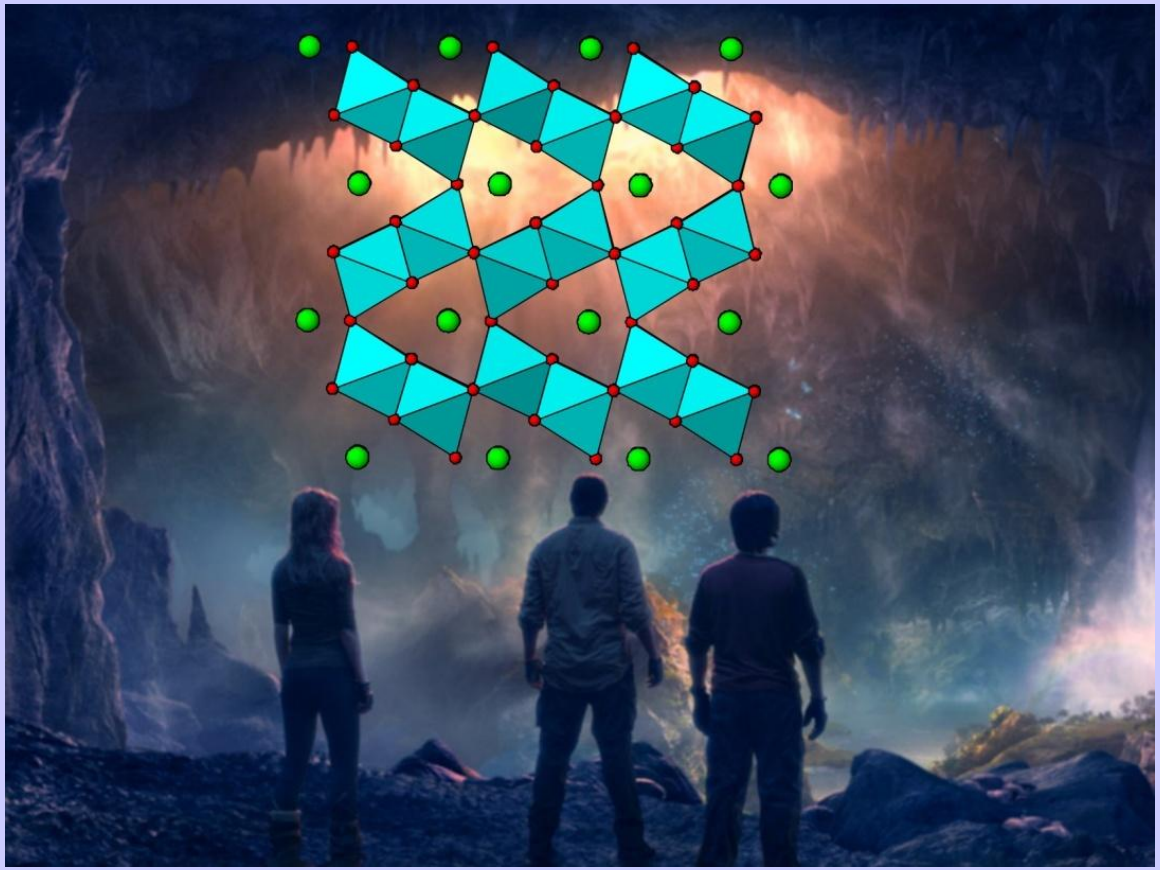
«Правдивое путешествие к центру Земли»



Представлюсь

Еремин Николай Николаевич

Профессор РАН,

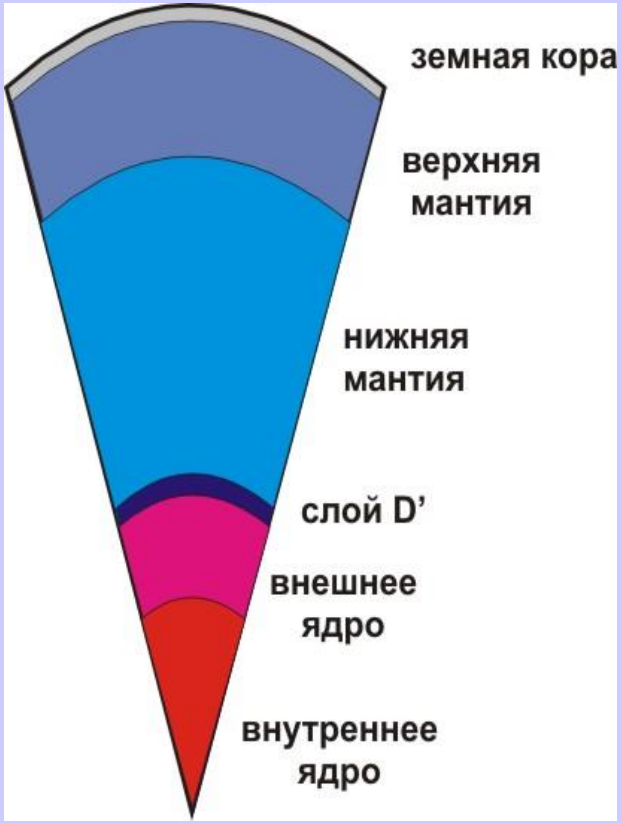
зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии,

доктор химических наук

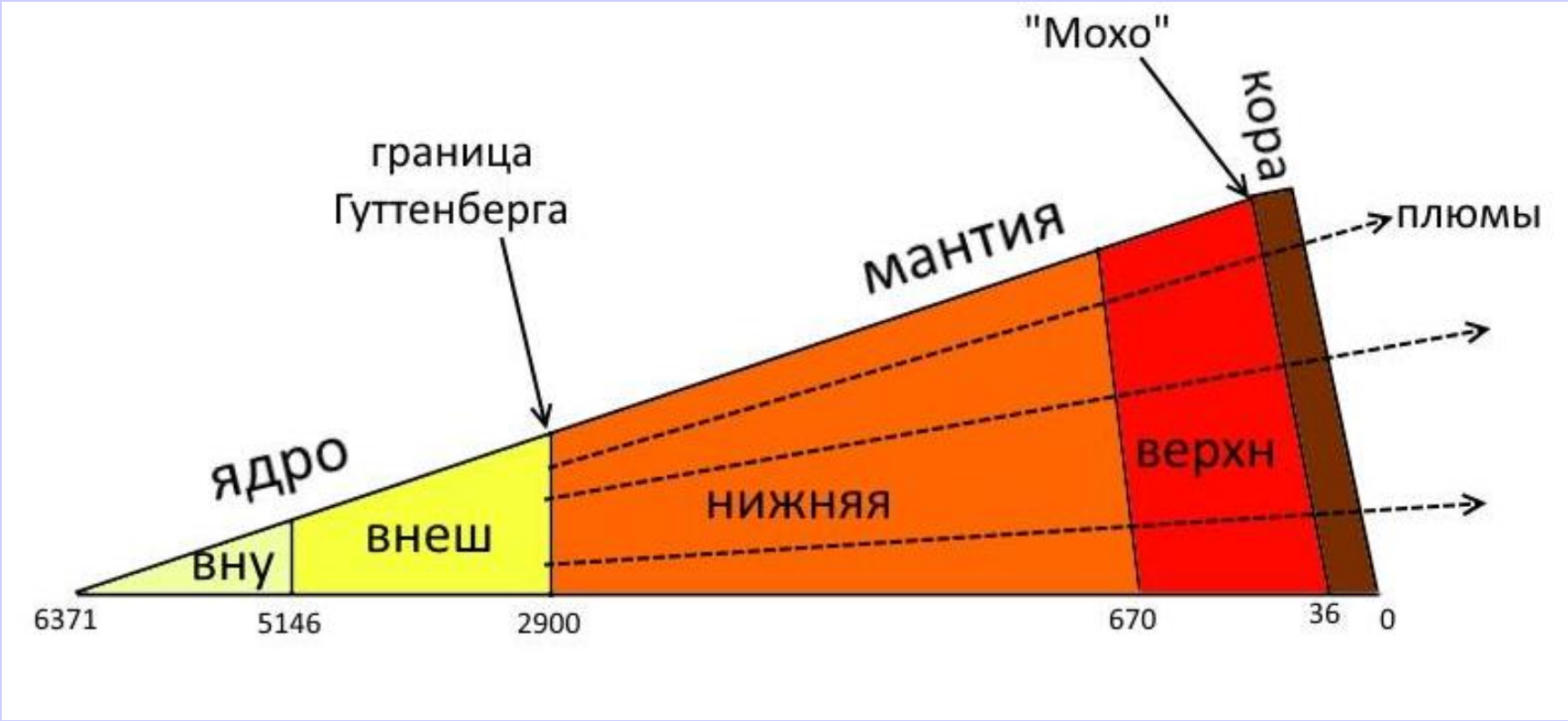
http://cryst.geol.msu.ru/staff/ - контакты

https://istina.msu.ru/profile/neremin/ - сфера научных интересов

Еще в школе мы привыкли слышать о том, что Земля состоит из коры, мантии и ядра – это представление разработано геофизиками Джеффрисом и Гутенбергом еще в 1926 г.



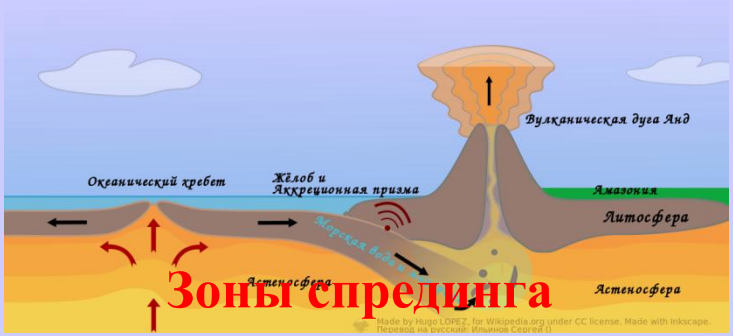
Однако максимальная глубина, на которую человек смог проникнуть внутрь Земли – всего 12 километров. Откуда мы получаем информацию о вещественном и минеральном составе глубинных геосфер?



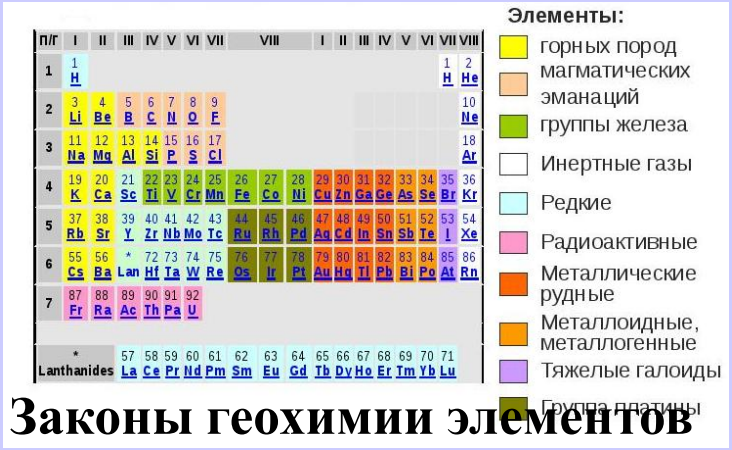
Что на самом деле (а не в безумном голливудском фильме) происходит с веществом в глубине Земли? Какие структурные трансформации происходят с известными нам минералами в глубинах мантии?

Источники информации

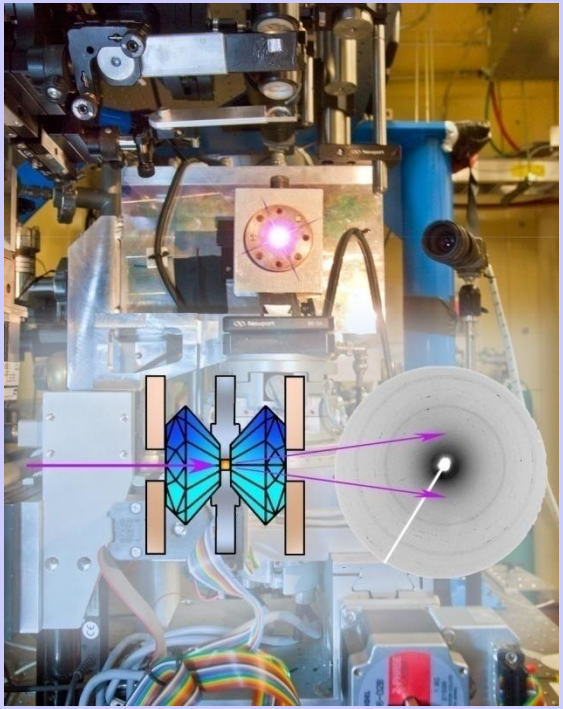
В 1990 году достигла глубины 12 262 метров.

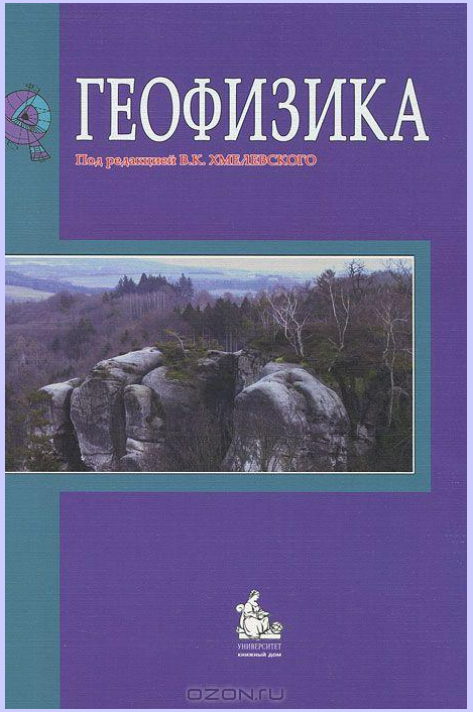


Зоны спрединга



Законы геохимии элементов



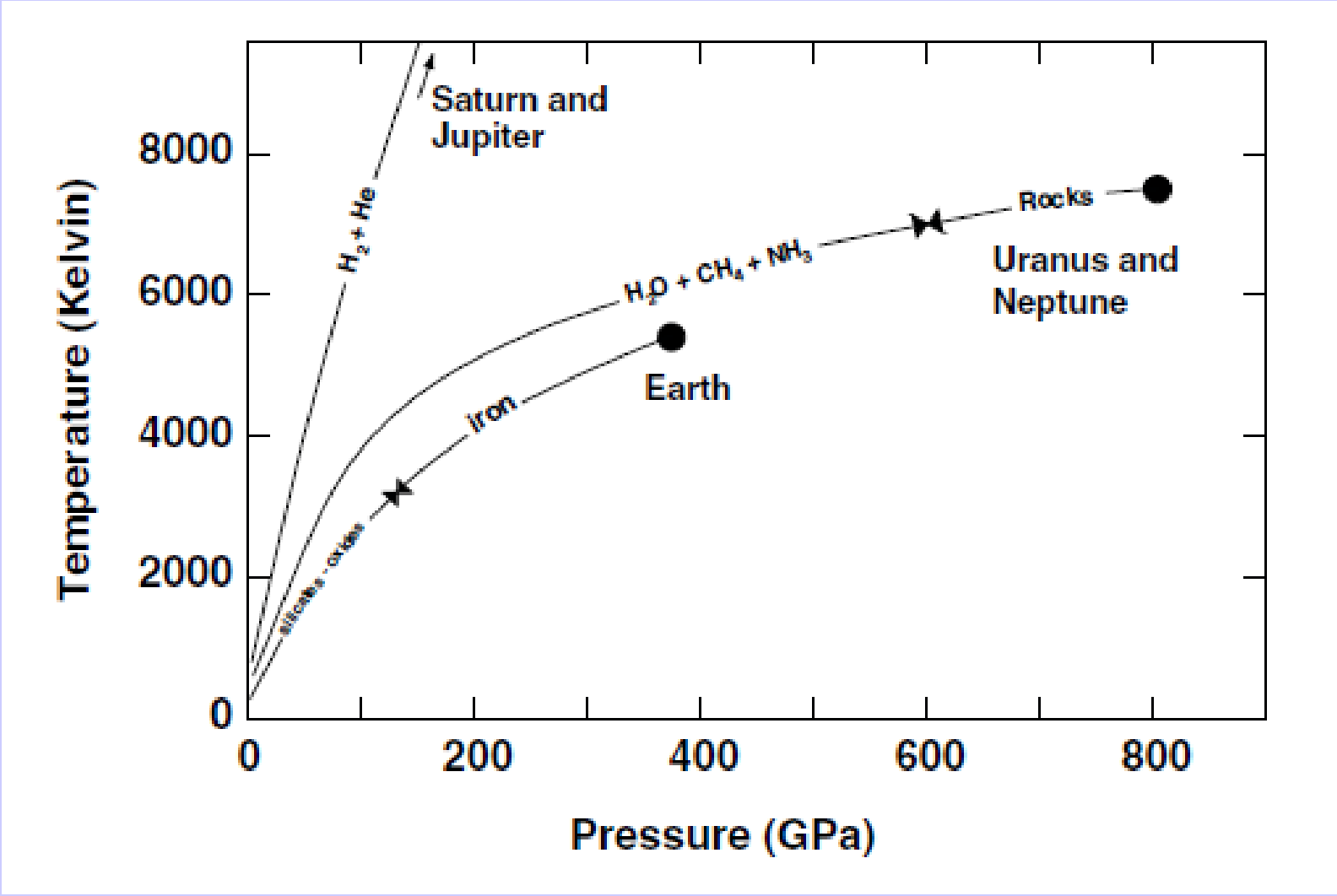


Давление в Земле

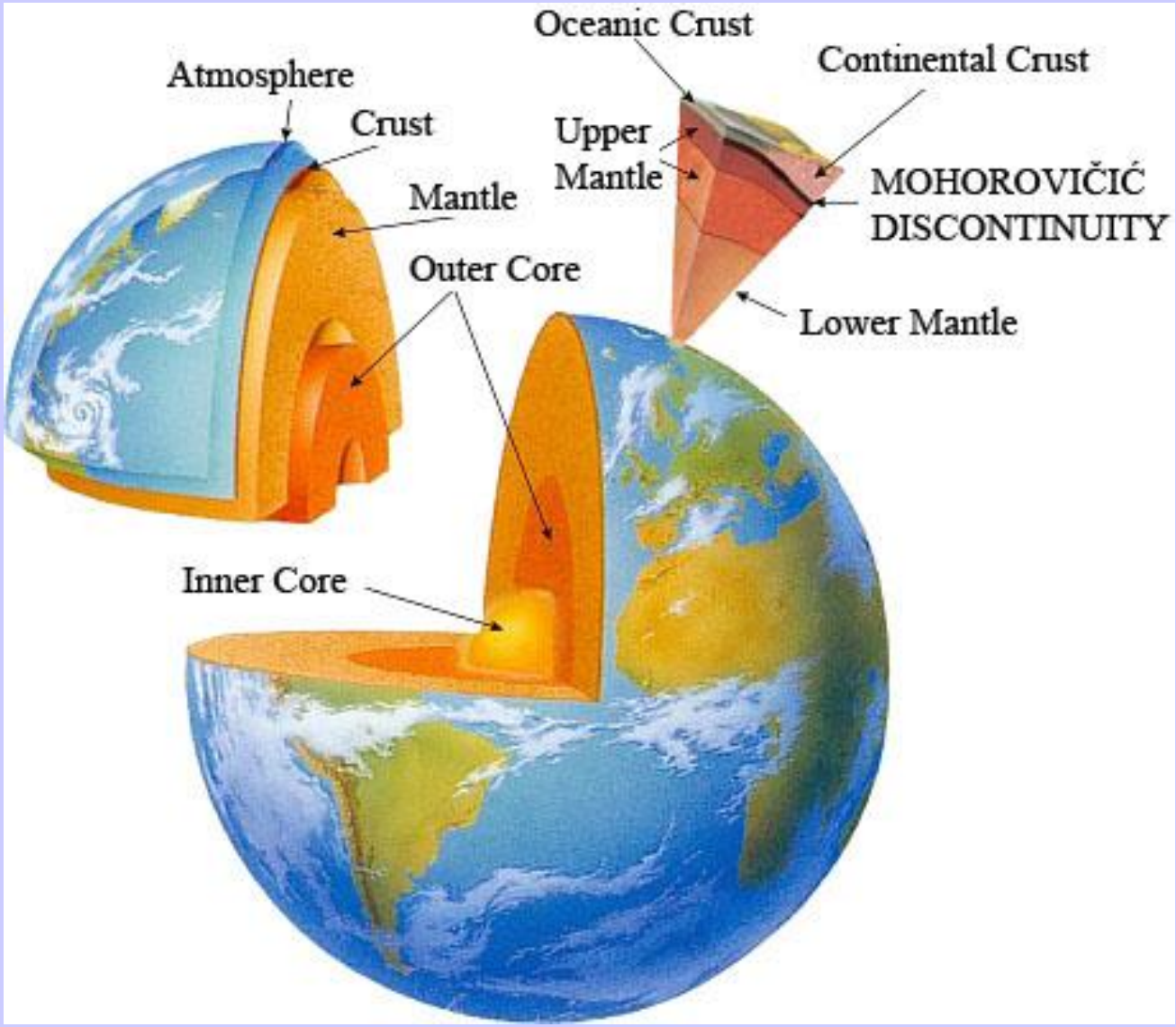
Глубины, км	Давление, ГПа
	0.15
10-50	1.5-2.5
400	15
660	25
2400	100
2900	136
6371	360

