

Генезис и термодинамическая эволюция внешних геосфер

© Р. Я. Белевцев, 2011

Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 11 августа 2011 г.

Представлено членом редколлегии В. И. Старостенко

На підставі термодинамічного та кінетичного аналізів даних стосовно *PT*-умов у зовнішніх геосферах обґрунтовано нові геохімічні ідеї щодо генезису та еволюції високотемпературної газової атмосфери (800—375 °C) в археї (3,8—2,8 млрд років тому), кислого океану та вільного атмосферного кисню у ранньому протерозої за реакцією: $\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{Cl}^-(\text{в}) + 2\text{H}^+(\text{в}) + 0,5\text{O}_2(\text{г})$. У рифей під впливом осадонагромадження нейтралізувалась кисла океанічна вода й створились сприятливі умови для виникнення життя на Землі. За активізації тектоніки літосферних плит у фанерозої відбуваються зростання гір, збільшення швидкості літогенезу, посилення вулканізму та потужності землетрусів, еволюція життя, падіння P_{O_2} в атмосфері, загальне похолодання, що особливо проявилось у неогені та четвертинному періоді. На планетах Марс і Місяць має проявитися подібна до земної еволюція зовнішніх сфер у ранньому докембрії.

In the article on the basis of thermodynamic and kinetic analysis of data of *PT*-conditions in outward geospheres new geochemical ideas about genesis and evolution of high-temperature gas-water atmosphere (800—375 °C) in the Archean, sour ocean and free atmospheric oxygen in the Early Proterozoic by reaction: $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{Cl}^-(\text{w}) + 2\text{H}^+(\text{w}) + 0,5\text{O}_2(\text{g})$ have been grounded. New genetic model of big uranium deposits by infiltrate sour and oxidatic oceanic water in rocks the Ukrainian shield is proposed. In the Ripheus lithogenesis decrease sour dissolution of ocean water, and life on the Earth are arisen. With the Phanerozoic by active Plate tectonics fast growth of mountains, speed of lithogenesis, strengthning of earthquake and voulcanism, decrease of P_{O_2} in atmosphere, especially in the Neogene and Quarternary period were displayed. On the planets Mars and Moon by analogy with earth evolution of outward geospheres in the Early Proterozoic must were displayed.

Проблемы, гипотезы, постулаты, идеи.

Удивляет сильное стремление большинства геологов, геохимиков и геофизиков переносить современные физико-химические условия на Земле в глубину геологической истории, вплоть до возникновения планеты. Они считают, что уже в раннем архее с 3,8 млрд лет назад отлагались морские железисто-кремнистые осадки с участием анаэробных бактерий [Мельник, 1973]. По этим нептунистическим и актуалистическим представлениям физические условия на земной поверхности в то время были близки к современным — с нормальной температурой, слабощелочной водой в океане и жизнью в архейских морях. Таким представлениям резко противоречат широкое распространение высокотемпературных процессов в архее — активного plutонического магматизма и гранулитового метаморфизма, связанных с большой теплогенерацией из недр Земли, которая на порядок превышала современную. Надо отметить также коренные геолого-петрологические

отличия предполагаемых раннедокембрийских пород от настоящих фанерозойских осадков [Белевцев и др., 2000; Термодинамика..., 2007]. Кроме того, по данным вулканологов и литологов первичный океан должен быть кислым. Последний постулат основан на том, что вода и хлор, как главные компоненты морской воды, представляют собой постмагматические газы, выделившиеся при кристаллизации гранитоидов раннеархейской первичной земной коры [Рухин, 1953; Мархинин, 1985; Carroll, Wyllie, 1989; Ронов и др., 1990; Белевцев и др., 2000; Термодинамика..., 2007; Белевцев, 2008; Белевцев и др., 2010], натрий, как третий главный обязательный компонент морской воды, не является постмагматическим компонентом, а связан с выщелачиванием морской водой из пород земной коры. А такое выщелачивание натрия и других катионов возможно лишь кислой водой, которую создает растворенный в воде постмагматический хлор. И лишь после нейтрализации кислой воды катионами при литогенезе образу-

ется слабощелочная и соленая вода современного океана, но пройти стадию кислого океана она должна обязательно [Белевцев и др., 2010].

По нептунистическим представлениям возникшая Земля не проходила магматическую стадию и была изначально твердой и холодной, поскольку произошла путем аккреции холодного вещества газово-пылевой космической туманности ($T=40\text{K}$, $P=10^{-3}\text{ Па}=10^{-8}\text{ бар}$) [Мейсон, 1971; Войткевич, 1979; Соботович и др., 1982; Рудник, Соботович, 1984]. Однако космическая пыль (нано- и микронные твердые частицы) и космический газ (преимущественно водород) туманности самопроизвольно стремятся к рассеиванию и охлаждению, к выравниванию концентрации вещества и температуры в пространстве по уравнениям диффузии и термодиффузии, т.е. к равновесной термодинамической системе с весьма большой энтропией. Энтропия космической газово-пылевой туманности в основном определяется низким газовым давлением и поэтому велика и положительна ($\Delta S_p = -R\ln P_{\text{gas}} = +160\text{Дж/(моль·град)}$), а свободная энергия процесса рассеяния только от нормальной температуры велика, но отрицательна ($\Delta G_T(\text{тум}) = -\Delta S \cdot \Delta T = -60\text{ кДж/моль}$), что свидетельствует о значительной вероятности и устойчивости рассеянного вещества туманности [Эберт, 1963; Мейсон, 1971; Амбарцумян, 1972; Всехсвятский, 1972; Полинг, 1974; Пригожин, Стенгерс, 1986; Термодинамика..., 2007]. Для противоположного процесса — процесса аккреции твердого пылевого вещества туманности в крупное и плотное космическое тело — надо преодолеть затраченную огромную энергию на рассеяние вещества туманности. Поэтому свободная энергия аккреции должна быть велика и положительна, а энтропия — велика и отрицательна. Этот процесс практически нереален из-за невозможности отделения пылевого вещества от преобладающего в туманности водорода, да и источник такой энергии неизвестен и им не может быть гравитация. К примеру, за 4,5 млрд лет существования Луны многочисленные падения метеоритов существенно не повлияли на ее массу, а первичные архейские магматические породы коры Луны — габбро-анортозиты и базальты занимают преобладающую площадь ее поверхности [Всехсвятский, 1972; Галкин, 1978; Войткевич, 1979; Соботович и др., 1982; Богатиков и др., 1985]. Звездный состав планет-гигантов — Юпитера, Сатурна, в котором преобладает водород, никак не увязывается с их генезисом путем аккреции [Амбарцумян, 1972; Всехсвятский, 1972].

