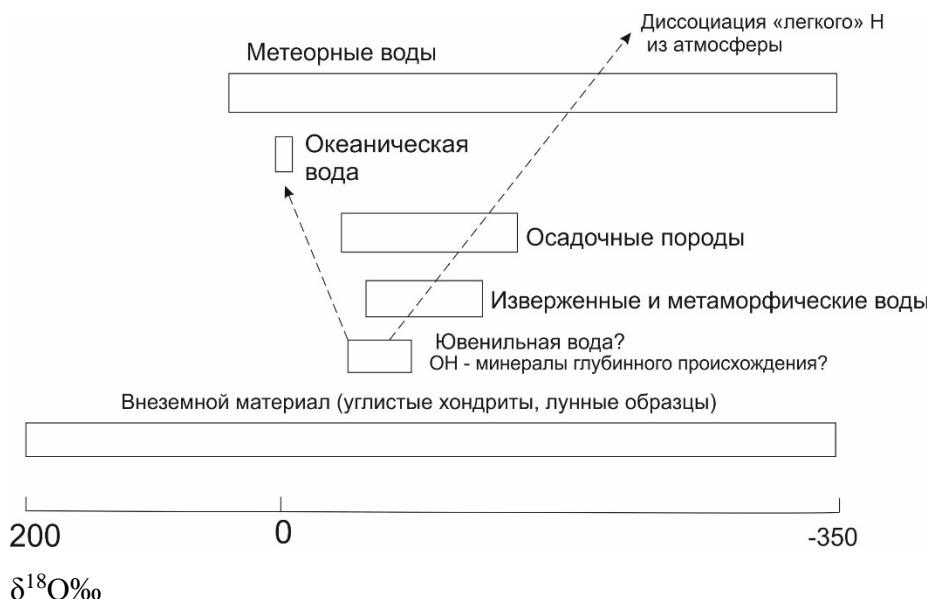


Рис. 43 Разнообразие изотопного состава Н в разных объектах.

В космическом пространстве Н водород фракционирует чрезвычайно сильно, так как он легко переходит в газовую фазу. На Земле – метеорные воды

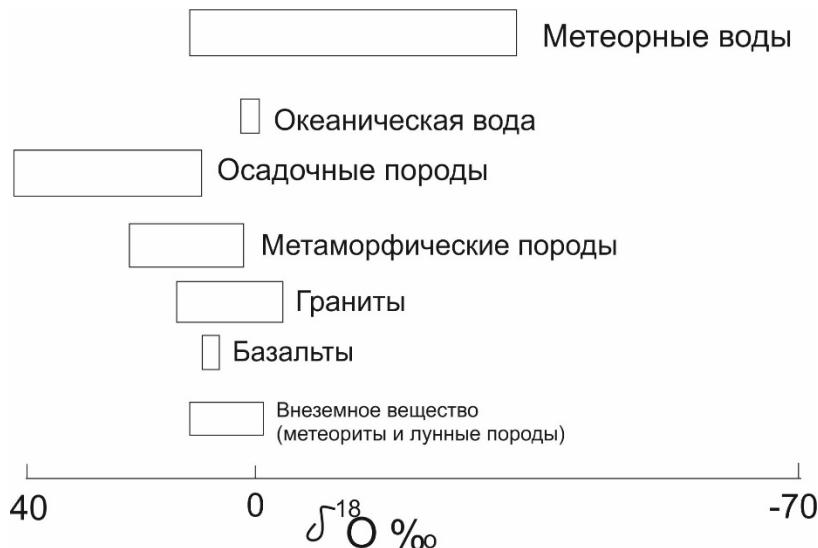


Рис. 44 Многообразие изотопного состава О в разных объектах.

Специфические процессы

Сульфатредукция

На примере S. Изотопный состав определяется относительно изотопного состава троилита. В мантии находится S, по составу не отличимая от метеоритной серы. На поверхности Земли происходят значительные изменения. Есть сульфидные и сульфатные минералы. Сульфат – главный компонент морской воды. Специфический процесс, который влияет на разделение изотопов S – биогенная сульфатредукция.

Если образуются условия без кислорода – анаэробные – в них сульфат используется отдельными микроорганизмами, для того, чтобы окислять органическое вещество.



2 компонента:

- 1) H_2S – обогащенный лёгким изотопом
- 2) SO_4^{2-} - обогащённый тяжёлым изотопом

Таким образом, возникают 2 резервуара.



Рис. 45 Разнообразие изотопного состава S в разных объектах.

Фотосинтез

Другой специфический процесс – фотосинтез.



$$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) > \delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_n$$

При фотосинтезе происходит связывание CO_2 и образование органического вещества. Фотосинтез происходит в зелёных растениях с использованием хлоропластов. Главное, что в этом процессе живые организмы стараются использовать более лёгкие изотопы, поэтому органическое вещество обогащено ${}^{12}\text{C}$, а CO_2 – ${}^{13}\text{C}$.

Цикл C в нашей системе.

CO_2 атмосферы. Затем – образование карбонатов, захватывается преимущественно тяжёлый C. Далее образование лёгкого вещества 2x типов – C4 – органическое живое вещество, для высших растений, C3 – более ранний способ фотосинтеза, характерен для водорослей. Далее – захоронение пород – преобразование органического вещества.

Происходит метаногенез при участии бактерий. Остаётся органическое вещество осадочных пород – кероген. Он становится более тяжёлым, так как CH_4 захватывает лёгкий изотоп, далее происходит преобразование керогена, образуется нефтяное окно – в конце – образование гранита при метаморфизме. Графит, но не алмаз. Графит имеет больше вариации изотопного состава. Цикл замыкается, соответствует тому С, который находится в мантии.

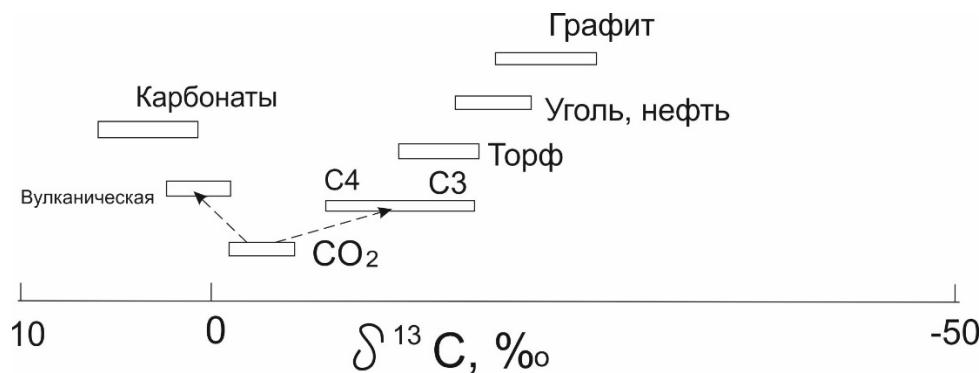
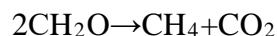


Рис. 46 Разнообразие изотопного состава С в разных объектах.

Палеотемпература

Распределение изотопов С между раствором и кальцитом



Организмы умеют варьировать pH и осаждать кальцит.

1 – распределение изотопов между водой – HCO_3^- и CaCO_3 . CaCO_3 захватывает более тяжёлый состав С.

Как меняется в зависимости от температуры различия в изотопном составе?

$$\lg \alpha = A/T^2 + B$$

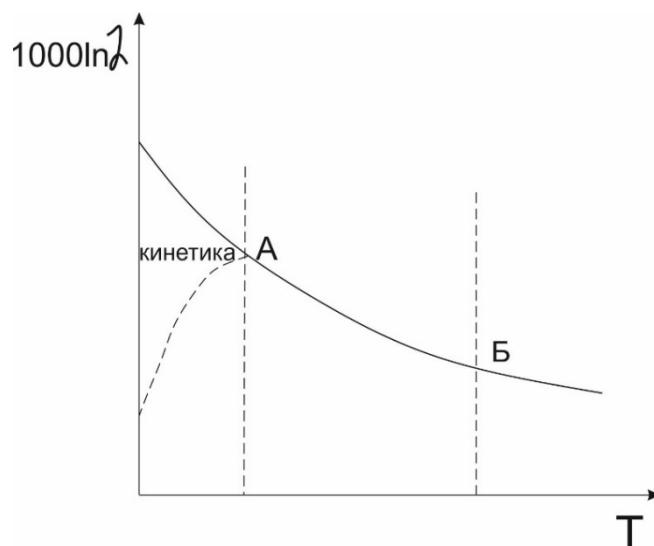


Рис. 47 График зависимости различия в изотопном составе от температуры

Максимальные эффекты разделения изотопов при низких температурах. С ростом температуры различия в изотопах сглаживаются и при высоких температурах фракционирование несущественное. В низкотемпературной области – эффект, который снижает изотопное фракционирование – кинетика, которая замедляет изотопный обмен. Область, в которой мы можем использовать термометры - АБ.

Изотопная кривая показывает изменение температуры. Чем более тяжёлый изотоп, тем более высокая температура. Этим методом сделана температурная кривая для Фанерозоя. Более детально – для четвертичного периода. Сегодня главное – разделение изотопов О.

Лекция 15

Геохимия стабильных изотопов

Геохимия магматизма

Различия в изотопном составе в зависимости от температуры

$$\lg \alpha = A/T^2 + B$$

Для большинства минералов созданы системы коэффициентов разделения, и по этим данным можно предсказывать температуру.

При высоких температурах около 1000°C все коэффициенты изотопного разделения становятся небольшими, для магматических процессов разделение изотопов очень слабо.

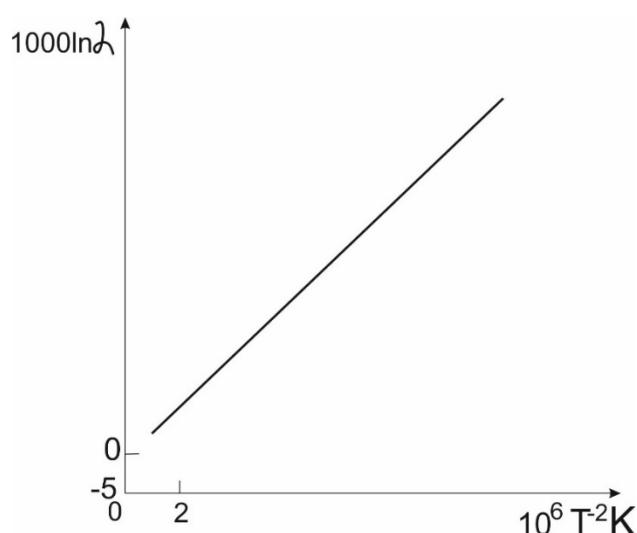


Рис. 48 График распределения изотопов О между CaCO₃ и водой

Это главный график палеотемпературных исследований. Таким образом, можно сделать температурные кривые для фанерозоя, четвертичной системы. Для магматических систем коэффициенты изотопного разделения становятся маленькими. Область применения изотопных термометров помимо палеотемператур на поверхности – это гидротермальный процесс. В этом процессе есть соединения с O – распределение изотопов O между двумя существующими фазами, распределение форм S.

На графике (рис. 49) показано как разделяются изотопы S между H₂S и различными формами S в гидротермальных условиях. Главная закономерность – сульфат и сульфид – в них распределяется более тяжелый изотоп – ³⁴S и состав смещается без бактерий – это высокие температуры. Чем более окисленные формы – тем более тяжёлые изотопы. Восстановленные формы могут облегчаться. Это позволяет нам изучать эволюцию сульфидаобразования и смотреть, каким образом происходит фракционирование изотопов при той или иной температуре.

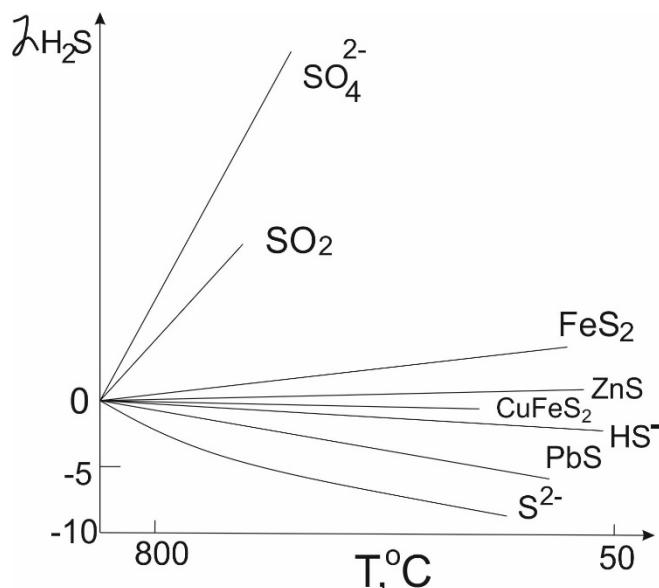


Рис. 49 График распределения S в гидротермальных процессах

Масс – независимое фракционирование.

Все, что изучалось до этого – масс-зависимое фракционирование, которое заключалось в том, что если 2 изотопа с различной массой имеют определённый эффект, то изотоп-промежуточные массы имеют промежуточный эффект. Соответственно, если есть элементы с большим числом изотопов, то мы ожидаем масс-зависимые эффекты, то есть они будут зависеть от разницы масс между изотопами.

Например, у O₂ имеется 3 изотопа – все стабильные ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O. 1:2 – разница в массах изотопов. Практически все образцы будут укладываться при всём фракционировании изотопов на линию, которая называется линия земного фракционирования – TF.

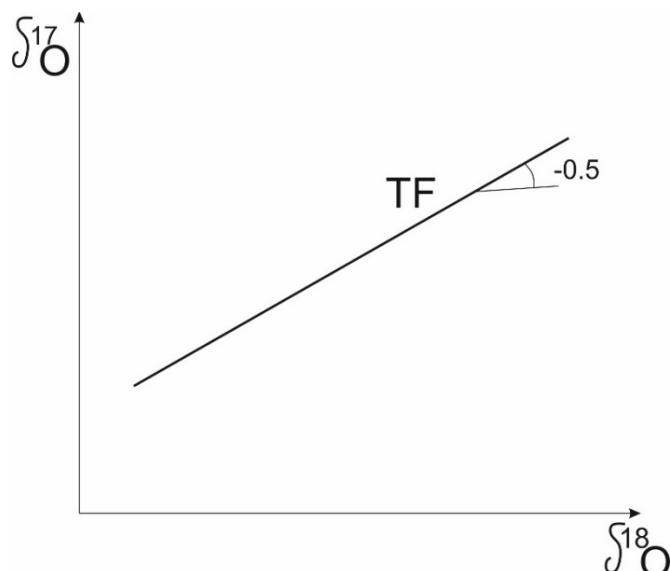
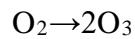


Рис. 50 Масс-зависимое фракционирование

Масс – независимое фракционирование – когда происходит изменение поведения изотопов. Это происходит, так как один изотоп отличается – ^{17}O , он нечётный, его мало в природе, у него есть некомпенсированный спин в ядре, это даёт возможность взаимодействия с излучением. Нечётные изотопы, не все, но могут взаимодействовать с излучением. При взаимодействии с ультрафиолетовым излучением образуется химическая реакция, которые приводят к образованию озона.



^{17}O более активно вступает в эту реакцию. Таким образом, возникает масс – независимое фракционирование, когда точка сдвигается с линии масс-зависимого фракционирования и обогащается персонально ^{17}O . Отклонение от тренда – $\Delta^{17}\text{O}$. Изотопную аномалию можно увидеть в стратосферной пыли - вулканическая пыль, а озон – сильный окислитель и стратосферные выделения обогащены ^{17}O , они поступают на Землю.

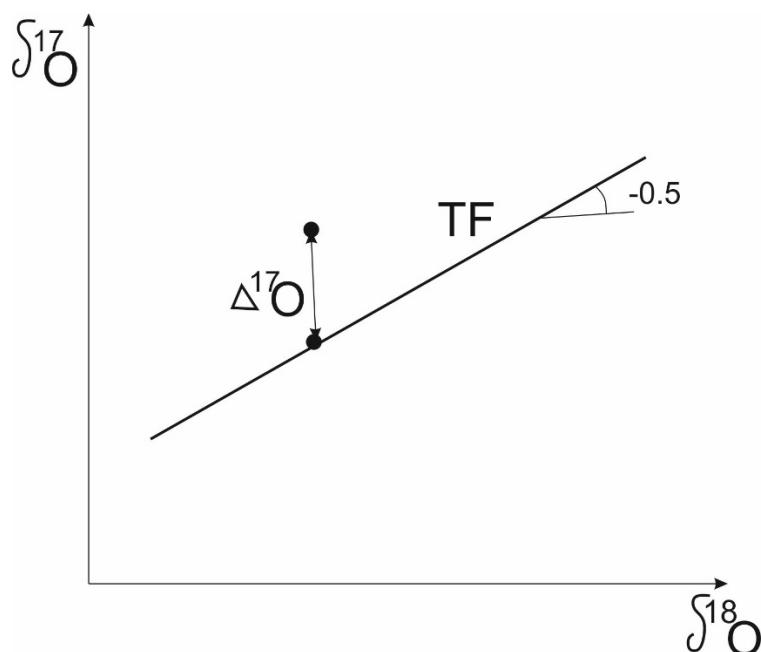


Рис. 51 Масс – независимое фракционирование

У S – 2 изотопа ^{32}S и ^{34}S . Но ещё есть ^{33}S и ^{36}S , их мало. У ^{33}S был обнаружен похожий эффект, он образуется при окислении H_2S в атмосфере под воздействием ультрафиолетового излучения.

$\text{H}_2\text{S} \rightarrow$ (при помощи ультрафиолета) $\text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4$. Когда нет O_2 - реакция медленная. Возникает фотохимический эффект. Масс- независимое фракционирование S возможно при отсутствии O_2 .

Геохимия природных процессов

Геохимия магматизма

Вся земная кора – продукт магматизма и выплавления из мантии.

Главные особенности:

- Разделение и миграция элементов, связанные с зарождением, транспортом и кристаллизацией природных расплавов.
- Роль – тепло – массоперенос, образование полезных ископаемых индикатор геодинамических режимов.
- Факторы, контролирующие состав магм, состав источника, Т, Р магмообразования, кристаллизации, асимиляция боковых пород.
- Ведущие процессы разделения компонентов при магматизме – возникновение новых фаз и их разделение: кристаллизационная дифференциация L+S, Li(силикатн.) + L2(сульфиды, карбонатн., хдоридн.), L+G(магматич. дистилляция)
- Земные магмы в большинстве случаев представлены силикатными расплавами, главными компонентами которых являются SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O . Малые элементы меньше 0,1%, элементы- примеси – меньше 0,01%.
- Состав магматической породы в общем случае не идентичен составу магмы, из которой она произошла. Установить состав магм можно, анализируя состав афировых вулканитов и вулканических стёкол, анализируя состав микровключений расплава, захваченного растущими кристаллами, изучая строение расслоенных интрузивов и определяя состав входящих в них пород, а также используя состав одновременно сформировавшихся кристаллических фаз и экспериментальные данные по составам расплавов и существующих кристаллов. Проводилось также непосредственное опробование магм из лавовых потоков и лавовых озёр.

Проблемы:

Расплавное включение, как правило, либо содержит стекло, либо раскристаллизовано, поэтому для того, чтобы его подготовить к анализу, включение необходимо расплавить, так, чтобы не произошло растворение стенок включения, т.е. они должны быть гомогенизированы. Состав включений не совпадает с составом горной породы.

Как образуются породы, которые не могут плавиться?

Например, дуниты. Мономинеральные оливиновые породы. В базальтовом потоке кристаллизуются оливины. Оливин более плотный минерал, чем расплав поэтому он оседает в магматической камере, образуя кумулитивный слой, обогащённый оливином. Оливин оседает. Лёгкие минералы могут всплывать, менее плотный чем расплав – плагиоклазовый кумулат, образует аортозиты. Базальтовый расплав разделяется гравитационным способом на несколько фаз. В магматических породах никогда не

бывает одного парагенезиса. Между кристаллами оливина остаётся расплав, который кристаллизуется с образованием эвтектических соотношений – Pl, Px, Ol – несколько парагенезисом.

Поведение микроэлементов

Микроэлементы распределяются согласно коэффициенту распределения.

- Коэффициент распределения – $K = C(\text{крист})/C(\text{расплав})$ – эксперимент, эффузивы, магматические серии
- K – разные для разных минералов и разных элементов. РЗЭ – K возрастают с атомным номером.
- K зависят от температуры, давления, состава расплава и кристаллов, валентности.

Коэффициент распределения зависит и от валентности, а она зависит от окислительно -восстановительного состояния вещества в расплаве. Среди редкоземельных элементов есть элементы, которые в природных процессах меняют валентность – Европий, Церий.

