

О.Л.КУСКОВ, Н.И.ХИТАРОВ

Термодинамика
и геохимия
ядра и мантии
Земли



Издательство

«Недра»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

О.Л.КУСКОВ, Н.И.ХИТАРОВ

Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли

3747



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1982



Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М.: Наука, 1982. 279 с.

В книге рассмотрена термодинамика гетерогенных химических реакций (окислительно-восстановительных, гидратации — дегидратации, карбонатации — декарбонатации, растворения элементов в жидком железе и др.) в закрытых и открытых системах при сверхвысоких давлениях. Проведен анализ химического поведения вещества под действием высокого давления в статических и динамических экспериментах и обсуждается термодинамическая природа металлизации окислов под давлением. На основе обобщения термодинамических, экспериментальных, геохимических и геофизических исследований обсуждены вопросы, связанные с конденсацией и аккумуляцией вещества протопланетной туманности, составом ядра и мантии, формированием ядра, дегазацией глубоких недр Земли, окислительно-восстановительными условиями и энергетикой химических реакций в недифференцированной Земле на ранней стадии ее эволюции.

Табл. 46, ил. 46, библиогр.: с. 249—276 (680 назв.).

Ответственный редактор
И. Л. ХОДАКОВСКИЙ

К $\frac{1904020000-158}{055(02)-82}$ 245—82, кн. 2

© Издательство «Наука», 1982 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние 10—15 лет в области наук о Земле отмечается повышенный интерес к проблеме происхождения Земли и ее последующей физико-химической и геологической эволюции. Сейчас этот интерес неуклонно возрастает. Это объясняется, с одной стороны, бурным развитием космической техники и изучением планет Солнечной системы, с другой — революционными теориями в геологии, связанными с такими важнейшими вопросами, как происхождение Мирового океана, дрейф континентов, крупномасштабные движения в недрах Земли и др. Очевидно, что для ответа на эти и другие вопросы необходимы знания о внутреннем строении и химическом составе нашей планеты.

Авторы пытаются представить проблему геохимической эволюции Земли в целом. Для достижения этой цели проведено обобщение данных различных исследований (космохимии, геохимии, геофизики), показавшее внутреннюю взаимосвязь процессов конденсации и аккумуляции вещества Солнечной туманности с процессами формирования ядра и его составом, дегазации глубоких зон Земли, окислительно-восстановительными реакциями в мантии и энергетикой химических реакций.

Общий подход к решению этой глобальной проблемы авторы видят в пропорциональном и тесном сочетании современных достижений в области наук о Земле и ряде других смежных наук. Важную роль в достижении этой цели играют средства, а конкретнее — ясный и удобный в обращении рабочий аппарат — аппарат химической термодинамики, применяемый к описанию геохимических и космохимических процессов, в основу которого положены экспериментальные данные по константам равновесия реакций при высоких температурах и уравнениям состояния веществ при высоких давлениях.

В первой части книги авторы проводят подробное исследование термодинамики гетерогенных химических реакций при сверхвысоких давлениях, а во второй дают обстоятельный и оригинальный анализ физико-химических процессов в ядре и мантии Земли и на ее догеологической стадии — в протопланетном облаке. Анализ процессов проведен на основании двух принятых в термодинамике подходов, связанных с гипотезами глобальной и локальной равновесности процессов. Здесь надо выделить новаторскую идею авторов еще об одном важнейшем источнике внутреннего тепла Земли — энергии химических реакций. Большое внимание уделено термодинамической, геохимической и геофизической аргументации о вхождении легких элементов в состав ядра. Последовательно рассмотрены различные механизмы

конденсации вещества Солнечной туманности и модели аккумуляции.

Авторы объективно анализируют существующие в литературе теоретические и экспериментальные результаты исследований и излагают различные точки зрения на изучаемые процессы и явления. При этом целенаправленно отражается свой, оригинальный взгляд на их природу, но одновременно подчеркивается возможность альтернативных решений и объяснений. И это представляется правильным, ибо на современном уровне знаний не всегда удается отдать предпочтение той или иной гипотезе, например гипотезе гомогенной или гетерогенной аккумуляции Земли.

Книга является фундаментальным физико-химическим исследованием, проведенным на хорошо систематизированном экспериментальном и теоретическом материале с помощью оригинальных приемов и методов. Она не имеет аналогов в мировой литературе и несомненно будет полезна специалистам во всем диапазоне геохимических и геофизических дисциплин, а также студентам старших курсов и аспирантам.

И. Л. Ходаковский

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие науки за последние 25 лет в сильной степени преобразовало наши представления о Земле и привело к необходимости настойчивого проникновения научных исканий в область познания глубоких зон планеты.

На первый план выдвигается одна из центральных задач современной науки — изучение внутреннего строения и физико-химической эволюции Земли. Многие стороны этой проблемы не поддаются прямому решению путем непосредственных наблюдений или модельных экспериментов. Кольская скважина пробурена на 11 км, в ближайшие годы, по-видимому, пройдет 15 км, но это только слабый укол для тела радиусом почти в 6400 км, хотя само по себе это уже большое достижение.

Перспективы решения многих сторон проблемы познания глубин определяются развитием геофизических и геохимических исследований. К последним относится материал настоящей книги, в которой дан анализ процессов, происходящих на глубинах в несколько тысяч километров. Понятно, что при этом возникают многие весьма существенные затруднения. В известной степени их преодоление можно видеть в применении методов химической термодинамики для анализа химических реакций и фазовых переходов различных типов. В первую очередь для этого необходимы экспериментальные данные по константам равновесия реакций при высоких температурах и сжимаемостям веществ при сверхвысоких давлениях. Однако термин «высокие» или «сверхвысокие» давления условен. Под ним можно понимать давления как в сотни, так и в сотни миллионов атмосфер. Здесь речь идет о процессах, протекающих при давлениях в сотни и тысячи килобар (10^5 — 10^6 атм). При их изучении необходимо знание для многих веществ зависимости между объемом, температурой и давлением, называемой уравнением состояния. Вид уравнения состояния устанавливается из экспериментальных данных, так как его нельзя вывести на основании первого и второго начал термодинамики. Одна из важнейших задач термодинамики — использование уравнения состояния в сочетании с другими уравнениями для расчетов физико-химических свойств сложных реальных систем.

В первой части книги рассматривается термодинамика химических реакций в таких системах при сверхвысоких давлениях, во второй сделана попытка применить аппарат химической термодинамики для решения вопросов, связанных с изучением состава, внутреннего строения и физико-химической эволюции Земли.

До настоящего времени изучение вещественного состава мантии, термической истории Земли и процессов, приводящих к образованию ядра, проводится исключительно в рамках теоретической и экспериментальной геофизики. Химия процессов при этом не рассматривается. Хотя, как отмечают В. Н. Жарков и В. А. Магницкий [119], есть основания полагать, что на ранней стадии эволюции планет происходили какие-то физико-химические изменения, которые не учитываются в современных космогонических концепциях. Сложность и многообразие физико-химических процессов и их недостаточная изученность сильно затрудняют выяснение многих причин гравитационной дифференциации Земли на оболочки и проявлений ее последующего развития.

Несомненно, использование аппарата физической химии при изучении процессов, протекающих при сверхвысоких давлениях, позволит более целенаправленно и полно подойти к решению таких фундаментальных проблем геохимии и геофизики, как химическая и термическая эволюция Земли, формирование ядра, дегазация недр и др.

Реальную модель химической эволюции Земли (и любой другой планеты) можно построить только на общем фундаменте космогонии, геохимии, геофизики, геологии и ряда других смежных наук, проследив развитие планеты от момента ее образования до наших дней. Вполне естественно, что мы не в состоянии охватить весь спектр явлений этой эволюции и не можем предложить удовлетворяющей всем данным гипотезы. Но кажется, что сейчас это вообще невозможно. До сих пор не существует концепции, которая указывала бы на разумный путь количественного решения проблемы и имела бы достаточно широкое признание. Определенные перспективы в этом направлении может дать только системный подход, позволяющий выделить совокупность наиболее существенных явлений и процессов и отфильтровать в качестве шума все остальное многообразие второстепенных факторов.

Здесь же основное внимание обращено на исследование крупномасштабных физико-химических процессов глубоких недр Земли, понимание которых в совокупности с современными данными геохимии и геофизики позволит, как можно надеяться, сделать шаг вперед при построении непротиворечивой модели Земли. В книге авторы попытались ответить на поставленные вопросы, используя современные достижения наук о Земле. Надо помнить, конечно, что рассмотрение многих вопросов проводится в рамках частных моделей и идеализированных ситуаций, далеко не всегда отражающих адекватно реальные ситуации. Следует также иметь в виду, что на многие вопросы исчерпывающих ответов пока еще нет. Настоящую работу поэтому следует рассматривать как первый еще очень приближенный подход к решению проблемы эволюции Земли с позиций физической химии.

Авторы благодарны Л. Ф. Павловой за помощь в оформлении рукописи.

Термодинамика химических реакций при сверхвысоких давлениях

Глава 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ВЕЩЕСТВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Чтобы выявить физико-химическую сущность процессов глубоких недр Земли, необходимо решить комплекс проблем. В основу подхода к решению проблемы химической эволюции Земли положены термодинамические константы в широком диапазоне температур и давлений.

В настоящее время нет экспериментального метода исследования сложных химических реакций при сверхвысоких температурах и давлениях. Во-первых, существуют очень большие трудности в самой технике экспериментальных исследований при таких параметрах. Во-вторых, в недрах планет возможно огромное количество самых разнообразных химических процессов. В-третьих, все эти процессы осуществлялись в течение длительного времени (десятков, сотен, тысяч, а возможно, и миллионов лет) в условиях, максимально приближающихся к равновесным. А в распоряжении экспериментатора, изучающего такие процессы, имеется лишь ничтожная доля от времени, отпущенного природой на их развитие. Даже при давлениях всего в несколько килобар в экспериментальных установках часто приходится изучать необходимые для исследования системы в их простейшем моделирующем варианте, причем в условиях, значительно отличающихся от равновесных, с участием метастабильных фаз и состояний.

В то же время развитие техники экспериментальных исследований позволяет в настоящее время при изучении свойств веществ использовать такие методы исследования, которые для простых систем дают всю термодинамическую информацию, необходимую для расчета систем гораздо более сложных в самом широком диапазоне температур и давлений. Сюда относятся экспериментальные методы исследования как при низких — калориметрия, методы растворимости, ЭДС и др., так и при высоких давлениях — статические и ударные методы.

В результате таких исследований накоплен в последние годы уже достаточно большой экспериментальный материал по константам равновесия многих реакций при высоких температурах и сжимаемостям различных фаз в мегабарном диапазоне.

И. Л. Ходаковский [323, с. 125] отмечает, что при изучении термодинамики водных растворов «более рациональным (наря-

ду с продолжением экспериментального изучения простых систем) представляется обобщение всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по простым системам с помощью аппарата химической термодинамики и проведение на этой основе термодинамического анализа природных процессов». Еще в большей степени это относится к процессам, протекающим при P - T параметрах в десятки и сотни раз более высоких.

Все это подчеркивает преимущество термодинамического метода исследования (с минимальным набором базовых экспериментальных констант) перед экспериментальным, когда речь идет об изучении сложных поликомпонентных систем при сверхвысоких давлениях во всем их природном многообразии. В этом — суть методологического подхода данной работы, в основе которого лежит экспериментальная информация по простым системам. Его преимущества очевидны: 1) экономия сил, времени и средств при решении сложных задач; 2) точность термодинамического расчета определяется только погрешностью исходных данных; 3) возможность прогнозирования, недоступная в эксперименте; 4) возможность независимой проверки выводов термодинамического расчета в лабораторных экспериментах при изучении простых систем или на основании геологических фактов при изучении сложных систем.

Для того чтобы рассчитать свободную энергию реакции при высоких температурах и давлениях (ΔG_T^P), необходимо иметь данные по стандартной свободной энергии реакции (ΔG_T^0) и по уравнению состояния веществ. Последнее в настоящей работе записывается в форме $\int_1^P VdP$, так как

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_1^P \Delta V dP. \quad (1.1)$$

Широко распространенные в физико-химической и геохимической практике расчеты минеральных равновесий проводятся при давлениях, ограниченных, как правило, первым десятком килобар. В этом случае второй член уравнения (1.1) принимает вид $\Delta V^0 P$, где ΔV^0 — изменение объема при стандартных условиях, т. е. зависимость изменения объема от давления пренебрегают. Такое допущение справедливо в этом интервале давлений и практически не влияет на точность расчетов.

При более высоких давлениях необходимо уже учитывать зависимость сжимаемости фаз от давления. Первые расчеты химических равновесий при сверхвысоких давлениях (сотни и тысячи килобар) с использованием корректных (в пределах погрешности эксперимента) уравнений состояния были проведены нами при изучении вещественного состава ядра и мантии [166—170] и крупномасштабных физико-химических процессов, протекавших при расслоении Земли на оболочки [173, 176, 179, 181].

Таблица 1. Стандартные свободные энергии реакций в системе Fe—FeO—MgO—SiO₂—Si—C—O—H

Реакция	ΔG_T^0 , кал/моль
FeO+C=Fe _ж +CO	38 960—39,22 T
2FeO+C=2Fe _ж +CO ₂	39 960—36,96 T
1/2SiO ₂ +C=1/2Si _ж +CO	81 870—48,90 T
SiO ₂ +C=Si _ж +CO ₂	125 770—56,31 T
1/2SiO ₂ +C=1/2[Si]+CO	71 370—49,0 T
SiO ₂ +C=[Si]+CO ₂	104 770—56,51 T
C+CO ₂ =2CO	37 960—41,48 T
2FeO=2Fe _ж +O ₂	131 920—34,26 T
FeO+H ₂ =Fe _ж +H ₂ O	6040— 3,34 T
FeO+CO=Fe _ж +CO ₂	1000+ 2,26 T
SiO ₂ =Si _ж +O ₂	217 730—53,61 T
1/2SiO ₂ +H ₂ =1/2Si _ж +H ₂ O	48 950—13,02 T
1/2SiO ₂ +CO=1/2Si _ж +CO ₂	43 900— 7,42 T
SiO ₂ =[Si]+O ₂	196 730—53,81 T
1/2SiO ₂ +H ₂ =1/2[Si]+H ₂ O	38 450—13,12 T
1/2SiO ₂ +CO=1/2[Si]+CO ₂	33 400— 7,51 T
Si _{тв} =Si _ж	12 190— 7,26 T
Si _ж =[Si]	-21000— 0,2 T
Ca _{алм} =C _{гр}	-300— 1,14 T
Fe _{тв} =Fe _ж	3540— 1,95 T
CO+1/2O ₂ =CO ₂	-64960+19,39 T
H ₂ +1/2O ₂ =CO ₂	-59920+13,79 T
2FeSiO ₃ =Fe _ж +2SiO ₂ +O ₂	144 020—16,53 T
FeSiO ₃ =FeO+[Si]+O ₂	202 780—44,94 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} =2Fe _ж +SiO ₂ +O ₂	136 140—25,87 T
FeSiO ₃ =FeO+Si _ж +O ₂	223 780—44,74 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} =2FeO+Si _ж +O ₂	221 950—45,21 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} =2MgSi _{0,5} O _{2шп} =2MgSiO ₃ +2Fe _ж + +O ₂	118 940—34,19 T
4FeSi _{0,5} O _{2шп} =2FeSiO ₃ +2Fe _ж +O ₂	128 270—35,21 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} =2FeO+[Si]+O ₂	200 950—45,41 T
2FeSiO ₃ +C=2Fe _ж +2SiO ₂ +CO ₂	52 060—19,23 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} +C=SiO ₂ +2Fe _ж +CO ₂	44 180—28,57 T
FeSiO ₃ +C=FeO+Si _ж +CO ₂	131 820—47,44 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} +C=2FeO+Si _ж +CO ₂	129 990—47,91 T
2FeSi _{0,5} O _{2шп} +2MgSi _{0,5} O _{2шп} +C=2MgSiO ₃ + +2Fe _ж +CO ₂	226 980—36,89 T
FeSiO ₃ +C=FeO+[Si]+CO ₂	110 820—47,64 T
2FeSi _{0,5} O ₂ +C=2FeO+[Si]+CO ₂	108 990—48,11 T
MgSi _{0,5} O _{2ол} =MgSi _{0,5} O _{2шп}	3550+ 0,31 T
FeSi _{0,5} O _{2ол} =FeSi _{0,5} O _{2шп}	1130+ 0,76 T
CaCO ₃ =CaO+CO ₂	41 600—34,20 T
MgCO ₃ =MgO+CO ₂	24 110—33,10 T
MgSiO ₃ +MgCO ₃ =2MgSi _{0,5} O _{2ол} +CO ₂	21 400—40,0 T
MgSiO ₃ +MgCO ₃ =2MgSi _{0,5} O _{2шп} +CO ₂	28 500—39,40 T
1/2Fe ₃ O ₄ =3/2Fe _ж +O ₂	125 760—32,24 T
1/2Fe ₃ O ₄ +C=3/2Fe _ж +CO ₂	33 800—34,94 T

Примечание. Активность всех компонентов равна единице; SiO₂—стишловит; C—алмаз; Fe_ж и Si_ж—жидкое железо и жидкий кремний; FeSi_{0,5}O_{2шп} и MgSi_{0,5}O_{2шп}—твердая ϕ-шинель; [Si]—жидкий раствор кремния в жидком железе с X_{Si}=0,2.

Существенным обстоятельством, способствовавшим проведению физико-химического исследования глубоких недр Земли, явилось накопление за последнее десятилетие значительного количества необходимых экспериментальных данных, полученных статическим и динамическим методами сжатия в мегабарном диапазоне давлений. Обработка этих экспериментальных данных позволила получить необходимые для анализа термодинамические характеристики, оценить погрешности в их определении и использовать их для анализа особенностей протекания химических реакций в зависимости от давления.

В области физической химии сверхвысоких давлений нам известны также еще только работы И. А. Островского и др. [235, 580, 581], в которых расчеты химических равновесий осуществлялись с использованием уравнений состояния, построенных методом потенциалов. Физическое обоснование метода потенциалов и его использование для определения уравнений состояния веществ изложены в работе [118].

В расчетах ряда простых систем при нормальном давлении использованы данные справочников [226, 297, 299, 512, 606]. При расчетах сложных систем использованы данные оригинальных работ. Вычисленные значения ΔG_T^0 реакций приведены в табл. 1 и обсуждаются при необходимости в тексте.

Намного большие трудности возникают при расчете свободной энергии или энтальпии при высоких давлениях. Значения интегралов $\int VdP$ в справочниках отсутствуют. При построении уравнений состояния использованы экспериментальные данные оригинальных работ. В этом случае, помимо их критического анализа, надо учитывать целесообразность введения поправок на температуру, возможность фазовых переходов, согласованность результатов по данным статического и ударного сжатия.

