Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1988, т. 115

УДК 551.35:551.352.2:551.464

ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ СИСТЕМЫ АТМОСФЕРА – ОКЕАН – ОСАДОЧНАЯ ОБОЛОЧКА К СТАЦИОНАРНОМУ СОСТОЯНИЮ

В.И.МЕЛЬНИЧУК

В настоящее время наметились новые возможности для дальнейшего развития концепции В.И.Вернадского о геохимических циклах элементов в земной коре. На основе уникального эмпирического материала, количественно характеризующего параметры осадочной оболочки Земли [5], были исследованы простые схемы геохимического цикла [I, IO]. Идея стационарного распределения элементов в основных резервуарах оболочек Земли стимулировала изучение обратных связей, обеспечивающих стремление к стационарному состоянию [7], а также исследование динамики перераспределения вещества [IO]. Представляется весьма конструктивным предложение А.А.Ярошевского [IO] оценивать масштабы отклонения динамических систем от стационарности и изучать факторы, вызывающие эти отклонения.

Прогноз возможного распределения промышленного CO_2 между атмосферой, океаном и биотой указывает на возможность установления в течение нескольких сот лет нового стационарного состояния в системе с парциальным давлением CO_2 в атмосфере (p_{CO_2}), в 4-8 раз превышающим современное значение. С другой стороны, исследования эволюции химического состава осадочных пород [5] свидетельствуют о значительных колебаниях интенсивности поступления CO_2 в атмосферу и гидросферу в геологическом прошлом. Если учесть, что вопрос об изменении содержания CO_2 в атмосфере и океане в истории Земли важен для прогнозирования поисков полезных ископаемых, связанных с осадкообразованием, то представляется актуальным оценить время релаксации системы атмосфера – океан – осадочная оболочка, т.е. длительность интервалов времени, в течение которых система, выведенная из состояния стационарности, снова к нему вернется после периода интенсивной вулканической деятельности.

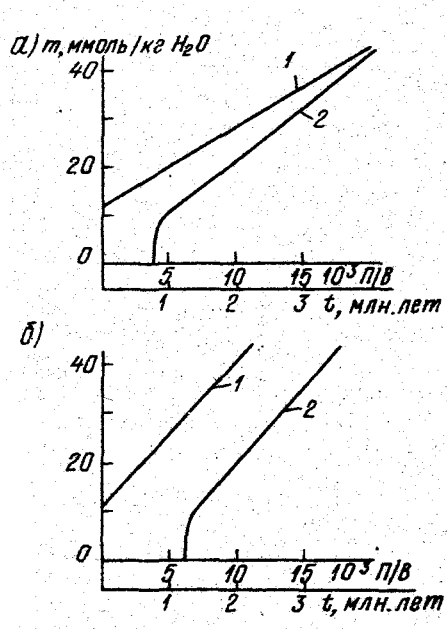
Подход Р.М.Гаррелса [I], предложившего идею ретроспективного титрования модели современной системы атмосфера – океан – осадочная оболочка захороненным органическим углеродом $C_{орг}$, позволил в какой-то степени избежать затруднений, связанных с неопределенностью при выборе исходного химического состава океана и атмосферы, и отделить проблему эволюции CO_2 во внешних оболочках Земли от проблемы возможных изменений других компонентов океана и атмосферы в геологическом прошлом.

Разработка теоретических основ физико-химического моделирования и создание программного комплекса «Селектор» [3] позволили исследовать поведение карбонатной системы океана и атмосферы с повышенным p_{CO_2} в рамках более полной модели атмосфера – океан – подстилающий слой осадочной оболочки, в дальнейшем называемый просто осадками. Подобный подход позволяет избежать навязывания системе карбонатного или силикатного буфера, так как кроме температуры и давления задается совокупность фаз и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом, а также общий химический состав всей системы. Какие же именно фазы и компоненты, составляющие их, из этой совокупности и в каких количествах будут представлять равновесный состав априори неизвестно [3]. Это определяется в процессе минимизации энергии Гиббса всей системы. Условия равновесия, полученные И.К.Карповым на основе приложения теории выпуклого программирования и реализованные в «Селекторе», представляют собой нелинейную систему алгебраических уравнений и включают в себя уравнение баланса масс для каждого элемента и условие электронейтральности для компонентов водного раствора. Потенциальный список всех зависимых компонентов системы насчитывал 121 вещество, из них 10 газов, 63 компонента водной фазы и 48 минералов.