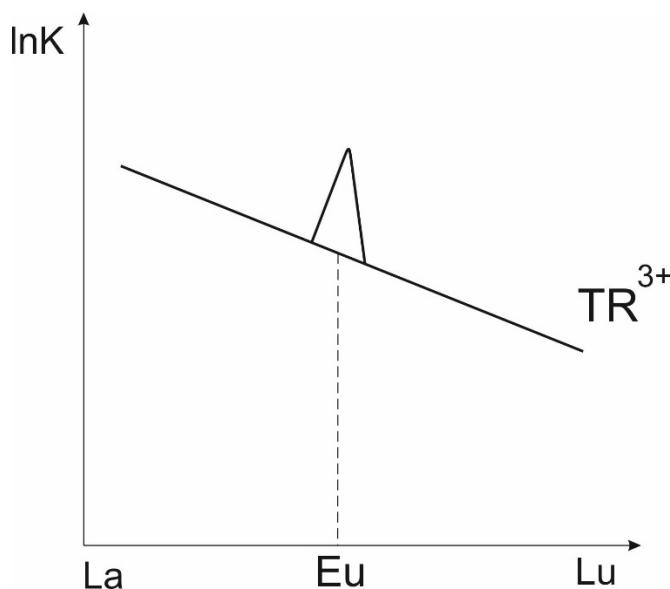
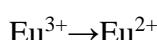


Рис 52. Зависимость распределения редкоземельных элементов от K



Это приводит к тому, что у Eu^{3+} ионный радиус меньше, чем ионный радиус Ca , и он не очень охотно замещает Ca в Pl. Но Eu^{2+} имеет такой же ионный радиус как у Ca , и в этом случае, K резко повышается и возникает «европиевая» аномалия, если расплав восстановленный относительно воздуха. Возникает разделение элементов

Существует закономерность, которая показывает, что чем ближе ионный радиус элемента-примеси к элементу хозяина, тем выше коэффициент распределения.

Если $K > 1$, то данный элемент примесь концентрируется в кристаллической фазе, такие элементы – когерентные – совместимые с кристаллической решёткой минерала – хозяина.

Если $K < 1$, то в расплаве этот элемент накапливается, некогерентный – магмафильный. Элементы, которые сильно различаются по ионному радиусу от основных элементов. Это элементы с высоким ионным радиусом - K, Rb, Cs, либо высокозарядные элементы - U, Th, Cr.

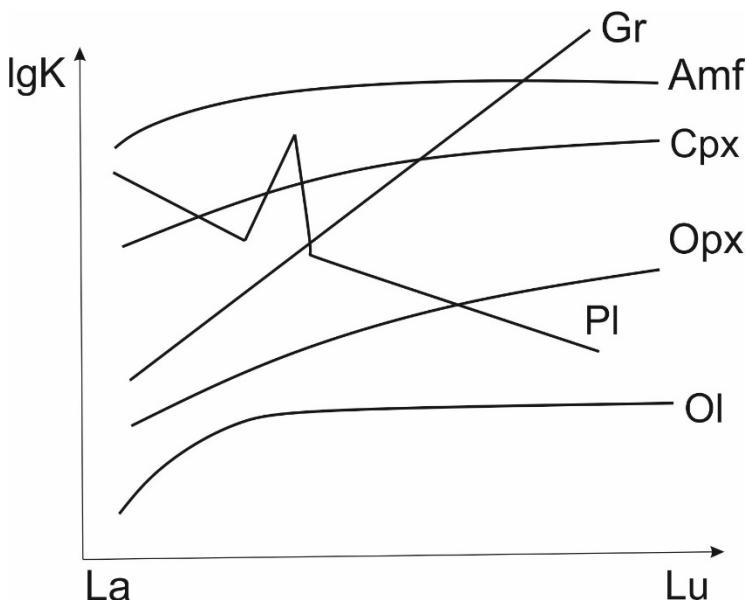


Рис.53 Коэффициенты распределения редкоземельных элементов между различными минералами и базальтовым расплавом

Редкоземельным элементом сложнее всего войти в оливин, так как оливин – островной силикат – разрыв этой структуры практически невозможны. Наилучшим образом – в фазу амфиболов. В плагиоклазе – резко доминируют лёгкие редкоземельные элементы. Пироксены – в ортопироксен входят редкоземельные элементы по размеру близкие к Fe и Mg. В клинопироксene – 2 позиции – позиция Ca и позиция Fe и Mg. Гранат – прекрасная возможность для вхождения редкоземельных элементов на 3х валентную позицию. Гранат концентрирует тяжёлые редкоземельные элементы (рис. 53).

Далее, когда минералы кристаллизуются из расплава, происходит перераспределение редкоземельных элементов, согласно коэффициенту распределения, поэтому составы минералов могут отличаться от коэффициента распределения.

Придуманы мультиэлементные диаграммы. Комбинированные K, необходимо взять пропорцию минералов в мантии, и таким образом посчитать в какие фазы какие элементы пойдут. Далее построить диаграмму так, чтобы последовательность элементов была от самого некогерентного к самому когерентному.

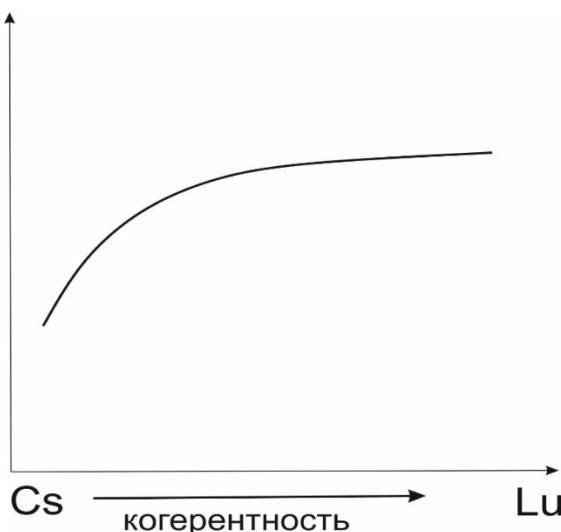


Рис.54 Многоэлементная диаграмма для среднего состава базальтов COX, нормализованная по примитивной мантии

Составы мантии различны, остаток обеднен некогерентными элементами, и обедненная мантия даёт отчётливый тренд, который можно вычислить по редкоземельным элементам и восстановить сколько элементов-примесей содержится в мантии.

Эти элементы выплавились из мантии и образовали земную кору. Процесс контролируется силикатными расплавами.

Кристаллизационная дифференциация.

Если мы рассмотрим кристаллизацию, есть 2 принципиально разных случая:

1 – кристалл, образующийся в расплаве, в нем же и остается, и при понижении температуры этот кристалл переуравновешивается со всем расплавом – равновесная кристаллизация – кристаллизация в закрытой системе.

2 – фракционная кристаллизация – предельный случай – когда образующаяся кристаллическая фаза моментально исчезает из системы, выводится из равновесия с расплавом вследствие того, что сверху нарастает другой состав, либо из-за возможного оседания в расплаве, и покидает систему.

Кристаллизация интрузива происходит там, где происходит максимальная потеря тепла. Наибольшая потеря тепла – из верхней части магматической камеры, поэтому кристаллизация образуется преимущественно у кровли, они могут тонуть в магматическом расплаве. Получаем слои разных куммулятивных минералов, таким образом образуются расслоенные интрузивы.

Если кристаллизация и распределение элементов происходит в закрытой системе, то концентрация расплава меняется слабо.

Образующаяся фаза непрерывно выходится из расплава – фракционная кристаллизация – Релеевское исчерпание, которое существенно повышает дифференциацию горных пород.

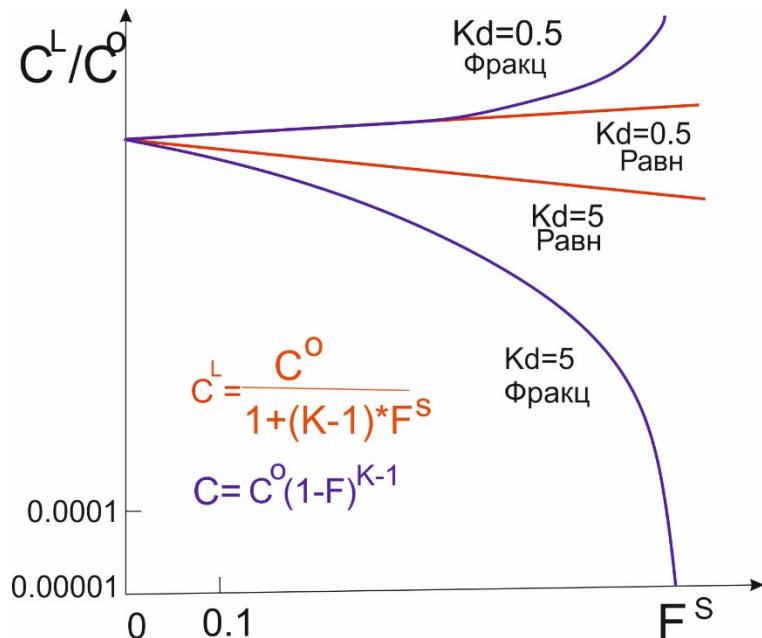


Рис.55 Вариации концентрации примеси в ходе равновесной и фракционной кристаллизации

При плавлении твёрдой породы, расплав непрерывно выводится из системы в COX, образуется океаническая кора, а мантия обедняется этими элементами. Модель образования обедненной мантии.

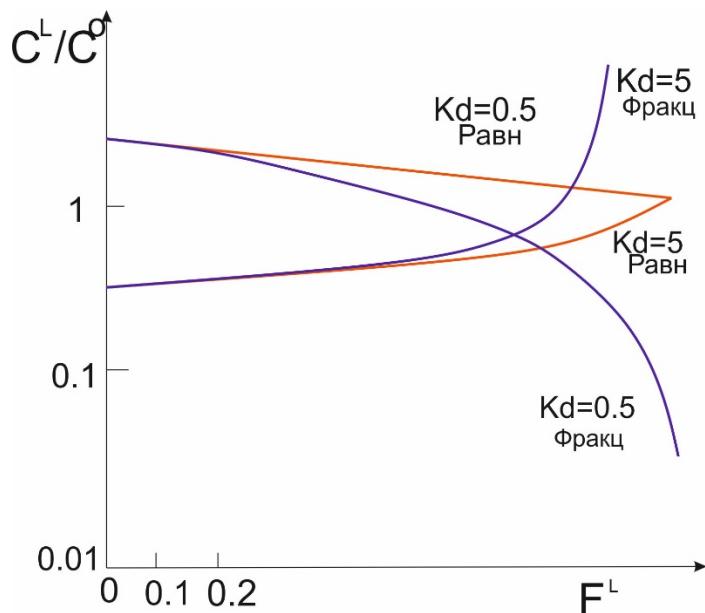


Рис. 56 Вариации концентраций примеси в ходе равновесного и фракционного плавления

Валовый или комбинированный коэффициент распределения

$$K_C = \sum r_i * K_i$$

r_i - доля фазы i в общей массе кристаллизующихся твёрдых масс

В основном используют для мантии.

Лекция 16

Геохимия магматизма (продолжение)

Распространенность магматических пород

Если все химические анализы магматических пород нанести на график частности, то есть график встречаемости в зависимости от содержания SiO_2 .

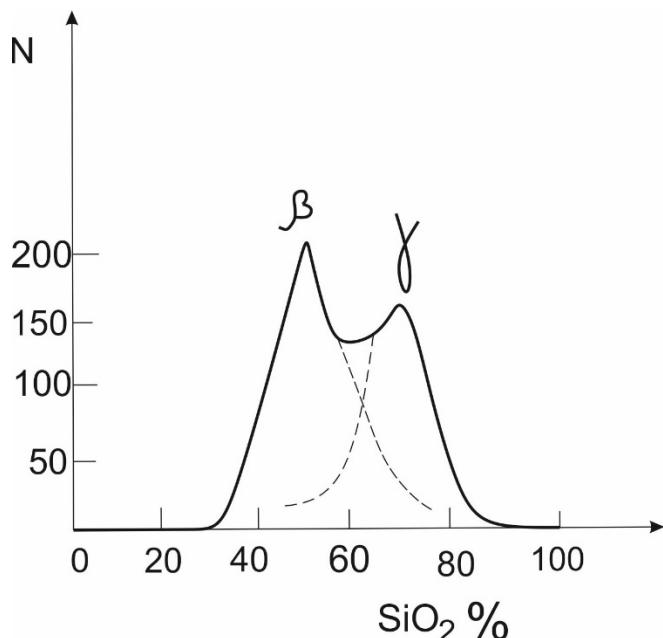


Рис.57 Частота встречаемости содержаний SiO_2 в магматических породах

2 пика частоты встречаемости. 1 пик – базальты, породы излившиеся и доли интрузивных пород невелика. 2 пик – граниты – основная часть здесь – хорошо раскристаллизованные глубинные горные породы. 2 пика, так как земная кора имеет 2хченное строение.

Здесь видны 2 процесса:

- 1) Выплавление из мантии базальтов и формирование океанической коры – 1 пик
- 2) Континентальная кора из гранитов

2 механизма магмообразования на Земле

- 1) Частичное плавление мантии

Приводит к образование эвтектической выплавки

- 2) Гранитизация

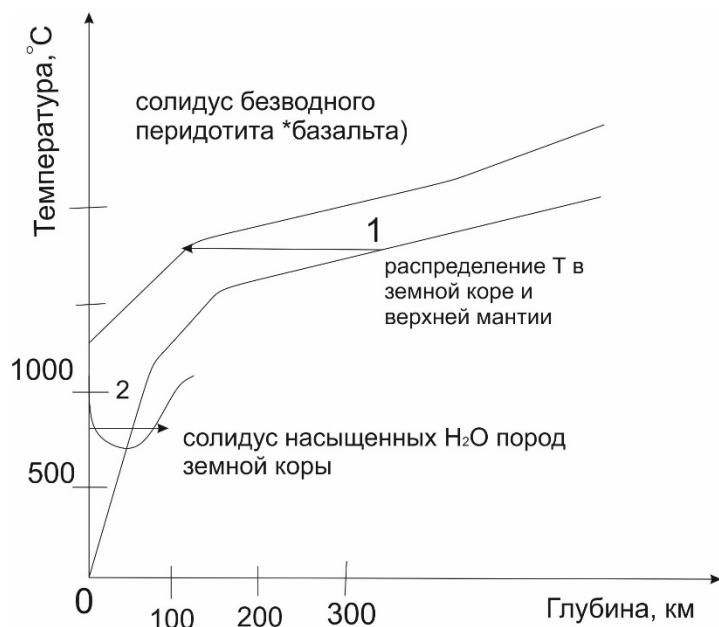


Рис. 58 Принципиальные соотношения температур безводного солидуса перidotитов, солидуса водонасыщенных пород земной коры и распределения температуры в стандартной модели земной коры и верхней мантии

Выплавки из мантии – как образуются базальты.

Геотермический градиент мантии не пересекает солидус безводного перidotита – базальтовая эвтектика. Таким образом мантия плавится не должна, в Земле нет достаточного тепла для мантийного плавления. Образование базальтовых расплавов зависит от давления. Сухое плавление – без летучих компонентов. Оно приводит к тому, что объёмный эффект положительный и температура плавления увеличивается с давлением.

$$dT/dP = \Delta V / \Delta S = V^L - V^S / S^L - S^S > 0$$

Изломы – фазовые переходы в мантии.

Необходимо поднять нагретый блок твёрдых пород, снизить давление. Подъём к поверхности происходит адиабатически (без теплового равновесия с окружающей средой) = изотермически. Он доходит до солидуса перidotита (рис. 58) и возникает частичное плавление. Пример – COX.

Плавление в водонасыщенной системе

$S + G = L$, так как вода обогащает расплав.

$$dT/dP = \Delta V / \Delta S = V^L - V^G - V^S / S^L - S^G - S^S < 0$$

Наклон отрицательный, пересекает геотермический градиент. Газы способны растворять в себе много силикатов при высоком давлении. Возникает инверсия.

Добавление воды в мантию вызывает её плавление. Вода добавляется в результате субдукции. Главный водосодержащий минерал – серпентин, хлорит. Вода в результате нагрева слэба высвобождается, плавится мантия над ним, в которую добавляется летучий компонент – вода.

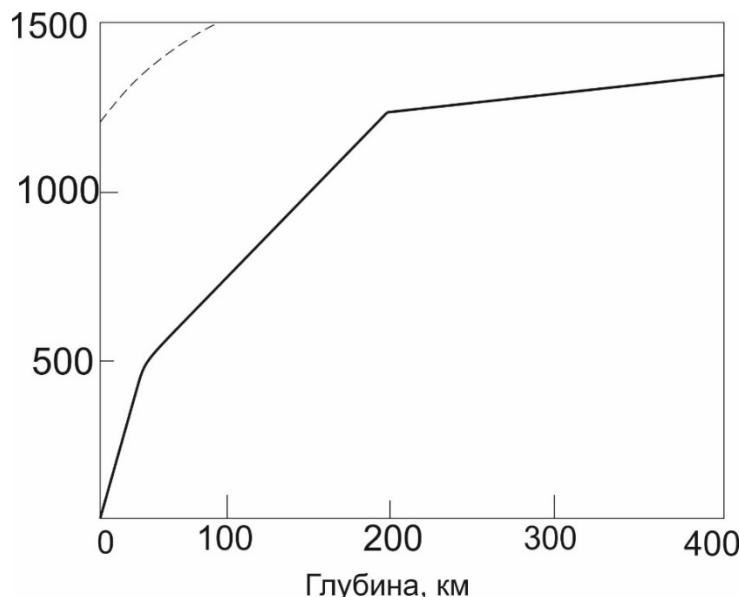


Рис. 59 Геотерма стабильных континентальных областей

Плавление мантии в стабильных континентальных областях не должно происходить.

Случай COX (рис. 60), где происходит главный процесс магмообразования на Земле.

Минимальная мощность литосферы - максимальные степени плавления: обстановка COX.

MORB (БСОХ) – самый распространённый тип магм (20 км^3 в год), толеитовые базальты, нормативные En и OL (модальный Орх редок)

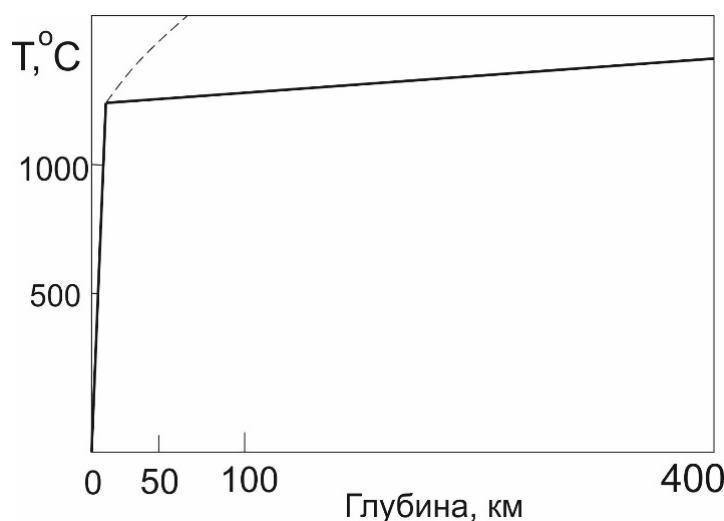


Рис. 60 Геотерма в зоне COX

Может возникать обстановка плюмов – повышенных геотермических градиентов. Горячее вещество на большей глубине – возникает глубинное плавление – обстановка плюмов. Плюмы – глубинные породы.

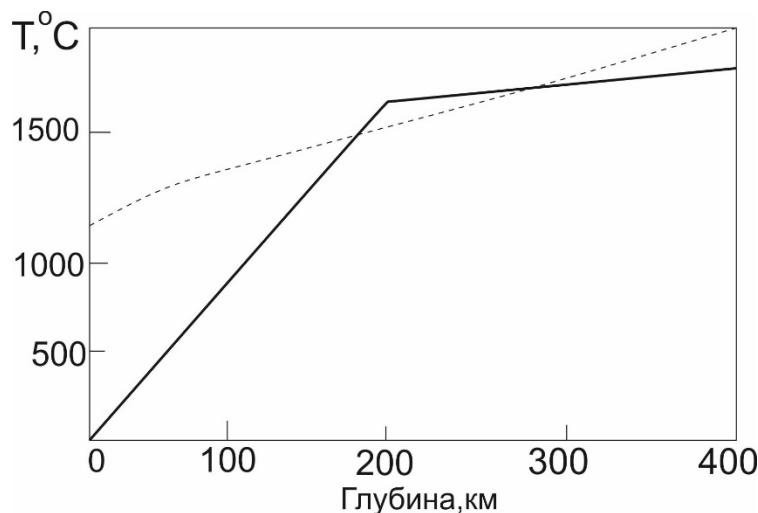


Рис. 61 Обстановка подъёма мантийных плюмов из горячих глубинных горизонтов Земли

Первичные магмы – $Mg/(Mg+Fe) = 0.7 \div 0.75$, высокий Ni.

Преобладающие БСОХ не первичны. Производные более магнезиальных магм с $MgO=13\%$. Им отвечает валовый состав океанической коры.

Океаническая кора

1 часть – подушечные пиллоу – лавы, подушечные базальты, которые представляют собой магматический расплав, извергшийся в морскую воду.

2 часть – дайковый комплекс – серия даек

3 часть – зона однородных габбро, которые представляют собой магматические камеры, в которых происходила кристаллизационная дифференциация.

4 часть – расслоенные перидотиты – кумулаты. Это оливиновые кумулаты, которые осели при дифференциации магматической камеры.

Средний состав базальтов COX (NMORB)

SiO_2	50.39
TiO_2	1.72
Al_2O_3	14.93
FeO	10.2
MnO	0.18
MgO	7.34
CaO	11.29

Na ₂ O	2.66
K ₂ O	0.25
P ₂ O ₅	0.35

С ростом глубины в выплавках из перидотитов растет MgO. В условиях магмообразования (P>20kb) L+ OL+ Opx ± Cpx.

