

А что у Земли под мантией?

Р.К.Расцветаева,

доктор геолого-минералогических наук

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова

Москва

От автора

В глубинах Земли, как и в земной коре, среди минералов преобладают силикаты. Однако разнообразие структурных мотивов в глубинных оболочках существенно меньше и связано, главным образом, с перестройкой Si-тетраэдров в Si-октаэдрах. Но вместе с тем мантийная минералогия не так примитивна, как это считалось еще совсем недавно. Хотя данные о структурных трансформациях под высоким давлением малочисленны, они важны для понимания строения глубинных оболочек Земли и процессов, протекающих в них. Я попыталась рассказать о составе и строении минералов земных глубин и условиях их существования и преобразования в форме сказки, где научная информация взята из публикаций*, а события вымышленные.

Пролог

Они дружили с детства — **оливин** и **благородная шпинель**. По правде говоря, шпинель, $MgAl_2O_4$, была не столь уж благородного происхождения, в ней чувствовалась примесь железа. Но оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ не обращал внимания на такие мелочи, он и сам далеко не **хризолит**, и в нем также было изрядное количество железа. Они ро-

* См., напр.: Пуцаровский Д.Ю., Оганов А.Р. // Кристаллография. 2006. Т.51. №5. С.819—829; Пуцаровский Д.Ю., Зубкова Н.В. Современная рентгенография минералов // Природа. 2007. №8. С.11—18.

дились из одной магмы (сначала оливин, а затем шпинель) и с тех пор не разлучались. Прошли века и тысячелетия, а они, как обычно, сидели на высокой скале в лучах заходящего солнца и вели неспешную беседу. Шпинель поведала, что решила осуществить давнюю мечту — узнать тайну Земли. Она много слышала о стране, которая находится далеко внизу, а точнее, глубоко под землей. Оливин попробовал отговорить ее от рискованного путешествия, но шпинель оставалась непреклонной. И тогда оливин взялся проводить ее и предложил часть пути проделать через океан. Дождавшись сильной грозы, они скатились прямо в шумный селевой поток, в котором, весело кувыряясь, добрались до берега, где их подхватила приливная волна и унесла далеко в океан. Друзья медленно погружались в пучину. Наконец движение прекратилось, и они оказались на самом дне, куда не проникал ни один луч света и не было никого, кто бы нарушил тишину и покой.

— Дальше ты пойдешь одна, — сказал оливин. — Сначала по мягкому илу идти будет легко, а потом начнется твердый грунт. Но ты обязательно дойдешь. За меня не беспокойся, я вернусь домой. Как? Есть много путей. Я могу забраться в раковину моллюска и притвориться жемчужиной. Люди охотятся за жемчугами и выловят меня. Если какая-нибудь рыба проглотит меня, я поработаю гастролитом, а потом освобожусь где-нибудь неподалеку отсюда. Правда, ученые удивятся, увидев меня в неподходящей компании, но для меня хороша любая компания.

А как ты вернешься на землю? Ведь обратного пути нет: сила тяжести поможет тебе погрузиться в глубину, но не позволит подняться наверх.

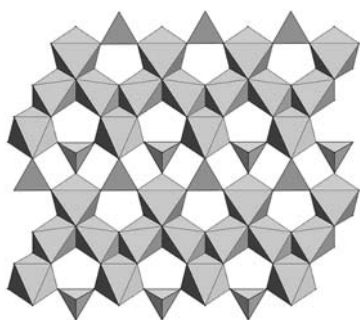
— Ничего, — ответила шпинель, — попрошу магму вынести меня наружу. Конечно, она сначала растворит меня (не пугайся, это совсем не больно), зато потом родит заново — молодой и прекрасной.

— Ты и сейчас прекрасна (при этих словах розовая шпинель покраснела от удовольствия). Я бы пошел с тобой, но боюсь глубины. Там мне придется стать другим, а я не готов к этому. С тобой же ничего не случится, ты плотнее меня на 9%, у тебя высокая твердость и тугоплавкость, и ты устойчива даже к химическим воздействиям. Если, конечно, не зайдешь слишком далеко. Но я надеюсь на твое благоразумие. Иди же, не мешкай. — И оливин отвернулся, чтобы скрыть набежавшую слезу (забыв, что слезы в воде не видны).