Показательно также и то, что изотопный возраст планет и метеоритов Солнечной системы одинаков — 4,5 млрд лет. Это противоречит происхождению Земли из газово-пылевой туманности, поскольку последняя сама является конечным продуктом длительного в несколько млрд лет процесса рассеяния вещества до газа и пыли и поэтому к началу аккреции вещество туманности должно быть уже сильно обеднено тепловыделяющими радионуклидами — прежде всего ^{235}U и ^{40}K . Соответственно, новообразованные из вещества туманности космические тела должны иметь уран-свинцовый возраст порядка 6—7 млрд лет, а возможно, и более.

Петрографам и геологам-докембристам хорошо известно, что в начальный докембрийский катархейский этап (4,5—3,8 млрд лет назад) Земля не содержала твердых пород и была в расплавленном состоянии, о чем свидетельствует эвтектический минеральный состав кристаллических пород земной коры и мантии Земли, а также отсутствие датировок катархейского этапа [Мейсон, 1971; Всехсвятский, 1972; Галкин, 1978; Добрецов, 1980; Богатиков и др., 1985; Мархинин, 1985; Carroll, Wyllie, 1989; Термодинамика..., 2007; Белевцев, 2008]. Кора быстро остывшей Луны состоит из магматических анортозитов с возрастом 4,4—4,0 млрд лет [Галкин, 1978; Богатиков и др., 1985]. О магматическом состоянии недр Луны и Земли в катархее также можно судить по сжатию тел этих планет с полюсов и по смещению центра тяжести Луны к Земле из-за притяжения к последней [Галкин, 1978], что было возможно лишь при расплавленном состоянии недр Луны и благодаря чему к Земле всегда обращена только одна сторона Луны.

Наиболее обоснованной является космогенная гипотеза В. А. Амбарцумяна, С. К. Всехсвятского и др. [Амбарцумян, 1972; Всехсвятский, 1972] об образовании Солнечной системы в результате взрыва звездных систем в центре галактики 4,5 млрд лет назад и поэтому первоначально все тела Солнечной системы состояли из звездной материи (преимущественно из водорода), которая является первичной, а вещество космических туманностей — отработанным материалом космогенических процессов. Тяжелые элементы образуются только в звездах при реакциях ядерного синтеза в условиях весьма высоких PT -параметров с выделением огромной энергии и поэтому они весьма устойчивы и имеют большие энергии связи. Причем минимальной энергией связи

обладает водород как исходный материал ядерного синтеза, а максимальная энергия связи у кислорода, силиция и магния и особенно у железа [Эберт, 1963; Мейсон, 1971; Амбарцумян, 1972; Всехсвятский, 1972; Полинг, 1974; Войткевич, 1979]. Эти тяжелые элементы могли также образоваться из звездной материи планет при ядерном синтезе в начальные этапы их эволюции, как реакция на охлаждение первичной звездной плазмы этих планет с выделением дополнительной энергии [Всехсвятский, 1972]. Эволюция каждого космического тела, прежде всего, определяется его исходной массой из звездной материи [Амбарцумян, 1972; Всехсвятский, 1972; Термодинамика..., 2007].

Поднятая на поверхность Земли в результате магматической дифференциации в катархее плагиогранитовая (тоналит-трондьемитовая) магма начала кристаллизоваться 3,8 млрд лет назад с образованием плагиогранитовой земной коры мощностью 10—15 км [Мейсон, 1971; Добрецов, 1980; Геохронологическая..., 1989; Carroll, Wyllie, 1989; Ронов и др., 1990; Курлов и др., 1997; Белевцев и др., 2000; Термодинамика..., 2007; Белевцев, 2008]. Плагиогранитовая магма содержала до 9 % воды, а также около 1 % других газов — прежде всего, хлора подобно вулканическим газам [Мархинин, 1985; Белевцев и др., 2010].

На основании затронутых выше проблем, гипотез и постулатов вырисовываются новые идеи о происхождении и эволюции атмосферы и гидросфера Земли с архея и поныне, а также о генезисе и эволюции свободного атмосферного кислорода и зарождении жизни. Выделившиеся при кристаллизации архейской коры постмагматические газы должны были составить в архее первичную мощную высокотемпературную существенно газоводяную атмосферу с низкой теплопроводностью, которая лишь позже при охлаждении превратилась в кислый океан, а затем — в современную гидросферу [Термодинамика..., 2007; Белевцев, 2008]. Поэтому высокотемпературные термодинамические условия на земной поверхности в архее (3,8—2,8 млрд лет) резко отличались от современных.

Изложенные представления, в том числе о происхождении Земли, *P-T*-условий в докембрийских геосферах, о магматогенном генезисе железистых кварцитов, инфильтрационном генезисе урановых месторождений, генетической эволюции в раннем докембрии магматических гранитоидов земной коры, нижнерифейском кислом океане уже обсуждались

[Танатар, 1916; Рухин, 1953; Добрецов, 1980; Мархинин, 1985; Carroll, Wyllie, 1989; Генетические..., 1995; Belevtsev, 1996; Белевцев и др., 2000; 2010; Термодинамика..., 2007; Белевцев, 2008]. Сейчас к ним добавились новые идеи и разработки о термических условиях при термодинамической эволюции архейской земной коры и высокотемпературной газоводной атмосферы, протерозойском кислом океане, генезисе и режиме свободного атмосферного кислорода, тектонике литосферных плит, а также связанные с ними выводы о зарождении жизни и экологической безопасности окружающей среды. Надо также заметить, что термодинамический анализ докембрийской эволюции Земли помогает разобраться в особенностях динамики и геотермики современных геосфер.

Теплогенерация в геосферах. Как можно предполагать по гипотезе В. А. Амбарцумяна и С. К. Всехсвятского [Амбарцумян, 1972; Всехсвятский, 1972], при формировании Солнечной системы вначале Праземля имела звездный состав, массу, примерно в 20 раз большую современной ($120 \cdot 10^{24}$ кг), внутреннюю энергию около 10^{35+36} Дж и высокую температуру плазменных недр (до 10^6 К). От 4,5 до 3,8 млрд лет Праземля потеряла большую часть своей массы и энергии (это преимущественно газы — водород, гелий и другие газообразные продукты ядерных реакций), остывла и превратилась в магматическое тело, стратифицированное по плотности, составу и температуре. Состав первичных магматических геосфер был близок к современным, исключая растворенные в магме газы, главным из которых была вода. Верхняя магмосфера имела плагиогранитный (тоналит-трондьемитовый) состав, содержала растворенный в ней 5—10 % H_2O и была окружена газоводной атмосферой, равновесной с водосодержащей плагиогранитной магмой. Эта магма была легким продуктом магматической дифференциации водосодержащего мантийного периотита [Carrol, Wyllie, 1989; Белевцев, 2008] и образовывала верхнюю коровую магмосферу мощностью 10—15 км. Температура кристаллизации этой магмосферы зависела от давления газоводной атмосферы [Белевцев, 2008; Белевцев и др., 2010]. Если всю современную гидросферу (это около $1400 \cdot 10^{18}$ кг) превратить в газ, то она даст на поверхности Земли $P_{H_2O}=280$ бар.

