

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

«Бриджмен главным образом работал в физике, но он отдался себе нехоты отчет в том, что его работы потенциально применяемы и к геологии, и к геофизике. Он опубликовал ряд работ, посвященных изучению свойств горных пород и минералов; первая из них вышла в свет в 1918 г. Пророческое утверждение полиморфных превращений, найденных при высоких давлениях, существовало для геологии, но крайней мере для тех частей земной коры, которые находятся в кристаллическом состоянии.» Далее в этой же работе он замечает: «Геология в своем развитии быстро приближается к такому положению, когда она не сможет больше уклонять в сторону от решения основной проблемы: строится ли планет — определить реальное физическое и химическое поведение тек магнетитов, на которых в действительности состоит земная кора».

Франсис Вегу,
«Замечания к статье В. Н. Жаркова
и В. А. Мариничего «Эволюция геофизики».

Непосредственное проникновение в недра Земли затруднено. В таком случае возникает естественная идея попытаться изучить недра Земли, моделируя их в лабораторных условиях. Земля является естественной лабораторией высоких давлений. Давление в центре Земли равно примерно 3,5 млн. атм¹⁾, а температуры достигают 6000 °С. Этими цифрами, собственно, и определяется тот диапазон давлений и температур, в котором следует проводить моделирование. Динамические методы, используемые для скатыва мощные ударные волны, покрывают весь диапазон геофизических давлений и температур. При динамических сжатиях эксперимент длится доли микросекунд, но современная аппаратура позволяет выполнить все необходимые

¹⁾ Напомним связь между различными единицами, употребляемыми для измерения давлений: 1 бар = 10⁶ дин/см² = 1,01972 кг/см² = 0,986324 атм. В физике высокие давления обычно используют килобары (1 кбар = 10³ бар) и мегабары (1 Мбар = 10⁶ бар).

мле измерения. Накопление экспериментальной информации о поведении геофизических материалов при высоких давлениях и температурах позволило приступить к физической интерпретации состояния и состава вещества земных недр.

Прежде чем излагать результаты лабораторных экспериментов, скажем несколько слов о геофизических материалах.

6.1. ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Названия важнейших силикатов и их механические параметры при нормальных условиях даны в табл. 2.

Главным структурным элементом силикатов является кремнекислородный тетраэдр, в центре которого расположен ион Si^{+4} , а в вершинах — ионы O^{+2} . Способы соединения тетраэдров могут быть следующими: 1) каждый ион кислорода является общим для двух тетраэдров, в результате чего получается структура, характерная для минералов группы кварца SiO_2 ; 2) через ионы кислорода тетраэдры связываются с катионами металлов («островные» силикаты); 3) третий способ может быть представлен в виде комбинации первых двух. Все силикаты можно себе представить, как состоящие из шарообразных ионов, каждый из которых характеризуется своим значением ионного радиуса. Ионные радиусы измеряются в ангстремах, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$.

Основной объем в силикатах заполняют крупные анионы кислорода O^{2-} ($r_{O^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$). Ионные радиусы основных катионов (Si^{+4} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Ca^{+2} , Na^{+1} , K^{+1}) меньше (соответственно 0,39; 0,74; 0,80; 0,67; 0,54; 1,04; 0,98; 1,33). Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что расстояния между ионами кислорода в тетраэдре составляет 2,6 \AA , а между ионами кислорода и кремния примерно 1,6 \AA . Ионы кислорода, принадлежащие разным тетраэдрам, находятся друг от друга на расстоянии 2,8—2,9 \AA . Приведенные цифры таковы, что структуру силикатов можно рассмотреть с точки зрения теории плотнейшей упаковки шаров. Наглядная определенным образом плоские слои шаров, прилегающие плотнейшим образом друг к другу, можно получить два типа