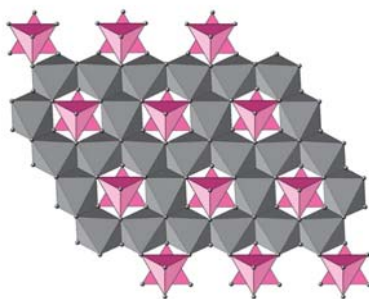
Серия первая

Оба магниевого и чуть-чуть железистые, оливин и шпинель все же были разными. Зигзагообразные колонки из октаэдров магния придавали оливину стройность, а соединяющие их тетраэдры кремния — крепость мужского характера. В шпинели же вместо кремния содержится алюминий. Он захватил просторные октаэдры, а более крупный магний с трудом втиснулся в тетраэдры. Алюминиевые октаэдры в шпинели тоже выстраиваются в зигзагообразные ко-

Дипломатический факультет МГУ



оливин



шпинель

лонки, но эти колонки смыкаются в ажурные слои с шестиугольными окошками, а узкие каналы, в которых застряли тетраэдр магния, тянутся в трех направлениях (шпинель же не ромбическая, как оливин, а кубическая).

Шпинель слышала, что в глубинах Земли много выглядит по-другому. Когда давление и температура очень высоки, то даже электронная структура некоторых элементов не выдерживает, деформируется и теряет сферичность. Любой нормальный минерал, попадая в подземелье, непременно уменьшается в объеме. И чем слабее связь между атомами, тем больше сжимается минерал. Вот как в галите, у которого связь между Na и Cl такая слабая, что в супе он сразу же растворяется.

Даже легкомысленные холода инертные газы — гелий, аргон, неон и ксенон, — которые всегда хвастаются своей независимостью, при высоких давлениях соединяются с другими газами или друг с другом — аргон и неон с водородом, гелий с азотом или неоном. Говорят, что аргон и ксенон при давлении чуть больше 30 ГПа* переходят в кристаллическое состояние. Они становятся такими твердыми, что при высоких температурах, когда даже железо плавится и испаряется, им хоть бы что. А взять железо и калий, которые на поверхности земли просто не выносят друг друга,

* 1 ГПа (гигапаскаль) = 10 тыс. атм = 10 тыс. бар.

при давлении же и нагревании начинают дружить и объединяются в один сплав.

Минералы под давлением не только сжимаются, но и становятся более симметричными.

«Как это замечательно, что ты становишься совершеннее. Чтобы стать прекрасней, выдержишь любое давление, — подумала шпинель». Только одно ее тревожило, ведь некоторые минералы изменяются до неузнаваемости. Когда-то шпинель познакомилась с метеоритным **меджоритом**, $Mg_2(Fe,Al,Si)_2[SiO_4]_3$. Он открыл ей свою маленькую тайну — при ударе о Землю часть его кремниевых тетраэдров превратилась... в октаэдры. «Чего только не бывает на свете, — подумала она, — но чтобы кремний очутился в октаэдрах — невозможно себе представить... Конечно, слухи могут быть и преувеличены, — засомневалась шпинель. — Но стоит преодолеть все трудности, чтобы побывать в подземном царстве и увидеть страну Октаэдрию своими глазами».

Серия вторая

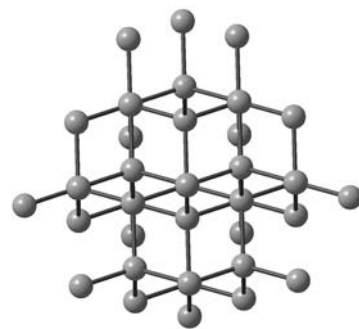
Шпинель пробиралась в глубь Земли долго, потеряв счет времени. Хорошо еще, что часть пути она проделала в воде, не прилагая никаких усилий. Страшно подумать, если бы не оливин, ей пришлось бы продирается сквозь скалу целых 6 км.

Углубившись почти на 800 м ниже океанского дна, она неожиданно наткнулась на толщу

древних пород с мириадами живых бактерий. Некоторые из них имели весьма почтенный возраст в 16 млн лет. Шпинель даже не догадывалась (да и люди узнали об этом совсем недавно), что под морским дном есть такие долгожители. Бактерии открыли ей свою тайну: в темноте они не вымирают потому, что научились использовать в качестве источника энергии не солнечный свет, а различные геохимические процессы.