В раннем архее коровые плагиограниты были интрудированы высокотемпературными (порядка 2000—2300 °C) железисто-

кремнистыми магмами с глубины более 50—100 км. Средний геотермический градиент в раннеархейской мантии 20—40 град/км, а в коре поднимался до 100 град/км. Теплогенерация при формировании коры связана с распадом радионуклидов, остыванием коры, выделением тепла кристаллизации магмы, уплотнением земной коры и мантии при кристаллизации магмосфер и газовыделении, что ведет к уменьшению объема и радиуса Земли и выделению гравитационной энергии. Приближенный расчет этой гравитационной энергии ($E_{\text{грав}}=3/5GM^2/R$ $\Delta J=3\cdot 4\cdot 10^{30}$ Дж в архее, где G — гравитационная постоянная, M и R — масса и радиус Земли [Добрецов, 1980]), поскольку при кристаллизации магмосфер в архее плотность пород мантии увеличилась на 2—20 %, а радиус Земли уменьшился на 100—200 км. Суммарная выделенная Землей энергия в архее (3,8—2,8 млрд лет назад) составляет не менее 10^{31} Дж или 10^{22} Дж/год. Это примерно на порядок больше, нежели современный тепловой поток с поверхности Земли: 10^{21} Дж/год (рис. 1). Охлаждение и уменьшение объема геосфер при их кристаллизации и переходе магма—порода начались с верхних геосфер, т. е. с земной коры и верхней мантии. Видимо, с этим процессом связаны дайковые интрузии глубинных магм в земную кору по мере увеличения их глубинности: габбро, перidotиты, бедные железистые кварциты, джеспилиты. Впрочем, происхождению магматогенных железистых кварцитов докембрия будет посвящена специальная работа.

Таким образом, 3,8 млрд лет назад закристаллизовалась плагиогранитовая кора с температурой на ее поверхности 750—800 °С и $P_{\text{H}_2\text{O}}=280$ атм. Около 3 % этой газоводной атмосферы составили такие вулканические газы, как хлор, а также в несколько меньшем количестве сера. Что касается CO_2 , то выделение этого постмагматического газа увеличивается в процессе эволюции Земли особенно в послерифейские эпохи [Мархинин, 1985; Планета..., 1989; Ронов и др., 1990; Термодинамика..., 2007; Белевцев и др., 2010]. Это может быть связано с тем, что при остывании Земли источники магматических процессов углубляются со временем и в них уменьшается роль воды, но увеличивается роль CO_2 . Это проявляется в высокой корреляции массы вулканитов и карбонатных осадков и увеличении скорости их отложения в фанерозойских толщах [Рухин, 1953; Ронов и др., 1990]. Этот тезис подтверждается современной атмосферой Венеры, которая состоит

в основном из CO_2 при $P_{\text{CO}_2}=90$ бар и $T=490$ °С на поверхности планеты, в то время как водяной пар все время выделяется из недр Венеры, но быстро диссирирует в космос [Планета..., 1989]. Отсюда можно сделать вывод, что в раннеархейской атмосфере Земли преобладал водяной пар, а содержание CO_2 не превышало первых процентов. О небольшом выделении CO_2 из недр Земли в раннем докембрии также свидетельствует незначительная роль карбонатных пород как в раннедокембрийских массивах, так и в рифейских отложениях [Ронов и др., 1990].

Режим температуры в геосферах. Температура (T) в геосферах и ее изменение является важнейшим параметром геологических, геохимических и биологических процессов на Земле, и особенно в раннем докембрии. Температура земной поверхности при кристаллизации коровой плагиогранитовой магмы 3,8 млрд лет назад была 750—800 °С [Термодинамика..., 2007] и опустилась до нормальной температуры при литогенезе рифейских овручских кварцитов в кислом океане 1,3—1,0 млрд лет назад [Белевцев и др., 2010]. Важно оценить, когда температура земной поверхности стала ниже критической температуры воды (375 °С), поскольку это вызвало целый ряд важнейших процессов в атмосфере, гидросфере и земной коре: падение атмосферного давления, переход водного пара в жидкую воду, рост массы и глубины океана, выделение свободного кислорода.

Можно ориентировочно оценить уменьшение температуры земной поверхности по кинетическому уравнению остывания поверхности нагретого тела [Полинг, 1974; Эберт, 1963]:

$$T = T_0 \cdot e^{-kt} \text{ или } \ln T_0 - \ln T = kt, \quad (1)$$

где T_0 — начальная температура (750—800 °С или 1023—1073 К), T — конечная температура (25 °С или 298 К), t — продолжительность остывания от 3,8 до 1,3 млрд лет назад, k — константа скорости (0,50). Критическая температура воды (375 °С) была достигнута 2,8 млрд лет назад (рис. 2).

Газоводная атмосфера в архее. Теплогенерация на поверхности Земли в раннем архее (3,8—2,8 млрд лет назад) состояла из энергии распада радионуклидов, остывания недр, теплоты кристаллизации магм и энергии гравитации при кристаллизации мантийных магмосфер, которая составляет около 10^{31} Дж. Эта энергия составляет в среднем 10^{22} Дж/год, уменьшаясь от $12\cdot 10^{21}$ Дж/год 3,8 млрд лет назад

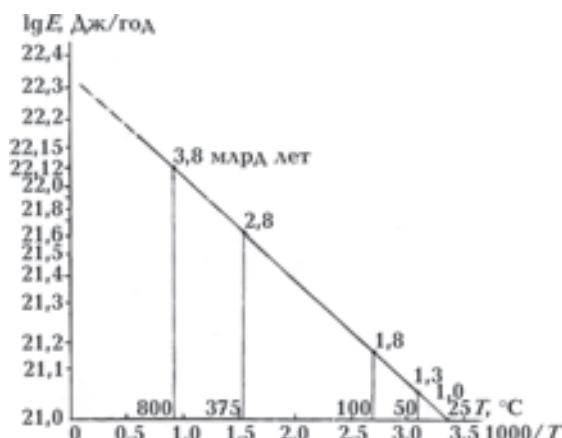


Рис. 1. Зависимость тепловыделения из Земли ($\lg E$, Дж/год) от обратной температуры — $1000/T$.