99,9% вещества вселенной находится под давлением более 1ГПа

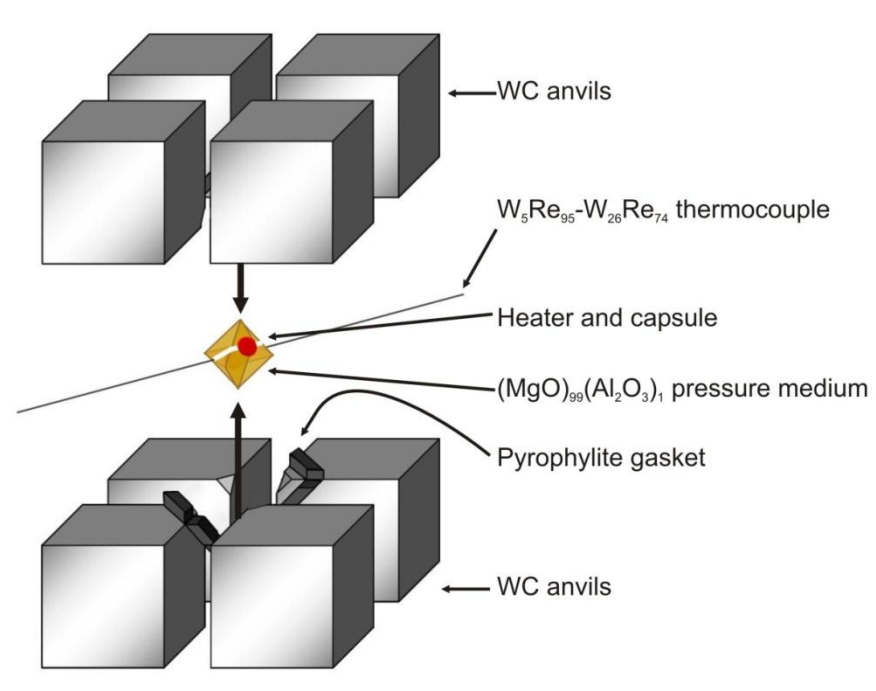
Термодинамический режим глубин Земли

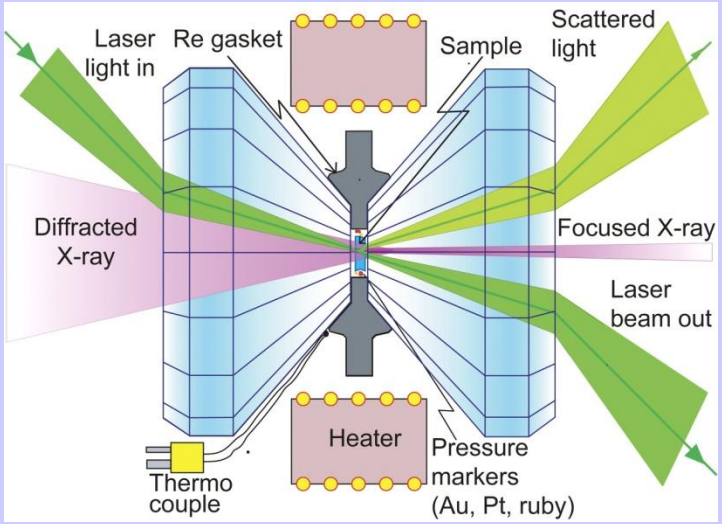


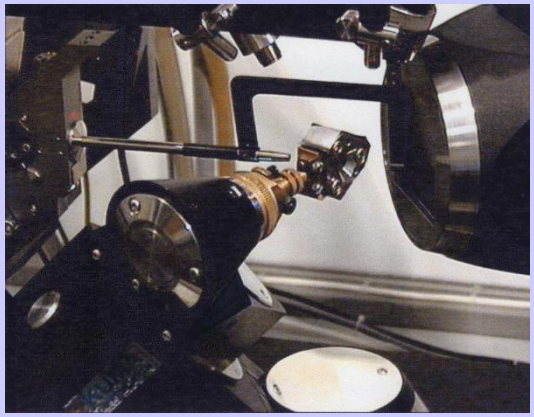
Лабораторное исследование вещества в экстремальных *P-T* условиях



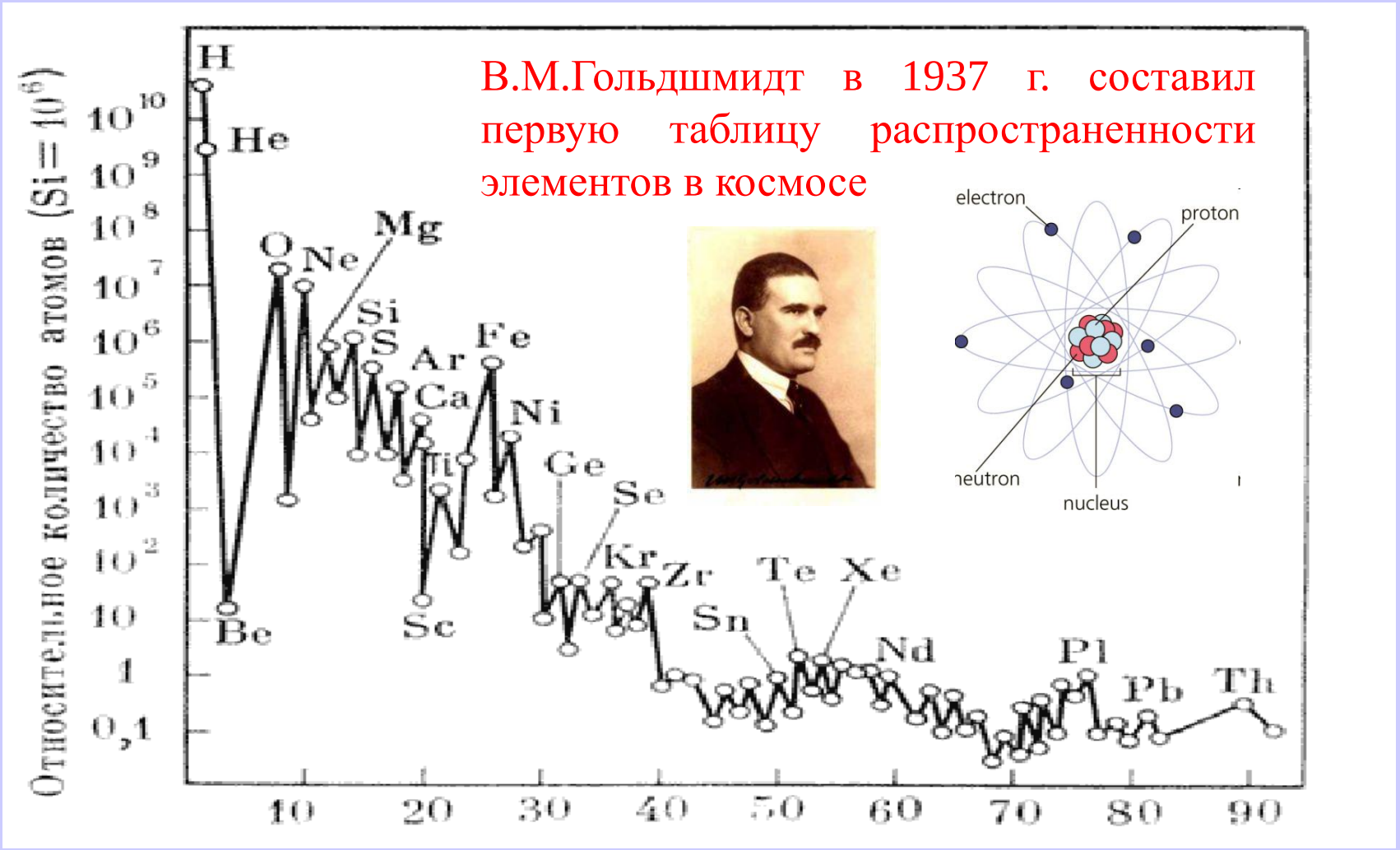
Эксперименты в алмазных наковальнях – 200ГПа!





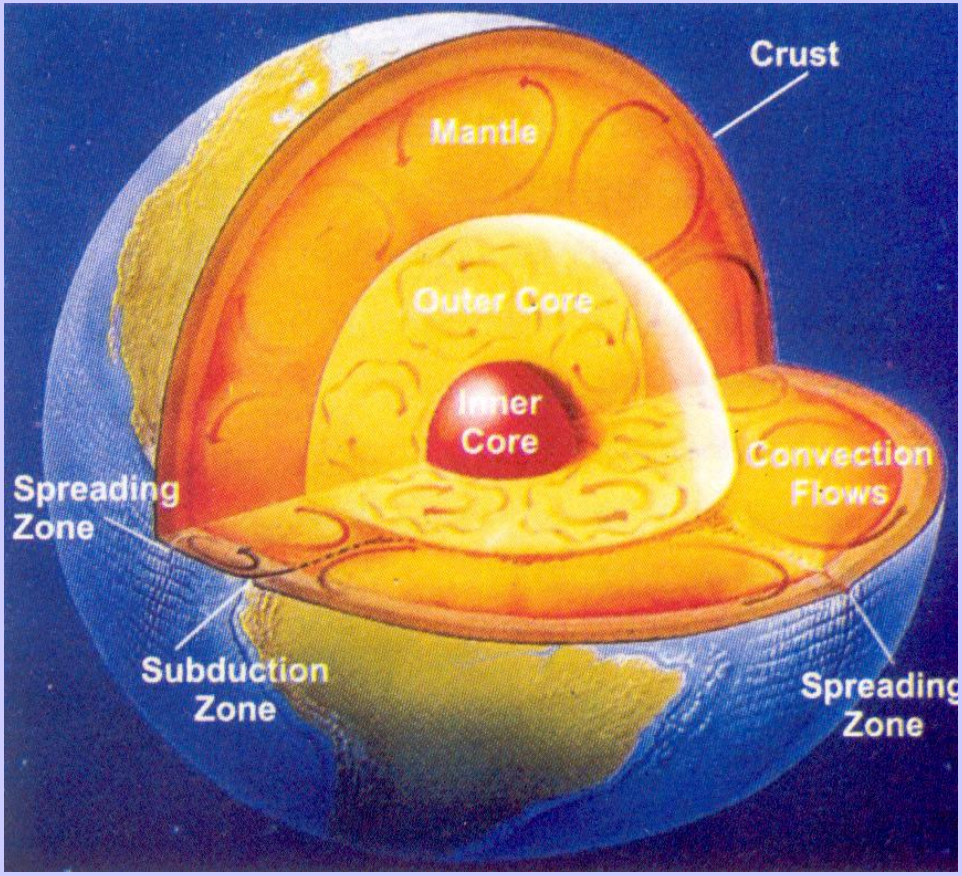


Все ли химические элементы одинаково распространены? Нет конечно.



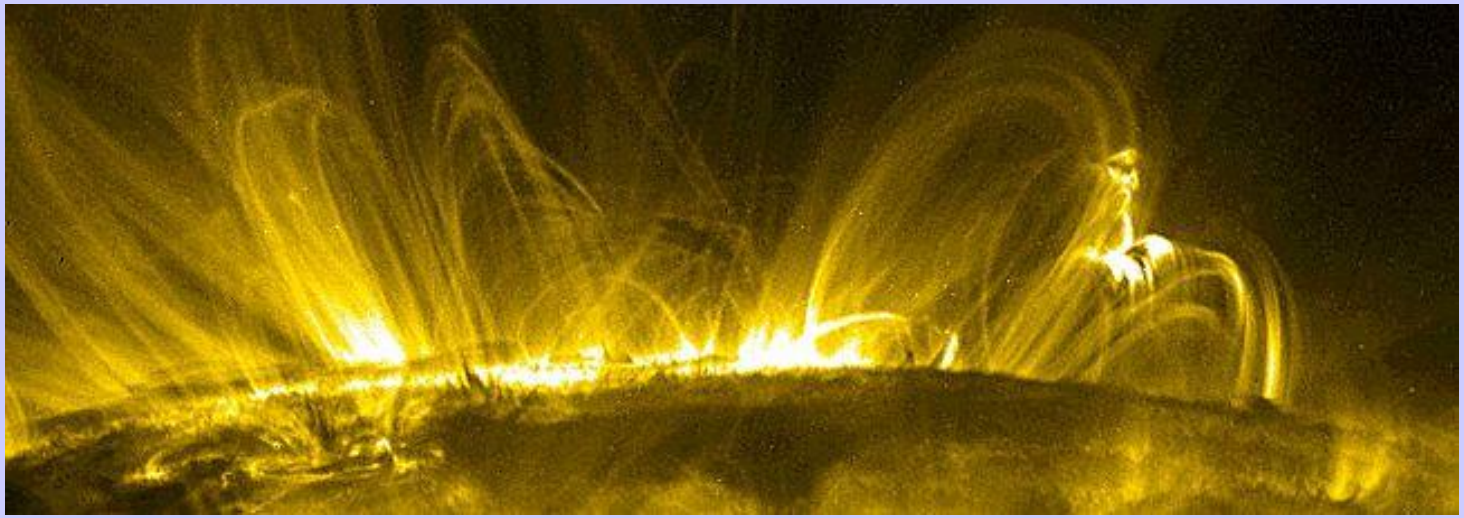
Земля – космический объект

Его химический состав в целом соответствует составу космоса (за исключением потери некоторых «летучих» элементов)

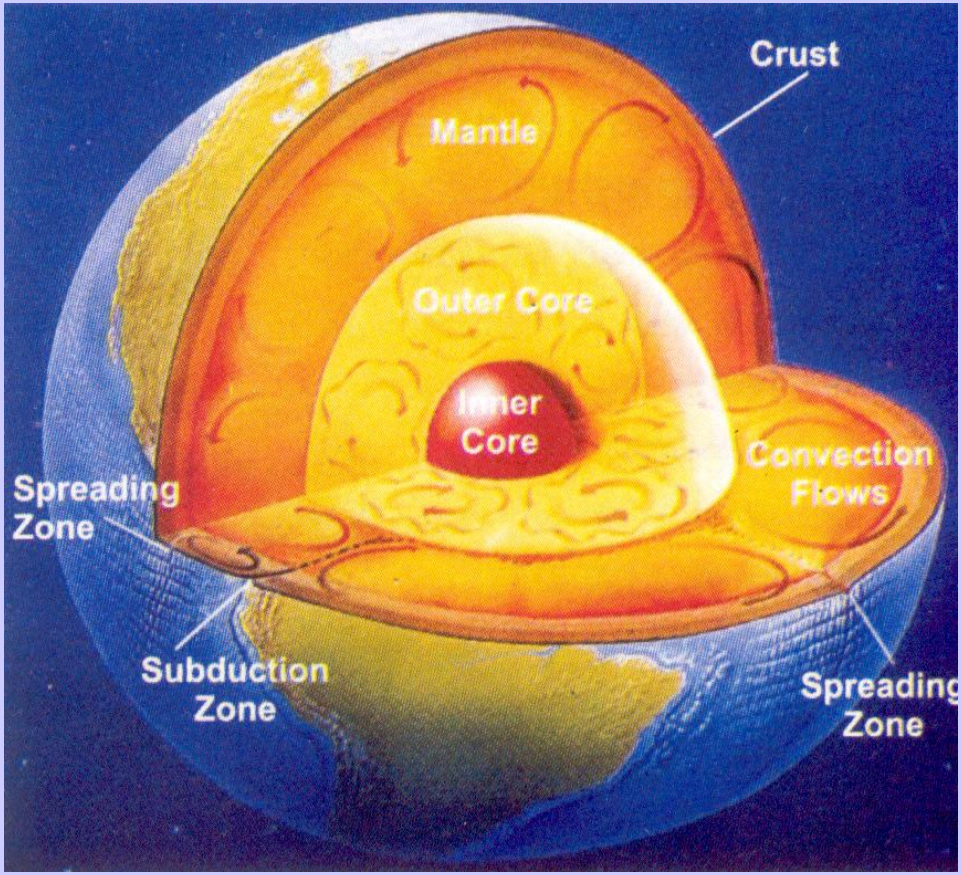


Химический состав Земли

Сравнивая распространенности элементов в Солнечной системе и на Земле, можно заметить резкие провалы в районе He, Ne, Ar, Kr, Xe (инертные газы) на Земле по сравнению с Солнечной системой. Это можно объяснить так: большинство элементов содержатся на Земле в химических соединениях, поэтому удерживаются на планете. Инертные газы в реакции практически не вступают, поэтому легко улетучиваются с Земли вместе с наиболее легкими газами – H и He (диссипация).