Шпинель продвигалась к центру Земли, влекомая силой притяжения, лишь иногда отклоняясь, чтобы обойти особенно плотный участок породы. На глубине 25 км земная кора закончилась, и шпинель ступила на просторы верхней мантии. Сначала она пересекла пиролитовую зону, где ей все время попадались многочисленные родственники оливина, а также знакомые моноклинные пироксены, а иногда и гранаты. Но когда на глубине 220 км началась пиклогитовая зона, шпинель уже почувствовала перемены. Здесь также попадались пироксены (но теперь уже ромбические), гранаты и редко оливины. А на глубине 300 км в эклогитовой зоне оливины вовсе пропали. Зато она наткнулась (кто бы мог подумать?) на **кианит** Al_2SiO_5 . Он и на земле-то большая редкость, а здесь она и вовсе не ожидала его встретить.

Но настоящие хозяева верхней мантии — **коэсит** и **алмаз**. Коэситу достаточно давления 3 ГПа и температуры 700°C,

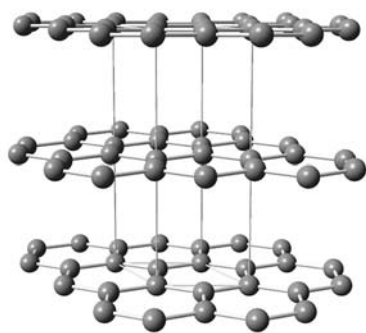


алмаз

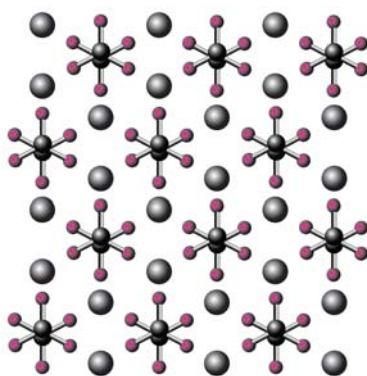
чтобы чувствовать себя прекрасно. Он, как и кварц, состоит из тетраэдров SiO_4 , но связанные между собой тетраэдры располагаются не равномерно по пространству, а группируются в цепочки.

А вот для алмаза нужны давления не менее 5 ГПа. Зато какое это чудо увидеть, как из невзрачного черного мягкого **графита** рождается в высшей степени твердый сверкающий и люминесцирующий алмаз. Там, наверху, шпинель была знакома и с графитом, и с алмазом, но даже не догадывалась, что это один и тот же углерод. А в чем же между ними разница? Ведь атомы углерода и в графите и в алмазе держатся на расстоянии 1,5 Å друг от друга и сначала объединяются в шестиугольники, а потом в сетки. Вот тут и начинаются различия. В графите параллельные сетки слабо связаны между собой, потому что удалены на расстояние более трех ангстрем друг от друга, а в алмазе под давлением они сблизилась.

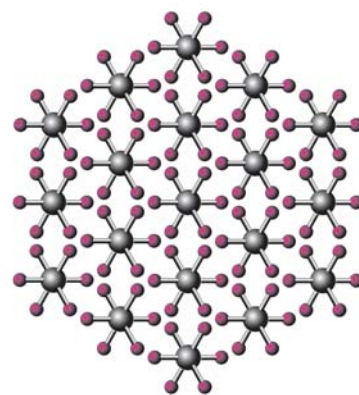
На земле шпинель была хорошо знакома с карбонатными минералами — **кальцитом**, **магнезитом**, **доломитом** и **арагонитом**. В них тоже есть углерод, но в окружении трех кислородов. Здесь, в верхней мантии, кальцит CaCO_3 с рыхлой слоистой структурой из Ca -октаэдров, соединенных CO_3 -группами, переходит в арагонит точно того же состава, но с более плотной структурой, за счет того, что Ca оказывается



графит



арагонит



кальцит

не в октаэдре, а в 9-вершиннике. Доломит же $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ распадается на магнезит MgCO_3 и арагонит. Выше 40 ГПа сам арагонит трансформируется в новую фазу с еще более плотной структурой, в которой Ca оказывается в окружении 12 атомов кислорода.

