

ΜΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

ΠΝΕΥΜΑΤΟΛΥΤΙΚΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Προέλευση των αερίων συστατικών του θαλασσινού νερού, της ατμόσφαιρας και των ιζηματογενών πετρωμάτων.

Ορισμένα από τα κύρια συστατικά του θαλασσινού νερού και της ατμόσφαιρας, καθώς και ορισμένα συστατικά των ιζηματογενών πετρωμάτων (H_2O , C, S, Cl, B κ.λ.π.) προέρχονται εν μέρει από την αρχική ατμόσφαιρα κατά το σχηματισμό της γης. Τα περισσότερα όμως από αυτά προέρχονται από τη σταθερή διαφυγή αερίων από το φλοιό και το μανδύα της γης.

Ορισμένες πληροφορίες αναφορικά με τη σχετική σύσταση των μαγματικών αερίων μπορούν να μας δώσουν αναλύσεις σε φουμαρόλες και αέρια εγκλείσματα πυριγενών πετρωμάτων. Είναι ευνόητο ότι κατά τη γεωλογική ιστορία της γης η δημιουργία μαγματικού αερίου υπήρξε περισσότερο ή λιγότερο σταθερή. Σχετικά με τη σημερινή δημιουργία μαγματικών αερίων (ταχύτητα, αναλογία κ.λ.π.) λίγες μόνο εκτιμήσεις υπάρχουν. Η αβεβαιότητα αυτών των εκτιμήσεων προκύπτει κυρίως από τις δυσκολίες που παρουσιάζει η κατανόηση και μελέτη της υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας. Η παραγωγή της γήινης θερμότητας σχετίζεται με τη μεταστοιχείωση των K^{40} , U^{238} και Th^{232} και οι ημιπερίοδοι ζωής των ισοτόπων αυτών είναι της αυτής τάξης μεγέθους με την ηλικία της γης. Ο βαθμός της παροχής θερμότητας έχει ελαττωθεί εκθετικά κατά τη διάρκεια της ιστορίας της γης που υπολογίστηκε σε 4,5 δισεκατομμύρια έτη. Εφόσον η παραγωγή θερμότητας έχει ελαττωθεί θα πρέπει παρόμοια να έχει ελαττωθεί και η διεργασία διαφοροποίησης λόγω διαφυγής αερίων.

Ανάλυση μαγματικών αερίων.

Το σχήμα 8 μας παρουσιάζει αποτελέσματα αναλύσεων μαγματικών αερίων σε λογαριθμική κλίμακα. Τα δεδομένα από μελέτες αερίων που συλλέχτηκαν αμέσως πάνω από εκχυνόμενη λάβα κατά την έξοδό της, είναι περισσότερο αξιόπιστα από παλαιότερες αναλύσεις αερίων εγκλεισμάτων μέσα σε κρυστάλλους χαλαζία των γρανιτών.

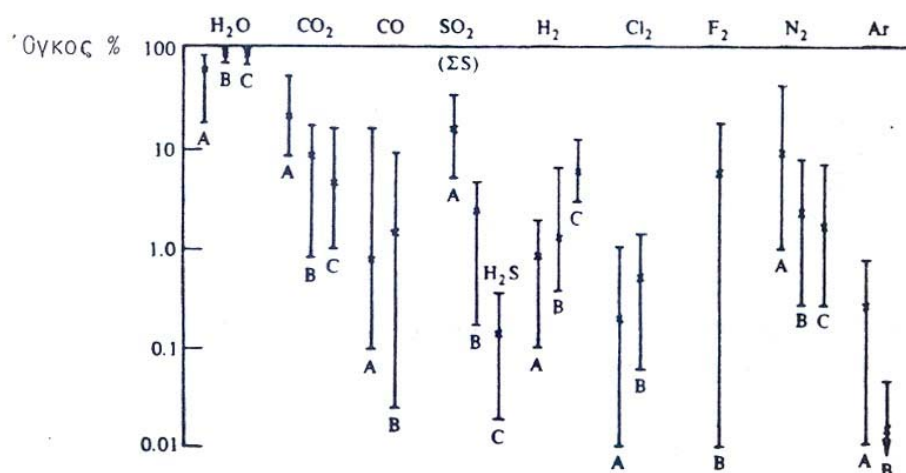
Σχήμα 8. Η σύσταση μαγματικών αερίων. (από Wadepohl, 1967).

