

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В ПЛАНЕТАРНЫХ УСЛОВИЯХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР · СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR SIBERIAN BRANCH INSTITUTE OF THE EARTH'S CRUST V. A. TVERDOKHLEBOV

DIFFERENTIATION OF MATTER UNDER PLANETARY CONDITIONS

Editor-in-chief Doctor of Geological and Mineralogical Sciences J. V. BELOV



PUBLISHING HOUSE «NAUKA» · SIBERIAN BRANCH NOVOSIBIRSK · 1973

В. А. ТВЕРДОХЛЕБОВ

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В ПЛАНЕТАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Ответственный редактор доктор геолого-минералогических наук И. В. БЕЛОВ

Контрольный экземпляр



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» · СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ НОВОСИБИРСК · 1973

TOR. THORE HARM научно – тохничэска REGISOTORA COOP REALER ust ... Marsoto Dana 73-18869

УДҚ 523+525+550.3+550.4

В работе рассматривается проблема геохимической миграцин атомов вещества под воздействием теплового и гравнтационного полей планеты. Предложено математическое определение условий концентрации веществ, полученное на основе анализа соотношений физики сплошных сред и теории необратимых процессов. Предлагаемая формула позволяет в первом приближении определять химический состав глубшиных зон Земли.

Работа предназначается для широкого круга читателей — геологов, геофизиков и геохимиков.



T 0237-1444 042(02)-73 «При исследовании природных процессов геологам приходится выдвигать и самим решать новые, необычные для лабораторной химии физикохимические проблемы».

Д. С. Коржинский. Тсория процессов минералообразования.

введение

Известно, что путем термодинамического расчета можно установить возможность реакции синтеза того или иного соединения в конкретной термодинамической области или описать в координатах p-T поле его устойчивости. Однако трудность решения проблемы заключается в том, что термодинамический критерий возникновения и устойчивого существования химического соединения в данной области является необходимым, но недостаточным. При термодинамическом анализе априорно предполагается, что все исходные химические элементы, участвующие в реакции, имеются в достаточном количестве в исследуемой области, иначе говоря, обладают достаточной концентрацией. Это положение далеко не бесспорно.

Геохимическая теория утверждает, что все атомы и молекулы Земли испытывают не прекращающееся ни на мгновение воздействие ее силовых полей, под влиянием которого они находятся в состоянии непрерывного, закономерного движения и перегруппировки. Этот процесс А. Е. Ферсман назвал геохимической миграцией вещества. В ходе миграции в зависимости от напряженности полей и своих индивидуальных свойств атомы и молекулы конкретных веществ либо концентрируются в некоторой пространственной области планеты, либо покидают эту область, рассеиваясь в окружающем пространстве до дисперсного состояния. Результатом процесса геохимической миграции является дифференциация внутрипланетного вещества.

Ведущую роль в миграционном процессе играет концентрация; именно благодаря концентрации формируются все известные геохимические комплексы Землн — минералы, горные породы, руды, месторождения полезных ископа-

5

емых, магматические, метаморфические и металлогенические зоны, пояса, провинции и т. д.

Задача определения состава глубинных зон Земли теснейшим образом связана с выяснением условий концентрации вещества в силовых полях планеты и составляет часть этой проблемы. Среди силовых полей, по мнению автора, на процессы концентрации решающее влияние оказывают поле силы тяжести и тепловое поле. Очевидно, что если бы удалось найти формулу, определяющую условия концентрации индивидуальных веществ в гравитационном и тепловом полях, то, имея соответствующие геофизические данные, можно было бы составить перечень химических веществ, находящихся в любой точке разреза планеты.

А. Е. Ферсман неоднократно отмечал, что явления миграции, в особенности концентрации веществ, должны рассматриваться как важнейшие явления природы, определяющие все разнообразие геохимических комплексов Земли. Не вызывает сомнения, что многие насущные проблемы геологической теории и прогнозирования поисков полезных ископаемых могли бы иметь более определенные решения, если бы критерии концентрации были обнаружены. Эти же критерии могут оказаться одинаково справедливыми и для других планет, так как учитываемые взаимодействия являются универсальными. В таком случае они позволили бы получить новую информацию о химическом составе планет Солнечной системы, исследование которых приобретает все более актуальное значение.

ГЛАВА І

УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА В ГРАВИТАЦИОННОМ И ТЕПЛОВОМ ПОЛЯХ ПЛАНЕТЫ

1. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ. СУЩЕСТВЕННЫЕ ПРИЗНАКИ ИССЛЕДУЕМОЙ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССА

Процесс геохимической миграции, если рассматривать его в физическом аспекте, относится к явлениям переноса массы в силовых полях Земли. В общем случае перенос массы может быть осуществлен либо в форме молекулярного (атомарного) переноса, либо конвективного переноса масс малой вязкости, например, магматического расплава, и механических перемещений химически консервативных блоков литосферы. Последние два процесса осуществляются соответственно под действием архимедовой силы и поля механических (тектонических) напряжений. Во-всех случаях обобщенной «термодинамической силой», вызывающей процесс, является напряженность полей: барического (тектонического) ∇p , теплового ∇T и поля силы тяжести g. Как бы ни было велико абсолютное значение термодинамических потенциалов p и T, процесс переноса массы не возникнет, если разность потенциалов между двумя точками равна нулю.

При механическом перемещении блоков и конвективном переносе в процессе участвуют уже сформировавшиеся геохимические комплексы. Эти процессы не оказывают, следовательно, существенного влияния на концентрацию веществ и здесь не рассматриваются. Объектом предпринятого исследования является молекулярный перенос массы. Задача исследования заключается в выяснении условий, при которых этот процесс приводит к концентрации вещества в силовых полях.

Среди многочисленных факторов, определяющих условия молекулярного переноса, влияние поля силы тяжести и температур представляется наиболее существенным. Силы электростатического взаимодействия во много раз превышают силы гравитации ($f_e: f_g \approx 10^{36}$), однако они не универсальны, так как действуют лишь на заряженные частицы, и имеют сравнительно малый радиус эффективного воздействия. При комнатной температуре потенциал сил теплового отталкивания начинает преобладать над потенциалом сил электростатического притяжения на расстоянии

$$\frac{2e^{2}}{3kT} = \frac{2 \times 23,04 \cdot 10^{-20}}{3 \times 1,38 \cdot 10^{-16} \times 300} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \approx 400 \text{ Å}.$$

7

Пространственные перемещения атомов в рассматриваемом процессе составляют десятки и сотни километров и соизмеримы, в общем случае, с величиной радиуса планеты. Очевидно, что близкодействующие силы: электростатические, магнитостатические, поверхностные и др.— не могут обеспечить указанные сверхдальние перемещения частиц.

Гравитационное и тепловое воздействие испытывают все без исключения частицы; радиус действия этих факторов не ограничен. В педрах Земли практически пет иных сил, кроме сил гравитации и теплоты, которые могли бы служить причиной молекулярного переноса. В соответствии с вышеизложенным гравитация (сила тяжести) и теплота вводятся в анализ в качестве единственно существенных факторов миграции атомов и молекул.

В Земле могут протекать все реакции, не запрещенные законами термодинамики. Однако химические реакции в полной мере осуществляются лишь при условии, что концентрация реагирующих веществ достигла некоторого минимально необходимого уровня. Следовательно, участвовать в реакциях синтеза, входить в состав образующихся минералов могут лишь те атомы, которые удовлетворяют условиям концентрации в той или иной конкретной термодинамической области. В противном случае они просто не смогут присутствовать в этой области в сколько-нибудь существенном количестве.

Таким образом, для осуществления реакции синтеза некоторого соединения необходимо выполнение двух требований: термодинамической возможности реакции и условий концентрации элементов, участвующих в реакции, в данной области. Последнее условие осуществления реакций синтеза соединений в недрах Земли принимается в качестве постулата, используемого в дальнейшем при установлении списка соединений, которые могли бы существовать в той или иной глубинной зоне планеты.

Можно показать, например, с помощью уравнений классической термодинамики, что реакция синтеза фаялита из окислов:

$$2 \operatorname{FeO} + \operatorname{SiO}_2 = \operatorname{Fe}_2 \operatorname{SiO}_4$$

термодинамически разрешена до глубины порядка 330 км (см. гл. I.2). В более глубоких зонах реакция пойдет справа налево, в сторону распада фаялита на составляющие окислы. Однако, как следует из вышеизложенного, область возможного образования фаялита может оказаться значительно уменьшенной за счет менее глубинного расположения областей концентрации атомов железа, кислорода и кремния.

Атомы и молекулы, перемещающиеся под воздействием теплового и гравитационного полей планеты, стремятся до-

стичь области устойчивости равновесия, где макроскопическое перемещение частиц прекращается. Области устойчивости равновесия копкретны для каждого конкретного вещества, так как условия устойчивости учитывают индивидуальные термодинамические особенности этих веществ. В областях устойчивости равновесия, как будет объяснено в дальнейшем, происходит аккумуляция мигрирующих атомов, их концентрация.

Частица располагает, по-видимому, достаточным временем для достижения области устойчивости равновесия при любом состоянии среды, в которой осуществляется массоперенос. Приведенное положение адекватно тому, что время стационарного существования гравитационного и теплового полей превышает в общем случае время, необходимое для релаксации неравновесия частицы. Именно вследствие этого обстоятельства в недрах Земли оказываются возможными закономерные концентрации химических элементов, закономерная химическая зональность, отраженная в составе горных пород и минералов. В противном случае имела бы место хаотическая смесь атомов и молекул, не поддающаяся никакой систематизации, что противоречило бы геологической реальности.

Практически, если учесть приведенное выше замечание о времени релаксации неравновесия, в недрах Земли нет силы, которая могла бы противостоять стремлению атома занять положение устойчивого равновесия в гравитационном и тепловом полях, если эти поля достаточно стационарны. Мы приходим, следовательно, к положению, что основным законом распределения, дифференциации атомов в объеме планеты является закон их устойчивой равновесной стратификации в указанных полях в соответствии с их индивидуальными свойствами. Это положение вводится в качестве второго постулата в предпринятом исследовании.

Предположение, что время стационарного существования физических полей Земли больше времени релаксации неравновесия, позволяет не рассматривать процесс переноса массы как таковой (последний не является объектом исследования) и сосредоточить внимание лишь на результирующем эффекте переноса. безотносительно к тому, какова скорость выравнивающего механизма. Иными словами, указанное допущение позволяет не вводить в искомую формулу координату времени, что значительно упрощает ее поиски. Кроме того, в этом случае нет необходимости учитывать свойства реальной среды, в которой происходит миграция атомов, например вязкость. По условиям поставленной задачи исследуемая область недоступна для непосредственного наблюдения, и ее свойства, кроме напряженности физических полей, остаются неизвестными. Очевидно, что необходимость учета реальных свойств среды, в которой осуществляется массоперенос, привела бы к неразрешимости поставленной проблемы.

В случае, если в реальной обстановке равновесие окажется недостигнутым, то решение поставленной задачи определит тенденцию, направленность переноса вещества в физических полях Земли, что также имеет важное значение в познании внутреннего строения планеты.

Рассмотрим методические особенности решения поставленной задачи.

1. В соответствии с условиями задачи будем полагать, что для некоторой исследуемой области Земли известны (заданы) геофизические параметры: давление p, температура T, температурный градиент ∇T , сила тяжести g. Температурный градиент может быть задан непосредственно либо в форме теплового потока $q = -k\nabla T$, где k — коэффициент теплопроводности.

В тектонически спокойных районах специальных сведений о напряженности барического поля не требуется, поскольку в этом случае напряженности поля силы тяжести и поля давлений связаны известным соотношением:

$$g = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dz},\tag{1}$$

отражающим условия литостатического равновесия.

Для полей тектонической активности напряженность барического поля $E = \frac{1}{\rho} \nabla p$ предполагается известной.

Химический состав вещества, составляющего исследуемую область, неизвестен и подлежит определению.

2. Рассматриваемые геологические системы, по условию задачи, обмениваются массой с внешней средой. Следовательно, системы являются открытыми (Пригожин, 1960). К открытым системам неприменимы методы анализа с помощью термодинамических функций классической термодинамики. Состояние этих систем описывается соотношениями термодинамики необратимых процессов.

Процессы переноса и равновесие частиц в гравитационном и тепловом полях составляют объект исследования физики сплошных сред. Необходимо отметить, что непосредственное приложение аналитического аппарата физики сплошных сред к решению поставленной задачи не дает желаемого результата. Этот аппарат в основном приспособлен к исследованию и описанию лабораторных процессов. При лабораторном эксперименте наблюдатель исследует процесс переноса в системе, доступной для измерения в ней соответствующих физических величин. Свойства веществ, участвующих в процессе, обычно известны. По условиям поставленной задачи состав вещества, участвующего в процессе переноса, неизвестен и система недоступна для проведения в ней непосредственных наблюдений. Очевидно, что с помощью формул, приспособленных к решению «прямой» задачи о переносе вещества, эта проблема не может быть решена.

Физика сплошных сред, как и теория необратимых процессов, составляет необходимую теоретическую базу для решения поставленной задачи, но не содержит готового ее решения.

3. Разобьем исследуемую систему на множество элементарных объемов так, чтобы величины давления и температуры в каждом элементарном объеме можно было считать постоянными для некоторого исследуемого промежутка времени. Поскольку, по условию, система находится под воздействием поля силы тяжести и поля температур, то потенциалы р Т, оставаясь постоянными в каждой точке, будут ме-И няться от точки к точке соответственно градиентам потенциалов ∇p и ∇T . В связи с тем, что свойства вещества зависят от абсолютных значений параметров р и Т, равновесие в каждом элементарном объеме будет определяться своими конкретными численными параметрами. Мы приходим, таким образом, к положению о локальном или «мозаичном» равновесии открытой системы (Коржинский, 1950, 1957, 1962; Денбиг, 1954). Это означает, что состояние системы в некоторый конкретный интервал времени можно изучать в произвольно выбранной точке разреза планеты либо последовательно в множестве таких точек, полагая, что в каждой из них имеет место локально описываемое устойчивое равновесие частиц.

Д. С. Коржинский отмечал, что положение о мозаичном равновесии системы в сущности нелогично и с формальной точки зрения даже абсурдно, поскольку оно справедливо для бесконечно малых объемов, в то время как минеральные образования всегда имеют реальный объем. «Тем не менее, пишет Д. С. Коржинский, — плодотворность и необходимость этого понятия . . . не подлежит сомнению» (Коржинский, 1962, с. 9).

Отметим в заключение еще одну методическую деталь: поскольку анализ состояния систем предполагается производить на основе уравнений физики сплошных сред, то, очевидно, все экстенсивные величины, введенные в анализ, должны быть отнесены не к одному молю, как принято в химической термодинамике, а к физической единице массы, т. е. должны быть записаны в удельном выражении (удельный объем, удельная теплоемкость и т. д.). Уравнения состояния систем в этом случае будут зависеть от массы системы.

2. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ФИЗИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД

В гл. I.1 указывалось, что аналитический аппарат классической термодинамики обратимых процессов не может обеспечить решение поставленной задачи; для этой цели необходимо использовать теоретические положения, развиваемые термодинамикой необратимых процессов и физикой сплошных сред.

Проиллюстрируем возможности классической термодинамики применительно к анализу геологического события па примере реакции образования фаялита из окислов:

$$2FeO+SiO_2 = Fe_2SiO_4$$
.

1. Рассчитаем изобарно-изотермический потенциал реакцин ΔZ^T при $T = 700^{\circ}$ С и p = 1 атм. по формуле:

$$\Delta Z^T = \Delta Z_{298} - \int\limits_{298}^T \Delta S dT.$$

Используя данные по термодинамическим свойствам участвующих в реакции веществ (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961) и известные расчетные формулы, получим $\Delta Z^{T} =$ = -11 835 кал/моль. Знак (--) в ответе означает, что при данных условиях реакция самопроизвольно пойдет слева направо, в сторону образования фаялита.

2. Если давление увеличится при $T = 700^{\circ}$ С от $p_0 = 1$ атм до $p = 10\,000$ атм, то изменение ΔZ реакции в связи с изменением давления составит:

$$\Delta Z^{p} = \Delta Z^{p_{0}}_{700} + \Delta V \left(p - p_{0} \right).$$

Располагая значениями величин мольных объемов V реагирующих веществ (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Карпов, Кашик, Пампура, 1968; Кларк, 1969; и др.), определим ΔV реакции:

 $\Delta V = \sum V_{\text{kon}} - \sum V_{\text{bcx}} = 50 - (2 \cdot 12 + 22,7) = +3,3 \text{ cm}^3/\text{mojb.}$

При условии ΔV = const получим значение ΔZ реакции:

В состоянии равновесия $\Delta Z = 0$; полагая $p_0 - p = p$ и $\Delta V = \text{const}$, рассчитаем величину равновесного давления p при $T = 700^{\circ}$ C:

 $\Delta Z = -\Delta V \rho$

 $p = \frac{\Delta Z}{-\Delta V} = \frac{-11\,835}{-3,3\times0,0242} = 148\,000$ atm,

где 0,0242 — коэффициент перевода см³·атм в калории.

И

1

Если давление превысит полученную величину, то реакция пойдет справа налево, т. е. фаялит начнет распадаться на составляющие его окислы.

3. Расчет состояния системы при изменяющихся значениях температуры и давления производится, большей частью, по уравнению Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

позволяющему определять границы стабильной области данного всщества в координатах p-T.

Определим ΔS рассматриваемой реакции при $T = 700^{\circ}$ С (расчетные коэффициенты и табличные данные по энтропии реагнрующих веществ — по В. А. Николаеву и В. В. Доливо-Добровольскому, 1961):

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \Delta a A + \Delta b B - \Delta c C = -2,63$$
 9. e.¹

Примем полученные значения ΔS и ΔV реакции в качестве средних значений $\overline{\Delta S}$ и $\overline{\Delta V}$ во всем возможном интервале осуществления реакции. Тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-2.63}{3.3 \times 0.0242} = -33$$
 атм/град,

т. е. при увеличении температуры на один градус равновесное давление, требуемое даиной реакцией, будет понижаться на 33 атм.

Учитывая, что равновесное давление при $T = 700^{\circ}$ С равно 148000 атм, рассчитаем приближенную кривую равновесного давления в реакции образования фаялита как функцию глубины (рис. 1) по формуле:

$$p = p_0 + \frac{\overline{\Delta S}}{\overline{\Delta V}} (T - T_0).$$

На рис. 1 показано, что кривая фактического давления и кривая равновесного давления реакции пересекутся на критической глубине порядка 330 км. На бо́льших глубинах самопроизвольная реакция образования фаялита невозможна; напротив, фаялит будет распадаться на составляющие его окислы.

Приведенный расчет является приблизительным. Для более точного расчета необходимо учесть изменение величины ΔS реакции с глубиной: $\Delta S = f[T(h)]$ и изменение ΔV реакции с изменением давления и при возможных фазовых переходах.

Возможности классической термодинамики, разумеется, не исчерпываются приведенным примером. Однако его доста-

¹ э. е.— энтропийная единица.



Рис. 1. Зависимость равновесного давления р реакции образования фаялита из окислов от глубины h. Шкала давлений — по модели X. Буллена, шкала температур — по кривой Джеффриса (Гутенберг, 1963).

точно, чтобы показать. что. во-первых, для использования уравнений термодинамики обратимых процессов необходимо иметь заданную реакцию располагать сведениями И термодинамических свойствах участвующих в ней веществ, следовательно, непосредста венно нельзя применить эти уравнения к решению поставленной задачи: во-вторых, классической законы термообразодинамики, разрешая вание минерала некоторой в глубинной зоне Земли, не определяют, имеются ли в исследуемой зоне элементы и соединения, участвующие в реакции

синтеза минерала (ссылка на этот расчет приводилась выше). Согласно теории необратимых процессов изменение массы компонента у открытой системы подразделяется на две части: внешнюю — $d_e m_{\gamma}$, получаемую извне, и внутреннюю $d_i m_{\gamma}$, обусловленную изменениями внутри системы (Пригожин, 1960). Общее изменение массы системы определяется уравнением:

$$dm_{\gamma} = d_e m_{\gamma} + d_i m_{\gamma}$$
.

В предпринятом анализе существенное значение имеет лишь обмен массой с внешней средой. Можно допустить в связи с этим, что реакции внутри системы не происходят: $d_i m_{\gamma} = 0$. Результирующий перенос массы теперь запишется так: $dm_{\gamma} = d_e m_{\gamma}$. Эта запись отражает закон сохранения массы — изменение полной массы системы равно массе, обмененной с внешней средой.

При изменении массы обязательно выполнение условия:

$$\sum_{\gamma} dS_{\gamma} > 0, \qquad (2)$$

являющегося общим критерием необратимости процессов. Возможен случай, когда результирующий поток массы

через систему равен нулю. В таком случае состояние системы характеризуется постоянством энтропии:

$$\sum_{\gamma} dS_{\gamma} = 0. \tag{3}$$

Указанное состояние является динамически равновесным и может быть представлено как равенство прямого и обратного молекулярного переноса, протекающего с одинаковой скоростью. К. Денбиг (1954) отмечает, что все условия макроскопического равновесия будут удовлетворены, если общий поток активных молекул в одном направлении уравновешен таким же потоком неактивных молекул в обратном направлении. Денбиг имеет в виду, что активные молекулы переносят энергию путем перемещения в пространстве, в то время как неактивные молекулы, например, в кристаллических телах, передают энергию, не меняя своего положения в пространстве, в форме колебаний кристаллической решетки. Таким образом, потоки массы и энергии через контрольную поверхность системы оказываются тесно связанными между собой, и форма процесса переноса, вызываемого воздействием внешних полей, может меняться в зависимости от состояния системы и внешней среды.