При низких давлениях котектики смещаются и порядок кристаллизации



Магматическая камера быстро кристаллизуется

Основные закономерности кристаллизации:

- В ходе кристаллизации Fe/Mg ($K_{Mg} > K_{Fe}$), Na/Ca($K_{Ca} > K_{Na}$) растут, Ni падает ($K_{Ni} \approx 10$), все магмафильные элементы накапливаются в остаточном расплаве. Растёт FeO и на заключительной стадии появляются ферробазальты.
- В принципе фракционная кристаллизация толеитовых базальтов может привести к появлению кислых, кварцодержащих гранитоидных магм на заключительной стадии. Обычно этого не происходит, так как непрерывно идёт пополнение магматической камеры первичным расплавом, хотя в редких случаях в океанической коре появляются плагиограниты.

Толеитовые базальты

Изменение содержания SiO₂ при эволюции толеитовых базальтов невелико. Графики рисуют в зависимости от содержания MgO. По вертикали – Na/Ca соотношение.

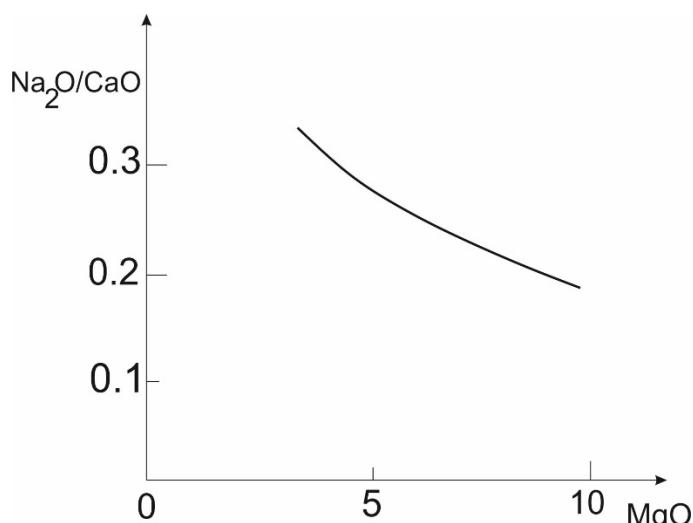


Рис. 62 График накопления Na в остаточных распавах

Отмечается обеднённость БСОХ максимально магмафильными в том числе летучими элементами: низкие ЛРЗЭ/ТРЗЭ (La/Yb), Th/U по сравнению с прим. Мантией (с хондритовыми отношениями). Значит и мантийный источник БСОХ относительно обеднён максимально магмафильными элементами (в ещё большей степени).

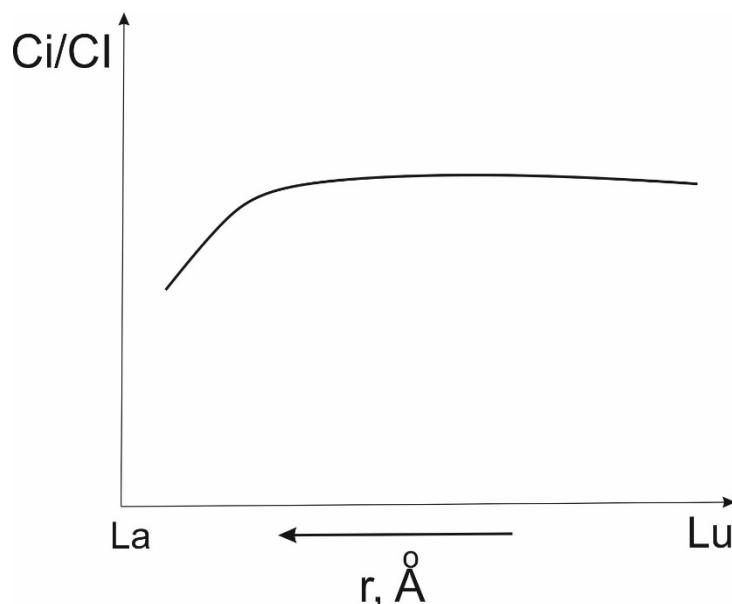


Рис. 63 Мантия, обеднённая магмафильными элементами по сравнению с примитивной магмой

Степень плавления мантийного вещества 10-15%. Коматиит – продукт плавления более горячей мантии.

Когда произошло это обеднение? $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ выше, чем для хондритов. $K_{\text{Sm}} > K_{\text{Nd}}$. С учётом константы распада ^{147}Sm делаем вывод, что потеря сильно магмафильных элементов произошла миллиарды лет тому назад (в результате древнего магматизма). О том же говорят изотопы стронция и свинца.

Ряд обстановок, где есть толеитовые базальты

Кроме СОХ толеитовые базальты присутствуют на океанических островах (Гавайи, вместе со щелочными базальтами), на островных дугах, в задуговых морях, на континентах(границы).

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ε_{Nd}	Sm/Nd
PRIMA, CHUR	0.5126	0	0.325
MORB	0.5129 – 0.5134	+3 +8	0.336
OIB – Hawaii (PREMA)	0.5126 – 0.5130	0 +4	0.264
EM (обогащённая мантия) – Tristan	→0.5123	→ -3	0.187

СОХ определяются тем, что возникают большие потоки из мантии, вызывающие декомпрессию мантийных поднимающихся пород. Этот поток вещества приводит к частичному плавлению

В верхней мантии - образование COX с толеитовыми базальтами.

Зоны субдукции – нисходящий поток – океаническая кора оказывается погружена в мантию, происходит дегидратация, возникает вулканизм. Слэбы либо почти у поверхности (600м), либо у ядра. В глубоких слоях мантии возникает плюм, он начинает плавиться на глубинах.

Лекция 17

Геохимия магматизма (продолжение)

Толеитовые и щелочные базальты

Толеитовый магматизм

- Месторождения полезных ископаемых, связанные с толеитовым магматизмом, ранняя кристаллизация хромита (смешение примитивных и производных магм), отделение несмешивающегося сульфидного расплава (Cu, Ni, PGE), формирование позднего титаномагнетита.
- Источник меди и других цветных металлов в подводных гидротермах. Месторождения силикатного никеля в корах выветривания.
- Месторождения хрома.

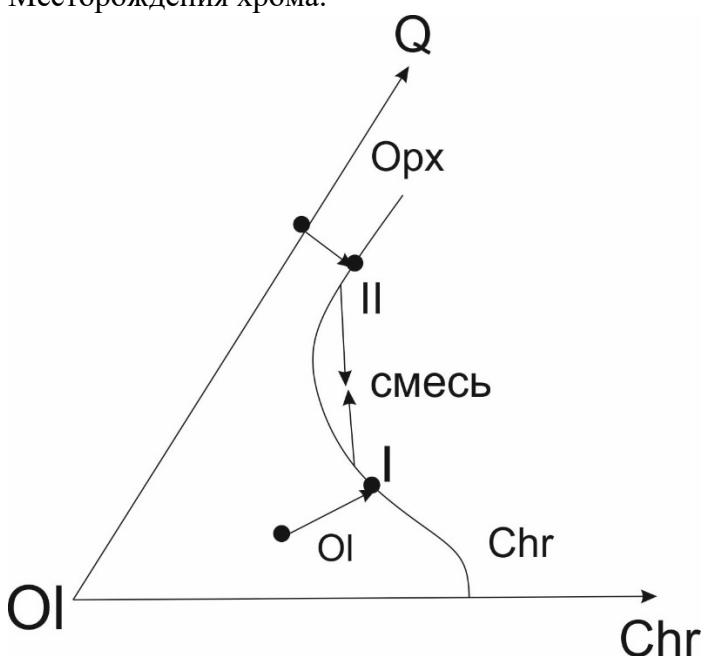


Рис. 64 Схематическая диаграмма ликвидуса системы оливина (Ol) – SiO_2 – хромит

Вследствие заметной кривизны котектики оливин – хромит смешение примитивного и дифференцированного расплавов даёт жидкость, попадающую в поле кристаллизационного хромита.

$\delta^{34}\text{S} \approx 0\text{\textperthousand}$ – мантийная сера

$\delta^{34}\text{S} +15\text{\textperthousand}$ – в морской воде – сульфаты

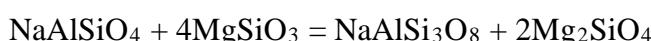
Выводы:

1. Толеитовые базальты срединных океанических хребтов-самый распространённый тип земных магм.

2. Источник – мантия, обедненная сильно магмафильными элементами (ушли в континентальную кору).
3. Низкие $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и высокие $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ отношения – результат долгоживущей обедненности сильно магмафильными элементами.
4. Удивительно близкие геохимические характеристики БСОХ по всему земному шару – хорошо перемешанная верхняя мантия. Рециклирование материала – возвращение океанической коры в мантию.
5. Главные типы полезных ископаемых – хромиты и магматические сульфидные руды.

Щелочные базальты

- Нет нормативного En, но нормативный Ne. Нефелин и энстатит не могут равновесно существовать.



- Представлены на океанических островах, но есть и на континентах (рифтовые зоны).
- Связаны с низкими степенями плавления (мощная литосфера) – в остатке Ol + Opx + Cpx \pm Grt. Есть первичные магмы (несут ксенолиты мантийных пород). Расплавы изначально обогащены магмафильными и летучими компонентами. LPЗЭ относительно больше обогащены, чем TPЗЭ.

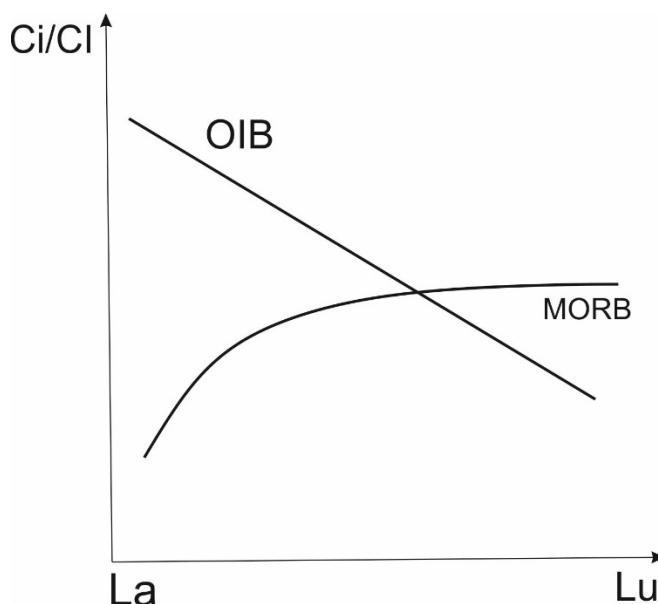


Рис. 65 Хондрит – нормализованные содержания РЭЗ в базальтах внутриплитных океанических островов в сопоставлении с БСОХ

Часто $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ выше хондритового, хотя Sm/Nd ниже, значит обогащение более магмафильными элементами произошло недавно и вероятно связано с процессом магмообразования. Есть примеры щелочных базальтов с низкими $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и

высокими $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$, эти магмы произошли в результате плавления мантийных пород, обогащенных сильно магмафильными элементами миллиарды лет тому назад.

ϵNd - показывает на сколько отличается отношение изотопов Nd от модели хондритового однородного резервуара.

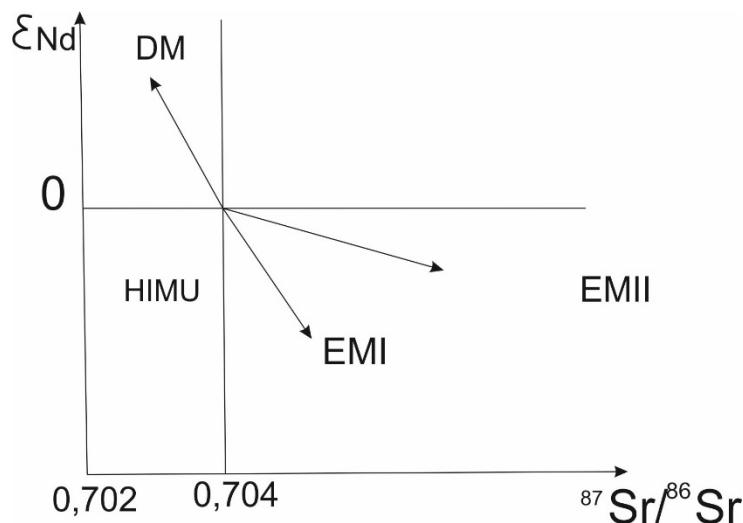


Рис. 66 Зависимость ϵNd от $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Изотопные источники

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵNd	Sm/Nd
PRIMA, CHUR	0.5126	0	0.325
MORB	0.5129 – 0.5134	+3 +8	0.336
OIB – Hawaii (PREMA)	0.5126 – 0.5130	0 +4	0.264
EM (обогащённая мантия) - Tristan	→ 0.5123	→ -3	0.187

Обогащение мантии некогерентными элементами

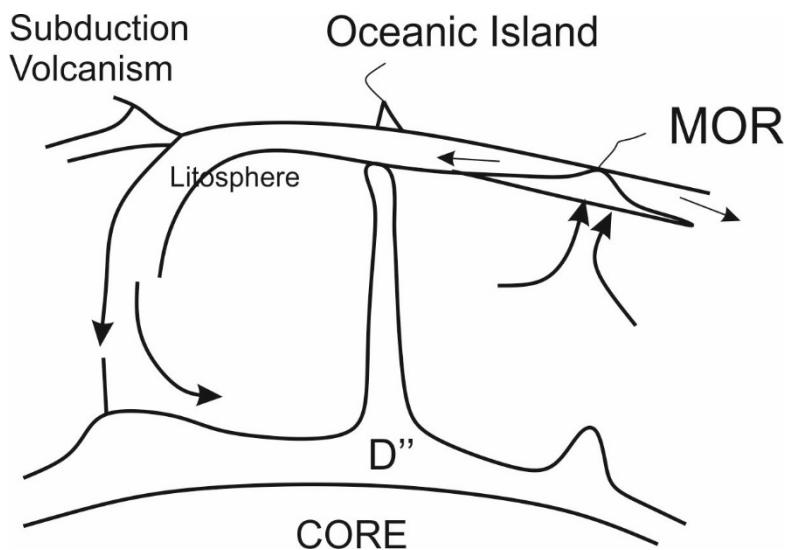


Рис. 67 Обогащение мантии некогерентными элементами

Главный процесс – рециклинг океанической коры. Океаническая кора в зоне субдукции поступает в мантию. Далее – процесс конвекции в мантии. Сам факт заключается в том, что океаническая литосфера не успевает нагреваться и в холодном виде опускается, возможно, до переходной зоны мантии, там, где возникают фазовые переходы и образуется бриджмонит со структурой первовскита, образуется «кладбище» слэбов. Но в последнее время всё больше свидетельств о том, что слэбы оставаясь холодными, проваливаются еще глубже и доходят до ядра Земли. Вблизи ядра Земли возникает фазовый переход – слой D'' – постперовскитовая фаза – более плотная структура. Идея заключается в том, что слэб, как более холодная часть мантии, способен на фазовый переход чуть раньше, чем окружающая его мантия.

Но внешнее ядро жидкое – граница ядра – мощный нагреватель, но, под ним происходит конвекция жидких металлов, нагревает слэбы, возникает обратный переход.

Постперовскитовая фаза имеет более высокую изоморфную емкость и связывает магмафильные элементы, обратный переход их освобождает и может происходить частичное плавление. Через мантию к поверхности начинает фильтроваться расплав, получившийся в результате низких степеней плавления мантийного вещества, постепенно образуя все больше расплава и возникает структура, которую мы видим в ряде островов – горячая точка.

Кристаллизационная дифференциация щелочно – базальтовых магм

- снижение содержания Mg
- рост Fe/Mg
- рост содержаний щелочей, но не кремния – остаточные магмы фонолиты, нефелиновые сиениты.

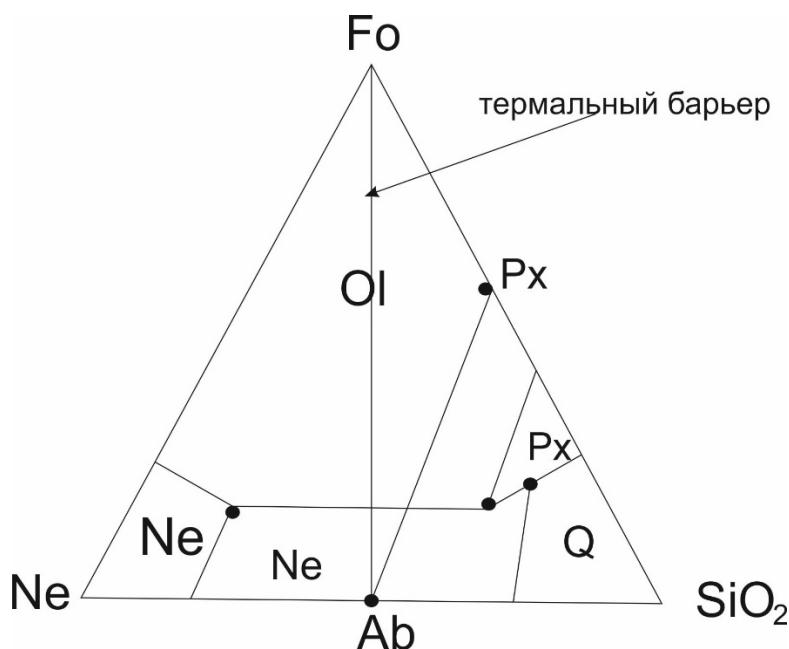


Рис. 68 Диаграмма плавкости системы NaAlSiO_4 (нефелин) – Mg_2SiO_4 (форстерит) – SiO_2

Полезные ископаемые

Полезные ископаемые связаны с поздними стадиями щелочно – базальтовых магм. Титаномагнетит, перовскит, лопарит (ниобий), апатит, РЗЭ, эвдиалит (Zr). На поздней стадии могут отделяться карбонатные расплавы и образуются карбонатиты, с которыми связаны промышленные концентрации РЗЭ, ниobia, фосфора, флогопита, меди.

Выводы:

- Щелочно – базальтовые магмы возникают при низких степенях плавления мантийного материала и поэтому имеют высокие содержания несовместимых (магмафильных) и летучих элементов.
- Сильное накопление несовместимых элементов произошло недавно: изотопы в большинстве случаев указывают на обедненную мантию (по сравнению с Землёй в целом)
- В случае длительной кристаллизационной дифференциации происходит дальнейшее накопление несовместимых элементов, что приводит к формированию месторождений полезных ископаемых (карбонатиты, редкоземельные магматические месторождения и т.д.)

Известково – щелочной магматизм

В зонах сочленения океанов и континентов происходит смешение и плавление разнородного материала – изменённой океанической коры, осадков (материал континентальной коры), мантийного клина. Здесь происходит вторичное плавление

океанической коры и удаление из неё флюидов. Измененная океаническая кора – преобладает базальтовый материал, измененный взаимодействием с нагретой морской водой и смешанный с осадками (^{10}Be). Окисление, гидратация, фиксация серы, хлора. Причина плавления – миграция воды в вышележащие зоны.

Зона субдукции

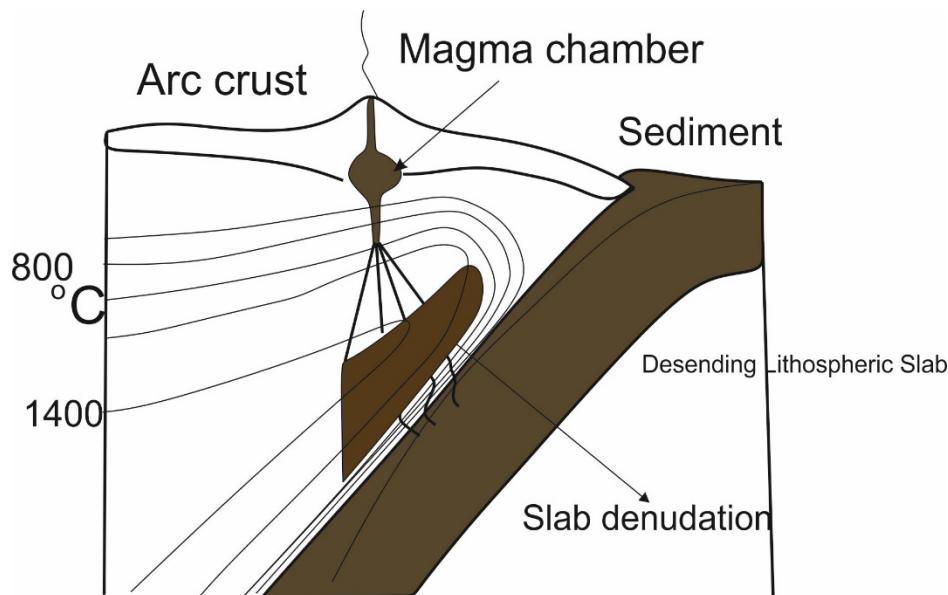


Рис. 69 Зона субдукции

Погружение океанической литосферы в мантию. Плавление собственной океанической литосферы не происходит, а плавится мантия над ним и приводит к образованию другого типа вулканизма.

- Высокая окисленность материала (и возможный подток морской воды в магматическую камеру) приводят к ранней кристаллизации магнетит и накоплению SiO_2 в ходе кристаллизации магм: базальт (50% SiO_2) → базальтовый андезит(55) → андезит(60) → дацит(65) → риолит(70)
- Появляются граниты с амфиболом (но не с мусковитом или кордиеритом, как в случае континентально - корового источника). Аксессорные минералы сфен и магнетит $(\text{Ca}+\text{Na}+\text{K})/\text{Al} > 1$.
- Ti, Nb, Ta захватываются магнетитом и амфиболом и обедняются в остаточных магмах. Химизм магм повторяет химизм континентальной коры (например – ниобиевый минимум). Механизм роста новых частей континентов.
- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703-0.705$ - ниже, чем в континентальной коре.