Информацию о зависимости плотности или объема от давления можно получить из экспериментов по статическому или динамическому сжатию. Эта зависимость передается хорошо известным уравнением, определяющим сжимаемость вещества:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

Величина, обратная сжимаемости, известна как модуль объемного сжатия (объемной упругости) и обозначается K . Современные методы исследования позволяют найти значения как изотермических, так и адиабатических упругих констант. Величины изотермического и адиабатического модулей сжатия связаны уравнениями

$$K_s = K_T(1 + \alpha\gamma T); \quad \gamma = \alpha K_s / \rho C_p,$$

где α — коэффициент объемного термического расширения, ρ — плотность, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, K_s —

адиабатический и K_T —изотермический модули сжатия, γ — параметр Грюнайзена.

Для измерения сжимаемости, построения P - V - T уравнений состояния, осуществления прямого синтеза и разложения минералов переходной зоны и нижней мантии необходима аппаратура, позволяющая получать давления в мегабарном диапазоне при высоких температурах. Установки такого типа, позволяющие проводить исследования в статических условиях, были созданы сравнительно недавно.

Данные по уравнениям состояния получают в результате статических изотермических экспериментов, ультразвуковых экспериментов и экспериментов с ударными волнами. Сюда входят также данные по теплоемкости и термическому расширению фаз. Изотермические зависимости плотности или объема от давления получают в аппаратах статического сжатия методом дифракции рентгеновских лучей при давлениях до 100—300 кбар. Ультразвуковые методы используются для измерения модуля упругости монокристаллов и высококачественных поликристаллических образцов при давлениях до 10—20 кбар и нормальных или повышенных температурах. В ультразвуковых экспериментах получают изэнтропическое уравнение состояния. Обзор теории, методов и результатов исследований в статических и ультразвуковых экспериментах можно найти в работах [4, 18, 21, 42, 374].

Значения сжимаемости при сверхвысоких давлениях определяются также в результате наблюдений за прохождением ударных волн, получаемых при взрывах. Наблюдаемыми величинами являются скорость распространения фронта ударной волны U_s и скорость частиц за волной U_p . Связь этих величин с термодинамическими параметрами получила название законов сохранения [8, 251]:

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - U_p), \quad P_1 - P_0 = \rho_0 U_s U_p,$$
$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} (P_1 + P_0) (V_0 - V_1),$$

где P_0 , E_0 , ρ_0 , V_0 —давление, внутренняя энергия, плотность и объем в невозмущенном состоянии; P_1 , E_1 , ρ_1 , U_1 —то же, за фронтом ударной волны. В динамических экспериментах с сильными ударными волнами достигаются давления до 10 Мбар, которые перекрывают интервал давлений, характерный для Земли и планет земной группы. В настоящее время в ударных волнах изучена сжимаемость веществ самых различных классов: элементов, окислов, солей, минералов и горных пород. Обзор теории, методов и результатов исследований веществ с помощью сильных ударных волн можно найти в работах Я. Б. Зельдовича и Ю. П. Райзера [126], В. Н. Жаркова и В. А. Калинина [118], Л. В. Альтшулера [8], С. Б. Кормера [153], М. Райса, Р. МакКуина и Дж. Уолша [251].

Уравнение состояния вещества можно построить из экспериментальных данных при высоких давлениях или по уравнению

$$P = 1,5K_0 [(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K'_0) [(V/V_0)^{-2/3} - 1] \right\}, \quad (1.2)$$

если известны соответствующие термодинамические характеристики: K_0 — изотермический (или адиабатический) модуль всестороннего сжатия, $K'_0 = dK_0/dP$ — его производная по давлению. Значения K_0 и K'_0 можно получить из ультразвуковых или рентгеновских измерений при повышенных давлениях.

Преимущество статических экспериментов заключается в том, что они проводятся при постоянной температуре и непосредственно дают P - V - T данные, необходимые для строгого расчета $\int VdP$; недостаток — в том, что эта температура, как правило, не превышает 25°C .

В динамических экспериментах до мегабарных давлений, наоборот, температура вдоль адиабаты Гюгонио возрастает очень резко и значительно превышает температуру вдоль адиабаты Пуассона. В то время как последняя представляет собой однопараметрическое семейство кривых $P = P(V, S)$, где параметром служит только значение энтропии, адиабата Гюгонио зависит от двух параметров: давления и объема в начальном состоянии. Чтобы исчерпать все кривые $P = P(V, S)$, достаточно пройти одномерный ряд значений энтропии. Чтобы исчерпать все кривые $P = P(V, P_0, V_0)$, надо построить «бесконечность в квадрате» кривых, отвечающих всем возможным P_0, V_0 [126].

Ударная адиабата определяет совокупность состояний, в которые может переходить вещество из данного начального состояния под воздействием однократной ударной волны. Изэнтропа и изотерма представляют последовательность состояний, через которые вещества проходят непрерывно в течение процесса сжатия. Когда вещество сжимается под воздействием ударной волны, изменение внутренней энергии равно площади под кривой V_0H (рис. 1). Для изэнтропического сжатия изменение внутренней энергии определяется площадью под изэнтропой V_0A , которая всегда лежит ниже ударной адиабаты, а изотерма, в свою очередь, проходит ниже изэнтропы.

В динамических экспериментах при сжатии ударной волной давление, необходимое для сжатия вещества от исходного объема V_0 до объема V , превышает давление при изэнтропическом, а тем более при изотермическом процессах, так как в ударной волне происходит необратимый процесс, сопровождающийся повышением энтропии и быстрым ростом температуры вещества¹.

При построении уравнения состояния вещества при высоких давлениях (давлениях ядра и мантии Земли) по ударным дан-

¹ Проводятся также эксперименты по ударному сжатию веществ с распределением температуры, близкой к изэнтропической [344].

ным, таким образом, получаем и температуры, характерные для недр планеты. Но следует помнить, что эти температуры не являются изотермическими.

В термодинамических расчетах мы будем часто пользоваться уравнением связи между температурой и давлением в недрах Земли, предложенным в работе Р. Т. Рейнольдса и А. Л. Самерса [595], в которой плотность рассчитана в виде функции P и T_s , где T_s — распределение температуры в недрах Земли, вычисляемой по уравнению

$$T_s = aP^{1/3} + b. \quad (1.3)$$

Коэффициент a находится из условия: $T = 4000$ К на границе ядро — мантия, $b = 300$ К.

Значения интегралов $\int V_i dP$ вычислены как в изотермических, так и в неизотермических условиях. Было бы важно оценить различие в значениях интегралов, вычисленных в изотермических и адиабатических (адиабаты Гюгонио) условиях. Результаты такого расчета $\int_0^P V_i dP$ будут представлены ниже. Расчет объема $V = f(P)$ при постоянной температуре проводился по формуле

$$V(T_i, P) = \frac{V(T_s, P)}{[1 + \alpha(T_s, P)(T_s - T_i)]}, \quad (1.4)$$

где $T_i = \text{const}$, величины $V(T_s, P)$ и $\alpha(T_s, P)$ — коэффициент термического расширения — табулированы для ряда веществ [595]. Этот метод расчета, конечно, не является абсолютно строгим, так как здесь делается ряд допущений и, в частности, предполагается линейная зависимость в изменении коэффициента термического расширения с изменением T_s и P . Тем не менее такой подход является полезным и позволяет оценить погрешности в значениях ΔG_T^P , когда последние рассчитываются с учетом данных по сжимаемости, но без учета вклада термического расширения. Введение поправки на $\alpha(P, T)$ приводит к увеличению $\int V dP$ всего на несколько килокалорий, причем она примерно одинакова как для исходных реагентов, так и для конечных продуктов реакции и поэтому при расчете свободной энергии или энтальпии реакции ею можно пренебречь.

Рассмотрим теперь уравнения состояния веществ.

MgO. Уравнение состояния периклаза было построено по уравнению Берча—Мурнагана с использованием статических

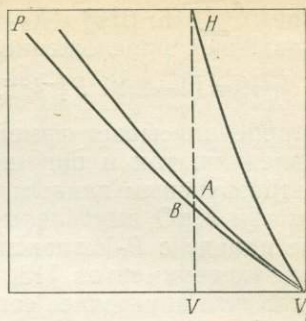


Рис. 1. Диаграмма сжатия в P — V координатах V_0H — ударная адиабата; V_0A — изэнтропа; V_0B — изотерма

данных [616, 676] ($K_{0,T}=1,6$ Мбар, $K_0'=4$) и эмпирическому уравнению, предложенному Х. Мао и П. Беллом [548]²:

$$V/V_0 = [1 + 2,81 P]^{-0,222},$$

которое описывает изменение сжимаемости как при высоких давлениях, так и при низких с соответствующей подгонкой к ультразвуковым данным при $K_0=1,6$ Мбар, $K_0'=4,5$. P - V зависимости MgO вычислены при комнатной температуре. Эти данные наряду с P - V зависимостями, выведенными из динамических экспериментов [13, 418], приведены в табл. 2, из которой видно, что внутреннее согласие данных вполне удовлетворительное. Здесь необходимо отметить, что температура на ударных адиабатах может очень сильно отличаться от комнатной; по данным [13], имеем следующие параметры ударной адиабаты: $P=200$ кбар, $T=372$ К; $P=600$ кбар, $T=747$ К; $P=1000$ кбар, $T=1350$ К.

Однако, как видно из табл. 2, изменение температуры даже на сотни градусов сравнительно мало сказывается на величине изменения объема при данном давлении.

В то же время в данных табл. 2 надо отметить следующую неточность. В статических экспериментах [548] при $P > 400$ кбар, проведенных при $25^\circ C$, величина объема оказывается несколько выше, чем соответствующая величина, полученная из динамических экспериментов. Этого не должно быть, так как температура вдоль ударной адиабаты превышает $25^\circ C$. Следовательно, либо в статических экспериментах величина объема немного завышена, либо, наоборот, она занижена в динамических экспериментах.

Покажем теперь, какие ошибки возникают при расчетах изотермического и неизотермического уравнений состояния в виде $\int VdP$. В табл. 3 приведены значения интеграла, вычисленного как в изотермических условиях, по данным [595], так и в неизотермических условиях, по данным [13, 418, 548, 616, 676].

Сравнение показывает, что максимальное различие при 1000 кбар и температурах 298 К и 4000 К составляет 10%. При этом следует иметь в виду, что это различие обусловлено не только учетом коэффициента термического расширения, но и изначальным расхождением P - V данных. Кроме того, неизвестна погрешность самой «термической» поправки. Учет ее представляет свою собственную проблему, которая еще очень далека до окончательного решения [121]. Тем не менее такой учет оказывается весьма полезным. Так, пересчет данных [595] при 500 кбар и $T_s=2954$ К к температуре 630 К на ударной адиабате

² Х. Мао и П. Белл [548, 550] впервые создали установку высокого давления, позволяющую проводить измерения сжимаемости веществ в статических условиях до 1,7 Мбар; по их данным, максимальная ошибка при измерении давления составляет всего 6%.

Таблица 2. P-V зависимости периклаза

P, кбар	V, см ³ /моль				
	Статические данные			Ударные данные	
	[548]	[676]	[616]	[13]	[418]
15	11,15	11,15	—	—	—
38	11,00	11,00	11,05	—	—
70	10,80	—	—	—	—
100	10,64	—	10,64	—	—
150	10,40	10,40	10,40	—	—
200	10,19	—	—	10,20	—
300	9,82	—	—	—	—
350	9,66	9,60	—	—	9,62
400	9,51	—	—	9,52	—
450	9,38	—	—	—	9,35
500	9,25	—	—	—	9,18
600	9,03	—	—	9,03	—
800	8,66	—	—	8,64	—
1000	8,36	—	—	8,31	—

Таблица 3. Изотермические и неизотермические уравнения состояния

периклаза, $\int_1^P V dP$, ккал/моль

P, кбар	T (K)=const						T≠const		
	Расчет по [595]				Расчет И. А. Островского [235]		Расчет по		
	298	1000	2000	4000	298	2000	4000	[13,418, 548,616, 676]	[595]
100	26,0	27,0	28,0	29,0	26,0	28,0	32,0	26,0	27,0
200	51,0	52,0	54,0	57,0	—	—	—	51,0	53,0
300	75,0	77,0	79,0	83,0	—	—	—	75,0	78,0
400	98,0	100,0	103,0	108,0	98,0	107,0	113,0	98,0	103,0
600	142,0	145,0	148,0	155,0	—	—	—	142,0	149,0
1000	225,0	228,0	232,0	242,0	224,0	236,0	248,0	225,0	234,0

[418] показывает, что расхождение в плотности периклаза составляет 1%.

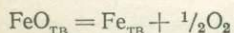
Значения интеграла $\int V_{MgO} dP$, вычисленные И. А. Островским и др. [235] методом потенциалов, находятся в хорошем согласии с расчетом по экспериментальным данным.

В целом из приведенного анализа можно сделать следующий вывод. В термодинамических расчетах при высоких давлениях можно с разумной степенью точности использовать неизотермические уравнения состояния твердых фаз, выведенные из статических экспериментов при низких и динамических экспериментах при высоких давлениях. Выбор уравнения состояния обуславливается также целью термодинамических расчетов. Если

они проводятся при комнатных температурах или близких к ним, то целесообразно использовать статические данные и уравнение Берча—Мурнагана. Если расчеты ведутся при высоких температурах, то целесообразно использовать зависимость объема от температуры (T_s) по уравнению (1.4) и ударные данные с высокой температурой по адиабате Гюгонио.

FeO. Свойства нестехиометрической закиси железа (вюстит) изучались во многих работах после того, как Е. Р. Джет и Ф. Фут [491] открыли нарушение стехиометрии, обусловленное наличием вакансий в позициях решетки, занимаемых катионами. Представляется вероятным, что рост температуры и давления будет «залечивать» вакансии особенно в присутствии избыточного металлического железа. Состав вюстита при высоких давлениях изучался в [4, 27, 163, 373, 493, 547, 629], но единой точки зрения на зависимость отношения O/Fe от давления нет. В работе [493] синтезирован стехиометрический вюстит при 45 кбар и 780°С; в работе [163] на основании термодинамических расчетов показано, что давление уменьшает отношение O/Fe и, следовательно, равновесную концентрацию вакансий в вюстите и магнетите, причем при достаточно высоком давлении эти фазы имеют стехиометрический состав. Однако в работах [547, 373] отмечается, что при распаде Fe_2SiO_4 при 250 кбар образующийся вюстит имеет стехиометрию от 0,91 до 0,97; эта точка зрения подержана измерением мессбауэровского спектра вюстита [629]. С. Акимото [4] синтезировал стехиометрический FeO при 40 кбар и 775°С из смеси $Fe_{0,95} + 0,1 Fe$ и оценил размер ячейки FeO в 4,323 Å. Здесь речь идет о чистом вюстите.

Однако с увеличением содержания MgO дефектность твердого раствора уменьшается [298]. В связи с этим за стандартное состояние принят стехиометрический вюстит. Для свободной энергии реакции



В. А. Курепин [163] приводит выражение, кал/моль:

$$\Delta G_T^0 = 62420 - 15,18 T. \quad (1.5)$$

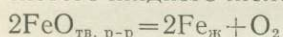
Поскольку в состав нижней мантии входят твердые растворы окислов железа и магния, рассмотрим коротко их термодинамические свойства.

Экспериментальные данные [329, 459], полученные при 1 атм, показывают, что твердые растворы окислов железа и магния характеризуются положительным отклонением от идеальных. Значения парциальных и избыточных интегральных энтропий смешения, характеризующие отклонение раствора от статистического беспорядка, являются отрицательными, что указывает на наличие элементов упорядочения в растворах FeO—MgO. Ю. Н. Курушин и др. [165] попытались теоретически учесть влияние степени ближнего порядка на концентрационную зависимость термодинамических функций смешения твердых раство-

ров простых окислов. Анализ экспериментальных данных по системе FeO—MgO показал, что вклад ближнего порядка незначителен, т. е. для данного твердого раствора можно принять статистическое распределение катионов. Кроме того, парциальные теплоты растворения отрицательны, что необычно для растворов с положительным отклонением. Интегральные теплоты смешения малы и находятся в пределах погрешности определений. Так, при $X_{\text{FeO}} = 0,1$ $\Delta H_{\text{см}} = -300$ кал/моль, а при эквимольном составе теплоты смешения колеблются в интервале 0—(-1200) кал/моль [329, 459]. Таким образом, имеющиеся экспериментальные и теоретические данные по коэффициентам активности и теплотам смешения в твердом растворе FeO—MgO [165, 329, 459], вероятно, позволяют в первом приближении рассматривать их как близкие к идеальным.

В дальнейших расчетах принято, что активность железистой компоненты в твердом растворе FeO—MgO равна 0,1. Такая величина выбрана в соответствии с имеющимися геофизическими данными по распространенности FeO в нижней части мантии Земли, согласно которым концентрация FeO колеблется в интервале $\sim 10 \div 16\%$ [14].

Для реакции диссоциации магнезиовюстита с $a_{\text{FeO}} \approx X_{\text{FeO}} = 0,1$ до чистого жидкого железа



величину $\Delta G_T^0 = -RT \ln f_{\text{O}_2}^0$, можно получить из следующих уравнений [181]:

$$\Delta G_T^0 = 130\,340 - 0,6T \ln T - 28,896T,$$

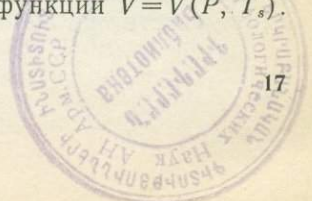
$$\lg f_{\text{O}_2}^0 = \frac{-28\,490}{T} + 0,131 \ln T + 6,316,$$

или, что практически одно и то же, из уравнений:

$$\Delta G_T^0 = 131\,920 - 34,26T, \quad \lg f_{\text{O}_2}^0 = \frac{-28\,835}{T} + 7,49.$$

Для нестехиометрического вюстита состава $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$ и $\text{Fe}_{0,98}\text{O}$ имеются рентгеновские изотермы [415, 552], ультразвуковые [4] и ударные [489] данные со значениями модуля сжатия, лежащими в интервале 1,5—1,8 Мбар. Уравнения состояния FeO были построены в работах Г. Ф. Дэвиса [417], В. Л. Панькова и В. А. Калинина [238], Л. В. Альтшулера и И. И. Шарипджанова [13], Р. Т. Рейнольдса и А. Л. Самерса [595]; нулевая изотерма построена В. Н. Жарковым и др. [121].