Термодинамика необратимых процессов основана на линейных соотношениях между термодинамическими силами и вызываемыми ими потоками физических величин. Перенос физической величины характеризуется потоком I_i (вещества, энергии и др.), т. е. количеством переносимой величины в единицу времени через единицу поверхности. Между потоком и термодинамической силой имеет место линейное соотношение (Денбиг, 1954; де Гроот, 1956; Пригожин, 1960):

$$I_i = L_{ik} X_k, \tag{4}$$

где X_h — «термодинамическая сила», выраженная через разности потенциалов, характеризующих локальное равновесие системы (обычно через градиенты потенциалов); L_{ih} — феноменологический (характеристический) коэффициент взаимодействия.

Поток массы и поток энергии, как уже отмечено, тесно связаны между собой. Они рассматриваются обычно совместно и описываются системой линейных уравнений:

$$I = \sum_{k} L_{ik} X_k.$$
 (5)

Для случая двух сил (в рассматриваемом случае это теплота и гравитация) потоки можно описать следующим образом:

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2,$$

$$I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$
(6)

где I_1 — поток массы; I_2 — поток энергии; X_1 и X_2 — «термодинамические силы», выраженные в форме напряженности поля силы тяжести и градиента температур; L_{12} , L_{22} — коэффициенты, выражающие прямую зависимость потоков от сопряженных им сил; L_{11} , L_{21} — коэффициенты перекрестного взаимодействия, характеризующие взаимосвязь двух потоков с каждой из участвующих в процессе сил. Следует заметить, что непосредственные значения и конкретное физическое содержание коэффициентов взаимодействия теория необратимых процессов не определяет. Они вводятся в анализ из дополнительных источников.

Перекрестные взаимодействия подчиняются соотношению взаимности Онсагера:

$$L_{12} = L_{21}.$$
 (7)

Оно выражает симметричное соотпошение между влиянием силы X_2 на поток I_1 и влияние силы X_1 на поток I_2 , иными словами — описывает принцип термодинамической обратимости, согласно которому в условиях равновесия прямой и обратный процессы протекают с одинаковой скоростью.

В работах Д. С. Коржинского (1950, 1957, 1962) принцип термодинамической обратимости разработан применительно к изучению конкретных геологических систем. Для термодинамической интерпретации геологических систем Д. С. Коржинский ввел представление о дифференциальной подвижности компонентов. Согласно этой теорин, переход от неравновесного состояния к равновесному происходит при постоянстве массы и нертных компонентов за счет изменения массы вполне подвижных компонентов — воды, углекислоты и т. д. Это положение отвечает приведенным выше представлениям К. Денбига об активных и неактивных молекулах.

В соответствии с поставленной задачей нами будет рассматриваться только поток активных молекул, поскольку именно благодаря ему осуществляется концентрация конкретного вещества в геологической системе.

Рассмотрим изложенные выше общие положения теории необратимых процессов применительно к решению поставленной проблемы.

По условиям задачи, анализу подлежит перенос массы активными молекулами, вызываемый двумя, в общем случае, противоположно направленными «термодинамическими силами» — теплотой и гравитацией, причем объектом исследования является не сам процесс переноса, а его результат. В этом случае линейное уравнение потока массы на основании уравнения (6) можно представить в следующей форме:

$$I_m = L_{11}X_1 + (-L_{12}X_2), \tag{8}$$

где X_1 , X_2 — «термодинамические силы», обусловленные градиентом теплового поля и напряженностью поля силы тяжести или градиентом давления; L_{11} , L_{12} — характеристические коэффициенты прямого и перекрестного взаимодействия и взаимосвязи поля температур, поля силы тяжести и потока массы. Уравнение (8) использовано в качестве одной из ис-

16

ходных посылок при поисках численного решения поставленной задачи.

Обратимся к уравнениям механики сплошных сред. Известно, что частица или система, состоящая из однородных, не взаимодействующих между собой частиц, будут находиться в равновесном состоянии в поле силы тяжести, если выполняется основное условие литостатики:

$$dp = -\rho g dz, \tag{9}$$

где *р* — плотность вещества.

Выше в качестве одного из исходных положений было принято, что исследуемая система соответствует требованиям «мозаичного» равновесия, согласно которым в элементарном объеме системы параметры p и T являются постоянными. В этом случае количество поступившего в систему тепла равно убыли тепла и общее количество тепла в системе остается постоянным: Q—const и δQ —0. Система является, следовательно, адиабатической. Согласно первому закопу термодинамики для адиабатических систем

$$\delta Q = C_p dT - V dp = 0 \quad \text{M} \quad C_p dT = V dp. \tag{10}$$

Объединив уравнения (9) и (10), получим уравнение

$$C_{p}dT = -\rho V \dot{g} dz.$$

Поскольку $\rho V = 1$, то $C_p dT = -g dz$.

Перейдем к выражению температурного градиента:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{C_{o}}.$$
(11)

Уравнение (11) является известной формулой, описывающей совместные условия равновесия частицы в поле силы тяжести и в поле температур для случая так называемого безразличного равновесия. В более полной форме условия устойчивости равновесия частицы в поле силы тяжести и тепловом поле описываются соотношением

$$\frac{dT}{dz} \ge -\frac{g}{C_p}.$$
(12)

Соотношения (11) и (12) имеют фундаментальное значение в метеорологии и астрофизике. Температурный градиент, определяемый соотношением (11), называется адиабатическим и находит широкое применение при изучении однородных систем: газовых корон звезд, их внутреннего строения, при создании моделей атмосферы. Действительно, зная состав этих систем (в астрофизике это обычно водород и гелий, в метеорологии — условная однородная смесь газов, близкая по своим свойствам к азоту) и располагая значения-

2 В. А. Твердохлебов

Гос. публичная Гос. публичная научно - тохничесная Снолкотона СССР ЭНЗЕМГЛЯР ЧИТАЯБНОГО ЗАЛЯ ми силы тяжести в пределах исследуемых объектов, можно с помощью указанной формулы рассчитать многие детали строения этих систем. А. Эддингтон, подчеркивая это обстоятельство, отмечал, что «нет ничего проще звезды».

Химические комплексы Земли значительно более разнообразны, нежели химические комплексы атмосферы и звезд. Практически все элементы таблицы Менделеева, за исключением крайних членов ряда актиноидов, играют существенную роль в планетарных геохимических процессах. Тем не менее соотношение (11) остается фундаментальным и при описании земных процессов. Оно является важной отправной точкой при понсках численного решения поставленной задачи.

Знак (—) в соотношениях (11) и (12) означает, что потенциал поля силы тяжести увеличивается в направлении центра Земли.

Необходимо далее ввести в анализ понятия динамического равновесия и стабильности макросистемы, а также предопределить возможную математическую форму искомого условия концентрации.

Состояние подвижного равновесия открытой системы, при котором ее результирующая масса и масса составляющих ее фаз и веществ остается постоянной, будем называть, в отличие от статического равновесия изолированных систем, д инамическим равновесием (Леонова, 1968).

Открытая система, по определению, может и увеличивать, и уменьшать свою массу. В обоих случаях она остается неравновесной, а процесс сопровождается увеличением энтропии системы. Однако для целей предпринятого исследования является весьма важным различать условия увеличения и уменьшения массы системы, поскольку условие концентрации вещества есть условие увеличения массы этого компонента в системе. Признак увеличения энтропии, как уже отмечено, одинаково присущ процессам и увеличения и уменьшения массы и является, следовательно, недостаточным.

Рассмотрим некоторые общефизические положения.

Если данная реакция, например, реакция образования фаялита из окислов:

$2FeO+SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4$

осуществляется при некоторых определенных значениях p и T, то, очевидно, масса фаялита в системе будет увеличиваться и фаялит будет находиться в устойчивом, стабильном состоянии, в то время как ассоциация FeO — SiO₂ будет в данных условиях нестабильной, реакционноспособной. При некоторых других значениях p и T реакция может пойти справа налево, фаялит начнет распадаться на составляющие его окислы, масса фаялита начнет уменьшаться. Очевидно, что в этом случае фаялит будет находиться в нестабильном состоянии.

Физическая система стабильна, если сумма внутренних энергий составляющих ее тел больше внутренней энергии системы (Ландау, Ахиезер, Лифшиц, 1965):

 $\sum_{i=1}^{n} E_{i} > E_{\text{сист.}}$

Разница между суммой внутренних эпергий тел, составляющих систему, и внутренней энергией системы есть энергия связи. При увеличении массы энергия связи освобождается и удаляется из системы, процесс увеличения массы может идти самопроизвольно. Для того, чтобы разрушить систему, т. е. уменьшить ее массу, необходимо сообщить системе дополнительную энергию, превышающую энергию связи. Очевидно, что система остается стабильной, если она способна увеличивать свою массу.

В механических системах условие стабильности системы есть условие ее неразрушимости. При невыполнении этого условия система может самопроизвольно распасться на составляющие ее части (Ландау, Ахиезер, Лифшиц, 1965), т. е. в этом случае произойдет уменьшение массы системы.

Таким образом, неравновесное состояние открытой системы подразделяется на стабильное состояние, общим признаком которого является увеличение массы системы, и нестабильное состояние, признаком которого служит уменьшение массы. Примем положение, что состояние динамического равновесия есть частный случай стабильного состояния систем, при котором масса системы (или ее фаз и веществ) сохраняется постоянной, и запишем общее условие стабильного состояния макросистем в следующей форме: условие стабильности системы есть условие увеличения или сохранения постоянной массы составляющих ее фаз и веществ.

• Для геологических систем это условие адекватно, очевидно, условию концентрации атомов и молекул конкретных веществ в некоторой области планеты в данной термодинамической обстановке.

Обратное утверждение — «увеличение массы есть условие стабильности системы» — неверно. Ниже, во второй главе книги, будет показано, что условия стабильности накладывают определенные ограничения на рост массы системы и если эти ограничения не соблюдены, то рост массы системы приведет к переходу ее в нестабильное состояние, т. е. к разрушению.

Условие стабильности системы всегда шире условия динамического равновесия. На диаграммах *р*—*T* состояния си-

2*

стем условия равновесия фаз и веществ представляют собой линию, в то время как условиям стабильности удовлетворяет множество точек с координатами *p* и *T*, которые образуют поле стабильности. В пространственных координатах линия динамического равновесия соответственно превращается в поверхность, результирующий поток массы через которую равен нулю. Поле стабильности в трехмерном пространстве представляет собой объем, в пределах которого происходит увеличение массы системы.

При переходе от геометрического изображения состояний открытой системы к их аналитическому выражению отмечается, что условия равновесия систем в термодинамике всегда описываются в форме равенств (уравнений), а неравновесное состояние предполагает наличие неравенства между левой и правой частью соотношений. Геометрическое подобие в описании систем и физическая реальность требуют, таким образом, чтобы состояния открытых систем описывались неравенствами в том случае, когда требуется отразить необходимость осуществления какого-либо процесса, направленного в сторону достижения равновесия, в частности процесса увеличения массы системы. Условия концентрации некоторого вещества в физических полях Земли должны быть выражены, следовательно, в форме неравенства.

3. ВЫВОД ФОРМУЛЫ УСЛОВИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Рассмотрим уравнение (8) для результирующего потока массы:

$$I_m = L_{11}X_1 + (-L_{12}X_2).$$

Здесь X_1 — «термодинамическая сила», создаваемая полем температур. Ее можно выразить в форме температурного градиента $X_1 = \nabla T$ либо через величину теплового потока $X_1 = -k \nabla T$, где k — коэффициент теплопроводности.

 X_2 — «термодинамическая сила», создаваемая полем силы тяжести. При условии равновесного литостатического давления $X_2 = g = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dz}$. Если существует поле тектонических напряжений, то $X_2 = E$, где $E = \frac{1}{\rho} \nabla \rho$ есть фактическая напряженность барического поля.

L₁₁, L₁₂ — феноменологические (характеристические) коэффициенты взаимодействия поля температур и поля силы тяжести, выраженного через поток массы.

Знак (—), стоящий перед выражением L₁₂X₂, означает, что вызываемые разностями потенциалов потоки массы направлены противоположно.

В условиях динамического равновесия результирующий поток массы через поверхность, ограничивающую исследуемую область, равен нулю:

$$I_m = \sum_{\gamma} d_e m_{\gamma} = 0$$

и, следовательно, $L_{11}X_1 = L_{12}X_2$. Запишем это же соотношение, введя обобщенный характеристический коэффициент взаимодействия β :

$$\beta = \frac{L_{11}}{L_{12}} = \frac{X_2}{X_1}.$$

В силу потенциальности описываемых полей обобщенный коэффициент β может быть только положительным: β>0.

Заменим далее «термодинамические силы» конкретными параметрами силовых полей:

а) для условий равновесного литостатического давления:

$$\beta = \frac{X_2}{X_1} = \frac{g}{(dT/dz)},\tag{13}$$

б) для полей тектонических напряжений:

$$\beta = \frac{X_2}{X_1} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\nabla p}{\nabla T}.$$
 (14)

Знак (—) в выражении напряженности барического поля опущен, поскольку коэффициент β не может иметь отрицательных значений.

Дальнейшая задача заключается в определении физического значения обобщенного коэффициента β. Как уже отмечалось, теория необратимых процессов не раскрывает физической характеристики этой величины — она устанавливается путем привлечения сведений из дополнительных источников.

Можно было бы предположить, что таким коэффициентом является величина энтропии S. Однако условие увеличения энтропии, как было отмечено выше, одинаково справедливо и для увеличивающейся и для уменьшающейся массы системы и является при решении поставленной задачи необходимым, но недостаточным критерием. Кроме того, энтропия является расчетной термодинамической функцией, применять которую при условии неизвестности химического состава вещества было бы затруднительно. Коэффициент β , очевидно, должен отражать особенности процессов концентрации и рассеяния и, кроме того, должен быть термодинамическим параметром вещества, зависящим от его внутренних свойств и непосредственно определяемым при эксперименте.

21

Сопоставим условия динамического равновесия системы, т. е. условие постоянства ее массы (13):

$$\beta = \frac{g}{(dT_i dz)}$$

с условием равновесия частицы в тепловом и гравитационном полях (11), опустив в последнем соотношении знак (—) в соответствии с приведенными выше соображениями:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_p}.$$

Сопоставление показывает, что искомой характеристикой обобщенного феноменологического коэффициента взаимодействия теплового и гравитационного полей в процессе массопереноса является удельная темплоемкость вещества $C_{p.}^{l}$. Перенесем эту величину в уравнении (11) влево от знака равенства, а величину температурного градиента — вправо:

$$C_{p}^{i} = \frac{g}{(dT/dz)}.$$
 (15)

Полагая соотношения (11) и (13) физически симметричными, приходим к заключению, что уравнение (15) есть искомое условие динамического равновесия вещества i в макросистеме.

Удельная теплоемкость удовлетворяет предъявленным выше требованиям к физическому значению коэффицмента β: она всегда положительна и является термодинамическим параметром вещества, отражающим в специфичной форме индивидуальную структуру последнего.

Далее необходимо различить условия концентрации и рассеяния вещества.

В работе В. Ф. Леоновой (1968) приведено следующее определение условия динамического равновесия систем, находящихся под воздействием внешних полей: условием динамического равновесия системы является равенство количества внешнего воздействия на систему и ее внутреннего противодействия. «Равенство внешнего воздействия и внутреннего противодействия, пишет В. Ф. Леонова, исключает возможность взаимодействия, возможность возникновения процессов в системе» (с. 22).

Рассмотрим с позиции этого определения полученную формулу (15). Величины гравитационного и теплового воздействий среды на систему, стоящие в формуле (15) справа от знака равенства, есть факторы внешнего воздействия. Их отношение есть мера внешнего воздействия среды на систему. Слева от знака равенства находится величина удельной теплоемкости. Последняя является внутренним свойством системы, свойством составляющего ее вещества поглощать внешнюю энергию. Можно полагать, что именно теплоемкость *С* является фактором «внутреннего противодействия» системы, подвергающейся внешнему воздействию.

Исходя из общефизического опыта, можно утверждать, что система находится в стабильном состоянии до тех пор. пока мера ее внутреннего противодействия больше меры внешнего воздействия. Так, например, механическая система не разрушается до тех пор, пока ее сопротивление на разрыв больше, чем приложенное извне напряжение. Здесь сопротивление на есть мера внутреннего противодействия системы, разрыв а приложенное извне напряжение есть мера внешнего воздействия. Физическая система стабильна до тех пор, пока внешнее энергетическое воздействие не превысит энергии связи системы. Энергия связи в физических системах является мерой их стабильности, мерой внутреннего противодействия. В рассматриваемых открытых системах мера стабильности определяется, очевидно, удельной теплоемкостью вещества системы.

В гл. I.2 было сделано заключение, что условие стабильности макросистемы есть также условие увеличения ее массы и массы составляющих ее фаз и веществ. Последнее идентично в свою очередь условию концентрации данного вещества. На основании приведенных общих суждений и в соответствии с полученным соотношением (15) можно различить теперь условия концентрации и рассеяния конкретного вещества в физических полях планеты. При отсутствии тектонических напряжений (не оказывающих, в принципе, существенного влияния на процессы геохимической миграции) отмеченные выше условия имеют следующее выражение:

условие концентрации вещества:

$$C_p^i > \frac{g}{(dT/dz)},\tag{16}$$

условие рассеяния вещества:

$$C_p^i < \frac{g}{(dT/dz)} \,. \tag{17}$$

Полагая состояние динамического равновесия частным случаем концентрации вещества, при котором масса системы остается неизменной, объединим формулы (15) и (16) в одно общее условие концентрации вещества в системе, находящейся под воздействием поля силы тяжести и поля температур:

$$C_p^i \geqslant \frac{g}{(dT/dz)}.$$
 (18)

23

Поставленная задача решена. Полученная формула условий концентрации вещества в поле силы тяжести и поле температур (18) учитывает строго индивидуальные особенности этих веществ и позволяет определять состав (перечень элементов и соединений) той или иной зоны планеты, если для этой области известны характеристики указанных полей.

Если имеет место поле барических напряжений (поле тектонических сил), то вместо соотношения (18) следует, очевидно, использовать его модификацию:

$$C_{\rho}^{i} \geqslant \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\nabla \rho}{\nabla T}^{i}.$$
 (19)

Формула условий концентрации вещества может быть применена при исследовании зависимостей между массой, раднусом, средней плотностью, температурным режимом и химическим составом планет. Если полагать несущественной в первом приближении разницу между напряженностями гравитационного поля f и поля силы тяжести g, возникающую вследствие вращения планеты, то связь между перечисленными параметрами может быть определена следующим образом:

$$C_{\rho}^{i} \geqslant \frac{\gamma M}{R^{2} (dT/dz)} \quad \text{H} \quad C_{\rho}^{i} \geqslant \frac{4\pi \gamma \rho R}{3 (dT/dz)}, \quad (20)$$

где ρ — средняя плотность вещества в сфере радиуса R;

у — постоянная гравитации;

М — масса системы (планеты).

Ограниченность формулы состоит в том, что она не указывает относительного содержания веществ в области концентрации, их процентных соотношений между собой, а позволяет определять лишь перечень веществ, присутствующих в исследуемой области.

Гравитационное и тепловое воздействия являются величинами векторными. Их векторы направлены в общем случае противоположно, по нормали к эквипотенциальным поверхностям, в первом приближении — по радиусу планеты. Отношение двух описываемых величин есть величина скалярная, имеющая размерность удельной теплоемкости. Для удобства обращения с формулой обозначим отношение этих величин в форме величины C_p^{ω} :

$$C_p^{\omega} = rac{g}{(dT_i dz)}$$
 и $C_p^{\omega} = rac{1}{
ho} \cdot rac{
abla p}{
abla T}$,

где C_p^w — теплоемкость, обеспечивающая состояние динамического равновесия системы в данной термодинамической обстановке, т. е. наиболее вероятная теплоемкость системы. В дальнейшем величину C_p^w будем кратко называть вероятной теплоемкостью. Произведенная замена удоб-

на при решении практических задач, если нет необходимости в анализе внешнего воздействия.

Теперь условие динамического равновесия системы можно записать в следующей краткой форме:

$$C_p^{i} = C_p^{\omega},$$

где C_p^i — фактическая теплоемкость вещества или фазы системы при конкретных значениях температуры и давления.

Условие концентрации приобретает форму соотношения:

$$C_p^i > C_p^{\omega}$$
.

Это условие означает, что в исследуемой области масса веществ, удовлетворяющих указанному требованию, может увеличиваться до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Последнее может быть достигнуто путем насыщения системы массой соответствующего вещества. Возможны в то же время и другие пути достижения равновесия (см. гл. I.4).

В физическом (не геохимическом) аспекте указанное соотношение может рассматриваться как условие стабильности макросистемы.

В случае, если теплоемкость вещества меньше вероятной теплоемкости:

$$C_p^i < C_p^w,$$

вещество или фаза системы оказываются в нестабильном состоянии, и масса данного вещества или фазы будет уменьшаться либо вследствие процессов рассеяния молекул этого вещества в окружающей среде, либо за счет химических превращений внутри самой системы, либо других физико-химических преобразований системы (см. гл. I.4).

Величины, входящие в полученное соотношение и его модификации, не связаны функциональной зависимостью они являются независимыми переменными, непосредственно заданными для исследуемой области. В связи с этим полученная формула и ее модификации пригодны для расчетов без дальнейшей математической обработки.