Постарагонитовый минерал при 137 ГПа тоже трансформируется в нечто ромбическое, пироксеноподобное, с цепочками из CO_3 -тетраэдров и координационным числом $\text{Ca} = 10$. Такая судьба, по слухам, возможна и для магнезита.

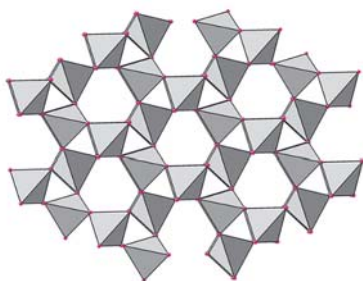
Серия третья

Шпинель всегда мечтала познакомиться с легендарным **стишовитом** (тоже SiO_2), о котором была так много слышана. На земле говорили, что он проживает уединенно в Аризонском кратере, образовавшемся после падения метеорита. Но неожиданно она встретила его здесь, в подземелье. Откуда он взялся, никто толком не знал. Известно только, что на глубине 300 км стишовит образуется из коэсита, а на глубине 450 км клинопироксен под давлением 15 ГПа при температуре 1600—1700° разваливается на **вадслеит** и стишовит. Стишовит охотно объяснил шпинели принцип своего чудесного превращения. Оказалось, все очень просто:

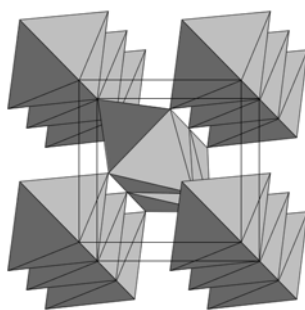
под давлением уменьшаются расстояния между кремнием и кислородом, а когда они достигают критической средней величины 1,59 Å, тетраэдры перестраиваются сначала в пятивершинники, а затем в октаэдры. Пятивершинное окружение кремния не удивило шпинель, она встречалась с этим раньше в каком-то органическом соединении олова. Но кремний в октаэдре она видела впервые. Атомы кремния располагаются в пространстве более плотно, несмотря на то, что расстояния Si—O в октаэдре увеличиваются и становятся 1,77 Å вместо 1,63 в тетраэдрах. Это понятно, ведь раньше тетраэдры смыкались только вершинами, а теперь октаэдры соединяются и по ребрам тоже.

— Конечно, — продолжал стишовит свою лекцию, — многое зависит от первоначальной укладки тетраэдров. Если тетраэдры соединяются в каркас (как в коэсите), то сжатие происходит быстро и достаточно ~8 ГПа, чтобы структура перестроилась. А если тетраэдры образуют цепочки (как в клинопироксене), то процесс замедляется, и нужно более высокое давление ~15 ГПа. Ну, а если тетраэдры вовсе не соединяются друг с другом, то тут нужны давления посерьезнее ~30 ГПа. И во всех случаях — температура не менее 1000°C.

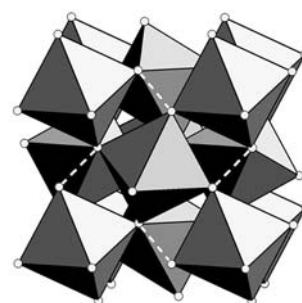
— Это еще что... — похвастался стишовит. — Я еще и не то



кварц



штишовит



пирит

могу. Я сейчас тетрагональный и похож на **рутил** TiO_2 , а могу стать кубическим, и меня не отличишь от **флюорита** CaF_2 . А на глубине 2300 км при давлении 100 ГПа проживает мой родственник — **зейфертит**. (С зейфертитом шпинель была знакома еще на поверхности. Как-то на обычный кремнезем упал метеорит, и он на глазах превратился в зейфертит.)

— Ты даже не представляешь, как приятно сжиматься. Ощущаешь себя не рыхлым, как кварц, а крутым — плотным и упругим. Мне бы еще давления (ну, хотя бы чуточку больше 200 ГПа!), так я стал бы похож аж на **пирит** FeS_2 . Здесь, в мантии, мне не дают развернуться, а вот мои родственники живут в ядре некоторых гигантских планет под давлением несколько тысяч гигапаскалей. Вот бы туда попасть! — размышлял стишовит.