Земля – космический объект



Земля – сложно дифференцированный объект. Состав земной коры отличается от валового состава Земли.

Химические элементы на Земле имеют различную судьбу

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	5 B											6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57–71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

1 2 3 4

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: *1* – атмофильные, *2* – литофильные, *3* – халькофильные, *4* – сидерофильные

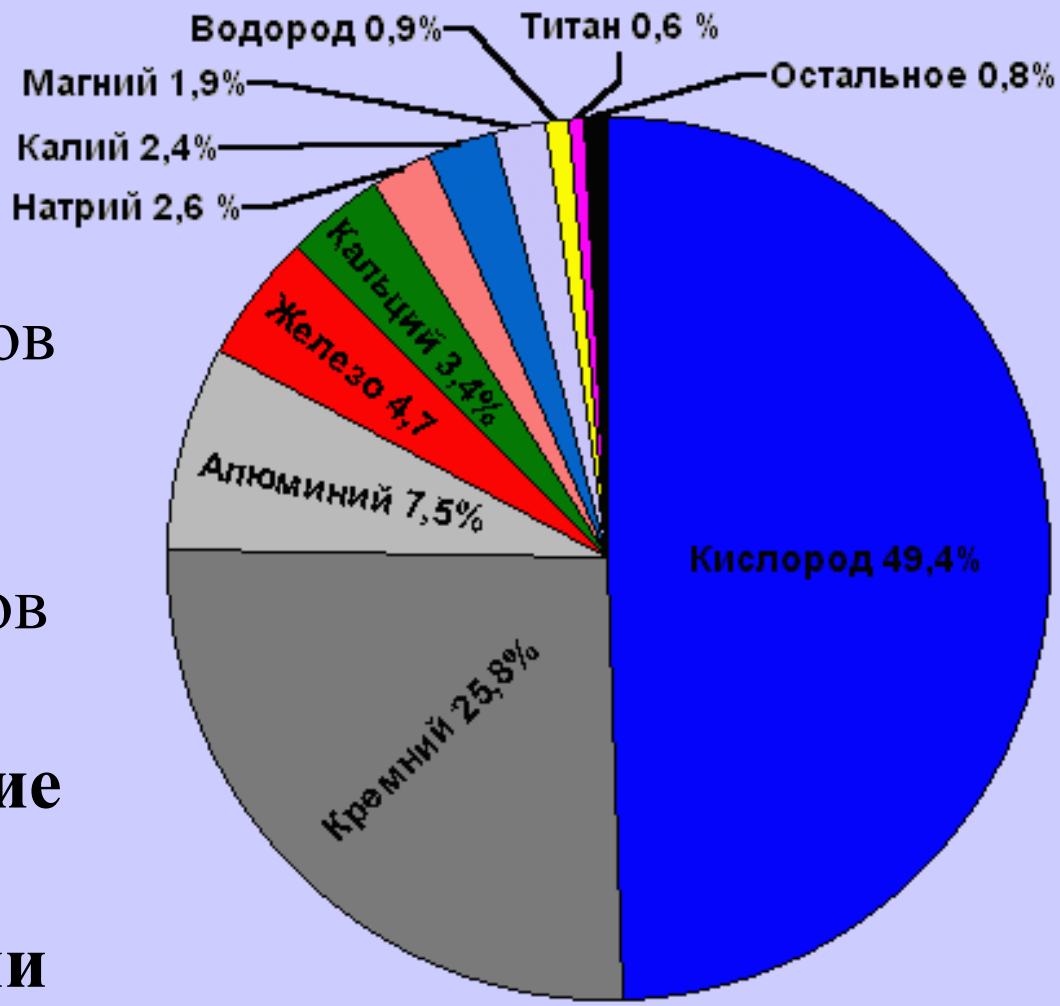
Атмофильные элементы – инертные газы и азот (N_2 - прочнейшая молекула)

Сидерофильные элементы – тяготеют к ядру Земли

Халькофильные элементы– тяготеют к соединениям с серой

Литофильные элементы – тяготеют к соединениям с кислородом и накапливаются в верхней (шлаковой зоне Земли – литосфере)

Состав Земной коры



Содержание элементов в Земной коре отличается от содержания элементов в Земле в целом, поскольку **химические составы коры, мантии и ядра Земли различны.**

Наиболее распространенные элементы земной коры

Среднее содержание элементов в породах земной коры, вес. %
(часто называется термином «кларк»)

8 наиболее распространенных элементов

Элемент	вес. %	ионный радиус, Å	объемный %
O^{2-}	**46,60**	1,40	**93,8 !!!**
Si^{4+}	**27,72**	0,42	0,86
Al^{3+}	8,13	0,51	0,47
Fe^{2+}	5,00	0,74	0,43
Mg^{2+}	2,09	0,66	0,29
Ca^{2+}	3,63	0,99	1,03
Na^{+}	2,83	0,97	1,32
K^{+}	2,59	1,33	1,83

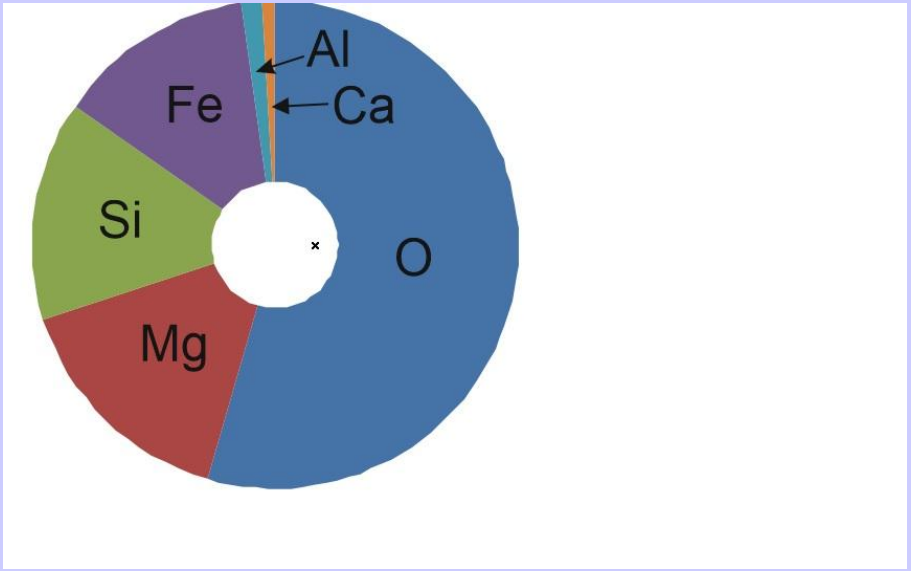
Химический состав Земных оболочек

Ele-ment	The Universe [6]	Whole Earth [7]	Earth's Crust [7]	Upper Mantle [7]	Lower Mantle [7]	Pyrolitic Homogeneous Mantle [8]
O	20.10	3.73	2.9	3.63	3.63	3.68
Na	0.06	0.06	0.12	0.03	$2 \cdot 10^{-3}$	0.02
Mg	1.08	1.06	0.09	0.97	1.09	1.24
Al	0.08	0.09	0.36	0.17	0.06	0.12
Si	1	1	1	1	1	1
S	0.52	–	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ca	0.06	0.06	0.14	0.12	0.05	0.09
Fe	0.9	0.9	0.11	0.14	0.14	0.16
Ni	0.05	–	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$

[7] Anderson, D. L.: Theory of the Earth. Blackwell Scientific Publications: Boston (1989) 366 pp.

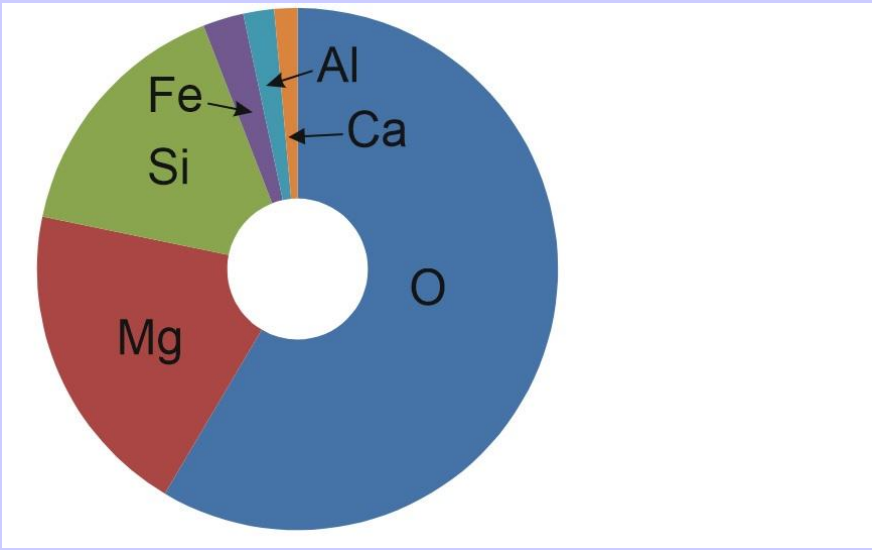
Распространенность элементов в мантии Земли

В пересчете на 1 атом Si



В земной коре и мантии:

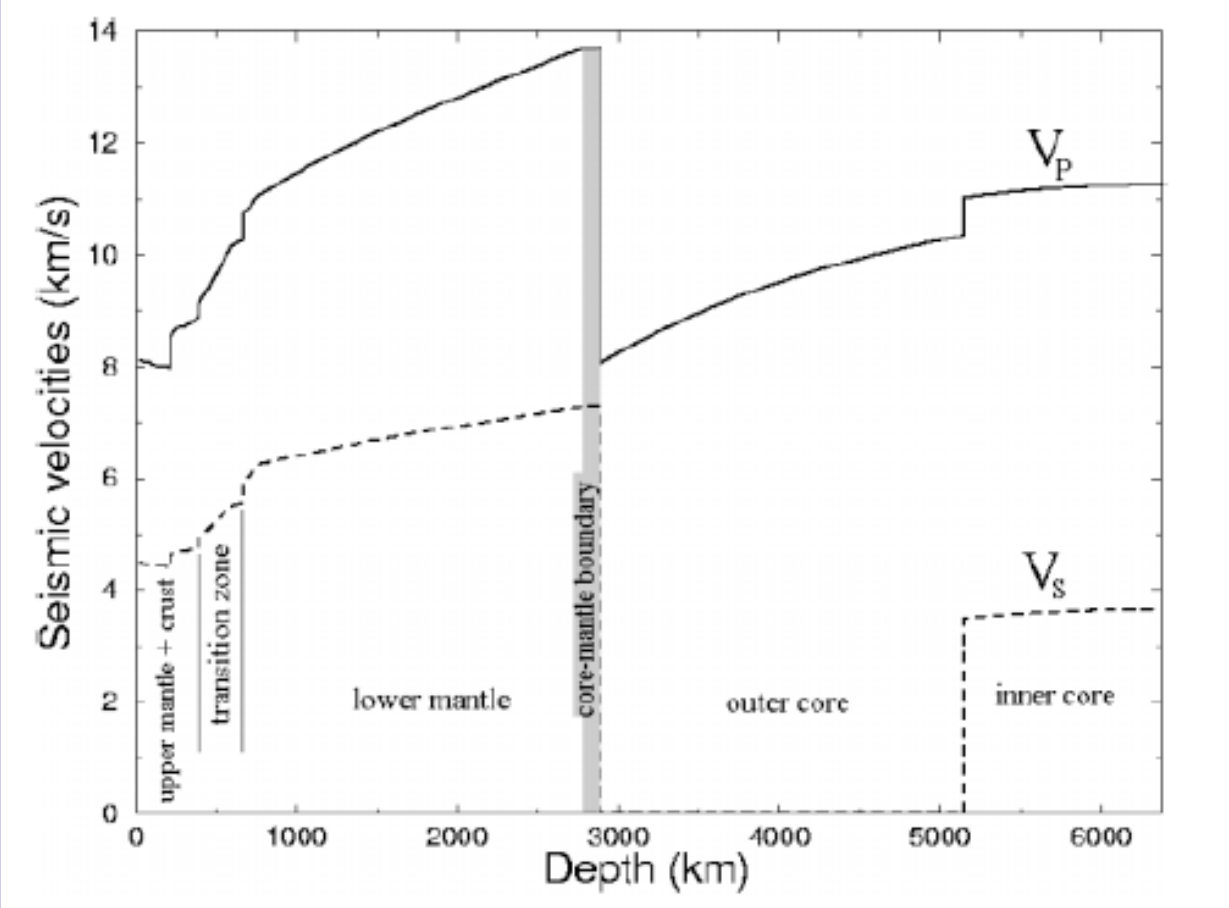
O - 3.73
Mg - 1.06
Si -1.0
Fe - 0.9
Al - 0.09
Ca - 0.06



По пиролитовой (примитивной) модели мантии:

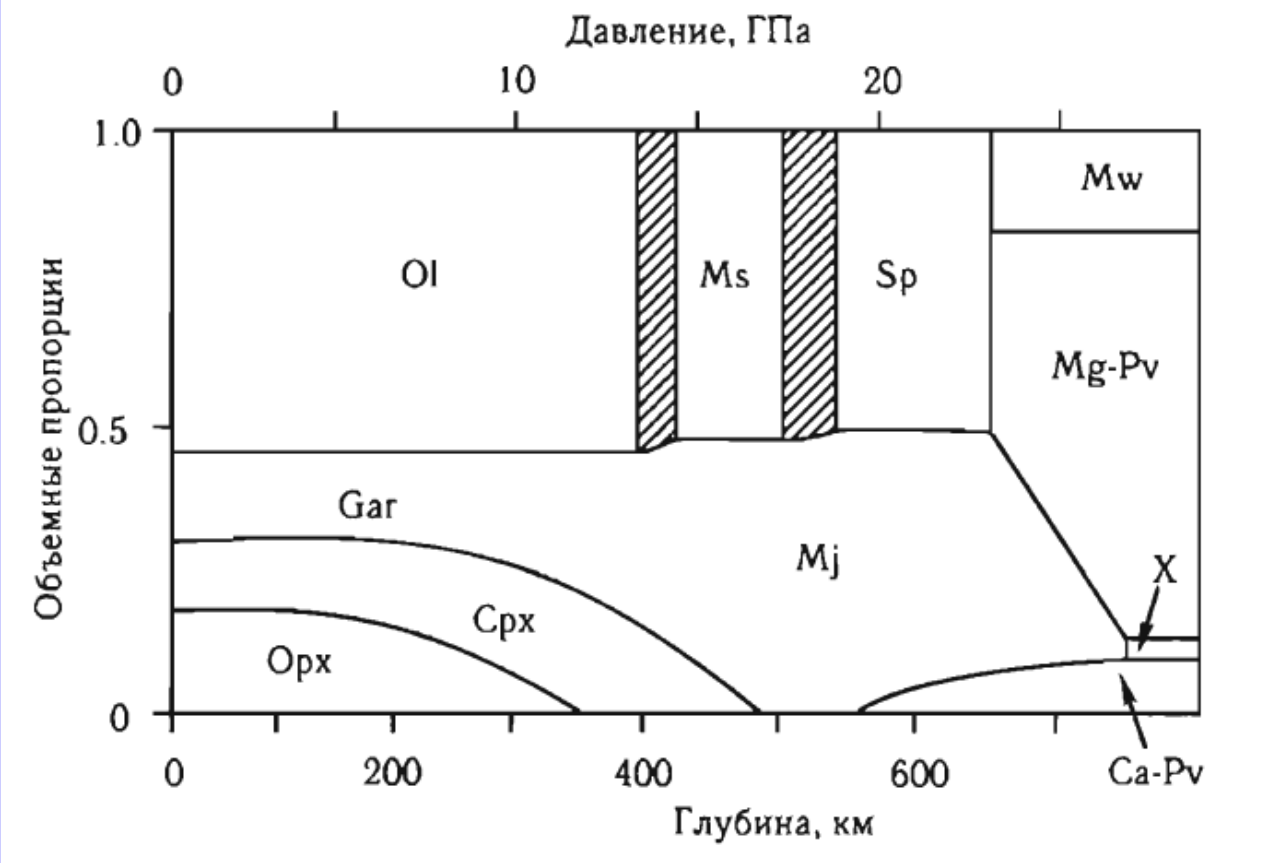
O - 3.68
Mg - 1.24
Si -1.0
Fe - 0.16
Al - 0.12
Ca - 0.09

Сейсмические данные



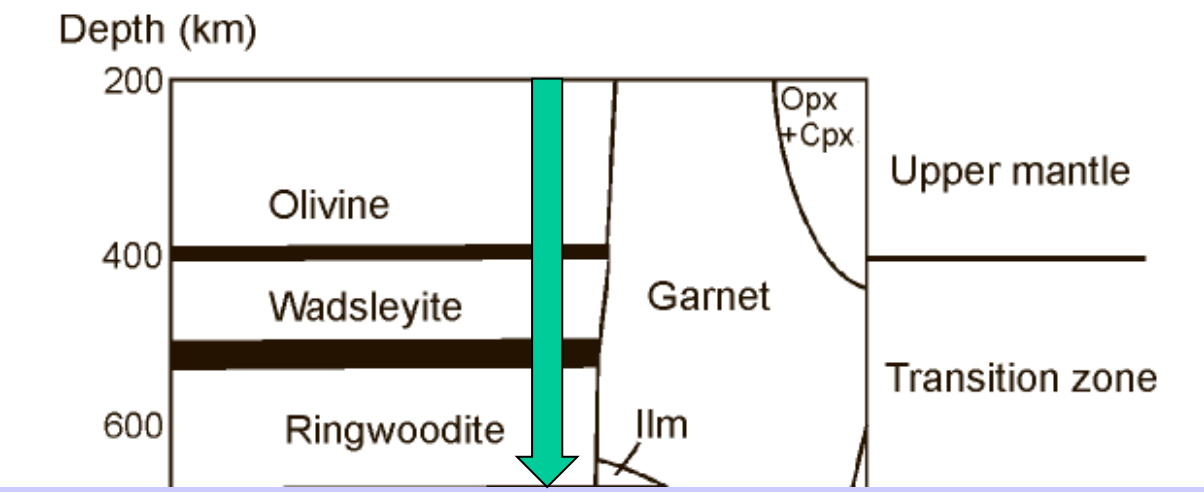
Минеральный состав Земных оболочек

Более 99% вещества во Вселенной находится под давлением, превышающим 1 ГПа



Ol - оливин; Gar - гранат; Cpx – моноклинные пироксены ; Opx - ромбические пироксены ; Ms вадслеит; Sp - шпинель; Mj – меджорит $Mg_3(Fe,Al,Si)_2/(SiO4)_3$; Mw - магнезиовюстит (Mg,Fe)O; Mg-Pv – магнезиальный перовскит ; Ca- Pv - кальциевый перовскит; X - предполагаемые A1-содержание фазы со структурами типа ильменита, кальций-феррита и/или голландита

Фазовые трансформации некоторых минералов в переходной зоне $(Mg,Fe)_2SiO_4$



Оливин
→
Вадслеит
→
Рингвудит

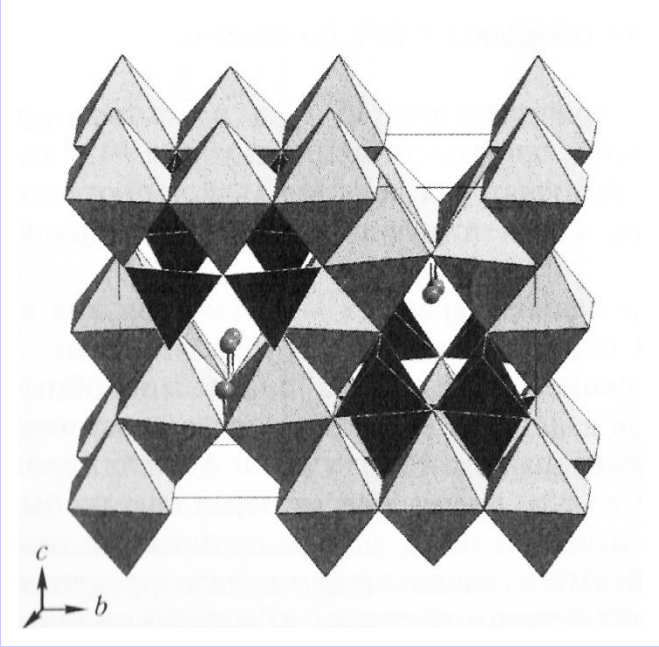
$2(Mg,Fe)SiO_3 = (Mg,Fe)_2SiO_4$ (вадслеит) + SiO_2 (стишовит).

