

1. ОБЩАЯ, РЕГИОНАЛЬНАЯ И ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОЛОГИЯ; ЛИТОЛОГИЯ

УДК 555.2.01: 550.4

С.Г. Паняк

ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Поиск законов распределения химических компонентов в продуктах магматических и метаморфических процессов - одна из главных проблем геохимии, которой посвящены многочисленные исследования прошлых лет [1, 2, 4, 8, 9]. Оказалось, однако, что решение проблемы стало возможным лишь в конце XX века, когда было накоплено достаточное, статистически представительное количество аналитических данных, имеющих надёжную минералогическую привязку. Эти количественные изменения позволили сделать качественный скачок: создать математические модели распределений, определить детерминирующие факторы поведения того или иного химического компонента в процессе, оценить термодинамическое состояние продуктов кристаллизации. Первые положительные результаты были получены автором в 1975-1980 гг. [3, 5, 6, 8]. Оказалось, что при целенаправленном отборе проб по отдельной петрографической разновидности кривые распределения содержаний химических компонентов становятся регулярными, т.е. описываются математическими уравнениями. При этом эмпирические распределения, согласующиеся с нормальной теоретической моделью, отмечаются как исключения.

В соответствии с так называемой центральной предельной теоремой (ЦПТ) теории вероятностей при соблюдении некоторых условий, когда параметры исследуемых макросистем (в данном случае содержания компонентов) определяются влиянием множества равноправных факторов, распределения должны аппроксимироваться нормальным законом. Отклонения от него (включая феномен логнормальных распределений) отчётливо свидетельствуют о том, что природные процессы детерминированы. А это значит, что среди множества факторов, определяющих свойства макросистем, выделяются ведущие, называемые ниже детерминантами.

Математическое обоснование распределений получено автором исходя из известных законов диффузии Фика. Путём несложных преобразований, когда плотность ρ заменена на количество молекул в единице объёма $\rho = mN/L^3$ (m - масса молекулы компоненты, N - их количество в объёме L^3), получим величину доли перемещаемого компонента ΔX_i на границе фазовых переходов

$$\Delta X_i = m V F(x_{i-1}),$$

где V - скорость перемещения компонента, а $F(x_{i-1})$ - отражает функциональную зависимость величины ΔX_i от концентрации в момент $i-1$. $F(x) = dN/dl$ или $F(x) = \text{grad } N$.

Вычленив из приведённого выше уравнения mV - импульс движения (в данном случае импульс кристаллизации), получим

$$mV = \Delta X_i / F(x_{i-1}).$$

Постоянство импульса движения - фундаментальное свойство пространства, один из нескольких законов физики, не теряющий своего смысла даже на квантовом уровне. В таком случае $mV = e$ может рассматриваться как независимая случайная величина, распределение которой в полном соответствии с ЦПТ должно отвечать нормальной модели. Значит, её можно использовать в качестве переменной в уравнении нормальной кривой

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(e-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Однако задача состоит в том, чтобы получить зависимость y от x , в данном случае от концентрации, которая функционально зависит от e .

Суммарное действие всех n -импульсов кристаллизации составит

$$\sum e_i = \sum \Delta X_i / F_{(x_{i-1})}; \quad \text{а} \quad E = \int dx / F_x.$$

При подстановке в уравнение нормальной кривой вместо E его подынтегрального выражения получим искомую зависимость y от x , что представляет собой конечный результат теоретических расчётов. Достоверность сделанных заключений легко проверяема на конкретных примерах.

Нетрудно заметить, например, что при отсутствии детерминирующего фактора, когда $F(x) = \text{const}$, результат интегрирования становится равным x , и тогда уравнение нормальной кривой остаётся без изменений. Такие распределения должны быть характерны для эвтектоидных систем, для которых $\Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x_3 = \Delta x_i$. На Урале такой тип распределений отмечается для породообразующих компонентов Малышевского массива.

В других случаях, когда $F(x) \neq \text{const}$, величина E приобретает различные значения, которые при соответствующей подстановке в уравнения нормальной кривой деформируют последнюю, придавая ей различную асимметрию. Как оказалось, набор эмпирических кривых распределений не выходит за рамки установленных теоретических моделей (см. таблицу).