Все указанные величины, как будет показано ниже, могут изменяться в широких пределах своих действительных значений. Соответственно они могут образовывать множество разрешенных комбинаций, охватывающих все возможные геохимические ансамбли и конструкции планеты.

Поскольку полученное соотношение (18) представляет собой неравенство, то условию концентрации в данном элементарном объеме может удовлетворять множество веществ. Эта неоднозначность решения задачи отражает объективность существования в природе закономерных геохимических комплексов атомов в форме сложных минералов, горных пород и руд и их парагенетических ассоциаций. Моноатомные системы имеют меньшую вероятность возникновения и стабильного существования.

4. ОПИСАНИЕ ФОРМУЛЫ УСЛОВИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА

1) Физическая сущность формулы

Взаимодействие гравитации и теплоты относится к числу наиболее универсальных в природе. Любая материальная система испытывает гравитационное воздействие; гравитационной «тени» не существует. Всякая система, состоящая из множества частиц, обладает температурным потенциалом. Лишь для систем, рассматриваемых на субатомном уровне, понятие температуры неприемлемо. От теплоты, то есть от энергии хаотического движения частиц, как и от гравитации, практически нельзя защититься никаким абсолютным экраном. Радиус действия обоих факторов равен бесконечности, благодаря этому они связывают вредино все тела Вселенной.

Не вызывает сомнения, что макроскопические процессы переноса и дифференциации масс атомов в объеме Вселенной, а следовательно, и химическая структура космических объектов в значительной мере определяются именно напряженностью указанных полей. На планетарном уровне организации материи они оказывают, по-видимому, решающее влияние на процессы химической дифференциации вещества.

Взаимодействие гравитации и теплоты частным образом выражает единство и борьбу противоположных сил притяжения и отталкивания в природе, ибо силы гравитации всегда направлены на сжатие, уплотнение вещества, на увеличение его концентрации в единице объема пространства, а фактор температуры есть фактор разуплотнения вещества, рассеяния его в пространстве.

Можно полагать, что полученная формула условий концентрации вещества, поскольку она выражает взаимодействие универсальных полей, обладает достаточной общностью и не содержит ограничений, запрещающих использовать ее для расчетов состава вещества не только во внутренних зонах Земли, но и других планет и космических тел, если известны соответствующие геофизические параметры этих систем. Если был бы известен закон, описывающий изменение поля силы тяжести и поля температур планеты во времени, то, учитывая его, можно было бы получить сведения о химической эволюции Земли или других планет, об их химическом строении в прошлом и будущем.

Рассмотрим более детально возможные пути перехода макросистемы планетарного (космического) уровня организации от стабильного состояния к равновесному. Достижение равновесия является объективной необходимостью, и все самопроизвольно протекающие природные процессы направлены к достижению этого равновесия. В соответствии с полученной формулой (20). система, находящаяся в стабильном состоянии, может придти к состоянию равновесия при постоянном температурном градиенте путем увеличения напряженности поля силы тяжести. В свою очередь увеличение силы тяжести может быть достигнуто изменением массы или раднуса системы или совместным изменением этих двух параметров, но при условии, что в результате этих изменений плотность системы увеличится. Последний фактор, учитывающий возможность достижения равновесия системы путем концентрации вещества в данном объеме пространства, остается, по-видимому, решающим.

Условие насыщения массой некоторой системы будет, очевидно, соответствовать условию динамического равновесия:

 $C_{\rho}^{i} = C_{\rho}^{\omega} = \frac{4\pi \bar{\gamma} \rho R}{3 (dT/dz)}.$

Система, однако, может придти к равновесню не только путем приспособления своих внешних параметров к требуемым условиям, но и путем изменения внутреннего параметра удельной теплоемкости, зависящей от многих факторов. Процессы достижения равновесия, разрешаемые формулой условий концентрации, являются весьма разнообразными и соответствуют многообразию природных геологических и планетарных явлений. Разрешая это многообразие, формула иллюстрирует известное положение о том, что реализация природной необходимости может осуществляться случайными, индетерминированными путями. Она отражает, следовательно, единство необходимого и случайного в природе.

Подчеркнем еще одну характерную особенность стабильного состояния систем: стабильное состояние, как и нестабильное, является неравновесным, но между ними существует принципиальное различие. В случае стабильного состояния процесс направлен в сторону увеличения массы системы, он обусловливает, следовательно, возникновение и рост системы. Убеличение массы системы, концентрация вещества сопровождаются выделением энергии, и процесс может идти самопроизвольно, но только тогда и до тех пор, пока мера внутреннего противодействия системы больше меры внешнего воздействия. Это условие, накладываемое полученной формулой, означает, что масса системы будет увеличиваться лишь до некоторого предела. Рост массы системы есть один из способов достижения динамического равновесия, и если оно достигнуто, то дальнейший рост массы при условии, что мера внутреннего сопротивления осталась неизменной, приведет к нестабильности системы, к ее разрушению. Однако формула не накладывает никаких ограничений на рост массы системы при условии, что температурный градиент ее непрерывно увеличивается.

В случае нестабильности процесс идет по линии распада системы, уменьшения ее массы. В принципе он приводит к гибели старой системы, превращению ее в новую систему, более стабильную в данных условиях. Этот процесс связан с поглощением энергии и может происходить лишь в том случае, если мера внешнего воздействия больше меры внутреннего противодействия.

Таким образом, соотношение (18) и его модификации (19) и (20), определяющие условия стабильности макросистем, выражают математически некоторое правило разрешения, формулируемое следующим образом: *при процессах геологического и планетарного порядка могут возникать и стабильно существовать лишь такие макросистемы, удельная теплоемкость вещества которых больше' или равна количеству внешнего воздействия со стороны гравитационного и теплового полей.* Его можно изложить и в форме принципа запрета: запрещено возникновение и стабильное существование макросистем планетарного и геологического порядков, удельная теплоемкость вещества которых меньше, чем количество внешнего воздействия со стороны теплового и гравитационного полей.

2) Характеристика независимых переменных

Теплоемкость индивидуальных веществ определяется в общем случае числом степеней свободы, т. е. числом независимых координат, описывающих состояние системы, и числом частиц — носителей свойства теплоемкости. При расчете числа степеней свободы учитывается, что атомы и молекулы обладают возможностью совершать поступательные, вращательные и колебательные движения, каждые из которых вносят свой вклад в величину теплоемкости.

Теплоемкость одной степени свободы поступательного движения частицы равна $\frac{1}{2}k$, где k — постоянная Больцмана, равная 1,380·10⁻¹⁶ эрг/град. Соответственно теплоемкость одной степени свободы в пересчете на моль вещества сс-

ставляет: $C = \frac{1}{2} k N_0 = \frac{1}{2} R = 4,157$ Дж/моль-град, где R = -

универсальная газовая постоянная.

Работа по изменению объема, совершаемая идеальным газом, описывается двумя независимыми переменными *р* и V; количество поглощенного при этом тепла соответствует двум степеням свободы и равно универсальной газовой постоянной R.

Одноатомные газы обладают тремя степенями свободы поступательного движения и двумя степенями свободы объемной энергии. Молекулы двухатомных газов дополнительно имеют две степени свободы вращательного движения (при температуре в несколько тысяч градусов у них появляются также степени свободы колебательного движения). Соответственно легко вычисляются величины теплоемкости C_V и C_p указанных веществ. Практически теплоемкость одноатомных и двухатомных газов не зависит от параметров p и T; расчетные и экспериментальные данные по определению этих величин совпадают с большой точностью.

Точное определение теплоемкости твердых веществ, состоящих из одинаковых атомов (одноатомных), возможно на основе уравнений квантовой механики, учитывающих характеристические частоты этих веществ. Расчеты можно производить по формуле Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора, по эмпирическому уравнению Нернста-Линдемана, по уравнению Дебая и др. В первом приближении величина атомной теплоемкости указанных веществ определяется эмпирическим законом Дюлонга-Пти. Закон Дюлонга-Пти основывается на положении, что атом твердого тела, положения колеблюшийся около равновесия, обладает шестью степенями свободы: кинетической энергией по трем степеням свободы и потенциальной энергией также по трем степеням свободы. Закон Дюлонга-Пти утверждает, что атомная теплоемкость химических элементов в твердом состоянии одинакова для всех веществ и равняется 24,94 Дж/(г-атом). град.

Надежных методов расчета теплоемкости сложных, многоатомных систем пока не существует. Трудности расчета связаны с неточностью определения вклада в величину теплоемкости, вносимого колебательными и вращательными движениями сложных молекул и зависящего соответственно от характеристических частот и индивидуальных моментов инерции этих молекул, изменяющихся с температурой. Для оценки теплоемкости сложных веществ используются многочисленные эмпирические и полуэмпирические формулы (правило Винкельмана, закон Неймана-Коппа и др.), но наибольший эффект дает экспериментальное определение этого параметра.

Для целей предпринятого исследования вполне достаточна точность имеющихся справочных данных по величинам теплоемкости индивидуальных веществ. Перечень использованных в настоящей работе справочников по теплоемкости веществ приведен в списке литературы.

Отметим, что индивидуальная теплоемкость частиц газовой системы не зависит от устройства электронных оболочек атома. Например, атомы водорода в нейтральном состоянии и в ионизированном (H⁺) имеют одинаковую теплоемкость, равную 20,79 Дж/(г-атом) град. Теплоемкость не зависит от массы частицы; так, атом гелия и атом водорода имеют одинаковую теплоемкость $C_p = \frac{5}{2}k$. Не зависит она, следователь-

но, и от радиуса частиц. Однако удельная теплоемкость зависит от молекулярного веса вещества, поскольку чем больше масса молекулы или атома, тем меньше частиц — носителей свойства теплоемкости — содержится в физической единице массы. Чем больше молекулярный (атомный) вес вещества, тем меньше, следовательно, его удельная теплоемкость. Если грамм-атомная теплоемкость гелия и водорода одинакова, то удельная теплоемкость гелия в четыре раза меньше, чем удельная теплоемкость водорода.

По мере повышения температуры теплоемкость сложных соединений в общем случае повышается, поскольку в движение включаются все новые типы колебаний. Однако при достаточно высокой температуре сложные соединения, пройдя через фазу жидкости к газовой фазе, обычно диссоциируют на составляющие элементы, теплоемкость которых, если они находятся в газовой фазе, от температуры практически не зависит.

При стремлении температуры к абсолютному нулю теплоемкость C_v согласно тепловой теореме Нернста также стремится к нулю. Полная теплоемкость C_p в этом случае стремится к величине R.

В геологических системах наибольшей удельной теплоемкостью обладает атомарный водород — $C_p^{\rm H} = 20,63 \, \text{Дж/r} \cdot \text{град}$, наименьшей — уран — $C_p^{\rm U} = 0,043 \, \text{Дж/r} \cdot \text{град}$ (при $T = 298^{\circ}$ K). Отношение этих величин составляет примерно 500:1. Очевидно, что при соединении водорода с другим элементом удельная теплоемкость системы понизится. Так, соединение LiH имеет теплоемкость $C_n = 4,38 \, \text{Дж/r} \cdot \text{град}$ ($T = 298^{\circ}$ K). Напротив, соединение урана с другим элементом, например кислородом, повысит удельную теплоемкость системы: $C_p^{\rm UO_a} = = 0,25 \, \text{Дж/r} \cdot \text{град}.$ Теплоемкость системы определяется не только индивидуальной теплоемкостью составляющих ее химических компонентов, но и зависит от вида взаимодействия между ними и в некоторых случаях — от типа процессов, протекающих в системе. В отличие от собственной теплоемкости вещества ее иногда называют эффективной теплоемкости вещества ее иногда называют эффективной теплоемкостью системы. Так, кристаллические неорганические вещества в воде диссоциируют на устойчивые ионы, обладающие в силу определенного взаимодействия компонентов раствора повышенной теплоемкостью (табл. 1).

Таблица 1

Теплоемкость элементов в атомном и ионном состояниях (кал/г·град)

	Элементы						Питературный	
Состояние	Na	К	Al	H	Mg	Pb	источник	
Атомное	0,29	0,18	0,22	4,93	0,24	0,03	Краткий справоч- ник физико-хими- ческих величин, 1967	
Ионное (вод-	1.60	0.80	3.80	27.8	2.55	0.21	Карпов и др., 1968	

Теплоемкость ионного раствора, например морской воды, при этом может оказаться несколько ниже, чем у чистого растворителя: если теплоемкость чистой воды $C_p = 4,19 \ \text{Дж/r} \cdot \text{град}$, то C_p морской воды при концентрации солей K = 35%и температуре $T = 0^{\circ}$ С равна 3,94 $\text{Дж/r} \cdot \text{град}$.

Ионные водные растворы имеют существенное значение в геологии, в частности, в процессах образования гидротермальных месторождений. Увеличение теплоемкости металлов в результате перехода их в ионное состояние, как будет показано во второй главе книги, значительно расширяет область возможного рудоотложения, приближая ее к области термодинамической стабильности воды.

Эффективная теплоемкость увеличивается за счет термической ионизации газов при фазовых переходах (вследствие скрытой теплоты преобразования) и при других процессах, протекающих в системах. Можно предположить, что возникновение конвективных турбулентных течений в жидких и газообразных средах также приводит к значительному увеличению эффективной теплоемкости системы.

Из термодинамического уравнения теплоемкости $C = \frac{\delta Q}{dT}$ следует, что при изотермическом процессе, когда dT = 0, теплоемкость стремится к бесконечности, а при адиабатическом процессе ($\delta Q = 0$) обращается в нуль. Это математически очевидное утверждение находится в противоречии с физической сущностью события. Действительно, водород,

например, совершая работу расширения объема системы в изотермических условиях, несомненно, сохраняет свойственную ему величину теплоемкости постоянной. При адиабатическом расширении водородной системы произойдет некорое уменьшение температуры системы, но и в этом случае величина теплоемкости водорода, практически не зависящая от температуры, сохранится постоянной. Суть проблемы заключается в том, что при данной форме записи теплоемкость является только коэффициентом пропорциональности между количеством тепла δQ , поступившим в систему, и изменением температуры системы. Если один из этих факторов равен нулю, то описываемое уравнение приводит к неопределенности величины *С*.

В целом можно заметить, что теплоемкость является весьма универсальным показателем состояния системы: она изменяется при полиморфных превращениях и изоморфных замещениях в системе, при фазовых реакциях изменения агрегатного состояния, при изменениях химического состава веществ в ходе собственно химических реакций, измененин состава смесей и т. д. Она регистрирует также изменения параметров внешней среды, поскольку изменяется с изменением температуры и давления. Она зависит от типа физических и химических процессов, протекающих в системе. Ее можно назвать замечательным свойством термодинамической системы — через теплоемкость в специфическом, обобщенном виде выражается внутренняя структура системы, присущая только ей одной.

Теплоемкость образует некоторое звено, связывающее макроскопические свойства систем и внешней среды с микроскопическими особенностями этих систем. Именно в силу этого обстоятельства оказалось возможным решение поставленной задачи.

Из вышеизложенного следует, что величина удельной теплоемкости может изменяться в весьма широких пределах своих действительных значений. Однако множество значений величины удельной теплоемкости целиком лежит в области положительных чисел. Она не имеет нулевых, отрицательных к бесконечно больших значений.

Сила тяжести, напряженность барического поля, давление. Для приближенных расчетов примем величину силы тяжести на поверхности Земли равной 9,81 м/с². Поправка на высоту (в свободном воздухе) принимается равной 0,3 гал/км.

При изучении разреза Земли в качестве исходных данных используем значения плотности ρ , силы тяжести g и литостатического давления p как функции глубины, согласно модели X расчетов Буллена и решения I Булларда (Гутенберг, 1963). Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность р, сила тяжести g и давление р в зависимости от глубины h (Гутенберг, 1963)

	Модель	Х Буллена	a	Решение I Булларда				
<i>h</i> , км	р, г/сма	g, cm/c ²	р, кбар	<i>h</i> , км	ρ, r/cm ³	g, CM/C ²	р, кбар	
h, км 33 100 200 300 413 500 600 800 1000 1200 1600 2400 2600 2900 2900 3000 3400 3800 4200 4980	p, r/cm³ 3,32 3,39 3,48 3,57 3,67 3,67 3,67 3,57 5,57 5,59 5,70 5,87 6,50 6,98 8,80 10,53 12,20 13,81 15,23 17,10	g, cm/c ³ 985 987 990 992 995 997 997 995 997 995 997 975 986 976 972 975 981 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000	р, кбар 9 31 65 100 141 175 214 300 392 490 680 890 1100 1210 1380 1380 1450 1760 2140 2550 2980 3370 3800	h, км 32 160 286 413 539 666 855 983 1172 1616 1933 2250 2570 2900 3247 3594 3941 4288 4635 4982 5676	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	g, cm/c ² 985 985 984 984 983 982 980 980 980 980 980 980 980 980	р, кбар 9 47 95 — 144 194 246 352 380 447 662 813 970 1140 1320 1320 1320 1690 2050 2390 2700 2970 3210	
6000 6371	18,8 20,0	200 0	4100 4200	6023 6370	$12,61 \\ 12,63$	122 0	3590 3470 *	

* По-видимому, опечатка в первоисточнике.

Следует отметить, что в центре Земли напряженность гравитационного поля f (или поля силы тяжести g) является величиной весьма малой, но не равной нулю, ибо центр Земли всегда можно представить в виде предельно малой, но конечной массы, имеющей конечные размеры и обладающей, следовательно, конечным значением величины f. Кроме того, Земля не имеет практически постоянного геометрического центра тяжести — можно говорить лишь о некоторой области центра Земли, в пределах которой мигрирует ее мгновенный центр тяжести.

Сила тяжести g обращается в нуль, если система находится в состоянии невесомости, двигаясь, например, по орбите вокруг Земли с постоянным ускорением. Напряженность гравитационного поля f внутри этой системы в нуль, разумеется, не обращается и остается величиной положительной в силу потенциальности поля. Формально в случае невесомости в формулу условий концентрации вещества (18) зместо величины g можно поставить величину f самой системы. Ускорение силы тяжести на поверхности планет Солнечной системы лежит примерно в диапазоне величин от 0,4 g (Луна) до 2,5 g (Юпитер), где g — земное ускорение силы тяжести. На Солнце сила тяжести в 27,6 раза больше, чем на Земле. Поскольку ускорение силы тяжести прямо пропорционально плотности вещества сферы: $g = -\frac{4}{3} \pi \gamma \rho R$, то у космических тел, обладающих высокой плотностью, например, у «белых карликов» ($\rho \approx 10^8$ г/см³) сила тяжести может в тысячи раз превышать силу тяжести Земли.

Из полученного соотношения (19) -

$$C_p^i \geqslant \frac{1}{p} \cdot \frac{\nabla p}{\nabla T}$$

следует, что химический состав систем может изменяться под влиянием изменения напряженности барического поля $E = = \frac{1}{p} \nabla p$. Точные инструментальные методы определения барических напряжений (давлений) разработаны лишь для атмосферы. В области твердой Земли распределение барических напряжений, напряженность барических полей и роль этих факторов в миграционных процессах изучены недостаточно. Ниже ограничимся лишь некоторыми общими замечаниями по этому вопросу.

В тектонически спокойных районах, находящихся в состоянии литостатического равновесия, напряженность барического поля в направлении радиуса Земли $E = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dz} = g$, что соответствует градиенту давления $\frac{dp}{dz}$, равному в среднем 300 атм/км. В направлении горизонтальных осей градиент давления в этом случае равен нулю. Данная ситуация означает, что полный вектор напряженности поля давлений равен радиально направленному вектору и является для двух произвольно выбранных точек системы величиной постоянной. В соответствии с формулой (19) в указанных точках существуют (при прочих условиях) тождественные условия концентрации и, следовательно, тождественный химический состав системы. Формула в данном случае отражает часто встречающийся на практике факт постоянства химического состава геологических систем на значительном горизонтальном протяжении, превышающем, как правило, размеры химически однородных слоев по мощности.

В области тектоносферы, охватывающей земную кору и часть верхней мантии до глубины порядка 200 км, реальное давление может в значительной степени отклоняться от литостатического за счет тектонических напряжений. Причины появления тектонических напряжений весьма разнообразны, среди них можно назвать подкоровые течения, движения земной оси, изменение ротационных параметров Земли, охлаждение либо местный разогрев отдельных участков литосферы и др. Тектоническое напряжение накладывается на литостатическое давление с положительным или отрицательным знаком, что влечет за собой соответствующие изменения в напряженности барического поля.

Оценку предельных значений напряжения (давления) в тектоносфере можно найти в работах В. В. Белоусова (1966), Ф. Берча (1957) и др. В табл. 3 приведены данные Р. Аффена и А. Жессопа (Uffen, Jessop, 1963), иллюстрирующие «условно-мгновенную» прочность пород на скалывание S и возможные значения предельно высокого общего давления на разных глубинах тектоносферы. Общее давление $p_{общ}$ определено по формуле:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{лит}} \pm \frac{4}{3} S.$$

Отрицательная величина общего давления означает возможность существования зияющих полостей.

Необходимо отметить, что напряженность барического поля в основном нестационарна, так как вещество литосферы сравнительно быстро снимает напряжение путем пластических деформаций или разрывов. Благодаря кратковременности своего существования градиенты давлений не могуг, по-видимому, существенным образом повлнять на процессы концентрации веществ и, следовательно, на химический состав систем. Их влияние в данном случае второстепенно по сравнению с влиянием теплового поля.

