

# Kjemisk likevekt i gravitasjonsfeltet og dens betydning for jordskorpens differensiasjon.

AV

HANS RAMBERG.

## Innledning.

Når man skal søke å komme til klarhet over de prosesser som har ført til — og fremdeles fører til — dannelse av mineraler, bergarter eller større geologiske enheter, altså bergartskomplekser, så kan det være fordelaktig å betrakte visse utsnitt av jordskorpen som et isolert fysisk-kjemisk system. Man kan da søke å rekonstruere de forskjellige prosesser som har foregått innen dette systemet og som har ført til dets forandring og differensiasjon gjennom geologiske tidsrom. Men oftest vil det være slik at et begrenset jordskorpeutsnitt ikke er noe strengt isolert system, det vil alltid stå i stofflig eller energetisk kommunikasjon med omgivelsene. D.v.s. stoff og energi vil tilføres eller føres bort fra systemet. Det blir derfor ofte nødvendig å betrakte hele jordskorpen — for ikke å si hele jordkloden — som et eneste kolossalt og meget innviklet fysisk-kjemisk system.

Ser vi nu bort fra påvirkninger utenfra, så skulde man i alle fall teoretisk kunde finne den endelige stabile tilstand som jordskorpen, eventuelt hele jordkloden, må tendere mot. Man måtte også kunne forfølge de forskjellige prosesser som fører til denne endelige stabile tilstand. Man burde således kunne uttale seg med en viss sikkerhet om jordskorpens struktur og tilstand på de forskjellige stadier under de likevektsbibringende eller equilibriopetale prosesser. For tusen millioner år siden, altså i den prekambriske periode, representerte jordskorpen et bestemt stadium av utviklingen mot den stabile tilstand; slik vi har den idag betegner jordskorpen et trinn nærmere den ideelle likevektstilstand.

Men prosessene i jordskorpen er innviklete, og deres hastigheter og mange detaljer er lite kjent; det er derfor i praksis foreløpig umulig å rekonstruere hele prosessforløpet selv om de prinsipielle hovedlinjer for en stor del måtte kunne trekkes opp.

Den hollandske geolog VAN BEMMELÉN har vært atskillig inne på lignende ideer og har kommet med mange interessante betraktninger, hvor han skiller mellom likevektsforstyrrende (equilibrrioturbale) og likevektsbibringende (equilibriopetale) prosesser<sup>1</sup>). Han later til å se hele det geologiske verdensbillede som et resultat av kampen mellom disse to motsatt rettede prosessforløp. (Desværre mangler tilsynelatende endel av hans mest vidtrekkende slutninger tilstrekkelig solid fysisk-kjemisk grunnlag; noe som har skapt overdrevet mistillit til hans geologiske slutninger<sup>2</sup>).

I et fysisk-kjemisk system slik vi her har valgt å betrakte jordskorpen, kan man skille mellom prosesser av prinsippielt forskjellige typer. Disse forskjellige prosesstyper drives av tilsvarende ulikevekter (som også er av prinsippielt forskjellig art), og vil vanligvis før eller senere føre til visse partielle likevekter eller total termodynamisk likevekt. Fullstendig termodynamisk likevekt er jo gitt ved at det ikke finner sted noen ensidig transport av stoff eller energi innen systemet mellom dets forskjellige deler selv om dette har uendelig lang tid til sin rådighet. En slik tilstand karakteriseres som kjent ved at den fri energi,  $G$ , er et minimum eller at entropien,  $S$ , er maksimal. Entropibegrepet er som kjent av overordentlig stor betydning under behandling av likevekter, idet retningen av prosessene som foregår i et isolert system er bestemt ved at entropien stadig stiger, og den endelige stabile tilstand er gitt ved at entropien har nådd et maksimum. Nu er imidlertid entropien et abstrakt og vanskelig begrep å operere med for ikke-fysikere eller -kjemikere. Vi vil derfor i det følgende behandle fenomenene ved hjelp av andre begreper, som turde være mer visuelle for geologer.

Av de forskjellige typer likevekter man kan skille mellom innen et system vil vi i det følgende nemne de tre, som må antaes å ha størst betydning for geologien, nemlig: 1) termisk likevekt, 2) mekanisk likevekt og 3) kjemisk likevekt med deres tilsvarende termiske, mekaniske og kjemiske prosesser.

1) *Termisk stabilitet* er karakteriseret ved at det ikke foregår

<sup>1</sup>) Geol. Rundschau, Bd. 26, 1935.

<sup>2</sup>) Se P. NIGGLIS kritikk i «Das Problem der Granitbildung» Schweiz. Min. Pet. Mitt. Bd. 22, 1942.

noen ensidig varmetransport innen systemet. Idet varmen ledes fra høy til lav temperatur, og siden stoffenes varmeledningsevne aldri er lik 0, så vil temperaturdifferenser alltid utlignes. Følgelig vil termisk stabilitet være karakterisert ved at det ikke foreligger noen temperaturdifferenser i systemet. Termisk ustabilitet vil forårsake varmestrømmer, som gradvis utligner temperaturdifferensene.

Ligningen for stasjonære varmestrømmer kan skrives:

$$dQ/dt = -q \cdot k \cdot dT/dX. \quad (1)$$

$dQ/dt$  betegner varmestrømmen gjennom tverrsnittet  $q$ .  $k$  er varmeledningsevnen for systemet (i heterogene systemer betraktes  $k$  som en middelvei for alle faser og alle fasegrenser).  $dT/dX$  er temperaturgradienten.