Серия четвертая

На глубине 410 км верхняя мантия осталась позади. До глубины 670 км тянулась средняя мантия, или как ее называют ученые, «переходная мантийная зона». Здесь минералы выглядели совсем по-другому. По всем признакам, это была настоящая страна Октаэдров...

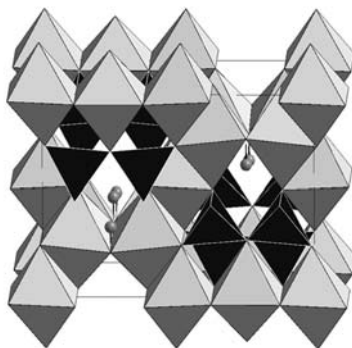
Шпинель повстречала и родственников оливина. Она знала, что некоторые его родственники проживают на Луне в престижном районе Моря Изобилия. Однажды, воспользовав-

шись автоматической станцией «Луна-16», они навестили Землю. Да и в небесных камнях (по научному — метеоритах) их очень много. Но те олививы ничем не отличались от земных. Эти же, на глубине 410 км, хотя и были такими же зелеными, но с трудом узнавались — не ромбические, а кубические. Оливин предупреждал, что где-то глубоко в Земле живет его брат **вадслеит**, получивший свое имя в честь австралийского химика А.Вадсли.

К счастью, вадслеит сам представился и сообщил, что еще один их братец **рингвудит** живет ближе к центру Земли в еще более суровых условиях — на глубине 520 км, где давление почти 17 ГПа (иногда доходит даже до 20 ГПа), а температура — 1100, а то и все 1500°C. Прав был оливин, когда боялся такой глубины. Она могла потерять его навсегда. Вадслеит (как и рингвудит) устойчив к высоким дав-

лениям и температурам. Сомкнув зигзагообразные колонки в слои, он стал похожим на шпинель. Но ни вадслеит, ни рингвудит сами по себе не могут образоваться на поверхности Земли, как шпинель. Секрет в том, что в настоящей шпинели общие ребра октаэдров (как следует из правила Полинга) меньше, чем свободные ребра, а у рингвудита (и вадслеита) наоборот. Вот они и неустойчивы при атмосферном давлении. К тому же из-за увеличенных расстояний в тетраэдре и уменьшенных в октаэдре кремний и железо путаются, и часть атомов кремния попадает в октаэдры, а часть железа — в тетраэдры.

Шпинель пожалела оливинных братцев. Но что поделаешь, если даже железный **фаялит** $Fe_2[SiO_4]$, который плавится при 1205°C, стал рингвудитом, похожим на шпинель. Здесь многие минералы устроены на манер шпинели, недаром и фаялит и рингвудит ученые называют «силикатными шпинелями». «Что бы там ни говорили, а женщины выносливее мужчин... — вздохнула шпинель. — Страшно подумать, — продолжала она печалиться, — что где-то на глубине 650 км эти оливинные родственники потеряют всякое сходство не только с ним, но и со мною — произойдет полная замена тетраэдров на октаэдры, и они станут подобны перовскитам. И не только они, но и другие минералы тоже. Вот, к примеру, гранаты сначала становятся по-



вадслеит

хожими на **ильменит** $FeTiO_3$, а на глубине 800 км — уже на **перовскит** $CaTiO_3$. Здесь из всех карбонатных минералов наиболее устойчив лишь магнезит $MgCO_3$, вплоть до 1900 км глубины, до 80 ГПа. Но дальше при 110 ГПа он тоже теряет устойчивость и переходит в какую-то новую форму $MgCO_3$.

Довольно часто шпинели попадались незнакомые минералы, напоминающие своим строением гранат и ильменит. Один из них (по составу $MgSiO_3$) был похож на **акимотоит**, но шпинель не была в этом уверена.