Возможна и такая реакция

Весьма сложная оболочка, ограниченная глубинами 410 и 670 км и называемая «переходной мантийной зоной», преимущественно содержит фазы со структурами типа граната, вадслеита и шпинели, а также, вероятно, твердые растворы $(Mg,Al)(Si,Al)O_3$ со структурой типа ильменита (**акимотоит**, $MgSiO_3$).

Фазовые трансформации некоторых минералов в переходной зоне $(Mg,Fe)_2SiO_4$

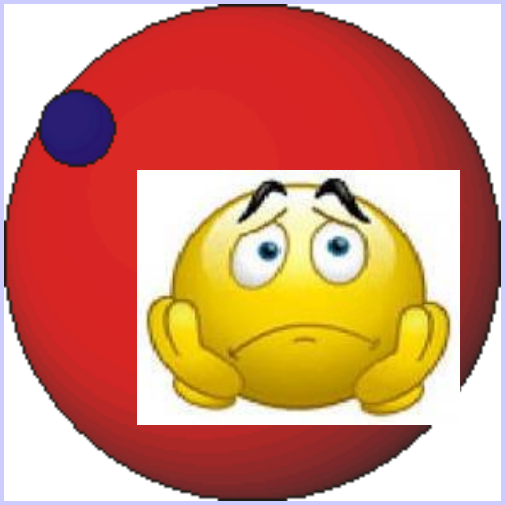
Вадслеит и **рингвудит** рассматриваются как главные аккумуляторы воды в переходной зоне (410-670 км), запасы которой превышают объем Мирового океана. Даже 0.1 мас.% H_2O в переходной зоне **эквивалентно покрывающей поверхность Земли водной оболочке мощностью в 1 км.**



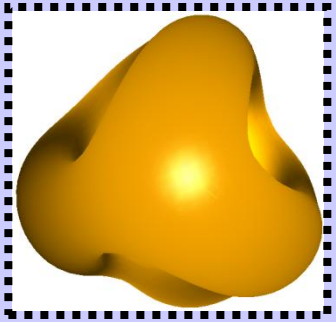
С кристаллохимической точки зрения эта особенность состава формально безводных вадслеита и рингвудита определяется заменой в их структурах ***части анионов O^{2-} на гидроксильные группы OH^-***. Предпосылкой для этого в структуре вадслеита служит присутствие атома O, который не участвует в SiO_4-тетраэдрах, а координирован лишь пятью атомами Mg. Таким образом, сумма валентных усилий на этом анионе - 1.67, что можно объяснить лишь вхождением до 33% группами OH и в сочетании с искажением катионных полиэдров.

O^{2-}

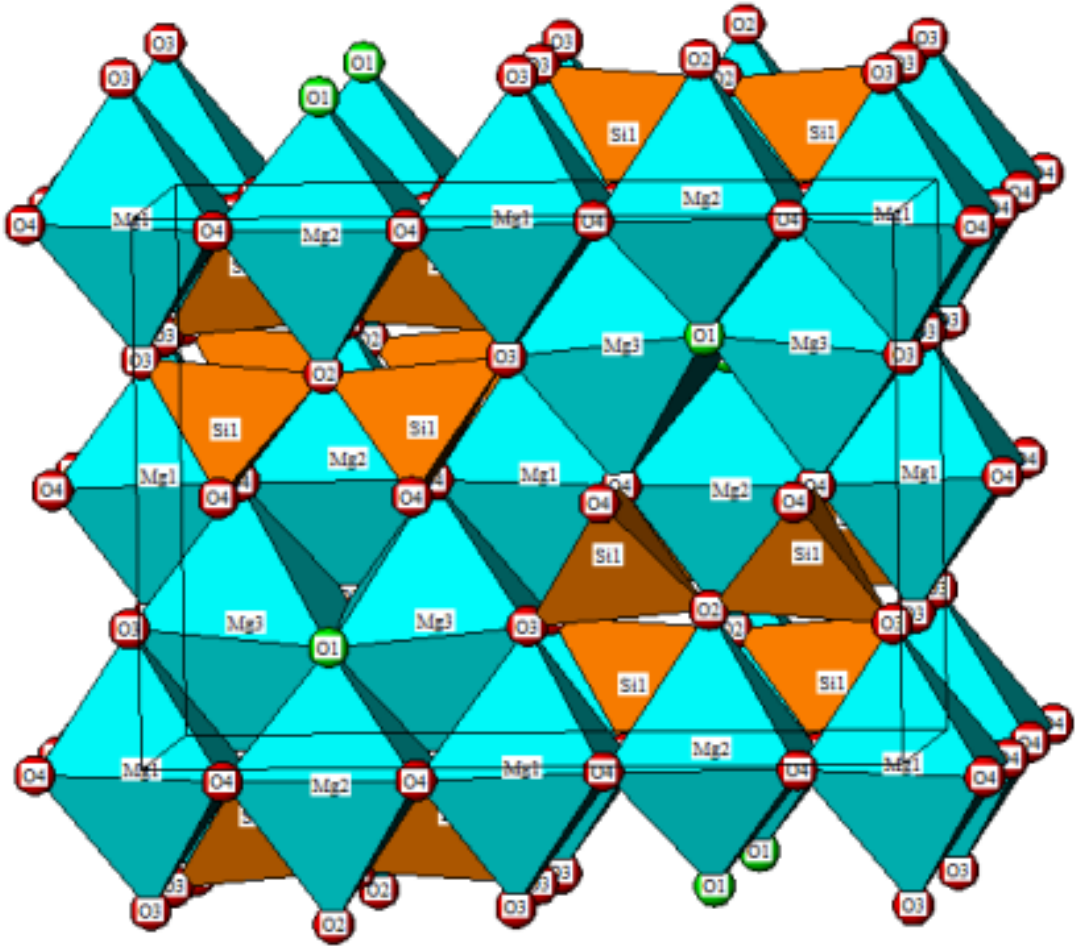
OH^{-}



Понятно, что это только первое приближение, атом в кристалле какой-то такой



F^{-}



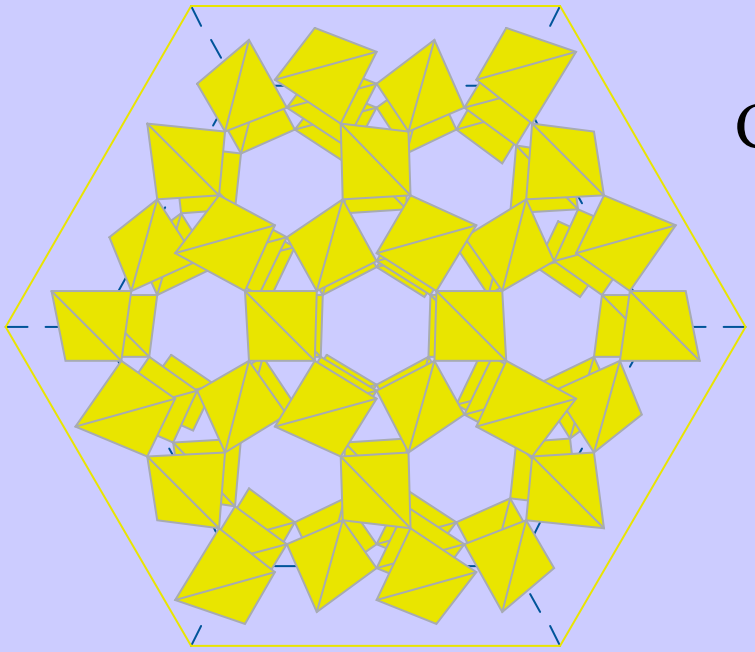
Кристаллическая структура вадслетита. OH – зеленые (позиция O1)

Фазовые трансформации некоторых известных минералов – SiO_2

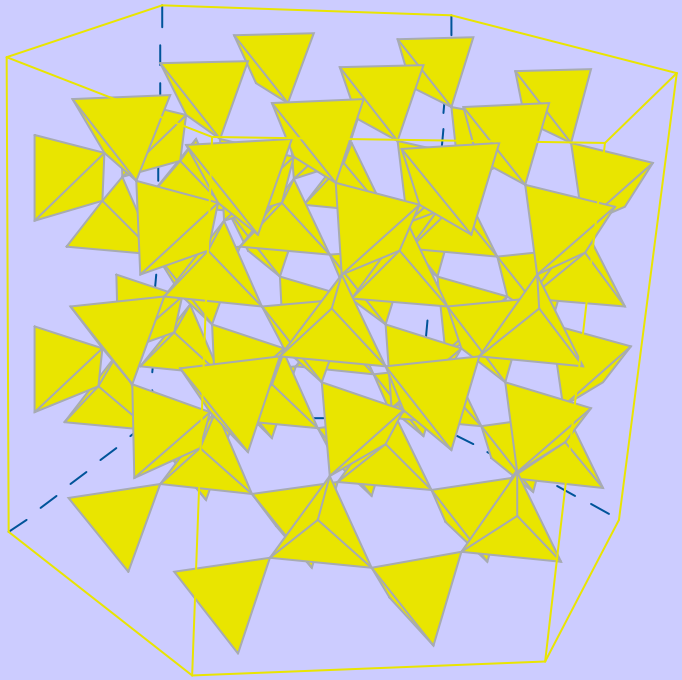
Каркасные силикаты

Полиморфные модификации кремнезема SiO_2

	Кварц -	тридимит –	кристобалит
Температура кристаллизации	870 С	1470 С	



Структура кварца



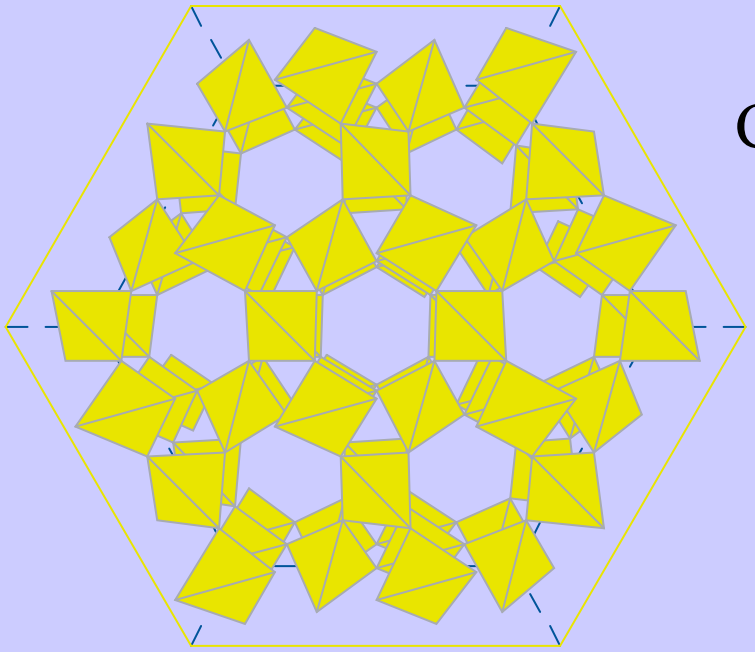
Фазовые трансформации некоторых известных минералов – SiO_2

Каркасные силикаты

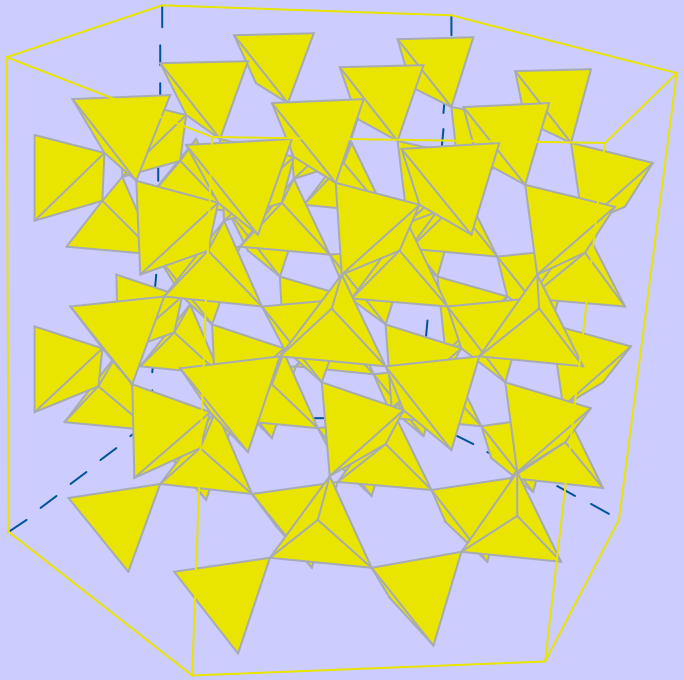
Полиморфные модификации кремнезема SiO_2

Кварц – коэсит - стишовит

Рост давления -->>>>>20 кБар (60 км) 75 кбар (230 км)

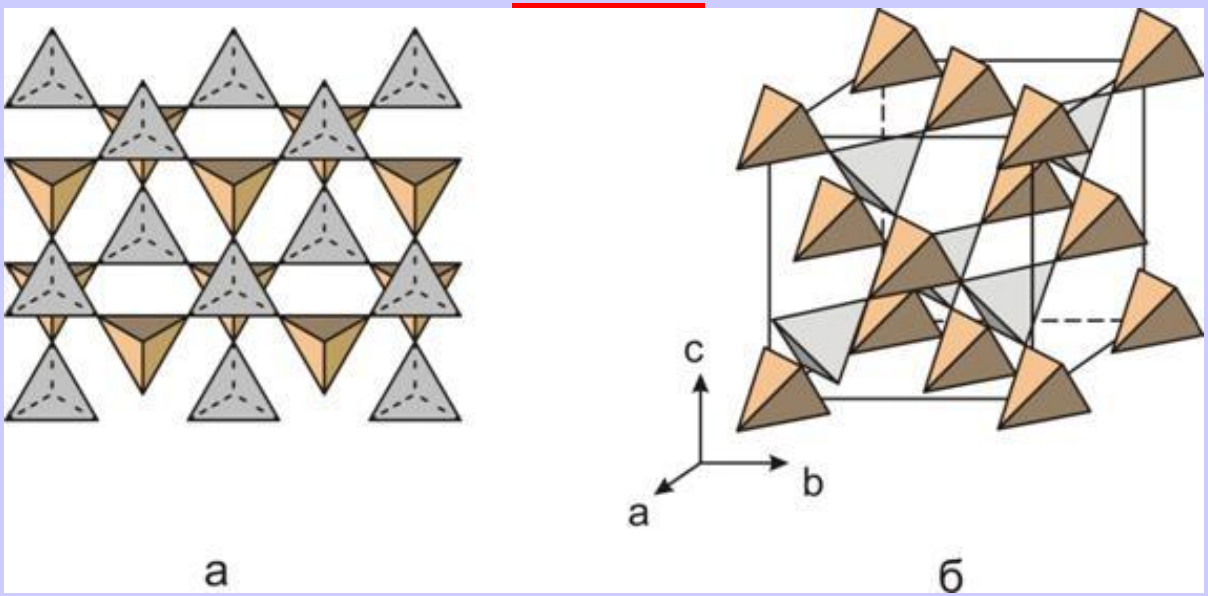


Структура кварца

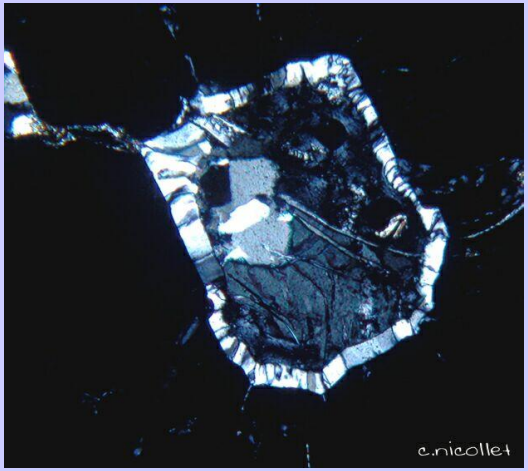


Коэсит

С ростом P ~ до 2 ГПа (60 км), *кварц* превращается в моонклинный **коэсит**



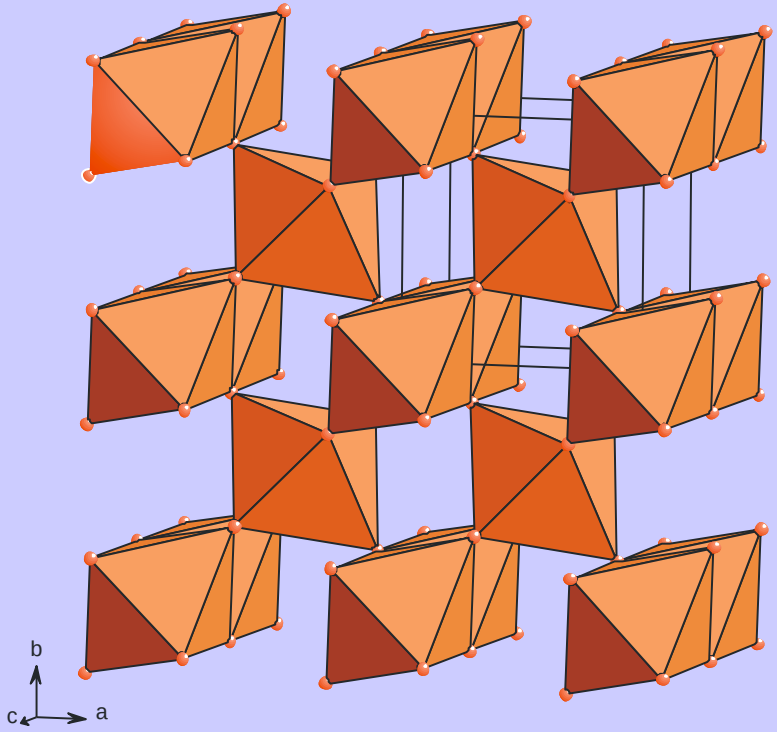
Синтезирован в 1953 американским химиком Коэсом. В 1960 году обнаружен в кварцсодержащих породах ударного метеоритного кратера в Аризоне. Коэсит устойчив в диапазоне давлений 20 — 75 кбар. При меньших давлениях переходит в кварц, при больших — в стишовит.