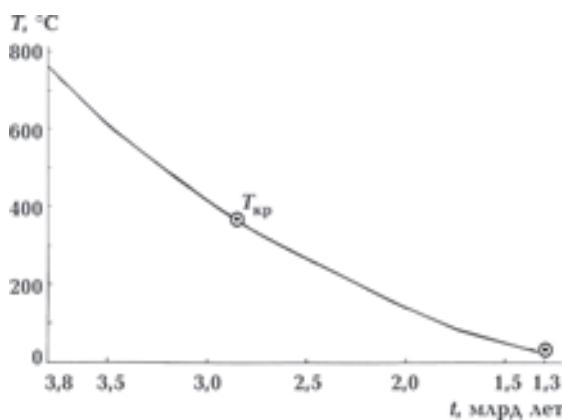


Рис. 2. Изменение температуры поверхности земной коры в докембрии.

до $6 \cdot 10^{21}$ Дж/год 2,8 млрд лет назад (таблица; рис. 1). Энергия от 2,8 до 1,3 млрд лет назад составила в среднем $4 \cdot 10^{21}$ Дж/год, уменьшаясь от

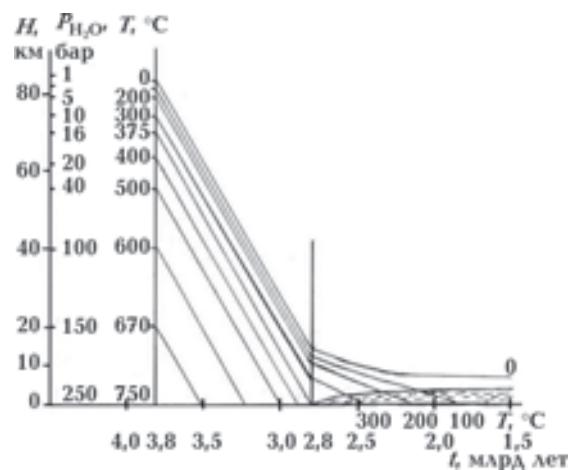


Рис. 3. Зависимость высоты архейской газоводной атмосферы (H), $P_{\text{H}_2\text{O}}$, температуры (T) и глубины протерозойского океана от времени (t).

$6 \cdot 10^{21}$ Дж/год 2,8 млрд лет назад до $2 \cdot 10^{21}$ Дж/год 1,8 млрд лет назад (см. рис. 1). Изменение температуры (T), давления водяного пара и высоты атмосферы даны на рис. 3.

3,8—2,8 млрд лет назад на поверхности Земли была высокотемпературная газоводная атмосфера с $T=800—375$ °C (см. рис. 3). Теплоперенос в архейской газоводной атмосфере слабее, чем через породы. Тепловыделение из земной коры с теплопроводностью гранитов земной коры (2,3 Вт/(м·град)) и кондуктивный теплопоток составляет 60 мВт/м² с температурным градиентом 30 град/км, который при отсутствии атмосферы равен 10^{21} Дж/год (см. таблицу). Теплопроводность водного флюида заметно ниже, чем пород и составляет 0,1 Вт/(м·град), а тепловой поток, по аналогии с атмосфе-

Термические свойства внешних геосфер в докембрии [Эберт, 1963; Справочник..., 1969; Соботович и др., 1982; Фролов, 1966; Планета..., 1989; Полинг, 1974; Мейсон, 1971]

Термические свойства геосфер	Земная кора, гранит	Газоводная атмосфера (газ), 3,8—2,8 млрд лет назад	Кислый океан (вода), 2,8—1,7 млрд лет назад
Теплопроводность, K , Вт/(м·град)	2,3	0,1	0,56
Температуропроводность, a , м ² /с	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$T, ^\circ\text{C}/\text{км}$	10—100	7	2
Теплопоток кондуктивный, ТП, мВт/м ²	60	0,7	1,1
Теплопередача в геосферу, W , Вт/м ² ; ΔT , °C; a_m , Вт/(м ² ·град)		$W=0,56$; $\Delta T=50—100$ °C; $a_m=0,0056—0,011$	$W=0,27$; $\Delta T=100$ °C; $a_m=0,027$
Теплогенерация в геосфере, E , Дж (Дж/год)		10^{31} Дж (10^{22} Дж/год)	$4 \cdot 10^{30}$ Дж ($4 \cdot 10^{21}$ Дж/год)

рой Венеры с T -градиентом 7 град/км [Планета..., 1989], составляет $\text{ТП}=0,65 \text{ мВт}/\text{м}^2$ при кондуктивной температуропроводности $a_{\text{фл}}=4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для того чтобы охладить поверхность Земли за 1 млрд лет до критической температуры воды 375 °С нужен тепловой поток через архейскую газоводную атмосферу 0,56 Вт/м², что в 800 раз превышает кондуктивный массоперенос (0,65 мВт/м²). Можно предположить, что перенос тепла через газоводную атмосферу осуществлялся посредством теплопередачи (W) на границе двух сред: твердой гранитной земной коры с температурой ее поверхности (T_1) и газоводной атмосферы с конвективным отводом тепла при T_2 по формуле: $W=a_m(T_1-T_2)$, где a_m — коэффициент теплопередачи [Эберт, 1963]. При снижении температуры $\Delta T=(T_1-T_2)$ близ границы этих сред в пределах 50—100 °С: $W=0,56 \text{ Вт}/\text{м}^2$, а $a_m=0,011 \div 0,0056 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ при скорости атмосферной конвекции 8—16 м/с (см. таблицу и рис. 3). Расчеты термических свойств архейской газоводной атмосферы Земли проводились без учета влияния парникового эффекта, который мог в заметной степени замедлить охлаждение этой атмосферы [Термодинамика..., 2007; Планета..., 1989].

Формирование кислого океана и свободного кислорода в протерозое. При температуре поверхности Земли ниже критической температуры воды 375 °С (и критическом $P_{\text{H}_2\text{O}}=220$ бар) после 2,8 млрд лет назад газоводная атмосфера Земли конденсировалась в жидкую воду и к 2,6 млрд лет назад уже половина ее превратилась в океан с глубиной около 1000 м (см. рис. 3—5). При дальнейшем падении температуры поверхности земной

коры ($T_{\text{пов}}$) до нормальной средняя глубина океана 1,7—1,3 млрд лет назад достигла 2000 м. Параметры теплопереноса в протерозое от пород земной коры к океану обуславливаются теплопередачей, подобно современным теплопотокам от пород дна океана через воду (см. таблицу и рис. 3) [Фролов, 1966]. Кондуктивный теплопоток через воду $\text{ТП}=1,1 \text{ мВт}/\text{м}^2$, а $T_1-T_2=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [Эберт, 1963]. Теплопередача от пород земной коры через океаническую воду $W=a_m(T_1-T_2)=0,27 \text{ Вт}/\text{м}^2$, а $a_m=2,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$, т. е. теплопередача на границе земной коры с океаном осуществляется при скорости придонной конвекции океанической воды около 2,5 м/с.