Ved termisk likevekt er  $dQ/dt = 0$ , og følgelig  $dT/dX = 0$ .

2) *Mekanisk likevekt* er karakterisert ved at det ikke foreligger noen mekanisk transport (se nedenfor) av stoff innen systemet. Langs tyngdefeltets nivåflater vil slike mekaniske stofftransporter drives av mekaniske spenninger eller trykkgradienter. Stoffenes motstand mot mekanisk deformasjon, viskositeten, er ikke uendelig stor, selv for krystaller under deres elastisitetsgrense; derfor svarer mekanisk stabilitet til at det ikke foreligger noen trykkgradienter langs tyngdefeltets nivåflater.

Langs tyngdefeltets kraftlinjer forårsaker gravitasjonen at en stoffenhet må påvirkes av en ytre kraft som er rettet mot tyngden og har dennes styrke, for å være i ro. D. v. s. mekanisk stabilitet langs kraftlinjene foreligger når stoffene er påvirket av en trykkgradient som faller parallelt kraftlinjene og har samme størrelse som det betraktete stoffs sp. vekt. Når den vertikale trykkgradient blir forskjellig fra stoffets sp. vekt, oppstår nedadgående eller oppadgående strømmer som skiller fasene etter deres sp. vekt.

Rent generelt kan ligningen for *horisontale* mekaniske stoffstrømmer skrives:

$$dm/dt = -K \cdot \Phi \cdot dP/dX. \quad (2)$$

hvor  $dm/dt$  betegner massetransportens styrke,  $K$  er en konstant som avhenger av systemets egenart (f. eks. stoff-strømmens tykkelse og form),  $dP/dX$  er trykkgradienten som virker på den bevegelige fase, mens  $\Phi$  er stoffets *fluiditet*.

Ved *vertikale* bevegelser i tyngdefeltet kan man sette:

$$dm/dt = -K \cdot \Phi \cdot (dP/dY - \sigma). \quad (3)$$

hvor  $dP/dY$  er trykkgradienten som virker på den bevegelige fase i vertikalretningen ( $Y$  regnes positiv nedover), og  $\sigma$  er fasens sp. vekt. (Det ses at  $\sigma$  har samme dimensjon som  $dP/dX$ , nemlig  $g/cm^3$ .)

Det er mekanisk likevekt når  $dm/dt = 0$ . Siden  $\Phi > 0$  selv for krystaller nedenfor deres elastisitetsgrense (micro-creep)<sup>1)</sup>, vil det si at likevekt foreligger når  $dP/dX = 0$  i horisontal retning og  $dP/dY = \sigma$  i vertikal retning i tyngdefeltet.

Ved det som her er kalt mekanisk stofftransport forståes at hele faser, faseaggregater (f. eks. bergarter) eller supermolekulære enheter som er for store til å utføre tilstrekkelig kraftige termiske egenbevegelser bevegges mer eller mindre »en bloc« ved ytre mekaniske krefter. Den mekaniske transport blir altså noe ganske annet enn den diffusjon som omtales nedenfor; her er det enkeltpartikler av molekylær størrelse som migrerer på grunn av deres store termiske energi eller svake bindingsenergi.

Det er å merke at gravitativ og isostatisk stabilitet er gitt ved betingelsene for mekanisk stabilitet i vertikal retning, slik at det ikke skulde være grunn til å stille de nemnte to stabilitetstyper i egne grupper.

3) Endelig har vi *kjemisk stabilitet* som for kondenserte systemer er identisk med *diffusjonslikevekt*. En slik likevekt er karakterisert ved at det ikke foregår noen ensidig stofftransport ved diffusjon innen systemet. Det må altså migrere like mange partikler av den betraktete type i diametralt motsatte retninger gjennom en tenkt flateenhet i systemet. Idet det oftest er tale om flere forskjellige komponenter eller partikkeltyper i et enkelt system, kan man snakke om partiell kjemisk stabilitet.

Diffusjonsstrømmene drives av kjemiske spenninger som kan uttrykkes ved flere likeverdige størrelser såsom kjemisk potential,  $\mu$ , fri energi,  $G$ , aktivitet,  $a$ , partiell dampspenning,  $\pi$  og flere andre. Disse størrelser er ikke identisk, men forbundet innbyrdes ved kjente ligninger. Det synes mig mest fordelaktig å benytte dampspenningen som symbol på fasenes kjemiske spenning. Herved oppnår man størst analogi mellom kjemisk spenning — uttrykt ved dampspenningen,  $\pi$ , termisk spenning — uttrykt ved den absolutte temperatur,  $T$ , og mekanisk spenning — uttrykt ved det mekaniske trykk,  $P$ .

Selv i krystallinske systemer er som kjent motstanden mot diffusjon ikke uendelig stor, såfremt man ikke er ved det absolutte

<sup>1)</sup> Se foregående artikkel i dette hefte.

nullpunkt<sup>1)</sup>. Det er følgelig kjemisk likevekt, eller diffusjonslikevekt i horisontal retning i jordskorpen, når det ikke foreligger noen horisontale kjemiske spenningsdifferenser.

Ligningen for *horisontal*-diffusjon i et vilkårlig system kan skrives:

$$dm/dt = -q \cdot D' \cdot d\pi/dX. \quad (4)$$

$dm/dt$  er diffusjonstrømmens styrke gjennom tverrsnittet  $q$ ,  $D'$  er en diffusionskoeffisient som er gitt ved systemets egenart og den partikkeltype som migrerer.  $D'$  varierer med  $T$  og  $P$ , samt med systemets strukturelle egenskaper (kornstørrelse, mosaikk-struktur etc.). For heterogene systemer slik som bergartkomplekser må  $D'$  betraktes som en gjennomsnittsverdi avhengig av diffusjonskoeffisientene for overflatediffusjonen, intergaranulardiffusjonen og volumdiffusjonen i de forskjellige faser.  $d\pi/dX$  er partialtensjongradienten i horisontal retning.