Стишовит

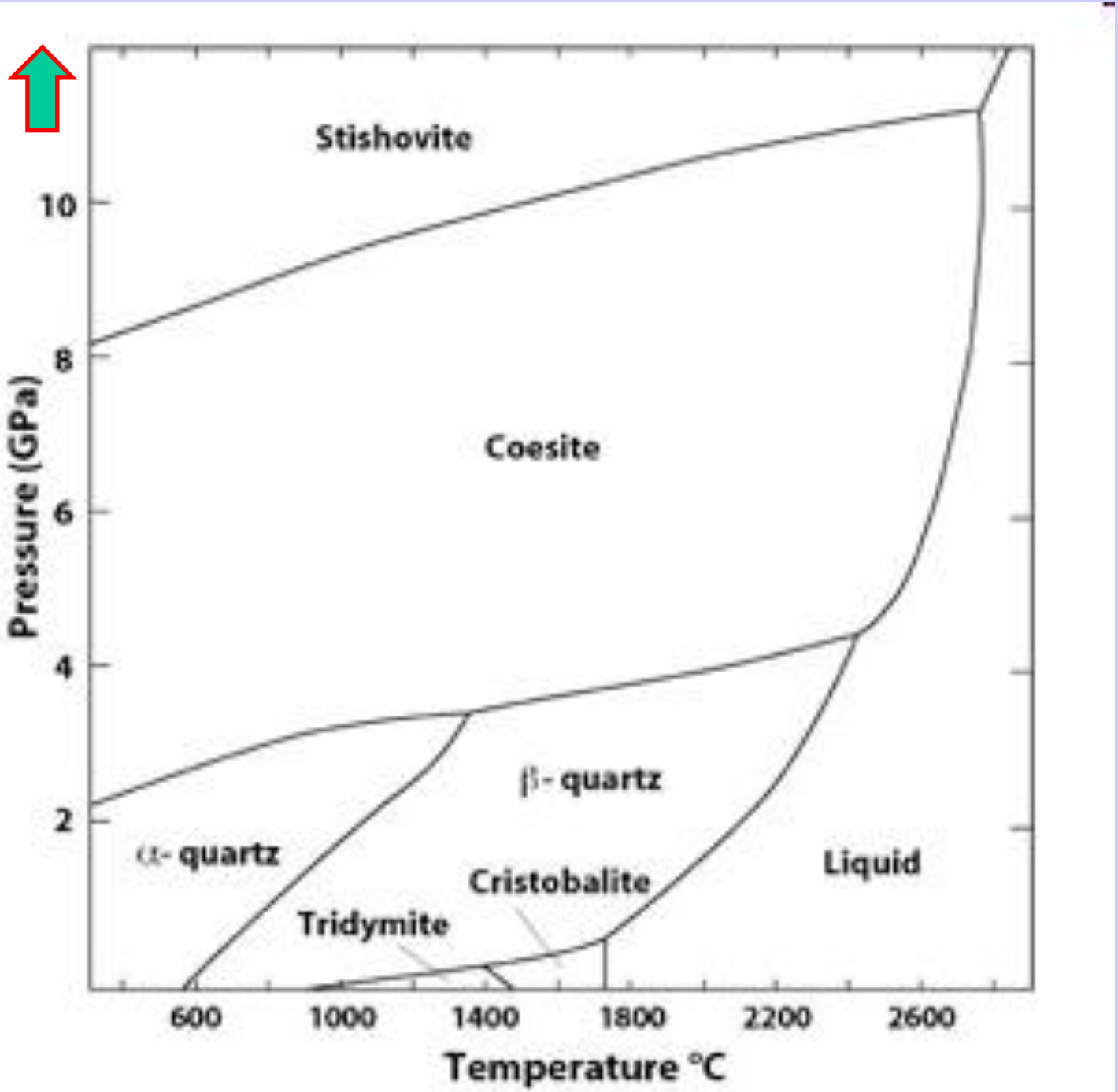
С ростом P ~ до 8 ГПа, существующим на глубине ~230 км, *коэсит* превращается в **стишовит**

КЧ=6!!!!!!



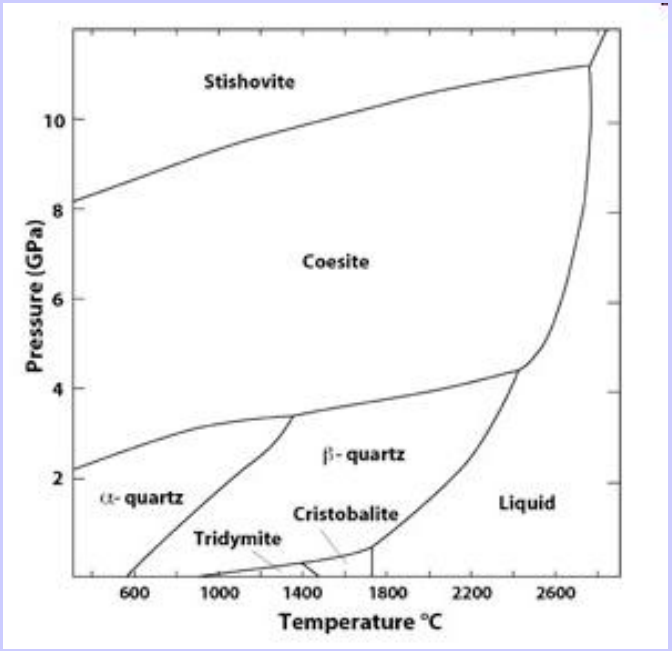
Выпускник геологического факультета С. Стишов в 1961 году, будучи аспирантом, получил новую модификацию кремнезёма, которая вскоре была обнаружена в Аризонском метеоритном кратере и названа в его честь.

Сейчас он академик, директор ИФВД РАН и заведующий кафедрой физики конденсированного состояния вещества в экстремальных условиях в МФТИ.

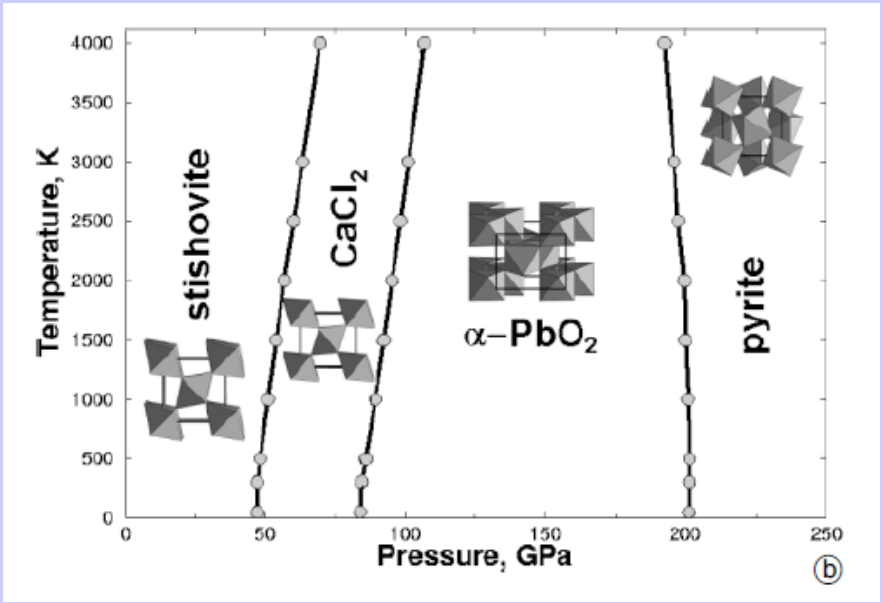

Stishovite
Coesite
β- quartz
α- quartz
Cristobalite
Tridymite
Liquid
Pressure (GPa)
10
8
6
4
2
600
1000
1400
1800
2200
2600
Temperature °C

А что, глубже больше ничего интересного и вкусного не будет?

Фазовые трансформации некоторых известных минералов – SiO_2



Хорошо известно, что поле устойчивости стишовита (стр. тип рутила) ограничено диапазоном давлений 8-50 ГПа. При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа **$CaCl_2$**

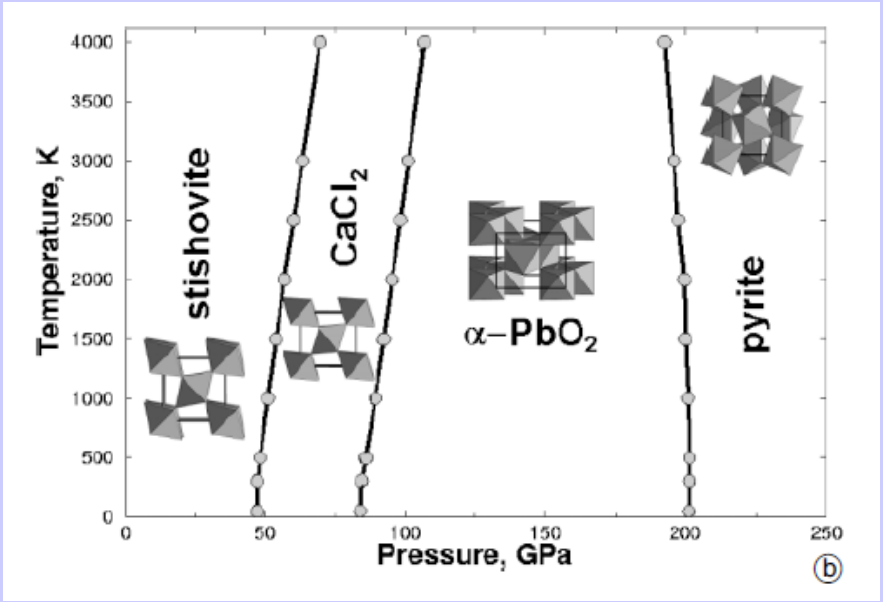


Еще глубже ≈2300 км (90 ГПа):
SiO_2 (с.т.$CaCl_2$) → **зейфертит**
Это структурный тип типа
α-PbO_2

Расчеты показывают, что при 210 ГПа появляется фаза со структурой **«пирита»,** которую нельзя описать с позиций ПУ анионов.

Фазовые трансформации некоторых Известных минералов – SiO_2

Тем не менее, она очень плотная (на 3,2% плотнее зейферита при давлении перехода). Структура «пирита», безусловно относительная - мостиковые расстояния O-O слишком длинные, чтобы считаться полноправной связью - 2.385 A при 0 ГПа и 2.043 A при 260 ГПа. Все HP полиморфы SiO_2 высоко-ионные: Si +3.23 в стишовите, +3.20 в зейферите, +3.17 в «пирите». Аналогичные переходы в «пиритовую структуру» экспериментально

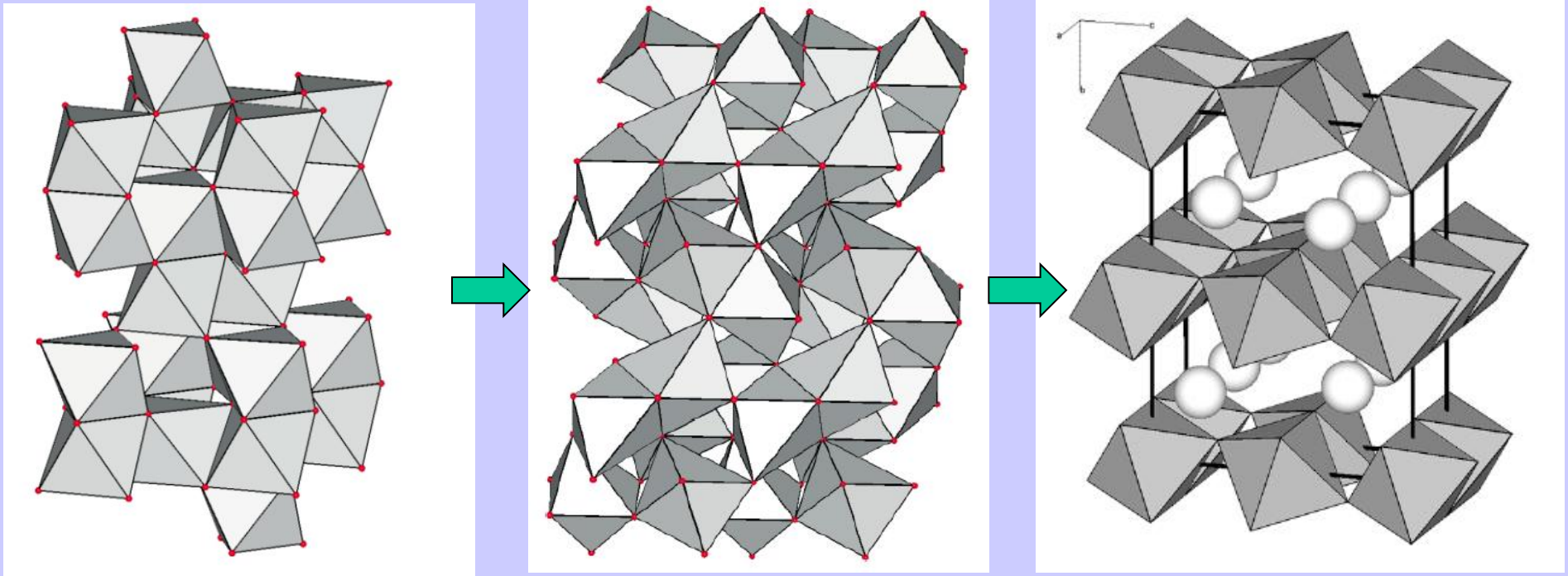


зафиксированы при высоких P в соединениях SnO_2, RuO_2, PbO_2 и GeO_2 (модельные структуры!!)

- *Haines, J.; Leger, J. M.; Schulte, O.: Pa3 modified fluoritetype structures in metal dioxides at high pressure. Science 271 (1996) 629–631.*
- *Ono, S.; Tsuchiya, T.; Hirose, K.; Ohishi, Y.: High-pressureform of pyrite-type germanium oxide. Phys. Rev. B68 (2003)art. 014103.*

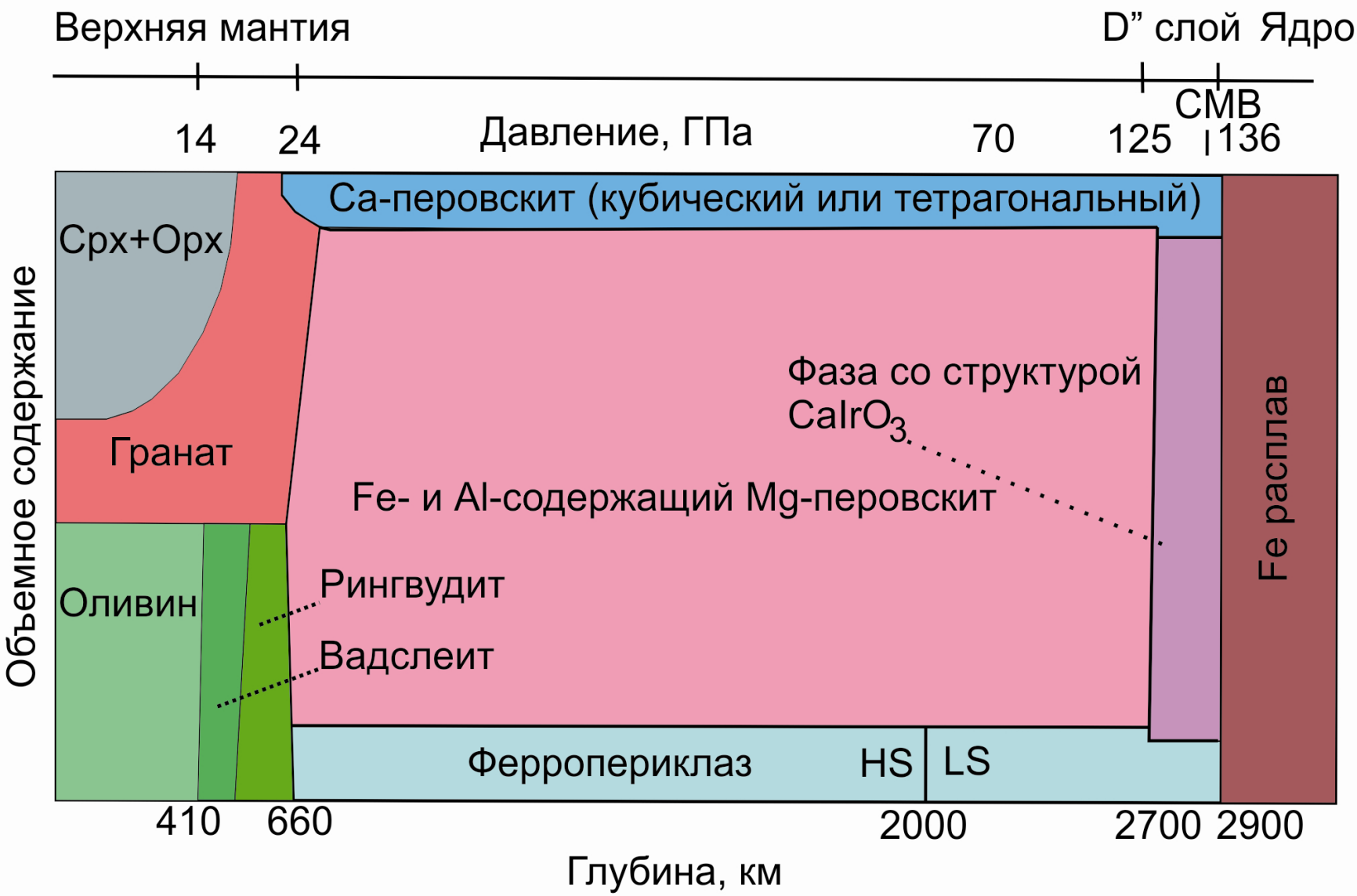
Фазовые трансформации некоторых известных минералов – Al_2O_3 корунд

При 85 ГПа Al_2O_3 испытывает фазовый переход из структурного типа корунда в структуру типа $Rh_2O_3(II)$. Есть основания предполагать, что $Rh_2O_3(II)$ при **130 ГПа** переходит в пост-перовскитовую структуру «$CaIrO_3$ ($GdFeO_3$)»



А есть ли они в нижней мантии?