Таблица 2

Физические параметры важнейших силикатов при нормальных условиях

Группа	Название минерала	Формула	Плотность, г/см ³	Жесткость, 10 ¹² дин/см ²	Модуль сжатия, 10 ¹² дин/см ²	v_p , км/сек	v_s , км/сек	$\Phi = K/\rho$, км ² /сек
Кварц	Кварц	SiO_2	2,648	0,443	0,377	6,05	4,09	14,2
	Коэсит	SiO_2	2,92	0,513	0,972	7,53	4,19	33,3
	Стивенит	SiO_2	4,28	1,32	3,43	11,0	5,55	80
	Оливин	$(Mg, Fe)_2 SiO_4$	3,3—3,5					
	Форстерит	$Mg_2 SiO_4$	3,214	0,811	1,286	8,569	5,015	40
Оливин	$Mg_{1,8} Fe_{0,2} SiO_4$	3,34	0,838	1,27	8,45	5,01	38	
Ортосиликаты	Оливин	$Mg_{1,0} Fe_{1,0} SiO_4$	3,82	0,726	1,27	7,66	4,36	33
	Оливин	$Mg_{0,4} Fe_{1,6} SiO_4$	4,17	0,524	1,37	7,26	3,66	33
	Фаялит	$Fe_2 SiO_4$	4,39	0,510	1,32	6,75	3,41	30
	Шпинель	$Fe_2 SiO_4$	4,85	0,814	2,05	8,05	4,10	42
	Гранаты	$(Ca, Mg, Fe^{+2}, Mn)_3 (Al, Fe^{+3}, Cr)_2 (SiO_4)_3$	3,2—4,3	0,936	1,5—1,8	8,7	4,8	40—45
	Диопсид	$CaMg(SiO_3)_2$	3,2—3,4	0,623	0,91—1,11	7,73	4,40	28
	Авгит	$Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2 O_3$	3,2—3,6	0,556	0,93			29
Жадеит	$NaAl(SiO_3)_2$	3,3—3,5		1,28	7,33	4,28	39	
Пироксены	Энстатит	$MgSiO_3$	3,2	0,797	1,212	8,36	4,99	38
	Гиперстен (бронзитит)	$Mg_{0,85} Fe_{0,15} SiO_3$	3,34	0,757	1,049	7,85	4,76	31,5
	Гиперстен	$Mg_{0,7} Fe_{0,3} SiO_3$	3,44	0,725	1,073	7,70	4,59	31
	Ферросилит	$FeSiO_3$	3,98	0,551	1,161	6,90	3,72	29

плотно упакованных структур — гексагональную и кубическую, которые отличаются своей симметрией. В плотно упакованной структуре шары, ее заполняющие, занимают три четверти пространства. Между шарами имеется два типа пустот. Одни окружены четырьмя шарами и имеют, следовательно, координационное число 4, а другие расположены между шестью шарами и имеют координационное число 6. Указанные пустоты в силикатах соответственно называются тетраэдрическими и октаэдрическими. В силикатах на n кислородных анионов, угловых плотнейшим образом, приходится $2n$ октаэдрических пустот и $2n$ тетраэдрических, т. е. на один анион O^{-2} приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические ячейки, которые частично заполняются катионами. Соответственно силикаты можно рассматривать как структуры, заполненные кремнекислородными тетраэдрами, или же как структуры, заполненные кислородными октаэдрами, в центре которых расположен тот или иной металлический катион¹⁾.

Горные породы представляют собой агрегаты минералов, и именно с ними мы обычно встречаемся в естественных условиях. Свойства пород определяются в основном ее породообразующими минералами. По генетическому признаку различают магматические (или изверженные) породы, осадочные и метаморфические.

Осадочные и метаморфические породы имеют вторичное происхождение. Первые образуются на поверхности Земли в результате разнообразных процессов, вторые в наружных слоях путем перекристаллизации других пород. При застывании расплава внутри земной коры образуются интрузивные породы, а при застывании расплава на поверхности — эффузивные (излившиеся). Последние имеют обычно плотно различному кристаллическую структуру, либо являются аморфными телами.

По содержанию главного оксида SiO_2 изверженные породы делятся на четыре группы: кислые, содержащие 65—75% SiO_2 , средние — 52—65%; основные — 52—40% и ультраосновные — 40—35%. Средний химический состав закономерно изменяется от кислых до ультраосновных

¹⁾ Структурам силикатов посвящены специальные книги: Брегг У. Д., Кларингбулд Т. Ф. Кристаллическая структура минералов. — М.: Мир, 1967; Велов Н. В. Основы по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976; Бокки Т. В. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971.

пород. С переходом к ультраосновным породам резко падает содержание оксидов легких металлов и возрастает доля тяжелых железо-магnezияльных оксидов. Соответственно увеличиваются плотность и модуль упругости горных пород.