Приведём несколько примеров. Наиболее часто в природе отмечаются процессы рассеивания, которые протекают в соответствии со вторым началом термодинамики. В относительно открытых метаморфических процессах это компоненты, потерявшие кристаллизационную активность, способные к выносу за пределы системы. В большинстве подобных случаев детерминант процесса приобретает вид $F(x) = x$, когда величина Δx_i пропорциональна x_{i-1} и тогда $E = \int dx/x = \ln x$. Подставляя $\ln x$ в уравнение нормальной кривой, получим логнормальную кривую зависимости y от x . В каждом петрогенетическом процессе, как оказалось, логнормальными распределениями обладают не только редкие элементы, но и около половины породообразующих компонентов, включая щёлочи. Например, Na_2O всегда обладает логнормальными распределениями на завершающем калиевом этапе метаморфизма. Обычно подобным типом распределения обладают железо-магнезиальные компоненты в продуктах гранитизации. В альтернативных продуктах метаморфизма – базификатах – логнормальными моделями распределения, как правило, обладают сиалические компоненты.





Кристаллизацию активных компонентов, определяющих формирование решёток минералов, можно описывать с помощью детерминанта, отражающего обратно пропорциональную зависимость Δx_i от x_{i-1} .

Чем больше дефицит компонента, тем больше величина привносимой доли Δx_i , и наоборот, по мере увеличения накопленного содержания Δx_i на границе фазовых переходов будет уменьшаться. В этом случае $F(x)$ может приобретать два выражения: $F'(x) = 1-x$ и $F''(x) = 1/x$, каждое из которых описывает обратно пропорциональную зависимость Δx_i от x_{i-1} при различных петрохимических условиях кристаллизации. В первом случае $E' = -\ln |1-x|$, а во втором $E'' = x^2/2$.

В более сложных петрохимических ситуациях (при инверсии кристаллизационной активности компонента по ходу процесса, наложении двух близких по интенсивности процессов, различных механизмах кристаллизации) получено 11 различных теоретических моделей, которые способны адекватно описать получаемые эмпирические распределения (см. таблицу). Надёжная аппроксимация эмпирических распределений теоретическими моделями позволяет решать обратную задачу: восстанавливать направленность процесса петрогенеза, оценивать концентрации компонентов в ранних и поздних продуктах кристаллизации, а значит определять их потенциальную рудоносность.

* Различие знаков "+" и "-" в полученных выражениях в последующих рассуждениях об энтропии приобретает принципиальное значение.

Основные модели распределений химических компонентов в кристаллических породах

Номер модели	Значение детерминанта F_x	Краткая характеристика модели	Типы кривых распределения	Значения величины E	Одно из уравнений энтропии
В метаморфических породах					
1a	$1-x$	Привнос, обратно пропорциональный накопленному содержанию. Плотность пород постоянна.		$\ln 1-x $	$\Delta S = -k \ln 1-x $
1б	$1/x$	Привнос, обратно пропорциональный накопленному содержанию. Плотность пород возрастает.		$-0,5x^2$	$\Delta S = 0,5k x^2$
1в	$1/x + 1/x(1-x)$	Наложение двух процессов привноса, подвижно все содержание компонента.		$0,25x^2$ $-\ln 2-2x $	$\Delta S = 0,25kx^2$
2	$C-x$	Привнос с пределом насыщения C.		$-\ln C-x $	$\Delta S = -k \ln C-x $
3a	x	Вынос, пропорциональный концентрации, подвижно всё содержание компонента.		$\ln x$	$\Delta S = k \ln x$
3б	$x + x$	Наложение двух процессов выноса, все содержание компонента подвижно.		$0,5 \ln x$	$\Delta S = 0,5k \ln x$
4	$x-C$	Вынос с пределом разубоживания C. Часть содержания неподвижна.		$\ln x-C $	$\Delta S = k \ln x-C $
5a	$(C_1-x) + (C_2-x)$	Наложение двух процессов привноса, часть содержания неподвижна. Модель метасоматических процессов с образованием порфиробластов.		$-\ln C_1+C_2-2x $	$\Delta S = -k \ln C_1+C_2-2x $
5б	$(C-x) + 1/x$				
6a	$(x-C_1) + (x-C_2)$	Наложение двух процессов выноса, часть содержания неподвижна. Модель метасоматического процесса.		$\ln 2x-C $	$\Delta S = k \ln 2x-C $
6б	$x + (x-C)$				
В магматических породах.					
7	const	Кристаллизация эвтектоидных систем.		x	$\Delta S = k x$
8	$1-x$	Кристаллизация литофильных компонентов с последующим дефицитом в расплаве.		$\ln x$	$\Delta S = k \ln x$
9	x	Кристаллизация "избыточных" (литофобных) компонентов, подверженных эвлизации, выносимых в продукты постмагматических процессов.		$\ln x$	$\Delta S = k \ln x$
10	$(C_1-x) + (C_2-x)$	Раздельная кристаллизация литофильных компонентов в порфирировых вкрапленниках и основной массе.		$-\ln C_1+C_2-2x $	$\Delta S = -k \ln C_1+C_2-2x $
11	$x + (x-C_0)$	Кристаллизация компонентов, способных к инверсии химической активности при достижении концентрации C_0 .		$0,5 \ln 2x-C_0 $	$\Delta S = 0,5k \ln 2x-C_0 $