В настоящих расчетах используются два уравнения состояния FeO (табл. 4). Изотермическое уравнение построено по данным [595] с введением поправки на термическое расширение. Неизотермическое уравнение при низких давлениях построено по данным статического сжатия, а при высоких — по данным [595] с учетом изменения объема в виде функции $V = V(P, T_s)$. В FeO возможен фазовый переход [489].



3747

Таблица 4. Изотермическое и неизотермическое уравнения состояния FeO и Fe, $\int_1^P V dP$, ккал/моль

P, кбар	T (K)=const				T≠const
	298	700	1000	1600	
FeO					
200	56,0	57,0	58,0	60,0	60,0
300	83,0	84,0	85,0	87,0	85,0
400	108,0	109,0	110,0	113,0	114,0
500	132,0	134,0	136,0	138,0	140,0
600	156,0	158,0	160,0	163,0	166,0
800	202,0	204,0	206,0	210,0	214,0
1000	246,0	249,0	251,0	255,0	261,0
1200	288,0	291,0	293,0	297,0	305,0
1400	—	—	—	—	348,0
1700	—	—	—	—	410,0
2000	—	—	—	—	468,0
2140	—	—	—	—	495,0
2200	—	—	—	—	506,0
2500	—	—	—	—	562,0
3000	—	—	—	—	651,0
3275	—	—	—	—	698,0
3600	—	—	—	—	752,0
Fe					
200	32,1	32,7	33,1	34,1	34,0
300	46,8	47,7	48,2	49,6	50,0
400	61,0	62,1	62,7	64,4	66,0
500	74,8	76,0	76,7	78,6	80,0
600	88,2	89,5	90,3	92,4	95,0
800	114,0	115,5	116,4	118,9	122,0
1000	138,8	140,5	141,4	144,2	148,0
1200	162,8	164,6	—	—	174,0
1400	186,0	188,0	—	—	198,0
1700	—	—	—	—	233,0
2000	—	—	—	—	267,0
2140	—	—	—	—	283,0
2200	—	—	—	—	290,0
2500	—	—	—	—	322,0
3000	—	—	—	—	375,0
3275	—	—	—	—	403,0
3600	—	—	—	—	436,0

CaO. Для CaO имеются изотермические данные [426] ($K_{0T} = 1,12$ Мбар, $K_{0S}' = 3,9$), ультразвуковые данные [363] ($K_{0S} = 1,06$ Мбар, $K_{0S}' = 5,23$) и изотермические данные [616] ($K_{0T} = 1,17$ Мбар, $K_{0S}' = 4$), а также ударные данные, обработанные в работах [13, 595]. В теоретических расчетах А. И. Воропинова и др. [82] уравнений состояния твердых тел предсказывается фазовый переход в металлическом Ca с двукратным возрастанием плотности при 300 кбар, что подкрепляет гипотезу В. Н. Жар-

Таблица 5. Изотермическое и неизотермическое уравнения состояния CaO,

$$\int_1^P V dP, \text{ ккал/моль}$$

P , кбар	T (K)=const			$T=T_s \neq \text{const}$	Расчет по [13, 426, 616]
	1000	2000	4000		
25	10,2	10,6	11,4	10,2	9,9
50	20,2	21,0	22,6	20,0	19,7
100	39,7	41,2	44,5	40,3	38,6
200	76,6	79,1	84,8	78,2	74,8
300	112,0	115,0	122,0	114,0	—
400	145,0	150,0	158,0	149,0	143,0
600	209,0	214,0	226,0	216,0	206,0
800	268,0	274,0	288,0	277,0	267,0
1000	322,0	329,0	345,0	333,0	326,0

кова и др. [121] о переходе CaO при высоких давлениях в более плотную модификацию. В статических [426, 588] и динамических [134] экспериментах фазовый переход не обнаружен. Однако в недавней работе Р. Джинлоза и др. [489] на основании динамических экспериментов указывается на возможность фазового перехода в CaO в интервале 600—700 кбар. При этом значения K_0 и K_0' остаются практически неизменными.

Уравнение состояния CaO (без учета фазового перехода) приведено в табл. 5.

Во второй — четвертой колонках проведен расчет $\int V_{\text{CaO}} dP$ в изотермических условиях, в пятой — в виде зависимости $V = V(P, T_s)$, по данным [595], в шестой — по непосредственным экспериментальным данным [13, 426, 616]. В термодинамических расчетах по равновесной диссоциации карбоната кальция использовано именно это — последнее уравнение состояния CaO, вследствие того, что температуры на ударной адиабате CaO и CaCO₃ имеют близкие значения.

SiO₂ (стишовит). По сжимаемости стишовита (до 6,5 Мбар в ударных волнах) имеются многочисленные экспериментальные данные: по ударному сжатию [13, 56, 92, 93, 303, 348, 350, 359], по статическому сжатию [372, 478, 541, 576, 614, 615] и ультразвуковые [411, 535, 636] (часть данных в сравнении с другими окислами рутиловой структуры приведена в табл. 6). В динамических экспериментах в качестве исходного материала использовался кварц, который при высоких давлениях испытывает фазовый переход. По этой причине ударные данные не могут быть использованы при более низких давлениях.

Упругие постоянные, вычисленные из ударных, статических и ультразвуковых экспериментов, показывают заметный разброс (см. табл. 6). Так, по данным Д. Х. Чанга [411], $K_{0s} = 4,1$ Мбар, по данным Р. С. Либермана и др. [535], $K_{0s} = 2,5$ Мбар, а значения производной изменяются на порядок от 0,7 до 7. Поэтому в зависимости от выбора этих величин при рас-

Таблица 6. Упругие постоянные окислов в структуре рутила

K_0 , Мбар	K'_0	Литература	K_0 , Мбар	K'_0	Литература
	SiO_2				
3,145	7,0	[636]	3,47	4,0	[372, 374]
3,46	4,0	[563]	2,96	4,0	
3,03	4,9	[136]	2,85	7,0	
3,0	6,9	[350]		SnO_2	
4,1	3,4	[411]	2,123	5,13	[404]
2,93	4,1	[413]		TiO_2	
3,47	3,56	[13]		1,124	[546]
2,88	6,0	[576]	2,155	4,0	[615]
2,5	6,0	[535]	2,03		
2,95	2,6	[614, 615]		GeO_2	
2,98	0,7			2,589	6,15

Таблица 7. Уравнения состояния стишовита: зависимость ρ — P (кбар)

ρ , г/см ³	P , кбар							
	$K_0=3,145$ $K'_0=7$ [636]	$K_0=3,46$ $K'_0=4$ [563]	$K_0=3,03$ $K'_0=4,9$ [136]	$K_0=3,0$ $K'_0=6,9$ [350]	$K_0=4,1$ $K'_0=3,4$ [411]	$K_0=3,47$ $K'_0=3,56$ [13]	$K_0=2,88$ $K'_0=6,0$ [576]	[595]
4,5	180	185	165	172	216	183	168	—
4,6	283	281	254	269	325	277	—	—
4,8	524	490	452	498	561	479	465	—
5,0	818	724	680	775	817	700	712	—
5,07	935	812	768	885	911	783	808	1000
5,22	1209	1010	969	1144	1122	967	1032	1200
5,4	1584	1268	1235	1498	1390	1202	—	—
5,43	1652	1313	1283	1561	1437	1243	1390	1500
5,5	1816	1420	1396	1716	1546	1340	—	—
5,6	2065	1580	1565	1950	1707	1482	1718	—
5,7	2333	1745	1744	2200	1873	1629	—	—
5,76	2500	1848	1856	2360	1975	1720	2061	2000

чете уравнения состояния стишовита по уравнению Берча—Мурнагана получим либо завышенные, либо заниженные значения давления при постоянной плотности, как это видно из табл. 7.

Вопросу построения уравнения состояния стишовита в широком интервале давлений посвящено несколько работ [13, 121, 137, 417, 595]. В. А. Калинин и В. Л. Паньков [137] для этой цели использовали метод потенциалов, Л. В. Альтшулер и И. И. Шарипджанов [13] осуществили пересчет ударных данных. В. Н. Жарков и др. [121] построили интерполяционное уравнение состояния при 0° К. Как уже говорилось, для термодинамических расчетов равновесий при P - T условиях ядра и мантии более подходящими являются такие уравнения состояния, которые учитывают температурную поправку. Поскольку

Таблица 8. Неизотермические значения интегралов $\int_1^P V dP$ для элементов и окислов, ккал/моль

P , кбар	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Ti	TiO_2	C	SiO_2	Al	Al_2O_3	MgO
200	138	203	52	92	16	66	44	118	51
400	267	390	88	165	32	129	82	229	98
600	—	564	128	233	46	190	117	335	142
800	—	725	162	299	60	250	150	438	184
1000	—	876	197	359	72	307	182	537	225
1200	—	1020	227	416	84	363	213	632	263
1400	—	1158	257	473	96	417	242	725	301
1700	—	1356	300	560	113	496	287	868	354
2000	—	1548	342	645	129	572	332	1010	408

построение строго изотермического уравнения состояния пока невозможно, то для учета термической поправки при высоких давлениях мы использовали ρ - P зависимости стишовита, по данным [595], где P - T параметры связаны соотношением (1.4). ρ - P зависимости, по [595], относятся собственно к стишовиту, начиная примерно с 400 кбар (при меньших давлениях они относятся к фазам низкого давления). В интервале 0—400 кбар нами использованы достаточно хорошо согласующиеся между собой данные [13, 137, 576]. Уравнение состояния стишовита в виде $\int V dP$ приведено в табл. 8.

TiO_2 , Al_2O_3 . Уравнения состояния рутила и корунда построены по данным статического и динамического сжатия: TiO_2 —[10, 288], Al_2O_3 —[13, 288]. Уравнения состояния приведены в табл. 8.

Fe_3O_4 . Сжимаемость магнетита под давлением была измерена в статических экспериментах Д. Р. Уилбарна и др. [668] до 70 кбар, Х. Мао и др. [551] до 320 кбар и динамических экспериментах Г. В. Симакова и др. [275] до 3000 кбар. Значения интегралов $\int V dP$, полученных из P - V зависимостей, вычисленных по уравнению Берча—Мурнагана из данных [551, 668], хорошо согласуются между собой. Так, при давлениях 100, 200 и 400 кбар значения $\int V dP$ составляют 104, 203 и 390 ккал, по [551], и 103, 202 и 386 ккал, по [668]. Уравнение состояния Fe_3O_4 в мегабарном диапазоне давлений построено нами по данным [551] (так как они охватывают больший диапазон давлений, нежели данные [668] и [275]) (см. табл. 8). Магнетит испытывает фазовый переход при ~ 250 кбар [551, 638].

Fe_2O_3 . Сжимаемость окиси железа изучена рентгеновским методом до 100 кбар при $25^\circ C$ ($K_{0T}=1,99$ Мбар, $K'_{0T}=4,0$) [670]. В ультразвуковых измерениях получено [536] $K_{0S}=2,03$ Мбар, $K'_{0S}=4,53$. Отсюда видно, что упругие постоянные, определенные

Таблица 9. Уравнения состояния порообразующих окислов, рассчитанные методом потенциалов

P, кбар	$\int_1^P VdP$, ккал														
	Al ₂ O ₃			MgO			CaO			FeO			Fe ₂ O ₃		
	298	1000	2000 К	298	1000	2000 К	298	1000	2000 К	298	1000	2000 К	298	1000	2000 К
100	60	60	62	26	27	28	39	40	41	29	30	31	74	77	80
200	118	120	122	52	53	55	75	77	79	56	58	60	145	149	155
300	174	176	180	76	77	80	110	112	115	83	85	88	215	219	226
400	229	232	237	100	101	104	143	145	149	108	110	115	283	288	296
600	334	339	345	144	146	150	207	210	214	155	158	165	411	418	431
800	436	441	448	186	188	194	268	270	276	201	206	211	535	544	559
1000	533	539	549	228	231	237	328	330	335	245	249	257	654	664	680

из статических и ультразвуковых данных, хорошо согласуются друг с другом. Значения $\int VdP$, рассчитанные до 400 кбар, приведены в табл. 8. Имеются также эксперименты по ударной сжимаемости α -Fe₂O₃ [638], но авторы не приводят табличной зависимости P - V ; указывается на существование фазового перехода выше 800 кбар.

Как отмечалось выше, расчет уравнений состояния можно осуществить с помощью метода потенциалов. В табл. 9 приведены результаты таких расчетов для ряда порообразующих окислов. Параметр Грюнайзена рассчитывался по формуле Ващенко — Зубарева, численные значения параметров уравнений состояния приняты по данным [137].

Fe. В расчетах выше $T_{пл}$ за стандартное состояние принимается жидкое железо. Установим температурную зависимость изменения свободной энергии при плавлении железа с учетом того, что $\Delta H_{пл} = 3292 \pm 80$ кал/г-атом и разность атомных теплоемкостей жидкого и твердого железа $\Delta C_p = 0,3$ кал/г-атом·град [216, 299].

Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (1.6)$$

Для интегрирования этого уравнения надо знать температурную зависимость ΔH ; она может быть найдена из уравнения Кирхгофа

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p = 0,3 \text{ кал/г-атом,}$$

интегрирование которого между переменной температурой и $T_{пл}$ дает

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_{пл}}^0 - 0,3(T_{пл} - T) = 2750 + 0,3T,$$

где $T_{пл} = 1811$ К.

Подстановка в (1.6) и интегрирование дают

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{2750}{T} - 0,3 \ln T + I,$$

где I — постоянная интегрирования.

Так как при 1811 К $\Delta G^0=0$, то отсюда $I=0,732$. Следовательно,

$$\Delta G_T^0(\text{Fe}_{\text{тв}}=\text{Fe}_{\text{ж}}) = 2750 - 0,3 T \ln T + 0,732 T.$$

В более простой форме (рассчитано с помощью метода наименьших квадратов) это уравнение выглядит так:

$$\Delta G_T^0 = 3540 - 1,954 T.$$

Впервые динамическая сжимаемость железа в мегабарном диапазоне была измерена Л. В. Альтшулером и др. [9], а затем Р. Мак-Куинном и С. Маршем [208]. Первое уравнение состояния фазы высокого давления построено по ударным данным В. Н. Жарковым и В. А. Калининым [117]. В последнее время получены дополнительные данные по сжимаемости железа и его уравнению состояния [13, 374, 548, 580, 595, 669]. При давлениях порядка 115—130 кбар α -железо испытывает фазовый переход, превращаясь в зависимости от температуры в более плотно упакованные модификации ϵ -Fe или γ -Fe [107, 539, 540, 548]. Тройная точка ϵ — γ —жидкость, по данным [539, 540], имеет следующие параметры: $P=940 \pm 200$ кбар, $T=2970 \pm 200^\circ \text{C}$.

В настоящих расчетах использованы два уравнения состояния железа (см. табл. 4). Изотермическое уравнение построено по данным [595] с введением поправки на термическое расширение фазы при высоких давлениях. Неизотермическое уравнение построено при низких давлениях по [288], до давлений 1,5 Мбар — по ударным данным [208], а при более высоких давлениях — по [595]. Такой выбор данных обусловлен тем, что уравнение состояния железа используется также и при построении уравнения состояния железокремниевое и железоникелевого сплавов. По этой причине принимаются во внимание температуры, характеризующие экспериментальные точки на адиабате Гюгонио для чистого железа и для его сплава с кремнием.

Температурная характеристика ударных адиабат приведена в табл. 10. Из табл. 10 видим, что при давлениях до 1,5 Мбар температуры на ударных адиабатах Fe и Ni, по [208], и Fe-Si-сплава, по [369], близки между собой, а при более высоких давлениях сравнимыми уже становятся температуры на ударных адиабатах [369, 595].

Si, Ni. При повышении давления кремний испытывает ряд фазовых переходов. Однако фазовая диаграмма кремния не отличается полнотой и однозначностью. Модификация кремния, стабильная не при очень высоких температурах и давлениях, обладает кубической структурой типа алмаза. Температура плавления чистого кремния при нормальном давлении равна 1412°C

Таблица 10. P - T параметры ударных адиабат

P , кбар	T , К			
	Fe		Ni	Fe-Si
	[595]	[208]	[208]	[369]
200	2256	500	356	350
500	2954	800	554	550
1000	3644	1750	1195	1180
1500	4128	2650	2111	2200
2000	4513	—	—	3542
2500	4839	—	—	5200

[90]. С ростом давления $T_{пл}$ кубического кремния существенно понижается, что обусловлено значительной компрессией, наблюдаемой при его переходе из твердого состояния в жидкое, когда плотность возрастает примерно на 9%. Выше 100 кбар обычный полупроводниковый кремний превращается в более плотную модификацию, обладающую типично металлическими свойствами. В металлическом состоянии электропроводность кремния возрастает на несколько порядков и достигает значений, свойственных типичным металлам [399]. Плотность металлической модификации превышает плотность расплава. В связи с этим с ростом давления температура плавления заметно увеличивается [90].

Уравнение состояния кремния построено по данным статического [288, 486] и динамического [237] сжатия. Уравнение состояния никеля построено по данным статического и динамического сжатия [208, 288]. Значения интегралов $\int VdP$ приведены в гл. 5.

Ti, Al. Уравнения состояния титана и алюминия построены по данным статического и динамического сжатия [288]. Значения $\int VdP$ для металлов приведены в табл. 8.

C. При высоких давлениях стабильной формой углерода является алмаз. В связи с этим за стандартное состояние углерода принят алмаз. Свободная энергия фазового перехода графит — алмаз определяется уравнением [155]

$$\Delta G_T^0 = 300 + 1,14 T \text{ кал/моль.}$$

Сжатие углерода при высоких давлениях изучалось как в статических (П. В. Бриджменом до 100 кбар) [288], так и в динамических экспериментах [355, 416, 423].

В работе [416] построено уравнение состояния углерода по экспериментальным, но не опубликованным данным Дж. Уолша:

$$P = P_1(V) + a(V)T + b(V)T^2, \quad (1.7)$$

где P в Мбар, T в эВ ($1 \text{ эВ} = 11605,6 \text{ К}$), $P_1(V) = -2,467 + 6,769\eta - 6,956\eta^2 + 3,040\eta^3 - 0,3869\eta^4$, $a(V) = -0,2267 + 0,2712\eta$, $b(V) = 0,08316 - 0,07804\eta^{-1} + 0,03068\eta^{-2}$, $\eta = V_0/V = \rho/\rho_0$, $\rho_0 = 2,25 \text{ г/см}^3$.

Уравнение состояния справедливо в диапазоне $0 < T < 2,0,95 < \eta < 2,5$.