Ved kjemisk stabilitet i *vertikal* retning i gravitasjonsfeltet må dets virkning på de molekulære partikler kompenseres ved en like effektiv og motsatt rettet kjemisk spenningsgradient. Man kan ved enkel betraktning finne at den stabile vertikale partialtensjongradient,  $d\pi/dY$ , for en bestemt partikkeltype må være like egenvekten af en tenkt gass med følgende egenskaper: Den må bestå av like tunge partikler som de som migrerer, og dens trykk må være lik partialtrykket i en tenkt mettet dampfase som er i likevekt med det kondenserte system partikkelen migrerer gjennom. Ligningen for vertikal diffusjon blir av følgende form:

$$dm/dt = -q \cdot D' \left( d\pi/dY - \pi \cdot \frac{M}{R \cdot T} \right). \quad (5)$$

$d\pi/dY$  er den foreliggende vertikale partialtensjongradient hvor  $Y$  regnes positiv nedover.  $\pi \cdot \frac{M}{R \cdot T}$  blir egenvekten av den ovenfor nemnte imaginære gass hvis trykk =  $\pi$  og partikkelvekt lik  $M$ .  $R$  er gasskonstanten.  $\pi \cdot \frac{M}{R \cdot T}$  blir altså identisk med den vertikale partialtensjongradient som representerer stabilitet ved vertikaldiffusjon av den betraktete partikkel.

Kravet for diffusjonslikevekt eller kjemisk stabilitet blir at  $dm/dt$  i ligningene (4) og (5) er lik 0. Ved horisontaldiffusjon er dette

<sup>1)</sup> Se f. eks. W. Jost: Die chemische Reaktion II, 1937.

realisert når  $d\pi/dX = 0$ , og for vertikaldiffusjon når  $d\pi/dY = \pi \cdot \frac{M}{R \cdot T}$  hvor  $M$  og  $\pi$  refererer sig til samme type partikler.

Ligningene (1) til (5) viser tydelig analogien mellom de forskjellige typer prosesser. Ved stofftransporten, enten denne foregår ved diffusjon eller mekanisk flytning, kreves korreksjon for tyngdens virkning i vertikalretning slik det er vist i ligningene (3) og (5). Denne korreksjon faller bort ved varmestrømmene idet jo gravitasjonen selvsagt ikke øver noen tiltrekning på den termiske energi som her beveges.

Den mekaniske transport har åpenbart størst betydning for bevegelser i magma, tektoniske strømmer eller transport av faste bergarter under mekanisk deformasjon over elastisitetsgrensen, og dels ved hydrotermal virksomhet.

Man har ellers all grunn til å anta at stofftransporten under de metasomatiske og metamorfe prosesser, enten det gjelder transport over lange distanser eller mellom enkelte mineralkorn, fortrinnsvis er knyttet til diffusjonsfenomener.

Det er imidlertid diffusjonslikevekt i vertikal retning i tyngdefeltet som skal behandles mer inngående i det følgende. Den vertikale diffusjonsstrøm av en type partikler er lik 0 når  $d\pi/dY = \pi \cdot \frac{M}{R \cdot T}$  i hvert nivå. Tenker man sig at den stabile partialtensjon ved jordoverflaten av en bestemt type partikler, f. eks.  $K^+$ , er lik  $\pi_0$ , så blir den stabile tensjon ved et nivå,  $Y$ , lik:

$$\pi_y = \pi_0 \cdot e^{\frac{M \cdot Y}{R \cdot T}} \quad (6)$$

Partialtensjonen får altså samme eksponentielle stigning som trykket av en ideell gass i gravitasjonsfeltet.  $M$  = molekyl(atom)vekten.

Dersom de virkelig foreliggende vertikale partialtensjongradienter er forskjellig fra de stabile, så vil det teoretisk foregå diffusjon oppover eller nedover i tyngdefeltet inntil stabilitet er oppnådd. Og, uansett om diffusjonshastigheten eller reaksjonshastigheten ikke er tilstrekkelig til å realisere fullstendig stabilitet innen tidsrum som er aktuelle for geologien, så er like fullt den stabile tilstand karakterisert ved at de vertikale partialtensjongradienter følger ligninger av typen (6). En slik tilstand er samtidig karakterisert ved maksimal entropi og minimal fri energi.

På dette grunnlag setter vi oss som mål å undersøke tyngdefeltets virkning på de kjemiske stabilitetsbetingelser for følgende tilfeller:

- 1) Homogene blandkrystaller eller smelter.
- 2) Støkiometriske faser.
- 3) En kombinasjon av flere bare delvis blandbare faser.

I alle tilfeller lar vi temperaturen være konstant over hele det betraktete felt, d. v. s. det foreligger termisk i likevekt.