Получено надёжное обоснование закономерности появления бимодальных распределений как для метаморфических, так и для магматических пород. В метаморфических породах предпосылки для бимодальных распределений появляются в случае наложения на кристаллические породы метасоматических процессов с появлением порфиробластеза. В этом случае подвижной оказывается лишь часть содержания компонента, а в породе нередко можно наблюдать две генерации одного минерала. Ярким примером могут служить ставролитовые сланцы Кочкарского метаморфического комплекса на Урале. Наложённый метасоматоз, вследствие которого в породе сформировались крупные порфиробласты ставролита, обусловил бимодальные распределения оксидов магния и железа (см. модель 5).

В магматических образованиях бимодальность наиболее часто отмечается в эффузивах с ярко выраженными порфирировыми структурами. Для порфиритов моделируется два различных и

разорванных во времени механизма вхождения компонентов в твёрдую фазу: первый иллюстрирует кристаллизацию вкрапленников в эндогенных условиях, а второй - распределение компонента в основной массе при быстром остывании лавы на поверхности (модель 10).

Однако наиболее часто бимодальные распределения фиксируются для редких элементов, способных к образованию акцессорных минералов в кристаллических породах. Это связано с инверсией активности редких элементов по ходу процесса кристаллизации пород. Для остывающего магматического расплава, например, по мере уменьшения объёма жидкой массы относительная концентрация редких элементов увеличивается до необходимых пределов, при которых они способны образовывать собственную твёрдую фазу. В этом случае можно описывать два механизма перехода элементов в твёрдую фазу: в начале для них отмечается процесс рассеивания, вхождения в "чужие" минералы в качестве примесей; а в конце - процесс концентрации с образованием "своего" минерала-носителя. Таким образом, на начальном этапе кристаллизации элемент увеличивает энтропию твёрдой фазы, а в конце - снижает, образуя решётку акцессорного минерала (см. модель 11). В случае сочетания таких разнонаправленных во времени процессов на эмпирических кривых распределения две моды имеют значительный разрыв по оси абсцисс. Отметим попутно, что название "редкие", "породообразующие" элементы весьма относительно. Редкие элементы могут переходить в разряд породообразующих при достижении ими определённых концентраций и наоборот.

Возможную направленность развития процесса Р.Клаузиус выразил через понятие энтропии, которому Л.Больцман придал вероятностный смысл

$$S = k \ln P + C,$$

где S - энтропия системы, k - постоянная Больцмана, P - вероятность состояния системы и C - постоянная интегрирования. Это уравнение характеризует логнормально распределённую плотность вероятности состояния закрытых систем. В соответствии с требованиями центральной предельной теоремы вероятность состояния может быть выражена через нормально распределённую величину E [7]. Тогда

$$S = kE + C, \quad \text{или} \quad S = k \int dx/F_x + C.$$

Новое уравнение может быть использовано для расчёта энтропии матрицы микросистемы (в данном случае химического компонента) в зависимости от конкретных микросостояний (содержаний). Нетрудно заметить, что при $F_x = x$ выражение $S = k \ln x + C$, т.е. принимает вид уравнения Л.Больцмана. В этом случае эволюция системы протекает с увеличением энтропии, что тесно увязывается с геохимической и термодинамической сущностью процесса: потерявшие кристаллизационную активность компоненты рассеиваются либо выносятся из системы, а при невозможности выхода за её пределы образуют изоморфные примеси в минералах, увеличивая степень беспорядка в её решётке.