Таблица З

ћ, км		Г	ранлт	Базальт, дунит		
	<i>T</i> , °G	S, кбар	р _{общ} , кбар	S, кбар	^р общ, кбар	
0 5 10 20 30 40 50 60 80 100 200 400	0 200 350 550 700 850 980 1100 1300 1500 1950 2400	1,5 5,95 7,05 7,35 6,6 4,8 2,6 0 —	$\begin{array}{c} 0 \pm 2, 0 \\ 1, 3 \pm 7, 9 \\ 2, 7 \pm 9, 4 \\ 5, 5 \pm 4 \pm 8, 8 \\ 11, 5 \pm 5, 5 \\ 11, 5 \pm 4, 5 \\ 15, 6 \pm 20 \\ 25, 0 \pm 0 \\ 31, 0 \pm 0 \\ 31, 0 \pm 0 \\ 141, 0 \pm 0 \end{array}$	2,0 8,0 9,15 10,15 10,15 9,9 9,55 8,2 6,3 0 0	$\begin{array}{c} 0\pm2,7\\ 1,3\pm10,7\\ 2,7\pm12,2\\ 5,5\pm13,5\\ 8,4\pm14,1\\ 11,5\pm13,5\\ 15,0\pm13,2\\ 18,0\pm12,75\\ 25,0\pm10,9\\ 31,0\pm8,4\\ 65,0\pm0\\ 141,0\pm0\end{array}$	

Прочность пород на скалывание S и предельно высокое общее давление $\rho_{\rm ofut}$ в зависимости от глубины h (Uffen, Jessop, 1963)
Что касается участков стационарной напряженности барических полей, то их роль в молекулярной геохимической миграции можно определить, по-видимому, по значениям аномалий поля силы тяжести Δg . Последние, как известно, имеют величину порядка 0,1-1 гал, т. е. составляют примерно 0,01-0,1% от величины g. Соотношение (18) позволяет заключить, что появление гравитационной аномалии практически не изменяет величины вероятной теплоемкости (поправка на величину Δg меньше ошибки расчета индивидуальной теплоемкости, составляющей сбычно 0,1-1% от величины C_p) и, следовательно, не отражается на химическом составе системы, по крайней мере, в первом приближении.

По этой же причине образование зияющей полости в земной коре также не приводит к существенному изменению величины C_p^{ω} . Так, полость глубиной в 1 км в максимальном варианте расчета (при бесконечной ширине) создаст аномалию $\Delta g = 0,3$ гал и, следовательно, не превысит по своему эффекту в поле силы тяжести вышеуказанных аномалий.

Напряженность барического поля, таким образом, не оказывает существенного влияния на процессы молекулярного переноса. Тем не менее этот фактор играет важную роль в геологическом процессе. Его основное значение заключается в том, что он оказывает решающее влияние на конвективные потоки вещества в недрах Земли (наряду с тепловым полем). От распределения напряжений барического поля во многом зависят направление перемещения магматических масс и гидротермальных растворов, морфология интрузивов, характер проникновения во вмещающие толщи и другие детали магматического фронтогенеза.

Отметим в заключение, что формулу (19) практически удобно применять при расчетах состояния атмосферы планеты, если необходимо учесть фактическое распределение давлений, а не их теоретические значения. Для областей твердой Земли можно принимать в первом приближении условие литостатического равновесия и применять соотношение (18).

Температура, температурный градиент и тепловой поток. Все многочисленные расчетные кривые температур Земли как функции глубины содержат неопределенные предположения и являются поэтому лишь приблизительно достоверными. Среди неопределенных предположений, вводимых в расчет температурных кривых, можно отметить произвольные допущения относительно генерации тепла внутри Земли, переноса тепла подкоровыми течениями и путем теплопроводности, величины лучистого теплообмена, тепловой истории Земли, которая предполагает произвольность выбора гипотезы «горячего» и «холодного» происхождения планеты, неопределенность характера кривых плавления в зонах больших



Глубина,нм

Рис. 2. Кривые температур и плавления (Гутенберг, 1963) и принятая кривая температур.

Кривые температур: 1 — Ферхуген: 2 — Любимова: 3 — Гилварри; 4 — Джеффрис; 5 — кривая температур, принятая при расчетах вероятной теплоемкости. Кривая плавления: 6 — Аффен; 0,37 — температурные градиенты, град/км.

давлений и другие. Сущность перечисленных проблем освещена в книге Б. Гутенберга «Физика земных недр» (1963).

Перечисленные предположения, отмечает Б. Гутенберг, не оказывают существенного влияния на вычисления температур в пределах земной коры, но они являются источником серьезных ошибок при расчетах температур в мантии и ядре. Вероятность ошибки, таким образом, возрастает с увеличением глубины.

Некоторые расчетные кривые температур Земли приведены на рис. 2 (Гутенберг, 1963).

Из рис. 2 следует, что оценка температур в центре ядра колеблется от 3500 до 6000°С. В сводке Б. Гутенберга приведены также сведения, указывающие, что, по мнению некоторых исследователей, температура на границе ядра достигает 7000—10 000°С (Шима, Микн, Хыос, Вихерт и др.). Температурный градиент внутри ядра, судя по приведенным данным, составляет ориентировочно от 0,85 до 0,04 град/км. В нижней мантии Земли колебания величины температурного градиента в общем невелики и оцениваются интервалом от 0,5 до 2—3 град/км.

Для области тектоносферы характерна существенная дифференциация тепловых потоков (температурных градиентов). Осредненная по всей этой области кривая температур не имеет физического смысла и может рассматриваться лишь как некоторая расчетная, среднестатистическая величина. Очевидно, что каждый из основных типов макроструктур земной коры (геосинклинали, орогенные пояса, молодые платформы, древние платформы, щиты, океанические плиты и др.) характеризуется собственным температурным градиентом.

В работах Е. А. Любимовой (1968) и Я. Б. Смирнока (1968) приведены достаточно полные сведения о связи теплового поля с геологическими макроструктурами и историей их развития. В дальнейшем труды этих исследователей будут использованы в качестве основных источников информации о состоянии теплового поля в тектоносфере. Обширная сводка величин температурного градиента и теплового потока поверхности Земли приведена также в справочнике С. Кларка (1969).

При анализе теплового поля Земли исследователи оперируют в основном величиной теплового потока q, а не температурного градиента. Однако из формулы условий концентрации следует, что в тепловом поле основным параметром является разность потенциалов, температурный граднент, а тепловой поток является производной от него величиной. Полагая эти две величины достаточно эквивалентными, мы в дальнейшем будем переводить величину теплового потока в величину температурного градиента, приняв для современной эпохи Земли среднее значение коэффициента теплопроводности k=0,006 кал/см·с·град (Гутенберг, 1963).

Многие исследователи делают вывод о приуроченности низких величин температурного градиента и теплового потока к структурам древних щитов и глубоких впадин океана, высоких его значений — к молодым горным сооружениям и срединно-океаническим хребтам и аномально высоких значений к зонам действующих вулканов (Я. Б. Смирнов, Е. А. Любимова, Ф. Берч, Э. Буллард и др.). Я. Б. Смирнов (1968) приводит подробную таблицу значений глубинного (т. е. истинного, фонового) теплового потока в различных тектонических структурах Земли. Для докембрийских щитов q=0,90 мккал/ см² · $c(\nabla T=15$ град/км), для герцинид q=1,15 мккал/см² · с ($\nabla T=.19$ град/км), для областей мезозойской складчатости ных областей кайнозойской складчатости q=2,20 мккал/см² · с ($\nabla T=.37$ град/км) и т. д. Наиболее высокие значения теплового потока фиксируются в областях кайнозойского вулканизма — \overline{q} = 3,49 мккал/см² с (∇T = 58 град/км, Японские острова) и над срединно-океаническими хребтами — \overline{q} = 5÷ ÷8 мккал/см² с (∇T = 90÷130 град/км). Вблизи действующих вулканов локальные значения величины теплового потока достигают 10÷15 мккал/см² с ($\nabla T \approx 200$ град/км).

Основываясь на исследованиях Я. Б. Смирнова (1968) н Е. А. Любимовой (1968), примем следующие рабочие положения:

1) глубинный, не осложненный приповерхностными факторами тепловой поток становится тем меньше, чем древнее возраст последнего пароксизма тектонической активности (складчатости — в эвгеосинклинальных областях, активизации в реактивизированных зонах);

2) чем ниже тепловой поток (температурный градиент), тем ниже абсолютные температуры геоструктурной области (Любимова, 1966).

Для геологического процесса важны, по-видимому, не отдельные значения измеренного температурного градиента, а осредненная (фоновая, по терминологии Я. Б. Смирнова) его величина. Однако формула осреднения остается пока неясной. Можно предположить, что осредненная величина температурного градиента в приповерхностных горизонтах Земли изменяется в пределах от 6—10 град/км в районах древнейших щитов до 90—100 град/км в областях современного вулканизма.

Нами при оценке величины вероятной теплоемкости приняты расчетные кривые температур в функции глубины Земли, несколько не совпадающие с кривыми температур других авторов (см. рис. 2), но лежащие в допустимых пределах значений абсолютных температур Земли. Условия, на основании которых приняты указанные кривые температур, изложены в расчетах 3 и 4 второй главы книги.

Нижний предел величины ∇T , вероятно, имеет место при явлениях сверхпроводимости в области температур, близких к абсолютному нулю. Известно, что величина ∇T и величина коэффициента теплопроводности k связаны обратно пропорциональной зависимостью: увеличение теплопроводности системы обычно уменьшает ее температурный градиент. При явлениях сверхпроводимости коэффициент теплопроводности вещества достигает величин, в сотни и тысячи раз превышающих его обычные значения, а выравнивание температур осуществляется с большой скоростью.

Можно предположить что температурный градиент в этих условиях мало превышает нуль. Верхний предел величины ∇T , достигающий, по-видимому, очень больших значений, не определен.

В целом величина температурного градиента может изменяться в широких пределах области положительных чисел --от величин, мало превышающих нуль, до неопределенно больших значений, но в общем случае не имеет ни нулевых, ни бесконечно больших значений. Особый случай представляют зоны инверсий температуры в направлении радиуса Земли, появляющиеся в литосфере при возникновении локального очага разогрева и известные в атмосфере как зоны тропопаузы. В этом случае возникает изотермический слой небольшой мощности, называемый задерживающим слоем. В пределах этого слоя существует поверхность, образуемая точками, в окрестностях которых величина ∇T рав-на нулю. В соответствии с условиями концентрации. (18) при температурном градиенте, равном нулю, концентрация любых веществ в данной зоне запрещена и молекулярный поток не пересекает указанную зону. Физическая сущность данного события заключается в том, что изотермическая поверхность образует границу раздела двух областей концентрации вешества.

Роль изотермических зон в геологическом процессе очевидна: благодаря им геохимические комплексы приобретают свои естественные границы, регистрируемые в форме поверхностей геологических тел.

Условие $\nabla T = 0$ в направлении горизонтальных осей (признак изотермической, эквипотенциальной поверхности) означает, как и в случае поля силы тяжести, что в разных точках таких систем химический состав будет тождественным.

Таким образом, рассматриваемый особый случай состояния теплового поля Земли описывает условия на границе геологических систем и не противоречит приведенному выше заключению об области значений величины температурного градиента.

Общие замечания. Из предыдущих разделов главы следует, что все независимые переменные, входящие в формулу условий концентрации, в природных условиях имеют положительную величину, изменяющуюся от весьма малых, но не равных нулю, що неопределенно больших, но конечных значений. В принципе теперь можно исследовать, пользуясь полученным соотношением, состояние систем при значениях параметров, приближающихся к предельным (см. гл. II.6).

Формальный анализ полученного соотношения показывает, что поскольку напряженность поля силы тяжести g и теплоемкость C больше нуля, то и градиент температуры $\frac{dT}{dz}$ может быть только больше нуля:

$$C = \frac{g}{(dT/dz)}$$
; при $g > 0$ и $0 < C < \infty \frac{dT}{dz} > 0$.

Следовательно, пока существует гравитационное поле, не может существовать такая статистическая макросистема конечного объема, температура которой в направлении вектора напряженности гравитационного поля во всех точках была бы одинаковой. В направлении радиуса Земли всегда имеют место разность температур, адиабатический температурный градиент и, следовательно, тепловой поток. Формальный анализ соотношения (18) позволяет оценить величину адиабатического градиента температур в стандартных условиях. В столбе воды он равен:

 $\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_p^{\text{H},0}} = \frac{981}{4,187\cdot10^7} = 2,35\cdot10^{-5}$ град/см.

Разумеется, столь малая разность температур не учитывается при термодинамическом анализе лабораторной системы и температура во всем объеме системы принимается постоянной. Однако при глубине океана в 7 км разность температур поверхностного и глубинного слоев воды составит (температура будет увеличиваться с глубиной):

$$\Delta T = 2,35 \cdot 10^{-5} \times 7 \cdot 10^{5} \approx 16^{\circ} \text{ K},$$

что является уже существенной величиной, влияющей на тепловой режим океана. В процессах космического масштаба при напряженности гравитационного поля, измеряемого тысячами земных g, и при соответствующих радиусах систем температуры, обусловленные только гравитационным полем (адиабатические температуры), могут, очевидно, достигать грандиозных величин, порядка десятков миллионов градусов.

В силу существования гравитационного поля статическое равновесие в природных макросистемах невозможно, они могут находиться лишь в состоянии динамического равновесия. Из соотношения (18) формально следует, что по этой же причине в природной системе не может иметь место ни абсолютный нуль температуры, ни ее абсолютный максимум, поскольку тогда было бы нарушено условие $\frac{dT}{dz} > 0$.

Если невозможно равенство температур в некотором конечном объеме системы, то, очевидно, невозможен ни нуль энтропии, ни ее максимум и, следовательно, «тепловая смерть» Вселенной невозможна, пока существует гравитационное поле.

Что касается горизонтальных осей, то практически на поверхности Земли, как и на поверхностях ее внутренних сфер, существует повсеместно некоторая элементарная разность напряженности полей $\Delta g \neq 0$ и $\Delta (\nabla T) \neq 0$, так как эквипотенциальные поверхности поля силы тяжести и изотермические поверхности не являются идеальными сферическими поверхностями. Переменное гравитационное поле, таким образом, обладает некоторой разностью потенциалов практически на любом отрезке длины и порождает повсеместную разность температурных потенциалов в объеме Земли, обусловливая существование не только радиальных, но и тангенциальных потоков вещества и энергии.

полученного соотношения (18) и его модификаций Из следует, что в геологическом процессе разности потенциалов ∇T и ∇p и напряженность поля силы тяжести g играют не менее важную роль, чем абсолютные значения потенциалов р и Т. Если последние определяют в основном тип и направленность химических реакций и фазовое состояние систем (кристаллическое, стеклообразное, жидкое и т. д.), то первые обусловливают возникновение химических систем как таковых в ходе процессов молекулярного переноса, их пространственную локализацию в виде геохимических и геологических образований. Не менее важна их роль и в конвективном перемещении магматических масс. Иными словами, они являются решающими факторами образования магматических и метаморфических фронтов. Следовательно, анализ напряженности полей силы тяжести, температур и давлений при совместном рассмотрении процессов молекулярного и конвективного переноса позволяет в принципе решать не только поставленную в настоящей работе задачу, но и количественно анализировать процесс фронтогенеза в геологии, в том числе, такие его частные проблемы, как степень концентрации искомого компонента в материнской породе, скорость перемещения магматического вещества, возможную форму залегания магматических тел и т. д.

Необходимо отметить, что если исследованиям геохимических систем в условиях изменяющихся *р* и *Т* посвящена обширная литература, то проблема влияния разностей потенциалов указанных выше полей на формирование геохимических и геологических систем изучена совершенно недостаточно.

ГЛАВА II

РАСЧЕТЫ ПО ФОРМУЛЕ УСЛОВИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Формула условни концентрации позволяет с известной степенью точности получать сведения о химическом составе вещества в различных точках разреза планеты, определять возможности стабильного существования конкретного (заданного) вещества в данной точке Земли, направленность химической эволюции геологических и планетарных систем в переменных силовых полях, исследовать взаимосвязи между физическими параметрами планеты и ее химическим составом и т. д. Область применения формулы является, таким образом, весьма обширной и затрагивает многие важные проблемы геологии, планетологии, геохимии и геофизики.

Во второй главе книги приведены решения нескольких конкретных задач из области геологии и планетологии, полученные на основе формулы условий концентрации. Приведенные расчеты иллюстрируют методику решения конкретных задач, область применимости метода и позволяют получить некоторые позитивные или непротиворечивые сведения о химическом строении Земли. Непротиворечивые решения являются доказательством справедливости формулы в конкретных областях ее применения. Некоторые задачи не имеют удовлетворительного решения в силу тех или иных причин; они приведены с целью иллюстрации условий разрешимости проблемы.

При исследованни формулы на предельные значения параметров системы и внешней среды можно получить сведения о химизме макросистем в экстремальных условиях, которые не могут быть достигнуты в эксперименте. Элементы такого анализа изложены в гл. II. 6. Часть полученных при анализе выводов является только формальным следствием условий концентрации, их физическая сущность проблематична, другие обладают, по-видимому, определенной степенью достоверности.

5. РЕШЕНИЯ КОНКРЕТНЫХ ЗАДАЧ Из области геологии и планетологии

Метод решения задачи определения химического состава системы по формуле условий концентрации заключается в оп-

ределении величины вероятной теплоемкости C_p^{ω} в заданной точке:

$$C_p^{\omega} = \frac{g}{(dT/dz)}$$

и в подборе веществ, удельная теплоемкость которых C_p^i удовлетворяет условию стабильности: $C_p^i \ge C_p^{\omega}$ при конкретных значениях температуры и давления в исследуемом районе.

Рассмотрим методику решения задачи на примере. Предположим, что необходимо построить модель химнческого разреза Земли в заданном интервале глубин. Решение задачи производится по следующей принципиальной схеме.

1. На основе имеющихся геофизических данных производится расчет величины C_p^{ω} для выбранных точек разреза и по ним строится кривая вероятной теплоемкости как функция глубины $C_p^{\omega} = f(h)$ (рис. 3). Рассчитывается удель-



Рис. 3. Схема графического определения зон концентрации:

ная теплоемкость C_{ρ}^{i} конкретного вещества в зависимости от температуры и давления (последний параметр существен только для газовых систем) с учетом фазового состояния вещества для каждой точки разреза. По точкам строится кривая C_{ρ}^{i} как функция глубины $C_{\rho}^{i} = C_{\rho}^{i}(h)$.

2. Точки *a*, *b*, *c* и *d* (см. рис. 3) пересечения кривых на плоскости будут, очевидно, соответствовать условиям динамического равновесия: $C_p^i = C_p^{\omega}$. На рис. 3 показано, что в случае, если температурный градиент убывает с глубиной (что свойственно области твердой Земли), то ниже глубины точки пересечения *a* вещество *i* будет находиться в неравновесном состоянии: $C_p^i < C_p^{\omega}$ и не сможет образовывать концентраций в этой зоне, то есть практически не будет здесь присутствовать. Выше точки пересечения кривых *a* существует условие $C_p^i > C_p^{\omega}$,

а — для литосферы, б — для атмосферы. Заштрихованная площадь соответствует зоне концентрации вещества і.

при котором данное вещество может находиться в стабильном состоянии, образовывать концентрации в этой области.

Мы имеем возможность, таким образом, провести нижнюю границу распространения исследуемого вещества (на рис. 3, а таким веществом является твердый и жидкий кальций в условиях геосинклинальных областей). Верхней границей распространения вещества будет являться в данном случае поверхность Земли.

Очевидно, что всякое вещество, имеющее бо́льшую глубину распространения, чем вещество *i*, сможет существовать стабильно и в более высоких горизонтах. Следовательно, мы можем составить список веществ, присутствующих в данной точке, то есть имеем возможность построить модель химического разреза Земли в некоторой области.

3. В атмосфере температурный градиент в общем уменьшается с высотой. В этом случае точки b и d пересечения кривых C_p^i и C_p^{ω} отметят не нижнюю, а верхнюю границу распространения вещества i (см. рис. 3, δ).

Остальные детали построения разреза не меняются (на рис. 3, б изображены области концентрации окиси углерода в атмосфере Венеры).

Некоторые особенности расчетов и графического изображения результатов пояснены в ходе решения задач.

При расчетах удобно применять следующие размерности величин: $[C_p] = Дж/г \cdot град$, $[g] = m/c^2$, $[\nabla T] = град/км. В этом$ случае коэффициент пропорциональности (k) между величина $ми, стоящими справа и слева от знака (<math>\geq$), равен единице. Если градиент давления в соотношении (19) выражен $[\nabla p] = aтм/км$, плотность $[\rho] = r/cm^3$, а остальные размерности прежние, то k = 0,1013, Если $[\Delta p] = 6ap/км$, то k = 0,1.

Очевидно, чем точнее учтены значения независимых параметров, входящих в формулу условий концентрации, тем достовернее полученный вывод. Задача может стать нерешаемой или иметь неопределенное решение, если вводимые в анализ данные о величине силы тяжести, температурного градиента и удельной теплоемкости веществ определены с существенной погрешностью. Особенно важно значение температурного градиента, от величины которого в основном зависит химизм геологических систем.

Ошибка в определении величины теплоемкости обычно составляет 0,1—1%, поэтому вычисления следует производить с точностью до второго знака после запятой.