Конденсация воды ниже ее критической точки в раннем протерозое привела к образование кислого океана и атмосферного кислорода по реакции между постмагматическими газами — хлором и водой (рис. 6; 7).

Реакция между хлором и водой зависит от температуры. При высоких температурах выше $T=375 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (критической температуры воды), когда она существует в виде газа, протекает реакция ($\Delta G_{298}(2)=+38,0 \text{ кДж}/\text{моль}$; $\Delta G_{648}(2)=+5,56 \text{ кДж}/\text{моль}$):



Равновесие этой реакции (2) при температуре выше критической смешено влево (см. рис. 6), но при температуре ниже критической направление реакции меняется, поскольку появления жидкой воды резко смещает равновесие реакции жидкой воды с хлором вправо (см. рис. 6):

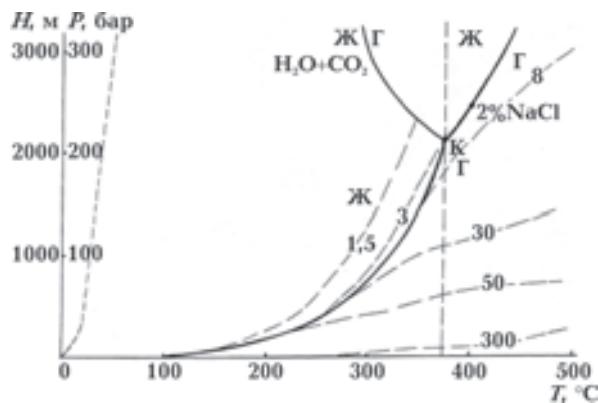
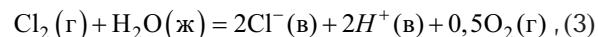


Рис. 4. Вода в условиях насыщения на PT -диаграмме: равновесие воды в газообразном и жидкоком состояниях, а также при добавлении CO_2 или NaCl ; изолинии удельного объема воды даны в $\text{см}^3/\text{г}$ [Справочник..., 1969].

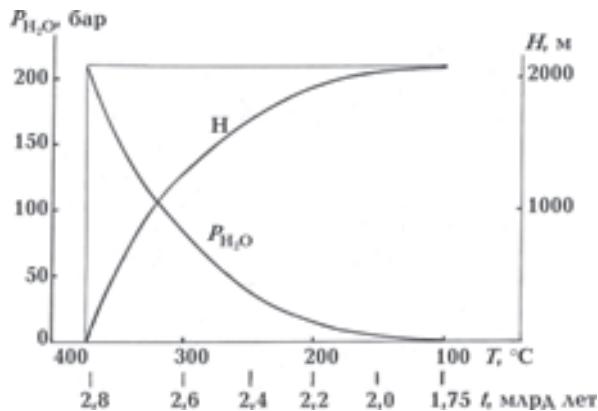


Рис. 5. Уменьшение давления водяного пара ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) в атмосфере и соответственное увеличение средней глубины мирового океана в докембрии (H).

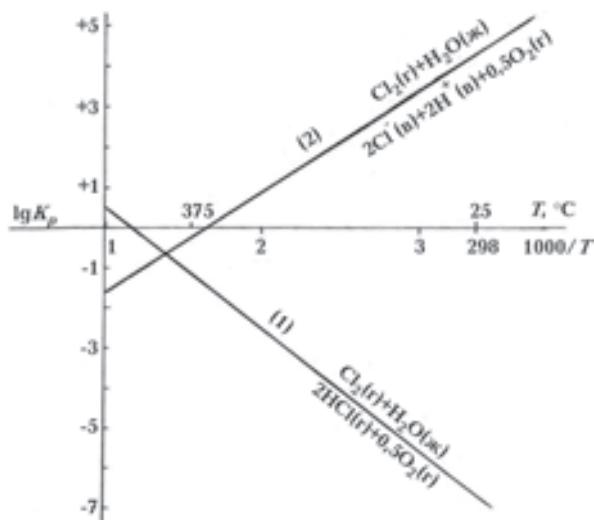


Рис. 6. Зависимость $\lg K_p$ реакций образования свободного кислорода (2) и (3) между хлором и водой от обратной температуры.

где (г) — газ, (ж) — жидкость, (в) — в водном растворе, $\Delta G_{298}(3) = -25,5$ кДж/моль, $\Delta G_{648}(3) = +1,8$ кДж/моль.

По реакции (3) образуется водный раствор соляной кислоты и гидросфера — кислый океан с $\text{pH}=0,15$ [Белевцев и др., 2010]. Прохождению реакции (3) и выделению свободного кислорода способствуют снижение T , рост $P_{\text{общ}}$, уменьшение восстановленности и кислотности водных растворов, уменьшение P_{H_2} . При этом увеличивалось содержание кислорода в атмосфере с парциальным давлением кислорода почти до 1 бар. (см. рис. 7).

Вода в раннепротерозойском кислом океане с $\text{pH}=0,15$ и abiогенная богатая кислородом атмосфера определили Eh океанической воды около +0,8 В [Белевцев и др., 2010]. В железисто-кремнистых формациях Среднего Приднепровья и Кривбасса в раннем протерозое происходило образование богатых железных руд в зоне окисления, а также формирование жильных тел кварцитов, которое связано с проникновением кислых океанических вод по трещинным зонам и выщелачиванием из силикатных пород катионов. Для образования инфильтрационных урановых месторождений, вероятно, необходимы были более низкотемпературные условия (100 — 200°C), которые появились 1850 млн лет назад (см. рис. 1—3, 7) [Термодинамика..., 2007]. Первые осадки в виде кварцита-песчаников образовались в нижнем риффе 1,6+1,3 млрд лет назад при размыве первой суши, сложенной гранитоидами, поскольку кислая вода океана выщелачивала

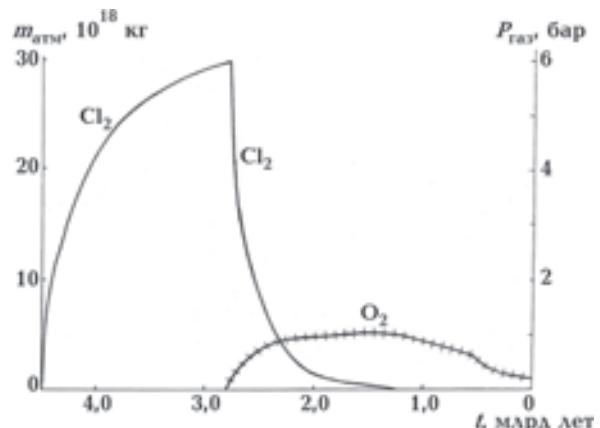


Рис. 7. Изменение массы и соответствующего парциального давления газов — хлора (Cl_2) и кислорода (O_2) в атмосфере Земли с докембрием доныне.