Зеркально противоположный логнормальному $(1-\lambda)$ тип распределения характеризует поведение компонентов с повышенной термодинамической и кристаллизационной активностью, склонных к образованию твёрдой фазы и, соответственно, способных снижать энтропию матрицы. Это снижение подчёркивается отрицательным значением величины $\Delta S = -k \ln |1-x|$ при детерминанте $F_x = 1-x$. Аналогичный тип кривой распределения $(1-\lambda)$ формируется также при $F_x = 1/x$, однако в этом случае энтропия выступает со знаком "+", $\Delta S = 0.5x^2$. Упомянутое различие знаков энтропии, при одинаковой направленности процесса, подчёркивает принципиальную разницу механизмов кристаллизации. При детерминанте $F(x) = 1-x$ величина x_i не может превышать некую постоянную величину, а привнос компонента должен сопровождаться аналогичным по величине выносом других соединений, т.е. плотность породы должна оставаться стабильной. Детерминант $F(x) = 1/x$ не предусматривает подобных ограничений, а значит x может расти теоретически до бесконечности при аналогичном росте плотности пород. С учётом аддитивности энтропии (её прямой связи с массой, плотностью) становится очевидным физический смысл получаемых математических выражений. При $F_x = 1-x$ моделируется процесс кристаллизации пород со снижением удельной и общей энтропии, при $F_x = 1/x$ кристаллизация сопровождается снижением удельной энтропии микросистем за счёт

упорядочения их решёток при возрастании общей энтропии в целом вследствие увеличения массы, плотности.

Отметим в заключение, что упомянутое выше математическое моделирование ведётся при тщательном минералого-петрографическом контроле. Возникающие при этом, на первый взгляд, математические "абсурды" позволяют при более пристальном изучении глубже понимать геологическую сущность моделируемого процесса. Таким образом, распределения химических компонентов в кристаллических породах получили надёжную минералого-петрографическую, математическую и термодинамическую основу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Аренс Л.Х.** Распределение элементов в изверженных породах // Химия земной коры, т.2. – М.: Наука, 1964. – С. 293-300.
2. **Гинзбург А.И.** Особенности концентрации и рассеяния редких элементов в эндогенных процессах // Химия земной коры, т. 2. – М.: Наука, 1964. - С.188-195.
3. **Кейльман Г.А., Паняк С.Г.** Математические модели метасоматических процессов и их геологическая интерпретация // ДАН СССР. -1976, №1. - Т. 227. – С. 188-191.
4. **Овчинников Л.Н.** Элементы-примеси как индикаторы процессов рудообразования и использование закономерностей их распределения при поисках и разведке рудных месторождений // Химия земной коры, т.2. – М.: Недра, 1969. - С. 215-228.
5. **Паняк С.Г.** Некоторые статистические критерии метасоматических процессов // Региональный метаморфизм, метасоматоз и металлогения Урала. – Свердловск: Изд-во УГИ, 1975. - С. 11-12.
6. **Паняк С.Г.** Распределение химических элементов в изверженных породах и их математические модели // ДАН СССР, 1980. – Т. 253. - С. 1200-1203.
7. **Паняк С.Г.** Логнормальные распределения параметров природных систем как отражение второго начала термодинамики // ДАН СССР, 1988. – Т. 300. - С. 957-960.
8. **Родионов Д.А.** Функции распределения элементов и минералов в изверженных горных породах. - М.: Недра, 1964. - С. 102.
9. **Родионов Д.А.** Статистические решения в геологии. – М.: Недра, 1981. - С. 231.

УДК 553.08+550.8.23

М.П. Покровский

КЛАССИФИКАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

1. Классификация-перечисление – чрезвычайно эффективный способ свертывания информации. Потребность в классификации возникает всегда, когда необходимо компактно, в обозримом виде представить большие объемы материала, генерализовать (хотя бы и с потерей детальности) широкое поле информации.

Лабораторные методы исследования полезных ископаемых (ЛМИПИ) отражены в колоссальном по объему массиве информации, практически необозримом и необъятном, что делает необходимой их классификацию.

Вопросы классификации ЛМИПИ обычно не затрагиваются даже в работах, наиболее широких по их охвату [1, 2, 4, 5, 6 и др.], а если затрагиваются – то лишь вопросы классификации отдельных групп ЛМИПИ (пусть и очень широких групп) (например, [3]).

Однако и для пользователя, и для студента, знакомящегося с арсеналом современных ЛМИПИ, а также в ряде информационных задач было бы весьма важным иметь общую систему ЛМИПИ (классификацию "всех" ЛМИПИ).