Согласно современным представлениям первичная недифференцированная оболочка Земли состояла из пиролита — устойчивой пироксеново-оливиновой породы. Состав пиролита был рассчитан Рингвудом в предположении, что

Состав пиролита по Рингвуду

Таблица 3

SiO_2	45,16	CaO	3,08	CoO	0,01
MgO	37,47	Na_2O	0,57	TiO_2	0,71
FeO	8,04	K_2O	0,13	MnO	0,14
Fe_2O_3	0,46	Cr_2O_3	0,43	P_2O_5	0,06
Al_2O_3	3,54	NiO	0,20		100,00

при фракционном плавлении он дает базальтовую магму, которая совместно с нерасплавленной фракцией активной лентна нормального дунгиту или альпийскому перидотиту. В пиролите отношение базальт/перидотит равно примерно 1/3 (табл. 3).

6.2. СТАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Земная кора сложена из гранитов и базальтов, т. е. кислых и основных пород. Подкоровые породы и вся оболочка Земли состоят из ультраосновных пород.

Петрохимические исследования при высоких давлениях и температурах показали, что в верхней мантии до глубин 350—400 км вещество пиролитового состава (см. табл. 3) должно кристаллизоваться в форме минеральной ассоциации, содержащей оливин, пироксен и гранат. В интервале глубин ~150—400 км устойчивая минеральная ассоциация пиролитового состава состоит из следующих минералов:

Оливин (Mg, Fe), SiO_2	Вес %
Ортопироксен (Mg, Fe), SiO_2	57
Оливинитовый клинопироксен (гвердыль раствор)	17
(Ca, Mg, Fe), $Si_2O_6 \cdot NaAlSi_3O_8$	12
Пирон (Mg, Fe, Ca), $3Al, Cr$), Si_3O_{12}	14

В этих минералах кремний находится в четвертной координации, а магний, железо и кальций в шестерной и вось-

мерной. Молекулярное отношение $Fe/(Fe+Mg)$ в пироклите составляет 11%. Главным минералом, входящим в ультраосновные породы, является оливин ($Mg, Fe)_2SiO_4$. Оливиновая гипотеза о составе обломки Земли получила широкое распространение еще до второй мировой войны. На основе этой гипотезы были сделаны новые важные предположения. В 1936 г. английский физик Джон Верналл предложил, что с ростом давления обычные оливины должны испытывать полиморфный переход и принимать структуру шпинели. В структуре шпинели ионы кислорода O^{2-} , так же как и в оливинах, образуют плотнейшую упаковку, но только не гексагональную, а кубическую граненцентрированную. В результате плотность шпинелевой модификации возрастает на ~11% по отношению к плотности оливиновой модификации.

Гипотеза оливин-шпинелевого перехода была затем использована рядом геофизиков для объяснения зонных больших градиентов скоростей сейсмических волн на глубинах 350—1000 км в переходной зоне С обломки Земли (см. рис. 2). Однако долгое время получить оливин-шпинелевый переход в лаборатории не удавалось. Впервые этот переход был обнаружен в 1958 г. австралийским геохимиком и геофизиком А. Э. Рингвудом, который получил шпинелевую полиморфную модификацию фаялита Fe_2SiO_4 — крайнего члена оливинового ряда ($Mg, Fe)_2SiO_4$. В реальных земных ультраосновных горных породах концентрация ионов Mg^{+2} и Fe^{+2} в оливинах лежит в пределах 80—90% и 20—10% соответственно. Однако попытки обнаружить оливин-шпинелевый переход у магнетитового края ($Mg, Fe)_2SiO_4$ долгое время не удавались. На решение этой задачи ушло 10 лет интенсивной работы. Тем временем были сделаны крупные открытия при исследовании кремнезема в статических установках высокого давления. В 1953 г. американский физик Л. Кооз синтезировал первую высокоплотную модификацию кварца — коозит при давлениях, равных примерно 30 кбар, и температуре ~1000°C. Плотность коозита в метастабильном состоянии при нормальных условиях оказалась равной ~2,92 г/см³, т. е. на 0,28 г/см³ больше плотности обычного кварца. В коозите ионы кремния Si^{+4} , так же как и в обычном кварце, находятся в четвертой координации с ионами кислорода и все огнище состоит в более тесном расположении ионов сигнкатного тетраэдра.