Минеральный состав Земных оболочек



Фазовые трансформации минералов нижней мантии MgO - периклаз

MgO существует с структурном типе NaCl (B1) до 300-500 GPa и температур плавления. При сверхвысоких давлениях происходит переход в CsCl-тип (B2)

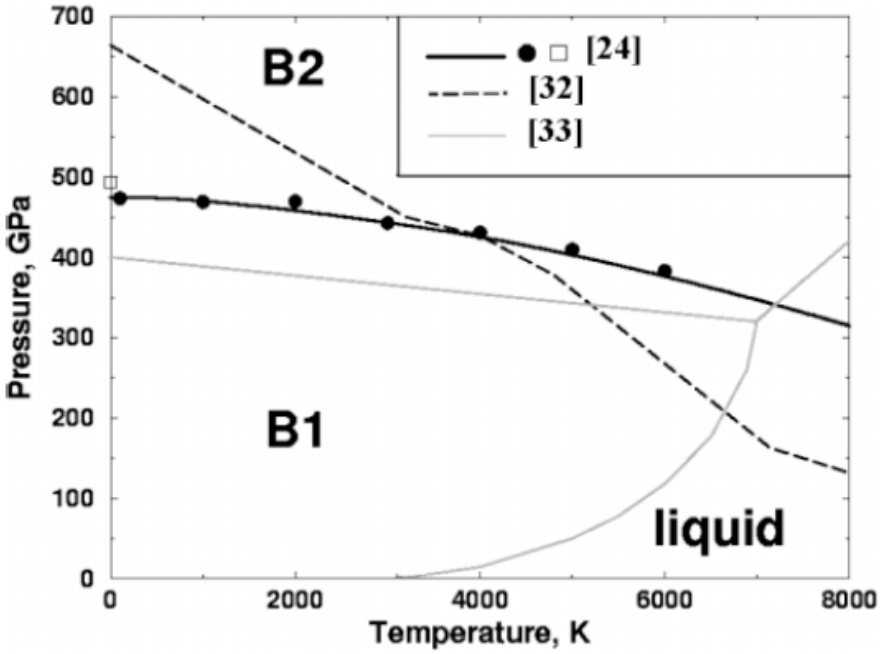
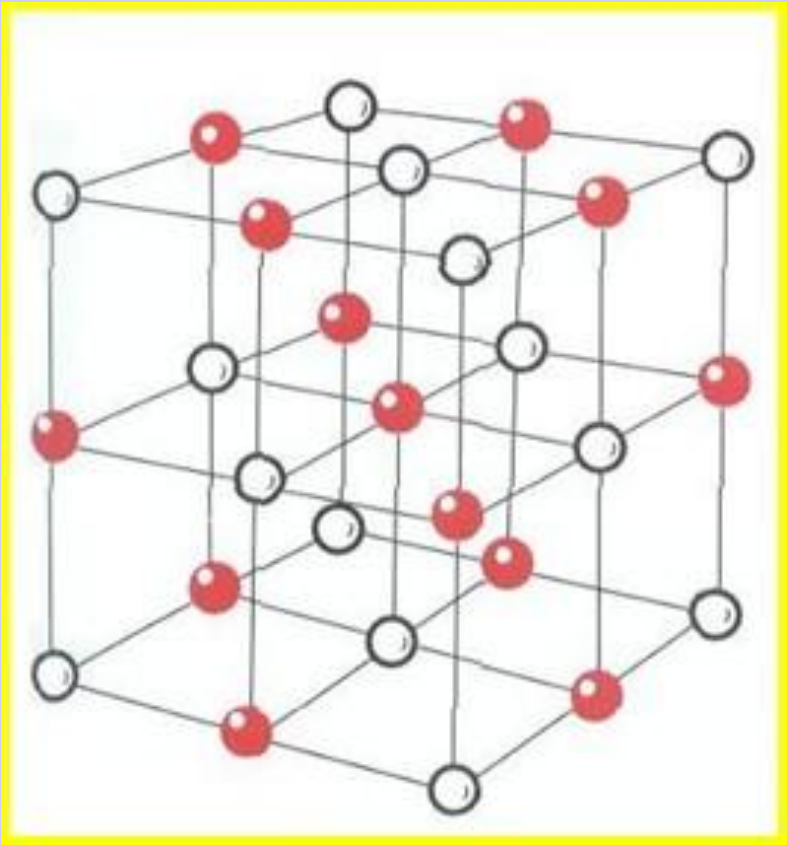
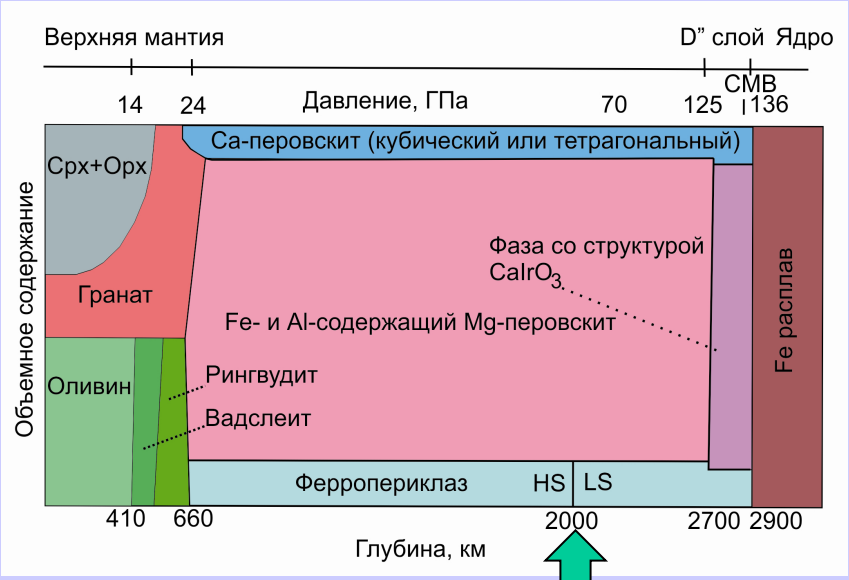


Fig. 3. Phase diagram of MgO (adapted from [24]). Calculations [24]: *solid black line* – result of integration of the Clapeyron slopes, *solid circles* – direct calculations, *open square* – static transition pressure.



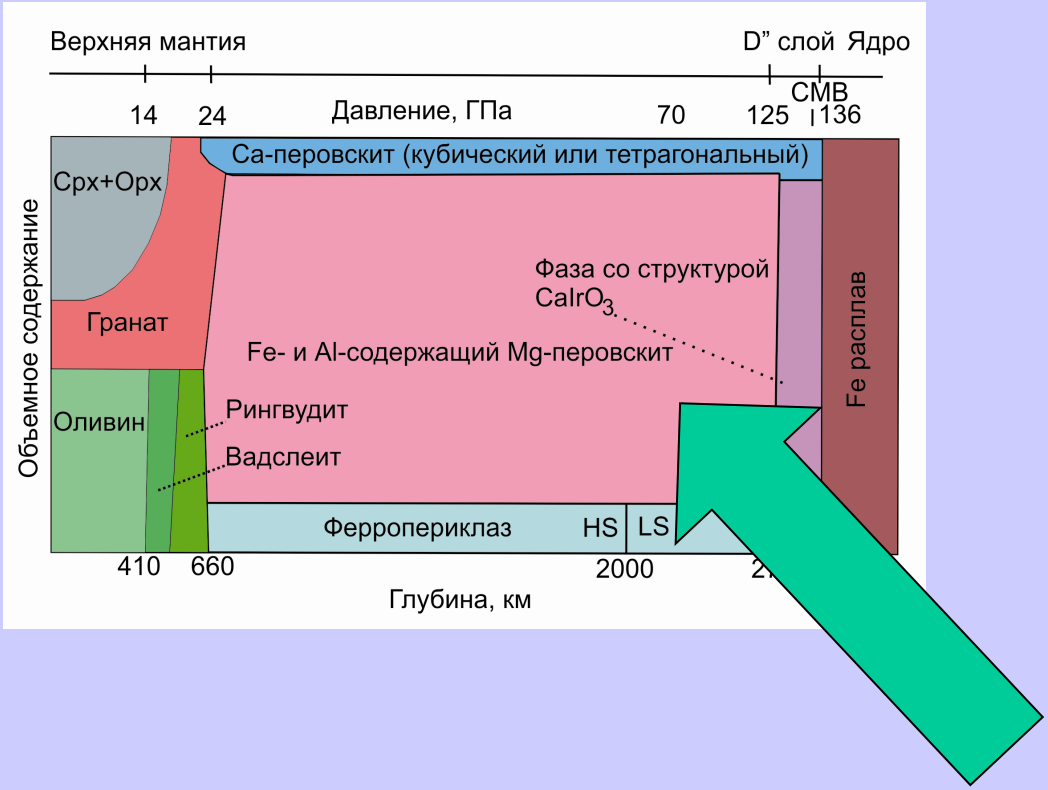
Фазовые трансформации минералов нижней мантии: MgO (периклаз) – FeO (вюстит)

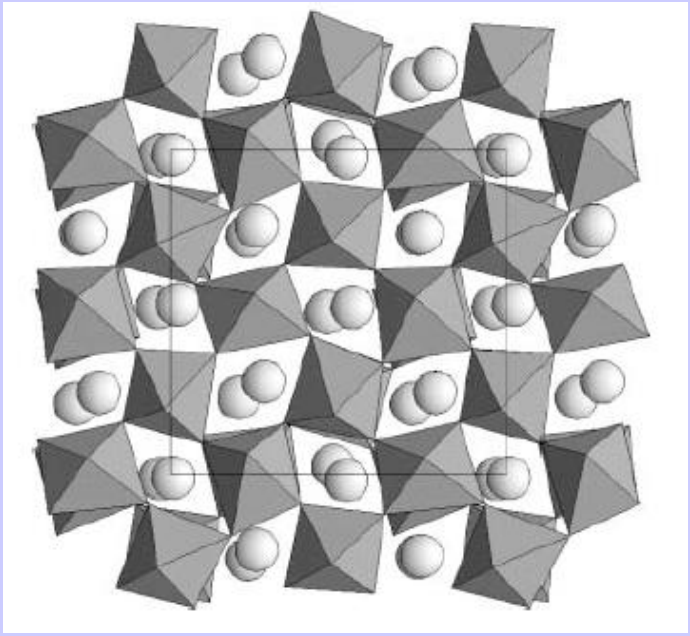
В нижней мантии MgO содержит 10–20 мольных % Fe. Экспериментально установлено, что при 60–70 GPa магнезиовюстит $(Mg_{0.83},Fe_{0.17})O$ (иногда его называют ферропериклаз) испытывает фазовый переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Это соответствует глубинам около 2000 км.



Распад твердого раствора (Mg,Fe)O на чистые оксиды в условиях мантии Земли большинством исследователей ставится под сомнение. От 1500 км. в FeO **прогнозируется металлизация межатомных связей**.

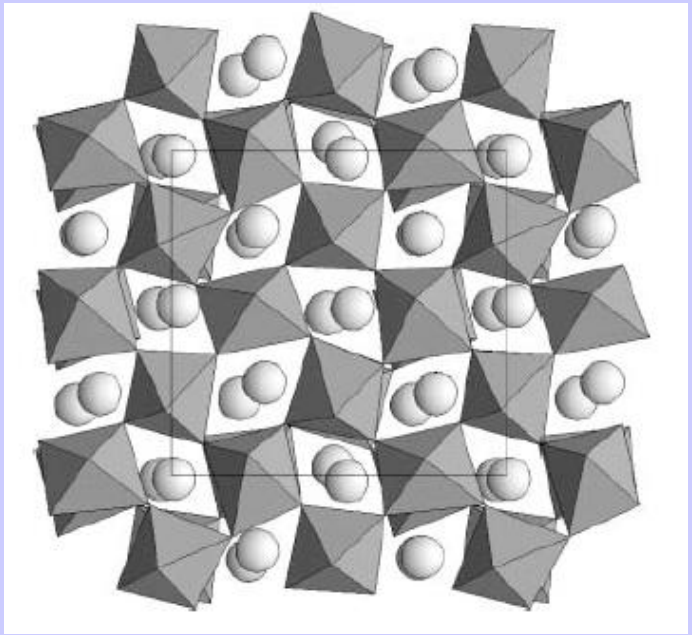
Бриджманит $MgSiO_3$

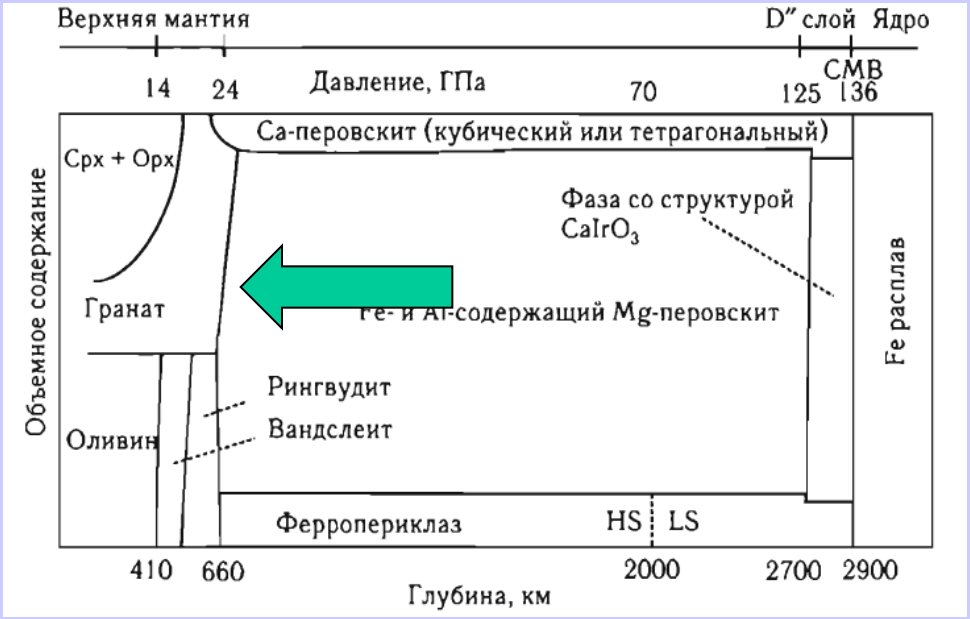




$MgSiO_3$ -перовскит

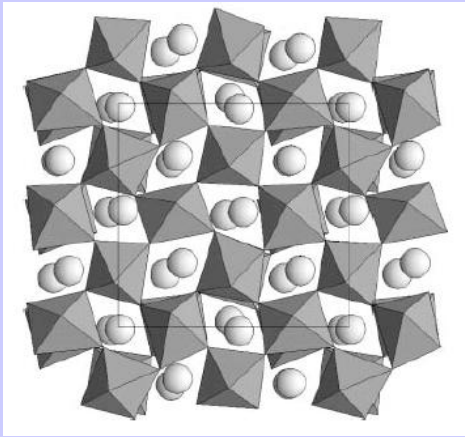
Ромбический перовскит $MgSiO_3$
Главный минерал мантии Земли. (75% объема нижней мантии, или почти 40% объема всей Земли)
Образуется в результате реакций распада оливина, гранатов и пироксенов на глубинах 650 км.
Устойчив до слоя D``



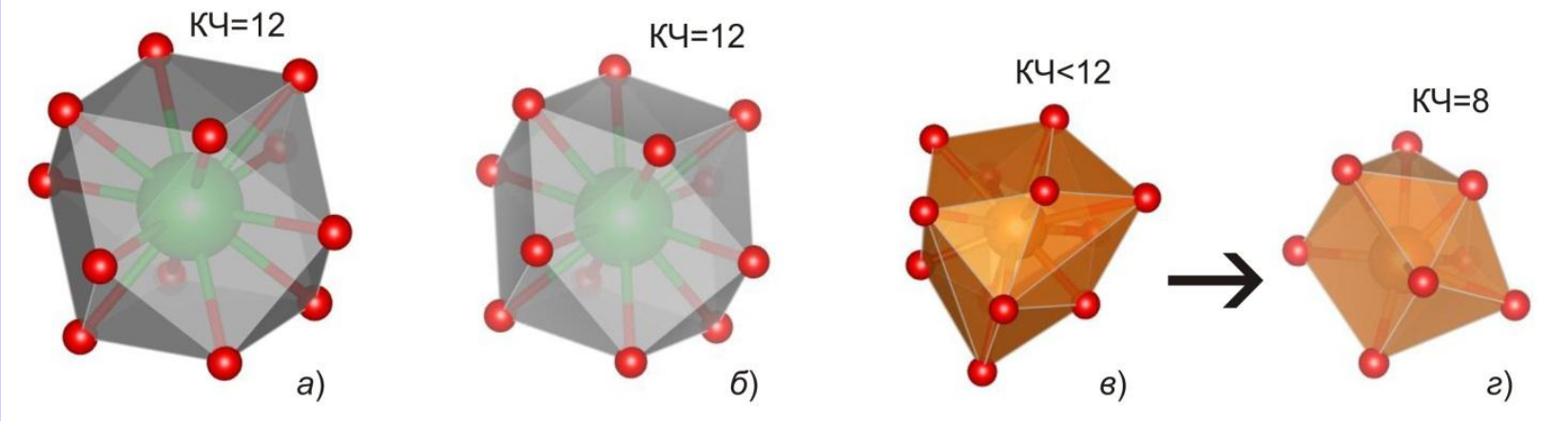


В самой нижней части мантии Земли, на границе с ядром, есть странный слой D`` - это тот самый слой, через который тепло ядра переходит в мантию. Свойства слоя D", изученные сейсмологами еще в 1950-е годы, оказались очень необычными и никак не находили разумного объяснения.