Серия пятая

Чем ближе шпинель продвигалась к нижней мантии, тем становилось жарче. Идти было все труднее и труднее, но любопытство взяло верх, и она продолжила путь. На глубине 670 км шпинель вдруг увидела, как знакомые минералы теряют свое лицо и становятся похожими совсем на других. **Анортит** $CaAl_2Si_2O_8$ (Ca в 7-вершинниках, каркас из тетраэдров) — стал похожим на **голландит** с каркасом из Si и Al-октаэдров. **Гранат-пироп** $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, в котором Si-тетраэдры сочетались с Al-октаэдрами и Mg-кубами, сначала стал похожим на перовскит (кто бы мог подумать!), а потом и вовсе распался на **корунд** Al_2O_3 и **(Mg,Fe)SiO₃** со структурой ильменита.

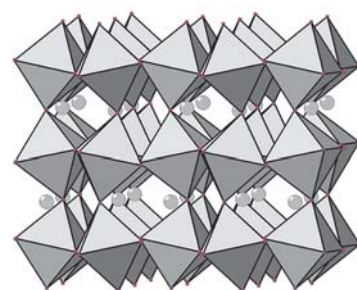
Гематит Fe_2O_3 при 30 ГПа сначала стал похожим на перовскит, а при 50 ГПа приобрел новый вид (ученые это называют постперовскитовой структурой).

Водород и гелий здесь, в верхней и нижней мантии, образуют плотные скопления — как в недрах гигантских планет Сатурна и Юпитера, а скопления NH_3 и CH_4 — как на Уране и Нептуне.

— «Да, — подумала она, — слухи о твердом состоянии аргона и ксенона не были преувеличены, теперь газы и железо поменялись ролями. Газы играют роль огнеупоров, в то время как железо — летучего компонента».

На глубине 1200 км стишовит, как и предупреждал, уступил место ромбическому минералу со структурой $CaCl_2$, которому нипочем давления аж в 50 ГПа. А при 100 ГПа хорошо себя чувствовали зейфертит и какие-то неизвестные магниевые силикаты — тоже со структурой перовскита.

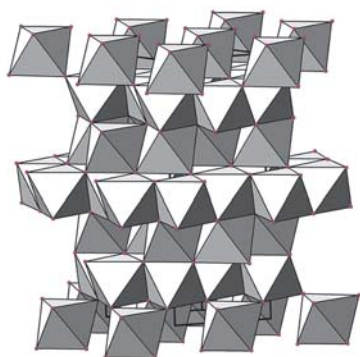
Но еще больше она удивилась, когда повстречала изменившийся до неузнаваемости пироксен. Из моноклинного он стал... ромбическим. Но это еще не все. Куда девалась его знаменитая пироксеновая цепочка из тетраэдров кремния? И что случилось с тетраэдрами вообще? Они превратились в октаэдры и соединились по вершинам и ребрам в слои, между которых



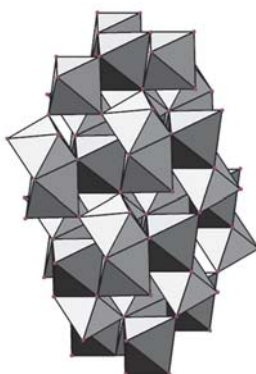
перовскит



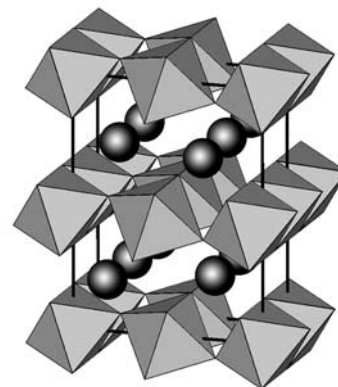
пироксен



корунд



ильменит



постперовскит

ми расположился магний. Это был настоящий «оборотень в погонах», и он очень гордился своей высокой электропроводностью.

Серия шестая

Шпинель убедилась, что в центре Октаэдрии все стремились походить на перовскит и полностью заменяли тетраэдры на октаэдры. Сама шпинель чувствовала, что с ней что-то происходит. Невидимая сила сжимала ее все больше и больше, а жара стояла такая, как будто она была на глубине не 1200, а 1500 км. Еще немножко — и она тоже станет перовскитом. Она так рассчитывала на свою жаропрочность (ведь 2135°C не каждому по карману), но противостоять одновременно и давлению и температуре шпинель не могла. Оливин был прав, предупреждая ее об опасности земных глубин. Нельзя заходить слишком далеко. Но как же быть? Неужели весь этот путь проделан зря, и она так и не узнает, что прячет Земля под своей мантией?