Расчет 1. Определение химического состава центра Земли. К области центра Земли отнесем сферу, поверхность которой находится на глубине 6023 км. Для расчетов величины C_{ρ}^{ω} примем значения величин параметров по решению I Булларда: g=1,22 м/с², p=3,59·10¹² дн/см², p=12,61 г/см³ (см. табл. 2).

Согласно температурной кривой, предложенной Е. А. Любимовой (Гутенберг, 1963), температура в центре Земли равна примерно 4200° С, прирост температуры на участке от поверхности ядра до глубины порядка 5000 км составляет около 80° К (см. рис. 2), что соответствует температурному градиенту порядка 0,04 град/км. Нами абсолютная температура в центре Земли принимается равной 7000° К при температурном градиенте, равном 0,08 град/км (см. рис. 2). На описываемой глубине принятая температура составляет условно 6980° К.

В соответствии с принятыми условиями величина вероятной теплоемкости на заданной глубине равна:

$$C_p^w = \frac{1,22}{0,08} = 15,25$$
 Дж/г.град.

Столь высокой теплоемкостью могут обладать лишь элементы с наименьшим атомным весом, поскольку, согласно закону Дюлонга-Пти, удельная теплоемкость обратно пропорциональна атомному весу элементов. Мы вправе предположить, что веществом, составляющим центр Земли, является водород. Теплоемкость молекулярного водорода при $T = 5000^{\circ}$ К (указана максимальная величина T, для которой в распоряжении автора имеются табличные данные) равна 20,25 Дж/г град (Варгафтик, 1963).

Любой другой элемент таблицы Менделеева и его соединения, в том числе и соединения с водородом, будут иметь меньшую удельную теплоемкость и, следовательно, меньшую вероятность существования в центре Земли (например, гелий имеет $C_p = 5,19 \ \text{Дж/r} \cdot \text{град}$). Сходимость величины вероятной теплоемкости C_p^{ω} с величиной теплоемкости водорода вполне удовлетворительная и соответствует условиям стабильности этого вещества.

\ Необходимо далее оценить плотность водородного вещества в центре планеты. Вследствие сверхвысоких давлений водород находится в вырожденном, «металлизованном» состоянии. Однако при «металлизации» водорода в состоянии вырождения находятся только его электроны, что же касается ионной (в данном случае протонной) части вещества, то она предположительно по-прежнему подчиняется уравнению состояния идеальных газов. Плотность электронного газа определим по формуле (Аллер, 1955):

$$\rho_{\vartheta} = \sqrt[5]{\left(\frac{p}{K}\right)^3} \cdot \mu',$$

где K — коэффициент, равный 9,913 · 10¹² ед. СГС; μ' — средняя масса, приходящаяся на один электрон (для водорода $\mu'=1$); p — давление, дн/см². При давлении $p=3,59 \cdot 10^{12}$ дн/см² $\rho_{9}=0,54$ г/см³. Плотность электронного газа, следовательно, невелика. Гораздо более важное значение имеет, по-видимому, протонная составляющая водородного вещества. Рассчитаем ее плотность по уравнению состояния идеальных газов:

$$\rho = \frac{\mu p}{RT} = \frac{2,016 \times 3,59 \cdot 10^{12}}{8,314 \cdot 10^7 \times 6,98 \cdot 10^3} = 12,49 \text{ r/cm}^3.$$

Сходимость полученной величины с определением плотности по решению I Булларда (р=12,61 г/см³) вполне удовлетворительная.

Атомарный водород H также удовлетворяет условиям стабильности при принятых термодинамических параметрах центра Земли ($C_p^{\rm H} = 20,63 \, \text{Дж/г} \cdot \text{град}$), но его плотность по аналогичному расчету составляет 6,25 г/см³, что значительно меньше плотности, рассчитанной по геофизическим данным. Учитывая неопределенность предположений относительно температуры, давления и плотности вещества в центре Земли, это решение также можно считать непротиворечивым.

На основании вышеизложенного можно предположить, что наиболее вероятен водородный состав центра планеты. Предположения о возможности существования водорода в ядре Земли высказывались ранее (Ритман, 1964; Lynch, 1937). По представлениям этих исследователей, существенное количество водорода в ядре Земли сохранилось от материи, из которой образовалась Земля. О возможном присутствии легких газов в ядре Земли писал В. Н. Лодочников (1939).

Напомним, что формула условий концентрации определяет химический состав вещества в условиях достигнутого равновесия между системой и внешней термодинамической средой; если скорость релаксации химического равновесия была меньше скорости температурных изменений, то ядро, разумеется, может содержать и другие вещества, оставшиеся от предыдущих эпох существования планеты.

Характерно, что водород, легчайшее из веществ, обладает единственной в своем роде способностью к уплотнению под дейстием стационарных сверхвысоких давлений. Этому обстоятельству способствует, видимо, малый ковалентный радиус атома водорода (0,31 Å по Паулингу) и сравнительно легкая деформируемость электронной оболочки. При давлении в миллионы атмосфер он обладает, вероятно, свойствами твердого тела по отношению к сейсмическим волнам.

Представление о водородном составе ядра Земли более соответствует понятию единства строения Солнечной системы, чем гипотеза железо-никелевого или железо-кремнистого ядра,

поскольку оно устраняет принципнальные различия в строении Солнца, с одной стороны, Земли и других планет Солнечной системы — с другой.

Расчет 2. Определение максимального атомного веса элементов, способных образовывать концентрации в приповерхностных условиях Земли. Поскольку вещество неизвестно, предположим, что оно состоит из одинаковых атомов. Тогда по закону Дюлонга-Птн и в соответствии с формулой условий концентрации:

$$C_p^i = \frac{24,94}{\text{AT. B.}} = \frac{g}{(dT/dz)}.$$

Отсюда определим максимально возможный атомный вес:

At. b.
$$\leq \frac{24,94 (dT/dz)}{9,81}$$
.

Необходимо задаться величиной максимально возможного температурного градиента литосферы. Как было отмечено ранее, величина осредненного температурного градиента в зонах действующих вулканов может достигать 90—100 град/км. В таком случае максимально возможный атомный вес простых веществ литосферы составит:

В таком случае максимально вославит: тых веществ литосферы составит: при $\frac{dT}{dz} = 90$ град/км ат.в. $\leq \frac{24,94 \times 90}{9,81} \approx 229$, при $\frac{dT}{dz} = 100$ град/км ат. в. $\leq \frac{24,94 \times 100}{9,81} \approx 254$.

Полученные цифры максимального атомного веса соответствуют элементам ряда актинондов (от актиния до менделевия), т. е. завершающим элементам таблицы Менделеева. Полученное решение является непротиворечивым.

Очевидно, что любое соединение указанных элементов с более легкими элементами, например с кислородом, понизит удельную теплоемкость вещества, т. е. сделает его стабильным в более холодных температурных зонах, расширит область распространения этого элемента. Иными словами, соединения будут иметь бо́льшую вероятность существования (концентрации) в условиях литосферы, чем чистые актиноиды. Например, для чистого урана и его соединения с кислородом UO_2 разница в минимально необходимом для концентрации температурном градиенте составляет при $T=25^{\circ}$ С (Краткий справочник физико-химических величин, 1967; Верятин и др., 1965):

Вещество	Молекулярный вес	С _р , Дж/моль•град	С _р , Дж/г∙град	$\frac{dT}{dz}$ MUHUM.,
U ^α , _{тв}	238	26,71	0,12	81,8
UO ₂ , тв	270	63,76	0,24	40,9

Температурный градиент порядка 40 град/км свойствен геосинклинальным областям и встречается значительно чаще, чем температурный градиент порядка 80—100 град/км.

48

Расчеты по формуле условий концентрации показывают, что между предельными значениями атомных весов элементов, встречающихся в литосфере, и предельными значениями температурного градиента и напряженности поля силы тяжести существует определенная зависимость.

Сформулируем теперь задачу несколько по-иному и определим минимально необходимый температурный градиент литосферы, позволяющий термодинамически стабильно существовать (образовывать концентрации) гипотетическому элементу № 126. Массовое число указанного сверхэлемента примем равным 310. Отсюда

 $\frac{dT}{dz} \ge \frac{9.81 \times 310}{24,94}; \quad \frac{dT}{dz} \ge 122$ град/км.

Столь высокий температурный градиент присущ только действующим вулканам. Некоторое теоретическое значение имеет величина силы тяжести: чем она меньше, тем больше вероятность концентрации сверхэлемента. Следовательно, на экваторе эта вероятность больше, чем в средних широтах. При кислом составе вулканических пород эта вероятность больше, чем при основном составе (за счет разности в плотностях).

Если перейти от температурного градиента к тепловому потоку, то при k=0,006 кал/см · с · град минимально необходимый тепловой поток в зонах возможной концентрации сверхэлемента № 126 составит 7,26 мккал/см² · с. Судя по величинам тепловых потоков, приведенным в справочнике С. Кларка (1969), осредненные значения тепловых потоков подобной интенсивности могут встречаться в некоторых районах земного шара.

Расчет 3. Построение модели химического разреза Земли от ее центра до поверхности. Путем расчетов, аналогичных предыдущим, можно найти значение вероятной теплоемкости C_p^{ω} любой точки разреза Земли и, следовательно, построить модель ее химической структуры на всем протяжении от центра до поверхности. Здесь, однако, мы сталкиваемся с неопределенностями в решении, не связанными со свойствами самой формулы. Речь идет о неоднозначности геофизических данных, касающихся оценки величин температуры и силы тяжести в нижней мантии и ядре Земли. Положение усугубляется тем обстоятельством, что для областей температур порядка нескольких тысяч градусов и сверхвысоких давлений не всегда имеются экспериментальные данные по теплоемкостям веществ.

Поскольку здесь не предполагается проведение сравнительного анализа многочисленных и разноречивых моделей распределения температур и силы тяжести в функции глубины, предоставляемых геофизикой, то ограничимся рассмотрением гипотетической схемы равновесной химической стратификации Земли, выбирая среди геофизических данных нанболее приемлемые, с нашей точки зрения.

В качестве модели распределения силы тяжести в функции глубины примем решение I Булларда (см. табл. 2). Наиболее сложным представляется выбор температурной кривой. От заданной величины температурного градиента в существенной степени зависит величина вероятной теплоемкости. Если учесть, что значения удельных теплоемкостей многих сложных соединений расположены весьма «плотно», то зависимость получаемых результатов от вводимых в анализ величин температурного градиента становится очевидной.

В сводке Б. Гутенберга (1963) указывается, что температура на границе ядра Земли может быть оценена пределами от 1500° С до 10 000° С (оценка Ферхугена по данным шестнадцати авторов за период 1915—1956 гг.). Б. Гутенберг привел также следующие данные: Мики на основе теории твердого тела оценил значения температур на поверхности ядра в 5000—10 000° К; Шима с помощью аналогичных методов получил значения температур порядка 3000—7000° К; Хьюс, исходя из электропроводности мантии, оценил температуру пограничного слоя ядра в 10 000° К; Вихерт указывал, что температура в центре Земли должна быть менее 8000° К; Кнопов и Мак-Дональд, исходя из гипотезы о сильном магнитном поле во внутреннем ядре, считают, что абсолютная температура вблизи центра Земли превышает 4000° С.

Автором при расчетах вероятной теплоемкости принимается кривая распределения температур, наиболее соответствующая, по его мнению, равновесной химической стратификации планетного вещества. Она удовлетворяет следующим условиям:

1) до глубины порядка 750 км принятая кривая совпадает с кривой температур Джеффриса (Гутенберг, 1963);

2) в области нижней мантии, на глубине 950—2900 км, температурный градиент принимается постоянным, равным примерно 1 град/км;

3) на поверхности ядра температура принята равной 6000° С.

Принятая при расчетах кривая температур приведена на рис. 2. Она отмечает несколько более высокие температуры, чем у других авторов, и лежит выше кривой плавления пород нижней мантии по данным Р. Аффена (Гутенберг, 1963), но, как следует из приведенных выше оценок температуры ядра, не выходит за пределы допустимых представлений о температурном режиме глубинных зон планеты.

Ядро Земли. При решении предыдущей задачи уже было отмечено, что наиболее вероятен водородный состав центра Земли. Принятый температурный градиент на глубине порядка 6000 км равен 0,08 град/км. Поскольку с увеличением расстояния от центра Земли величина силы тяжести увеличивается, то следует предполагать и некоторое адиабатическое увеличение температурного градиента в этом направлении. Теплоемкость водорода $C_p^{H_a} = 20,25 \text{ Дж/г} \cdot \text{град можно считать}$ постоянной величиной.

На глубине 4982 км (зона F, см. рис. 2) адиабатический температурный градиент будет равен:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_{g}^{H_{2}}} = \frac{4.82}{20.25} = 0.24$$
 град/км,

т. е. увеличится примерно в три раза. Общее понижение температуры в области внутреннего ядра составит, таким образом, примерно 150----180°.

Аналогичный расчет для зоны *E* (внешнее ядро) показывает, что вблизи поверхности внешнего ядра адиабатический градиент равен:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{10,82}{20,25} = 0,53$$
 град/км.

Общее понижение температуры на отрезке радиуса Земли от центра планеты до поверхности внешнего ядра составит в этом случае величину порядка 700—800°, что позволяет определить условную (расчетную) температуру в центре Земли в 7000° К.

Указанные адиабатические градиенты температур обеспечивают стабильное существование водорода в ядре Земли. В целом они, как и абсолютные температуры описываемых зон, не выходят за рамки имеющихся представлений о температурном режиме ядра планеты.

Несколько иначе дело обстоит с плотностью вещества. Резкое снижение давления на пути от центра планеты до поверхности внешнего ядра приводит к существенным расхождениям в значении плотности вещества по Булларду и плотностью молекулярного водорода H₂, рассчитанной по уравнению состояния идеальных газов.

В области внутреннего ядра разрыв в величинах указанных плотностей невелик; вблизи зоны F (глубина 4982 км) плотность оценивается следующими цифрами:

расчетная плотность $\rho = \frac{3, 2 \cdot 10^{12} \times 2,016}{8,314 \cdot 10^7 \times 6, 8 \cdot 10^8} = 11,41$ г/см³, плотность по Булларду $\rho = 12,28$ г/см³.

Но у границы внешнего ядра расхождение в значениях плотностей становится значительным:

расчетная плотность $\rho = \frac{1,32 \cdot 10^6 \times 2,016}{8,314 \cdot 10^7 \times 6,3 \cdot 10^8} = 5,08$ г/см³, плотность по Булларду $\rho = 10,06$ г/см³.

Возникшее противоречие может быть устранено предположением о существенно гелиевом составе внешнего ядра. Рас-

4*

четная плотность гелиевого вещества в области верхней границы внешнего ядра составляет 10,09 г/см³, что близко к значению плотности, полученной Буллардом (р=10,06 г/см³).

С другой стороны, температурный градиент, необходимый для равновесного существования гелия, должен быть больше или равен:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{10,82}{5,19} = 2,09$$
 град/км,

т. е. в четыре раза превышать предполагаемую величину температурного градиента в этой области. В этом случае абсолютная температура на поверхности внутреннего ядра и в центре Земли составит примерно 9000—10 000° К, что повлечет за собой соответствующие изменения в величине плотности вещества или давления (при расчетах по уравнению состояния идеальных газов).

Возможен второй вариант объяснения анализируемой ситуации, не требующий введения поправок к величинам термодинамических параметров. Известно, что гелий остается жидким в условиях, когда все другие вещества переходят в твердое состояние. Можно предположить, что он сохраняет свойства жидкости и в условиях температуры и давления ядра Земли. Это свойство гелия предопределяет возможность существования конвективных потоков вещества в зоне внешнего ядра и непроходимость поперечных сейсмических волн через эту зону. В свою очередь конвективный массообмен, как уже отмечалось в гл. I.4, повышает эффективную теплоемкость систем, обеспечивая тем самым относительную стабильность вещества в зонах, где его индивидуальная теплоемкость недостаточна.

Уходу гелия из области внешнего ядра в зону более высоких температурных градиентов, т. е. ближе к поверхности Земли, препятствует, вероятно, зона низких температурных градиентов нижней мантии. Можно предположить, что гелий остался в ядре Земли от ранних эпох формирования планеты, удерживаемый этим своеобразным экраном.

По данным В. Жаркова (1962), в зоне *F* имеет место переход от эффективно твердого состояния вещества к эффективно жидкому; по нашим представлениям, здесь осуществляется переход от эффективно твердой водородной среды к эффективно жидкой водородно-гелиевой среде.

Нижняя мантия, зона D (глубина 2900—950 км, см. рис. 2). В зоне D температура понижается от 6000 до 4000° C, средний температурный градиент в этой зоне составляет. около 1,0 град/км. Величина вероятной теплоемкости изменяется от $C_p^w = \frac{9,80}{1,0} = 9,80$ Дж/г·град до $C_p^w = \frac{10,82}{1,0} = 10,82$ Дж/г·град. Величина вероятной теплоемкости в нижней мантии остается весьма высокой. Следовательно, вещество, слагающее описываемую зону, должно обладать сравнительно высокой удельной теплоемкостью. Кроме того, оно должно соответствовать сейсмической модели нижней мантии: по сейсмическим данным, нижняя мантия представляет собой монотонную твердую среду с плотностью, плавно увеличивающейся с глубиной. Исходя из значений величин удельной теплоемкости веществ (табл. 4), можно предположить, что в нижней мантии наиболее вероятен легкий металл и его соединения с водородом, скорее всего, литий и гидрид лития LiH.

Твердый литий вблизи точки плавления (453°К) имеет удельную теплоемкость, равную 4,24÷5,61 Дж/г•град (Дуглас и др., 1959), и плотность $\rho = 0,53$ г/см³. Удельная теплоемкость гидрида лития в стандартных условиях равна 4,38 Дж/г•град (Верятин и др., 1965), плотность равна 0,76÷0,80 г/см³. Гидрид лития является весьма прочным соединением и имеет сравнительно высокую точку плавления (1118° К в стандартных условиях).

Экспериментальные данные по теплоемкости, плотности и структуре решетки гидрида лития и самого лития для значений температуры и давления, характеризующих нижнюю мантню (давление от 380 тыс. атм до 1320 тыс. атм, температура от 4000 до 6000° С) отсутствуют. Можно в качестве неопределенного предположения допустить, что литий и водород в указанных условиях образуют неизвестное в приповерхностных зонах структурное соединение, обладающее величиной удельной теплоемкости порядка 10 Дж/г.град и плотностью порядка 5 г/см³. Одной из возможных форм такого соединения является, по-видимому, твердый раствор водорода в металлическом литни с предельно плотным заполнением межатомного пространства. Что касается требуемой величины удельной теплоемкости, то указанное противоречие может быть устранено путем увеличения предполагаемого значения среднего температурного градиента в описываемой зоне до 2 град/км. Но в таком случае расчетное значение температуры на поверхности внешнего ядра следует **увеличить** до 8000°C.

Постоянство температурного градиента в нижней мантии и существенный разрыв между величинами удельной теплоемкости гидрида лития и соединений других элементов определяют, видимо, монотонность химического состава и сейсмической характеристики нижней мантии.

Граница между ядром и нижней мантией представляет, таким образом, раздел между зоной жидкого водородногелиевого вещества и зоной твердого гидрида лития.

.

Удельные теплоемкости некоторых характерных веществ и вычисленные значения температурного градиента

Вешество и агрегатное	Молеку- лярный	Условия		C	⊽Т (рав-	Лите- ратурн.
состояние	(атомный) вес	р, атм	<i>Т</i> , °К	дж/г∙град	град/км	источ- ник
H, Γ	1,008 2,016 4,003 6,939 7,947 10,811 122,312 9,012 10,013 12,011 12,011		5000 453 298 2300 2500 1500 2000 2300 1200	$\begin{array}{c} 20,63\\ 20,25\\ 5,19\\ 4,24-5,61\\ 4,38\\ 4,52\\ 4,55\\ 3,15\\ 3,81\\ 2,15\\ 2,04 \end{array}$	$ \begin{vmatrix} 0,45\\ 0,49\\ 1,90\\ 2,32-1,76\\ 2,49\\ 2,17\\ 2,16\\ 3,127\\ 2,59\\ 4,58\\ 4,83\\ \end{vmatrix} $	1 2 2 5 3 3 2 3 2 1 1
го ряда (орненти- ровочно) Углеводороды наф- тенового ряда (орн-		700	700	4,56	2,16	2
ентировочно), биту- мы Углеводороды арома- тического ряда,	_	1	1500	4,23	2,33	2
нефть (ориентиро- вочно) В4С, тв	44,252 19,032 28,086 24,312 22,99 40,097 26,981 28,016 15,999 18,016 28,011 44,011	1 	$\begin{array}{c} 1500\\ 1370\\ 1370\\ 1000\\ 900\\ 1000\\ 1000\\ 2000\\ 2000\\ 2000\\ 973\\ 2000\\ 1500\\ \end{array}$	4,20 2,27 2,40 1,51 1,23 1,21 1,18 1,286 1,176 3,45 1,297 1,335	$\begin{array}{c} 2,35\\ 4,34\\ 4,10\\ 6,52\\ 7,51\\ 8,01\\ 8,35\\ 7,66\\ 8,40\\ 2,86\\ 7,60\\ 7,37\end{array}$	2 3 1 1 1 3 1 2 2 2 2 2
Аладов, тв (рекристоба- лит) Al2O3, тв (а-корунд) NH3, г MgO, тв MgSiO3, тв (энстатит) MgAl2O4, тв (шпинель) Fe, тв Na2O, тв Na2O, тв (нефе.	60,084 101,96 17,031 40,310 100,398 142,275 55,847 61,98	1100 	$ \begin{array}{r} 1000 \\ 1000 \\ 560 \\ 1000 \\ 1$	1,14 1,216 3,85 1,22 1,281 1,243 1,033 1,02	8,64 8,10 2,56 8,07 8,23 7,92 9,535 9,66	1 1 2 1 4 4 1 1
лин)	142,057	-	1000	1,256	7,84	4
рит)	140,710	-	1000	0,992	7,78	4

ι.