из них все катионы, а устойчивым остаточным продуктом этого литогенеза был кремнезем [Белевцев и др., 2010]. И только в среднем риффе 1,2—1,0 млрд лет назад в результате этого литогенеза вода океана была нейтрализована (до $\text{pH}=8$) и появилась возможность отложения известняков и возникновение жизни. Образование свободного кислорода в раннем протерозое подтверждается появлением в породах земной коры гематита и гетита, а также ^{34}S [Ронов и др., 1990].

Можно говорить о балансе между постмагматическим хлором и новообразованным свободным кислородом в подкритической атмосфере и гидросфере Земли. Всего хлора выделилось около 35 — $40 \cdot 10^{18}$ кг, а свободного кислорода — 5 — $6 \cdot 10^{18}$ кг (см. рис. 7). Свободный кислород образуется и сейчас в связи с выделением хлора при вулканических извержениях, однако в несравнимо меньших количествах.

Эволюция геосфер в фанерозое и тектоника плит. До рифея океан представлял собой сплошную геосферу видимо из-за низкой вязкости частично расплавленных мантийных геосфер. В рифее появляется первая суши, однако вертикальные и горизонтальные движения литосферных блоков имели еще незначительные скорости и за рифей было накоплено лишь $250 \cdot 10^{18}$ кг осадков, которые составляют около 15 % всей осадочной толщи неогея [Ронов и др., 1990].

В течение фанерозоя росли скорости горизонтальных надвиговых движений блоков коры с увеличением высоты материков и скорости их размыва, которые достигали максимума в кайнозое [Рухин, 1953; Ронов и др., 1990]. Эти движения увеличивали также

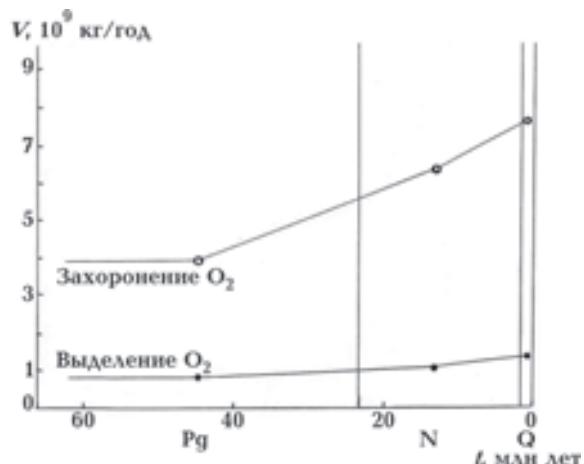


Рис. 8. Скорость изменения массы свободного кислорода в атмосфере Земли в кайнозое при захоронении его в осадочных толщах и выделении при вулканизме.

площадь океанической коры с углублением дна океанов (оно сейчас составляет около 70 % площади планеты), т. е. с активизацией тектоники плит. С ростом высоты гор на материках увеличивается скорость и масса осадочных отложений [Рухин, 1953; Ронов и др., 1990]. Видимо, углубление дна океанов до 5—6 км и более отражает тенденцию выделения гравитационной энергии Земли за счет уменьшения ее радиуса. За фанерозой радиус Земли уменьшился примерно на 2—3 км, что равносильно выделению гравитационной энергии около 10^{29} Дж, а скорость тепловыделения составила $2 \cdot 10^{20}$ Дж/год, что соответствует 20 % современного теплового потока из недр планеты. Если учесть, однако, что активность тектоники плит возросла с кембрия по ныне в 5 раз, то можно предположить, что сейчас 50—70 % энерговыделения из недр Земли дает тектоника плит и ее вклад в этот процесс все время увеличивается. Расширяющееся по зонам спрединга дно океанов поддвигается под материковые и древние океанические блоки по тектонически активным границам литосферных плит, что сопровождается нарастающим со временем гравитационным энерговыделением из недр Земли в виде землетрясений, вулканизма, метаморфизма в подвижных зонах и теплопотока через геосферы.

Можно оценить режим свободного кислорода в кайнозое по влиянию двух определяющих процессов. Первый — захоронение O_2 в осадочных породах континентального блока земной коры (рис. 8), а второй — выделение O_2 при вулканизме за счет реакции (3) (вулканиче-

ского хлора с жидкой водой (см. рис. 6)). В среднем атмосферный кислород захоранивается в осадочных породах в количестве 0,23 % O_2 от массы осадков. Выделение хлора оценивается вулканологами [Мархинин, 1985] в количестве 0,3 %, а соответственно генерация кислорода составляет 0,03 % O_2 от массы вулканитов (см. рис. 8). Эти оценки ориентировочные, но, учитывая опережающую роль и увеличение скорости захоронения кислорода в осадочных толщах, можно предположить общее снижение содержания свободного кислорода в земной атмосфере (см. рис. 8). Правда, скорость этого процесса невелика — для захоронения половины современной кислородной атмосферы понадобится около 70 млн лет.

Однако эти процессы на несколько порядков слабее, нежели выгорание атмосферного кислорода при сжигании углеводородного топлива в техносфере. Сейчас добыча нефти и газа составляет около $12 \cdot 10^{12}$ кг в год, а при сжигании этого топлива используется около $30 \cdot 10^{12}$ кг атмосферного кислорода [Термодинамика..., 2007]. Рост добычи углеводородного топлива составляет сейчас около 1,7 % в год и через 100 лет при сжигании этого топлива будет использовано $160 \cdot 10^{12}$ кг кислорода в год. Потери кислородной атмосферы за эти 100 лет составят уже $1 \cdot 10^{16}$ кг, т. е. 1 % массы кислорода атмосферы. Такие темпы развития углеводородной энергетики приведут к тому, что половина кислорода земной атмосферы выгорит за 350 лет, а это будет означать коллапс человечества и значительной части биосферы.