Лекция 18

Геохимия магматизма (продолжение)

Известково-щелочной и гранитоидный магматизм

Окислительно-восстановительные состояния магматических пород

Окислительно – восстановительное состояние пород определяется фугитивностью кислорода f_{O_2} , компонентами – расплава – Fe^{2+} и Fe^{3+}

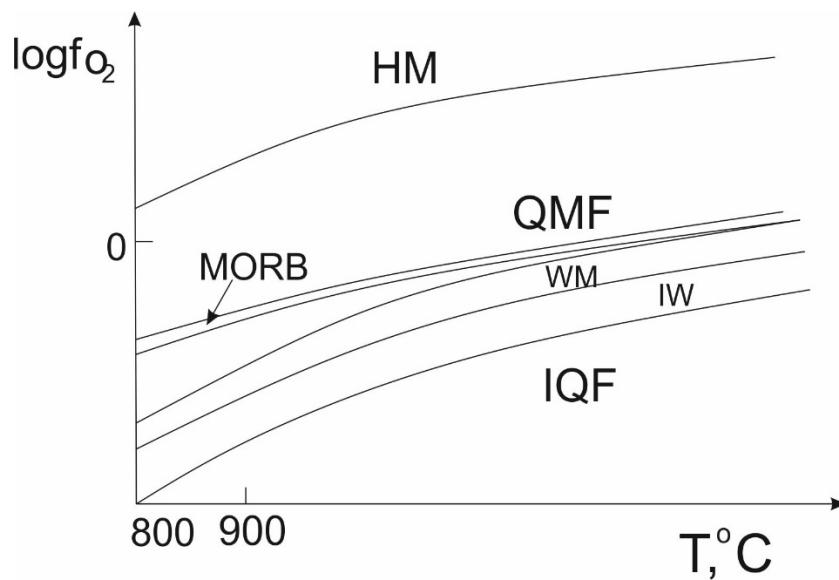
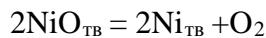


Рис. 70 Температурные зависимости f_{O_2} для ряда простых окислительно – восстановительных реакций с участием окислов, силикатов и металлических фаз.



$$\lg K_p = \lg f_{O_2}$$

$$d\lg K_p/dT = \Delta S/RT = \Delta H/RT^2$$

$$\ln K_p = \Delta H/RT + \Delta S/R$$

Линейная зависимость

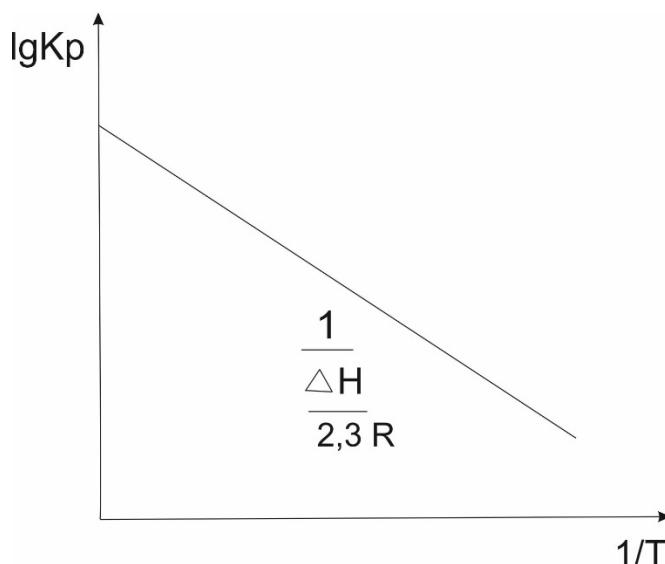


Рис. 71 Зависимость Кр от обратной температуры

Буферы, определяющие окислительно-восстановительные состояния:

- $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$
 $\text{Fa} \quad \text{I} \quad \text{Q}$
IQF - самый низкий буфер по фугитивности кислорода
- QFM – кварц фаялит магнетит

Используют понятие – отличие от буфера (QFM – 2, значит фугитивность кислорода меньше по сравнению с буфером на 2)

Окислительно – восстановительный потенциал для горных пород определяют с помощью фугометра. 2 главных минерала – ильменит (Fe^{3+}) и ульвошпинель. По распределению Fe^{3+} между этими минералами мы получаем возможность определить фугитивность кислорода. Необходимо знать температуру образования парагенезиса. По мере снижения температуры уменьшается фугитивность температуры (СОХ). Для островодужных формаций – выше фугитивность кислорода.

Кристаллизация известково-щелочной серии

Резкое падение содержаний железа результат интенсивной кристаллизации магнетита в условиях высоких P_{O_2} .

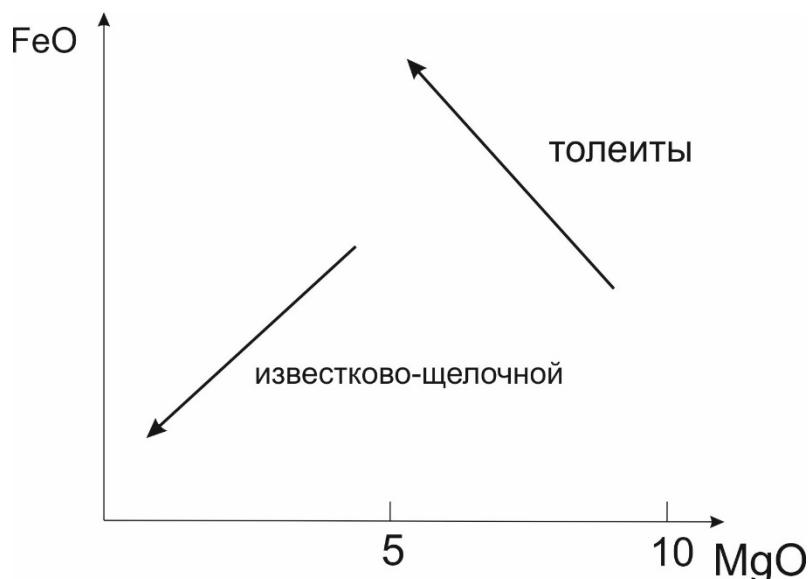


Рис. 72 зависимость Fe от MgO

В расплавах остаются щелочи и кремнезём.

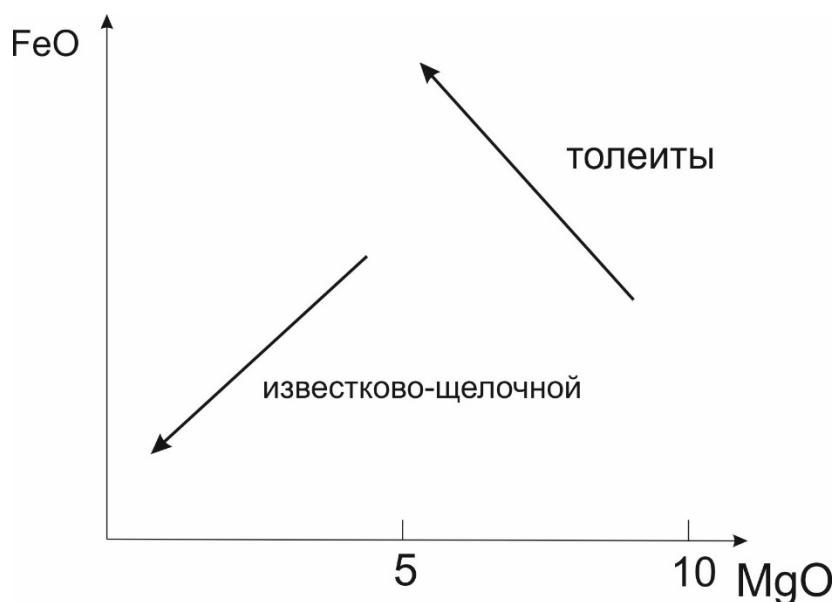


Рис. 73 зависимость SiO₂ от MgO

Толеитовые базальты образуют океаническую кору, а затем дегидратация измененной провзаимодействующей с морской водой океанической коры приводит к тому, что возникают из мантии известково-щелочные породы, которые приводят к образованию кислой коры.

Петрологическая диаграмма AFM

А-щелочь, F – железо, M – MgO

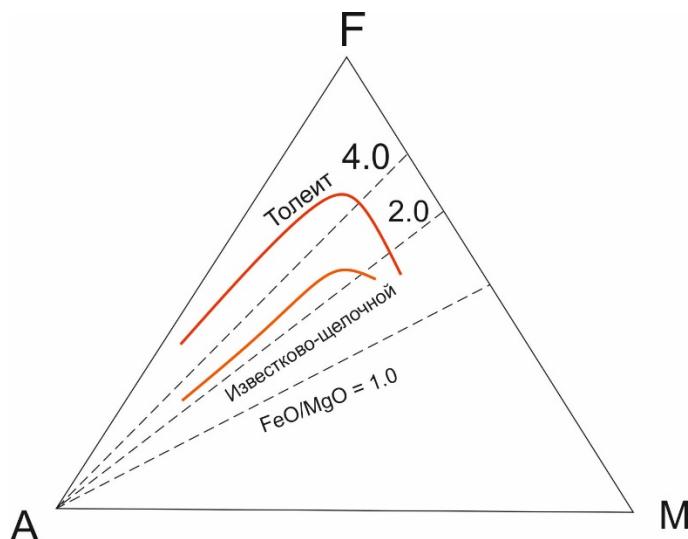


Рис. 74 Петрологическая диаграмма AFM

Показывает, что 2 тренда ведут себя близким образом, но с разным соотношением F и M и приводят к образованию более кислых пород. Именно этими породами прирастает континентальная кора, необратимо и непрерывно в ходе геологической истории.

При этом образуются закономерности в составе микроэлементов.

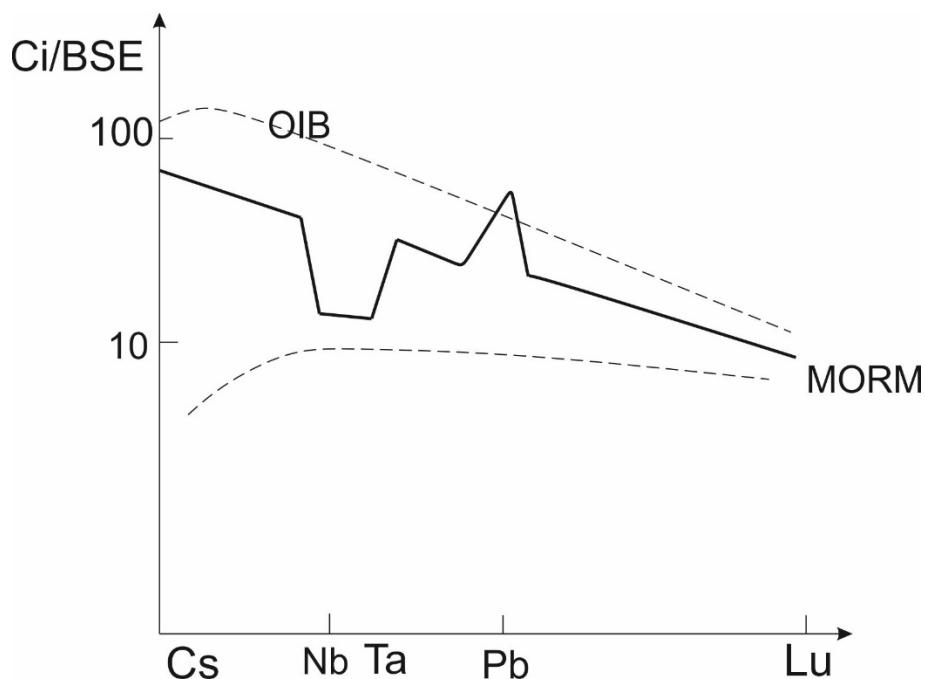


Рис. 75 Многоэлементная диаграмма для базальтов

В левой части – наиболее магмафильные элементы с высоким ионным радиусом.

Континентальная кора и современный известково – щелочной вулканализм близки по геохимическому паттерну, наследуя максимум Pb и минимум Ta, Nb

Полезные ископаемые

Полезные ископаемые получаются вследствие взаимодействия нагретой морской воды с магматическими (андезиты) и осадочными породами и отложения рудных минералов. Появляются месторождения типа Куроко, сульфиды Cu, Zn, +Au, Ag(колчеданы). Богатые летучими магмы дают медно – порфировые месторождения. Обилие хлора, серы, высокая окисленность способствуют рудоотложению.

Выводы

1. Геохимические характеристики мантийного источника известково – щелочных магм зависят от потока флюидов из погружающейся изменённой океанической коры
2. Причиной магмообразования является добавка к веществу мантийного клина воды, снижающей температуру плавления.
3. Особенности кристаллизационной дифференциации изв-щел магм определяются интенсивной кристаллизацией магнетита в условиях высоких парциальных давлений кислорода.

Гранитоидный магматизм

При выветривании андезитов – возникают глины. Гранит может быть получен при нагреве глин и при плавлении вещества - гранитная эвтектика.

- При частичном плавлении возникают высокоглиноземистые граниты (граниты типа S) с мусковитом, кордиеритом, гранатом. $(\text{Ca}+\text{Na}+\text{K}) / \text{Al} < 1$. Аксессорные минералы – ильменит, монацит, но не сфен (весь кальций связан в плагиоклазе). Характерно низкое парциальное давление кислорода (так как исходный глинистый материал как правило содержит органику). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.708$, так как континентальная кора обогащена рубидием в течение длительного времени.
- Источник тепла – внедрение базальтовых магм
- Из океанической коры также могут получиться граниты (граниты типа I - в конце процесса дифференциации магм), но это высококальциевые граниты с амфиболом, сфеном, магнетитом, окислительная обстановка.
- Конвергенция – гранитный минимум плавкости – точка конечной кристаллизации для разных исходных расплавов. Но разный изотопный состав, разная степень окисления, разная металлогеническая специализация.

Точка псевдобинарных эвтектик

Это самая последняя точка кристаллизации расплавов, и не важно с какой стороны идём – получаем одно и то же (рис.76).

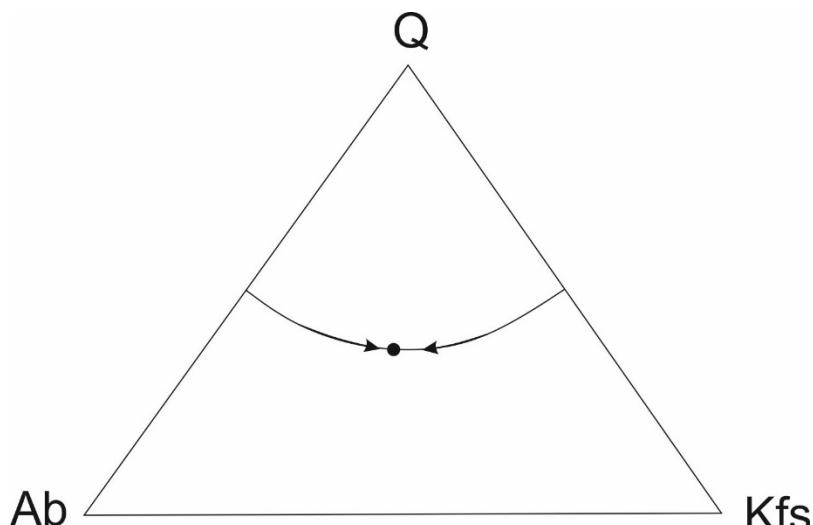


Рис. 76 Диаграмма. Точка псевдобинарных эвтектик

Возникает гранитизация, последняя фаза – эвтектический гранитный расплав. В Верхней части континентальной земной коры накапливаются более кремнеземистые, а внизу остаются более меланократовые породы.

2 типа гранитов

	Тип I	Тип S
	$\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}>\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}<\text{Al}_2\text{O}_3$
Цветные минералы	Биотит, амфибол, пироксен	Биотит, мусковит, иногда кордиерит и гранат
Аксессорные минералы	Сфен, магнетит, апатит, ортит	Ильменит, монацит, турмалин
Парциальное давление кислорода	Высокое	Низкое
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.703-0.705	0.708 и выше
Руды	Cu, Mo, Zn	Sn, W, Mo, Nb, Ta, Be

Геохимия метаморфизма

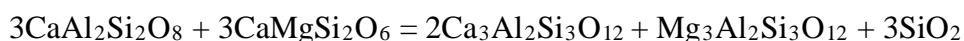
- Метаморфизм – изменение минерального состава и структуры магматических и осадочных пород вследствие попадания их в условия, отличные от условий их формирования.
- Границы – нижняя 150 (диагенез), верхняя – магматизм.

- Метаморфизм – контактовый (зональность вокруг интрузива), региональный (зональность тоже имеет место, но крупномасштабная), прогрессивный, регressiveивный.

Метаморфические фации

Геохимические закономерности метаморфизма

- Изменение состава – потеря летучих, перенос растворимых компонентов флюидами, начало плавления и вынос легкоплавких компонентов. Зоны субдукции, нижняя кора. Отличия содержаний подвижных компонентов, различия изотопного состава (в нижней коре меньше рубидия, уран)
- Геотермобарометрия – Ga - Bi, Crx - Opx, Amph – Bi.
- Геобарометры



Лекция 19

Геохимия магматизма (продолжение)

Геохимия гидротермального процесса

Объём пород, которые подверглись гидротермальному процессу небольшой. Основные скопления полезных ископаемых имеют гидротермальный генезис. Сегодня гидротермальные месторождения составляют основную часть экономически значимых скоплений элементов.

Особенности:

- Процессы с участием нагретых вод – чрезвычайно эффективный механизм разделения элементов, нередко приводящий к формированию руд.
Причины – селективность растворимости разных компонентов и высокая механическая подвижность
- Источники вод – магматические, метаморфические, нагретые захороненные, морские, метеорные.
Критерии – изотопия, теоретические модели тепломассопереноса с учётом параметров реальных систем.
- Температурные границы – от 10°C до 700°C (магматические температуры)

Фазовая диаграмма воды

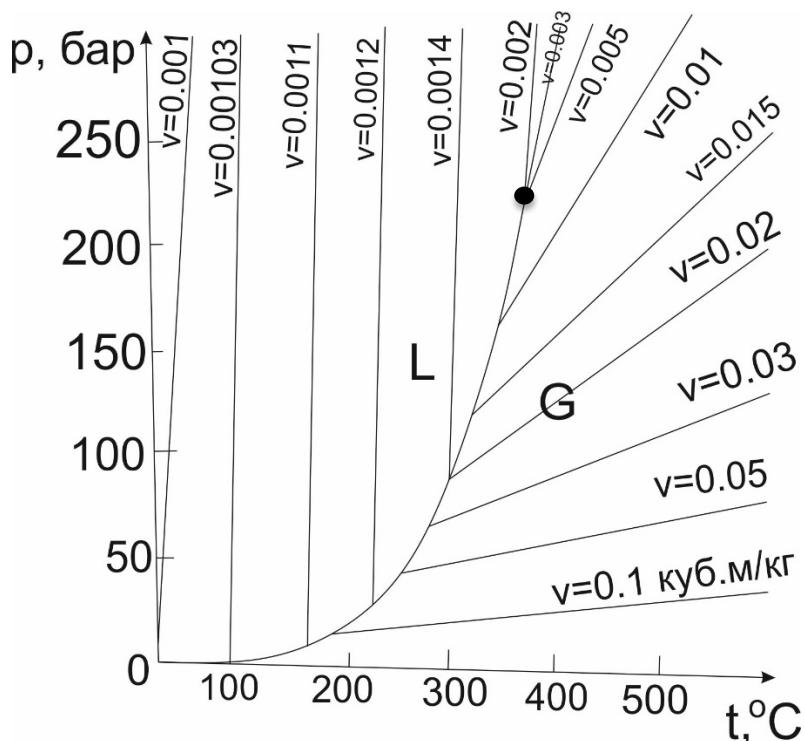


Рис. 77 Фазовая диаграмма воды

Агрегатные состояния водных растворов: жидкость, газ, надкритический флюид. Жидкость – сжимаемость мала, газ – велика, для чистой воды $\text{ж}+\text{г}$ до 375°C и 220 бар. Многие свойства мало меняются вдоль изохор, например, диэлектрическая проницаемость.

 $V^G \downarrow$
 $V^L \uparrow$

$V^G = V^L$ – критическая точка. Выше этой точки для чистой воды не наблюдается разделение на жидкость и газ. Вода – надкритический флюид. Никогда не возникнет капля жидкости при сжимаемости. Неконденсированная фаза.

$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ увеличение поля $\text{Ж}+\text{Г}$ – в сторону более высоких давлений при низких температурах.

В системах $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и тем более $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CO}_2$ поле $\text{ж}+\text{г}$ значительно шире, чем для чистой воды. Распределение компонентов между жидкостью и газом – дополнительный фактор дифференциации. При высоких давлениях эта возможность исчезает.

Состав гидротермальных растворов

- Источники информации –
- 1. Газово-жидкие включения
- 2. Современные гидротермы: чёрные курильщики океана, нагретые рассолы (Салтон – Си, Челекен), зоны повышенного теплового потока, районы современного вулканизма
- 3. Эксперименты и расчёты взаимодействия растворов с минералами и породами
- Компоненты: H_2O , $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-)$, $(\text{CH}_4, (\text{H}_2\text{S}, \text{HS}^-), \text{SO}_2, \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{SO}_4)$, $\text{Cl} > \text{F}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$, растворимые формы SiO_2 и силикатов.