### Homogene blandkrystallers variasjon i gravitasjonsfeltet.

La blandkrystallen ( $A$ ,  $B$ ) forekomme som et tykt lag i den øvre del af jordskorpen. For enkelhets skyld er  $A$  og  $B$  elementer, f. eks. metaller. Ved stabilitet nedgjennom dette leie må partialtensjonene av komponentene  $A$  og  $B$  i hvert dyp svare til henholdsvis

$$\pi_{Ay} = \pi_{Am} \cdot e^{\frac{M_A \cdot Y}{R \cdot T}} \quad (7)$$

for  $A$ , og:

$$\pi_{By} = \pi_{Bn} \cdot e^{\frac{M_B \cdot Y}{R \cdot T}} \quad (8)$$

for  $B$ . Her er  $\pi_{Ay}$  partialtensjonen av  $A$ -partiklene i krystallen i dypet  $Y$ , mens  $\pi_{By}$  er det tilsvarende for  $B$ -partiklene.  $\pi_{Am}$  er  $A$ -partialtensjonen av blandkrystallen i overflateskiktet der trykket er lik null;  $\pi_{Bn}$  er det tilsvarende for  $B$ -partialtensjonen.  $M_A$  og  $M_B$  er partikkelvekten av  $A$  og  $B$ .

Nu er det imidlertid ikke a priori gitt at de virkelige partialtensjoner faller sammen med de stabile i hvert enkelt dyp. Hva blir da betingelsene for at det skal foreligge overensstemmelse mellom de stabile og de virkelige tensjoner? Siden nu temperaturen er konstant, vil partialtensjonene ikke innflueres av annet enn det varierende trykk i forskjellige dyp, og krystallens blandforhold. Tenker vi oss for enkelhets skyld at krystallens sp. vekt er uavhengig av blandforholdet, så må trykket i hvert nivå bli uavhengig av blandforholdet, idet jo trykket er gitt ved:

$$P = \sigma \cdot Y \quad (9)$$

hvor  $Y$  er dypet og  $\sigma$  er blandkrystallens sp. vekt som for enkelhets skyld antas å være uavhengig av trykket. Ifølge ligningen for partialtensjonens stigning med trykket:

$$\pi_p = \pi_0 \cdot e^{\frac{P \cdot V}{R \cdot T}} \quad (10)$$

vil det stigende trykk mot dypet gjennom krystallaget være den vesentligste årsak til at partialtensjonene øker eksponentielt mot dypet. Men den finere regulering for å oppnå hel overensstemmelse mellom de virkelige tensjoner og kravet for stabilitet, foregår vanligvis ved en gradvis forskyvning i blandforholdet. (I ligning (10) er  $\pi_p$  partialtensjonen ved trykket  $P$ , og  $\pi_0$  ved trykket 0, mens  $V$  er partikkelartens fiktive molarvolum i den betraktete fase.)

Vi antar at overflateskiktets sammensetning er  $(A_m, B_n)$ , og vil finne hvorledes det stabile blandforhold må variere nedover.

Kaller vi partialtensjonene av  $A$ -krystall og  $B$ -krystall i ren ublandet tilstand og ved  $P = 0$  for  $\pi_A$  og  $\pi_B$ , så blir overflateskiktets partialtensjoner lik:

$$\pi_{An} = \pi_A \cdot \frac{n}{n+m} \quad (11)$$

for  $A$ -tensjonen, og:

$$\pi_{Bm} = \pi_B \cdot \frac{m}{n+m} \quad (12)$$

for  $B$ -tensjonen ved ideelle blandkrystaller ifølge RAULTS sats.  $n$  er antall mol.  $A$  i blandingen, og  $m$  antall mol.  $B$ .

Ligningene (7) og (8), som angir de stabile partialtensjoner i forskjellige dyp, kan følgende skrives:

$$\pi_{Ay} = \pi_A \cdot \left( \frac{n}{n+m} \right) \cdot e^{\frac{M_A \cdot Y}{R \cdot T}} \quad (13)$$

$$\pi_{By} = \pi_B \cdot \left( \frac{m}{n+m} \right) \cdot e^{\frac{M_B \cdot Y}{R \cdot T}} \quad (14)$$

Antar vi at sammensetningen av blandkrystallskiktet er konstant i dypet, så må trykket bevirke at de faktiske partialtensjonografier følger ligningene:

$$\pi_{Ap} = \pi_A \cdot \left( \frac{n}{n+m} \right) \cdot e^{\frac{\sigma \cdot Y \cdot V_A}{R \cdot T}}, \quad (15)$$

og

$$\pi_{Bp} = \pi_B \cdot \left( \frac{m}{n+m} \right) \cdot e^{\frac{\sigma \cdot Y \cdot V_B}{R \cdot T}} \quad (16)$$



som er konsekvenser av ligningene (9), (10), (11) og (12). Bortsett fra  $\pi_{Ap}$  og  $\pi_{Bp}$ , som betegner partialtensjonene ved det trykk som hersker i dypet  $Y$ , er de andre størrelser kjente.

Det må altså foreligge ustabilitet dersom (15) og (16) ikke blir identisk med (13) og (14); altså når  $\pi_{Ap} \geq \pi_{Ay}$  og  $\pi_{Bp} \geq \pi_{By}$ , eller når:

$$\frac{\sigma \cdot Y \cdot V_A}{R \cdot T} > \frac{M_A \cdot Y}{R \cdot T} \quad (17)$$

og

$$\frac{\sigma \cdot Y \cdot V_B}{R \cdot T} > \frac{M_B \cdot Y}{R \cdot T}, \quad (18)$$

d. v. s. når:  $\sigma \geq M_A/V_A, \quad (19)$

og  $\sigma \geq M_B/V_B. \quad (20)$

Når de ovenfor nemnte ulikheter foreligger ((19) og (20)), må blandkrystallens sammensetning i vertikal retning variere gradvis for at stabilitet skal oppnåes. Er derimot  $\sigma = M_A/V_A$ , og  $\sigma = M_B/V_B$ , så blir sammensetningen konstant gjennom hele laget ved stabilitet.