54

,

Окончание табл. 4

Вешество и агрегатное	Молеку- лярный	Ус	ловия	c_	⊽Т (рав-	JIETC-
состояние	атомный) вес	р, атм	<i>т</i> , °ң	р, Дж/г.град	град/км	источ- ник
FeO, тв	71,847		1000	0,817	.12,06	3
Са, тв	40,08		1000	0,80	12,31	
СаО, тв	56,08	-	1000	0,95	10,36	
К, тв	39,102	—	300	0,78	12,63	
К ₂ О, тв	94,204		980	0,986	10,00	3
S, тв	32,064	—	300	0,711	13,85	
CaMgSi ₂ O ₆ , тв						
(днопсид)	216,564		1000	1,143	8,62	4
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , тв					1	1.
(анортит, стекло)	278,214	-	1000	1,151	8,56	4
Fe ₂ SiO ₄ (фаялит) .	203,780		1000	0,929	10,60	4
СаСО ₃ , тв (кальцит)	64,019	!	773	1,373	7,17	4
KAlSi ₃ O ₈ , тв (орток-		1				
лаз, стекло)	278,341	-	1000	1,168	8,43	4
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH), тв						1
(серпентин)	277,108		298	0,888	11,09	4
FeTiO ₃ , тв (ильменит)	151,747	-	1000	0,875	11,26	4
·Cr ₂ O ₃ , тв	56,08		1000	0,84	11,73	1
Гранит (вычислено]			1	
по среднему соста-			ļ		1	
ву)		- 1	273	0,65	15,15	
Гранодиорит (вычис-						
лено по среднему	1				1	i
составу.			273	0.70	14.07	6
Базальт, габбро		I	273	0.85	11.59	6
Гнейс		l	273	0.74	13.31	6
Гранито-гнейс		1	273	0.79	12.47	6
Метаморфические	1		2.0			
сланиы			973	0.80	12 31	6
Квариит, глинистые	1		2.0	0,00	12,01	ľ
сланны	_		338	0 77	19 70	6
Известняк			202	0,68	14 48	a l
Ар тв	107 868	ļ —	1000	0.00	36 48	
	1106 067		1000	0,27	67 00	1 1
S110 ₀ τ _B	150,60		1000	0,147	18 11	
UO ₂ TR	100,09		1000	0,044	97 09	
	210,00	1	1000	0,002	21,30	*
			-	-		

Примечание. Прочерк означает, что данное условие несущественно (для твердых тел) или темлоемкость рассчитана для ндеально-газового состояния. Для большинства веществ теплоемкость приведена к температуре 1000° К (примериая темперагура магматического очага) или к 273° К; в остальных случаях указаны маконмальные значения *p* и *T*, для которых автор располагает табличными данными. Равновесный температурный градиент, рассчитанный по формуле (18), соответствует условию динамического равновесия данного вещества при значения силы тяжести *g*=9,85 м/с³.

Литературные источники: 1. Краткий справочник физико-химических величин, 1967; 2. Варгафтик, 1963; 3. Верятин и др., 1965; 4. Карпов и др., 1968; 5. Дуглас и др., 1959; 6. Берч и др., 1949.

55

Верхняя мантия, зона С (глубина 950—450 км, см. рис. 2). Температура понижается на этом участке кривой от 4000 до 2650°С. Температурный градиент составляет в среднем 2,70 град/км и средняя величина вероятной теплоемкости равна:

$$C_p^{\omega} = \frac{9,82}{2,70} = 3,64$$
 Дж/г.град.

В зоне *С* возможно стабильное существование водорода, лития, его гидрида LiH и гелия. Существенное уменьшение величины вероятной теплоемкости позволяет предполагать появление здесь новых веществ; в соответствии с данными табл. 4 здесь можно ожидать появление бора и его гидридов типа В_nH_m.

Зона C, таким образом, по сравнению с нижней мантией имеет несколько большее разнообразие слагающих ее химических веществ. Ее можно охарактеризовать как зону легких металлов и их гидридов (рис. 4).



Рис. 4. Схема химической зональности Земли: / — область волновода и эклогитовый слой. Состав: Na, Mg, Si, Al, N₂, H₂O, O₂, Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, CO,²O₃, шпинель, энстатит. 2 — зона карбидов. Состав: Ве, Be,C, Be,C, C (графит, алмаз), CH₄, битумы, нефть.

Верхняя мантия, зона В (глубина от 450 км до нижней границы тектоносферы, примерно до глубины 200 км, см. рис. 2). На этом отрезке температура снижается с 2650 до 1350° С. Средний температурный градиент равен 5,2 град/км и средняя величина вероятной теплоемкости равна:

$$C_{\rho}^{\omega} = \frac{9,82}{5,2} = 1,89$$
 Дж/г.град.

Пользуясь табл. 4, находим, что в зоне *В* возможно появление атомарного бериллия, гидрида бериллия ВеН, углерода в форме графита и алмаза, метана СН₄, битумов, ароматических углеводородов (бензола) и, возможно, нефти. Характерно появление карбидов легких металлов типа B_4C и Be_2C . Последние представляют собой весьма тугоплавкие $(T_{nn} \approx 2500^{\circ} C)$ прочные соединения (Косолапова, 1968), и, видно, именно они определяют физические свойства описываемой зоны. Ее можно назвать зоной карбидов. Некоторое понижение скоростей сейсмических волн в слое Голицина (глубина 450 км) можно объяснить, исходя из формального анализа условий концентрации вещества, обогащением этого слоя ароматическими углеводородами и метаном.

Верхняя мантия и земная кора (глубина от 200 км до поверхности; тектоносфера по В. В. Белоусову, 1966). Температура, согласно принятой нами кривой температур, совпадающей на этом участке разреза с кривыми температур многих других авторов (см. рис. 2), понижается здесь с 1350 до 15° С. Температурный градиент составляет 6,67 град/км, и величина вероятной теплоемкости равна 1,48 Дж/г.град.

Судя по табл. 4, описываемая зона не должна отличаться по химическому составу от нижележащей зоны карбидов, и следовало бы ожидать, что зона карбидов протянется до земной поверхности. Однако полученный вывод противоречит геологической реальности, и для объяснения возникшего противоречия можно предположить следующее.

Температурный градиент порядка 6-7 град/км определяется, вероятно, некоторыми сравнительно равномерно распределенными в объеме земного шара стационарными тепловыми источниками или стационарным тепловым источником центрального типа, расположенным в районе ядра планеты. Величина температурного градиента, определяемая этими источниками, в современную эпоху Земли для всех зон, кроме тектоносферы, близка к равновесной. В зоне тектоносферы указанный температурный градиент является минимально низким, фоновым. С другой стороны, разнообразие силикатных пород литосферы свидетельствует о существовании в этой зоне Земли повышенных температурных градиентов, термодинамически разрешающих возникновение силикатов. Мы приходим, следовательно, к тривиальному решению: в области тектоносферы существуют местные источники тепла, увеличивающие ее тепловой поток по сравнению с фоновым. Местные источники тепла распределены, очевидно, неравномерно, очагами, кроме того, они нестационарны, в связи с чем для области тектоносферы характерны значительные вариации температурного градиента в пространстве и времени, особенно существенные в зоне земной коры.

Поскольку местные источники тепла нестационарны, то все области земной коры в тот или иной исторический период испытали (или испытывают) некоторую определенную степень разогрева и последующего охлаждения. Максимум разогревания (увеличения температурного градиента) приходится, очевидно, на фазу инверсии геосинклинали.

Рассмотрим гипотетический разрез тектоносферы на стадии разогревания некоторого участка. при геосинклинальном режиме. Модели строения участков тектоносферы с иным тепловым (тектоническим) режимом будут рассмотрены в следующем расчете.

Как уже было отмечено, при температурном градиенте порядка 6—7 град/км в зоне карбидов не произойдет никаких химических изменений. Но уже небольшое локальное повышение температурного градиента до величины 8,0-8,5 град/км ($C_p = 1,23-1,6$ Дж/г·град) приведет к тому, что в зоне разогрева смогут образовывать концентрации атомы кремния, магния, алюминия, натрия, молекулы кислорода и азота (см. табл. 4).

Ранее нами уже было принято положение, что в исследуемой области возможно образование лишь таких соединений, все химические элементы которых соответствуют условиям концентрации в данной области. Это правило важно при анализе условий зарождения сложных силикатов, так как теплоемкости соединений часто оказываются более высокими, чем теплоемкости составляющих элементов. Руководствуясь принятым правилом и данными табл. 4, приходим к заключению, что в зоне разогрева при повышении температурного градиента до 8,0-8,5 град/км может возникнуть ряд важных породообразующих соединений, таких, как кремнекислота SiO₂, водный флюнд H₂O, углекислый газ CO₂, окись углерода CO, окислы — корунд Al₂O₃ и MgO, а также муассанит SiC, аммиак NH3, шпинель и силикаты — энстатит, нефелин и др., при условии, что их образование при местных величинах р и Т не запрещено законами термодинамики обратимых процессов.

Таким образом, переход от температурного градиента в 6—7 град/км к градиенту 8,0—8,5 град/км приведет к важнейшим петрохимическим последствиям: в зоне разогрева сконцентрируются свободный кислород, кремнекислота, магний и другие ведущие компоненты петрологических систем, возникнут окислы магния, натрия и алюминия и некоторые силикаты, т. е. будут заложены очаги магмообразования. Можно предположить, что наблюдаемый во многих районах земного шара слой пониженных скоростей сейсмических волн, расположенный на глубине 60—200 км (волновод), имеет именно эту физико-химическую природу (см. рис. 4).

Характерно, что при описываемых термодинамических условиях будет зарождаться щелочная (натриевая) и ультраосновная (магниевая) магма. Действительно, при указанном тепловом режиме магма не может быть значительно обогащена типичными элементами основных пород — кальцием и железом. Эти элементы смогут образовывать концентрации лишь при более высоком температурном градиенте, следовательно, они будут располагаться выше по разрезу. Мы приходим, таким образом, к выводу, что при соответствующем разогреве на глубине 60—200 км будут зарождаться существенно магниево-натриево-алюминиевые породы, вероятно, типа пироповых перидотитов, эклогитов, пикритов, кимберлитов, характерные для эклогитовой зоны планеты.

Поскольку разогрев носит локальный, очаговый характер, то и очаги магмообразования перемежаются с веществом зоны карбидов. Вследствие этого, в составе перечисленных пород можно ожидать присутствия алмазов, графита, битумов и признаков нефти. Неповсеместное, локальное развитие волноводов, устанавливаемое сейсмическими наблюдениями, объясняется, по-видимому, этой же причиной.

Кимберлиты являются наиболее глубинными из известных нам типов магматических пород, и было бы важным сравнить их состав с предполагаемой моделью химического разреза Земли.

Отмечаются следующие характерные особенности петрографии и геологии кимберлитов: кимберлит — практически единственная коренная алмазоносная порода; кимберлитовая магма существенно магниевая и сравнительно бедна железом; известны многочисленные случаи связи с кимберлитовыми трубками проявлений нефтегазоносности. Битумы, газы метанового ряда и жидкая нефть встречены, например, в Якутии, на участках трубок Удачная, Зарница и др. (Васильвстречены, например, ев и др., 1961). В кимберлитовых породах встречается муассанит. Все эти фактические наблюдения совпадают с предполагаемой характеристикой описываемой зоны, рассчитанной по формуле условий концентрации вещества. В свою очередь, предполагаемая модель строения верхней мантии, в частности эклогитового слоя, позволяет, в первом приближении, объяснить отмеченные выше особенности кимберлитового магматизма.

Следующим важным термодинамическим событием является увеличение температурного градиента до величины 12 град/км ($C_{zp} = 0.82 \, \text{Дж/г} \cdot \text{град}$). Согласно табл. 4, в даннсй зоне разогрева концентрируются атомы калия, кальция и железа. Кроме того, в описываемой зоне разрешено образование окислов указанных металлов и практически всех породообразующих силикатов, в том числе, форстерита, диопсида, анортита, ортоклаза, а также кальцита, хромита, ильменита и т. д. Таким образом, если при разогревании некоторой области литосферы температурный градиент повысится до величины порядка 12 град/км, то в этой зоне смогут зарождаться в принципе все важнейшие петрографические типы горных пород. Однако преимущественное развитие в данной области, судя по табл. 4, получит базальтовая магма (кислые породы имеют несколько более низкую теплоемкость и будут формироваться, как далее будет показано, в более высоких зонах литосферы). Здесь произойдет, видимо, и окончательное формирование щелочной ультраосновной магмы и ультраосновной магмы нормального ряда.

Теплоемкость серпентина ($C_p = 0,888$ Дж/г.град при $T = 298^{\circ}$ K), силлиманита и других минералов ультраметаморфических комплексов близка к значениям удельной теплоемкости минералов основных пород. Следовательно, ультраметаморфический комплекс пород возникает примерно при тех же граднентах теплового и гравитационного полей, что и базальтовая магма. Петрохимические факторы, определяющие формирование того или иного из этих геохимических комплексов, лежат за пределами полученного соотношения концентрации.

Можно высказать предположение, что массовое образование силикатов в зоне температурного градиента порядка 12 град/км определяет возникновение и глубинное положение раздела Мохоровичича. Следовательно, раздел Мохоровичича термодинамически отмечает предельную глубину распространения температурного градиента $\nabla T \approx 12$ град/км на стадии геосинклинального развития данного региона. С петрографических позиций граница Мохоровичича, согласно полученным данным, является разделом зоны базальтов (и ультраметаморфических пород) и зоны эклогитов. Полученный вывод непротиворечив и соответствует принятой в геологии концепции строения описываемой области Земли.

Конкретное распределение очагов зарождения силикатов, как уже отмечалось, решающим образом зависит от колебаний величины теплового потока (температурного градиента). С этим обстоятельством связана, по-видимому, непостоянная глубина раздела Мохоровичича. Отметим, что в силу малой скорости релаксации химического неравновесия раздел Мохоровичича, возникнув в геосинклинальную стадию развития региона, может существовать и при меньших температурных градиентах уже в неравновесном состоянии как реликт прошлой эпохи развития данного региона.

Несколько особое положение занимает железо. Теплоемкость чистого железа относительно высока ($C_p = 1,033 \ \text{Дж/r} \cdot \text{град}$ при $T = 1000^{\circ}$ K) и занимает промежуточное положение между теплоемкостями магния и алюминия, с одной стороны, и кальция — с другой (C_p соответственно равны 1,31—1,18 и 0,80 Дж/г · град при $T = 1000^{\circ}$ K), в то время как у окислов железа теплоемкость сравнительно небольшая (у FeO $C_p =$ =0,817 Дж/г·град при $T=1000^{\circ}$ К). Чистое железо по своим теплоемкостным свойствам, таким образом, несколько изолировано от других компонентов силикатной магмы, и можно высказать гипотетическое предположение, что в зоне раздела Мохоровичича существует обогащенный железом слой, располагающийся выше эклогитовой зоны, но ниже зоны базальтов.

Полученная модель разреза верхней мантии отвечает в основном химическому и петрографическому составам каменных метеоритов. Действительно, каменные метеориты близки по составу к перидотитам (разница в основном в текстуре и структуре); в них встречается свободный азот N₂, углерод в форме графита и алмаза, карбиды — когенит Fe₃C и муассанит SiC, нафтеновые битумы (Заварицкий, 1956). Следовательно, наблюдается достаточная аналогия химического состава метеоритов и полученной модели верхней мантии. Однако необъясненным остается появление железных метеоритов. Предполагаемое обогащение литосферы железом в районе раздела Мохоровичича, хотя и допустимо, но слишком проблематично, чтобы считать это объяснение удовлетворительным.

Окислы, составляющие базальтовую и гранитную магмы, в основном одинаковы, и разница заключается главным образом в их количественных соотношениях. По данным, приводимым в справочнике Ф. Берча и др. (1949), C_p гранитов в стандартных условиях равна 0,65 Дж/гоград, Ср базальта — 0,85 Дж/г.град, что соответствует минимальным температурным градиентам: для гранита — 15,1 град/км, для базальта — 11,6 град/км. Следовательно, для возникновения гранитной оболочки Земли требуется больший разогрев, чем для базальтовой оболочки. О пространственном положении раздела Конрада можно сказать в принципе то же, что и о границе Мохоровичича — оно определяется максимальной глубиной температурного градиента 15 распространения порядка град/км. По-видимому, не во всех областях Земли температурный градиент достигал величины, минимально необходимой для возникновения гранитного слоя; вследствие этого, гранитная оболочка развита неповсеместно, отсутствует она, например, на океанических плитах.

Для концентрации тяжелых металлов необходим температурный градиент порядка 20—40 град/км, что соответствует температурному режиму геосинклинальных областей. Этот градиент простирается не глубже 10—15 км от поверхности Земли, и, следовательно, зона металлов имеет ограниченную мощность. С другой стороны, области концентрации многих металлов, например, алюминия, свинца, меди, железа и др., значительно расширяются, если они мигрируют в ионном со-

стоянии (в основном в водных растворах). В этом случае величина удельной теплоемкости металлов значительно увеличивается (см. табл. 1) и они приобретают способность образовывать концентрации даже в сравнительно холодных зонах. например, в осадочных чехлах древних платформ. При температурном градиенте, достигающем величины 100 град/км, могут возникать концентрации всех известных на поверхности Земли соединений и элементов. В заключение отметим следующее: согласно предполагаемой модели химического разреза Земли, от ее центра до поверхности, при условии равновесной химической стратификации, наблюдается последовательная смена элементов в порядке возрастания их атомных весов, причем в разрез Земли достаточно строго укладывается вся таблица Менделеева — от водорода в центре Земли до урана и других актиноидов в приповерхностных областях. В атмосфере смена химических элементов, если исключить влияние турбулентных потоков, происходит в обратном порядке: по мере удаления от поверхности Земли атомный вес газов уменьшается. В целом о Земле, как о геохимической системе, можно сказать, что она начинается и заканчивается водородом, имея в своей экстремальной точке элементы группы актиноидов. Законченность (замкнутость) водородного цикла планеты обеспечивает ей существенную химическую стабильность.

Экстремальная точка планеты приходится на раздел литосферы и газовой оболочки; указанной точке соответствует максимум температурного градиента и инверсия последнего. Можно провести, следовательно, формальную аналогию между земной корой и тропосферой — в отношении процессов массопереноса и концентрации они являются зеркально симметричными.

Существует очевидная связь между дифференциацией вещества по химическому составу и вариациями температурного градиента: чем ярче выражены различия в температурном градиенте, тем глубже химическая дифференциация вещества. Такова, например, область тектоносферы. И наоборот постоянному температурному градиенту в ядре и нижней мантии Земли соответствует постоянный химический состав этих областей.

Роль силы тяжести в процессе дифференциации вещества в обшем достаточно пассивна, и можно сказать, что решающее значение в формировании геохимических комплексов имеет температурный режим планеты — им определяется в основном стабильность или нестабильность состояния данного вещества и, следовательно, принципиальная схема дифференциации. Существенное влияние на миграционные процессы оказывают индивидуальные свойства веществ и форма их на-

хождения в природе. Из приведенных выше материалов следует, что чем меньше атомный вес элементов, тем общирнее область их возможной концентрации, тем активнее они. следовательно, участвуют в глобальных миграционных процессах. Миграционные способности атомов увеличиваются также за счет перехода в ионное состояние при соединении с более легкими элементами и т. д. С другой стороны, вхождение атома в кристаллическую решетку препятствует его участию в миграционном процессе, несмотря на то, что необходимость такого участия может существовать. В этом случае атомы переходят из состояния «активных молекул» (Денбиг, 1954) в состояние «инертных молекул». Кристаллические системы мо-гут весьма длительное время сохраняться в метастабильном состоянии, до тех пор, пока дальние связи в кристаллах не окажутся в силу действия того или иного фактора нарушенными. По этой причине граниты, например, могут сохраняться в фундаментах древних платформ, несмотря на то, что в данном тектоническом режиме более стабильны базальты (см. следующий расчет).

Миграционная активность атомов увеличивается по мере увеличения разности $C_p^i - C_p^{\omega}$. Указанная разность становится тем больше, чем больше температурный градиент и меньше сила тяжести. Следовательно, при достаточно высоком температурном градиенте и малой силе тяжести в миграционный поток могут оказаться вовлеченными все атомы. В случае равновесия $C_p^i = C_p^{\omega}$ температурный градиент равен адиабатическому для данного вещества и последнее, находясь в устойчивом состоянии, в миграционном процессе не участвует. К равновесным областям подобного типа можно отнести, по-видимому, нижнюю мантию.

Следует отметить, что предпочтительным направлением молекулярного переноса является радиальное направление, совпадающее с направлением векторов напряженности силовых полей. Горизонтальный перенос молекул имеет подчиненное значение.

При анализе химического строения Земли речь шла о современном распределении температурных граднентов. В прошлые эпохи распределение температур могло быть иным и химический разрез Земли мог значительно отличаться от современного. Не исключается поэтому, что равновесная химическая стратификация вещества планеты может быть нарушена за счет «остаточных» масс химических веществ, сохранившихся от прошлых эпох и находящихся в метастабильном состоянии.