Автором ранее было показано, что при моделировании в геологическом масштабе времени достаточно представить атмосферу, океан и подстилающий слой осадков в виде однородных по температуре и давлению резервуаров. Рассматривалась последовательность равновесных состояний системы с шагом по времени, превышающем характерное время перемешивания поверхностных и глубинных вод, равное 10^3 лет [4]. Однако применимость метода ограничена временем пребывания осадков в химическом взаимодействии с морской водой. Сформированные осадки покидают систему при гравитационном уплотнении, а также при перемещении литосферных плит, поэтому длительность временных интервалов, на которых исследуется поведение системы, не должна превышать характерного времени тектонических циклов, а именно 10^8 лет.

Численные эксперименты позволили установить, что воздействие на систему с повышенным p_{CO_2} потоков вещества с континентов или в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов должно было приводить в геологическом прошлом к скачкообразному падению p_{CO_2} почти на порядок и повышению pH на единицу при достижении некоторого критического отношения массы входного потока к массе океана, в дальнейшем обозначаемое П/В. Для каждого типа входного потока было определено критическое значение П/В, причем если для магматической породы оно составляло 5 г/кг H_2O, то для средней осадочной породы 25 г/кг H_2O. Если предположить, что скорости денудации в геологическом прошлом не очень существенно отличались от современных, то представляется возможным перейти от параметра П/В к оценкам характерного времени скачкообразного перехода к стационарному состоянию путем деления П/В на скорость денудации. Таким образом, была получена оценка характерного времени резкого перераспределения CO_2 между атмосферой и океаном, с одной стороны, и осадками, с другой, – 10^6–10^7 лет.

При системном исследовании необходимо учитывать, что дегазация коры и мантии Земли могла способствовать сохранению повышенных p_{CO_2}. Для проверки этого предположения были проведены численные эксперименты со входным потоком, состоящим из магматической породы плюс CO_2 в соотношении, определяемом из балансовых моделей геохимического цикла [12]. При таком режиме поступления вещества в систему, условно назовем его «нормальной дегазацией", избыточный CO_2 не удерживается в атмосфере (см. рисунок), однако в процессе численного моделирования было также установлено [4], что увеличение доли CO_2 в потоке вещества в системе «повышенная дегазация" всего в 1,5 раза должно было приводить в геологическом прошлом к постоянству основных параметров осадконакопления в широком диапазоне изменений П/В. Полученное состояние системы характеризуется слабокислой реакцией морской воды, повышенным (на 1,5 порядка) p_{CO_2} и осадками, содержащими карбонаты кальция и магния примерно в одинаковых мольных соотношениях. При этом уход CO_2 в осадки не достигал уровня поступления CO_2 в систему (см. рисунок), суммарная концентрация растворенного неорганического углерода в морской воде могла превышать современное значение по крайней мере в 5 раз. Следовательно, в геологическом прошлом могло существовать устойчивое распределение CO_2 между атмосферой, океаном и осадками, принципиально отличающееся от современного. Имеются основания предполагать, что в этом состоянии система могла находиться только до раннего протерозоя.



Возможные соотношения между поступлением CO_2 в систему (1) и уходом в карбонатные отложения (2) в условиях „нормальной" (а) и „повышенной" (б) дегазации

Особенность применяемого подхода состоит в том, что исследуемые процессы не связаны со временем и только системный анализ глобальных геологических событий позволяет отнести резкое изменение параметров карбонатной системы океана к определенному периоду в геологической истории Земли.

Представляется неслучайным хорошее совпадение во времени достижения уровнем океана гребня срединно-океанических хребтов в раннем протерозое [6] и начало глобального гуронского оледенения [9], так как подобное событие в геологическом прошлом должно было привести к резкому увеличению массы входного потока к массе океана. Оценки характерного времени скачкообразного понижения p_{CO_2} с последующим ослабле-

нием парникового эффекта и понижением средней температуры поверхности Земли (T_S) по оценкам [4] на 10-15 °С свидетельствуют о том, что обнаруженное в процессе численного моделирования скачкообразное перераспределение CO_2 между внешними оболочками Земли могло быть «пусковым механизмом" раннепротерозойских оледенений. Альтернативный механизм столь значительного понижения T_S требует группировки материковых платформ вокруг полюса и имеет характерное время 10^8 лет. К тому же, по существующим представлениям [5], площади материковых платформ в раннем протерозое были гораздо меньше современных. Предлагаемый физико-химический механизм может в какой-то мере объяснить причины лапландского оледенения, для которого первые реконструкции указали на отсутствие в это время континентов на высоких широтах [14].