Det blir således størrelsen  $M/V$  for de forskjellige partikler i en ideell blandkrystall som avgjør blandforholdets variasjon med dypet. Denne viktige størrelse vil vi kalle partikkelens *fiktive egenvekt*. Siden det fiktive molvolum,  $V$ , ikke er konstant for en og samme partikkeltype i flere faser, så vil selvsagt også en bestemt partikkels fiktive egenvekt variere sprangvis fra fase til fase, og gradvis etter som fasen utsettes for varierende fysiske betingelser.

Etter det foregående ser man at dersom de fiktive egenvekter av elementene i en blandkrystall er forskjellig fra krystallens egenvekt, så vil det foreligge krefter som søker å endre krystallens sammensetning i vertikal retning i tyngdefeltet. Ligningene ovenfor fører enn videre til den selvfølgelige ting at elementer med større fiktive egenvekter enn selve krystallens egenvekt vil anrikes gradvis mot dypet, mens elementer med mindre fiktiv egenvekt blir mer konsentrert i de øvre lag. Ved å forfølge dette resonement videre vil man, dersom det foreligger tilstrekkelig fysikalsk-kjemisk data over mineraler, kunne finne de nøyaktige ligninger for elementforskyvningen i tyngdefeltets vertikale retning.

For silikatmineraler, som jo oftest er kombinasjoner av blandkrystaller og støkiometriske sammensetninger, kan betraktningene ovenfor anvendes på de isomorft utbyttbare elementer. Slike innbyrdes substituerbare elementer har praktisk talt samme molvolum,

slik at deres fiktive egenvekt blir tilnærmet proposjonal med atomvekten. I substitusjonblandkrystaller med elementer av forskjellig atomvekt blir følgelig den stabile tilstand karakterisert ved en gradvis anrikning av det tyngste element mot dypet. For mineraler og bergarter vil dette f. eks. spille rolle ved Na-Ca substitusjonen i plagioklas og Mg-Fe substitusjonen i ferro-magnesiamineraler.

I addisjonsblandkrystaller vil enkelte elementer kunne innleires i de åpne gittere uten at elementærsellen forstørres synlig; ja, den vil til og med kunne trekke seg noe sammen. D. v. s. at partialvolumet av den innleirete partikkeltype er lik 0 (eller negativt), følgelig blir den fiktive egenvekt,  $M/V$ , uendelig. Under slike forhold blir den stabile tilstand karakterisert ved en større eller mindre anrikning av den innleirete ion eller atom mot dypet selv om dets atomvekt er mindre enn vekten av de andre partikler i gitteret.

Enkelte metaller har som kjent evne til å absorbere vannstoff i atomær form, d. v. s. det dannes blandkrystaller mellom metall og vannstoff. Elementærsellen av metallet vil her ofte ikke utvide sig påvislig under tilblending av en viss mengde vannstoff, idet de små  $H$ -atomer kan smette inn mellom metallatomene i gitteret. (I visse tilfeller vil attraksjonskreftene muligvis resultere i en kontraksjon av sellen.) Tenker man sig derfor systemet: metall—vannstoff i jordskorpen eller i dypere nivåer, så vil faktisk de lette vannstoffatomer anrikes i forhold til det tunge metall idet man stadig når større dyp. Anrikningsgraden er imidlertid begrenset av den gjensidige blandbarhet slik at vannstoffkonsentrasjon i dypet ikke vil kunne overskride visse grenser. Den stabile vertikale konsentrasjonsvariasjon av vannstoff er bestemt ved at partialtensjonen i forskjellige dyp er i overensstemmelse med ligning (6) side 18.

Disse eiendommeligheter ved addisjonsblandkrystallers forhold i gravitasjonsfeltet vil muligens ha en viss betydning for f. eks. RITTMANN og KUHNS hypotese om »solsubstans« i jordens indre<sup>1)</sup>. Hvorvidt disse ting taler til fordel for, eller taler imot den nemnte teori, skal foreløpig være usagt.

### Støkiometriske krystallers stabilitet i gravitasjonsfeltet.

I støkiometriske krystaller blir det meget begrenset mulighet for forskyvning av det »normale« elementforhold, d. v. s. at støkiometriske krystaller har meget snevert homogenitetsområde. Men

<sup>1)</sup> Geol. Rundschau Bd. 32, 1941, p. p. 215—256.

disse meget begrensede elementforskyvninger tilsvarende betydelige variasjoner i partialtensjonene slik at selv nesten umerkelige forskyvninger i støkiometriske krystallers elementforhold vil kunne føre til de stabile partialtensjongradienter nedover i jordskorpen. Vi må imidlertid før eller senere nå et dyp der krystallens homogenitetsområde er overskredet. Nedenfor dette dyp vil det ved stabile forhold dannes nye faser som vanligvis må være rikere på elementer med stor fiktiv egenvekt, og fattigere på elementer med liten fiktiv egenvekt enn den overliggende krystallart.

Som et brukbart eksempel kan vi betrakte systemet Fe—O<sub>2</sub>. Her er det mulighet for 4 faser, nemlig: surstoffgass, O<sub>2</sub>; jernglans, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; magnetit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ferrooksyd, FeO; og endelig metallisk jern, Fe. (Vi ser bort fra jernets og ferrioksydets forskjellige modifikasjoner.)