На основании вышеизложенного можно заключить, что пестрый петрографический состав современной литосферы Земли отражает тепловую историю этой зоны.

Расчет 4. Построение модели химического разреза основных геоструктурных единиц земной коры. Как уже отмечалось, особенностью верхней мантии и земной коры является значительная изменяемость температурного граднента в пространстве и времени. Задача настоящего расчета состонт в том, чтобы определить, как меняются границы зон, выделенных при предыдущем расчете, в условиях различных температурных и тектонических режимов.

Величину силы тяжести для описываемых областей будем считать постоянной, равной 9,85 м/с², согласно решению I Булларда (Гутенберг, 1963).

Рассмотрим температурные режимы и химическую зональность следующих важнейших геоструктурных единиц: 1) геосинклинальных зон, 2) океанических плит, 3) складчатых областей (молодых платформ), 4) стабильных зон древних платформ (кратонов), 5) активизированных зон древних платформ.

На рис. 5 приведены кривые температур, предложенные



Puc. 5. Кривые температур и плавления в земной коре и верхней мантии.

Кривые температур (Смирнов, 1967): 1 — докем-брийские платформы; 2 — области палеозойской складчатости; 3 — оксанические плиты; 4 — области кайнозойского вулканизма.

кайнозойского вулканизма. Кравые температур, принятые при расчетах ве-личины вероятной теплоемкости: 1 — докембрий-ские платформы (кратоны); II — активизированные зоны докембрийских платформы II — оксанические плиты; IV — молодые платформы и складчатые области; V — геосинклинальные области. Кривые плавления: Г — граннты, Б — базальты, Д — дуниты (средше значения температур плав-ления — Ulien, Jessop, 1963).

Я. Б. Смирновым (1967) для указанных структурных подразлелений земной ко-Здесь же приры. ведены температурные кривые, принятые в качестве нсходных прн решении данной Как залачи. следует из рисунка, нами принимается несколько более интенсивное наращивание температур с глубиной, чем y Я. Б. Смирнова. Призаключается чина B том, что температурный

градиент в 7 град/км принят нами в качестве минимально возможного (фонового) ДЛЯ верхней мантии и земной коры. Поэтому на глубине порядка 120 км принятая температура оказывается на 150-300° выше, чем γ Смирнова. Я. Б.



Рис. 6. Гинотетическая схема равновесных зональных границ в различных геоструктурных областях:

1 — рудная зона; 2 — гранито-гнейсовая зона; 3 — зона базальтов и ультраметаморфических пород; 4 — эклогитовая зона (перидотиты, эклогиты, кимберлиты, пикриты и т. д.) и область волновода; 5 — зона карбидов, углерода (графит, алмаз), углеродов (битумы, нефть); 6 — предполагаемая зона обогащения железом; 7 — равновесные границы зон. Цифрами указана величина температурного граднента (град/км). К — раздел Конрада, М — раздел Мохоровичича.

Судя по соотношению температурных кривых и кривых плавления гранитов и базальтов (Uffen, Jessop, 1963), указанное увеличение температуры лежит в пределах возможных допупущений.

Величниы температурных градиентов, снятые с исходных температурных кривых, приведены на рис. 6. По ним рассчитаны величины вероятной теплоемкости (вследствие простоты расчета последние на рисунке не приводятся) и на основе соображений и выводов, изложенных в предыдущем расчете, и данных табл. 4 проведены границы химических зон для разных геоструктурных областей. Рассмотрим полученную схему распределения химических зон (см. рис. 6).

Химическая зональность геосинклинальных областей соответствует схеме химизма земной коры и верхней мантии, изложенной в предыдущем расчете.

В областях океанических плит гранито-гнейсовый слой отсутствует и базальтовая зона непосредственно достигает океанического ложа. Отсутствие гранитного слоя можно объяснить тем, что осредненный температурный градиент в этих областях Земли никогда не достигал, видимо, величины более 15 град/км.

На молодых платформах градиенты температур более умеренны, чем в геосинклиналях, и здесь следует ожидать некоторой миграции вверх базальтового и эклогитового слоев, а следовательно, и границ Конрада и Мохоровичича.

Рассмотрим события, связанные с дальнейшим охлаждением геоструктурной области. Как отмечалось в предыдущем

расчете, при величине температурного градиента менее град/км гранитный слой, созданный в 15 эпоху геосинклинального развития, переходит в метастабильное состояние и сохраняется лишь в силу весьма малой скорости релаксации химического неравновесня, обусловленной кристаллнческой структурой пород описываемого слоя. При указанном температурном градиенте термодинамически стабильными являются породы базальтового состава. Нижняя граница базальтового слоя мигрирует вверх при охлаждении (старении) геоструктурной области, базальт при этом как бы выжимается кверху, в приповерхностные районы планеты. В процессе миграции базальт вынужден просачиваться сквозь гранитную оболочку, разрушая ее на своем пути; происходит своеобразное «разъедание» гранитного слоя базальтовыми породами. Гранитный слой при этом может быть уничтожен почти целиком — тогда будет иметь место процесс, назвашный М. М. Одинцовым «базальтификацией» земной коры (Одинцов и др., 1970), либо может сохраниться в отдельных районах, и тогда мощные потоки и силлы долеритов окажутся в известной мере перекрывающими граниты. Например, на Гвинейско-Либерийском щите Западно-Африканской платформы и на плато Декан в Индии долериты непосредственно проникают сквозь толщу гранито-гнейсов, что свидетельствует о сравнительной сохранности здесь гранито-гнейсового слоя. Иную характеристику имеет район Тунгусской синеклизы Сибирской платформы — здесь гранитный слой либо был разрушен базальтами практически полностью, либо не был сформирован вовсе в более ранние этапы развития платформы.

Таким образом, из приведенной схемы следует, что при охлаждении геоструктурной области до температурного градиента порядка 15 град/км термодинамически неизбежно появление в этой области долеритовых (трапповых) полей. Полученные данные не противоречат фактическим наблюдениям: почти на всех древних платформах мира наблюдаются трапповые поля, причем масса вторгшихся пород колоссально велика и не сравнима ни с какими другими формами магматических проявлений.

Одновременно с миграцией базальтового слоя вверх происходит и аналогичная миграция эклогитового слоя. На рис. 6 показано, что в условиях весьма далеко зашедшего охлаждения (старения) платформы при приповерхностном температурном градиенте, равном 9—10 град/км (области древних кратонов), равновесная граница эклогитового слоя подходит близко к поверхности Земли. На малой глубине газы, заключенные в магме (в кимберлитах содержится, например, до (6% вес. газа), обладают существенной объемной энергией $p\Delta V$ и при благоприятных структурных условиях, например при наличии зон повышенной проницаемости в перекрывающих породах, способны расширяться со скоростью взрыва, образуя трубки взрыва. Глубина заложения камер взрыва в кимберлитовых трубках определяется в 2—5 км (Соболев, 1960; Васильев и др., 1961).

Таким образом, процесс старения платформы приводит, в соответствии с предлагаемой схемой, сначала к смене гранитного состава базальтовым, а затем — к появлению ультраосновных, в том числе щелочных ультраосновных, пород на платформе, в частности, кимберлитов. Из геологической практики известно, что кимберлиты действительно наблюдаются только на древних платформах и кимберлитовый магматизм обычно проявляется после вторжения траппов. Так, на севере Сибирской платформы трапповый тектоно-магматический цикл охватывает пермо-триасовое время, а кимберлитовый магматизм датируется юрским возрастом.

Анализ формулы концентрации показывает, что возможен и обратный процесс разогревания и «омолаживания» платформы. В соответствии с формулой локальное увеличение теплового потока (температурного градиента) от величины порядка 10 град/км до 15 град/км приведет к преобразованию платформенных пород на этих участках в граниты, т. е. обусловит явление посторогенной гранитизации. С увеличением теплового потока связано также оживление конвективных перемещений магматического вещества и появление полей тектонических напряжений, что, в свою очередь, приводит к оживлению вулканической деятельности и тектонических движений на древних платформах. Этот комплекс тектонических и магматических событий, как известно, носит название реактивизации древних платформ. Поскольку величина уТ сравнительно быстро убывает с глубиной, то процесс гранитизации, очевидно, охватывает лишь приповерхностные горизонты литосферы мощностью в пределах первого десятка километров.

Следует отметить, что способность к длительному существованию в метастабильном состоянии гранитного (в принципе, и базальтового) слоя приводит к тому, что сейсмическими наблюдениями регистрируются, как правило, не современные равновесные линии раздела зои гранитов и базальтов, а положения разделов Конрада и Мохоровичича, существовавшие в эпоху геосинклинального развития регионов.

Расчет 5. Влияние тектонических напряжений на химический состав геологических систем. Как уже было отмечено в гл. I.4, барические поля непосредственно не влияют на процессы молекулярного переноса. Аномалии поля силы тяжести, вызываемые барическими полями, невелики, их влияние на величину C_p^{w} меньше ошибки определения теплоемкости индивидуальных веществ. Более существенно косвенное влияние барических полей на процессы концентрации. Оно заключается, во-первых, в том решающем воздействии, которое оказывает поле давлений на конвективные перемещения магматических масс и гидротерм, и, во-вторых, в образовании тектонических нарушений, служащих путями миграции вещества и полостями рудоотложения.

Зоны растяжения часто морфологически представлены системами разломов и трещии, способных более или менее длительно существовать в открытом состоянии. Как правило, в зонах разломов имеет место усиленный тепловой поток. В соответствии с полученной формулой концентрации небольшая отрицательная аномалия силы тяжести на этом участке и увеличение теплового потока создают благоприятные условия для концентрации руд тяжелых металлов, облегчаемой наличием полостей. Формула, таким образом, не противоречит фактическим наблюдениям.

В зонах сжатия, согласно полученной формуле, можно ожидать усиления притока легких газов, в первую очередь водорода и гелия.

Расчет 6. Определение условий стабильности гидросферы Земли. Для решения задачи необходимо определить минимальный температурный граднент, при котором вода еще может существовать стабильно:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_p^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}} = \frac{9,81}{4,18} = 2,35$$
 град/км.

Морская вода, богатая минеральными солями, имеет несколько меньшую удельную теплоемкость. При $T=0^{\circ}$ С и концентрации солей K=35%, C_p морской воды равна 3,94 Дж/г·град. Соответственно величина минимального температурного градиента равна 2,49 град/км, т. е. несколько больше, чем для чистой воды.

Из приведенных расчетов следует, что если средний температурный градиент приповерхностных горизонтов Земли понизится до величины порядка 2,5 град/км, то Земля потеряет океаническую оболочку. Как уже отмечалось ранее, осредненный температурный градиент наиболее холодных древних щитов литосферы составляет примерно 6—10 град/км.

Рассмотрим стабильность воды в кристаллическом состоянии. Чистый речной лед при $T=0^{\circ}$ С имеет удельную теплоемкость $C_p=2,11$ Дж/г град, что соответствует минимальному градиенту, равному 4,65 град/км. Последняя величина температурного градиента приводит к парадоксальному заключению — на остывающей планете еще сохранятся океаны, но не сможет существовать лед, вода не будет замерзать. Правильный ответ заключается, по-видимому, в том, что, вопервых, лед обычно содержит некоторую примесь солей, резко повышающих его теплоемкость, и, во-вторых, в расчет следуст вводить величину эффективной теплоемкости льда, включающую как собственную теплоемкость чистого льда, так и теплоемкость рассола.

Значення эффективной теплоемкости морского льда представлены в табл. 5.

Из приведенных данных Б. А. Савельева следует, что минимальный температурный граднент для морского льда при умеренной концентрации со-

Таблица 5

умеренной концентрации солей, например, при K=15% и при температуре до -10° С будет иметь меньшее значение, чем для морской воды — он составит примерно 1,4 град/км, и, следовательно, на остывающей планете лед сохранится дольше, чем вода.

Не исключается, что региональное уменьшение теплового потока Земли может способст-

вовать при наличии соответствующих климатических и гидрологический условий возникновению оледенения в этом районе.

Теплоемкость водяного пара при p=1 атм колеблется в интервале примерно от 2,060 Дж/г.град (T=100°С) ДΟ 2,278 Дж/г.град (T=700°С) (Варгафтик, 1963). Соответствующие значения минимального температурного градиента равны 4,76 и 4,31 град/км. Общее остывание планеты повлечет за собой, по-видимому, не только понижение и выравнивание температурного градиента литосферы, но будет сопровождаться аналогичными явлениями и в атмосфере. Как показывает расчет, при уменьшении общего температурного градиента атмосферы до величины порядка 4,76 град/км водяной пар окажется в термодинамически нестабильном состоянии и сконденсируется в воду, увеличивая тем самым свою теплоемкость, а затем по мере дальнейшего остывания планеты превратится в лед. При резком увеличении температурного градиента атмосферы, например, в результате солнечной радиации, лед остывающей планеты будет непосредственно переходить в водяной пар, минуя стадию жидкости. Подобный процесс, возможно, происходит на Марсе (Мороз, 1967). Марс, как предполагается, значительно старее Земли, его тепловые ресурсы менее значительны, и поэтому можно предположить, что его водная оболочка превратилась в лед.

Формула не объясняет, что произойдет со льдом при дальнейшем остывании планеты. При температуре порядка 200— 100° К возможен, вероятно, переход льда в кубическую или

Эффективная теплоемкость морского льда, кал/г.град (Б. А. Савельев, 1963)

	Соленость, %					
<i>T</i> , ⁰C	1	5	10	15		
-1,8 -7,0 -10,0	1,8 0,58 0,54	7,0 0,88 0,68	$13,51 \\ 1,26 \\ 0,87$	20,02 1,6 5 1,06		

стекловатую модификации, сведениями о теплоемкости которых автор не располагает. Имеются данные, что при температуре около 100° К лед обладает аномально высокой теплоемкостью (Giguére, 1959), следовательно, он может сохранять стабильность до весьма малых значений температурного граднента. С этой точки зрения, лед способен, очевидно, сохраняться в метеоритах.

Расчет 7. Определение химического состава верхнего слоя облачного покрова Венеры. Динамическое равновесие не свойственно атмосферам. Химический разрез атмосферы определяется, как правило, интенсивностью лучистого теплообмена и непрерывно совершающимися процессами турбулентного массопереноса, в тысячи раз превышающими по интенсивности молекулярный перенос. В результате турбулентного обмена состав воздуха постоянен до больших высот. Атмосфера Земли до высоты 100 км остается азотно-кислородной.

Кроме того, в условиях земной атмосферы, особенно в ее приповерхностном слое, чрезвычайно изменчива величина температурного градиента. Она зависит от времени суток и времени года, широты местности, ландшафта, прозрачности атмосферы и других факторов. Температурный градиент на сравнительно коротких отрезках расстояния и в небольшие промежутки времени может меняться от величин, мало превышающих нуль (в зонах инверсии температур), до величин порядка 3-5 и более градусов на 100 м (Зверев, Кирюхин и др., 1951). Путем элементарного расчета нетрудно показать, что в первом случае формула запрещает концентрацию любых газов в зонах инверсий температур, а во втором — разрешает концентрацию практически всех газов. Оба решения являются тривиальными — в первом случае мы получили характеристику задерживающего слоя, о котором уже говорилось в гл. І.4, а во втором — обычную схему химического состава приповерхностных слоев атмосферы Земли.

Формула условий концентрации остается справедливой и для атмосферной среды, но позволяет определять химический состав газов лишь в идеализированных условиях их равновесной химической стратификации. Очевидно, что поставленную задачу определения химического состава облачного покрова Венеры можно решить лишь в первом приближении, предположив, что турбулентные потоки отсутствуют и лучистая энергия не влияет на химический разрез венерианской атмосферы. Используем для расчета соотношение (19).

Примем высоту верхней границы облачного слоя в 60 км. (Мороз, 1967) и рассчитаем для этого горизонта величину вероятной теплоемкости, используя численные характеристики температуры, давления и плотности слоя в окрестностях данной точки, предложенные В. И. Морозом (1967). Указанные сведения приведены в трех вариантах: для минимальной, средней и максимальной моделей. Выберем максимальную модель атмосферы (табл. 6).

Таблица 6

Физические параметры венерианской атмосферы на высоте 50—70 км (величины *p*, *T* и 0 — по В. И. Морозу, 1967, максимальная модель)

Высота, км	р, атм	∇ <i>p</i> , атм/км	ρ, Γ/CM ³	<i>т</i> , °к	⊽ <i>Т</i> , град/км	С ^{с,} , Дж/г.град
50 60 70	2,0 0,8 0,2	9.10-2 	$ \begin{array}{c c} 2, 5 \cdot 10^{-3} \\ 1, 2 \cdot 10^{-3} \\ 4 \cdot 10^{-4} \end{array} $	280 230 210	3,5	2,14

Соотношение (19) позволяет рассчитать кривую вероятной теплоемкости как функции высоты венерианской атмосферы (рис. 7), облегчающую графическое решение задачи.



Рис. 7. Кривая вероятной темплоемкости и предельная высота распространения газов в атмосфере Венеры: $C_p^{w}(a)$ — кривая, рассчитанная на основе параметров венериянской атмосферы, предложенных В. И. Морозом (1967); $C_p^{w}(6)$ — кривая, рассчитанная на основе данных, полученных станцией Венера-4.
В табл. 7 приведены дашные о величинах удельной теплоемкости реальных газов в условиях, примерно соответствующих венернанской атмосфере на высоте 60 км: p=0,8 атм и T=230° К (Н.Б.Варгафтик, 1963). Учитывая, что удельная теплоемкость газов меняется с изменением температуры давления несущественно, можно принять указанные величины в первом приближении постоянными для всей исследуемой области венернанской атмосферы.

Таблица 7

1 = 230° К (Н. Б. Баргафтик, 1903; Краткии справочник фи- зико-химических величин, 1967)							
Вещество	С _р ,Дж/г.град	Вещество	С _р ,Дж/г.град				
Н H ₂ D D ₂ He NH ₃ CH ₄ H ₂ O (лед, пар) O CO N ₂	20,63 13.90 10,30 7,24 5,19 2,01 2,09 2,11; 2,06 1,38 1,05 1,05	$\begin{array}{c} O_2 \\ HNO_3 \\ CO_2 \\ F_2 \\ O_3 \\ Cl, COCl_2, SO_3 \\ SO_2, CS_2, H_2S \\ Ar \\ Kr \\ Xe \end{array}$	0,92 0,92 0,88 0,84 0,79 0,63 0,59 0,59 0,52 0,25 0,16				

Удельные теплоемкости реальных газов при p=0.8 атм и

Графическое сопоставление кривой вероятной теплоемкости и величин индивидуальной теплоемкости реальных газов позволяет найти решение поставленной задачи. Поскольку величина вероятной теплоемкости с высотой в общем случае уменьшается, то условие динамического равновесия $C_p^i = C_p^w$ в данном случае определяет верхнюю границу распространения газов; газы более высоких слоев могут, разумеется, присутствовать в нижележащих слоях. Из рис. 7 следует, что высота в 60 км является верхней границей распространения кристалликов льда, метана и аммиака, которые и определяют, повидимому, искомый состав верхней части облачного покрова Венеры.

Несмотря на условность решения поставленной задачи, оно является непротиворечивым: существуют гипотезы углеводородной природы облачного слоя Венеры (Хойл, Каплан ---по В. И. Морозу, 1967). В. И. Мороз отмечает, что хотя углеводородная гипотеза и встречает большие трудности, «пока нет оснований отбрасывать ее окончательно» (1967) Исследователи не исключают и присутствия кристалликов льда (воды) в облачном покрове Венеры.

Нижележащие слои венерианской атмосферы исследованы автоматическими станциями Венера-4, -5 и -6. Станцией Венера-4 зафиксирован перепад температур от $25\pm10^{\circ}$ С до $270\pm10^{\circ}$ С в интервале высот, составляющем примерно 26 км (Виноградов, Сурков, Флоренский, Андрейчиков, 1968). Изменение температуры с высотой происходит по кривой, близкой к адиабатической, и средний температурный градиент атмосферы составляет примерно $\frac{dT}{dz} = \frac{245}{26} = 9,4$ град/км. Величина C_{μ}^{w} в этом случае равна:

$$C_p^w = \frac{g}{(dT_i dz)} = \frac{8,52}{9,4} = 0,90$$
Дж/г.град

и весьма близка к значению удельной теплоемкости углекислого газа ($\overline{C}_p = 0,88 \ \text{Дж/r} \cdot \text{град}$).

Поясним полученный результат: величина C_p^{w} для земной атмосферы при адиабатическом градиенте температуры $\frac{dT}{dz} = = 9,78$ град/км равна удельной теплоемкости наиболее распространенного газа земной атмосферы — азота. Можно предположить по аналогии, что именно углекислый газ будет составлять основную часть венерианской атмосферы в исследованном слое. Действительно, автоматическими станциями Венера-5 и -6 установлено, что углекислый газ составляет $\approx 97\%$ атмосферы (Виноградов, Сурков, Андрейчиков, 1970).

При проведении указанных исследований Венеры установлено также присутствие газов O₂, N₂ и H₂O. Согласно данным табл. 7 и рис. 7, все перечисленные газы удовлетворяют условиям концентрации в описываемом слое. Результаты расчета, следовательно, непротиворечивы.

Расчет 8. Возможный химический состав вещества планет Солнечной системы. Для решения этой задачи необходимо иметь сведения о величине силы тяжести вблизи поверхности планет и располагать данными о температурных градиентах (тепловых потоках) в литосфере последних.