Видимо, красный цвет поверхности планеты Марс связан с гематитом (возможно, и с гемитом), которые образовались при окислении пород Марса в ранний постмагматический этап развития планеты, когда на Марсе появился кислый океан и кислородная атмосфера по земной схеме (см. рис. 3, 5, 7). Вероятно, эти процессы на Марсе начались намного раньше и проходили значительно быстрее, чем на Земле, из-за небольшой массы Марса. Ориентировочный возраст этих процессов на Марсе — 4,2÷3,0 млрд лет, поскольку отношение масса/площадь поверхности у Марса в 2,6 раза меньше, чем у Земли и, соответственно, остывание Марса шло быстрее, чем Земли. Следует также обратить внимание на горную систему «Олимп» на Марсе, высота которой достигает 27 км и, видимо, ее происхождение связано с максимально активной стадией тектоники плит на Марсе, которую еще не достигла Земля.

Возникновение жизни. Как известно, белок живых организмов неустойчив при температуре более 60 °C, а для бактерий граничные условия кислотности составляют pH=2÷3 [Кузнецова и др., 1962; Гусев, Минеева, 1992]. Считается, что жизнь зародилась в океане в виде анаэробных фотосинтезирующих простейших в условиях, близких к современным тропическим зонам — в слабощелочной соленой воде (pH=8, минерализация 3,5 %), нормальной температуре (около 25 °C), но в восстановительной обстановке [Мельник, 1973]. В процессе фотосинтеза эти бактерии выделяли кислород и сформировали кислородсодержащую атмосферу, в которой появились аэробы. Эволюция таких простейших привела к появлению современных теплокровных животных с океанической соленостью крови как у морских рыб — около 3 %, а также наземных растений. Такие условия на земной поверхности появились с верхнего рифея (с 1000 млн лет назад), но особенно быстро развивалась жизнь с кембрия (с 570 млн лет назад) со все ускоряющим темпом в дальнейшем, вплоть до современности.

Однако, как показали проведенные исследования, в архее (3,8—2,8 млн лет) и раннем протерозое (2,8—1,8 млн лет) температура на поверхности Земли была намного выше 100 °C, что неблагоприятно для возникновения жизни (см. рис. 3). Более того, океан возник лишь в раннем протерозое и до верхнего рифея (до 1,2—1,0 млн лет) имел сильно кислую реакцию (pH=0,15÷1,0), которая также была неблагоприятна для жизни [Белевцев и др., 2010]. Свободный атмосферный кислород образовался еще в раннем протерозое abiогенным путем, однако его наличие не было достаточным для возникновения жизни, хотя свидетельствует о том, что фотосинтез не является главным процессом образования атмосферного кислорода. Свободный кислород современной атмосферы большей частью является остаточным после его образования в раннем протерозое, хотя частично продолжает генерироваться в результате реакции поступулканического хлора с жидкой водой abiогенным путем. Отсюда можно сделать также вывод о том, что фотосинтез кислорода растениями является весьма мало вероятным процессом, о чем уже предполагалось, исходя из термодинамического анализа этого процесса [Термодинамика..., 2007].

Таким образом, жизнь возникла в верхнем рифее 1200—1000 млн лет назад, когда в океане появились для нее благоприятные условия: нормальная температура, pH=7÷8 и кислород-

ная атмосфера [Белевцев и др., 2010]. Совпали эти условия благодаря остыванию земной коры, образованию атмосферного кислорода, тектонике плит и осадконакоплению в нижнем рифее.

Первыми живыми организмами были ли-тобактерии, которые осуществляли хемосинтез в водоемах. Это, прежде всего, аэробы, источниками энергии для которых являются реакции окисления метана, водорода, аммиака, закисного железа, серы, органического вещества, а также в меньшей степени анаэробы, например, сульфатредуцирующие бактерии. Аэробы составили основной эволюционный ряд живых организмов [Кузнецова и др., 1962; Гусев, Минеева, 1992; Термодинамика..., 2007].

Растения и фитобактерии сочетают в себе качества аэробов и анаэробов: ночью они дышат и употребляют кислород, разлагая органику и выделяя энергию реакций окисления, как аэробы, а днем, используя солнечную энергию, образуют и накапливают органику через реакции восстановления CO₂ и H₂O, выделяя кислород [Кузнецова и др., 1962; Гусев, Минеева, 1992; Термодинамика..., 2007]. Отсюда можно сделать вывод, что растения и фитобактерии появились позже аэробов и анаэробов, являя собой сложное сочетание этих организмов и наиболее сложный и совершенный результат эволюции жизни на Земле.

Теперь относительно популярного вопроса: была ли жизнь на Марсе? Скорее всего, была, поскольку планета Марс должна была пройти все этапы земной эволюции, в том числе образование кислого океана, свободного кислорода и возникновение жизни. Ориентировочный возраст этих процессов на Марсе — 4,2÷3,0 млрд лет назад. Магматический этап планеты Марс закончился 4,2 млрд лет назад, когда марсианская кора закристаллизовалась и имела температуру постмагматической газоводной атмосферы около 800 °C с давлением воды P_{H₂O}=30÷100 бар и давлением хлора P_{Cl₂}=1÷2 бара. Поверхность Марса остыла до критической температуры воды 375 °C примерно 4,0 млрд лет назад, когда начала конденсироваться жидкая вода, образовался кислый океан (глубиной 300—700 м) и свободный атмосферный кислород при P_{атм}=1÷2 бар и P_{O₂}=0,1÷0,3 бар. Температура воды в океане упала до 60 °C и создались условия для возникновения жизни в океане 3,5 млрд лет назад. Учитывая активную тектонику плит на Марсе (горный массив «Олимп» высотой 27 км), которая увеличивала энерговыделение из недр

Марса и тепловой поток к поверхности марсианской коры, можно оценить длительность благоприятного для жизни периода на планете Марс до замерзания его поверхности в 200—500 млн лет. На Марсе должна сохраниться замерзшая гидросфера с остатками организмов. До какой стадии дошла эволюция жизни на Марсе, можно выяснить лишь после посещений этой планеты космическими аппаратами.

Не исключена подобная земной термодинамическая эволюция и внешних сфер Луны. Правда, ее продолжительность незначительна — ориентировочно от 4,4 до 4,0 млрд лет назад.

Перспективы наличия атмосферы на Луне подтверждаются такими данными. Средняя квадратичная скорость водяного пара при температурах 800 и 25 °C составляет соответственно 1,23 и 0,65 км/с, а кислорода — 0,92 и 0,50 км/с [Полинг, 1974]. Вторая космическая скорость (убегания) на Луне — 2,37 км/с, что свидетельствует о том, что газоводная атмосфера на Луне должна сохраниться не менее, чем на 200 млн лет. Что касается кислорода, азота, а тем более хлора, то эти газы устойчивы в атмосфере Луны до 1 млрд лет. Джинс показал [Мейсон, 1971], что если средняя квадратичная скорость газа меньше 1/5 второй космической скорости (0,474 км/с для Луны), то атмосфера планеты устойчива в течение геологического времени (более 10⁹ лет). На Луне должна сохраниться замерзшая гидросфера, возможно, с остатками простейших организмов.