La oss anta at det foreligger et meget mektig lag av magnetit i jordskorpens øvre deler. Vi antar videre at det opprinnelig ikke foreligger den minste variasjon av Fe/O-forholdet i dette magnetitlag. På grunn av forskjellen i molvolum av Fe og O i gitteret vil O-partialtensjonen øke raskere enn Fe-tensjonen mot dypet (see *V* i ligning (10) side 19). Men da på den annen side atomvekten av Fe er større enn av O, krever ligning (6) side 18, at partialtensjonen av Fe skal øke raskere mot dypet enn partialtensjonen av O. For å oppnå stabilitet må følgelig Fe/O-forholdet forskyves til fordel for Fe mot dypet. (Partialtensjonen øker jo med konsentrasjonen også i støkiometriske forbindelser.) Fe vil diffundere nedover mens O migrerer oppover inntil magnetitens homogenitetsområde overskrides både i de øvre og nedre deler av laget. Nederst vil en Fe-rikere fase, nemlig FeO dannes; mens Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dannes i de øvre lag. Utvikles dette videre finner man at det må genereres metallisk jern nedenfor FeO-laget, samt gassformig surstoff over jernglanslaget.

Konklusjonen av dette blir at et tilstrekkelig mektig magnetitlag ikke er termodynamisk stabilt i gravitasjonsfeltet. Det stabile arrangement realiseres først når magnetitlaget er differensiert i flere horisontale lag med surstoff på toppen, jernglans umiddelbart under dette, så magnetit med ferrooksyd nedenfor og metallisk jern på bunnen. Denne stabile tilstand er karakterisert ved at partialtensjonene av Fe og O følger ligninger av typen (6) side 18, og at de øker kontinuerlig nedgjennom de forskjellige lag. Det blir ikke brudd i partialtensjonene ved grensene mellom lagene, derimot varierer selvsagt konsentrasjonen av Fe og O diskontinuerlig ved fasegrensene.

Desverre later det til at de data man har fra stabilitetsforholdene av jernoksydene ikke er tilstrekkelig til å regne ut tykkelsen som de forskjellige lag vil oppta ved ideel stabilitet.

Med visse modifikasjoner er det behandlede skjematisk system av betydelig geologisk interesse idet det får betydning for jernets oksydasjonstrinn og dets variasjon i dypet. Vanligvis er det virkningen av høy temperatur og tilstedeværelse av oksydasjons-reduksjonsmidler som er tatt i betraktning under diskusjon av fordelingen  $Fe^{2+}$ — $Fe^{3+}$  i forskjellige jorddyp<sup>1)</sup>. Av det foregående ser man imidlertid at tyngdefeltet ved sin differensierende virkning vil redusere jernet mot dypet. Surstoffet frigjøres og diffunderer mot overflaten mens Fe migrerer nedover slik at forholdet  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  vil stige mot dypet. At ferro/ferri-forholdet virkelig varierer på denne måte er jo en velkjent geokjemisk fenomen. En av grunnene til dette faktum må søkes i gravitative diffusjonsdifferensiasjon slik den er behandlet overfor.

Andre eksempler på gravitasjonsfeltets innflytelse på den kjemiske stabilitet har vi i de vannholdige mineraler, f. eks. muskovit, hornblende og biotit. Disse mineralene transformeres til vannfri silikater under frigjørelse av vann ved stigende temperatur. Det kan vises at tyngdefeltets differensierende virkning fører til samme resultat ved lavere temperatur.

I et tilstrekkelig mektig hornblendelag i jordskorpen vil trykket i tilstrekkelig store dyp føre til at vanntensjonen over hornblende blir høyere enn den som svarer til gravitativ diffusjonstabilitet. (Her er det atter O eller OH's store molvolum i kombinasjon med den lave atomvekt som er årsaken.) Det foreligger følgelig krefter som søker å migrere vannmolekyler, eller eventuelt  $H^+$  og  $OH^-$  ioner, oppover hvor de kan iverksette hydrotermal virksomhet, eller konsolidere som fritt vann i hydrosfæren. Nedenfor et visst dyp blir avvanningen så intens at hornblendens homogenitetsområde overskrides og pyroksen, granat etc. dannes.

På ganske tilsvarende måte finner en at biotit ikke er stabil i for tykke lag i jordskorpen idet den avvannes i dypet under dannelse av granat. Ved siden av frigjørelsen av vann i tilstrekkelig store dyp er det her overveiende sannsynlig at partialtensjonen av den store  $K^+$ ion fører til en diffusjon av det frigjorte kalium mot

<sup>1)</sup> Se f. eks. foredrag av V. M. GOLDSCHMIDT: Oksydasjon og reduksjon i geokjemien. G. For. Förh. 65, 1943, p. 84.

jordoverflaten. Dette kan ha en viss betydning for kalium-metasomatose i de øvre jordskorpelag.

De vannholdige mineraler er således ikke stabile i større dyp, men må her frigjøre vann som migrerer oppover og forårsaker hydrotermal metasomatose eller konsoliderer direkte i hydrosfæren.

Disse eiendommeligheter turde f. eks. ha en viss betydning for forståelsen av *granulitfacies*. Denne facies er i første rekke karakterisert ved vannfri mineraler, og viser videre indikasjoner på høyt trykk. Siden bergartenes struktur i granulitfacies ofte er massiv, fristes man til å anta at den representerer store dyp<sup>1</sup>). Da avvaning av mineralene skjer ved forholdsvis høy temperatur synes det å være rimelig at granulitfacies svarer til høy temperatur, eller at dens bergarter er omkrystallisert i underskudd av vann. Av det foregående ser man imidlertid at ingen av delene er nødvendige: dersom granuliter og tilsvarende bergarter er omdannet på forholdsvis store dyp vil gravitasjonens virkning resultere i en dehydratisering av mineralene ved forholdsvis lav temperatur og en migrering av vann mot jordoverflaten.