(A) Φουμαρόλες (12) 1200° πάνω από βασαλτικές λαβές στη Χαβάη.

(B) Εγκλείσματα αερίων (13) σε βασάλτες.

(C) Εγκλείσματα αερίων σε γραντικά πετρώματα.

Συμβολισμοί: X = μέσες τιμές, () = αριθμός δειγμάτων.



Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα οι πιο σπουδαίες πηγές προέλευσης αερίων είναι το νερό και CO₂. Το μεγαλύτερο μέρος του νερού των λαβών αυτών δεν προέρχεται από το μανδύα της γης αλλά από νερό που κυκλοφορεί ακριβώς κάτω από τη γήινη επιφάνεια. Ο διάφορος βαθμός οξειδωσης του Fe σ' αυτά τα μάγματα συσχετίστηκε με διάφορες περιεκτικότητες νερού σε διάφορα επίπεδα του φλοιού. Τα αέρια και υγρά εγκλείσματα σε ορυκτά ορισμένων γάββρων που αναλύθηκαν βρέθηκε να περιέχουν κατά μέσο όρο περισσότερο CO₂ από νερό. Οι μεταβολές στη σύσταση των μικρών ποσοτήτων υγρών που περιέχονται σε στερεά πετρώματα μπορεί να προέρχονται από δευτερογενείς αντιδράσεις. Η συμφωνία που παρουσιάζει ένας αριθμός αναλύσεων που εκτελέστηκαν με διαφορετικές μεθόδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένδειξη της μαγματικής προέλευσης των εγκλεισμάτων. Τα αποτελέσματα όμως των αναλύσεων των μαγματικών αερίων πρέπει να ελέγχονται για την περίπτωση μόλυνσης από τον αέρα ή από τα διάφορα συστατικά της ατμόσφαιρας.

Ο E. Roedder (1964) βρήκε εγκλείσματα υγρού CO₂ σε ολιβινικούς πυρήνες ορισμένων βασάλτων. Σχετικά υψηλές περιεκτικότητες του αερίου αυτού πιθανόν να προκάλεσαν τον αποχωρισμό των ανθρακικών τμημάτων από τα αλκαλικά μάγματα. Ο υψηλότερος βαθμός οξείδωσης του Fe σε βασάλτες με αστριοειδή και οι περιεκτικότητές τους σε SO₄⁻, Cl⁻ και F⁻ μαρτυρούν υψηλότερα ποσοστά αερίων (H₂O, SO₂, Cl και F) αυτών των μαγμάτων. Προφανώς αυτό αληθεύει για τους νεφελίνιτες, βασανίτες, φωνόλιθους και παρόμοια πετρώματα. Το ότι τα αλκαλικά πετρώματα συνήθως έχουν υψηλότερα ποσοστά πτητικών από τους βασάλτες φαίνεται επίσης από τη σύγκριση των αναλογιών των όγκων των τόφφων προς τους όγκους της λάβας. Στις αλκαλικές επαρχίες οι μάζες των τόφφων συχνά υπερβαίνουν εκείνες της εκλυόμενης λάβας όπως ειπώθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Σε θερμοκρασίες κάτω των 1100°C το H₂S είναι το πιο άφθονο θειούχο συστατικό σταθερό σε ισορροπία μαζί με H₂O και CO₂. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας το H₂S οξειδώνεται από το νερό και σχηματίζεται SO₂. Έτσι τα γρανιτικά και βασάλτικά τμήματα διαφέρουν αναφορικά με τα θειούχα συστατικά τους. Το H₂S που έχει σχέση π.χ. με γρανιτικά μάγματα συντελεί στη δέσμευση και αποχωρισμό των θειούχων μεταλλευμάτων από τα διαλύματα των μαγμάτων.