$MgSiO_3$ -перовскит

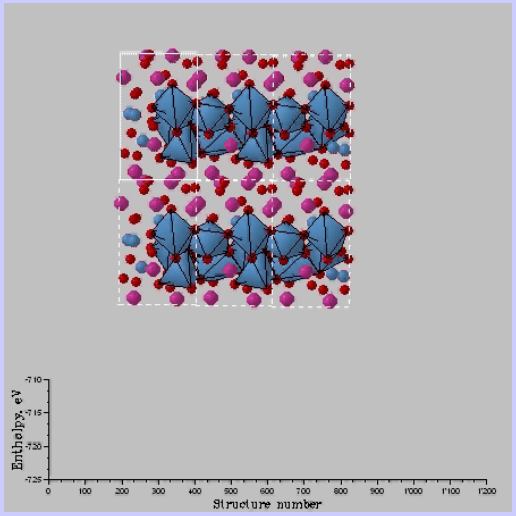


Ромбический перовскит $MgSiO_3$ Главный минерал мантии Земли. (75% объема нижней мантии, или почти 40% объема всей Земли) Образуется на глубинах 650 км. Устойчив до слоя D``



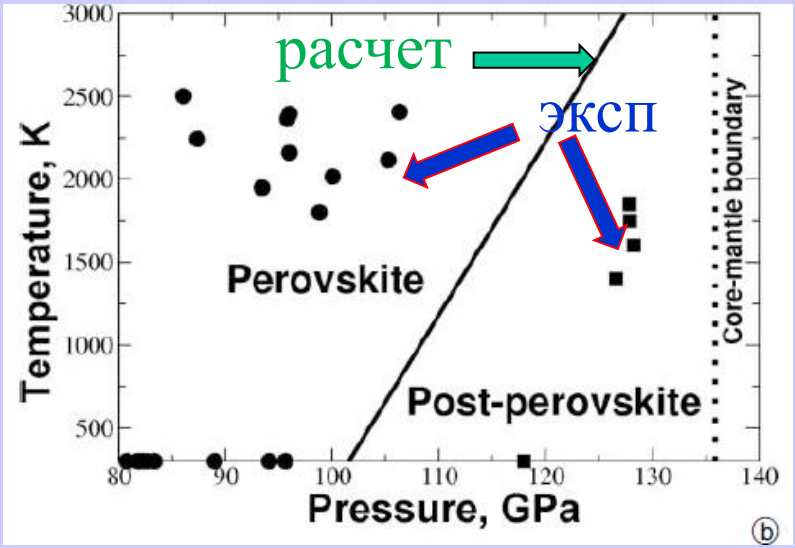
Крупные координационные полиэдры в соединениях структурных типов перовскита и GdFeO3: а) неискаженный кубоктаэдр BaO_{12} в $BaTiO_3$ б) искаженный кубоктаэдр BaO_{12} в $BaTiO_3$ (пр. гр. P4mm), в) 12 ближайших соседей Mg в бриджманите $MgSiO_3$,
г) 8-вершинный полиэдр вокруг Mg в бриджманите $MgSiO_3$

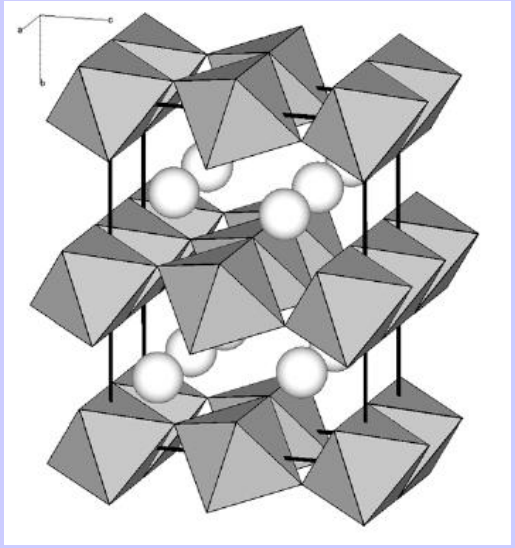
$MgSiO_3$ - постперовскит



В 2004 году Артемом Огановым было теоретически предсказано, что при давлениях порядка 130 ГПа перовскит преобразуется в «слоистый» ***постперовскит,*** которую Оно синтезировал в лаборатории. Практически одновременно он был также синтезирован в Токийском университете. Изоструктурные соединения:

$GdFeO_3$, $CaIrO_3$,
ряд сульфидов,
бромидов и йодидов.





- *Oganov A.R., Ono S.* Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO3 in Earth's D'' layer // Nature. 2004. No. 430. P. 445-448.
- *Murakami M. Hirose K., Sata N., et al.* Phase transition of MgSiO3 perovskite in the deep lower mantle // Science. 2004. V. 304. P. 855-858

Верхняя мантия

D” слой Ядро

14 24 Давление, ГПа 70 125 CMB 136

Ca-перовскит (кубический или тетрагональный)

Cpx+Opx

Гранат

Фаза со структурой $CaIrO_3$

Fe- и Al-содержащий Mg-перовскит

Fe расплав

Оливин

Рингвудит

Вадслеит

Ферропериклаз HS LS

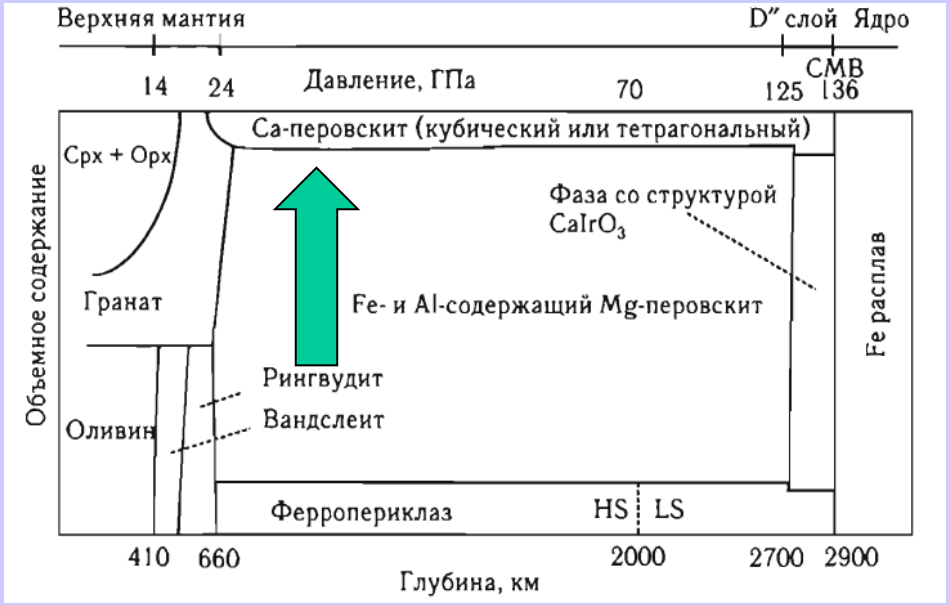
410 660 2000 2700 2900

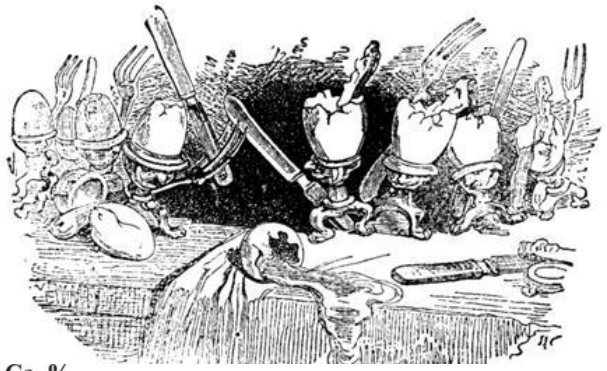
Объемное содержание

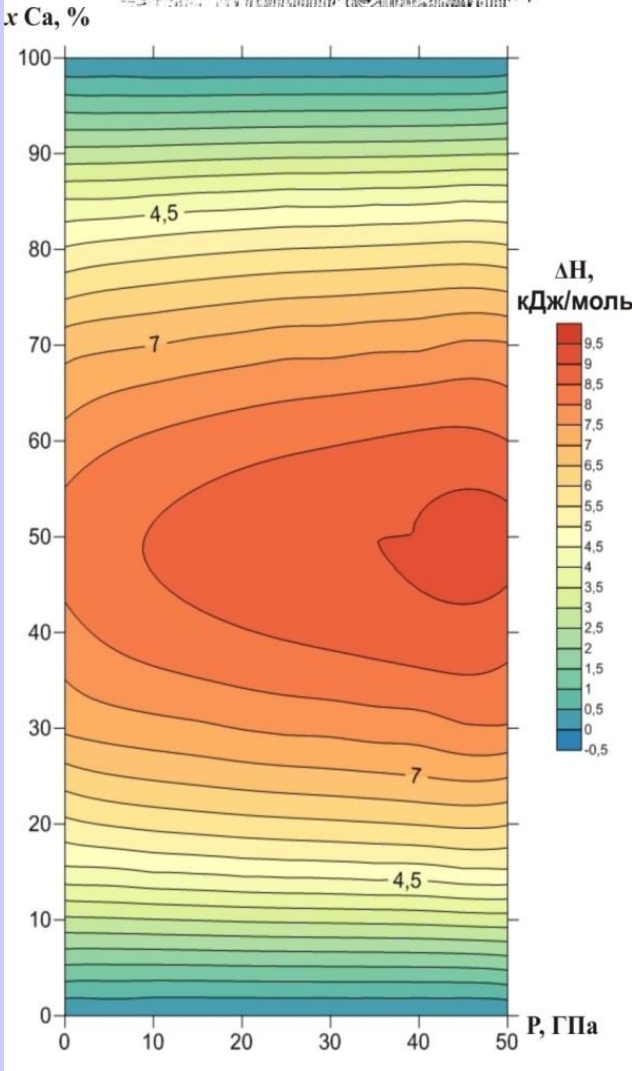
Глубина, км

$CaSiO_3$ - перовскит

Кубический (тетрагональный) перовскит (Ca-Pv) до 7–8 объемных % нижней мантии)

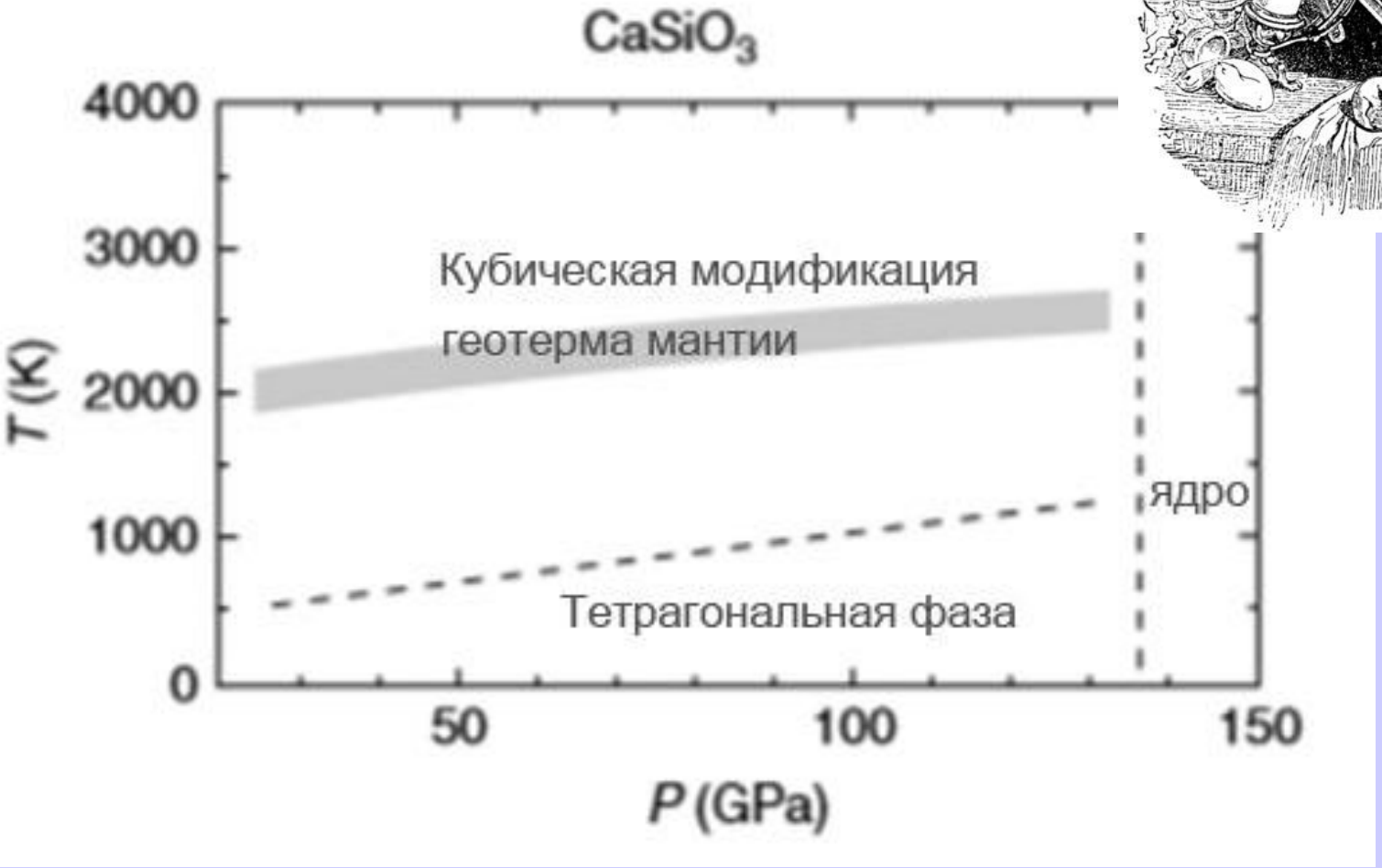






Смесимость с $MgSiO_3$ – крайне ограничена из-за больших энтальпийных эффектов (увеличивающихся с ростом *P*!). В условиях мантии более вероятна кубическая фаза, тетрагональная стабильна при более низких температурах. Потенциальный резервуар Al (дискуссионно).

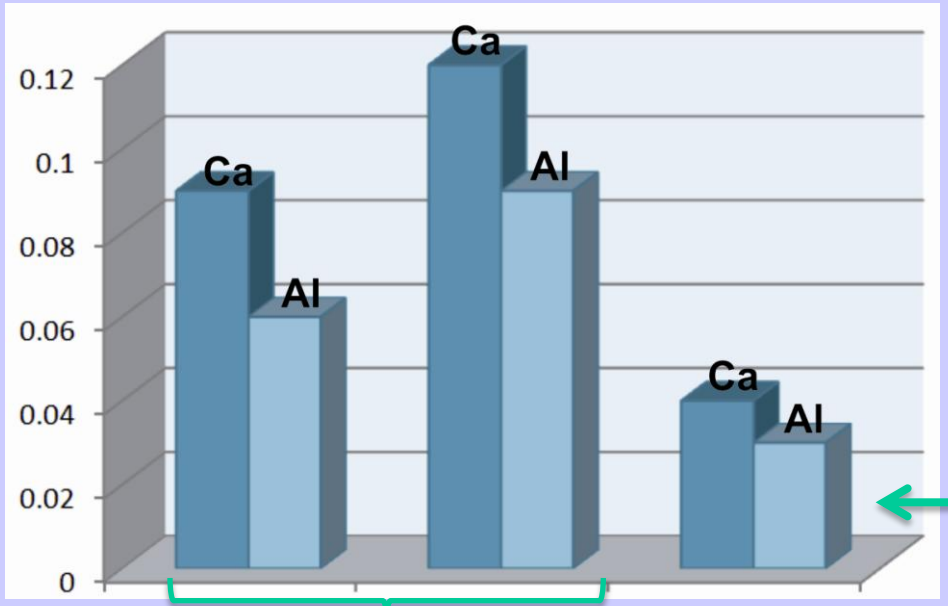
$CaSiO_3$ - перовскит



$CaSiO_3$ диаграмма, полученная на основе экспериментов в алмазных наковальнях [*Kurashina* и др., 2004] и [*Ono и др.*, 2004]. Затененная область представляет собой геотерму мантии согласно [*Brown и Shankland*,1981].

Распространенность элементов в мантии Земли

В пересчете на 1 атом Si



[*Irifune and Tsuchiya*, 2007]

Ca 0.04 - 0.07

Al 0.03-0.06

?

с учетом вхождения Al в $MgSiO_3$

Результаты расчетов показали, что среднее содержание пяти наиболее распространенных элементов в мантии Земли в пересчете на один атом Si следующее:

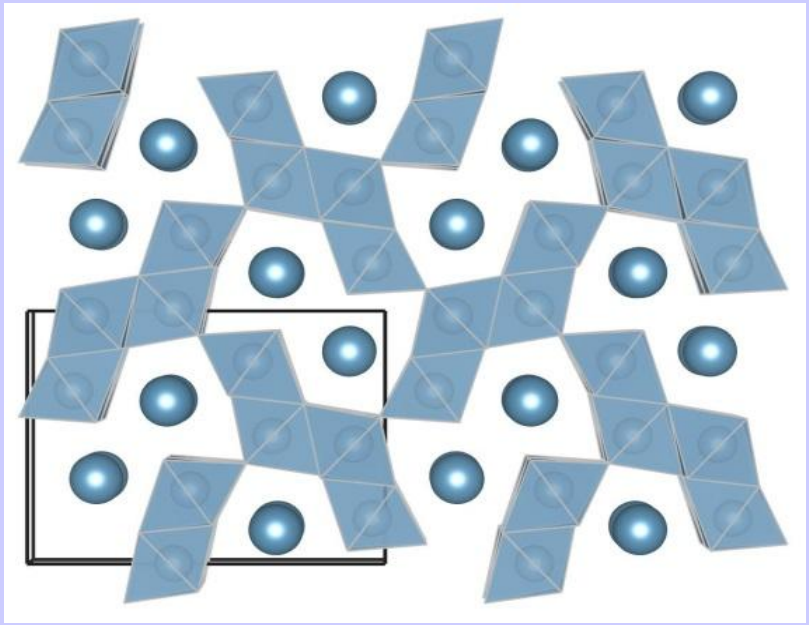
O - 3.59
Mg - 1.05
Si -1.0
Fe - 0.082
Al - 0.048
Ca - 0.03.