Det synes sannsynlig at også hypersten enstatit-rekken utsettes for lignende gravitativ differensiasjon. Hypersten vil som kjent ved høy temperatur gi olivin og en SiO<sub>2</sub>-modifikasjon. Nu har hypersten en egenvekt som ligger mellom kiselsyremodifikasjonene og olivin, det er derfor rimelig at de undre deler av et tilstrekkelig tykt hyperstenlag i jordskorpen vil transformeres til olivin under frigjørelse av Si og O. Si og O vil derimot ikke gi kvarts, men utsettes for krefter som driver Si og O mot overflaten der de resulterer i kiselmetasomatose eller konsoliderer direkte til kvarts.

Videre kan vi betrakte gravitasjonsfeltets innflytelse på den viktige likevekt: kalsit + kvarts  $\rightleftharpoons$  wollastonit + CO<sub>2</sub>.

Ved vanlig trykk reagere kvarts og kalsit under dannelse av wollastonit ved ca. 500°. Som kjent har V. M. GOLDSCHMIDT<sup>2</sup>) beregnet at reaksjonstemperaturen øker med trykket. Han forutsetter her at kullsyregassen er utsatt for samme trykk som de faste mineraler. Ganske anderledes vil imidlertid forholdene bli, om vi betrakter den ideelle likevekt i dette system i gravitasjonsfeltet. Her må man anta at CO<sub>2</sub> har evne til å migrere bort fra reaksjonsstedet

<sup>1</sup>) Se f. eks. P. ESKOLA i BARTH, CARRENS, ESKOLA: Die Entstehung der Gesteine, Berlin 1939.

<sup>2</sup>) Vid. Selsk. Skr. I, Mat. Nat. Kl. No. 22, 1912, Kristiania.

og derved undra seg selve bergartstrykket idet kullsyren ikke utsettes for annet enn sitt eget partialtrykk. Tenker vi oss en blanding av kvarts og kalsit ved ca.  $350^{\circ}$ , altså betydelig under reaksjonstemperaturen ved vanlig trykk, så lar det seg vise at wollastonitreaksjonen inntreer nedenfor ca. 30 km. under forutsetning av stabilitet. Nedenfor dette dyp dannes wollastonit under frigjørelse av kullsyre som så vil migrere mot overflaten og forårsake kullsyre-metasomatose eller eventuelt gå i atmosfæren. Ved raske reaksjonsforløp vil selvsagt kullsyre ikke kunne diffundere bort fra reaksjonsstedet tilstrekkelig hurtig slik at gravitativ likevekt ikke innstilles før etter lang tid. Mangel på kullsyreholdige porer i regionalmetamorfe marmor er tydelig imidlertid på at kullsyre er istand til å diffundere bort fra reaksjonsmineralene med betydelig letthet.

Dette er av særlig interesse for metamorfoselæren idet wollastonitmarmor bør dannes ved lavere temperatur enn  $500^{\circ}$  under regionalmetamorfe betingelser der man har grunn til å tro at en høy grad av likevekt er oppnådd. Da wollastonit er meget sjelden i regionalmetamorfe og granitiserte områder skulde man følgelig ha en forholdsvis sikker indikator på at granitisering og intens metasomatose i stor utstrekning finner sted atskillig under  $500^{\circ}$ . Dette er helt i overensstemmelse med andre geologiske kjensgjerninger som peker hen på meget lave metamorfose- og granitiseringstemperaturer.

---

### Konklusjon.

Gravitasjonsfeltets innflytelse på vertikaldiffusjonen og den metamorfe differensiasjon i jordskorpen kan summeres som følger:

- 1) I homogene faser vil elementer med større fiktiv egenvekt<sup>1)</sup> enn den betraktete fases egenvekt anrikes gradvis mot dypet, mens elementer med mindre fiktiv egenvekt anrikes i de øvre lag.
- 2) I heterogene systemer med flere faser vil vanligvis elementer med stor fiktiv egenvekt anrikes sprangvis, idet man går fra den ene fase til den annen mot dypet, mens elementer med liten fiktiv egenvekt gjennomgår en lignende sprangvis konsentrasjon mot de øvre lag.
- 3) Det kan forekomme, at de interatomiske bindingskrefter virker imot gravitasjonskraften slik at elementer med liten fiktiv egenvekt, men stor affinitet til spesifikt tunge faser vil anrikes

---

<sup>1)</sup> Se side 21.

i jordskorpens dypere lag. Omvendt vil elementer med stor fiktiv egenvekt, men stor affinitet til lette faser kunne anrikes i jordskorpens ytterste lag.

Det er å merke at disse eiendommeligheter karakteriserer den termodynamisk stabile tilstand i gravitasjonsfeltet. Man kan bare foreløpig påpeke at det hersker krefter som søker å differensiere jordskorpen etter disse lover, men det er vanskeligere å uttale seg om hvorvidt hastighetene er store nok til å realiserer stabiliteten innen geologiske tidsrom. Mer detaljerte undersøkelser i dette felt er under utarbejdelse.

Den foreliggende artikkel er et av resultatene av de teoretiske arbeider som tilskudd fra Nansenfondet, Oslo har gjort mig i stand til å foreta. Jeg vil benytte anledningen å rette min hjerteligste takk for de bevilgninger jeg i de senere år har mottatt derfra. Samtidig vil jeg takke professor A. NOE-NYGAARD som velvilligst har lest manuskriptet gjennom.