В 1961 г. молодые советские ученые С. М. Стишов и С. В. Попова в лаборатории академика Л. Ф. Верещагина синтезировали вторую высокоплотную модификацию кварца. Плотность этой модификации в метастабильном состоянии при нормальных условиях равна 4,28 г/см³, она получила специальное название «стишовит». Стишовит был синтезирован при давлениях около 1,5·10⁵ бар и температурах 1200—1400°C. В структуре стишовита (структура глина рутила TiO_2) ионы кремния находятся в октаэдрических пустотах плотной упаковки кислородных ионов, и каждый ион кислорода окружен тремя ионами кремния, расположенными примерно в вершинах правильного треугольника. Синтез стишовита явился одним из крупнейших достижений геофизики начала шестидесятых годов. Он показал, что основной структурный принцип физической химии сигнкатов — четверная координация атомов кремния по отношению к кислороду — при высоких давлениях оказывается несправедливым. При высоких давлениях ионы кремния Si^{+4} находятся в шестерной координации по отношению к ионам кислорода O^{2-} .

Тем временем в результате острого соперничества между австралийцами Рингвудом и Майором и японскими специалистами по высоким давлениям во главе с С. Акимото быстро продвигалась вперед проблема изучения системы Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 . В этом соревновании австралийцы или все время несколько впереди, опережая конкурентов буквально на месяцы, а японские физики получали более чистые и качественные результаты. Впервые полная фазовая диаграмма системы Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 была продемонстрирована Рингвудом и Майором на симпозиуме в Канберре (Австралия) в январе 1969 г. Эта диаграмма, по данным С. Акимото с сотрудниками, показана на рис. 19.

Напичке β-фазы на рассматриваемой диаграмме видна сенсационная особенность системы Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 — является то, что поле стабильности β-фазы быстро расширяется с ростом температуры. Влияние температуры на фазовую диаграмму легко оценить из графика двух совмещенных сечений. Центральную часть диаграммы занимает область твердого оливин-шпинелевого раствора ($\alpha + \gamma$). Эта область имеет вид сигары. Если бы не существовало β-фазы, то эта сигара продолжалась бы справа налево до пересечения с осью давле-

ний. Концентрация магния в реальных оливинах оболочек Земли составляет 80% и больше. Дальнейшее обогащение этой диаграммы дано в § 7.3. Там будет выведено, что температуры на глубинах ~400 км равны 1500—1600 °С. В результате на этих глубинах должен происходить фазовый переход «оливин-шпинель» ($\alpha \rightarrow \gamma$), как «оливин-шпинель» ($\alpha \rightarrow \beta$), а не «оливин-шпинель» ($\alpha \rightarrow \gamma$), как

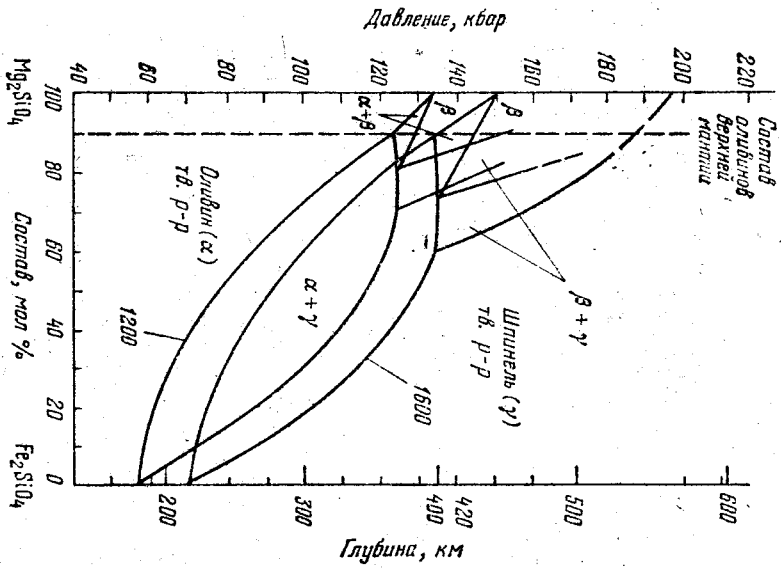


Рис. 19. Фазовая диаграмма системы $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$. Показано для соммещенных изотермических сечений при 1200 и 1600 °С. Сечение при 1600 °С построено путем экстраполяции экспериментально полученных сечений при 800, 1000 и 1200 °С. По оси абсцисс отложено состав в молярных процентах по оси оливин (справа) α —оливиновая фаза, γ —шпинельная фаза, β —фаза модифицированной шпинели.