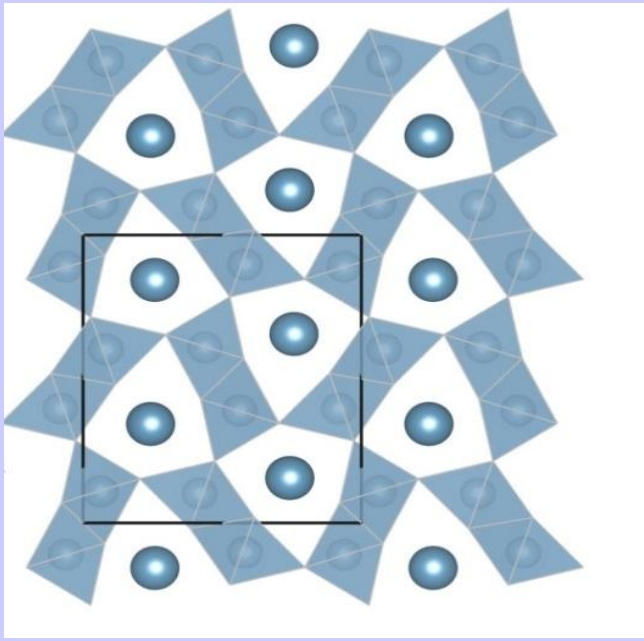
не все количество Ca и Al в мантии может быть сосредоточено в этих перовскитовых фазах

Собственные фазы Ca и Al

???

$CaAl_2O_4$ в мантии Земли



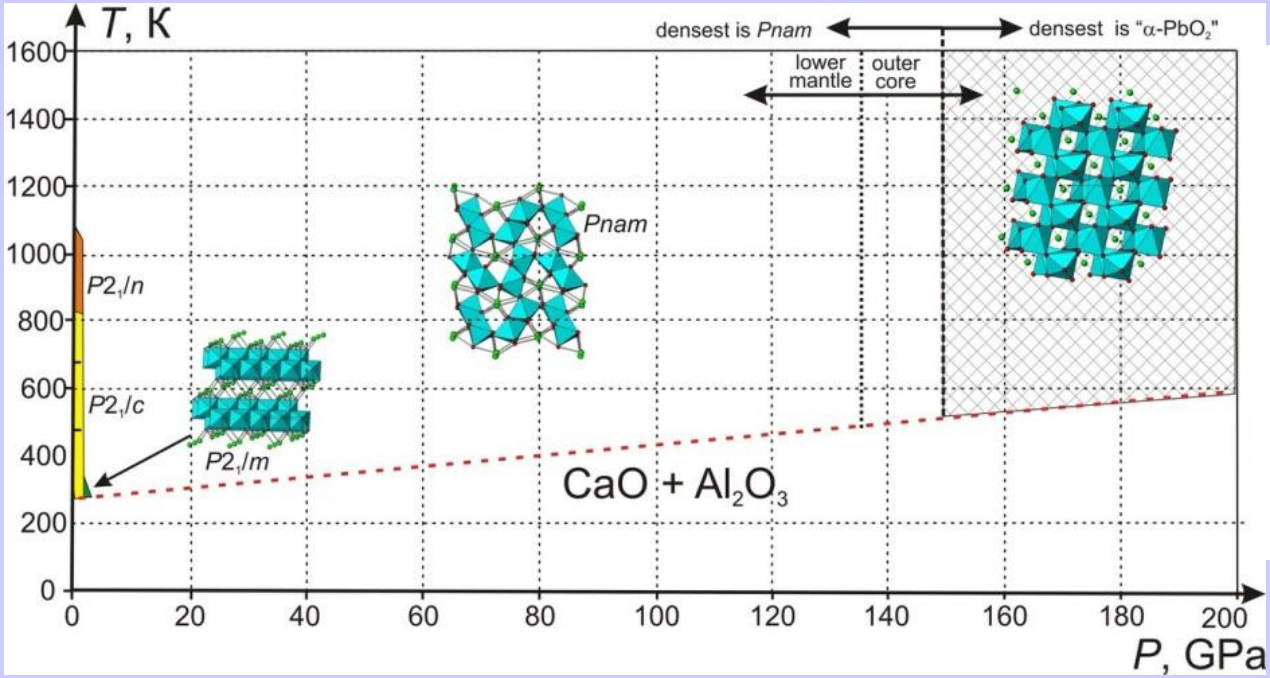


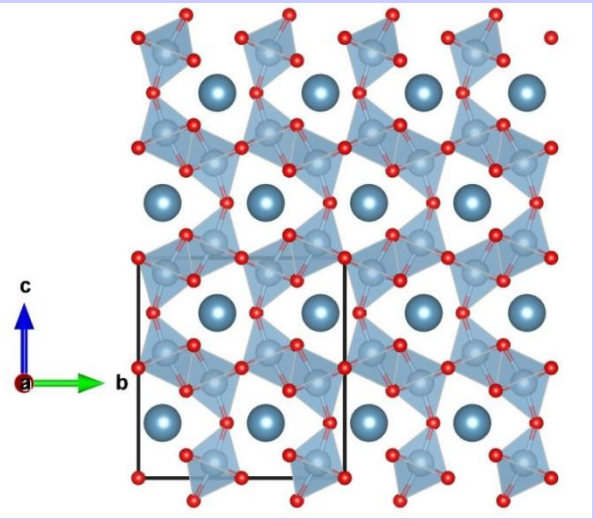
Есть ли ещё???

$CaAl_2O_4$ со структурным типом марокита

Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I.Atomistic and ab-initio modeling of $CaAl_2O_4$ high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions
Cryst. Reports. V. 61. № 3. Pp. 432-442

$CaAl_2O_4$ в мантии Земли





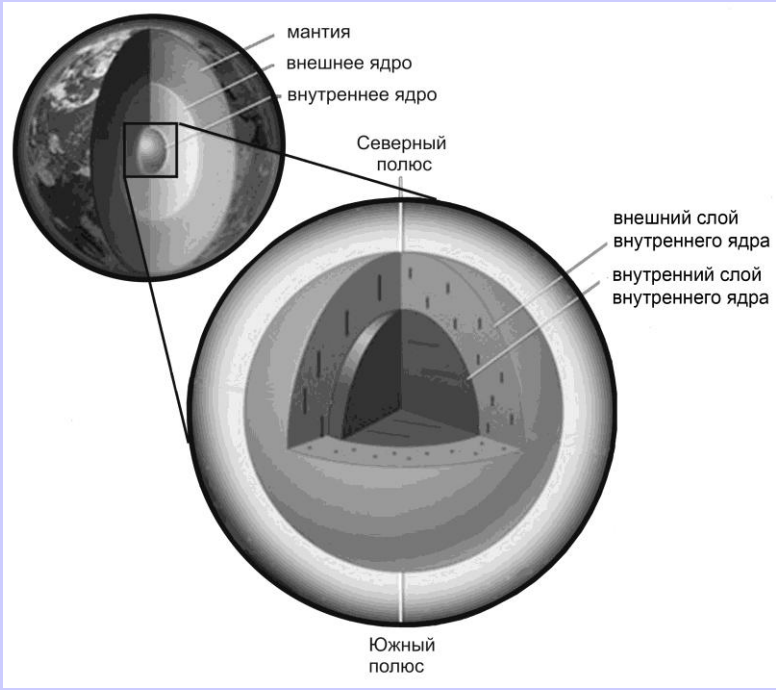
Есть ли ещё???

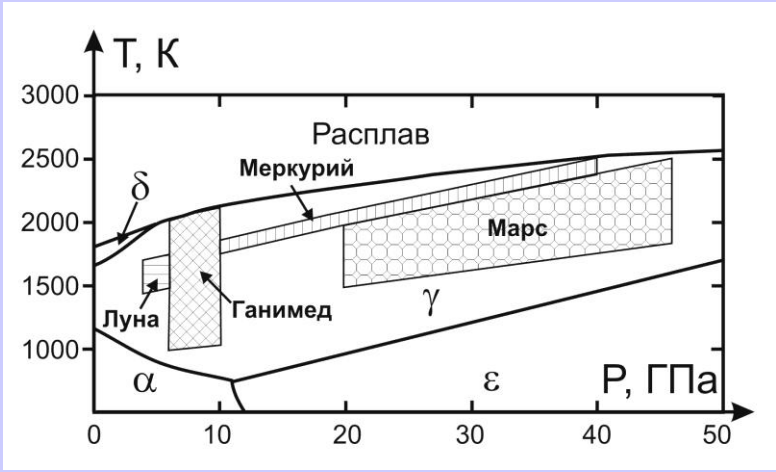
$CaAl_2O_4$ со структурным типом марокита

Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I.Atomistic and ab-initio modeling of $CaAl_2O_4$ high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions
Cryst. Reports. V. 61. № 3. Pp. 432-442

Ядро Земли

На глубине ~2,9 тыс. км под мантией располагается железо-никелевое ядро. Оно имеет радиус около 3,5 тыс. км и состоит из двух слоев. Внешнее ядро - жидкое, его плотность 11 г/см^3. Толщина внешнего жидкого слоя (внешнего ядра) достигает ~2,2 тыс. км. Внутренний слой твердый (1.3 тыс. км) и обладает большой плотностью - 12.5 г/см^3. По мнению большинства исследователей, железо во внутреннем ядре Земли при соответствующих PT условиях представлено ε-Fe, структура которой описывается как ГПУ. В последние годы обосновано его разделение на две оболочки, различающихся ориентацией особых осей в гексагональных кристаллах ε-Fe

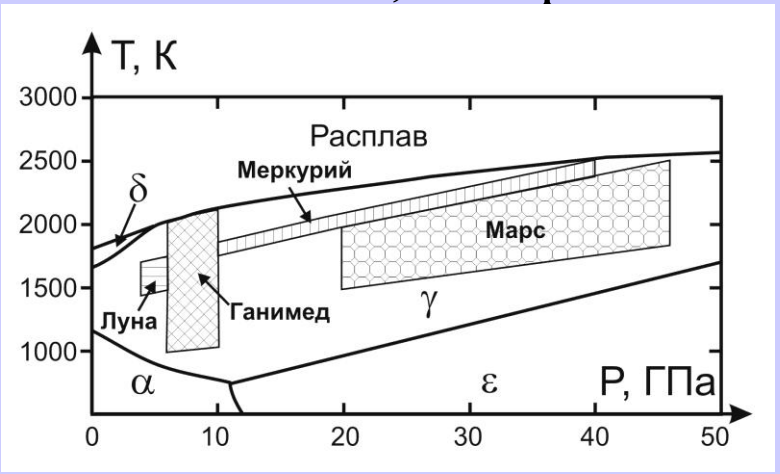




Ядро Земли

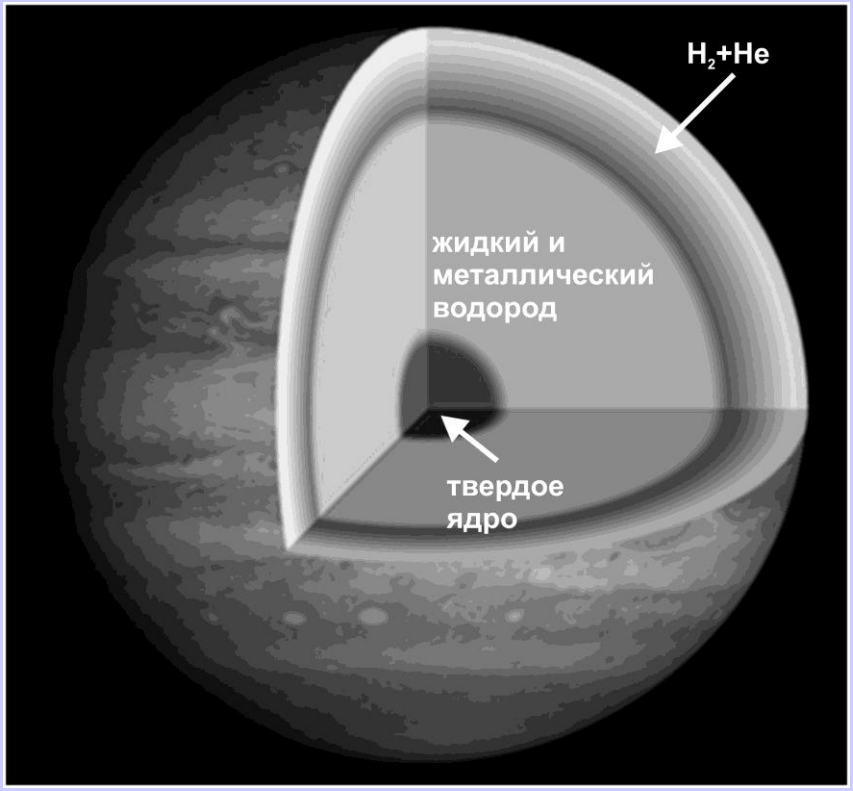
Плотность внешнего жидкого ядра приблизительно на 10% ниже по сравнению с плотностью расплава железа. На основании этого сделан вывод, что в состав внешнего ядра входят некоторые легкие элементы (Si, S, O , C и H).

Считается, что внутреннее ядро представляет собой сплав железа и никеля и содержит значительно меньше легких элементов. Содержание Ni оценивается от 5 до 15 мас. %. Как показали эксперименты, сжатие сплава $Fe_{0.8}Ni_{0.2}$ с I-ячейкой при комнатной температуре сопровождается его трансформацией в структуру с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов металла, которая формируется при давлении 10-14 ГПа и сохраняется вплоть до 260 ГПа. Плотность этой фазы составляет 14.35 г/см^3 и близка к ожидаемой плотности фазы ε-Fe (14.08 г/см^3)



А что в других мирах?

Что же касается планет-гигантов и экзопланет, тут также огромен простор для исследований. Здесь мы сталкиваемся с совершенно другими мирами

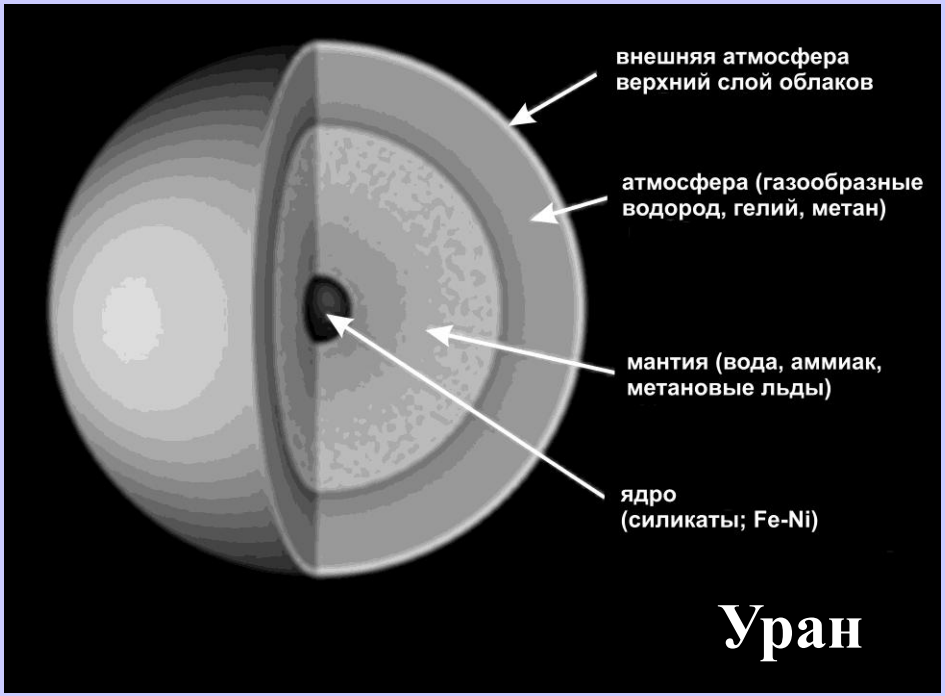


Юпитер

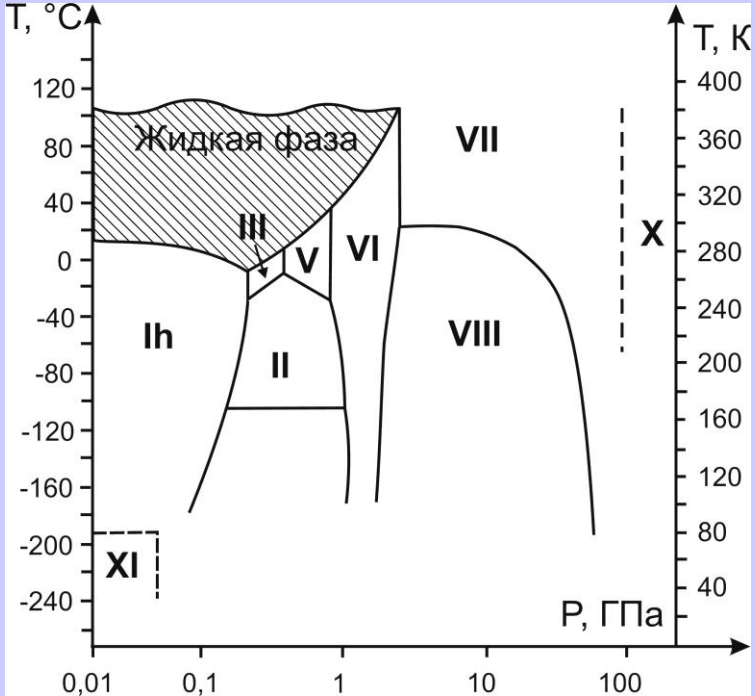
В центре Юпитера может находиться твёрдое ядро диаметром около 20 тыс. км. На данный момент считается, что масса этого ядра ~ 10 масс Земли, а размер ~ 1,5 диаметра нашей планеты.

А что в других мирах?

Что же касается планет-гигантов и экзопланет, тут также огромен простор для исследований. Здесь мы сталкиваемся с совершенно другими мирами



Уран и Нептун содержат в своих недрах «экстремальные» модификации льда, устойчивые при высоких давлениях и температурах.



В Уране может существовать *кубический лед VII* и *тетрагональный лед VIII*

Благодарности коллегам

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ДИПЛОМ

ПРЕЗИДИУМ РАН

постановлением от 24 января 2017 года присудил

студентке 1 курса магистратуры Геологического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Екатерине Игоревне
МАРЧЕНКО

ЗА РАБОТУ «КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКЕ ЗЕМНОЙ КОРЫ И МАНТИИ»

и

студентке 2 курса магистратуры Геолого-геофизического факультета
Новосибирского национального исследовательского государственного университета

Татьяне Владимировне
ЖУРАВКОВОЙ

ЗА ЦИКЛ РАБОТ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РОГОВИК (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)»

МЕДАЛЬ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

с премией для студентов высших учебных заведений

ПРЕЗИДЕНТ РАН
академик РАН В.Е. Фортов

ГЛАВНЫЙ УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
ПРЕЗИДИУМА РАН
академик РАН М.А. Пальцев

№ 485 Москва

Ждем молодежь! Работы – непочатый край!

cryst.geol.msu.ru

https://www.instagram.com/crystgeolmsu/

Основные задачи кристаллохимии в 21-ом веке

1) Расшифровка кристаллических структур;
2) Синтез перспективных материалов;
3) Лабораторное исследование вещества в экстремальных *P-T* условиях;
4) Предсказание структур и свойств **еще не синтезированных** соединений.