Флюидные включения (газово-жидкие включения)

- В основном изучают в кварце, так как он лучше всех сохраняет флюидные включения
- В газово-жидких включениях иногда возникают кристаллы, например, NaCl
- Иногда бывают 2 жидкие фазы – вода и углекислота, при нагреве такие включения превращаются в гомогенную жидкость
- Иногда – вторичные включения, они заполняют трещины в минералах, в более поздних процессах

Растворимость минералов в воде

Вода – уникальный растворитель

- H_2O – диполь. Молекула воды изолирует катионы от анионов – электролитическая диссоциация. Слабые и сильные электролиты. H_2O – слабый

электролит. Диссоциация – константа равновесия, закон действующих масс.

Ионное произведение воды:

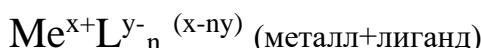
- $K_w = m_{H^+} * m_{OH^-} = 10^{-14}$ (25°C)
- pH (neutral) = $-\log 10(m_{H^+}) = 7$ (25°C)
- Для разбавленных растворов

$\text{P}_\text{BaSO}_4 = a_{\text{Ba}_2} + a_{\text{SO}_4^{2-}} \approx m_{\text{Ba}_2} + m_{\text{SO}_4^{2-}}$. Расчёт из ΔG реакции

- BaSO_4 solid = $\text{Ba}^{2+}_{aq} + \text{SO}_4^{2-}_{aq}$. Закон действия масс: чем больше SO_4^{2-} , тем меньше Ba^{2+} . Рассчитанные растворимости для рудных минералов очень низки.
- Концентрированные растворы – изменяется γ ($m \neq a$), так как изменяется структура раствора, и образуются ассоциаты (комплексы).

Не ионы определяют перенос минералов в гидротермальном процессе, а комплексы.

Комплексные соединения:



Константа устойчивости:



$$\beta = a_{\text{MeL}_n} / a_{\text{Me}^{x+}} * a_{\text{L}^{y-}}^n$$

Современные методы исследования

- 1) Гидротермальный реактор
- 2) Искусственные флюидные включения
- 3) Алмазная ячейка
- 4) Синхронное излучение
- 5) Оптические ячейки для спектроскопии
- 6) Молекулярное моделирование

Перенос металлов в вулканических газах

Древние греки видели, что в газах, связанных с магматическими системами в высокотемпературных фумаролах происходит очень активный перенос компонентов и образуются отложения – сублиматы, например, золото.

Элементы, концентрирующиеся в газовой фазе

$$K_{\text{metal}} = C \text{ in gas} / C \text{ in magma}$$

ZnCl_2 , FeCl_2 , $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, MoO_2Cl_2 , SbCl_3 , $\text{As}(\text{OH})_3$, AsS , SnF_2 , SnCl_2 , AuCl , AuS , AgCl , H_2Se , SeO_2

Перенос металлов в гетерофазных гидротермальных системах

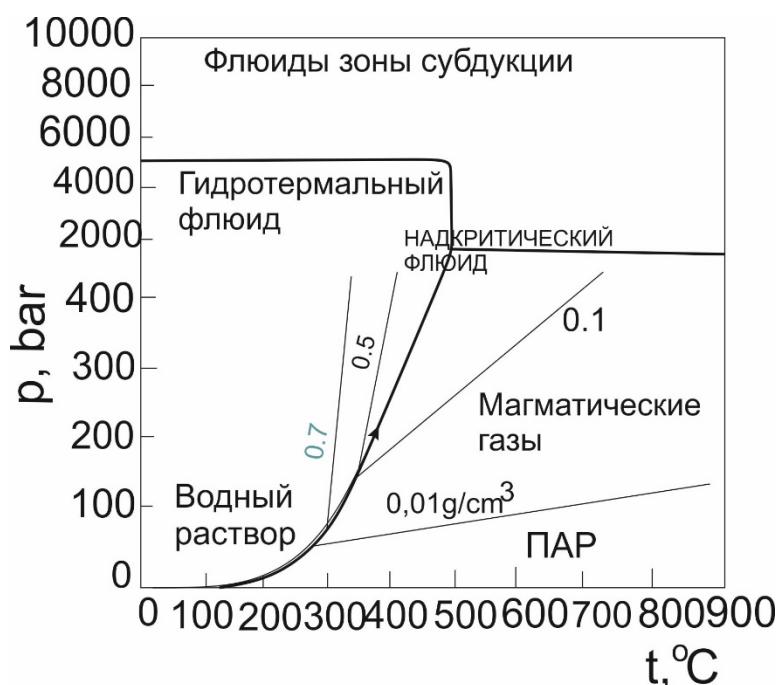


Рис. 78 Степень изученности состояния флюидов

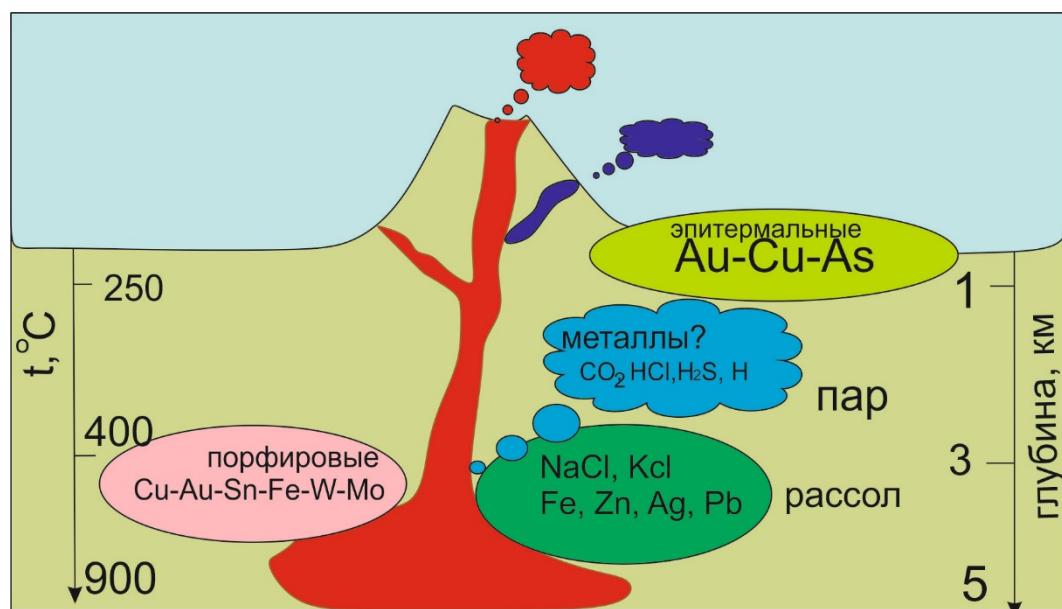


Рис. 79 Гетерогенные гидротермальные системы

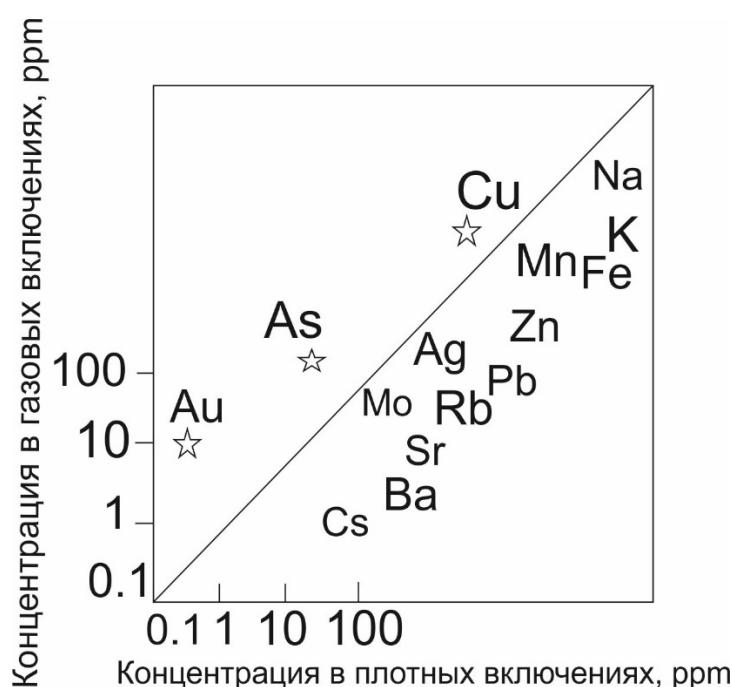


Рис. 80 Распределение металлов между жидкостью и газом

Перенос металлов в газовой фазе:

Физико-химический аспект

- Влияние лигандов на перенос (Cl , S , CO_2 ...)
- Определение стехиометрии и устойчивости газовых комплексов
- Свойства растворителя (плотность, диэлектрическая проницаемость, pH , Eh)
- Экспериментальные методы (растворимость, флюидные включения, спектроскопия)
- Термодинамическое и молекулярно – динамическое моделирование
- Формы переноса металлов в плотных растворах

Основные формы переноса

As	$\text{As}(\text{OH})_3$
Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_3$
Si	$\text{Si}(\text{OH})_4$
B	$\text{B}(\text{OH})_3$
Mo	H_2MoO_4 , HMnO_4^- , MoO_4^{2-}
W	H_2WO_4 , HWo_4^- , Wo_4^{2-}
Fe	FeCl_2 , FeCl_3^- , FeCl_4^{2-}
Zn	ZnCl_2 , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-}
Ag	AgCl_2^- , AgCl_3^{2-}
Cu	CuCl^{2-}
Au	AuHS , $\text{Au}(\text{HS})_2^-$

Pt	Pt(HS) ₂
Al	Al(OH) ₃ , Al(OH) ₄ ⁻
Zr, Ti	Zr(OH) ₄ , Ti(OH) ₄

Комплексообразование в водных растворах

Например, ион Zn в растворе окружён некоторой конфигурацией, чаще всего октаэдрической, диполей воды, которая находится в координационной сфере, а вокруг находятся еще некоторое количество разупорядоченных молекул воды, которые образуют некоординационную сферу. Это структура иона воды. И если есть ион Cl, который также окружен молекулами воды, он может замещать одну из молекул воды в ближней координационной сфере. Ступенчатое комплексообразование – постепенное замещение лигандом молекул воды в ближней координационной сфере.

В газовой фазе возникают подобные взаимодействия.

Лекция 20

Геохимия магматизма (продолжение)

Причины рудообразования

Метод растворимости для изучения ступенчатого комплексообразования

AgCl – плохо растворимое соединение



$$K_p = a_{\text{Ag}^+} * a_{\text{Cl}^-}$$

$$\lg m_{\text{Ag}} = \lg K_p - \lg m_{\text{Cl}}$$

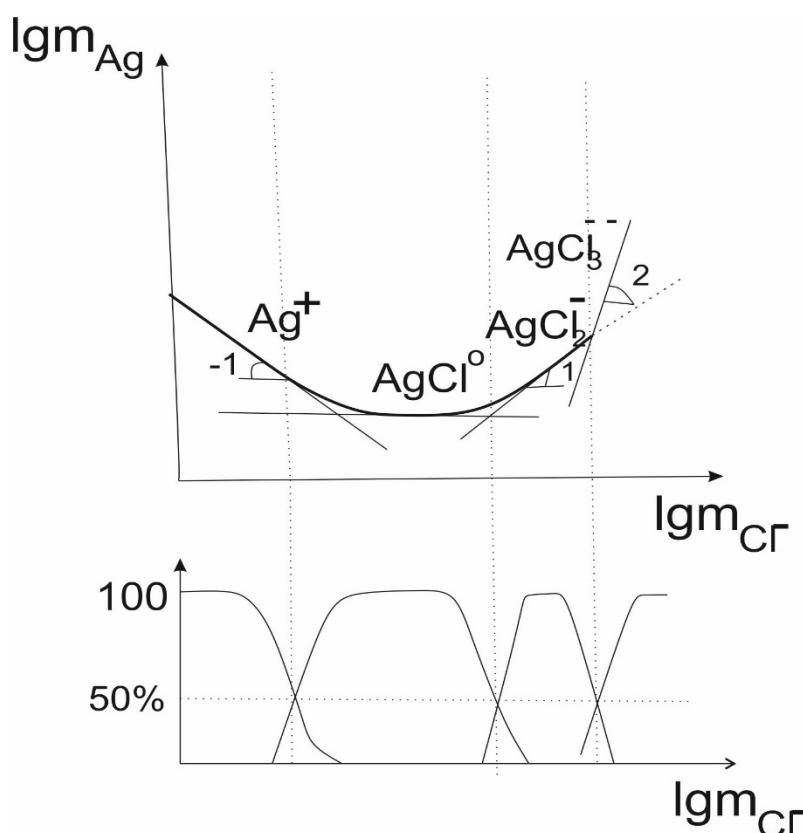


Рис. 81 Ступенчатое комплексообразование. Диаграмма доминирующих форм серебра

Cl препятствует растворению AgCl



$$K_p = m_{\text{AgCl}^0}$$

$$\lg m_{\text{Ag}} = \lg K_p$$

Появляется растворимость, которая не зависит от активности Cl в растворе.

При увеличении концентрации Cl^- могут возникать комплексы:



$$K_p = a_{\text{AgCl}}^{2-}/a_{\text{Cl}^-}$$

$$\lg m_{\text{Ag}} = \lg K_p + \lg m_{\text{Cl}^-}$$



$$\lg m_{\text{Ag}} = \lg K_p + 2\lg m_{\text{Cl}^-}$$

Суммарная растворимость AgCl – сумма всех форм

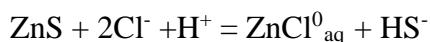
Таким образом, мы получаем, в зависимости от концентрации хлорида несколько полей преобладания соответствующих форм, которые можно представить на диаграмме доминирующих форм серебра.

По мере увеличения концентрации Cl^- , увеличивается количество Cl^- , который замещает молекулы воды в гидратной оболочке в координационной сфере.

Эти растворы становятся более концентрированными, и в них нельзя пренебречь коэффициентом активности и его необходимо определять.

Растворимость ZnS

ZnS – хорошо растворим. Мы не можем по его растворимости определить формы нахождения. Необходимо изучать растворимость сфалерита.



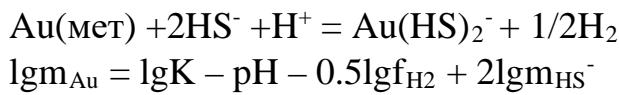
Необходимо задавать pH , сложно. Альтернатива – методы спектрометрии.

Как связаны формы переноса и отложения рудного вещества в гидротермальных процессах?

Рассмотрим золото-кварцевый тип месторождения. Кварцевые жилы. Растворимость кварца с повышением давления и температур повышается. Если растворим кварц и золото на глубине, а затем будем охлаждать, то одновременно выпадают кварт и золото. Области аномального обогащения золотом в кварцевых жилах в некоторых местах.

В каких формах переносятся кварт и золото:

- $\text{SiO}_2(\text{кв}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0(\text{aq})$, растворимость зависит от температуры и давления.
- $\text{Au}(\text{HS})_2^- + \text{H}_2\text{Saq} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$
 $\text{Au}(\text{мет}) + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Au}(\text{HS})_2^- + \text{H}^+ + 1/2\text{H}_2$
 $K_p = m_{\text{Au}} * a_{\text{H}^+} * f_{1/2\text{H}_2} / m_{\text{H}_2\text{S}}^2$
 $\lg m_{\text{Au}} = \lg K_p + \text{pH} - 0.5 \lg f_{1/2\text{H}_2} + \lg m_{\text{H}_2\text{S}}$



Увеличение активности S увеличивает растворимость золота, увеличение летучести H уменьшает растворимость золота, а pH работает разнонаправленно

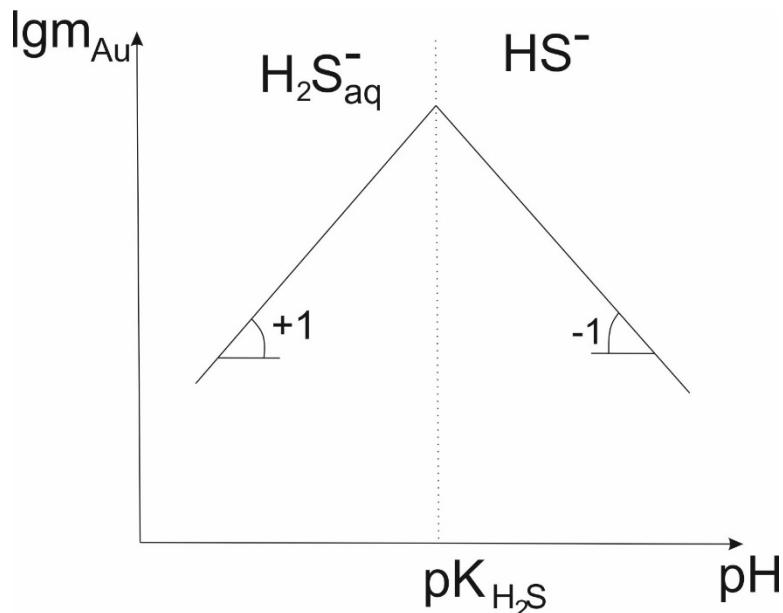


Рис. 82 Диаграмма- зависимость растворимости Au от pH

Для того, чтобы осадить золото отдельно от кварца, необходимо реакцию сдвинуть влево. Для этого можно увеличить фугитивность H_2 , уменьшить концентрацию сульфидной серы, можем изменить pH.

Факторы рудообразования:

Факторы, меняющие растворимость рудных минералов

- 1) Изменение температуры и давления – охлаждение
- 2) Восстановление органическим веществом
- 3) Кипение – уход H_2S , H_2
- 4) Смешение разных типов вод
- 5) Взаимодействие с смещающими породами

Все вместе они формируют геохимический барьер. Все эти факторы приводят к формированию разнообразных отложений.

Источники вещества в гидротермальном процессе

- 1) Магматическая вода
- 2) Смешанные воды: метеорная + ортомагматическая

То есть все типы вод могут участвовать в формировании гидротермальных месторождений.

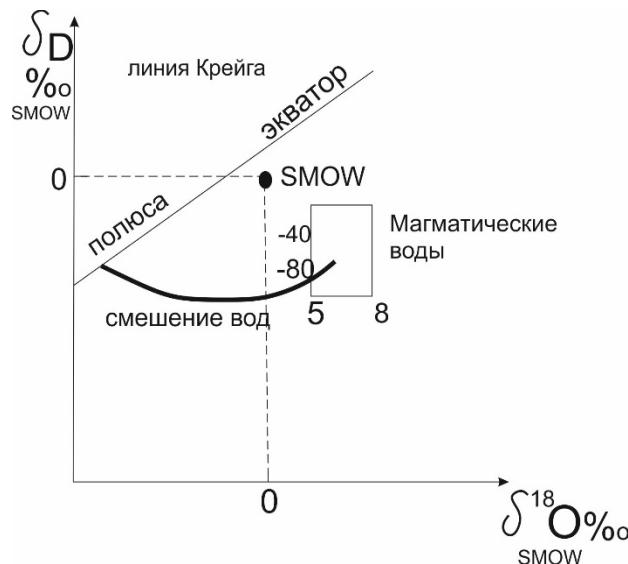


Рис. 83 Диаграмма Тейлора

3) Сера

На Земле существуют 3 резервуара S – мантия, сульфат морской воды, сульфиды осадков

Месторождение Цумеб – Cu – Zn – Pb – Ga – Ge; $\delta^{34}\text{S} = +15\text{--}20\text{\textperthousand}$

Черные курильщики

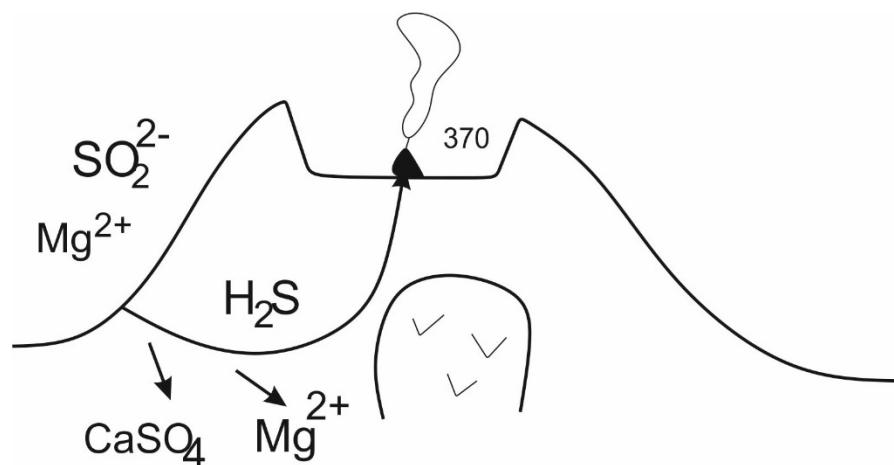


Рис. 84 Черные курильщики

Морская вода входит в океаническую кору, взаимодействует с базальтами океанической коры. Гидротермальный флюид, выделяющийся из этой системы отличается от морской воды: нет Mg , SO_4^{2-} в отличие от морской воды.

- 1) На 1 этапе образуется CaSO_4
- 2) далее образование метасоматитов – пропилит, состоит из хлорита, альбита, эпидота.
- 3) На образование хлорита расходуется Mg^{2+} из морской воды.
- 4) SO_4^{2-} морской воды переходит в H_2S

Начинает расти постройка – образует трубу.