Заключение. Произведено обобщение физико-химических и термических данных по внешним геосферам, их термодинамического и кинетического анализа, статистической обработки полученных материалов, синтеза гипотез и идей.

Список литературы

Амбарцумян В. А. Нестационарные объекты во Вселенной и их значение для исследования происхождения и эволюции небесных тел // Проблемы современной космогонии. — Москва: Наука, 1972. — С. 5—18.

Белевцев Р. Я. Термодинамика и генетическая эволюция докембрийских гранитоидов Украинского щита // Эволюция докембрийских гранитоидов — Киев: КГУ, УкрДГРІ, 2008. — С. 35—46.

Белевцев Р. Я., Бухарев С. В., Коломиец Г. Д. Концепция плутонического формирования континентальной земной коры Украинского щита // Минералог. журн. — 2000. — 22, № 2/3. — С. 118—131.

Выделившиеся при кристаллизации пластигранитной коры постмагматические газы составили в архее (3,8—2,8 млн лет) мощную высокотемпературную (800—375 °C) существенно хлор-газоводную атмосферу с низкой теплопроводностью, которая при последующем охлаждении ниже критической температуры воды (375 °C) с 2,8 млн лет конденсировалась в кислый океан, а затем в современную гидросферу. Оценены термические условия архейской высокотемпературной газоводной атмосферы, протерозойского кислого океана, а также генезис свободного атмосферного кислорода, который образуется в протерозое abiогенным путем по реакции жидкой воды с хлором: $\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{Cl}^-(\text{в}) + 2\text{H}^+(\text{в}) + 0,5\text{O}_2(\text{г})$. Сделаны выводы о зарождении жизни в верхнем рифе и экологической безопасности окружающей среды.

Эволюция внешних геосфер характеризуется: 1) остыванием геосфер с ослаблением эндогенных процессов (магматизма, метаморфизма) и усилением экзогенных процессов, которые с позднего протерозоя (точнее с рифея) превалируют над эндогенными; 2) уменьшением теплогенерации и газовыделения из земной коры; 3) активизацией тектоники плит, особенно с фанерозоя, ростом гор и увеличением площади суши, увеличением скорости осадконакопления, минерализации и ощелочения океанической воды, появлением жизни, увеличением P_{CO_2} и падением P_{O_2} в атмосфере; усилением мощности землетрясений; общим похолоданием. Эти тенденции особенно интенсивно проявляются в неогене и четвертичном периоде.

На Марсе и Луне должна была проявиться подобная земной эволюция внешних сфер в раннем докембрии.

Белевцев Р. Я., Шестopalов В. М., Сливак С. Д., Николаенко В. И., Блажен В. И., Дудко В. С., Крюченко Н. Ю., Кузенко С. В., Лазаренко Е. Е., Самчук А. И., Ганевитч А. Е., Косенко В. Ю. Геохимия литогенеза овручских кварцито-песчаников рифея // Пошукова та екологічна геохімія. — 2010. — № 1 (10). — С. 22—41.

Богатиков О. А., Гоньшакова В. И., Фрих-Хар Д. И., Кочемасов Г. Г., Волкова В. М., Чижолва И. А., Осипов Б. В. Классификация лунных магматических пород. — Москва: Недра, 1985. — 72 с.

Войткевич Г. В. Химическая эволюция Солнечной системы. — Москва: Наука, 1979. — 174 с.

- Всехсвятский С. К. Космогония Солнечной системы // Проблемы современной космогонии. — Москва: Наука, 1972. — С. 316—413.
- Галкин И. Н. Геофизика Луны. — Москва: Наука, 1978. — 176 с.
- Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Под ред. Я. Н. Белевцева. — Киев: Наук. думка, 1995. — 395 с.
- Геохронологическая шкала докембрия / Под. ред. Н. П. Щербака. — Киев: Наук. думка, 1989. — 142 с.
- Гусев М. В., Минеева Л. А. Микробиология. — Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1992. — 448 с.
- Добрецов Н. Л. Введение в глобальную петрологию. — Новосибирск: Наука, 1980. — 200 с.
- Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. — Москва: Изд-во АН СССР, 1962. — 210 с.
- Курлов Н. С., Белевцев Р. Я., Решетняк В. В., Мечников Ю. П. Криворожская сверхглубокая скважина: значение для петрогенезиса и геоэкологии // Минералог. журн. — 1997. — **19**, № 6. — С. 30—57.
- Мархинин Е. К. Вулканализм. — Москва: Недра, 1985. — 288 с.
- Мейсон Б. Основы геохимии. — Москва: Недра, 1971. — 311 с.
- Мельник Ю. П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. — Киев: Наук. думка, 1973. — 287 с.
- Планета Венера (атмосфера, поверхность, внутреннее строение) / Под ред. В. Л. Барсукова, В. П. Волкова. — Москва: Наука, 1989. — 482 с.
- Полинг Л. Общая химия. — Москва: Мир, 1974. — 846 с.
- Приожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. — Москва: Прогресс, 1986. — 431 с.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А., Мигасов А. А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. — Москва: Наука, 1990. — 182 с.
- Рудник В. А., Соботович Э. В. Ранняя история Земли. — Москва: Недра, 1984. — 349 с.
- Рухин Л. Б. Основы литологии. — Ленинград—Москва: Гостоптехиздат, 1953. — 671 с.
- Соботович Э. В., Бартницкий Е. Н., Цюнь О. В., Кононенко Л. В. Справочник по изотопной геохимии. — Москва: Энергоиздат, 1982. — 220 с.
- Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл. — Москва: Мир, 1969. — 543 с.
- Танатар И. И. Некоторые соображения о генезисе криворожских руд и вмещающих кварцитов // Южный инженер. — 1916. — № 7—8.
- Термодинамика газового обмена в окружающей среде / Под ред. Р. Я. Белевцева. — Киев: Наук. думка, 2007. — 247 с.
- Фролов Н. М. Температурный режим гелиотермозоны. — Москва: Недра, 1966. — 156 с.
- Эберт Г. Краткий справочник по физике. — Москва: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1963. — 552 с.
- Belevtsev R. Ya. About liquation-intrusive genesis of Achaean ferruginous quartzites // Доп. НАН України. — 1996. — № 4. — С. 97—102.
- Carrol M. R., Wyllie P. J. Experimental phase relations in the system tonalite-peridotite-H₂O at 15 kb; implications for assimilation and differentiation processes near the crust-mantle boundary // J. Petrology. — 1989. — **30**, № 6. — P. 1351—1382.