предполагает Верналл. Так мы приходим к модифицированной гипотезе Верналла. Образцы шпинели (γ -фаза) и модифицированной шпинели (β -фаза) удается сохра-

нить в метастабильном состоянии при нормальных условиях. Это позволило определить возрастание плотности при фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \gamma$. Оказалось, что при $\alpha \rightarrow Mg_2SiO_4 \rightarrow \beta \rightarrow Mg_2SiO_4$ плотность возрастает на 7,9%, а при $\alpha \rightarrow Mg_2SiO_4 \rightarrow \gamma \rightarrow Mg_2SiO_4$ плотность возрастает на 10,8%. Последняя цифра получена путем экстраполяции, так как величина магnezийского края на фазовой диаграмме (см. рис. 19) γ -фаза не существует.

Основной объем в оливинах занимают большие кислородные ионы, образующие структуру, близкую к гексагональной плотнейшей упаковке. В оливиновой фазе ионы кремния Si^{+4} расположены в тетраэдрической координации, так что примыкающие к ним ионы кислорода O^{2-} образуют тетраэдры. Координационное число двухвалентных ионов металлов M^{+2} равно шести, так что примыкающие к ним ионы кислорода образуют октаэдры. При переходе в шпинелевую фазу или фазу модифицированной шпинели кислородные ионы перестраиваются, образуя структуру, близкую к кубической граноцентрированной плотнейшей упаковке. Если в оливиновой структуре октаэдры образуют одномерные цепи, то в структуре модифицированной шпинели они образуют двумерные цепи октаэдров, а в шпинелевой фазе октаэдры соединены в трехмерные цепи. Интересной особенностью переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ является также то, что при них ионы кремния Si^{+4} и металла M^{+2} сохраняют свое координационное число. Это отличает переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ от соответствующих фазовых переходов в ионных кристаллах при высоких давлениях, при которых координационное число катионов возрастает. Большой скачок плотности при переходах $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ (~10%) в известном смысле случаен и связан с аномально низкой плотностью оливиновой структуры. Наглядно это видно при сравнении плотности форстерита ($\rho_{Mg_2SiO_4} = 3,21 \text{ г/см}^3$) с плотностью энстатита ($\rho_{MgSiO_3} = 3,20 \text{ г/см}^3$), которые совпадают, несмотря на большее отношение металл/кислород в Mg_2SiO_4 .

При изучении переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ широко используются модельные вещества, такие как германаты и силикаты, с другими двухвалентными ионами. Эти исследования привели к обнаружению важных различий в поведении веществ, содержащих и не содержащих двухвалентные ионы переходных металлов (Fe, Co, Ni). Если исключить из рассмотрения переходные металлы, то в

с силикатах и германатах с общей формулой $A_2B^{+4}O_4$, тип структуры определяется значением отношения ионных радиусов r_A/r_B . На рис. 20 видно, что давление перехода является приблизительно линейной функцией отношения r_A/r_B . Качественное объяснение выпадения из этой

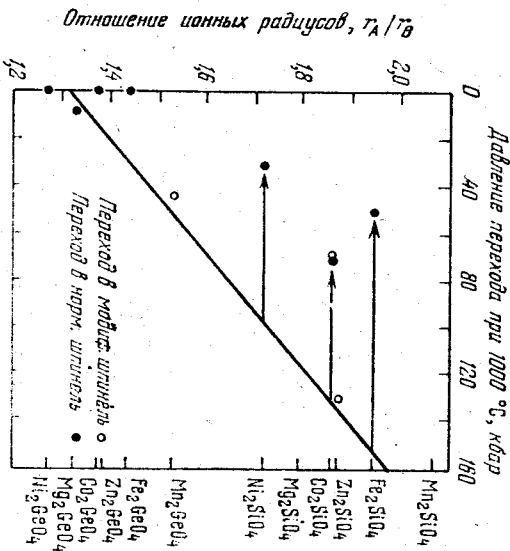


Рис. 20. Давление перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\alpha \rightarrow \beta$ при 1000 °С как функция отношения ионных радиусов в силикатах и германатах. Стабилизирующее влияние аффекта кристаллического поля на шпинельную структуру (γ) по сравнению с оливниновой структурой (α), проявляется в заметном уменьшении давления перехода для соединений, содержащих ионы переходных металлов. «Аффект» давления перехода показан стрелкой. При нормальных условиях Zn_2SiO_4 существует в структуре фаялита (а не оливина). Соответственно на рисунке показано давление перехода Zn_2SiO_4 в β -фазу из структуры фаялита (авторы С. Акимова, Я. Мансуй и Я. Сэно).