Σε μια κατακόρυφη στήλη μάγματος τα πτητικά συστατικά είναι άφθονα κυρίως προς την επιφάνεια. Το αν θα έχουμε ισορροπία δηλ. παρόμοιες μερικές πιέσεις των αερίων στο συνολικό μαγματικό όγκο ή όχι, εξαρτάται από την ταχύτητα διάχυσης των μεριδίων των αερίων. Υψηλότερη εξωτερική πίεση αυξάνει τις μερικές πιέσεις σε μεγαλύτερα βάθη και αναγκάζει τα συστατικά με τους μεγάλους μοριακούς όγκους να διαχέονται προς τα επάνω. Το μεγαλύτερο πάντως μέρος των προϊόντων αερίων του φλοιού της γης πιθανόν δεν προέρχεται από τις θέσεις που σχηματίζεται το μάγμα. Εφόσον τα γρανιτικά τμήματα μπορούν να σχηματιστούν με ανάτηξη, τα αέρια που προέρχονται από τα μάγματα αυτά δεν είναι απαραίτητο να πηγάζουν από τη θέση σχηματισμού του μάγματος. Το CO₂ και το HCl μπορούν να προκύψουν από μεταμόρφωση των ανθρακικών καθώς και από ανάτηξη των ιζημάτων που περιέχουν NaCl, αντίστοιχα. Σε ορισμένες περιπτώσεις πληροφορίες για την προέλευση των πτητικών παίρνουμε από τη μελέτη των αναλογιών των ισοτόπων S³²/S³⁴, O¹⁶/O¹⁸, C¹²/C¹³, H¹/H² ή και από τη συχνότητα του H³. Οι H. Craig, G. Baato και O. White με βάση τον καθορισμό του ποσοστού του δευτερίου (D) και τις αναλογίες O¹⁶/O¹⁸ των θερμών πηγών στη Ν. Ζηλανδία, Ισλανδία και Δυτ. Ηνωμ. Πολιτείες, απέδειξαν ότι τα νερά αυτά μοιάζουν με τα νερά της επιφάνειας των αντίστοιχων περιοχών.

Τα ιζήματα, οι ωκεανοί και η ατμόσφαιρα μαζί περιέχουν περίπου 180 φορές περισσότερο νερό, 70 φορές περισσότερο C, 270 φορές περισσότερο N, 250 φορές περισσότερο Cl και 25 φορές περισσότερο S οπότε θα μπορούσε να προκύψει δια της μετατροπής μιας μάζας πυριγενών πετρωμάτων σε ισοδύναμο ποσοστό ιζηματογενών πετρωμάτων με τη διαδικασία της αποσάθρωσης. Οι απόλυτες μάζες αρκετών συστατικών του θαλασσινού νερού, ιζημάτων και της ατμόσφαιρας ταξινομούνται στον πίνακα 14.

Σημαντικά ποσά πτητικών θα πρέπει να προήλθαν από την αρχική ατμόσφαιρα και κυρίως από τη συνεχή μαγματική διαφοροποίηση λόγω διαφυγής αερίων του μανδύα και του φλοιού. Ο C και το S είναι άφθονα στα ιζηματογενή πετρώματα, το Cl στους ωκεανούς

και το N στην ατμόσφαιρα. Το ποσοστό του Ar της ατμόσφαιρας προκύπτει από τη μεταστοιχείωση του K⁴⁰.