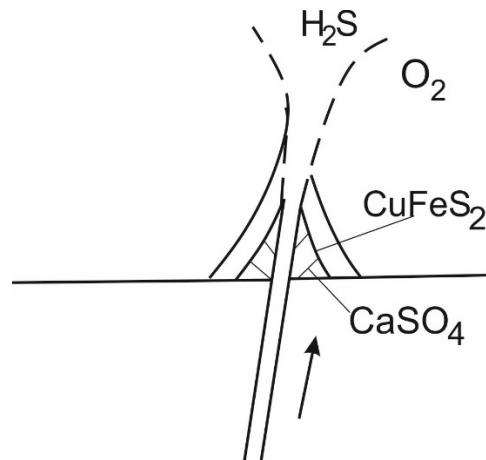


Рис. 85 Образование постройки чёрного курильщика

Колчеданные месторождения относятся к базальтам, имеющим островодужное происхождение. В них больше редкоземельных элементов.

$\text{Zn}, \text{Pb}, \text{Cu}$

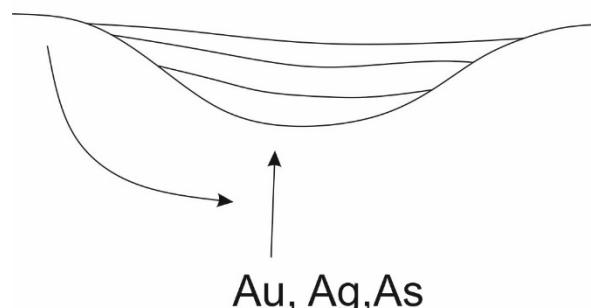


Рис.86 Колчеданные месторождения

Дефицитные элементы для нашей цивилизации: Cu, Li

Лекция 21

Химическая модель земной коры

Земная кора – продукт выплавления и дегазации мантии.

Средний состав земной коры

	Clarke, Washington (1924)	Vogt 1931		Ярошевский (1997)			
		I	II	Эффузивн. породы	Инtrузивн. породы	Средний состав [2:1]	[1:2:7]
SiO ₂	59.94	64.03	65.73	55.29	67.29	59.94	64.03
Al ₂ O ₃	15.55	15.71	15.41	16.95	15.61	16.20	16.00
Fe ₂ O ₃	3.12	2.20	2.10	3.43	1.73	2.82	2.19
FeO	3.85	2.66	2.30	5.29	2.51	4.27	3.27
MgO	3.54	2.67	2.23	4.94	1.80	3.83	2.66
CaO	5.15	4.62	4.01	8.12	2.91	6.26	4.27
Na ₂ O	3.89	3.51	3.43	3.05	3.61	3.21	3.46
K ₂ O	3.17	3.52	3.77	1.40	3.61	2.14	3.02
TiO ₂	1.06	0.600	0.546	0.886	0.456	0.741	0.574
MnO	0.12			0.158	0.057	0.125	0.084
P ₂ O ₅	0.30	0.18	0.17	0.209	0.139	0.186	0.157
	99.72	99.70	99.70	99.72	99.72	99.72	99.72

- 1) Кларк считал, что все породы представлены так, как они выходят на дневную поверхность. Это не вполне корректно.

Рассмотреть распространённость горных пород по площади и ввести поправки на то, что отобранные пробы не представительные. Получили другие оценки.

- 2) Земная кора состоит из 2х частей. Из континентальной и океанической коры. При этом опробовании представлена только континентальная кора.
- 3) Оценки для разных моделей. 2 главных процесса приводят к образованию мантий. Океаническая кора – в зонах спрединга. Континентальная кора – в зонах субдукции. Модель, представленная разными породами – эффузивными и интрузивными – гранитами и базальтами. Континентальная кора – продукт островодужного вулканизма – Ярошевский.

4) Принцип геохимического баланса (Goldschmidt, 1933)

	Средний состав Магматических пород Clarke, Washington (1924)	Средний состав Ледниковых глин Норвегии Goldschmidt (1933)
SiO ₂	59.12	59.19
Al ₂ O ₃	15.34	15.82
Fe ₂ O ₃	3.08	3.41
FeO	3.49	3.58
MgO	5.08	3.30
CaO	3.84	3.07
Na ₂ O	3.13	2.05
K ₂ O	1.05	3.93
TiO ₂	0.12	0.78
MnO	0.30	0.11
P ₂ O ₅	1.15	0.22
H ₂ O	0.10	3.02
CO ₂		0.54
SO ₃	0.05	0.08
S		0.07
	99.65	99.17

Ледниковые отложения – тиллиты – на Балтийском щите. Гольдшмидт по среднему составу ледниковых глин Норвегии восстановил состав Балтийского щита. Можно оценить средний состав континентальной коры по среднему составу осадочных пород.

Последующие оценки в континентальной коре различались соотношением доли базальтов и гранитов, которые взяты для восстановления состав земной коры.
Виноградов, 1962 г.

Дальнейшее уточнение связано с тем, что мы должны учитывать не площади выхода на поверхность тех или иных пород для оценки их, а оценить объёмы пород. Ронов, Ярошевский, 1976 по тем структурам, которые наблюдаются на Земле. Площадь распространения океанической коры максимальна.

Сейсмические границы:

- 1) Между осадочными породами и кристаллическим фундаментом
- 2) Граница между 2мя слоями континентальной коры

Из этой модели получается, что средний состав вулканитов островодужных, формирующих континентальную кору не соответствует тому, что мы видим на щитах. Средний состав андезитов более основной, чем средний состав щитов. Так как в них не пропорциональна велика доля гранитов (на щитах). Нижняя часть континентальной коры обогащена реститом.

Распространённость горных пород осадочной оболочки континентов и океанов гранитно – метаморфической оболочки континентов (Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990)

Породы осадочной оболочки континентов	Распространенность, об. %	Отложения осадочной оболочки океанов	Распространённость, об. %
Пески и песчаники	23.6	Песчано – глинистые	19.1
Глины и глинистые		Глинистые	32.1
Сланцы	43.9	Карбонатно – глинистые	9.6
Карбонаты	15.9	Карбонатные	28.7
Кремнистые	1.6	Кремнистые	6.7
Соли, гипсы, ангидриты	1.1	Соли, гипсы, ангидриты	0.3
		Вулканомиктовые	1.5
Вулканические	13.9	Вулканические породы	2.0
Всего	100.0	Всего	100

Породы гранитно – метаморфической оболочки континентов	Распространённость % площади
Гранитоиды и гранито – гнейсы	46.5
Габброиды	1.9
Сиениты	<0.1
Ультраосновные породы	<0.1
Метапесчаники	4.0
Парагнейсы и кристаллические сланцы	39.0
Карбонаты	1.6
Железистые породы	0.4
Амфиболы и другие метаморфизованные основные эфузивы	4.1
Метаморизованные эфузивы	2.4
Всего	100.0

Средний состав осадочных пород равен среднему составу верхней части континентальной коры. Все наши оценки лишь приближаются к этому равенству.

Нижняя часть континентальной коры недоступна нам для наблюдения. Можем использовать балансовые построения и геофизические данные.

Граница Конрода – граница резкого изменения скоростей сейсмических волн. В гранитно-метаморфическом слое скорости ниже, в гранулит – базитовом слое скорости выше. Между ними существует принципиальный разрыв.

Гнейсы и кислые породы при атмосферно давлении имеют низкие скорости, но они повышаются при увеличении давления, но остаются в интервале, характерном для гранитно-метаморфического слоя.

Глинистые сланцы, основные магматические породы, гранулиты имеют скорости при высоких давлениях, отвечающих этой глубине, даже больше чем соответствующие значения, которые там измеряются.

Нижняя часть континентальной горы – гетерогенная среда, в которой преобладают породы основного состава, это рестит, продукт выплавления гранитов.

Химический состав континентальной коры согласно моделям выплавления

	Taylor, McLennan (1985)		Ярошевский (1985)
	Андезитовая модель	75% Архейские сланцы + 25% андезиты	Базальты:андезиты:риолиты = 5.5:3.5:1
SiO ₂	57.75	57.14	55.88
Al ₂ O ₃	17.92	15.86	16.56
FeO	7.47	9.07	8.39
MgO	3.48	5.29	5.03
CaO	7.47	7.38	8.93
Na ₂ O	3.48	3.09	2.81
K ₂ O	1.49	1.10	1.35
TiO ₂	0.80	0.90	0.88
MnO	0.14	0.18	0.17
	100.00	100.0	100.0

Геохимия внешних оболочек

- Гидросфера, атмосфера, биосфера, осадочная оболочка
- Атмосфера – низ поверхность океана, вверху постепенный переход в космос
- Гидросфера – все воды Земли
- Осадочная оболочка – средняя мощность 2.5 км.
- Биосфера – область обитания живых организмов
- Потоки вещества в экзогенных процессах известны лучше, чем для глубинных геосфер, что делает возможным количественный анализ процессов миграции

компонентов. Замкнутый характер миграции позволяет представить схему в виде циклов.

- Геохимический цикл – система обмена компонентами между различными частями Земли (геохимическими резервуарами).

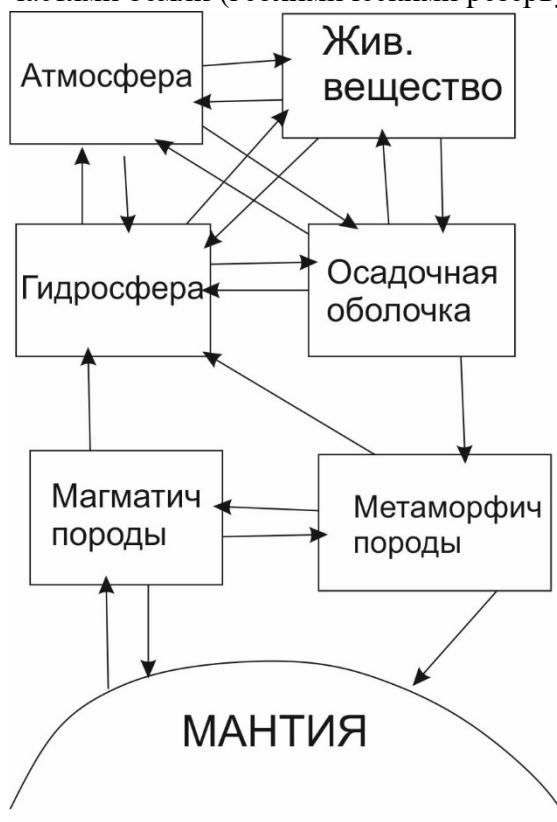


Рис. 87 Цикл

Параметры цикла – массы компонентов (m) и потоки между резервуарами (J). Показатель интенсивности обмена веществом – время пребывания компонента в резервуаре.

$$\text{Масса компонента в резервуаре} / \sum \text{потоков в резервуар} = m / \sum J_{+} = \tau$$

В большинстве случаев потоки из резервуара пропорциональны массам или концентрациям компонента в нём $J_{1i-} = A_{1i} * m_1$. Если $J_{+} > J_{-}$, то масса компонента в резервуаре растёт и вместе с ней J_{-} до тех пор пока J_{-} и J_{+} не сравняются. При $J_{+} = J_{-}$ масса остаётся постоянной.

Такое состояние систем называется стационарным (массы компонентов перестают зависеть от времени, потоки также остаются постоянными). Без внешнего воздействия геохимические циклы стремятся к стационарному состоянию (оно достигается за 2-3 τ). При изменении внешних параметров стационарное состояние нарушается, и система движется к новому стационарному состоянию.

Основные резервуары

Резервуар	Масса, 10^{21} г	τ , лет	Циклов за 570 млн лет фанерозоя
Атмосфера	5.1	CO_2 6.3 O_2 4500	10^8 10^5
Гидросфера (океан)	1644	H_2O 10^4 Соли $1-100 \cdot 10^6$	5 – 500
Осадочная оболочка	2740	200-400 млн	1.5 – 3
Живое вещество	0.0024	Суша 12 Океан 0.1	≈ 100 млн
Магматические и метаморфические породы	25720	2-4млрд	<1

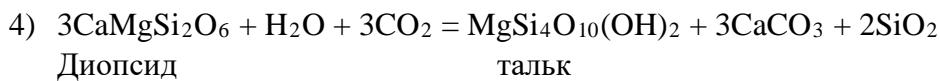
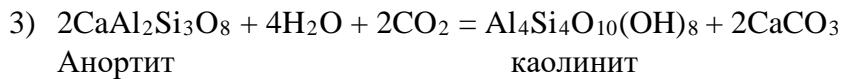
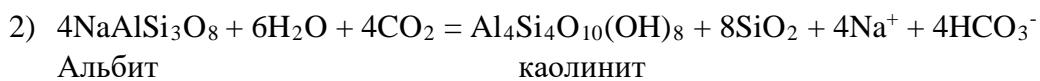
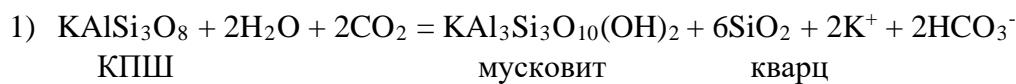
Геохимия осадочного процесса

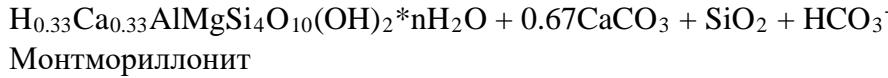
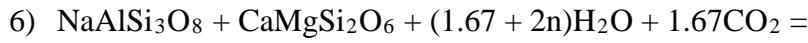
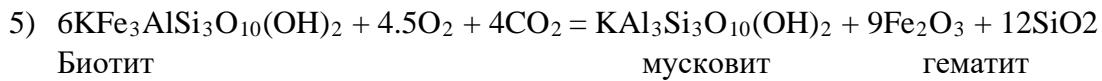
Средняя мощность осадочной оболочки 2,2 км, но варьирует

Глины и сланцы	51.1%
Пески и песчаники	25%
Карбонатные породы	20.4%
Эвапориты	1.2%
Кремнистые породы	2.3%
Захороненное органическое вещество (угли, меньшая часть)	0.6%

Главный процесс – выветривание

Примеры реакций выветривания





Чем больше CO₂, тем выше скорость выветривания горных пород.

При диагенезе могут идти реакции «обратного выветривания»

- 1) $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 4K^+ = 4KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + H_2O + 4H^+$
- 2) $MgSi_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2 = 3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O$
- 3) $3 H_{0.33}Ca_{0.33}AlMgSi_4O_{10}(OH)_2 * nH_2O + 2CaCO_3 + 4CO_2 + K^+ = 4KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3 CaMg(CO_3)_2 + 9 SiO_2 + (2+3n)H_2O + H^+$

Основные реакции выветривания

Растворение	$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
Окисление	$2Fe_3O_4 + H_2O = 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$ $CuS + 2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$
Гидролиз	$4NaAlSi_3O_8 + 11H_2O + 2CO_2 \rightarrow 2Na^+ + 2HCO_3^- + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4H_4SiO_4$ Образование глин, бокситов
Ионный обмен	$2Na^+ + Ca[\text{глин мин}] - 2Na[\text{глин мин}] + Ca^{2+}$
Комплексообразование	$Fe^{2+} + [\Phi K] = Fe[\Phi K]$ Fe^{2+} легко окисляется. ΦK предохраняют от окисления
Биохимические реакции	Фотосинтез $CO_2 + H_2O + (\text{кванты света}) \rightarrow [CH_2O]_{(n)} + O_2$
Осаждение	Обратно растворению



Лекция 22

Геохимия осадочного процесса

Классификация осадочных образований по Гольдшмиту

	Процессы	Породы	Полезные ископаемые	Сопутствующие элементы
Остаточные	Растворение, окисление	Пески, песчаники Si	Россыпи	Au, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, РЭЗ, Th
Гидролизаты	Гидролиз	Глины Si, Al, K, Mg, Fe	Бокситы Коры выветривания Al, Fe, Ni	Nb, Ta, Ga
Оксидаты	Окисление, осаждение	Оксидные руды Fe, Mn	Fe – Mn конкреции, руды	Cu, Zn, Co, P, As, V
Карбонаты	Осаждение	Известняки, доломиты Ca, Mg, C		Sr
Эвапориты	Осаждение	Гипс – ангидрит Галит Ca, S, Na, Cl	Соли, рассолы Na, K, Cl, Mg	Br, B, I, Li, Rb
Биолиты	Биохимическое осаждение	Угли, фосфориты, нефть C, H, P	Угли, фосфориты, нефть	U, Ge, Mo, Re, V, РЭЗ, Au

- 1) Остаточные образования - те горные породы, которые возникли преимущественно в результате растворения и окисления, когда все малоустойчивые минералы подверглись преобразованию. В конечном итоге останется песок. Кварц очень устойчив в одном растворе. Главные породы – пески и песчаники, главный элемент – Si.
Главные месторождения – россыпи. Они образованы тяжелыми минералами. Остаточные образования связаны с действием воды и гравитационной сепарации минералов по плотности.
- 2) Гидролизаты – гидролиз – разложение водой. Вода во внешних оболочках гидратирует алюмосиликаты и возникают главные минералы осадочных пород – глины. Глинистые минералы – продукт гидролиза. Интенсивность гидролиза зависит от климатических особенностей. В умеренных широтах образуются разнообразные глины, в тропических широтах процесс идёт дальше и приводит к образованию латеритных кор выветривания. Al – бокситы – порода, обогащённая глиноземом, то есть из неё был вынесен кремнезём. Это происходит, так как глинозем амфотерный оксид, он растворяется в кислой и щелочной области, а в нейтральных средах он не растворяется. Есть область, где

растворимость кремнезёма выше, чем растворимость глинозема и в условиях аридного климата выносится кремнезём. Ni образуется при выветривании ультраосновных пород – нонtronитовые коры выветривания.

- 3) Оксидаты – продукты окисления. Главные элементы те, которые при окислении хуже мигрируют в воде – Fe, Mn. Возникают оксидные руды. Железо-марганцевые конкреции, корковые образования на дне океана. Источники образования – плюмы, чёрные курильщики. На них сорбируются ряд полезных элементов – Cu.
 - 4) Карбонаты – продукты осаждения Ca в морской воде. Хемогенные карбонаты только в тёплых солёных лагунах. Большая часть осаждения CaCO_3 провоцируется живыми организмами.
- $$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
- $$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$$
- 5) Эвапориты – продукты сгущения морской воды – выпаривание. Аридная зона. Испарение преобладает. Образуются огромные тощи солей, которые выпадают из морской воды. Сначала выпадают CaCO_3 , затем сульфаты – гипс, хлориды – галит, KCl , MgCl_2 – бишофит. Эвапоритовые бассейны.
 - 6) Биолиты – биохимическое осаждение – формируются за счёт живого вещества. Большая часть органического вещества находится в рассеянном состоянии в осадочных горных породах – кероген. Среднее содержание в осадочных породах – 0,6%. Лишь малое вещество находится в концентрированном состоянии – уголь, нефть.

Сравнение с магматическими породами на поверхности континентов показывает, что осадочные породы более окислены, содержат больше H_2O , CO_2 , характеризуются гораздо более крайними составами – более эффективная дифференциация, так как температуры низки, участвуют биохимические процессы.

Сопоставление осадочной оболочки с магматическими породами

	Средняя осадочная порода + океан (без летучих)	Средняя изверженная порода земной коры
Si	27.6	29.3
Ti	0.41	0.47
Al	7.03	7.74
ΣFe	4.14	4.43

Mg	2.01	1.97
Ca	7.66	3.65
Na	1.93	2.30
K	2.38	2.47

Содержание Ca в осадочных породах в 2 раза больше, чем в изверженных. Связано с балансом кальция во внешних оболочках Земли – загадка. В докембрии мало карбонатов, там практически нет кальцита, только доломит. В фанерозое резко увеличилось количество Ca.

Парадокс кальция

Большинство элементов показывают достаточно близкие содержания в осадочных и магматических породах за исключением кальция. Предлагались различные объяснения этих расхождений, например, субдукция карбонатов в меньшей пропорции или извлечение кальция океаническими гидротермами и затем осаждение в виде кальцита.

Время пребывания в млн лет

	Океан	Осадочная оболочка
Na	47	220
Cl	100	290
Ca	1	350
Si	0.002	450

Стационарное состояние в осадочной оболочке могло быть достигнуто для многих элементов ($2-3\tau$). Смещение в результате изменения внешних условий – периоды интенсивного магматизма (суперплюмы) – выделение CO₂, изменение условий карбонатообразования, бум биосфера (выделение фосфора и других элементов, важных для жизни). Накопление C_{org}, суперхроны. Суперконтиненты (влияют на климат).

Эволюция осадкообразования

- В докембрии мало карбонатов; эвaporиты появляются позже.
Представительность? Сохранность?

- Появление и развитие жизни изменило формы миграции элементов. Появление окислительных барьеров в докембрии (массовое выделение гидроокислов железа).
- Ранний палеозой – животные с карбонатным скелетом.
- Выход растений, а затем животных на сушу – увеличение O_2 , миграция C – H – O – N интенсифицировалась
- Появление человека – техногенные процессы, ноосфера.