закономерности соединений Fe, Co, Ni было предложено Я. Сэно с сотрудниками. Эффект стабилизации кристаллическим полем силикатов, содержащих двухвалентные ионы переходных металлов, заключается в следующем. При помещении двухвалентного иона переходного металла в заряженную октаэдрическую ячейку (например, $3d$ -уровни ($3d$ -орбитали) этих ионов расщепляются на две группы: e_g -уровни, состоящие из орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , и t_{2g} -уровни, состоящие из трех орбиталей (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}). Изменение спектра иона показано на рис. 21. Каждый из

пяти уровней, показанных на рис. 21, может быть заполнен двумя электронами с противоположно направленными спинами. Из-за того, что большинство электронов заполняет t_{2g} -уровни, энергия соединения, содержащего ионы Fe^{+2} , Co^{+2} и Ni^{+2} в октаэдрических позициях, понижается.

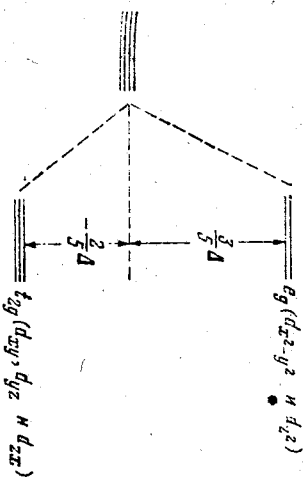


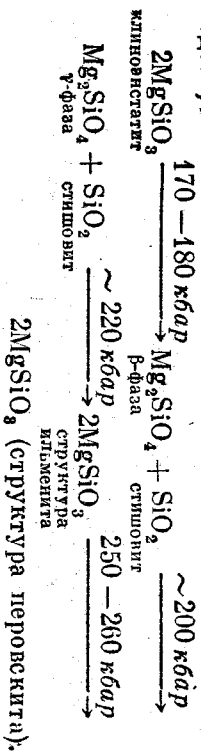
Рис. 21. Расщепление d-уровней электронного спектра двухвалентных ионов переходных металлов (Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}) в октаэдрическом кристаллическом поле силикатов. Величина расщепления Δ может быть определена по спектроскопическим данным.

В этом и заключается стабилизирующий аффект кристаллического поля

Оказывается, что стабилизирующее действие кристаллического поля примерно одинаково в β - и γ -фазах, как это видно на примере Co_2SiO_4 (см. рис. 20), и заметно больше стабилизирующего аффекта кристаллического поля в оливинах (α -фаза). На рис. 20 следует, что аффект уменьшается при переходе от Fe^{+2} к Ni^{+2} и к Co^{+2} . Изучение спектров поглощения позволило оценить превышение энергии стабилизации кристаллическим полем для γ - Fe_2SiO_4 по сравнению с α - Fe_2SiO_4 . Эта энергия оказалась равной $24,9,3 \text{ ккал} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, что соответствует понижению давления перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ для Fe_2SiO_4 , равному 98 кбар . На рис. 20 длина стрелки, дающей понижение давления перехода для Fe_2SiO_4 , равна 100 кбар .