Πίνακας 14. Ολικές μάζες μερικών πτητικών συστατικών στα ιζήματα, νερά και ατμόσφαιρα, (Από Wedepohl, 1967).

| Συστατικό | Ποσοστό, τόνοι |
|--|----------------------------|
| Νερό ωκεανών | $1,41 \times 10^{18}$ |
| Νερό ποταμών | $5,1 \times 10^{14}$ |
| Μάζα αλάτων διαλυμένων στους ωκεανούς | $5,1 \times 10^{16}$ |
| Μάζα Cl ⁻ διαλυμένου στους ωκεανούς | $2,78 \times 10^{14}$ |
| Μάζα SO ₄ ²⁻ " " " | $3,88 \times 10^{15}$ |
| Μάζα HCO ₃ " " " | $2,04 \times 10^{14}$ |
| Μάζα ιζηματογενών πετρωμάτων | $1,2 \times 10^{18}$ |
| Νερό ιζημάτων | περίπου 3×10^{17} |
| S ιζημάτων | $4,5 \times 10^{15}$ |
| Cl ιζημάτων | $3,8 \times 10^{15}$ |
| N ιζημάτων | $5,2 \times 10^{14}$ |
| CO ₂ ιζημάτων | $6,2 \times 10^{16}$ |
| O ατμόσφαιρας | $1,18 \times 10^{15}$ |
| Ar ατμόσφαιρας | $6,55 \times 10^{13}$ |
| N ατμόσφαιρας | $3,86 \times 10^{15}$ |

Διάφορες απόψεις για την προέλευση των πτητικών. Πνευματόλυση.

Από όλα τα παραπάνω φαίνεται ότι είναι πολύ ενδιαφέρον και σημαντικό να ξέρουμε αν ο όγκος των πτητικών προϋπήρχε στην αρχική ατμόσφαιρα ή αν προέκυψε από το φλοιό και το μανδύα κατά την εξέλιξη της γης. Για την πρώτη περίπτωση ο W. Rubey υπολόγισε ότι αυτή η αρχική ατμόσφαιρα θα προκαλούσε μια πίεση 300kg/cm^2 πάνω στην επιφάνεια της γης. Με τη συμπύκνωση του νερού θα σχηματιζόταν ένα ενεργό διάλυμα HCl με $\text{pH} < 1$. Μετά τη συμπύκνωση του νερού θα παρέμενε μια ατμόσφαιρα αποτελούμενη από 90% CO_2 με πίεση 4kg/cm^2 . Από το υψηλό αυτό ποσοστό CO_2 θα προέκυπτε μια σημαντική θερμότητα της ατμόσφαιρας, εφόσον η ενέργεια της μεγάλου μήκους ακτινοβολίας του Ήλιου απορροφάται από το CO_2 . Επειδή η ταχύτητα αποσάθρωσης των πυριτικών αυξάνει αυξανόμενης της θερμοκρασίας και μειούμενου του pH θα πρέπει να ακολούθησε μια έντονη αποσάθρωση των μαγματικών πετρωμάτων πάνω στην επιφάνεια, μετά τη συμπύκνωση του νερού. Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης, τα οξέα αυτά θα έπρεπε να εξουδετερωθούν και η θέση των ιόντων H^+ να καταληφθεί κυρίως από τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες. Έτσι η διεργασία της αποσάθρωσης θα παρουσίαζε μια επιβράδυνση εξαιτίας της εξουδετέρωσης των οξέων.

Εάν το θαλασσινό νερό και τα πτητικά συστατικά του προέρχονταν κυρίως από την αρχική ατμόσφαιρα, ορισμένα ιζήματα θα πρέπει να ήταν αφθονότερα στα πρώτα στάδια της ιστορίας της γης. Ο αποχωρισμός των ανθρακικών και των σουλφιδίων του Fe θα περιοριζόταν σ' αυτή την περίοδο εφόσον οι διαλυτότητές τους είναι πολύ χαμηλές σε σύγκριση με το NaCl και η ατμόσφαιρα υποτίθεται ότι θα είχε ελαττωθεί. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει ένδειξη ότι η αναλογία των ασβεστολίθων στα ιζήματα ελαττώθηκε κατά τη γεωλογική ιστορία ή ότι τα ιζηματογενή Fe-σουλφίδια απαντούν αφθονότερα νωρίς στην Προκάμβριο περίοδο.