Преобразование графита в алмаз в ударных волнах изучалось в работах [355, 423]. Ударные данные [355] при $P > 100$ кбар согласуются с данными П. В. Бриджмена, а ниже 300 кбар — с 8 опытами ударного сжатия Дж. Уолша, т. е. с уравнением состояния (1.7). При 400 кбар (800 К) кривая Гюгионо испытывает излом, вероятно вследствие достижения плотности, превышающей плотность алмаза. При $P \geq 600$ кбар ($T \geq 1300$ К) возможно образование новой фазы (не исключено, что при этих P происходит металлизация алмаза, как предполагают Л. Ф. Верещагин с сотрудниками [63], однако полученные данные не очень надежны. Эксперименты проведены до 1 Мбар. Результаты работы [355] плохо согласуются с данными ударного сжатия пиролитического графита ($\rho_0 = 2,2$ г/см³) в интервале 50—300 кбар [423]. Площадь под кривой $V = V(P)$ до 300 кбар вычислялась по данным [288, 355, 416], выше 300 кбар — по [355]; выше 1 Мбар проводилась экстраполяция. Значения $\int VdP$ представлены в табл. 8.

Карбонаты: CaCO₃, MgCO₃. Уравнение состояния CaCO₃ построено с использованием статических [656] (до 50 кбар) и динамических данных [134] (до 1000 кбар), согласно которым ошибка в определении плотности не превышала $\Delta\rho \approx 0,05$ г/см³. Последние хорошо согласуются с ударными данными [109, 348], полученными при более низких давлениях (до 500 кбар с ошибкой в определении давления, равной 2%). Различие в значениях объема по статическим и ударным данным не превышает 1%.

При сжатии кальцит испытывает несколько фазовых переходов (два или три — точно не установлено) [55, 109, 348, 448, 630]. Стандартная свободная энергия перехода кальцит — арагонит мала ($\Delta G_{298}^0 = 0,23$ ккал/моль), а данные по другим фазовым переходам отсутствуют. Кроме того, неизвестна сжимаемость арагонита и других модификаций при низких давлениях. В связи с этим в термодинамических расчетах за стандартное состояние принимается кальцит.

Уравнение состояния MgCO₃ построено по данным ударного сжатия [134]; фазовые переходы в магнезите не зафиксированы. Значения $\int VdP$ для CaCO₃ и MgCO₃ приведены в табл. 11.

Mg(OH)₂. Свободная энергия реакции дегидратации брусита рассчитана из calorиметрических определений энтальпий, энтропий и теплоемкостей фаз [226]. Уравнение состояния брусита построено из экспериментальных данных по ударному сжатию [275] (см. табл. 11).

Силикаты: Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄, MgSiO₃, FeSiO₃. Константы равновесия реакций в системе Fe—MgO—SiO₂—O₂ экспериментально определены методом ЭДС в работе [671], достоинствами которой являются высокая точность результатов (ошибка в lg K

Таблица 11. Уравнения состояния карбонатов и брусита, $\int_1^P VdP$, ккал/моль

P , кбар	CaCO_3	MgCO_3	P , кбар	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
50	42,0	33,0	10	6,0
100	80,0	65,0	20	12,0
200	152,0	126,0	50	28,0
400	281,0	238,0	100	55,0
600	399,0	342,0	150	81,0
800	509,0	441,0	200	105,0
1000	615,0	535,0	250	128,0

Таблица 12. Уравнения состояния силикатов, $\int_1^P VdP$, ккал/моль

P , кбар	$\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	$\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$	$\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$	MgSiO_3	FeSiO_3
50	54,0	50,0	51,0	47,0	37,0	39,0
100	107,0	98,0	101,0	92,0	74,0	76,0
150	158,0	146,0	149,0	137,0	107,0	112,0
200	208,0	192,0	197,0	182,0	141,0	148,0
300	304,0	283,0	288,0	268,0	204,0	216,0
400	397,0	370,0	376,0	351,0	264,0	280,0

составляет $\pm 0,04$ логарифмических единицы при 1000°C) и их согласованность между собой.

При высоких давлениях равновесные мантийные ассоциации сложены плотноупакованными окислами и силикатами (SiO_2 —стишовит, $\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2$ —шпинель, $\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2$ —шпинель), поэтому были рассчитаны также константы равновесий для соответствующих фазовых переходов [505].

Упругие свойства основных минералов мантии в последние годы изучаются очень интенсивно. Их уравнения состояния можно построить с использованием имеющихся данных по модулям сжатия (надежные данные по ударному или статическому сжатию при давлениях выше 100 кбар отсутствуют). Модули сжатия вычисляются либо из измерений скоростей продольных и поперечных волн ультразвуковыми методами (адиабатический модуль сжатия), либо методом дифракции рентгеновских лучей при статическом сжатии (изотермический модуль сжатия). Уравнения состояния силикатов при комнатной температуре приведены в табл. 12 и обсуждаются ниже.

Для системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ значения модулей сжатия и их производных приведены в табл. 13. В ней сведены как значения K_{0T} , так и K_{0S} , где $K_{0S} \approx 1,01 K_{0T}$ [667]. Можно видеть, что хорошо согласующиеся данные по K_0 и K_0' имеются только

Таблица 13. Упругие постоянные оливина и шпинели

Соединение	K_0 , Мбар	K'_0	Литература
α - Mg_2SiO_4	1,281	5,04	[408, 411]
	1,277	5,08	
	1,286	5,16	[514]
	1,29	4,99	[449]
γ - Mg_2SiO_4	2,06		[534]
	2,13	4,0	[560]
	1,86	4,1—4,4	[408, 411]
α - Fe_2SiO_4	1,24	5,0	[676]
	1,38		[637]
	1,32		[4]
	1,21	4,97	[408, 411]
	1,22		[21]
γ - Fe_2SiO_4	2,12	4,0	[552]
	2,05		[4]
	1,96	5,1—5,5	[408, 411]
	1,93		[534]
	2,00		[561]
	1,89	4,0	[667]
	1,97	4,0	[615]
	2,04	2,4	[615, 667]

для форстерита. Для фаялита и γ -шпинелей существует большой разброс. Положение осложняется еще и тем обстоятельством, что практически отсутствует информация по значениям производной модуля сжатия по давлению (K'_0). При обработке данных статических экспериментов эта величина принимается равной 4 и затем соответствующим образом подгоняется величина K_0 . Это можно проиллюстрировать на примере шпинели γ - Fe_2SiO_4 , для которой приведены значения $K_{от}$ и $K'_{от}$ по данным [667]:

Предполагаемое значение K'_0	Соответствующее значение K_0 , Мбар
1,0	1,97
2,0	1,94
3,0	1,92
4,0	1,89
5,0	1,86
6,0	1,84
7,0	1,81

Е. К. Грехэм и Г. Р. Барш [449] и М. Кумазава и О. Л. Андерсон [514], используя монокристаллы форстерита, определили все упругие константы. Их данные хорошо согласуются с определениями Д. Х. Чанга [408, 409, 411], полученными на поли-

кристаллических образцах ультразвуковым методом. Данные Д. Х. Чанга, единственные в табл. 13 характеризуют все четыре соединения. Причем для оливинов упругие постоянные измерены экспериментально, а для шпинелей приводятся оценки, основанные на определенной корреляции скоростей волн в шпинелевой системе с ее плотностью.

При давлениях примерно до 100 кбар согласованность в P - V соотношениях для γ -шпинелей достаточно хорошая. Но при более высоких давлениях она уже становится менее удовлетворительной. Уравнение состояния γ - Mg_2SiO_4 построено по данным С. Мизуками и др. [560], полученным методом дифракции рентгеновских лучей при сжатии образца до 100 кбар: $K_{0T} = 2,13$ Мбар, $K_0' = 4,0$. В работе Р. Г. Либермана и др. [534] приводится только величина K_{0S} . В работе Д. Х. Чанга [411] оценки K_{0S} и $K_0'S$ относятся не к γ -шпинели, а к β -шпинели.

Для γ - Fe_2SiO_4 Х. Мао и др. [552] сообщают значения $K_{0T} = 2,12$ Мбар и $K_0' = 4,0$ (статический метод). То есть эти значения совпадают с данными [560], относящимися к γ - Mg_2SiO_4 . В последующих работах [18, 411, 534, 615, 667] намечается тенденция к снижению величины K_0 для γ - Fe_2SiO_4 . Так, Д. Р. Уилбарн и У. А. Бассет [667], проводившие эксперименты по сжатию γ - Fe_2SiO_4 на той же самой установке и на тех же образцах, что и Х. Мао [552], сообщают уже значительно более низкое значение $K_0 = 1,89$ Мбар. Причины расхождения авторам [667] непонятны. У. Сато [615], повторившая эксперименты по статическому сжатию γ - Fe_2SiO_4 , приводит следующие значения: $K_{0T} = 2,04$, $K_0' = 2,4 \pm 1,6$ и $K_{0T} = 1,97$, $K_0' = 4,0$. Последние значения, как видно из табл. 13, являются промежуточными в сравнении с данными других авторов. Кроме того, они хорошо согласуются с ультразвуковыми данными [408, 411, 534]. По этой причине они были использованы при построении уравнения состояния γ - Fe_2SiO_4 в виде $\int VdP$. Максимальная ошибка в значениях объема не превышает 10% при 400 кбар, а в значениях $\int VdP$ она будет еще меньше.

Уравнение состояния форстерита построено по данным Е. К. Грехэма и Г. Р. Барша [449], согласующимся с данными [408, 411, 514]. Уравнение состояния фаялита построено по данным статического сжатия [676].

Для системы $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$ имеются единичные данные по сжимаемости при высоких давлениях. При построении уравнения состояния $MgSiO_3$ использованы ультразвуковые данные [664] ($K_0 = 1,078$ Мбар), хорошо согласующиеся с определениями [412] ($K_0 = 1,07$ Мбар), и ударные данные [347] по сжимаемости пироксена ($Mg_{0,86}Fe_{0,14}$) SiO_3 с соответствующей поправкой на содержание железа.

Уравнение состояния $FeSiO_3$ построено по уравнению Берча — Мурнагана с использованием данных по адиабатическому модулю сжатия: $K_0 = 1,16$ Мбар, $K_0' = 4$ [4].

При расчете реакций с участием твердых растворов оливинов, шпинелей, пироксенов при высоких давлениях нужны сведения по парциальным объемам компонентов в растворе. По термодинамике этих твердых растворов в настоящее время имеются многочисленные данные, относящиеся к 1 атм. Первое термодинамическое исследование провели Т. Г. Сахама и Д. Р. Торресон [613], определившие теплоты растворения в 20%-ной плавиковой кислоте при 73,7°С. Они пришли к заключению, что в пределах минералогических серий форстерит — фаялит и энстатит — ферросилит образуют типичные твердые растворы, сходные с идеальными. Р. Х. Нафziger и А. Муан [569] при экспериментальном определении термодинамических свойств системы $MgO-FeO-SiO_2$ при контролируемом давлении кислорода пришли к выводу, что при 1250°С пироксены можно рассматривать как почти идеальный раствор, но обнаружили определенные отклонения от идеальности в оливинах. К. Китаяма и Т. Катсура [510] считают, что при 1200°С в оливинах и пироксенах наблюдаются положительные отклонения от идеальности. В последующей работе [568] проведено экспериментальное изучение соотношений активность — состав в равновесных твердых растворах оливинов и пироксенов при высоких температурах. Показано, что в пределах погрешности эксперимента в оливинах и пироксенах возможны положительные отклонения от идеальности при 1160°С. Но уже при 1300°С оливины и пироксены ведут себя как почти идеальные растворы или же показывают небольшие отрицательные отклонения от идеальности.

Термодинамические свойства и состав равновесных фаз в системе $MgO-FeO-SiO_2$ изучались и другими авторами. Результаты исследований по распределению Fe и Mg между оливинами и пироксенами при высоких температурах и полученные данные по соотношениям активность — состав в целом свидетельствуют о практической идеальности твердых растворов при нормальном давлении [239, 266].

Влияние высокого и сверхвысокого давления на свойства твердых растворов в настоящее время изучено недостаточно, хотя отдельные данные в литературе имеются. Анализ совместного влияния температуры и давления на свойства растворов проведен в монографии В. С. Урусова [306]; там же дана посвященная этому вопросу библиография. В работах Т. Аренса [21, 345] сделана попытка рассмотреть петрологические свойства верхней мантии и переходного слоя в предположении идеальности твердых растворов оливинов, шпинелей и гранатов. Аналогичное исследование провели О. Нишизава и С. Акимото [573]. Они высказывают соображение, что при высоких давлениях (~100 кбар) и температурах (~1000°С) распределение Fe и Mg в системах оливин—шпинель, видимо, отличается от идеального. Оценка теплоты смещения для оливина, шпинели и пироксена показывает, что ее величина имеет положительный знак. Модули сжатия оливинов, рассчитанные Д. Х. Чангом [408, 411]

Таблица 14. Уравнение состояния воды ($\lg \gamma$) при 1000°C

P , кбар	$\lg \gamma$	P , кбар	$\lg \gamma$	P , кбар	$\lg \gamma$	P , кбар	$\lg \gamma$
10	0,2615	120	5,4853	70	3,2371	350	13,5917
20	0,7415	150	6,7085	80	3,7108	400	15,1136
30	1,2417	200	8,5951	90	4,1724	450	16,5878
40	1,7534	250	10,3459	100	4,6212	—	—
60	2,7510	300	12,0068				

из экспериментальных данных ($K_0=1,28$ Мбар для Mg_2SiO_4 , $K_0=1,26$ Мбар для эквимольной смеси, $K_0=1,21$ Мбар для Fe_2SiO_4), также могут служить свидетельством близости твердых растворов к идеальным при содержании фаялитовой составляющей, не превышающей 20 мол.%. В настоящей работе твердые растворы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$, так же как и $\text{MgSiO}_3\text{—FeSiO}_3$, принимаются идеальными.

H_2O . Для расчетов систем с летучими надо знать их уравнения состояния, например в виде $\int V_i dP$, f_i (фугитивность), γ_i (коэффициент фугитивности). Существующие в литературе данные по γ_i для различных газов ограничены, как правило, давлениями ~ 10 кбар. Уравнения состояния при давлениях мантии Земли можно получить из экспериментальных $P\text{—}V\text{—}T$ данных по ударному сжатию газов. Решение этой задачи, однако, очень сильно осложняется из-за отсутствия целого ряда термодинамических данных, которые необходимы для расчета изотермических сечений в $P\text{—}V$ координатах.

Для воды М. Х. Райс и Дж. М. Уолш [596, 659] рассчитали $P\text{—}V\text{—}T$ соотношения из данных по ударному сжатию до 250 кбар. Они получили, что при достаточно высоких давлениях производная $(\partial H/\partial V)_P$ является только функцией давления:

Для воды М. Х. Райс и Дж. М. Уолш [596, 659] рассчитали $P\text{—}V\text{—}T$ соотношения из данных по ударному сжатию до 250 кбар. Они получили, что при достаточно высоких давлениях производная $(\partial H/\partial V)_P$ является только функцией давления:

$$\begin{aligned} (\partial H/\partial V)_P &= C_p/(\partial V/\partial T)_P = \\ &= \xi(P), \end{aligned}$$

причем теплоемкость воды вы-

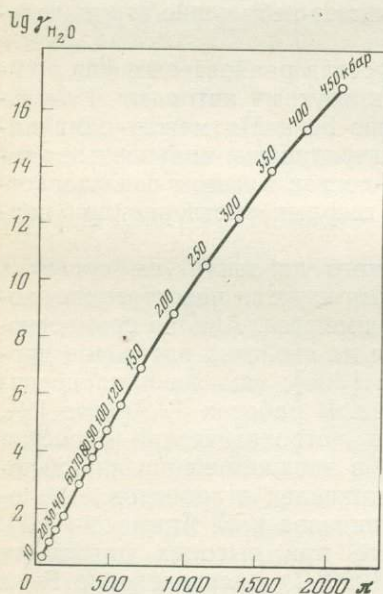


Рис. 2. Зависимость коэффициента фугитивности воды от приведенного давления в интервале 10—450 кбар при 1000°C

ше 25 кбар не зависит от температуры и давления: $C_p = 0,86 \text{ кал/г} \cdot \text{град} = \text{const}$, а значение для $\xi(P)$ записывается в интервале 25—250 кбар в виде $\lg \xi = 2,17943 + 0,0030338 P$, где ξ и P выражены в килобарах.

Р. А. Папетти и М. Фуджисака [587] вывели уравнение

$$V(T, P) = V_H(T_H, P) + [C_p/\xi(P)][T - T_H(P)],$$

где V_H и T_H — объем и температура на адиабате Гюгонио, которое позволяет рассчитать изотермические P - V сечения. Уравнение состояния воды в виде $\lg \gamma$ в интервале 0—450 кбар (до 10 кбар использованы P - V - T данные С. У. Бернэма и др. [400]) при 1000°С приведено в табл. 14 и на рис. 2.

На рис. 2 представлена зависимость $\lg \gamma_{H_2O}$ от приведенного давления ($\pi = P/P_{\text{крит}}$). Эта зависимость обладает интересной особенностью: кривую можно разбить на ряд прямолинейных участков и выразить их аналитическим уравнением. Например, в интервале 10—100 кбар имеем

$$\lg \gamma_{H_2O} = 0,01073 \pi - 0,2237.$$

Зависимость такого рода для газов была известна при низких давлениях [214]. Неожиданно она оказалась справедливой при высоких и сверхвысоких давлениях.

Уравнение состояния воды, построенное нами [170, 178], справедливо до 450 кбар. Впоследствии И. А. Островский и др. [235, 581] методом экстраполяции рассчитали значения $\int VdP$ для воды при более высоких давлениях. В мегабарном диапазоне существуют также изотермические уравнения состояния воды при низких температурах (\sim до 200°С) или построенные в неизотермических условиях (см. [170]).

СО₂. Термодинамические свойства углекислого газа при температурах и давлениях примерно до 1000°С и 10 кбар изучены достаточно надежно экспериментальными методами. Имеются и теоретические подходы, основанные на принципе соответственных состояний или различных приемах экстраполяции, к построению уравнения состояния СО₂ в этом диапазоне. Литературный обзор и табулированные до 15 кбар и 1500 К термодинамические свойства СО₂ приведены в монографии Ю. П. Мельника [214].

В последние два-три года появились работы, в которых с помощью различных методов сделаны попытки изучения свойств углекислоты в более широком диапазоне давлений.

Х. Т. Хаселтон и др. [464] для этой цели экспериментально изучили моновариантные реакции декарбонатизации в интервале 10—40 кбар, а в работах [471, 646] проведены расчеты по модифицированному уравнению Редлиха—Квонга. И. А. Островский и др. [580, 581] путем графической экстраполяции построили уравнение состояния углекислоты до 2 Мбар. Экспериментальные данные по ударному сжатию СО₂ единичны [127]. Обсуждение этих данных приведено в гл. 2.

В настоящей работе при расчетах реакций с участием углекислоты использованы данные К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [337] при низких давлениях и И. А. Островского и Б. Н. Рыженко [581] при высоких давлениях.