В настоящее время не существует общепринятой точки зрения на причины глобальных оледенений, причем основной вопрос состоит в том, была ли причина внешней, связанной с астрономическими факторами, или речь идет о внутренней неустойчивости планетарных процессов. Результаты моделирования указывают на внутреннюю неустойчивость как наиболее вероятную причину глобальных докембрийских оледенений. Механизм этой неустойчивости связан с существованием двух устойчивых распределений CO_2 в системе атмосфера - океан - осадки и резкими переходами между ними.

В любой глобальной природной системе действуют процессы, направленные на компенсацию внешних воздействий. Возникает вопрос об эффективности обратных связей, регулирующих уровень атмосферного CO_2 и препятствующих скачкообразному понижению p_{CO_2} или увеличивающих характерные времена перехода системы из одного устойчивого состояния в другое.

Ранее неоднократно предпринимались попытки постулировать существование процессов, автоматически удаляющих избыточный CO_2 из атмосферы. В последнее время термодинамически невозможная реакция $CaSiO_3 + CO_2 = CaCO_3 + SiO_2$ стала именоваться отрицательной обратной связью, которая обеспечивает долгопериодную стабилизацию средней температуры поверхности Земли [15]. Представляется возможным оценить эффективность этого процесса, используя аппарат химической термодинамики. Ранее была предложена упрощенная зависимость [8] для дождевой капли

$$pH = -\lg\sqrt{K_B K_1 p_{CO_2}}$$

(здесь K_1 и K_B - первая константа диссоциации угольной кислоты и константа Генри соответственно) и сделан вывод, что холодные дожди должны были обладать большей агрессивностью, т.е. меньшим pH при постоянстве p_{CO_2}. Однако подобная схема применима только при изучении широтной зональности, когда различным температурам соответствует одно и то же p_{CO_2}. При моделировании в геологическом масштабе времени в схему расчета pH необходимо включать зависимость равновесного p_{CO_2} от температуры, что приводит к почти полной компенсации понижения растворимости, вызванного ростом T_S и увеличением p_{CO_2} из-за перехода части CO_2 из морской воды в атмосферу. Зависимость pH атмосферных осадков от температуры следующая:

t, °C	p_{CO_2}, МПа	K_1	K_D	pH
5	$10^{-4,3}$	$10^{-6,49}$	$10^{-1,14}$	5,46
50	$10^{-2,9}$	$10^{-6,31}$	$10^{-1,67}$	4,94

Геологические данные [5] свидетельствуют, что в геологическом прошлом, как и в настоящее время, преобладало биогенное карбонатонакопление, поэтому возникает естественный вопрос о влиянии биоты на характер перераспределения CO_2 и на длительность переходных процессов в системе. Этот вопрос приобрел особую актуальность в связи с так называемой «Гея-гипотезой" [13] и критикой этой концепции. Было высказано также мнение [11] о возможности организмов осаждать карбонаты из ненасыщенных растворов из-за создания внутри организмов условий, благоприятствующих осаждению карбонатов и росту скелета. Для проверки осуществимости подобного процесса в глобальных масштабах были проведены численные эксперименты по имитации принудительного (не вызванного требованием минимума энергии Гиббса системы) осаждения карбонатов. Влияние извлечения карбонатов из морской воды на ее равновесный состав при t = 25 °C и p = 0,1 МПа характеризуется следующими данными:

Морская вода	Насыщенная карбонатами	Ненасыщенная карбонатами
Суммарная концентрация растворенного неорганического углерода ΣC_{aq}, моль	0,011	0,009
$[CO_3^{2-}]$, 10^{-6} моль	3	1
$[HCO_3^-]$, 10^{-3} моль	5	3
Содержание твердой фазы, 10^{-5} моль/кг H_2O		
$CaCO_3$	5	-
$MgCO_3$	5	-
pH	6,8	6,4
Изменение энергии Гиббса ΔG, кДж/моль	-56523	-56461