Η χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων που είναι φτωγά σε CO_2 θα έδινε Ca και Mg τα οποία αποχωρίζονται ως CaCO_3 και $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Αυτό θα απαιτούσε μια συνεχή τροφοδοσία σε CO_2 . Η αφομοίωση των φυτών επίσης καταναλίσκει CO_2 του οποίου ο C συχνά σταθεροποιείται στα ιζήματα σαν οργανική ύλη. Η ολική μάζα της απώλειας του CO_2 κατά την αποσάθρωση των μαγματικών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων η οποία θα έπρεπε να αντισταθμιζόταν από πρόσθετες πηγές θα ήταν περίπου 6×10^7 τόνοι CO_2 κατά έτος. Εάν η πρόσθετη παροχή του CO_2 σταματούσε για μεγάλο χρονικό διάστημα, το θαλασσινό νερό θα γινόταν όλο και περισσότερο αλκαλικό εξαιτίας των αντιδράσεων της αποσάθρωσης. Το pH του θα αυξανόταν από

8,2 μέχρι πάνω από 9 μέσα σε λίγα εκατομμύρια χρόνια. Σε pH περίπου 10 θα αποχωρίζονταν το $Mg(OH)_2$. Εφόσον δεν έχει παρατηρηθεί αφθονία ιζημάτων Mg που να συνδέονται μ' αυτή την αντίδραση ο εμπλουτισμός σε CO_2 κατά την ιστορία της γης πιθανόν να υπήρξε ομοιόμορφος και συνεχής.

Ένα άλλο ερώτημα είναι αν η δημιουργία ηφαιστειακών αερίων μπορεί να ερμηνεύσει τα ποσοστά των πτητικών στα ιζήματα και τους ωκεανούς. Εάν όλο το νερό που βρίσκεται στην επιφάνεια της γης παραγόταν με ομοιόμορφη ταχύτητα, ο ετήσιος νέος εμπλουτισμός θα ήταν περίπου 5×10^8 τόνοι. Εφόσον τα βασαλτικά μάγματα κατά πάσα πιθανότητα έχουν ποσοστό νερού 0,1% σχεδόν 5×10^{11} τόνοι βασάλτη θα χρειαζόταν για να δώσουν αυτό το νερό. Αυτός ο αριθμός είναι υψηλός ακόμη κι αν πάρουμε υπόψη μια πολύ ενεργό υποθαλάσσια ηφαιστειότητα.

Επίσης δεν θα πρέπει να αγνοήσουμε το ποσοστό των δευτερευόντων συστατικών που μπορούν να συγκεντρωθούν μέσα στα μαγματικά αέρια. Αν τα συστατικά αυτά παρουσιάζουν τοπική αφθονία λόγω συμπύκνωσης ή διαφόρων αντιδράσεων, θα ήταν δυνατό να σχηματιστούν πνευματολυτικές αποθέσεις οικονομικής σημασίας. Συχνά παρατηρούμενα στοιχεία σε ηφαιστειακές αναθυμιάσεις είναι τα Cl, S, F, Na, K, N, Ca, B, Si, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ca, Sn, Mo, Se, Ag, As, Hg, Bi, Te, Tl, Sb, Cd.

Η κινητικότητα πολλών μετάλλων μέσα σε ηφαιστειακά αέρια οφείλεται στο σχηματισμό ενώσεων με αλογόνα καθώς και στις σχετικά υψηλές πιέσεις των ατμών τους. Ο K. Drauskopf υπολόγισε τις πιέσεις των ατμών αυτών των ενώσεων, σε συνθήκες θερμοκρασίας $600^\circ C$, πάνω σ' ένα πρότυπο αέριο αποτελούμενο από 10^3 ατμόσφαιρες H_2O 30 ατμόσφαιρες H_2S 10 ατμόσφαιρες HC^1 . (πίνακας 15).