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ И ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В настоящее время во многих лабораториях мира ведутся интенсивные исследования по химии различных процессов при высоких и сверхвысоких давлениях. В этом разделе проведен обобщающий анализ термодинамики гетерогенных химических реакций с летучими в закрытых и открытых системах. Обсуждены основные принципы расчета реакций в открытых системах при сверхвысоких давлениях, а полученные закономерности применены для объяснения экспериментальных данных по химическим превращениям в веществе.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАКРЫТЫХ И ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

НЕЗАВИСИМЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

В 80—90-х годах XIX в. в классических работах Д. В. Гиббса [94] была последовательно разработана термодинамика гетерогенных сред, обобщающая все существовавшие тогда экспериментальные факты. Полная информация о системе давалась функцией внутренней энергии (U), зависящей от параметров S , V , n_i :

$$U = U(S, V, n_i)_{i=1\dots j},$$

где n_i — число молей компонентов.

Фундаментальное тождество Гиббса имеет вид

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (2.1)$$

где

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i}, & P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}, \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_j}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Функции U , S , V , n_i зависят от массы системы и называются экстенсивными параметрами, функции T , P , μ_i от общей массы

системы не зависят и называются интенсивными. Любое состояние системы описывается минимум двумя параметрами, один из которых является величиной экстенсивной (аддитивной), а другой интенсивной (неаддитивной). Например, механическое состояние системы характеризуется объемом и давлением; химическая энергия компонента i может быть представлена в виде произведения двух параметров — интенсивного (химического потенциала) и экстенсивного (числа молей вещества).

Кроме функции внутренней энергии, Д. В. Гиббс рассматривал другие функции: H (энтальпия), F (свободная энергия Гельмгольца), G (свободная энергия Гиббса). Их можно получить с помощью преобразования Лежандра, добавляя к обеим частям уравнения (2.1) слагаемые $d(PV)$, $d(-TS)$, $d(PV-TS)$:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i, \quad (2.3)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (2.4)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (2.5)$$

Эти функции также являются термодинамическими потенциалами, т. е., будучи выражены через свои переменные, они полностью определяют все остальные термодинамические функции. Более того, от набора независимых переменных S, V, n_i ($K+2$ переменных) можно перейти к любому другому набору независимых $K+2$ функций с помощью преобразования Лежандра. Полученная функция будет потенциалом. Важно отметить, что $K+2$ функций P, T, μ_i не являются независимыми и соответствующее преобразование Лежандра некорректно.

Так, в уравнении Гиббса—Дюгема

$$-SdT + VdP - \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.6)$$

параметры $P, T, \mu_1, \dots, \mu_j$ не могут быть независимыми.

В широком смысле термодинамические переменные означают физические величины, определяющие локально равновесное состояние [157, 315]. Если соответствующим образом выбрать совокупность независимых переменных так, чтобы она была необходимой и достаточной для определения состояния системы, то остальные величины, характеризующие состояние, являются функциями этих переменных. Число независимых переменных, определяющее равновесное состояние системы, устанавливается эмпирически. Фундаментальное уравнение (2.1) является характеристической функцией, т. е. оно содержит все термодинамические сведения о данной системе. Свойства характеристической функции присущи не энтропии и внутренней энергии как таковым, но только выбранному набору переменных в фундаментальном уравнении. Это видно из следующего примера. Внутреннюю энергию можно представить как функцию переменных T, V, n (в однокомпонентной системе для простоты):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} dn. \quad (2.7)$$

В этом уравнении dU представляет собой полный дифференциал, но функция

$$U = U(T, V, n)$$

не является характеристической. Из нее нельзя ни рассчитать термодинамическое равновесие, ни получить дифференцированием интенсивные параметры P и μ . Это происходит потому, что в уравнении (2.7) энтропия определена неоднозначно. Из фундаментального уравнения (2.1) можно получить уравнение (2.7), но обратный процесс невозможен. Другими словами, уравнение (2.7) содержит меньше информации, чем (2.1).

Классическая термодинамика в основном занимается изучением закрытых систем. Однако было бы ошибочным считать, что термодинамические потенциалы U , H , F , G являются потенциалами закрытых систем. Термодинамика многокомпонентных систем, разработанная Д. В. Гиббсом, охватывает как закрытые, так и открытые системы, т. е. термодинамика закрытых и открытых систем едина и фундаментальные уравнения справедливы для обеих систем [91, 156, 246, 292]. Запишем характеристическое уравнение, например, в виде

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j (j \neq 1)} dn_1 + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j (j \neq 2)} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_\alpha} \right)_{T, P, n_j (j \neq \alpha)} dn_\alpha, \quad (2.8)$$

где $n_{j(j \neq \alpha)}$ означает, что при дифференцировании числа молей всех компонентов (j обозначает все компоненты) остаются постоянными, кроме числа молей компонента α .

Дифференциалы от количеств компонентов независимы друг от друга. Это означает, что в закрытой системе количество каждого компонента не может быть изменено. По самому определению понятия компонента, один компонент не может образоваться из другого. Изменение количества компонента может произойти только в открытой системе. Таким образом, компоненты в качестве химических переменных являются переменными открытой системы, но отнюдь не закрытой [156, 246]. По определению, закрытые системы могут обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом. В открытых системах изменение массы i -го компонента складывается из изменений, возникающих в результате внутренних химических реакций и переноса вещества i через границы системы в окружающую среду или из нее, например, путем диффузии или конвекции. И. Пригожин и Р. Дефэй [246] из выражения для закона сохранения массы в открытых системах показывают, что изменение полной массы системы равно массе, обмененной с внешней средой. Уравнение (2.8) характеризует закрытые системы, если изменения чисел молей dn_i обусловлены только протеканием химических реакций. Если же эти изменения связаны с протеканием реакций и об-

меном системы со средой, то это уравнение является фундаментальным для открытых систем. В этом случае dn_i будет состоять из двух слагаемых, относящихся к указанным процессам.

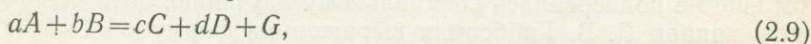
Открытые системы обмениваются с окружающей средой и энергией, и веществом. Если в системе все интенсивные параметры имеют не зависящие от времени значения, то система находится или в равновесии, или в стационарном неравновесном состоянии. В случае стационарного состояния после изоляции системы еще протекают процессы внутри системы, а в случае равновесия — нет. Это критерий. Постоянные во времени интенсивные параметры при стационарном состоянии определяются влиянием окружающей среды, а при равновесии — внутренними причинами [315].

УРАВНЕНИЕ СМЕЩЕННОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическая термодинамика рассматривает как закрытые, так и открытые системы.

Хорошо известно, что если система закрыта по отношению к какому-либо газообразному компоненту i , то $P_i = P_s = P_{\text{общ}}$, где P_i — давление пара, P_s — давление на твердые фазы, $P_{\text{общ}}$ — общее давление. По теореме Дюгема равновесное состояние закрытой системы, исходные массы которой известны, полностью определяется двумя независимыми переменными независимо от числа фаз в системе, числа компонентов и числа химических реакций [246].

В такой системе реакция типа



где A, B, C, D — твердые фазы, G — газ (флюид), является моновариантной.

Уравнение смещенного равновесия для закрытой системы можно представить в виде

$$\Delta S dT - \Delta V_s dP_s - V_f dP_f = 0$$

или

$$\frac{\Delta H}{T} dT - \Delta V_s dP_s - V_f dP_f = 0, \quad (2.10)$$

где ΔV_s — изменение объема твердых фаз, P_s — давление на твердые фазы, V_f — объем флюидной фазы, P_f — давление флюида.

При условии $P_s = P_f = P_{\text{общ}}$ получаем уравнение Клапейрона — Клаузюса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\Delta V_s + V_f)}. \quad (2.11)$$

Произвольная моновариантная кривая, характеризующая вышеприведенную реакцию и описываемая этим уравнением,

имеет три участка:

$$\begin{aligned} dP/dT > 0, & \quad \Delta V_s + V_f > 0; & \quad \Delta H > 0, \\ dP/dT = \infty, & \quad \Delta V_s + V_f = 0, & \quad \Delta H > 0, \\ dP/dT < 0, & \quad \Delta V_s + V_f < 0, & \quad \Delta H > 0. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что во всем P - T интервале любая произвольная реакция с выделением летучего компонента имеет эндотермический характер. Обратная реакция соответственно будет экзотермична.

Перейдем теперь к рассмотрению реакций в открытых системах.

Пусть в открытой системе в равновесии находятся твердые и газовая (флюидная) фазы, причем давление, действующее на твердые фазы (P_s), и давление флюидной фазы (P_f) являются независимыми термодинамическими переменными. В общем случае имеем три независимые переменные: T , P_s и P_{fi} , где P_{fi} — давление чистого компонента i , находящегося в равновесии с твердыми фазами и флюидом, содержащим компонент i . Флюидная фаза может быть как однокомпонентной, так и многокомпонентной, причем во всех рассматриваемых случаях $P_s > P_{fi}$. Таким образом, если $P_s > P_{fi}$, то реакция дивариантна и система открыта по отношению к газообразному компоненту i [209, 210, 301, 452, 579].

Термодинамика (и, в частности, закономерности в поведении фугитивностей газов и тепловых эффектов реакций с ростом давления) открытых систем с неравным давлением на фазы во многом еще не подвергалась специальному изучению, хотя основная идея, данная Д. В. Гиббсом и выраженная формулой Гиббса — Пойнтинга, хорошо известна [5, 156]:

$$\frac{dP'}{dP'} = \left(\frac{\partial P'}{\partial P'} \right)_T = \frac{V'}{V''}. \quad (2.12)$$

Из этого выражения следует, что для сохранения равновесия необходимо, чтобы элементарные изотермические приращения давлений dP' и dP'' были обратно пропорциональны объемам фаз. Если фаза Φ' — жидкая, а Φ'' — пар, то приращение давления на жидкость должно быть во много раз больше приращения давления пара.

В однокомпонентной системе жидкость — пар дополнительное давление на жидкость можно оказать либо с помощью полупроницаемого поршня [156], либо введением инертного газа, не вступающего в реакцию ни с паром, ни с жидкостью.

При низких давлениях приближенную зависимость между увеличением давления на жидкость и увеличением давления пара легко установить, считая жидкость несжимаемой, а пар — идеальным газом.

В настоящей работе рассматриваются закономерности в поведении некоторых термодинамических функций гетерогенных хи-

мических реакций в закрытых и открытых системах при высоких и сверхвысоких давлениях в десятки, сотни и тысячи килобар, для которых газовая (флюидная) фаза представляет собой некоторый плотно сжатый флюид, характеристикой которого является не парциальное давление, а фугитивность. При таких экстремальных параметрах удалось установить некоторые неизвестные закономерности в поведении фугитивности газов и тепловых эффектов реакций в открытых системах [176, 177, 179—182].

В существующих фундаментальных руководствах и монографиях по термодинамике и физике высоких давлений, а также в текущей специализированной периодике или совсем не рассматриваются открытые системы с неравным давлением на конденсированные и газовую фазы, или ограничиваются в основном их приложением к системе жидкость — пар [5, 47, 48, 94, 95, 126, 139, 156, 198, 246, 312].

В то же время в специализированной геологической литературе начаты в последние два десятилетия экспериментальные и теоретические (пока еще немногочисленные) исследования термодинамики гетерогенных реакций в открытых системах [114, 115, 141, 152, 209, 210, 232, 233, 301, 310, 452, 579, 645].

Физико-химические модели открытых метаморфических и метасоматических систем разработаны и обоснованы с петрологических и термодинамических позиций Д. С. Коржинским [152]. Ряд исследователей считают, что метаморфические процессы идут в условиях, когда давление на твердые фазы превышает флюидное давление; распределение давления в общем случае характеризуется соотношением $P_s \geq P_f > P_{\text{газ}}$. Во многих работах на основании соотношений

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P_s}\right)_{P_f} = \frac{\Delta V_s}{\Delta S}, \quad \left(\frac{\partial P_f}{\partial P_s}\right)_T = -\frac{\Delta V_s}{V_f} \quad (2.13)$$

неоднократно рассматривался принцип смещения равновесия под влиянием избыточного давления на твердые фазы в метаморфических реакциях с выделением воды и углекислоты [115, 129, 209, 210, 233, 239, 301, 310, 336, 349, 371, 452, 579, 645, 660].

В этих работах акцент делался на возможность смещения равновесия под действием P_s , величина которого ограничивалась, как правило, первым десятком килобар, и на установление функциональной связи между флюидным давлением (P_f) и давлением на твердые фазы (P_s).

Для открытой системы, независимыми переменными которой являются температура (T), давление на твердые фазы (P_s) и фугитивность газа (f_i), уравнение смещенного равновесия можно представить в виде [115, 129, 579]

$$\Delta H d(1/T) + \frac{\Delta V_s}{T} dP_s + R d \ln f_i = 0, \quad (2.14)$$

где ΔH — энтальпия реакции, ΔV_s — изменение объема твердых фаз рассматриваемой системы, для которой газовая фаза является внешней средой.

Важно отметить, что число независимых параметров равно числу путей, которыми к системе можно подвести энергию (в любой форме): тепло, механическую, химическую и т. п. При появлении каждого нового вида энергетического контакта с окружающей средой число параметров увеличивается на два, а число уравнений состояния — на одно, так что число независимых параметров увеличивается на единицу [53].

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ФУГИТИВНОСТЬ ГАЗОВ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Выведем условия химического равновесия для произвольной гетерогенной реакции, например, типа



где A и C — конденсированные фазы, B и D — газовая фаза, для случаев, когда газовая фаза представляет собой: 1) идеальную смесь идеальных газов; 2) идеальную смесь неидеальных газов; 3) неидеальную смесь неидеальных газов.

Неидеальная смесь неидеальных газов

Вывод уравнений начнем с наиболее сложного, но одновременно представляющего и наибольший интерес случая неидеальной смеси неидеальных газов.

Для таких смесей химический потенциал компонента i записывается в виде (агрегатное состояние всех компонентов в фазе одинаковое)

$$\mu_i(P, T, \text{состав}) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i(P, T, \text{состав}), \quad (2.16)$$

где μ_i^0 — химический потенциал¹ чистого компонента i при данных P и T , a_i — активность.

С учетом того, что

$$\mu_i^0(P, T) = \mu_i^{\star}(T) + RT \ln f_i^0, \quad (2.17)$$

где $\mu^{\star}(T)$ — химический потенциал идеального газа при $P=1$, f_i^0 — фугитивность чистого i при данных P и T , получим из уравнений (2.16) и (2.17)

$$\mu_i(P, T, \text{состав}) = \mu_i^{\star}(T) + RT \ln f_i^0(P, T) + RT \ln a_i(P, T, \text{состав}). \quad (2.18)$$

¹ Обычно величина какого-либо свойства при стандартном давлении $P=1$ обозначается надстрочным знаком⁰, например μ^0 . Этому правилу мы следуем везде, кроме специально оговоренных случаев. В этом разделе, чтобы избежать путаницы, приняты обозначения по [246, 340]: надстрочный знак⁰ означает свойства чистого компонента при данных P и T ; надстрочный знак⁺ относится к стандартному состоянию при $P=1$.

В соответствии с определением активности

$$a_i(P, T) = \frac{\bar{f}_i(P, T)}{f_i^0(P, T)}$$

уравнение (2.18) примет вид

$$\mu_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln \bar{f}_i, \quad (2.19)$$

где \bar{f}_i — фугитивность i в смеси — является функцией общего давления.

Фугитивность неидеального газа в неидеальной смеси можно выразить через коэффициент фугитивности или через коэффициент активности.

Коэффициент фугитивности [255]

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{P X_i} = \int_0^P (\bar{V}_i - V_i^{ид}) dP, \quad (2.20)$$

где γ_i и \bar{f}_i — функции общего давления P .

Тогда из уравнений (2.19) и (2.20) химический потенциал газа в смеси принимает вид

$$\mu_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln P + RT \ln X_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_i^{ид}) dP. \quad (2.21)$$

Из этого уравнения легко получается выражение для химического потенциала идеального газа в идеальной смеси. Для этого случая $\bar{V}_i = V_i^{ид}$ и, следовательно,

$$\mu_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln P + RT \ln X_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln P_i, \quad (2.22)$$

где P_i — парциальное давление.

Коэффициент активности [255]

$$RT \ln \Phi_i = RT \ln \frac{\bar{f}_i}{f_i^0 X_i} = \int_0^P (\bar{V}_i - V_i^0) dP, \quad (2.23)$$

где Φ_i , \bar{f}_i , f_i^0 — функции общего давления, V_i^0 — объем чистого газа i .

Тогда из уравнений (2.19) и (2.23) химический потенциал реального газа в смеси принимает вид

$$\mu_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln f_i^0 + RT \ln X_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_i^0) dP. \quad (2.24)$$

Из этого уравнения можно получить выражение для химического потенциала неидеального газа в идеальной смеси (и, соот-

ответственно, и правило Льюиса — Рендалла). Для этого случая $\bar{V}_i = V_i^0$ и, следовательно,

$$\mu_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln \bar{f}_i + RT \ln X_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln \bar{f}_i. \quad (2.25)$$

Химические потенциалы компонентов в растворах и химических реакциях

По определению, для химического потенциала компонента в растворе

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, X_j} = \bar{V}_i. \quad (2.26)$$

Интегрированием уравнения (2.26) получим

$$\mu_i(P, T, X_j) = \mu_i(P = 1, T, X_j) + \int_1^P \bar{V}_i dP, \quad (2.27)$$

где

$$\mu_i(P = 1, T, X_j) = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln a_i(P = 1, T, X_j). \quad (2.28)$$

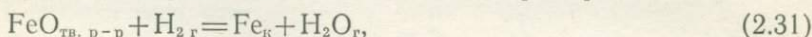
Тогда общее выражение для химического потенциала компонента в растворе будет иметь вид

$$\mu_i = \mu_i^{\ddagger}(T) + RT \ln a_i(P = 1, T, X_j) + \int_1^P \bar{V}_i dP. \quad (2.29)$$

Для химического потенциала чистого компонента $\bar{V}_i = V_i^0$, $a_i = x_i = 1$ и, следовательно,

$$\mu_i^0(P, T) = \mu_i^{\ddagger}(T) + \int_1^P V_i^0 dP. \quad (2.30)$$

Условия химического равновесия для реакции типа (2.15), которую для определенности запишем, например, в виде



можно выразить следующим образом:

$$\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.32)$$

т. е. при равновесии имеем равенство химических потенциалов компонентов левой и правой частей уравнения химической реакции.