Сравнение двух состояний морской воды показывает, что возможности осаждения карбонатов из ненасыщенных растворов существенно ограничены не только ввиду значительных энергетических затрат (хотя и на порядок меньших, чем затраты солнечной энергии, используемой той же массой биоты), но также из-за ухудшения условий существования самой биоты ввиду неизбежного уменьшения pH. В то же время осаждение $C_{орг}$ связано с гораздо меньшими затратами энергии и повышает pH. Вполне вероятно, что по этой причине количество карбонатного углерода, осаждение которого из насыщенных растворов не требует затрат энергии, почти на порядок выше массы $C_{орг}$, для которого все-таки необходимы энергетические затраты, пусть даже составляющие несколько процентов или долей процента от усваиваемой солнечной энергии, о чем свидетельствуют геологические данные [5].

Полученные оценки, выявляющие в какой-то степени роль биоты в перераспределении вещества внешних оболочек Земли, позволяют согласиться с тем, что прокариотная система возникала на основе геохимических циклов, катализируя термодинамически вероятные реакции [2]. Проведенные численные эксперименты дают основания считать, что в присутствии биоты распределение элементов и соединений в глобальной модели атмосфера - океан - осадки будет ближе к термодинамическому равновесию. Таким образом, представляется необоснованной попытка противопоставления геохимических и биологических механизмов регулирования распределения CO_2 между внешними оболочками Земли [13].

Выводы

1. В геологическом прошлом могло происходить резкое перераспределение CO_2 в системе с понижением на порядок p_{CO_2} и последующим ослаблением парникового эффекта CO_2. Характерное время скачкообразного падения T_S оценивается в 10^6-10^7 лет.

2. Поступление вещества мантии в рифтовых зонах Земли или увеличение интенсивности континентального стока могло быть причиной глобальных докембрийских оледенений из-за химического связывания CO_2, падения p_{CO_2} и снижения температуры на 10-15 °С.

3. Принципиальная неравновесность системы с повышенным p_{CO_2} по отношению к континентальному стоку позволяет отказаться от постулирования отрицательной обратной связи между p_{CO_2} и T_S как основного механизма предотвращения высоких p_{CO_2}. Кроме того, слабая зависимость pH атмосферных осадков от температуры и p_{CO_2} ставит под сомнение эффективность непосредственного воздействия атмосферного CO_2 на интенсивность выщелачивания Ca и Mg из силикатных и алюмосиликатных пород континентов.

4. Глобальное карбонатонакопление может происходить только в соответствии с законами химической термодинамики. Влияние биоты проявляется в участии $C_{орг}$ в геохимическом цикле. Это участие делает переход от повышенных p_{CO_2} менее резким и более длительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаррелс Р.М. Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. М., Наука, 1975.

2. Заварзин Г.А. Бактерии и состав атмосферы. М., Наука, 1984.

3. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981.

4. Мельничук В.И., Карпов И.К., Сочава А.В. Перераспределение CO_2 между внешними оболочками Земли при различных режимах поступления вещества в атмосферу и гидросферу. - В кн.: Геохимия техногенеза. Иркутск, изд. ГЕОХИ СО АН СССР, 1985.

5. Ронов А.Б. Вулканизм, карбонатонакопление и жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода). - Геохимия, 1976, № 8.

6. Сорохтин О.Г. Глобальная эволюция Земли. М., Наука, 1974.

7. Сочава А.В. Красноцветные формации докембрия и фанерозоя. Л., Наука, 1979.

8. Теняков В.А., Копейкин В.А. О проблеме кислотности атмосферных и поверхностных вод в докембрии. - Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 2.

9. Чумаков Н.М. Главные ледниковые события прошлого и их геологическое значение. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1984, № 7.

10. Ярошевский А.А. Динамика геохимического цикла и проблема эволюции осадочной оболочки. - В кн.: Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. М., Наука, 1983.

11. Cloud P.E. - In Chemical oceanography, N-Y, Acad. Press., 1965.

12. Li Y.E. - Amer. J. Sci., 1972, v.272.

13. Lovelock J.E. and Watson A.J. - Planet. Space Sci., 1982, v.30.

14. Morel P. and Irving E. - J.Geol., 1978, v.86.

15. Walker J.C.G., Hays P.B. and Kasting J.F. - J. Geophys. Res., 1981, v.86, N C10.