Πίνακας 15. Πιέσεις ατμών μεταλλικών ενώσεων σε 600°C και σύσταση αερίου 10³ ατμ. H₂O, 30 ατμ. H₂S και 10 ατμ. HCl. (Από Krauskopf, 1957).

| Ένωση | Πίεση ατμών (atm) | Ένωση | Πίεση ατμών (atm) |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| SbCl ₃ | 0,7 | CdCl ₂ | 10 ^{-4,6} |
| AsCl ₃ | περίπου 0,1 | ZnCl ₂ | 10 ^{-4,7} |
| HgCl ₂ | υψηλή | CoCl ₂ | 10 ⁻⁵ |
| BiCl ₃ | 10 ^{-2,2} | MoO ₃ | 10 ^{-5,1} |
| PbCl ₂ | 10 ^{-2,3} | Cu ₂ S | 10 ^{-5,7} |
| SnCl ₄ | 10 ^{-2,9} | NiCl ₂ | 10 ^{-6,2} |
| MnCl ₂ | 10 ^{-3,4} | AgCl | 10 ^{-7,3} |
| FeCl ₂ | 10 ^{-3,9} | | |

Τα χλωρίδια των Ti, Cr και V έχουν πιέσεις ατμών κάτω των 10⁻¹⁰ ατμ. και γι αυτό δεν παίζουν κανένα ρόλο στην κίνηση των στοιχείων αυτών. ακόμα και σε περιπτώσεις μακροχρόνιων λειτουργιών.

Τα ποσά των μετάλλων που μεταφέρονται στην αέριο φάση ελέγχονται και καθορίζονται από τα αρχικά τους συστατικά στα αντίστοιχα τήγματα. Σε βασαλτικά τήγματα π.χ. τα στοιχεία που αναφέρονται στον πίνακα 15, απαντούν με την παρακάτω συχνότητα ελαττούμενων συγκεντρώσεων: Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Co, Pb, Sn και Mo (10.000 μέχρι 1ppm).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις ορισμένων στοιχείων στα ιζήματα βαθιών θαλασσών φανερώνουν κάποια σχέση με την ηφαιστειότητα. Οι περιοχές βαθιών θαλασσών χαρακτηρίζονται όχι μόνο από αργού ρυθμού ιζηματογένεση αλλά και από ενεργό ηφαιστειότητα.

Πολύ λίγα γνωρίζουμε για τη διαλυτότητα των ουσιών στην υπερκρίσιμη θερμοκρασία νερού. Ένα παράδειγμα ουσίας με ελαφρά διαλυτότητα είναι το SiO₂. Γενικά παρατηρείται μικρή μεταβολή της διαλυτότητας στη μεταβατική ζώνη μεταξύ υποκρίσιμων και υπερκρίσιμων διαλυμάτων. Στην υπερκρίσιμη περιοχή η διαλυτότητα αυξάνει με την πυκνότητα του αερίου. Η σταθερά διάστασης του καθαρού νερού αυξάνει αυξανόμενης της θερμοκρασίας και πίεσης. Η τιμή της στους 600°C και 2000 bars είναι 10⁵ φορές μεγαλύτερη από ότι κάτω από φυσιολογικές

συνθήκες. Η κρίσιμη καμπύλη του γεωλογικά σημαντικού δυαδικού συστήματος $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ έχει ερευνηθεί από τους Tödhede και Frank (1963) Περνά δια μιας ελάχιστης θερμοκρασίας 268°C σε μια ολική πίεση 2500 ατμοσφαιρών.

Φυσικά δεν μπορούμε να περιμένουμε μια εξαιρετικά υψηλή ταχύτητα μετάβασης στο υπερκρίσιμο νερό, πράγμα που θα είχε μεγάλη σημασία για το σχηματισμό αποθέσεων ελαφρά διαλυτών σουλφιδίων. Παρόλα αυτά το SiO_2 διαλύεται εύκολα σε θερμοκρασίες πάνω από 600°C και πίεσης νερού πάνω από 2000 ατμόσφαιρες (μεταμόρφωση εξ επαφής). Κάτω από αυτές τις συνθήκες η διαλυτότητα του SiO_2 υπερβαίνει το 1%.