Поскольку свободная энергия реакции при равновесии равна нулю, то

$$\Delta G(P, T) = \mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{FeO}} - \mu_{\text{H}_2} = 0. \quad (2.33)$$

С учетом выражений химических потенциалов компонентов в конденсированных и в газовой фазах уравнение (2.33) можно

раскрыть следующим образом:

$$\Delta G(P, T) = \left(\mu_{\text{Fe}}^{\star} + \int_1^P V_{\text{Fe}}^0 dP \right) + \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\star} + RT \ln \bar{f}_{\text{H}_2\text{O}} \right) - \\ - \left(\mu_{\text{FeO}}^{\star} + RT \ln a_{\text{FeO}} + \int_1^P \bar{V}_{\text{FeO}} dP \right) - \left(\mu_{\text{H}_2}^{\star} + RT \ln \bar{f}_{\text{H}_2} \right) = 0. \quad (2.34)$$

В соответствии с выражениями для коэффициента фугитивности газа в смеси (2.20) и для коэффициента активности газа в смеси (2.23) уравнение (2.34) принимает одну из следующих форм:

в первом случае

$$\Delta G(P, T) = \Delta G_T^{\star} - RT \ln a_{\text{FeO}} + \int_1^P \Delta V_s dP + \\ + RT \ln \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2}} + \int_1^P (\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ч}}) dP - \int_1^P (\bar{V}_{\text{H}_2} - V_{\text{H}_2}^{\text{ч}}) dP = 0, \quad (2.35)$$

во втором случае

$$\Delta G(P, T) = \Delta G_T^{\star} - RT \ln a_{\text{FeO}} + \int_1^P \Delta V_s dP + \\ + RT \ln \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ч}}}{f_{\text{H}_2}^{\text{ч}}} + RT \ln \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2}} + \int_1^P (\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{H}_2\text{O}}^0) dP - \\ - \int_1^P (\bar{V}_{\text{H}_2} - V_{\text{H}_2}^0) dP = 0, \quad (2.36)$$

где ΔG^{\star} — стандартная свободная энергия при $P=1$, ΔV_s — изменение объема конденсированных фаз, \bar{V}_i — парциальный мольный объем газа в смеси, V_i^0 — мольный объем чистого газа, f_i^0 — фугитивность чистого газа.

В случае закрытой системы, когда $P_f = P_s = P_{\text{общ}}$, фугитивности, коэффициенты фугитивностей и коэффициенты активностей газов являются функциями общего давления и расчет химического равновесия осуществляется таким образом, чтобы решением уравнений для свободной энергии реакции служило равенство

$$\Delta G(P, T) = 0. \quad (2.37)$$

В случае открытой системы, когда давление на твердые фазы и фугитивность газа являются независимыми переменными, расчет химического равновесия осуществляется подбором P_s при заданных значениях химических потенциалов (фугитивностей) или подбором соответствующих значений этих функций при постоянном давлении на твердые фазы. Решением уравнений для свободной энергии реакции будет равенство

$$\Delta G(P_s, T, f_i, \dots, f_j) = 0. \quad (2.38)$$

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Условие $P_{\text{общ}} = P_{\text{тв}} = P_{\text{газ}}$, т. е. равенство давлений на твердые и газовую фазу, характеризует полностью закрытую систему, в которой исключен обмен веществом с внешней средой. Химические потенциалы летучих компонентов в закрытой системе имеют максимальные значения, зависящие от температуры и общего давления; вследствие этого на моновариантных кривых достигаются наиболее высокие температуры.

Термодинамика химических реакций в закрытых системах с выделением и поглощением летучих компонентов неоднократно рассматривалась в химической и геохимической литературе. Диапазон давлений при этом составлял от нескольких сотен бар до нескольких килобар и, как правило, не превышал десятка килобар. Ограниченность изучения реакций по давлению определялась в первую очередь отсутствием экспериментальных данных по сжимаемости газов. Для подавляющего большинства газов (H_2O , CO_2 , H_2 , O_2 , CH_4 , CO , N_2 , He) уравнения состояния (объем, фугитивность и т. п.), построенные из экспериментальных определений, ограничены по давлению первым десятком килобар, а по температуре 1000°C .

В последнее время интенсивное развитие техники высоких давлений позволило получить экспериментальные данные по сжимаемости твердых тел и газов в очень широком диапазоне температур и давлений. Это, в свою очередь, стимулировало термодинамические расчеты и дало возможность проследить за особенностями протекания химических реакций при экстремальных параметрах.

РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ — ДЕГИДРАТАЦИИ

Реакции гидратации — дегидратации занимают особое место в метаморфических процессах, поскольку очень часто именно они определяют характер самых различных процессов образования метаморфических минералов и горных пород.

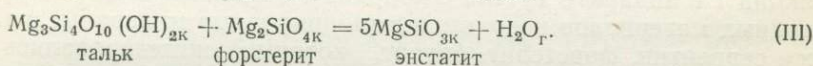
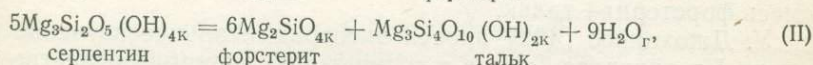
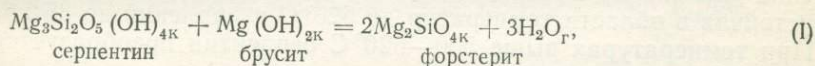
Экспериментальные исследования в системе $MgO - SiO_2 - H_2O$ при высоких давлениях

Исследование реакций гидратации — дегидратации наиболее полно проведено на примере двух систем $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и $MgO - SiO_2 - H_2O$, в состав которых входят многочисленные гидроксилсодержащие соединения (каолинит, пиррофиллит, диаспор, серпентин, тальк, антофиллит, брусит и др.).

Здесь мы остановимся на системе $MgO - SiO_2 - H_2O$, равновесия в которой изучены при давлениях в десятки килобар. Кроме того, экспериментальные и термодинамические исследования в этой системе явились первым шагом в определении условий образования серпентина и его минеральных парагенезисов, выяснении механизма образования минералов группы серпентина, а также дали определенную информацию об условиях, в которых протекают процессы серпентинизации и другие изменения в ультраосновных породах на различных глубинах земных недр.

Впервые изучение равновесных превращений в системе $MgO - SiO_2 - H_2O$ было проведено Н. Л. Боуэном и О. Ф. Туттлом [46]. Впоследствии эта система неоднократно изучалась как экспериментально, так и термодинамически; соответствующие обзоры можно найти в [171, 209, 249, 310].

Особое внимание уделялось изучению полей устойчивости серпентина и талька:



С. М. Скарф и П. Дж. Уайли [618] провели изучение равновесий I и II до давлений примерно 3000 бар при контролируемой фугитивности кислорода, причем особое внимание обращалось на достижимость равновесия и обратимость реакции.

Несмотря на большую длительность опытов (25 дней), С. М. Скарф и Дж. Уайли отмечают, что точное положение кривой I неизвестно вследствие того, что оно определялось только на основании реакции гидратации, т. е. при установлении положения кривой I отсутствовал строгий критерий равновесия из-за частичной дегидратации, имеющей место во многих образцах. Реакция II изучена с двух сторон.

С. Писториус [589] определил положение моновариантных кривых I и II с использованием анвильной установки, в которой достигалось давление 60 кбар. Эксперименты, проводимые в анвильных установках, носят обычно качественный характер. Равновесие, как правило, не достигается, невозможно изучить реакцию с двух сторон, неясно, равно ли давление воды общему

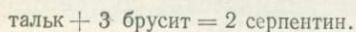
давлению, и, кроме того, стресс смещает положение моновариантных кривых.

С. Китахара и др. [508, 509] провели как экспериментальное, так и термодинамическое исследование всех трех равновесий до 30 кбар. Результаты термодинамического расчета плохо согласовывались с экспериментальными данными при высоких давлениях, что можно объяснить (если верить эксперименту) недостаточно надежным выбором термодинамических констант, в частности, авторы [508] использовали для вычисления ΔH реакций с участием серпентина и талька экспериментальные данные [46].

Область устойчивости серпентина по реакции II до 40 кбар была изучена в [316], положение кривых в области низких давлений совпадает с данными [46].

В работе [624] показано, что серпентин разлагается на брусит и минерал слоистого строения с базальным межслоевым расстоянием около 10 Å при давлении выше 30 кбар и температуре ниже 520°С.

В работе В. А. Пугина и др. [250] также был изучен предел устойчивости серпентина от давления по реакции



В области высоких давлений опыты проводились на установке типа «наковален Бриджмена». Было установлено, что серпентин устойчив в области температур до 520°С и давлений до 35 кбар. При температурах выше 500—520°С серпентин преобразуется в смесь форстерит + тальк.

У. Джоханнес [492] провел экспериментальное изучение реакции I в аппарате Туттла с холодным затвором. В качестве исходных материалов использовались природные минералы, а также серпентин, форстерит, брусит, которые синтезировались из окислов при давлении 1000 бар; продолжительность опытов составляла от 24 до 145 дней. Было установлено, что моновариантная кривая I лежит приблизительно на 60° ниже, чем определено другими авторами. У. Джоханнес критикует данные других исследователей, в работах которых, по его мнению, не достигалось равновесие вследствие малой продолжительности опытов и использования в качестве исходных веществ окислов, что вело к синтезу метастабильного серпентина и брусита в поле устойчивости форстерита.

Из приведенного обзора можно видеть, что все три реакции исследованы экспериментально достаточно детально, особенно это относится к реакциям I и II. Но, несмотря на это, как видно из рис. 3 и 4, расхождения между моновариантными кривыми весьма велики и выходят за пределы экспериментальных погрешностей.

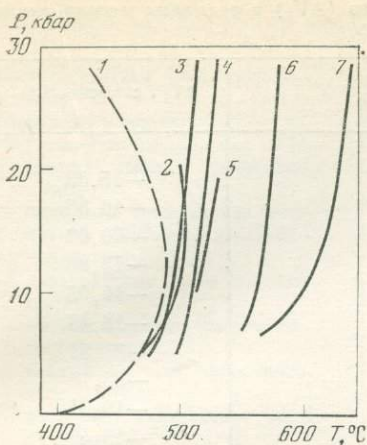


Рис. 3. Сводная P - T диаграмма по экспериментальным и термодинамическим исследованиям равновесия 5 серпентин=6 форстерит+талек+9H₂O

1 — [171]; 2 — [420]; 3 — [250]; 4 — [589]; 5 — [316]; 6 — [509]; 7 — [508]

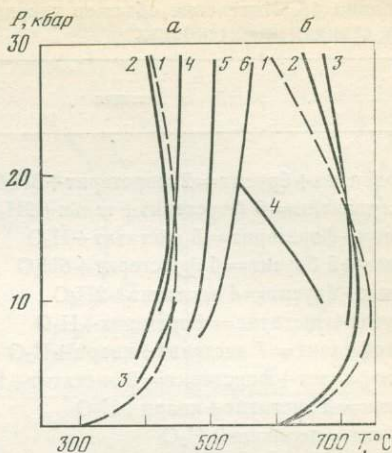


Рис. 4. Сводная P - T диаграмма по экспериментальным и термодинамическим исследованиям равновесий

a — серпентин+брусит=2 форстерит+3H₂O: 1 — [171], 2 — [420], 3 — [492], 4 — [589], 5 — [509], 6 — [508]; b — талек+форстерит=5 энстатит+H₂O: 1 — [171], 2 — [508], 3 — [509], 4 — [420]

Термодинамические особенности реакций гидратации — дегидратации

При экспериментальном изучении системы MgO—SiO₂—H₂O было установлено, что моновариантные кривые реакций с участием серпентина имеют положительный наклон ($dP/dT > 0$). В то же время моновариантная кривая реакции форстерит+талек имеет экстремум, подтвержденный как экспериментально, так и термодинамически (см. рис. 4). Оставалось неясным, должны ли подобного рода экстремумы существовать и на других моновариантных кривых и если да, то почему они не наблюдаются экспериментально.

Поскольку термическое расширение и сжимаемость твердых фаз меньше, нежели соответствующие характеристики у воды, то общее изменение объема в реакциях главным образом зависит от мольного объема воды. Х. С. Хельгесон и др. [466] отмечают, что в термодинамических расчетах реакций с участием летучих вообще и реакций гидратации — дегидратации в частности можно пренебречь учетом коэффициента термического расширения для твердых фаз, так как они взаимно компенсируют друг друга. Но его значения для летучих веществ учитывать, конечно, необходимо. P - V - T соотношения для воды определялись в динамических экспериментах [596, 659] до 250 кбар.

Таблица 15. Изменение объемов твердых фаз (ΔV_s) в реакциях дегидратации при стандартных условиях

Реакция	ΔV_s , см ³ /моль H ₂ O
серпентин + брусит = 2 форстерит + 3H ₂ O	-15,63
5 серпентин = 6 форстерит + тальк + 9H ₂ O	-16,85
тальк + форстерит = 5 энстатит + H ₂ O	-20,62
тальк + 5 брусит = 4 форстерит + 6H ₂ O	-13,80
тальк + брусит = 4 энстатит + 2H ₂ O	-16,55
брусит + энстатит = форстерит + H ₂ O	-12,43
антофиллит = 7 энстатит + кварц + H ₂ O	-31,51
антофиллит + форстерит = 9 энстатит + H ₂ O	-35,19
тальк = 3 энстатит + кварц + H ₂ O	-19,81
брусит = периклаз + H ₂ O	-13,40

Таблица 16. P - V - T соотношения для H₂O, по [596, 659]

P , кбар	V , см ³ /моль			P , кбар	V , см ³ /моль		
	500° С	750° С	1000° С		500° С	750° С	1000° С
5	20,52	24,32	29,11	40	13,49	14,30	15,11
10	17,56	19,40	21,42	50	12,88	13,63	14,39
20	15,28	16,25	17,28	100	10,79	11,31	11,85
30	14,21	15,10	15,96	150	9,57	9,94	10,32

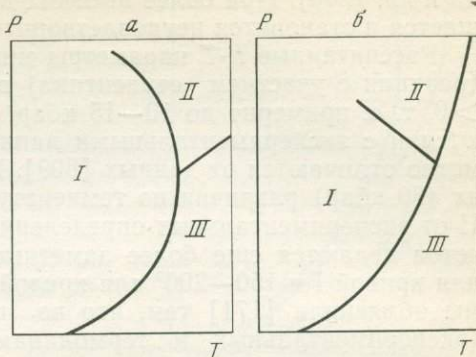
Эти данные могут быть использованы для расчетов реакций гидратации — дегидратации в широком диапазоне давлений.

В табл. 15 приведены изменения объемов твердых фаз при разложении некоторых минералов на безводные минеральные ассоциации + H₂O, а в табл. 16 приведены значения мольных объемов воды до 50 кбар и 1000° С. Сопоставление этих данных показывает, что при определенных температурах и давлениях общее изменение объема в реакции $\Delta V_{\text{общ}} = \Delta V_s + n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}$ может быть как положительным, так и отрицательным. При низких давлениях и высоких температурах мольный объем воды очень велик и, следовательно, объемы водосодержащих минералов меньше, чем сумма объемов безводных минералов + H₂O. Поэтому из уравнения Клапейрона — Клаузиуса имеем $dP/dT > 0$. Но уже при давлениях в несколько килобар и более высоких объем воды значительно уменьшается, причем сжимаемость воды больше сжимаемости твердых фаз. Поэтому при высоких давлениях общее изменение объема реакции может стать отрицательным и, следовательно, $dP/dT < 0$.

Таким образом, общий вид фазовой диаграммы, показывающей поля устойчивости водосодержащих фаз и безводных мине-

Рис. 5. Общий вид диаграммы минеральных равновесий с участием H_2O

- a* — дивариантные поля устойчивости:
- I* — водный минерал,
 - II* — безводная минеральная ассоциация высоких давлений + H_2O ,
 - III* — безводная минеральная ассоциация низких давлений + H_2O ;
- б* — дивариантные поля устойчивости:
- I* — водный минерал, фаза низкого давления,
 - II* — водный минерал, фаза высокого давления,
 - III* — безводная минеральная ассоциация + H_2O



ральных ассоциаций, может иметь такой вид (рис. 5). Как показано на рисунке, продукты разложения некоторых гидратированных фаз могут испытывать фазовое превращение и переходить в безводные ассоциации высоких давлений [183] или же может происходить фазовое превращение в самой гидратированной фазе, что было показано на примере ксонотлита при исследовании системы $CaSiO_3-H_2O$ до 54 кбар [590].

Выше отмечалось, что в экспериментах при высоких давлениях перегибы в моновариантных кривых, как правило, не наблюдались. Здесь на помощь могут придти термодинамические расчеты, которые помогают вскрыть слабоуловимые экспериментальными методами исследования особенности строения P - T границ равновесных превращений.

Определение термодинамических констант минералов с помощью наиболее надежных калориметрических методов и экспериментальных исследований равновесных превращений в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при давлениях в несколько килобар позволяет изучить особенности поведения реакций гидратации — дегидратации в значительно более широком диапазоне давлений.

Расчет равновесных P - T параметров моновариантных кривых для реакций *I*, *II*, *III* приведен на рис. 3 и 4 [171].

Положение моновариантной кривой *I* ограничено температурой $460 \pm 15^\circ C$ во всем диапазоне давлений. Положение моновариантной кривой *II* резко отличается от предыдущих исследований тем, что рассчитанная кривая смещена в область низких температур. При умеренных и низких давлениях результаты расчета моновариантной кривой *II* хорошо согласуются с экспериментальными определениями [492] и с теоретическим расчетом [507], основанным на их собственных калориметрических определениях, а моновариантной кривой *III* — с экспериментальными определениями [618]. Максимальный верхний температурный предел устойчивости серпентина ($T=490^\circ C$) в интервале примерно до 15 кбар с учетом погрешностей расчета и экспери-

мента хорошо согласуется с установленным в опытах В. А. Пугина и др. [250]. При более высоких давлениях это согласие нарушается и становится неудовлетворительным.

Рассчитанные P - T параметры моновариантных кривых I и II (реакции с участием серпентина) в той области, где $dP/dT > 0$, т. е. примерно до 10—15 кбар, достаточно хорошо согласуются и с экспериментальными данными [250, 316, 589], но заметно отличаются от данных [509]. При более высоких давлениях (30 кбар) различия по температуре в положении кривых I и II от экспериментальных определений и термодинамических расчетов делаются еще более заметными: они достигают 90—150° для кривой I и 150—200° для кривой II. Столь большую разницу мы объясняли [171] тем, что во всех предыдущих работах (экспериментальных и термодинамических) кривые II и III с увеличением давления смещались в область все более и более высоких температур, что можно отнести за счет несовершенства методики эксперимента и ненадежности используемых термодинамических констант.