Значения величин тяжести планет Солнечной системы в приповерхностных горизонтах известны (табл. 8), однако значения температурных градиентов в литосфере планет не

Таблица 8

Характерис- тики	Солнце	Лупа	Мерну- рий	Венера	Mapc	Юпн- тер	Сатурн	Уран	Неп- тун
g, м/с² ρ, г/см ³ R, тыс. км	271 1,39 664	1,62 3,39 1,74	$3,33 \\ 4,76 \\ 2,5$	8,52 4,9 6,2	3,37 3,96 3,39	25,1 .1,30 67,9	$10,72 \\ 0,70 \\ 60,3$	8,83 1,40 25,0	11,6 1,65 23,5

Сила тяжести, плотность вещества и радиус планет Солнечной системы

73

определены с достаточной точностью, и задача, следовательно, не имеет удовлетворительного решения.

Приведем некоторые следствия формального анализа полученного соотношения (18).

У Венеры значения силы тяжести и радиуса близки к земным; если величины температурных градиентов также мало отличаются от земных, то можно предположить, что у Венеры и Земли состав пород и характер геологических процессов в основном аналогичны.

Отсутствие водной оболочки у Марса свидетельствует о том, что его тепловые потоки значительно слабее земных. Учитывая величину силы тяжести на поверхности Марса и удельную теплоемкость воды, можно предположить, что температурный градиент вблизи марсианской поверхности не превышает примерно 0,8 град/км (см. расчет 6). При столь малом температурном градиенте на поверхности Марса более вероятно развитие ультраосновных пород, нежели гранитных. Не исключено, что на отдельных участках марсианской поверхности могут встречаться породы, обладающие весьма высокой удельной теплоемкостью, гидриды лития, бериллия и бора, карбиды и углеводороды. Такое же заключение можно сделать и относительно состава пород на поверхности Меркурия.

По данным Е. А. Любимовой (1968), температурный градиент, обусловленный внутренней теплотой Луны, составляет в ее приповерхностных районах примерно 8 град/км. Величина вероятной теплоемкости в этом случае равна

$$C_{\rho}^{\omega} = \frac{1.62}{8.0} = 0.5$$
Дж/г.град,

что соответствует теплоемкости высокотемпературных рудных образований типа касситерита (см. табл. 4). Поскольку образцы лунных пород свидетельствуют об основном составе приповерхностных горизонтов Луны (Виноградов, 1970) и теплоемкость основных пород составляет в среднем около 1,1 Дж/г.град, то, исходя из формулы условий концентрации, можно заключить, что температурный градиент указанных горизонтов не превышает величины порядка 4 град/км.

На глубине 200 км температурный градиент Луны оценивается Е. А. Любимовой в 1 град/км, что соответствует величине вероятной теплоемкости в 1,62 Дж/г град. Эта величина вероятной теплоемкости характеризует, по нашим представлениям, перидотитовый состав пород (см. расчеты 3 и 4).

Формальный анализ полученного соотношения показывает, что в приповерхностных слоях Марса и Луны могут стабильно существовать скопления воды или льда в виде подземных водных бассейнов или ледяных линз.

6. ЭЛЕМЕНТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМУЛЫ УСЛОВИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

В главе I.4 указывалось, что независимые переменные, входящие в формулу условий концентрации, могут менять свои значения в весьма широких пределах. Это обстоятельство позволяет существовать множеству комбинаций независимых переменных, удовлетворяющих условиям концентрации. Указанному математическому множеству объективно соответствует неисчислимое разнообразие природных, химических и физических конструкций.

Рассмотрим некоторые состояния макросистем при стремлении независимых переменных к их экстремальным значениям.

Температурный градиент, сила тяжести. Предположим, что тепловые источники планеты иссякают, тепловой поток уменьшается, понижается абсолютная температура различных точек планеты и вместе с ней понижается температурный градиент. Если ускорение силы тяжести остается при охлаждении величиной постоянной, то величина вероятной теплоемкости будет увеличиваться и будет происходить обеднение системы за счет потери элементов со сравнительно высоким атомным весом. В предельном состоянии в системе останется лишь водород, обладающий устойчивой, максималь-но высокой удельной теплоемкостью $C_p = 20,63$ Дж/г·град. Планета, таким образом, превратится в водородное облако. При современном значении д для Земли водородное облако будет сохранять стабильность до минимального температурного градиента, равного 0,48 град/км, что при условии постоянства температурного градиента на всем протяжении разреза планеты будет соответствовать температуре у поверхности современного ядра примерно в 1800° К.

В случае дальнейшего охлаждения системы условие стабильности водородного облака $C_p^H \ge C_p^\infty$ может оказаться нарушенным. Возможность увеличения удельной теплоемкости водорода, учитывая устойчивость протона, исключается, и у газового облака остается лишь один путь сохранения стабильности — уменьшение величины силы тяжести g. Сила тяжести может быть уменьшена путем увеличения радиуса облака без изменения массы системы (уменьшается плотность). Если температурный градиент уменьшился в четыре раза, то для сохранения динамического равновесия сила тяжести также должна уменьшиться в четыре раза, для чего потребуется увеличение радиуса системы в два раза:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{\gamma M}{R_1^2} \cdot \frac{R_2^2}{\gamma M} = \frac{R_2^2}{R_1^2} = \frac{(2)^2}{1}.$$

Но. если источник теплового потока расположен в центре сферической системы, то увеличение радиуса системы повлечет за собой уменьшение величины температурного градиента в четыре раза, поскольку последний в этом случае будет обратно пропорционален квадрату радиуса сферической системы:

 $\frac{dT}{dz} = \frac{Q}{4\pi kR^2},$

где Q = qS — полный поток тепла через шаровую поверхность S. Таким образом, при охлаждении будет происходить процесс разуплотнения водородного облака, радиус облака будет увеличиваться, оно начнет рассеиваться в космическом пространстве.

Можно предположить и другие пути сохранения стабильности остывающего небесного тела: потерю части массы без существенного изменения его радиуса, что может привести, вероятно, к появлению спутников планеты, либо потерю части массы с одновременным увеличением раднуса системы, практически означающую распад системы, превращение ее в пылевое облако, либо существенное изменение угловой скорости вращения, превращение шара в диск и др. Суть этих перестроек остается одинаковой: они направлены на достижение такого соотношения между тепловым режимом системы и напряженностью поля силы тяжести, которое удовлетворяло бы условиям динамического равновесия при данном химическом составе системы.

Предположим теперь, что тепловой поток планеты усиливается, ее средний температурный градиент возрастает. В таком случае условие стабильности (20):

$$C_p^i > \left[\frac{g}{(dT_i dz)} = \frac{\gamma M}{R^2} \cdot \frac{1}{(dT_i dz)} = \frac{4}{3} \pi \gamma \overline{\rho} \frac{1}{(dT_i dz)}\right]$$

будет выполнено, однако условие динамического равновесия окажется нарушенным. Очевидно, что для восстановления равновесия разогревающаяся система должна будет увеличивать силу тяжести путем изменения своих параметров — массы, радиуса и плотности, которые могут различным образом сочетаться между собой, но так, чтобы обобщенный результат их изменений заключался в увеличении величины g (постоянная всемирного тяготения γ принимается неизменяющейся).

Подчеркнем, что формула условий концентрации не определяет, каким именно путем — через изменение массы, радиуса или плотности — произойдет увеличение напряженности поля силы тяжести разогревающейся, возникающей планеты; формула учитывает лишь итоговый результат этих изменений. Скорее всего, все указанные параметры будут одновременно увеличиваться, позволяя возникшему сгущению вещества приобрести облик планеты, хотя возможны и другие сочетания этих параметров.

Увеличение напряженности поля силы тяжести будет происходить до тех пор, пока не будет достнгнуто соотношение величин, определяемое формулой динамического равновесия.

Можно заключить, что если охлаждение планеты приводит ее к гибели, то избыточно высокий температурный градиент, возникший в некоторой части объема Вселенной, флуктуационный разогрев части космического пространства является причиной зарождения планеты, условием планетообразования.

Увеличение плотности, сжатие системы всегда экзотермично, сжимающаяся система будет дополнительно разогреваться, увеличивая свой температурный градиент. В свою очередь, увеличение температурного градиента позволит системе еще больше увеличивать плотность, концентрацию вещества в некотором объеме космического пространства до тех пор, пока не начнет ослабевать мощность источников теплового потока и температурный градиент не стабилизируется. Здесь мы видим механизм, обратный механизму рассеяния газового облака при остывании космических тел.

Из вышесказанного следует, что при планетообразовании ведущую роль играет отталкивание, теплота, а напряженность гравитационного поля пассивно следует за теплотой. Аналогичный вывод ранее был сделан и в отношении геологического процесса.

Как уже отмечалось, чем больше значения температурного градиента, тем выше атомные веса элементов, способных образовывать концентрации в данной области. Следовательно, если при охлаждении планеты происходит обеднение ее химического состава, то при разогревании наряду с увеличением напряженности гравитационного поля, плотности, массы и радиуса планеты происходит усложнение ее химического состава.

Удельная теплоемкость. Полученное соотношение, чтобы удовлетворять требованиям непротиворечивости, не должно запрещать реакцию синтеза ядер элементов. Рассмотрим формулу условий концентрации с этих позиций.

Формальный анализ соотношения показывает, что водородная система может перейтн от состояния стабильности $C_p^{\rm H} > C_p^{\rm w}$ к равновесному состоянию $C_p^{\rm H} = G_p^{\rm w}$ не только путем изменения внешних параметров, но и за счет уменьшения величины удельной теплоемкости в процессе термоядерного синтеза. Действительно, преобразование водородной системы в гелиевую уменьшит удельную теплоемкость системы в четыре раза и сможет привести, следовательно, к наступлению состояния равновесия. Формула является, таким образом, непротиворечивой в рассматриваемом отношении.

Параметры напряженности гравитационного поля и поля температур не входят непосредственно в число факторов, определяющих возможность осуществления реакции синтеза ядер. Однако не исключается, что они могут оказывать косвенное влияние на интенсивность описываемого процесса. Исходя из полученного соотношения, можно предположить, что в космических телах реакция синтеза ядер осуществляется с бо́льшей вероятностью при прочих равных условиях в областях с малой силой тяжести и высоким температурным градиентом. Таким образом, в центральных частях звезд, где величина силы тяжести уменьшается, вероятность осуществления термоядерной реакции больше, чем на их поверхностях.

Представим далее изолированную водородную систему при постоянной величине силы тяжести в экспериментальной камере лаборатории. Если охлаждать систему, то при температуре, близкой к абсолютному нулю, температурный градиент также будет стремиться к нулю и может возникнуть запрещенное равновесное состояние: $C_{\rho}^{\rm H} < C_{\rho}^{\rm m}$. В этом случае у системы существуют две возможности придти к равновесному состоянию: либо увеличить во много раз эффективную теплоемкость, либо покинуть область перавновесня (система по условию изолирована), что будет связано с увеличением текучести вещества.

Физический эксперимент свидстельствует, что действительно в области температур, близких к абсолютному нулю, наблюдается явление так называемой λ -аномалии теплоемкости, при котором последняя увеличивается в тысячи раз по сравнению с обычными значениями. В системе, состоящей из гелия-II, указанная аномалия теплоемкости сопровождается явлениями сверхтекучести. Требования, предъявляемые формулой концентрации, и физическая реальность эксперимента непротиворечивы, следовательно, и в данном случае.

Сверхтекучесть гелия-II, по теории Л. Д. Ландау, проявляется в своеобразном конвективном механизме переноса тепла нормальной частью жидкости, позволяющем практически мгновенно выравнивать самую небольшую разность температур в объеме системы. В нем можно усмотреть некоторую аналогию с конвективными потоками вещества во внешнем ядре Земли. В обоих случаях конвективные потоки появляются тогда, когда система оказывается в неравновесном состоянии вследствие малой величины температурного градиента, не обеспечивающего ее стабильное существование. Эти потоки увеличивают во много раз эффективную теплоемкость систем, позволяя сохранить относительную стабильность. Можно предположить, что упомянутые конвективные потоки являются своеобразной защитной реакцией систем в сложившейся термодинамической обстановке.

В ходе расчетов, произведенных по предлагаемой формуле, и при анализе формулы на предельные значения входящих в нее параметров не были обнаружены противоречия с имеющимися объективными данными из области геологии и физики планет. Непротиворечивость выводов, получаемых при использовании формулы концентрации, является доказательством справедливости последней.

Отметим еще одно обстоятельство, вытекающее из проведенного анализа: в случае, если какая-либо из независимых переменных, входящих в формулу концентрации вещества, обращается в нуль, то формула превращается в неопределенность. В свою очередь, неопределенность решения по формуле концентрации означает, что равновесие недостижимо. Однако данное утверждение противоречит физическому опыту и, следовательно, такая ситуация не может встречаться в мире макросистем. Действительно, в ходе анализа подтверждается, что как только возникают условия, при которых формула концентрации может превратиться в неопределенность, появляются факторы, препятствующие такому превращению: в природе не встречаются ни абсолютный максимум, ни абсолютный нуль температур, теплоемкость С также не обращается в нуль; напряженность гравитационного поля всегда имеет некоторое положительное значение; при стремлении величины ∇T к нулю возникают конвективные потоки вещества, увеличивающие эффективную теплоемкость систем ИТ.Д.

Особый случай представляют зоны температурных инверсий (задерживающие слои), о роли которых в молекулярном переносе и в геологическом процессе говорилось ранее. Задерживающий слой является поверхностью раздела двух областей концентрации, и его существование не противоречит приведенному выше заключению. Формула условий концентрации в этом случае описывает состояние системы на ее поверхности.

Полученное соотношение, отражающее определенную закономерность, существующую в природе, иллюстрирует конкретные формы единства и борьбы сил притяжения и отталкивания. Конкретной формой движения, рассматриваемой как отталкивание, может быть, в частности, теплота: «Теплота представляет собой... некоторую форму отталкивания»¹. Одной из форм притяжения является гравитация. Ф. Энгельс неоднократно отмечал, что «конфликт теплоты с тяжестью» играет важную роль на космическом и планетарном уровнях организации материи. «Солнечная система,— пишет Ф. Энгельс,— образуется только благодаря тому, что притяжение берет постепенно верх над господствующим первоначально отталкиванием»².

Описываемое соотношение иллюстрирует далее единство и противоположность внешнего и внутреннего. Эти категории выражены здесь в форме соотношения между мерой внешнего воздействия и мерой внутреннего сопротивления системы.

Формула отражает единство и противоположность необходимого и случайного в природе. Осуществление необходимости достижения равновесия в системе может идти различными, индетерминированными путями, причем на основе общефизического опыта можно сказать, что все, что не запрещено, осуществляется с той или иной долей вероятности.

В формуле нашло свое отражение соотношение конкретного движения и покоя, процесса и равновесия. «Возможность временного состояния равновесия,— указывает Ф. Энгельс, является существенным условием дифференциации материи и тем самым существенным условием жизни»³.

¹ Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., Госполитиздат, 1950, с. 50.

² Там же, с. 194.

³ Там же, с. 195—196.

ЛИТЕРАТУРА

Аллер Л. Х. Астрофизика. Атмосфера Солица и звезд. Пер. с англ. М., ИЛ, 1955.

Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. М., «Наука», 1966.

Берч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Пер. с англ. М., ИЛ, 1949.

Берч Фр. Физика земной коры.— Земная кора. Пер. с англ. М., ИЛ, 1957.

Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963.

Васильев В. Г., Ковальский В. В., Черский Н. В. Проблема происхождений алмазов. Якутск, кн. изд-во, 1961.

Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Рогозкин Б. Д., Коробов И. В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., Атомиздат, 1965.

Виноградов А. П., Сурков Ю. А., Флоренский К. П., Андрейчиков Б. М. Определение химического состава атмосферы Венеры межпланетной станцией Венера-4.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 1. Виноградов А. П. К происхождению лунпых пород.— Геохимия,

1970, № 1.

Виноградов А. П., Сурков Ю. А., Андрейчиков Б. М. Исследование состава атмосферы Венеры на автоматических станциях Венера-5 и Венера-6.— Докл. АН СССР, 1970, 190, № 3. Гроот де С. Р. Термодинамика необратимых процессов. Пер. с англ.

М., Гостехиздат, 1956.

Гутенберг Б. Физика земных недр. Пер. с англ. М., ИЛ, 1963. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов.

Пер. сангл. М., ИЛ, 1954. Дуглас Т. В., Эпштейн Л. Д., Девер И. Л., Хоуланд В. Г.

Теплосодержание от 0 до 900°, тройная точка, теплота плавления и термодинамические свойства твердого и жидкого лития. — Литий. Пер с англ. М., ИЛ, 1959.

Жарков В. Н. Физика ядра Земли.— Тр. Ин-та физики Земли, 1962, вып. 20 (187).

Заварицкий А. Н. Работы по метеоритике. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Зверев А. С., Кирюхин Б. В., Кондратьев К. Я., Селезнева Е. С., Тверской П. Н., Юдин М. И. Курс метеорологии. Фнзика атмосферы. Л., Гидрометеоиздат, 1951. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы ве-

ществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.

6 В. А. Твердохлебов

81

Коржинский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе.- Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 3.

Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. Чтения им. Вернадского. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Косолапова Т. Я. Карбиды. М., «Металлургия», 1968.

Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 5-е. Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. Л., «Химия», 1967.

Ландау Л. Д., Ахнезер А. И., Лифшиц Е. М. Курс общей физики. М., «Наука», 1965.

Леонова В. Ф. Термодинамика. М., «Высшая школа», 1968. Лодочников В. Н. Некоторые общие вопросы, связанные с магмой, дающей базальтовые породы. Зап. Всерос. минер. об-ва, вторая серия, 1939, ч. 68, вып. 2—3.

Любимова Е. А. Оценка распределения глубинного теплового потока для юга европейской части СССР. Проблемы глубинного теплового потока. М., «Наука», 1966.

Любимова Е. А. Термика Земли и Луны. М., «Наука», 1968.

Мороз В. И. Физика планет. М., «Наука», 1967.

Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961. Одинцов М. М., Владимиров Б. М., Твердохлебов В. А.

Глубинный магматизм и структурное развитие древних платформ.- Проблемы строения земной коры и верхней мантии. Верхняя мантия, № 7. М., «Наука», 1970.

Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960.

Ритман А. Вулканы и их деятельность. Пер. с нем. М., «Мир», 1964.

Савельев Б. А. Строение, состав и свойства ледяного покрова морских и пресных водоемов. М., изд-во МГУ, 1963. Смирнов Я. Б. Тепловая энергия Земли и ее геологические прояв-

ления. -- Докл. АН СССР, 1967, 177, № 2.

Смирнов Я. Б. Исследование связей теплового поля с геолого-тектоническим строением земной коры. Канд. дисс., ГИН АН СССР, 1968.

Соболев В. С. Условия образования месторождений алмазов. -- Геол. и геофиз., 1960, № 1.

Справочник физических констант горных пород. Под ред. С. Кларка.

Пер. сангл. М., «Мир», 1969. Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. 4—5. Геохимия. М., Изд-во АН СССР, 1958—1959. Giguére P. A. On the anomalous thermodynamic properties of ice.—

Phys. and Chem. Solids, 1959, 11, № 3-4.

Lynch J. A new theory of the earth's core.- Trans. Amer. Geophys. Union, 1937, 18.

Uffen R., Jessop A. The stress release hypothesis of magma formation.- Bull. volcanol., 1963, v. 5.

оглавление

.

Введение		5
Глава I.	Условия концентрации вещества в гравитационном	_
	и тепловом полях планеты	1
	1. Постановка проблемы. Существенные признаки	_
	исследуемой модели системы и процесса	7
	2. Некоторые положения термодинамики обратимых	_
	и необратимых процессов и физики сплошных сред 1	2
	3. Вывод формулы условий концентрации вещества 2	0
	4. Описание формулы условий концентрации ве-	
	шества.	6
	1) Физическая сущность формулы 2	26
	2) Характеристика независимых переменных 2	28
Глава II.	Расчеты по формуле условий концентрации вещества 4	13
	5 Решения конкретных залач из области геологии	
	и планетологии	13
	6 Элементы исследования формулы условий кон-	
	иеитрании на предельные значения независимых	
	поременных 7	75

Contents

	5
Chapter I. The conditions of matter concentration in the gravity and	
thermal fields of the planet	- 7
1. Formulation of the problem. Essential features of the system	
model and process under investigation	7
2. Some theses on the thermodynamics of reversible and irrever-	
sible processes and physics of continuous media : .	12
3. Derivation of the formula of matter concentration conditions	20
4. Discription of the formula	26
1) Physical essence of the formula	26
2) Characteristics of independent variables	28
Chapter II. Calculation of the conditions of matter concentration using	
the formula	43
5. The solution of specific geological and planetary problems .	43
6. Elements of investigation of the formula for limiting values	
of independent variables	75
of independent variables	75

Виктор Александрович Твердохлебов

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В ПЛАНЕТАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Ответственный редактор Иван Васильевич Белов

Редактор Н. В. Свобода Художник В. В. Растегаев Художественный редактор В. И. Шумаков Технический редактор Т. К. Овчиниикова Корректоры Р. В. Герасимчук, Т. Н. Кадырова

Сдано в набор 12 октября 1972 г. Подписано в печать 10 мая 1973 г. МН 01040. Бумага тип. № 2, ф-т 60×90¹/16. 5,25 печ. л. 5,1 уч-изд. л. Заказ № 892. Тираж 1100 экз. Цена 51 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099 Новосибирск, 99, Советская, 18. 4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

.