Второй по значению минеральной системой после оливина являются пироксены (Mg , Fe) SiO_3 . При нормальных условиях и низких температурах устойчивы орторомбены, которые при повышении температуры переходят в клинопироксены, богатые Mg при $\sim 1150^\circ \text{C}$ и богатые Fe при 1000°C . В настоящее время изучена последовательность фазовых переходов в системе пироксенов в об-

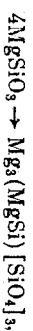
ласти давлений до 300 *кбар* и температуры порядка 1000 °С. В особенности важные результаты были получены Лин-тун Лиу в 1975—1977 гг. в лаборатории Рингвуда, а затем в Сейсмологической лаборатории Калифорнского технологического института (Пасадена, США). Выше отмечалось, что для геофизики наибольшее значение имеют составы силикатов вблизи магнеталитного края, так как в ультраосновных горных породах молекулярное отношение Fe/(Fe + Mg) ~ 0,1 достаточно мало. Далее, Рингвуд указывал, что в мантии пироклитового состава содержится замечное количество Al₂O₃ (см. табл. 3), и, следовательно, необходимо рассмотреть фазовые переходы в составах типа MgSiO₃·(5÷10) % Al₂O₃. Исследования MgSiO₃ выявило следующую цепочку фазовых переходов¹⁾:



В своих исследованиях Лиу не обнаружил ни перехода в структуру граната²⁾, ни распада MgSiO₃ на изохимиче-

1) Ильменит — FeTiO₃. Структура ильменита сходна со структурой корунда Al₂O₃. В структуре корунда ионы кислорода образуют приблизительно плотнейшую гексагональную упаковку. Ионы алюминия располагаются в октаэдрических позициях между кислородными слоями. Структура ильменита получается из структуры корунда при замене атомов алюминия между двумя слоями кислорода на атомы железа и атомов алюминия, расположенных между следующими слоями кислорода, на атомы титана и т. д. Перовскит — CaTiO₃. В структуре перовскита четырехвалентный ион Ti расположен в центре куба, в вершинах которого расположены двухвалентные ионы кислорода. В этой структуре ионы Ca и O вместе образуют плотнейшую кубическую упаковку.

2) Группа граната состоит из обширного числа минералов с общей формулой A₃B₂[SiO₄]₃, где A = (Mg, Fe, Mn, Ca)²⁺ и B = (Al, Mn, Fe, Cr)³⁺. Координационные числа катионов в структуре гранатов больше или равны 6, а их структура представляет собой деформированную кубическую плотнейшую упаковку кислородных ионов. Переход энстатита в гранат дается реакцией



при которой одна четвертая часть ионов кремния повышает свое координационное число с 4 до ≥ 6.

скую смесь оксидов: MgSiO₃ → MgO (структура каменной соли) + SiO₂ (стипшовит).

Последнюю реакцию можно было бы ожидать как промежуточную между ильменитовой и перовскитовой фазами, исходя из того факта, что при каждом последующем фазовом превращении происходит возрастание плотности. Этот результат укрепил веру в то, что реакция распада на изохимическую смесь оксидов не имеет места и при последипиновых переходах в оливинах. Более того, прямой эксперимент показал, что γ-фаза Mg₂SiO₄ при давлениях ~ (220—240) *кбар* переходит в MgSiO₃ (структура перовскита) + MgO, минуя какие-либо промежуточные реакции.

Эксперименты обнаружили удивительное различие в поведении под давлением между MgSiO₃ и составами MgSiO₃·(5÷10) % Al₂O₃. Оказалось, что добавка к MgSiO₃ небольшой примеси Al₂O₃ (> 4 весовых процентов) существенно меняет цепочку фазовых переходов под давлением. Система MgSiO₃·(5÷10) % Al₂O₃ в интервале давлений от нескольких десятков килобар до ~ (200÷÷220) *кбар* обнаруживает широкую двухфазную область, в которой сосуществуют ортопироксен и гранат; фазовый переход граната в структуру ильменита происходит при давлениях (220—240) *кбар*, и переход из структуры ильменита в структуру перовскита происходит при давлениях (260—280) *кбар*.

Изложенные в этом параграфе результаты позволяют рассмотреть вопрос о минералогическом составе мантии Земли (см. § 7.4).

6.3. ДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прогресс, который произошел в динамической физике высоких давлений после второй мировой войны, в основном обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, наметились достижения в технологии приготовления больших зарядов взрывчатых веществ. В результате в настоящее время экспериментаторы располагают блоками взрывчатых веществ различной геометрии и размерами в несколько десятков сантиметров, причем сами размеры выдерживаются с точностью до нескольких микрон. Во-вторых, были разработаны достаточно точные экспериментальные методы (электрические и оптические) регистра-

нии быстропротекающих процессов, характеристические времена которых составляют примерно $(0,1 \div 1)$ мксек ($1 \text{ мксек} = 10^{-6} \text{ сек}$).