Это мнение было подтверждено в работе Дж. М. Дилэни и Х. С. Хельгесона [420], расчеты которых, основанные на согласованных термодинамических константах минералов [466], хорошо согласуются с нашими (см. рис. 3 и 4). Эти авторы также отметили противоречивость экспериментальных и термодинамических исследований [508, 509], недостижимость равновесия в экспериментах и ошибочность используемых термодинамических констант. Но более интересно то, что они подтвердили изменение наклона моновариантных кривых I и II, предсказанное ранее [171].

Экспериментальное и теоретическое изучение [171, 508, 509] равновесия III показало, что моновариантная кривая преобразования талька и форстерита в энстатит + H_2O меняет знак наклона (dP/dT) с положительного на отрицательный (см. рис. 4).

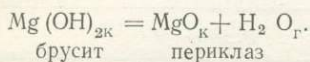
Таким образом, термодинамические расчеты всех трех рассматриваемых реакций гидратации показывают, что при определенных P - T параметрах моновариантные кривые меняют знак наклона с положительного на отрицательный, причем, как можно заметить из табл. 15 и рис. 3 и 4, чем больше (по абсолютной величине) изменение объема твердых фаз на 1 моль воды, участвующей в реакции, тем ниже давление, при котором наклон равновесной кривой становится отрицательным. Например, имеем $\Delta V_{\text{тв. фаз}}^0 \text{ см}^3/\text{моль } H_2O = -15,63$ для реакции I; $-16,85$ для реакции II; $-20,62$ для реакции III. В точке перегиба имеем $|\Delta V_{\text{тв}}^0| = V_{\text{газ}}$. Если подсчитать изменения объемов твердых и газовой фаз, например для реакции III, то в первом приближении имеем

$$|\Delta V_{298}^0| \approx |\Delta V_T^P| = V_{T, \text{газ}}^P \approx 20,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Такой объем водяной пар имеет приблизительно при 760°С и 9 кбар. При этих параметрах происходит изменение наклона

моновариантной кривой III. Моновариантные кривые I и II при определенных P - T параметрах также меняют свой наклон — при увеличении давления они смещаются в область низких температур. Эту особенность в поведении моновариантных кривых реакций гидратации — дегидратации следует считать принципиальной.

Ее можно проследить также на примере реакции в упрощенной системе $MgO - H_2O$:



При высоких давлениях положение моновариантной кривой экспериментально определялось до 30—40 кбар [481, 678] и было рассчитано до 25 кбар [508] (рис. 6). Все

три кривые хорошо согласуются друг с другом при давлениях примерно до 25 кбар. При более высоких давлениях между экспериментально определенными кривыми наступает расхождение, достигающее 80° при 32 кбар и более 100° при 40 кбар. С. Ямаока и др. [678] сообщают положение температурного максимума при 32 кбар и $1000^\circ C$ с отрицательным наклоном при более высоких давлениях, в то время как А. Дж. Ирвинг и др. [481] не наблюдали изменения наклона кривой при изучении прямой и обратной реакции (гидратации — дегидратации), вызываемого предпочтительной сжимаемостью воды, вплоть до 40 кбар. Авторы более поздней работы [481] затрудняются объяснить причины этого расхождения, хотя и указывают, что это может быть вызвано различиями в интерпретации появления новой фазы, кинетическими эффектами, присутствием даже очень малых концентраций воздуха в запаянной ампуле, что может приводить к начальной дегидратации брусита при температурах более чем на 100° ниже равновесных. Могут существовать, по-видимому, и другие причины, подробно рассматриваемые в [234].

Изменение наклона моновариантной кривой реакции дегидратации брусита можно оценить термодинамическим путем с использованием данных по сжимаемости твердых фаз и воды. Величины объемов минералов и воды при $750^\circ C$ приведены в табл. 17. Абсолютные значения $\Delta V_{общ}$, вероятно, не совсем надежны вследствие пренебрежения коэффициентами термического расширения брусита и периклаза, но тенденция уменьшения $\Delta V_{общ}$ с ростом P (за счет большой сжимаемости воды) совершенно очевидна.

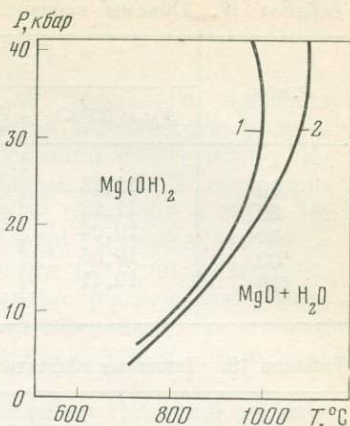


Рис. 6. Дегидратация брусита по экспериментальным данным 1 — [678]; 2 — [481]

Таблица 17. Объемы периклаза, брусита и воды при высоких давлениях

P, кбар	Объем, см ³ /моль			
	V _{MgO} (25° C)	V _{Mg(OH)₂} (25° C)	V _{H₂O} (750° C)	ΔV _{общ}
10	11,18	24,30	19,40	6,28
20	11,12	24,00	16,25	3,37
50	10,94	23,15	13,63	1,42
100	10,66	21,80	11,30	0,16
150	10,41	20,60	9,94	-0,25

Таблица 18. Тепловые эффекты реакции дегидратации брусита

Термодинамическая функция	P, кбар				
	0,001	20	50	100	150
ΔH ₁₀₂₃ ^P , ккал, по (2.41)	21	39	40	41	40
1023 ∫ (∂V _{H₂O} /∂T) _P dP, ккал	—	2,5	2,5	5	7
ΔH ₁₀₂₃ ^P , ккал, по (2.40)	21	36,5	37,5	36	33

Зависимость энтальпии реакции от давления определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (2.39)$$

или, в интегральной форме,

$$\Delta H_T^P = \Delta H_T^0 + \int_1^P \Delta V_{\text{общ}} dP - T \int_1^P \left(\frac{\partial \Delta V_{\text{общ}}}{\partial T}\right)_P dP. \quad (2.40)$$

Третий член правой части уравнения приблизительно на порядок меньше второго, и поэтому уравнение (2.40) можно упростить:

$$\Delta H_T^P = \Delta H_T^0 + \int_1^P \Delta V_{\text{общ}} dP. \quad (2.41)$$

Расчет теплового эффекта до 150 кбар при 1023 К приведен в табл. 18. Интегралы $\int V_{\text{MgO}} dP$ и $\int V_{\text{Mg(OH)}_2} dP$ рассчитывались при 25° C, т. е. с учетом сжимаемости, но в предположении, что поправка на термическое расширение фаз, находящихся в раз-

ных частях стехиометрической реакции, компенсирует друг друга. Интеграл $\int V_{H_2O} dP$ рассчитан по экспериментальным данным при 1023 К [596, 659].

Была сделана также оценка изменения теплового эффекта реакции от давления с учетом поправки на термическое расширение воды, по данным [596] (превосходящей существенно поправку на термическое расширение твердых фаз). В этом приближении расчет энтальпии реакции также приведен в табл. 18.

Как видно из этой таблицы, довольно трудно выделить закономерность в изменении теплового эффекта реакции дегидратации брусита в условиях закрытой системы с ростом давления. То же самое можно сказать в отношении изменения теплового эффекта реакций диссоциации брусита и магнезита и при низких давлениях [361, 371, 660].

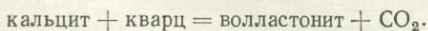
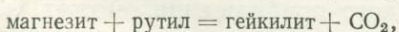
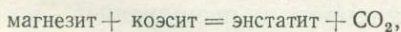
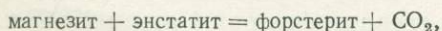
Тем не менее видно, что с ростом давления тепловой эффект возрастает очень сильно (примерно в 1,5—2 раза), а затем при дальнейшем увеличении давления его величина в пределах погрешности расчета практически не изменяется. При этом, как можно заметить из табл. 18, энтальпия реакции может проходить через асимметричный максимум: при начальном росте давления она резко возрастает, достигает максимального значения, а затем полого уменьшается.

РЕАКЦИИ КАРБОНАТИЗАЦИИ — ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ

Экспериментальное изучение реакций карбонатизации — декарбонатизации при высоких давлениях было начато всего несколько лет назад. Диапазон давлений охватывает 20—30 кбар. Опыты проводились в аппарате высокого давления типа цилиндр — поршень.

Фазовые соотношения в простых системах $CaO-CO_2$ и $MgO-CO_2$ при давлениях до 30 кбар изучались в работах Уайли с сотрудниками [434, 476, 482, 483]. Установлены положение моновариантной кривой фазового перехода кальцит — арагонит, кривая диссоциации магнезита на периклаз + пар, положение неинвариантной точки магнезит + периклаз + пар + жидкость с координатами 26 кбар, 1823 К и намечено положение моновариантной кривой плавления кальцита.

В системе $MgO-SiO_2-CO_2$ экспериментально изучены [431, 432, 464, 572] следующие реакции:



Все четыре реакции изучены Х. Т. Хаселтоном и др. [464] в интервале 10—40 кбар (рис. 7).

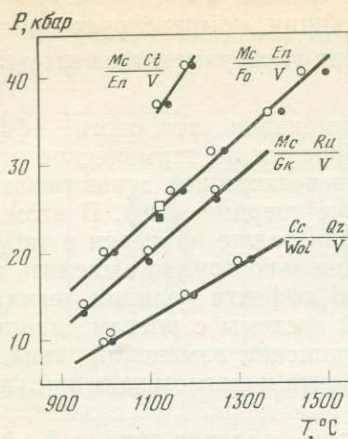


Рис. 7. P - T диаграмма реакций декарбонатизации, по [464]

- Mc — магнетит;
- En — энстатит;
- Fo — форстерит;
- C — кальцит;
- Wo — воластонит;
- Gk — гейкилит;
- Ru — рутил;
- Qtz — кварц;
- Cl — коэсит

Реакция магнетит + энстатит = форстерит + CO_2 была изучена также Д. Х. Эгглером и др. [432] при 26 и 30 кбар; экспериментальные точки хорошо согласуются с определениями [464]. С привлечением отдельных экспериментальных точек и термодинамических данных построены также моновариантные кривые ряда других реакций карбонатизации — декарбонатизации с участием магнетита и доломита [431, 432].

Экспериментально определенные равновесные P - T параметры моновариантных кривых диссоциации карбонатов позволяют оценить фугитивность углекислоты при давлениях до 30—40 кбар и температурах до 1500—1600 К.

Термодинамическое условие равновесия можно записать следующим образом:

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_1^P \Delta V_s dP + RT \ln f_{CO_2}. \quad (2.42)$$

При равновесии $\Delta G_T^P = 0$. Тогда из уравнения (2.42), зная стандартную свободную энергию реакции, сжимаемости и коэффициенты термического расширения фаз, можно строго вычислить фугитивность газа.

Х. Т. Хаселтон и др. [464] из своих экспериментальных данных рассчитали значения f_{CO_2} по упрощенному уравнению

$$RT \ln f_{CO_2} = -\Delta G_T^0 - \Delta V_s^0 P,$$

где ΔV_s^0 — изменение объема твердых фаз при 1 атм и 25° С, т. е. пренебрегая поправкой на сжимаемость и расширение. Авторы [464] отмечают, что ошибка такого приближения может быть значительна, но она все же меньше, чем ошибки из других источников (погрешности эксперимента и экстраполяции величин свободной энергии к высоким температурам). Они не приводят числовых значений фугитивности, а ограничиваются построением диаграммы в координатах химический потенциал

$(RT \ln f_{\text{CO}_2})$ — давление (в интервале 10—40 кбар) при трех температурах: 1200, 1400 и 1600 К.

Кажется, что из этих данных можно вычислить необходимые для многих термодинамических расчетов значения фугитивности углекислоты. Однако все три линии имеют характер прямых (что уже должно вызывать удивление) и, более того, все они имеют одинаковый наклон. Это означает, что

$$(RT \partial \ln f / \partial P)_T = V_T^P = \text{const},$$

и, следовательно, объем углекислого газа в исследуемом интервале (10—40 кбар, 1200—1600 К) не зависит ни от температуры, ни от давления. Обработка графических построений с последующим дифференцированием полученных выражений привела к следующей величине молярного объема CO_2 : $V(10\text{—}40 \text{ кбар}, 1200\text{—}1600 \text{ К}) = 27\text{—}28 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. углекислота должна обладать свойством несжимаемости и нерасширяемости. В то же время, как показывают имеющиеся данные, изменение объема углекислоты при этих температурах составляет примерно $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ при изменении давления только на 5 кбар, от 10 до 15 кбар [214].

Таким образом, из экспериментальных данных по равновесным P - T параметрам реакций с участием газовой фазы в принципе можно термодинамически строго вычислять фугитивности газов, но на практике, как было показано, это приводит к неточному результату вследствие сделанных недостаточно корректных допущений.

Надо отметить, что попытка использовать для расчета фугитивности газов модифицированное уравнение Редлиха — Квонга [471] страдает, по-видимому, тем же недостатком ($RT \partial \ln f / \partial P = = V(P, T) = \text{const}$), как это вытекает из наклона кривых. Вычисленные обоими способами [464, 471] значения химического потенциала CO_2 показывают расхождения при давлениях, превышающих 10 кбар.

В то же время хотелось бы подчеркнуть, что появление этих данных надо рассматривать как существенный шаг вперед, позволяющий осуществлять количественные (хотя и оценочные) термодинамические расчеты реакций с участием углекислоты при давлениях в несколько десятков килобар. Экстраполяционное уравнение состояния CO_2 , полученное И. А. Островским и др. [580, 581], позволяет расширить этот интервал до мегабарной области давлений. В табл. 19 приведены для сравнения значения химического потенциала и фугитивности CO_2 по данным Х. Т. Хаселтона и др. [464], И. А. Островского и Б. Н. Рыженко [581] и более поздним данным И. А. Островского [580]. Отметим, что при сравнении нами допущена экстраполяция в случае данных [464] в область более высоких давлений, а в случае данных [580] — в область более низких давлений.

Таблица 19. Значения $\int_1^P VdP$ и $\lg f$ углекислоты при высоких давлениях и температурах

P, кбар	$\int VdP$, ккал/моль						$\lg f_{CO_2}$					
	1000 К			2000 К			1000 К			2000 К		
	[464]	[581]	[580]	[464]	[581]	[580]	[464]	[581]	[580]	[464]	[581]	[580]
20	31	27	—	54	43	—	6,8	6,0	—	5,9	4,73	—
40	44	—	62	70	—	105	9,7	—	13,5	7,7	—	11,5
100	87	65	91	107	99	141	19,0	14,2	19,9	11,7	10,85	15,4

Таблица 20. Свободные энергии реакции $MgCO_3 - MgO_k + CO_2$

P _{общ} , кбар	ΔG_T^P , ккал/моль					
	1000 К		2000 К		4000 К	
	$\int V_{CO_2} dP$, по [580]			$\int V_{CO_2} dP$, по [581]		
0,001	—9	—42	—108	—9	—42	—108
100	43	60	89	17	18	13
200	56	83	132	26	40	42
400	77	130	225	43	65	81
1000	115	203	368	53	113	186

На основании имеющихся данных по уравнениям состояния твердых фаз и CO_2 рассмотрим термодинамику реакций диссоциации карбонатов Ca и Mg, определяющих их верхний предел устойчивости:

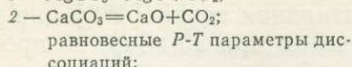


Расчеты свободной энергии реакции проведены в условиях закрытой системы при давлениях $P_s = P_{CO_2} = P_{общ}$ до 1000 кбар и температурах до 4000 К. Значения ΔG_T^0 реакций вычислены по [299, 606]. Результаты расчетов приведены на рис. 8 и в табл. 20.

Из рис. 8 видно серьезное расхождение равновесных P - T параметров при низких и высоких давлениях. Причина этого может определяться следующими факторами: 1) ненадежностью уравнений состояния твердых фаз; 2) ненадежностью уравнения состояния CO_2 до 10 кбар; 3) ненадежностью уравнения состояния CO_2 при $P > 20$ кбар и ошибками при интерполяции; 4) ошибками в значениях стандартной свободной энергии реак-

Рис. 8. Моновариантные кривые диссоциации карбонатов

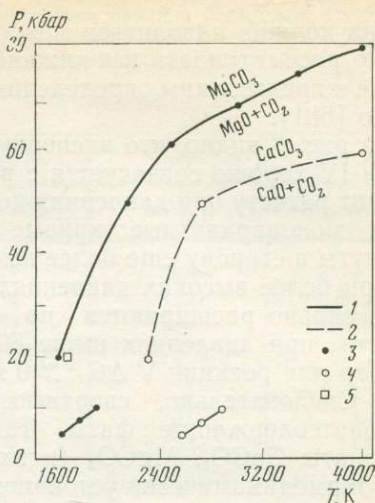
Реакции:



3 — магнезита,

4 — кальцита;

5 — экспериментальная точка для реакции диссоциации магнезита, по [482]



ций при очень высоких температурах, обусловленными экстраполяцией данных [606].

Возможные источники ошибок, сформулированные в первых двух пунктах, не должны приводить к заметным погрешностям. В термодинамических расчетах до $\sim 10 \div 20$ кбар обычно пренебрегают учетом сжимаемости твердых фаз, и это, вообще говоря, не вносит заметной ошибки. Трудно предположить, что более корректный расчет с учетом интеграла $\int \Delta V_s dP$ в интервале до 20 кбар приведет к расхождению, большим, чем тривиальный расчет в виде $\Delta V_s^\circ P$. Уравнение состояния CO_2 до 10 кбар [337], по-видимому, достаточно надежно, так как базируется на экспериментальном определении P - V - T данных. Другой источник ошибки должен быть связан с экстраполяцией величин к очень высоким температурам. При низких давлениях эта ошибка является преобладающей. При высоких давлениях погрешность расчетов будет определяться главным образом членом $\int V_{\text{CO}_2} dP$.

Сравнение равновесных P - T параметров моновариантных кривых реакций диссоциации карбонатов при давлениях до 10 кбар и выше 10 кбар приводит к выводу, что основная ошибка заключена в значениях $\int V_{\text{CO}_2} dP$ при сверхвысоких давлениях [581], которые занижены примерно на 10—20 ккал [169].

В последующей работе И. А. Островский [580] сделал попытку уточнить значения химического потенциала углекислоты. Мы произвели перерасчет реакций карбонатизации — декарбонатизации, основанный на этих новых значениях. Один из примеров приведен в табл. 20. Данные табл. 19 и 20 и результаты расчетов реакций IV и V до 10 кбар позволяют заключить, что новые оценки химического потенциала CO_2 (580) при высоких P и T оказались теперь уже существенно завышенными. Истинная ве-

личина должна находиться между оценками [580, 581], которые можно рассматривать как нижний и верхний пределы для μ_{CO_2} , но ближе к предыдущим определениям И. А. Островского и Б. Н. Рыженко [581].