Геохимические барьеры

- Геохимические барьеры в осадочной оболочке появляются в результате контактов пород с контрастным химизмом. Главным образом следствие биохимических процессов.
- Окислительный барьер – осаждение гидроокислов железа и марганца, самородная сера.
- Восстановительный барьер (сероводородный) – FeS_2 , PbS , ZnS , Au, Ag (металлич), настурян.
- Восстановительный барьер (глеевый) – $FeCO_3$, вивианит, настурян, самородные медь и серебро.
- Щелочной барьер – гидрокисды, карбонаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты и т.д.
- Кислый барьер – анионогенные элементы, например, молибден.

Лекция 23

Геохимия гидросферы

Структура гидросферы

	Масса 10^{21} г	%
Океан	1420	86.5
Озера и реки	0.5	0.03
Ледники	22	1.3
Пары H_2O (атмосфера)	0.013	-
Воды осадочной оболочки	201	12.2
	Всего 5% от массы земной коры	

В составе гидросферы преобладает океан.

Растворенные компоненты делятся на консервативные (пропорции постоянны) и неконсервативные

Cl	SO_4^{2-}	$\sum \text{CO}_2$ (неконсерв)	Br	H_3BO_3
19.4	2.7	0.13	0.07	0.03
Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
10.8	0.4	0.4	1.3	0.014

Распределение температур – поверхностные воды прогреваются (около 70м), а га глубине Т постоянна около 2°C (адиабатический градиент – 0.1°C/км). Между ними термоклин – зона, где резко меняется температура за счёт таяния льда.

Галоклин – зона, где резко меняется солёность из-за глобальной циркуляции мирового океана-смешение полярных и тропических вод.

Пиноклин – изменение плотности воды.

Общая соленость близка к 35‰, но она несколько колеблется.

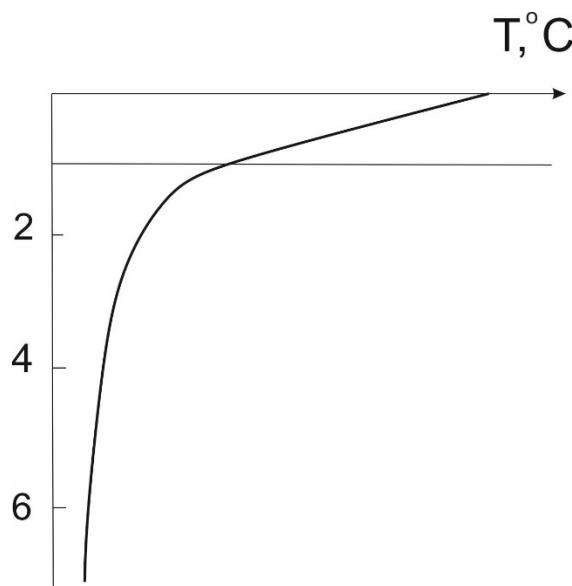


Рис. 88 График распределения температур в мировом океане

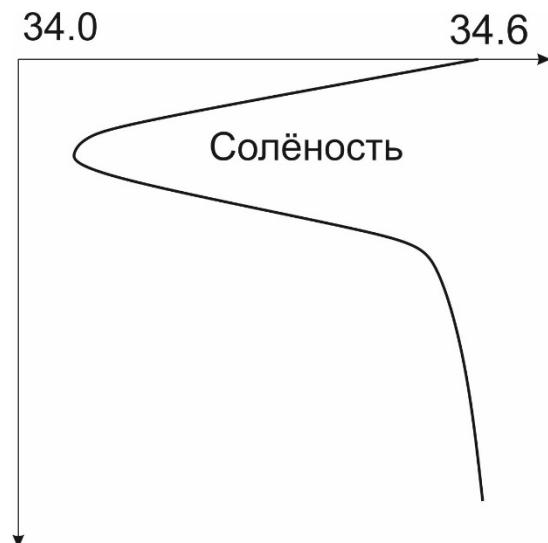


Рис. 89 График распределения солёности в мировом океане

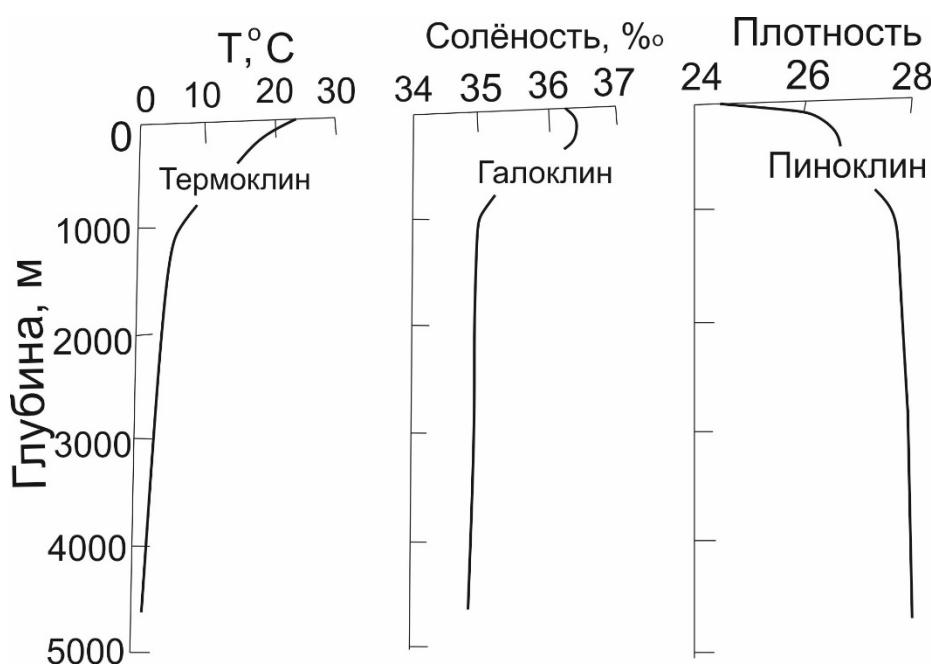


Рис. 90 Термоклин, галоклин, пиноклин

Неконсервативные компоненты $\sum\text{CO}_2$, PO_4^{3-} , NO_3^- , O_2 , H_2S . Вариации связаны с жизнедеятельностью организмов, их отмиранием и погружением на глубину.

Растения и животные живут вблизи поверхности и истощают поверхностные воды в отношениях P и N, а после смерти они тонут и обогащают этими элементами придонные горизонты. В организмах поверхностных вод отношение P:N:C = 1:15:105 (точнее 1:16:126), т.н. отношение Редфилда. В воде 1:15:1000 – P и N извлекаются из поверхностных вод полностью (биолимитирующие), а углерод нет.

Вследствие фотосинтеза близ поверхности обогащение O_2 и обеднение CO_2 , глубже вследствие разложения мёртвой органики минимум O_2 и максимум CO_2 . В полярных широтах поток мёртвой органики слабее и O_2 , остаётся на глубине, затем эти воды смещаются в умеренные широты.

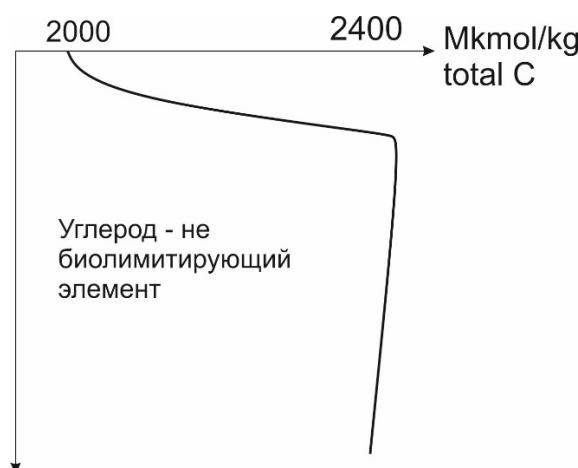


Рис. 91 График содержания С в морской воде

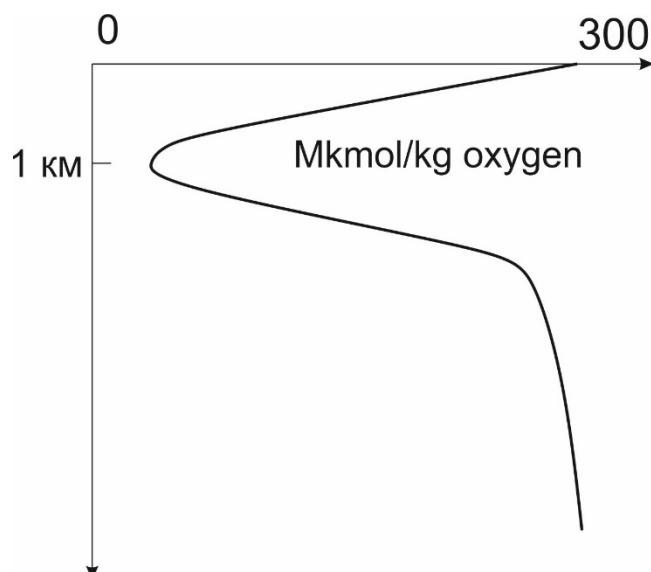
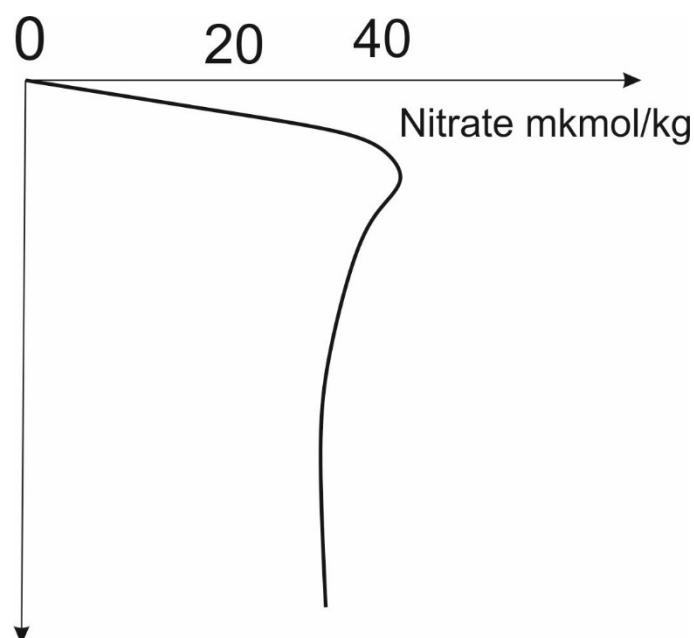
Рис. 92 График содержания О₂ в морской воде

Рис. 93 График содержания нитратов в морской воде

Фосфор и азот – биолимитирующие элементы.

У поверхности, весь азот, доступный организмам, связывается в живое вещество. По мере погружения живого вещества азот снова выделяется и вновь оказывается в растворённой форме.

Иловые воды – чрезвычайно обогащены азотом и фосфором.

Состав океана и его эволюция

Состав океана в фанерозое существенно не менялся. Концентрация Na в фанерозое варьировала не более чем на 30%. $t_{\text{Na}} = 47$ лет. Важный обратный поток – альбитизация пород в срединно океанических хребтах (спиллиты).

Мы можем рассмотреть последовательно отложений солей в эвапоритовых бассейнах. На диаграмме растворимости положение фигуративной точки определит последовательность отложения солей. Все эвапоритовые толщи имеют примерно одинаковую последовательность.

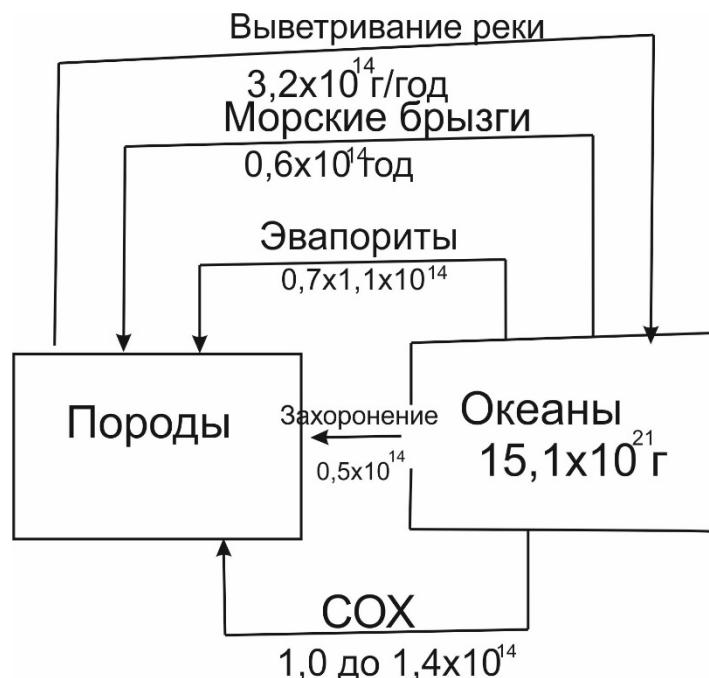


Рис. 94 Баланс Na.

Mg^{2+} - реки привносят 1.4×10^{14} г .год. Главный сток – COX. MgO количественно уходит в гидротермально измененные породы.

Время пребывания компонентов в океане

τ (лет)	
Cl	100×10^6
Na	47×10^6
Br	100×10^6
Mg	13×10^6
Ca	1×10^6
Si	1800
Th	60
Ti,Al	100-1000

H ₂ O	$\approx 10^4$
------------------	----------------

Проблема анионного баланса в океане – в речных водах $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}$. Осаждение CaCO_3 , но Ca^{2+} в речных водах для этого недостаточно. Лишний кальций переходит в океан в подводных гидротермах.

Редкоземельные элементы и их поведение в морской воде

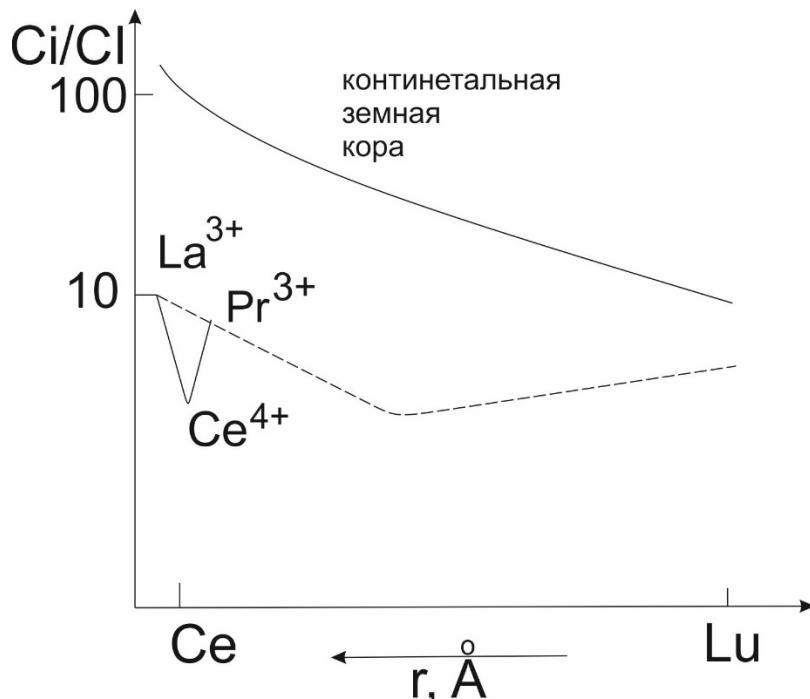


Рис. 95 Редкоземельные элементы и их поведение в морской воде

Редкоземельные элементы – элементы гидролизаты, поэтому они плохо переносятся морскими водами.

Континентальная кора обогащена более лёгкими редкоземельными элементами. В морской воде примерно также. Но:

- 1) Ce в морской воде гораздо меньше, чем в континентальной коре, чем La. У Ce валентность 4, поэтому он гидролизат в ещё большей степени, осаждается, его много в донных отложениях.
- 2) Повышение концентрации тяжёлых редкоземельных элементов, это связано с тем, что главный способ вывода растворённых редкоземельных элементов из морской воды – адсорбция на веществе, которое образует осадки. С увеличением заряда и ионного радиуса адсорбция растёт. Лёгкие редкоземельные элементы сильнее подвержены адсорбции.

Воды суши

- Их состав формируется при взаимодействии вод с породами

- $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$
- $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
- При этом получается континентальная ветвь вод $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$, $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$
- Воды в осадках и выщелачивание солей дает морскую ветвь вод $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$; $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$

Воды

- Сильнокислые $\text{pH} < 3$, Fe, Cu, Al, Zn – зоны окисления сульфидных месторождений, зоны вулканизма
- Слабокислые: $\text{pH } 3 - 6.5$ – фульвокислоты, органические кислоты. HCO_3^- и ФК комплексы – почвенные воды
- Нейтральные слабощелочные: $\text{pH } 6.5-8.5$; многие элементы осаждаются
- Сильнощелочные: $\text{pH} > 8.5$ – NaHCO_3 , Si, Al_2O_3 , Mo, Cu, Zn, Be, Y, Yb, Zr – области внутреннего стока

Галогенез – испарение морской воды с образованием солей. Сначала выпадает кальцит, затем гипс, гипсогалит, галит, сильвин, позже сульфаты Mg, K. Завершает процесс – биофит – MgCl_2 .

Br/Cl отношение – индикатор галогенеза. Растёт в ходе кристаллизации галита. $\text{Br}/\text{Cl} > 0.003$ признак участия остаточных рассолов. $\text{Br}/\text{Cl} < 0.003$ – рассолы выщелачивания (растворение галита).

Лекция 24

Геохимия атмосферы

Атмосфера состоит из 3х частей:

- 1) Тропосфера – нижняя часть, которая интенсивно перемешивается в результате конвективных потоков, преобладает вертикальное перемешивание. Температура убывает адиабатически, так как воздушные массы, поднимаясь вверх, расширяются и охлаждаются, в верхней части – тропопаузе температура -50°C. Выше температура начинает расти, плотность снижаться. Нет слоистости.
- 2) Стратосфера – начинается с высоты около 16 км. В этой части преобладает горизонтальное течение, взаимодействует с излучением. Образуется озоновый слой.
- 3) Ионосфера – газ ионизирован, температуры около 3000К, газ разрежен. Ионосфера переходит в космическое пространство

Состав атмосферы

	Концентрация в об %	Время пребывания, лет
N ₂ (к)	78.084	$4 \cdot 10^8$
O ₂ (к)	20.946	6000
H ₂ O (н.к.)	$0.004 \cdot 10^{-4}$	
H ₂ (н.к.)	$0.55 \cdot 10^{-4}$	4-7
CO ₂ (н.к.)	0.032	10
CH ₄ (н.к.)	$1.4 \cdot 10^{-4}$	2.6-8
SO ₂ (н.к.)	0.001-0.004* 10^{-4}	Часы – недели
He (к)	$5.24 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^6$
Ne (к)	$18.18 \cdot 10^{-4}$	
Ar (к)	0.934	
Kr (к)	$1.14 \cdot 10^{-4}$	
Xe (к)	$0.087 \cdot 10^{-4}$	

к-консервативные; н.к. – неконсервативные

У консервативных элементов концентрация в атмосфере остаётся постоянной.

- H_2O зависит от влажности, метан возрастает над болотами, соединения серы – над вулканами
- Не и H_2 теряются в космос. Аргон и другие тяжелые инертные газы постепенно накапливаются в атмосфере в течение геологического времени.
- Азот в основном инертен. Азот связываемый азотобактериями – 2% от потока азота в биосфере.
- CO_2 и O_2 зависят в основном от биохимических процессов. Каждый год $83 \cdot 10^{15}$ г С (12% от атмосферного CO_2) используется на фотосинтез. При этом освобождается $2.2 \cdot 10^{17}$ г O_2 . Всего в атмосфере $1.2 \cdot 10^{21}$ г O_2 . Отсюда время пребывания O_2 в атмосфере равно 5500 лет. Потоки O_2 и С почти полностью сбалансированы: масса С фиксируемая фотосинтезом почти полностью равна массе окисляемого углерода.
- CO_2 и O_2 участвуют также и в неорганических процессах выветривания и осадкообразования. CO_2 фиксируемая выветриванием, составляет менее 0,5% от массы углерода, уходящего в живое вещество. То же и для кислорода.
- Менее 0,1% углерода, фиксируемого органическим веществом, захороняется в осадочных породах (остальное сразу окисляется). Равное количество удаляется из осадочных пород в результате выветривания.

Происхождение и эволюция атмосферы и гидросферы

Катастрофическая или постепенная дегазация недр?

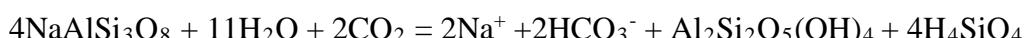
Земля не имеет первичной атмосферы, образовавшейся в результате аккреции и атмосфера Земли хемогенная и является продуктом дегазации мантии Земли. Инертными газами Земля обеднена.

Есть признаки интенсивной ранней дегазации – избыток ^{129}Xe (продукт распада короткоживущего ^{129}I) в мантийном ксеноне. Значительная часть ксенона попала в атмосферу, когда ^{129}I еще не распался окончательно.

С другой стороны, высокое $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в атмосфере свидетельствует, что уход газов из твёрдой Земли продолжается параллельно распаду ^{40}K .

Первичная дегазация Земли – образование атмосферы, гидросферы на самых ранних стадиях. Дегазация из мантии продолжается, поступают первичные газы – ^{36}Ar , ^3He , Ne .

Первичная атмосфера могла быть восстановленной (водород, метан). Самые древние осадочные породы свидетельствуют о ведущей роли CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$): интенсивное глинообразование, требующее CO_2



Переход к кислородной атмосфере 3-2 млрд лет назад. Критерии – конгломераты с гальками пирита и уранинита, палеопочвы – в древних признаки выноса Fe^{2+} в нижние горизонты, в современных железо задерживается наверху в форме окислов.