### Summary.

#### *Chemical equilibrium in the gravitational field, and some geological implications.*

Equilibrium is a state at which no one-side transfer of matter or energy occurs in the system considered. Accordingly the state of equilibrium is found if we use the equations of transportation of matter and energy, and let the power of transfer ( $dm/dt$  in equations (2), (3), (4) and (5); and  $dQ/dt$  in equation (1)) become zero.

Matter is transferred in two principally different manners, viz.:

1) *Mechanical transportation* is characterized by being driven by mechanical strains which often may be expressed in pressure differences. In these streams or displacements even supermolecular particle units too poor in thermal energy to overcome the bonding forces are moved under the external mechanical forces.

2) *Chemical transfer or diffusion* is characterized by affecting only the energy-rich activated or dispersed particles of atomic or molecular size, and by being driven by chemical potential differences (eventually expressed in partial vapor tension differences).

Due to the gravitational attraction the laws governing mechanical flow and chemical diffusion in the vertical direction in the Earth (equations (3) and (5) p. p. 4 and 6) become different from those expressing the horizontal motions. The requirement of balanced diffusion or chemical stability along the vertical, viz. that  $dm/dt_v$  of equation (5) becomes zero, left the fact that chemical stability is attained when the downward directed partial tension gradients are consistent with equation

(6) p. 18. These stable verticale partial tension gradients are to be considered the chemical forces necessary to balance the gravitational attraction affecting the migrating elementary particles.

If the actually existing partial tension gradients are different from those given by equation (6), diffusion currents have to run up or down aiming at the attainment of complete chemical stability in the gravitational field. Vertical partial tension gradients greater than those consistent with equation (6) give birth to upward diffusion of the corresponding particles; smaller gradients create downward migrations since in this case the gravitational attraction overcomes the chemical forces. As in any instable system the driving forces diminish gradually as the equilibrium process goes on, approaching zero when stability is attained.

One of the requirements for stability is that the temperature is constant in space and time. Save some negligible forces the only variables which can affect the partial tensions at the different levels in the crust at thermal stability are therefore *changing pressure* and *concentration* respectively. Combinations of equation (6) with the relationship between partial tension and pressure (equation (10) p. 19) and concentration (equations (11) and (12) p. 20) respectively, will accordingly provide entirely for the chemical equilibrium in the gravitational field. In that way we can find the *direction* of the different processes, and the state of stability; the *rate* of the processes and diffusions, however, is obviously not determined by so simple computations.

In harmony with the operations above we can conclude:

The fictive density ( $M/V$ , where  $M$  is the atomic weight of the particle, and  $V$  its fictive molal volum) of the elements in combination with their mutual bonding forces decides whether the elements shall be concentrated in the higher or lower shells of the Earth. Suppose at first similar bonding forces between the different elements, then elements with low fictive density are simply accumulated at high levels, and elements with heavy fictive density at low levels. Due to the varying interatomic forces, however, this simple regularity is disturbed in such a way that elements preferably attracted to e. g. dense phases will concentrate in these dense phases at low levels irrespectively of the element's own fictive densities. On the other hand tend light phases to absorb, in the upper shells where these less dense phases are stable, elements preferably attracted to these phases irrespectively of the fictive densities of the elements.

The stable structure of the Earth is thus realized when the different immichible phases are arranged in concentric shells with increasing density from the surface towards the centre. Within each of these layers the elements with greater fictive density than the mean density of the layer are enriched gradually downwards, and *vice versa*. In mixed crystals and melts the downward displacements of the atomic ratios may be considerable, while in stoichiometric crystals only small variations in the concentrations are possible. When passing the boundaries from the one layer to the other we find that the concentrations change discontinuously, and commonly in such a manner that the elements with



great fictive densities now are abruptly enriched downwards. Fluctuations from this last rule may, however, occur so that less dense elements are discontinuously enriched when passing from a high to a low layer.

With reference to the NaCa substitution in the plagioclase, and the FeMg relation in the ferro-magnesian minerals it is thus clear that, at stability, Ca and Fe respectively are gradually enriched downwards in the crust. (In this case the fictive molar volume of Na and Ca is practically equal so that their fictive density is directly proportional with their atomic weight. The same is to be said of Fe and Mg).

As regards to elements or atomic groups not mutually exchangeable e. g. Fe—O in the different crystals containing these elements, and H<sub>2</sub>O—“the rest of the molecule” in common silicates, quite different conditions appear. In the first case it can be proved that the light and great O particles tend to migrate towards the top, while Fe will migrate downwards resulting in a decrease of the degree of oxydation of Fe at lower levels. In the latter case we find that hydrous minerals are instable at great depths: the water content is *chemically squeezed* out of the minerals migrating upwards leaving anhydrous minerals at low levels. Similarly we find that great and/or light elements such as K, Na, F etc., will be chemically squeezed out of the minerals or magmas at great depth and concentrated at lower levels. Furthermore, CO<sub>2</sub>, for instance, tends to shun the deeper levels so that the interaction between carbonates and silicates takes place with greater ease in the depth than at the superficial levels. Below a depth of some 30 km wollastonite appears by interaction between quartz and calcite at some 350° providing that complete stability is attained. The lack of wollastonite in most regional metamorphosed and granitized marbles therefore implies low temperature of these rocks.

MINERALOGISK MUSEUM, København.

Juni 1946.