Ударные волны, генерируемые сильными взрывами, при прохождении через твердые тела создают в них давление, достигающее несколько миллионов бар. Это существенно расширило диапазон давлений для экспериментального исследования свойств твердых тел. Важнейшим результатом этих работ является определение уравнений состояния многих металлов, конных кристаллов, ряда жидкостей и горных пород до давлений в несколько миллионов бар. Уравнение состояния вещества, определяющее зависимость давления от объема и температуры, т. е. функция $p = p(V, T)$, является основным соотношением в области высоких давлений. По существу, оно определяет закон, по которому данное вещество сжимается. Важность в этом вопросе экспериментального подхода определяется тем, что для твердых тел получить эту зависимость теоретически в настоящее время не представляется возможным. Большой интерес эти исследования представляют для геофизики. Дело в том, что давление в центре нашей планеты примерно $3,5 \cdot 10^6 \text{ бар}$ и еще совсем недавно казалось совершенно недоступным в лаборатории. Теперь же имеется возможность проводить количественные исследования в этой области давлений и тем самым проверить фундаментальные геофизические гипотезы о строении, составе и состоянии наименее изведанной области нашей планеты — ее ядра.

Так динамические исследования дали возможность установить уравнение состояния $p = p(V, T)$ для железа. Это позволило уже в 1960 г. произвести сравнение закона, по которому сжимается железо, с законом, по которому сжимается вещество земного ядра. Оказалось, что свойства вещества земного ядра с точностью до 5—10% соответствуют свойствам железа, определенным по динамическим данным. Это привело к тому, что гипотеза железного ядра Земли в настоящее время общепринята. До этого была довольно широко распространена гипотеза ядра из металлизированных силикатов. Она была выдвинута В. Н. Лодочниковым в 1939 г. и после войны получила развитие в работах Рамзая (гипотеза Лодочникова—Рамзая). Суть гипотезы заключается в следующем. Известно, и мы об этом упоминали несколько раз, что с ростом давления почти все вещества испытывают фазовые переходы

со скачкообразным возрастанием плотности. На основании этой общей идеи была высказана гипотеза, что графика обломочки с ядром на глубине 2900 км является не химической границей, как это имеет место в гипотезе железного ядра, а фазовой, т. е. силикаты нижней обломочки на границе с ядром испытывают фазовый переход с примерно двукратным увеличением плотности. Кроме того, теория гидромантного динамо, о которой мы говорили выше, требует, чтобы вещество ядра обладало металлизированной проводимостью. Поэтому Рамзей предположил, что при фазовом переходе силикаты еще и металлизуются, т. е. переходят в металлическое состояние. Так возникла гипотеза ядра из металлизированных силикатов. В сороковые и начале пятидесятых годов гипотеза металлизированных силикатов представлялась совершенно неуязвимой в смысле ее экспериментальной проверки. Однако времена безоблачного существования гипотезы Лодочникова—Рамзая закончились к началу шестидесятых годов.

Гипотеза подверглась проверке в экспериментах, выполненных в СССР Л. В. Альтшулером с сотрудниками. В этих опытах ударные давления достигали $5 \cdot 10^6 \text{ бар}$, что заметно превышает давление на границе обломочки—ядро, равное $1,35 \cdot 10^6 \text{ бар}$, и, несмотря на это, ни одна из испытанных горных пород не обнаружила перехода Лодочникова—Рамзая. Несмотря на то, что в ударных волнах эксперимент длится доли микросекунд, есть все основания считать, что искомый переход был бы обнаружен, если бы он соответствовал действительности. Проверка гипотезы ядра из металлизированных силикатов явилась одной из ярких демонстраций мощи физических методов в геофизике. Использование динамических методов позволило изучить свойства важнейших минералов и горных пород при давлениях и температурах, характерных для слоя D (нижняя мантия). Эти исследования позволили приступить к определению детального состава слоя D. Вопрос этот оказался сложным. Дело в том, что в диапазоне давлений 100—300 кбар все силикаты испытывают фазовые переходы. Эти фазовые переходы происходят и в ударных волнах и, по-видимому, заметно понижают точность данных о свойствах фазы высокого давления. В настоящее время динамические исследования геофизических материалов при высоких давлениях являются одним из важнейших направлений геофизического поиска.