Отношение Zn/Fe в карбонатах можно использовать для оценки летучести O_2 . Древние карбонаты до 2,5 млрд лет имеют маленькое соотношение Zn/Fe. После 2,5 млрд лет это соотношение увеличивается и в фанерозое возрастает до современных значений. Это связано с тем, что концентрация Fe в морской воде была выше, чем сегодня, поступление Fe контролируется подводными гидротермами. Можно рассчитать фугитивность кислорода.

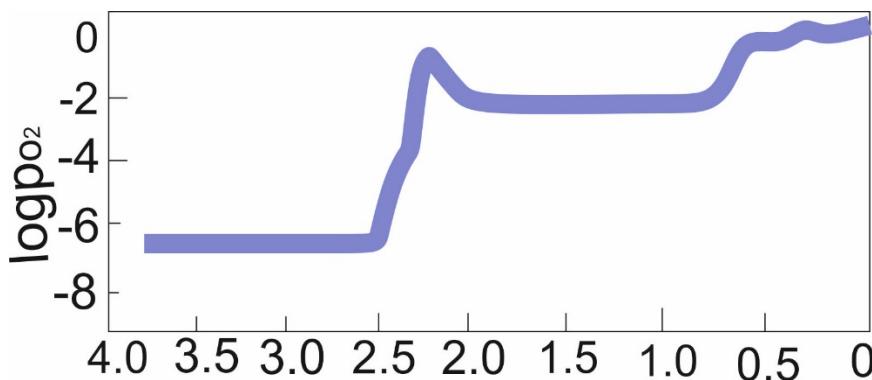


Рис. 96 Парциальное давление кислорода в атмосфере в истории Земли

Скачок – момент, когда на Земле изменилась биосфера. Анаэробные сообщества вымерли. Доминирование организмов, которые научились преодолевать кислородный яд. Появились эукариоты.

Затем спад, связанный с изменением состава атмосферы – CH_4 , CO_2 , парниковые газы. Выделение кислорода привело к тому, что метан окислился и парниковый эффект закончился и наступили эпохи оледенения.

Далее кембрийский период – взрыв жизни, образовались скелетные формы организмов, начался фанерозой. Шёл железный фотосинтез, который способствовал выведению Fe из океана и образовывались железистые кварциты.

Интенсивное отложение окислов железа из морской воды в протерозое – результат повышения давления кислорода, раньше Fe^{2+} выносилось в океан реками и оставалось в растворе. Причины перехода к кислородной атмосфере (O_2+N_2) – развитие фотосинтезирующих растений. Альтернативная точка зрения – снижение интенсивности подводного базальтового вулканизма, выносившего в океан F^{2+}

Содержание CO_2 в атмосфере.

- Можно изучать по пузырькам воздуха, захороненных во льдах
- По распределению C в карбонатах. Содержание CO_2 в атмосфере сильно менялось, так как CO_2 – неконсервативный компонент и изменение внешних условий меняет его концентрацию.

Сделанные оценки для фанерозоя показывают, что выведение CO_2 из атмосферы, связанное с жизнью, происходило во всей истории фанерозоя. В начале фанерозоя содержание CO_2 было в 20 раз выше, чем сегодня и затем, с появлением организмов на

суще и образованием лесов выведение CO_2 и захоронение C_{org} привело к сокращению концентрации CO_2 почти до современного уровня. Это связано с отложением карбонатов, развитием биосфера, захоронением C_{org} , в каменноугольном и пермском периоде. Затем содержание CO_2 растёт, это связано с вымиранием жизни и образованием трапов в Сибири. Затем юрский вулканизм – дополнительное поступление CO_2 в атмосферу. В четвертичном периоде – снова уменьшение CO_2 . Сегодня достигаются минимальные содержания CO_2 .

Лекция 25

Геохимия атмосферы (продолжение)

Геохимия биосфера

Глобальное потепление

Цикл углерода

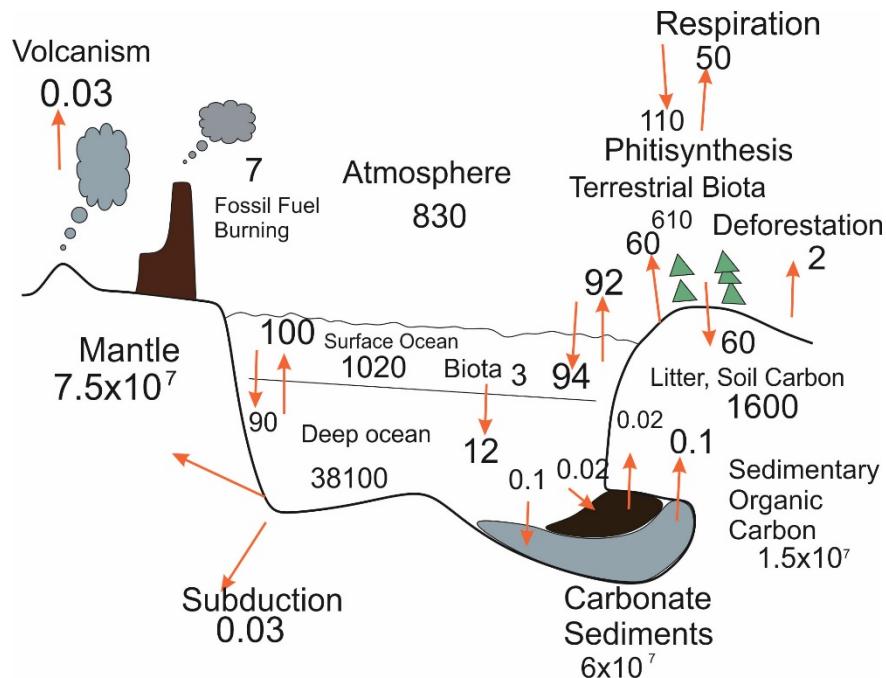
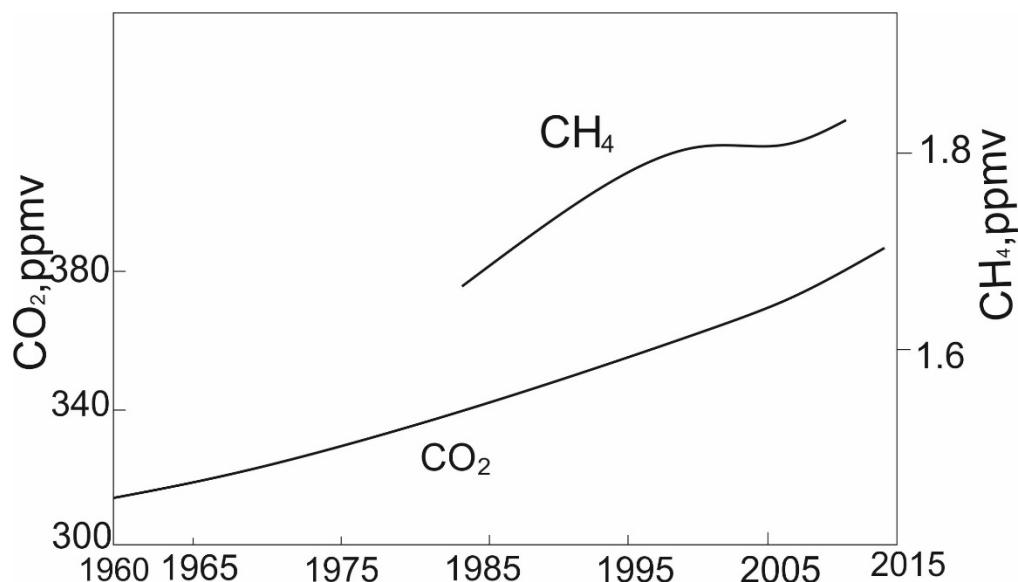


Рис. 97 Цикл углерода

Основные резервуары углерода: осадочные породы, содержащие в себе карбонаты, и органический углерод.

Наиболее активным обменным циклом выделения и поглощения углерода из атмосферы является жизнедеятельностью организмов - фотосинтез и дыхание. Потоки, привносящие CO_2 – поток, связанный с вулканизмом, но он скомпенсирован захоронением С в зоне субдукции. Сжигание С и выброс в атмосферу в результате деятельности человека. Это может вызвать изменение концентрации CO_2 в атмосфере. Это может привести к глобальному потеплению за счёт парникового эффекта. Увеличивается температура Земли. К этому также может приводить цикл Миланковича.

Сегодня – увеличение CO_2 в атмосфере, также наблюдается увеличение CH_4 за счёт таяния льда.

Рис. 98 Изменение концентрации CO₂ в атмосфере

Еще одна причина – солнце – накопление ¹⁴C в атмосфере – когда солнце пассивно. Чем более активное солнце, тем менее радиоактивна атмосфера Земли за счёт галактических протонов, тем меньше образуется ¹⁴C. Радиационные пояса Земли защищают её от галактических протонов. Сегодня – период пассивного солнца – поэтому радиоактивность атмосферы выше.

Значительно меняется альbedo Земли – отражательная способность. В стратосфере образуется дымка, отражающая излучение. Чем больше галактических протонов – тем больше отражение. Когда минимум солнечной активности – период похолодания. Когда положительные циклы – глобальное потепление. Сейчас активность солнца спадает.

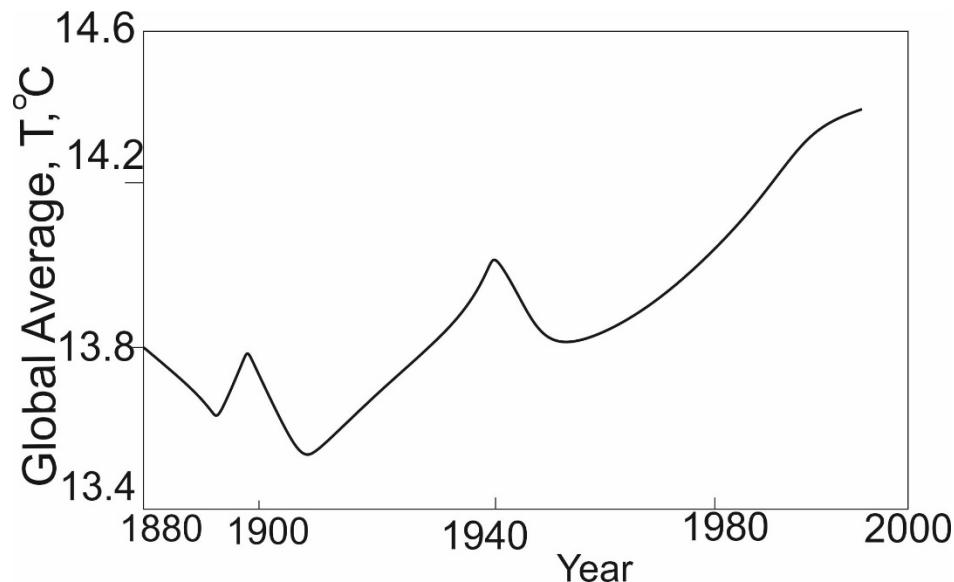


Рис. 99 Средние температуры на Земле за последние годы

Сегодня количество CO₂ в атмосфере растёт, а температура стабилизировалась – вывод – корреляции между CO₂ и температурой нет.

Биосфера

Термин был предложен Вернадским – область занятая жизнью.

Биосфера, геохимические функции живого вещества.

1. Концентрационная функция - избирательная концентрация элементов C – H – O – P – K – Ca – S – P
2. Окислительно – восстановительные процессы – окисленная атмосфера + восстановленные скопления органического вещества (глины, чёрные сланцы).
3. Катализатор – скорости сравнимы с газовой средой.
4. Специфические формы миграции – органические комплексы
5. Осуществляются неравновесные процессы за счёт солнечной энергии
6. Биогеохимические провинции – участки земной поверхности, характеризующиеся повышенными или пониженными содержаниями элементов, оказывающими воздействие на живые организмы.

Главное живое вещество на Земле – фотосинтезирующие растения. На суше – деревья, в океане – фитопланктон.

Как определить состав растений?

- Содержание элементов на живой вес. Биофильные элементы – содержание которых в живом веществе больше, чем в земной коре – H – C – O – N – S – P
- Содержание на сухой вес K – Na – Mg
- Вес золы – микроэлементы – Fe, Si, Zn, M

Если известна биохимическая функция – жизненно-необходимые элементы – Fe, Zn, Mo и др. Если нет – безразличные элементы.

Биогеохимия

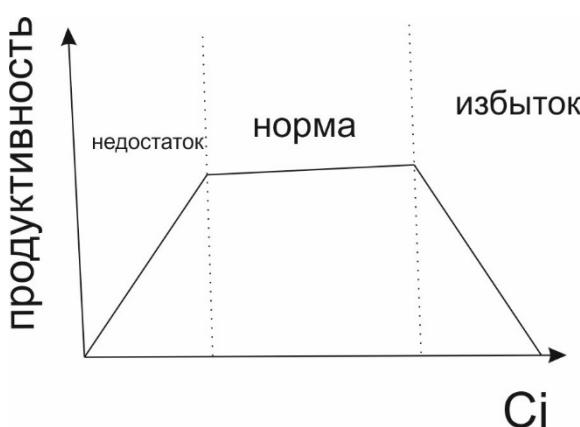


Рис.100 Изменение продуктивности – прирост массы на единицу времени, от концентрации элементов в окружающей среде

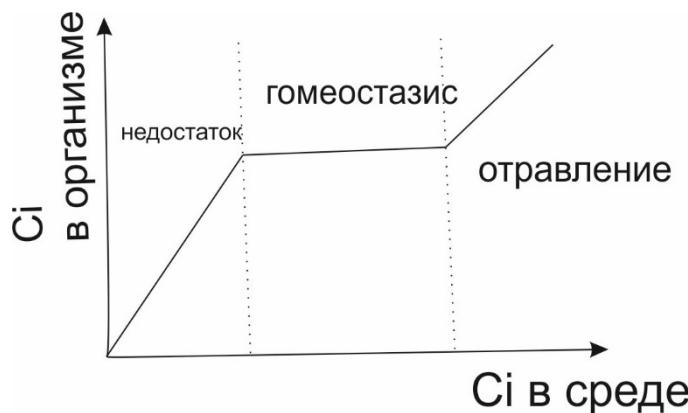


Рис. 101 Распределение элементов между организмом и окружающей средой

Гомеостазис – способность организма поддерживать постоянный состав, вне зависимости от окружающей среды.

Удобрения от токсичных веществ с точки зрения геохимии отличаются уровнями, где находится кларковое содержание в окружающей среде. Недостаток – необходимо вносить в качестве удобрений. Избыток – токсичные вещества.

Существуют предельно допустимые концентрации элементов. Минимальные и максимальные.

Происхождение жизни на Земле

В. И. Вернадский

- 1) Жизнь зародилась в условиях особых, прекратившихся в геологические периоды земной истории.
- 2) Жизнь в виде самопроизвольного зарождения создалась в докембрийские периоды в условиях, близких к условиям геологических периодов, и совпадает с их началом.

Жизнь распространяется в космосе.

Вернадский В. И. Живое вещество М.: Наука, 1978, с.171

Происхождение жизни не является проблемой геохимии.

Нет геологических свидетельств условий на ранней Земле.

Древнейшее вещество Земли

Циркон $ZrSiO_4$ химически устойчив, сохраняет состав. Возраст внутренних частей достигает 4400 Ma (Jack Hills, Австралия).

Модель образования жизни: 3 этапа

- 1) Фон органических соединений
- 2) Предбиологическая эволюция
- 3) Эволюция жизни

Физико- химические механизмы

Возникновение жизни

- 1) Коацерватная теория
- 2) Электрические разряды
- 3) Фотоэффекты
- 4) Термические циклы
- 5) Синтез на поверхности минералов
- 6) Синтез в эруптивной колонне вулкана

Как можно сравнивать все живые организмы?

Кард Вёзе выбрал для сравнения последовательности нуклеотидов молекул рибосомы РНК. РНК малой рибосомной субъединицы есть во всех организмах. Она содержит как меняющиеся, так и консервативные участки, поэтому сравнивая РНК можно определять и дальнее и близкое родство.

Сравнение первых двух бактериальных геномов выявило наличие всего 256 общих генов. Методы сравнительной геномики позволяют, анализируя полные геномы, предсказывать функции большинства закодированных в геномах белков.

Сравнивая архей и бактерий можно реконструировать их общего предка.

Филогения живых организмов

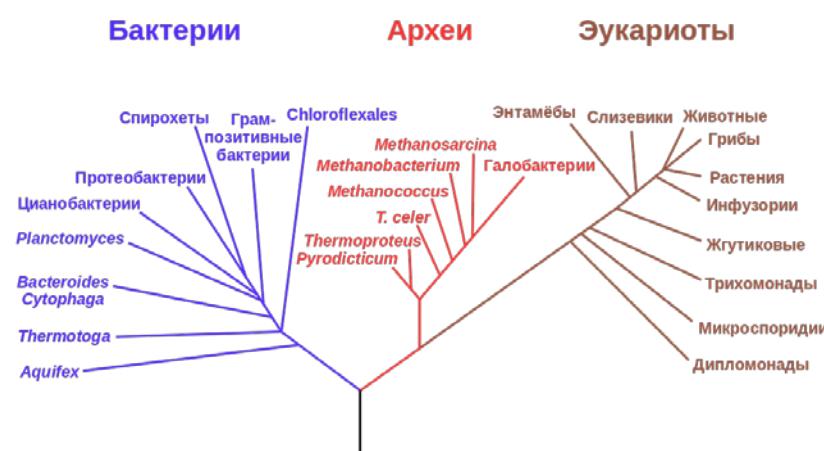


Рис. 102 Филогения живых организмов

Было предложено назвать их общего предка LUCA (Last Universal Cellular Ancestor)

Когда жил LUCA?

«Останки» фотосинтезирующих микроорганизмов обнаружены в зеленокаменном пояссе Барбертон в Южной Африке, которому 3.4 млрд лет.

Поскольку фотосинтез возник у бактерий после их расхождения с археями, бактерии и археи разошлись > 3.4 миллиардов лет назад.

Каким был LUCA?

В LUCA, как минимум, имелись те белки, гены которых есть в геномах всех клеточных организмов. Белки LUCA обогащены ионами Zn^{2+} .

ZnS на поверхности силикатов могли:

- Служить матрицами при синтезе биополимеров;
- Содействовать фотоселекции РНК – подобных полимеров, защищая их от фотодиссоциации.

Цинковый парадокс – никогда концентрация Zn в океане не могла быть больше современной. Сегодня – в окислительной среде концентрация Zn максимальна. Но LUCA жил в местах, обогащённых Zn – чёрные курильщики.

LUCA – консорциум взаимозависимых и способных к синтезу белков и метаболитов организмов, обитавших, возможно, в пористых неорганических отложениях.

Особенность LUCA – пористые, несовершенные мембранны.

Первые клетки, скорее всего, обитали в среде, содержащей больше калия, чем натрия, и богатой переходными металлами, фосфорными соединениями. Возможно в древнем океане было больше K , чем Na . Но этого не может быть.

Ионный состав цитоплазмы похож в бактериях и археях, хотя они и разошлись > 3.4 миллиарда лет назад.

Ни в каких древних морских или океанских системах не могло быть калия больше чем натрия. Первые клетки не могли развиваться в морской воде. Остаются континентальные геотермальные системы, где можно использовать и энергию солнечного света, и геотермальную энергию. Геотермальная жидкость, поднимаясь, начинает кипеть и разделяться на 2 фазы – жидкую и газообразную, паровую. У них разный химический состав. Паровая фаза обогащена летучими веществами, такими как CO_2 , H_2S , NH_3 . Содержания K в пару больше, чем Na .

Геотермальные поля обеспечивали:

- 1) Водоёмы с химическим составом, похожим на цитоплазму.
- 2) Источник органических и фосфорных соединений.
- 3) Пористые структуры, выстланные мощными (фото)катализаторами, такими как ZnS и MnS
- 4) Возможность концентрации реагентов при испарении

Бескислородные геотермальные поля:

В каждый геотермальный пруд стекал «урожай» органических молекул из его водосбора. Только переносимые водой соединения могли попадать в такие пруды.

Содержащие сульфиды металлов осадки должны были защищать первые клетки от УФ – квантов. Слой ZnS ослабляет УФ-излучение

Они должны были иметь слоистую структуру. Верхние слои могли катализировать фотохимические реакции и, поглощая УФ-кванты, защищать обитателей нижних слоёв от жёсткого ультрафиолета. Сообщества фототрофных микроорганизмов и поныне устроены подобным образом.

На геотермальных полях поддерживалась, как в инкубаторе, постоянная среда, не зависящая от времён года.

Геотермальные системы способны существовать многие миллионы лет; за это время первые организмы могли обзавестись непроницаемыми для ионов мембранными и суметь заселить океан.

Идея А. П. Виноградова: первичная дегазация Земли.

«Привнос в процессе выплавления и дегазации мантии наиболее летучей фракции на поверхность Земли вызвал образование океана и воздушной оболочки – гидросферы и атмосферы» А.П. Виноградов, 1962

Вся земная кора была гидротермальной системой. Первичная земная кора является продуктом гидротермальной (метасоматической) переработки магматических пород. С первичной дегазацией Земли неразрывно связано происхождение жизни.

Реконструировать состав первичной коры и условия окружающей среды можно путём восстановления генетическими методами особенностей первых клеточных организмов.



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