Случай помог ей. Она познакомилась с плюмами, которые живут как раз под мантией, в загадочном слое D. Здесь глубина 2700—2900 км, а давление зашкаливает за 100 ГПа, и мантия начинает плавиться. Местами плюмы пробиваются сквозь нее к поверхности Земли, а шпинель как раз оказалась на их пути. Конечно, тепло-массо-поток (так называют их ученые) очень подвижны и капризны, а их информация изменчива и порой противоречива, но шпинель смогла найти с ними общий язык и воспользовалась этой встречей, чтобы узнать как можно больше о местах, куда она уже не могла добраться.

Плюмы рассказали, что в нижней мантии при 70 ГПа **вюстит** FeO, который всегда был похож на галит, металлизировался

и стал походить на **никелин**. И хотя благодаря температуре плавления 5000 К он смог выжить на границе нижней мантии и слоя D, его железо частично превратилось в трехвалентное. Здесь, в невероятно суровых условиях, не только в вюстите, но и в перовскитоподобных и постперовскитовых минералах железо из двухвалентного становится трехвалентным и стремится заполнить не только Mg-позиции, но и Si-позиции тоже, благо выравнивание расстояний в полиэдрах способствует такому беспределу. Даже корунд становится ромбическим и на глубине 2100 км при 90 ГПа теряет анионную плотнейшую упаковку. Но настоящая сенсация — металлическое железо Fe⁰. Конечно, все превращения сопровождаются выделением громадного количества тепла, которое дополнительно разогревает мантию еще на 100°.

В слое D, где нешуточные температуры в 3000 К, расплавленное железо набрасывается на (Mg,Fe)SiO₃ со структурой перовскита и отбирает у него кремний и кислород. Немногие минералы средней и нижней мантии (даже стишовит) выживают в слое D. И конечно же, там образуются невиданные и совершенно необычные минералы, такие как FeSi. Но основной минерал слоя D — MgSiO₃ со структурой плотнее, чем у перовскита.

Серия седьмая

О внутреннем ядре, куда не ступала нога минерала, никто (даже плюмы) не знал ничего достоверного. Предполагали, что там находится сплав железа и никеля, который вплоть до 260 ГПа сохраняет гексагональную плотнейшую упаковку атомов металла. Любопытная шпинель смогла разузнать, что эта таинственная область имеет радиус 1225 км, она твердая, очень плотная (12.5 г/см³), го-

рячая и отделена от мантии вязкой жидкостью. Переплыть вязкое кипящее море с радиусом 3500 км, чтобы достичь ядра, никто не решался. Подозревали, что в жидкости есть и некоторые легкие элементы (Si, S, O, C и H), поскольку она менее плотная, чем ядро. Конечно, и в ядре есть некоторые легкие элементы, такие как Si и S и даже O. И железо с ними соединяется, как, например, Fe₃S. Поговаривали также, что там возможен и минерал FeH (?!). Но особенно интригующей была легенда о том, что в ядре при ужасающем давлении прекрасно себя чувствует особое, никем не виданное эпсилон-железо, у которого атомы укладываются по закону гексагональной плотнейшей упаковки, а это значит, что такое железо самое тяжелое на свете.

— «Как романтично!.. — подумала шпинель. — Наверное, этот тяжелый «камушек» под мантией Земля держит для того, чтобы ее куда-нибудь не сдуло...»

Эпилог

Но вот путешествие по стране Октаэдрии подошло к концу. Оно вполне удалось. Шпинель узнала много интересного и обзавелась новыми друзьями. Но навсегда оставаться в этих жарких краях и жить в кромешной тьме ей не хотелось. Конечно, к жаре можно привыкнуть, да и темнота ее мало смущала — здесь все научились видеть внутренним зрением. Но она тосковала по свободе, все время хотелось выпрямиться и расправить плечи. Ей не хватало пения птиц, шума ветра и дождя, ручейков, в которых так весело кувыркаться. К тому же там наверняка ее ждали верный оливин и множество друзей. Ей будет что им рассказать... Она попрощалась с гостеприимными плюмами и отправилась на поиски базальтовой магмы... ■