Из рис. 8 видно, что экспериментальная точка [482] для реакции IV хорошо согласуется с расчетом при 20 кбар, но противоречит расчету при давлениях до 10 кбар, в соответствии с которыми моновариантные кривые реакций IV и V должны быть сдвинуты в сторону еще более высоких температур.

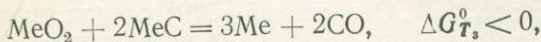
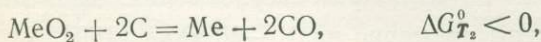
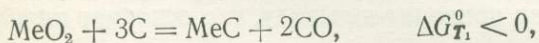
При более высоких давлениях поля устойчивости карбонатов очень сильно расширяются по температуре. Как показывают расчеты, при давлениях выше 80 кбар для реакции IV и выше 60 кбар для реакции V $\Delta G_r^P \gg 0$ при всех температурах и давлениях. Следовательно, сверхвысокие давления стабилизируют карбонатсодержащие фазы. Таким образом, в мантии чистые карбонаты CaCO_3 , MgCO_3 (и их твердые растворы) должны быть термодинамически устойчивы.

Здесь не затрагиваются вопросы, связанные с плавлением карбонатов при высоких давлениях. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на возможность плавления карбонатов при давлениях порядка 20 кбар, например $T_{\text{пл}}(\text{MgCO}_3) = 1820 \text{ K}$ при 23 кбар [476, 483]. При сверхвысоких давлениях и температурах, развивающихся при ударном сжатии, плавление карбонатов не зафиксировано [2, 109, 134, 348].

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

При высоких температурах и нормальном давлении большинство окислов металлов восстанавливается углеродом. Экспериментально и теоретически показано [67], что твердый углерод в условиях высокотемпературного восстановления окислов обладает значительно большей восстановительной способностью, чем окись углерода. Восстановление происходит до карбидов или металлов с выделением CO или CO_2 .

При повышении температуры последовательность восстановления обычно имеет вид [67, 162, 188]



где $T_1 < T_2 < T_3$, т. е. карбиды (и оксикарбиды, если они образуются) являются промежуточными продуктами восстановления. Об образовании карбидов при сверхвысоких давлениях систематические данные пока отсутствуют. Оценки термодинамических условий образования муассанита (SiC) предполагают его устойчивость при сверхвысоких давлениях [211]. В то же время на

Таблица 21. Свободные энергии восстановления окислов углеродом в условиях закрытой системы

$P_{\text{общ}}$, кбар	ΔG_T^P , ккал/моль			
	1000		2000 К	
	1000	2000 К	1000	2000 К
	$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{k}} + 3\text{C}_{\text{k}} = 2\text{Al}_{\text{k}} + 3\text{CO}$		$\text{SiO}_{2\text{k}} + 2\text{C}_{\text{k}} = \text{Si}_{\text{k}} + 2\text{CO}$	
0,001	182	42	56	-27
100	309	254	142	115
1000	623	660	343	378
	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{k}} + 3\text{C}_{\text{k}} = 2\text{Fe}_{\text{k}} + 3\text{CO}$		$\text{FeO}_{\text{k}} + \text{C}_{\text{k}} = \text{Fe}_{\text{k}} + \text{CO}$	
0,001	-13	-133	-2	-39
100	91	55	33	23
1000	—	—	93	113
	$2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{k}} + 3\text{C}_{\text{k}} = 4\text{Al}_{\text{k}} + 3\text{CO}_2$		$2\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{k}} + 3\text{C}_{\text{k}} = 4\text{Fe}_{\text{k}} + 3\text{CO}_2$	
0,001	366	210	-19	-134
100	509	387	78	65
200	588	573	122	148
400	716	725	191	241
1000	920	1043	—	—

основании экспериментальных и термодинамических данных по разложению когенита (Fe_3C) сделан вывод, что последний не может быть устойчив при высоких давлениях: с ростом P и T происходит его разложение на твердый раствор углерода в γ -железе [538].

Было бы очень интересно провести термодинамические расчеты реакций восстановления окислов и силикатов углеродом с целью выяснения P - T условий устойчивости окислов, силикатов, металлов и карбидов при сверхвысоких давлениях и возможности их существования в мантии планет. К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные по уравнениям состояния карбидов. Результаты расчетов восстановления окислов (корунда, стишовита, Fe_2O_3 , FeO) углеродом (за стандартное состояние углерода принят алмаз) приведены в табл. 21. Уравнения состояния окислов и элементов обсуждались в гл. 1, уравнения состояния CO и CO_2 рассчитаны в работе [581].

Расчеты показывают, что при сверхвысоких давлениях восстановление окислов металлов углеродом термодинамически запрещено.

В этом разделе мы рассмотрели термодинамику различных реакций с участием летучих при высоких температурах и давлениях в условиях закрытой системы. Подведем основные итоги.

Для реакций гидратации — дегидратации было показано, что в равновесных условиях при определенных температурах и давлениях общее изменение объема реакции может быть как поло-

Таблица 22. Химические потенциалы H_2O и CO_2 при высоких давлениях и 1000°C

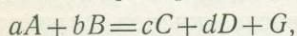
P , кбар	μ_{CO_2} , ккал/моль		$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал/моль		
	[581]	[580]	[581]	[580]	[170]
100	74	104	53	66	56
400	207	250	—	131	121

жительным, так и отрицательным. При высоких давлениях общее изменение объема становится отрицательным — происходит изменение знака наклона моновариантных кривых. Из рассмотренных реакций (с участием H_2O , CO_2 , O_2) такая особенность оказывается присущей только реакциям гидратации — дегидратации. В случае реакций декарбонатизации и окислительно-восстановительных рост давления (а часто и температуры) препятствует протеканию реакции в сторону выделения летучего компонента. Это обусловлено высоким химическим потенциалом углекислоты, превышающим, например, химический потенциал воды в 1,5—2 раза (табл. 22).

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА НА ФУГИТИВНОСТЬ ГАЗОВ

Рассмотрим реакцию (2.9)



которая может быть реакцией окисления — восстановления, гидратации — дегидратации, карбонатизации — декарбонатизации и т. п., где A , B , C , D — твердые растворы или конденсированные чистые фазы, G — газ.

При равновесии

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D + \mu_G, \quad (2.43)$$

где химические потенциалы компонента в растворе и газа определяются выражениями (2.17) и (2.29).

Подставляя (2.17) и (2.29) в (2.43), с учетом того, что

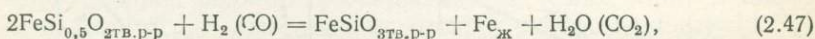
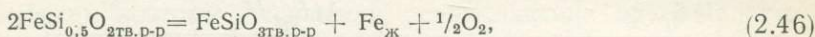
$$-\Delta G_T^0 = (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 - c\mu_C^0 - d\mu_D^0 - \mu_G^0) = RT \ln K = RT \ln f_G^0, \quad (2.44)$$

где f_G^0 — фугитивность газа, когда все компоненты находятся в стандартном состоянии, получим при равновесии

$$\ln f_G = \ln f_G^0 + a \ln a_A + \frac{a}{RT} \int_1^P \bar{V}_A dP_s + b \ln a_B + \frac{b}{RT} \int_1^P \bar{V}_B dP_s - \\ - c \ln a_C - \frac{c}{RT} \int_1^P \bar{V}_C dP_s - d \ln a_D - \frac{d}{RT} \int_1^P \bar{V}_D dP_s. \quad (2.45)$$

Это общее уравнение для расчета фугитивности газа данной реакции, в которой температура, давление на твердые фазы (P_s) и фугитивность газа являются независимыми термодинамическими переменными [177, 181].

Влияние температуры, давления и состава на фугитивность газов в условиях открытой для летучих системы рассмотрим на примере равновесий между твердыми растворами шпинели и пироксена в присутствии железа, имеющих важное значение для мантии Земли [172, 505]:



где $\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_{2\text{тв.р-р}}$ — твердый раствор γ -шпинели, $\text{FeSiO}_{3\text{тв.р-р}}$ — твердый раствор пироксена, $\text{Fe}_{\text{ж}}$ — жидкое железо. Если учесть, что в стандартном состоянии $a_{\text{Fe}} = 1$ и $K = (f_{\text{O}_2}^0)^{1/2}$, где $f_{\text{O}_2}^0$ — фугитивность кислорода для реакции, когда все компоненты находятся в стандартном состоянии, то изменение фугитивности кислорода с изменением давления на твердые фазы (P_s) и состава определяется выражением

$$1/2 \lg f_{\text{O}_2} = 1/2 \lg f_{\text{O}_2}^0 + 2 \lg a_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} - \lg a_{\text{FeSiO}_3} - \frac{1}{4,575T} \int_1^P \Delta V_s dP_s. \quad (2.48)$$

Аналогичным образом можно выразить отношение $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$.

Расчет фугитивностей газов проводился при температурах 1273, 2000 и 3000 К при давлениях до 400 кбар.

Проанализируем общие закономерности, вытекающие из уравнения (2.48), принимая во внимание, что для любой реакции с выделением летучих $\Delta V_s < 0$ и $\lg f_{\text{O}_2}^0 < 0$.

При постоянных P_s и T фугитивность кислорода будет возрастать с увеличением активности $\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2$ и уменьшением активности FeSiO_3 . При постоянном составе фугитивность кислорода будет увеличиваться с ростом температуры и давления.

Результаты расчетов приведены на двух диаграммах (рис. 9 и 10), построенных при постоянной активности ферросилита, равной 0,05, и переменной активности фаялитовой шпинели, равной 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-4} . При постоянном составе и давлении f_{O_2} с ростом температуры значительно увеличивается. Так, например при 200 кбар и $a_{\text{Fe}} = 0,1$ фугитивность кислорода возрастает от

$3,2 \cdot 10^{-13}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ при возрастании температуры от 1273 до 3000 К. При постоянных P_s и T фугитивность кислорода уменьшается с уменьшением активности железистой составляющей: при 2000 К и 200 кбар f_{O_2} изменяется от $2,5 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-18}$ при изменении состава от 10^{-1} до 10^{-4} . Особо отметим роль давления. При прочих равных условиях член $\int \Delta V_s dP_s$ начинает играть доминирующую роль особенно при высоких давлениях. С увеличением давления химический потенциал кислорода во всех случаях увеличивается, а отношения фугитивностей f_{H_2O}/f_{H_2} (f_{CO}/f_{CO_2}) уменьшаются. Как видно из рис. 9, при мантийном содержании фаялитовой шпинели (10^{-1}) и 3000 К с ростом давления фугитивность кислорода достигает положительных величин.

На рис. 10 показаны изменения отношения $\lg(f_{H_2O}/f_{H_2})$ в зависимости от температуры, давления и состава. При мантийном

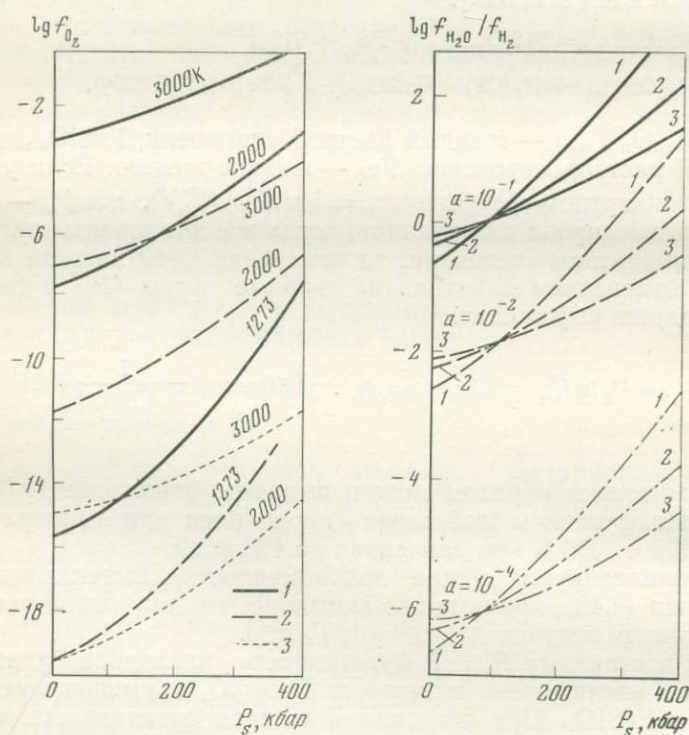


Рис. 9. Зависимость фугитивности кислорода от температуры и давления. Активность фаялитовой шпинели составляет: 1 — 10^{-1} , 2 — 10^{-2} , 3 — 10^{-4}

Рис. 10. Изменение отношения $\lg f_{H_2O}/f_{H_2}$ в зависимости от давления, температуры и активности шпинели

1 — 1—1273 К; 2 — 2—2000 К; 3 — 3—3000 К

содержании фаялитовой шпинели ($a=0,1$) выше ~ 100 кбар $\lg(f_{H_2O}/f_{H_2})$ — положительная величина, увеличивающаяся с ростом давления при всех температурах, т. е. при этой концентрации фугитивность воды значительно больше фугитивности водорода.

Таким образом, в открытой системе фугитивности газов находятся в самой тесной зависимости от активностей компонентов, температуры и давления нагрузки.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ФУГИТИВНОСТЬЮ ГАЗОВ И ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ РЕАКЦИИ

Насколько нам известно, до сих пор не было сделано общего анализа закономерностей в поведении фугитивностей газов и тепловых эффектов реакций в открытых системах в мегабарном диапазоне давлений.

Выведем поэтому уравнения, связывающие фугитивность газа с энтальпией реакции в открытых системах при любых P - T - X , и рассмотрим вытекающие отсюда закономерности [177, 181, 518].

Химический потенциал какого-либо компонента i в растворе можно записать следующим образом [177, 246, 579]:

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial(1/T)} \right]_{P, X_i} d\left(\frac{1}{T}\right) + \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial P} \right]_{T, X_i} dP + \sum_{j=2} \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial X_j} \right]_{P, T, X_{\alpha \neq j}} dX_j, \quad (2.49)$$

где индекс X_i — мольная доля — означает, что при дифференцировании все X_i остаются постоянными, а индекс X_{α} означает, что постоянны все X_i , за исключением X_j .

Для химического потенциала компонента в растворе в соответствии с известными термодинамическими тождествами

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = \bar{H}_i, \quad \left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial P} \right]_T = \frac{\bar{V}_i}{T}, \quad (2.50)$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial X_j} \right]_{T, P, X_{\alpha}} = \left[\frac{R \partial \ln a_i}{\partial X_j} \right]_{T, P, X_{\alpha}},$$

преобразуя уравнение (2.49), получим

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \bar{H}_i d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\bar{V}_i}{T} dP + \sum R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial X_j} \right)_{P, T, X_j \neq \alpha} dX_j. \quad (2.51)$$

$$\text{Для химического потенциала чистого газа с учетом того, что} \\ (\partial \ln f_i / \partial P)_T = V_i / RT, \quad (2.52)$$

будем иметь

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = R d \ln f_i + H_i d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (2.53)$$

Для любой реакции, которая включает конденсированные фазы и продуктом которой является один моль газа, в равновесных условиях имеем (индекс s относится к конденсированным компонентам, а индекс i — к газу)

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = d\left(\frac{\Delta \mu_s}{T}\right) + d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta V_s}{T} dP_s + \\ + R d \ln f_i + \sum R \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial X_j}\right) dX_j = 0. \quad (2.54)$$

Уравнение (2.54) позволяет проводить расчет энтальпии реакции во всем необходимом интервале P - T - X . Разделив его на $(1/T)$ и переписывая в другой форме, получим

$$\frac{d \ln f_i}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} - \frac{\Delta V_s}{RT} \cdot \frac{dP_s}{d(1/T)} - \frac{\sum (\partial \ln a_s / \partial X_j) dX_j}{d(1/T)}. \quad (2.55)$$

Если в реакции принимают участие чистые конденсированные компоненты или идеальные растворы, последний член уравнения (2.55) обращается в нуль. Тогда при постоянном давлении уравнение (2.55) принимает вид

$$\left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial (1/T)}\right]_{P_s} = -\frac{(\Delta H)_{P_s}}{R}. \quad (2.56)$$

При условии, что $\Delta C_p = 0$, интегрирование уравнения (2.56) приводит к выражению

$$\lg f_i(P_s, T_2) - \lg f_i(P_s, T_1) = \frac{(\Delta H)_{P_s}}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (2.57)$$

которое позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при любом давлении по известным значениям фугитивности газа при этом давлении ($P_s \neq P$ флюида).

Тепловой эффект реакции можно рассчитать и другим способом. С учетом того, что $d \ln f_i$ является полным дифференциалом, и принимая для простоты условие участия в реакции чистых конденсированных компонентов или идеальных растворов, уравнение (2.54) будет иметь следующий вид:

$$\left(\frac{\Delta V_s}{T} + R \frac{\partial \ln f_i}{\partial P_s}\right) dP_s + \left(\Delta H + R \frac{\partial \ln f_i}{\partial (1/T)}\right)_{P_s} d\left(\frac{1}{T}\right) = 0. \quad (2.58)$$

Проведя перекрестное дифференцирование уравнения (2.58), получим

$$-T \left(\frac{\partial \Delta V_s}{\partial T} \right)_{P_s} + \Delta V_s = \left[\frac{\partial (\Delta H)}{\partial P_s} \right]_T. \quad (2.59)$$

Интегрируя уравнение (2.59), окончательно получим

$$\Delta H_T^{P_s} = \Delta H_T^0 + \int_1^{P_s} \Delta V_s dP_s - T \int_1^{P_s} \left(\frac{\partial \Delta V_s}{\partial T} \right)_{P_s} dP_s. \quad (2.60)$$

Пренебрегая третьим членом в уравнении (2.60) ввиду малости вклада термического расширения ($\alpha = 1/V(\partial/\partial T)$), и учитывая, кроме того, α для реагирующих веществ и продуктов реакции одного знака, будем иметь

$$\Delta H_T^{P_s} = \Delta H_T^0 + \int_1^{P_s} \Delta V_s dP_s. \quad (2.61)$$

Расчеты тепловых эффектов по уравнениям (2.60) и (2.61) эквивалентны, так как теплоемкость практически не зависит от давления и поэтому условие $\Delta C_p = 0$ равносильно условию $(\partial \Delta V_s / \partial T)_p = 0$, что вытекает из термодинамического тождества

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P, \quad (2.62)$$

при интегрировании которого получим

$$\int_{P_1}^{P_2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right) dP dT = - \int_{P_1}^{P_2} \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) dP dT, \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} & \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \{ C_p(P_2, T) - C_p(P_1, T) \} dT = \\ & = - \int_{P_1}^{P_2} \left\{ \frac{\partial V}{\partial T}(P, T_2) - \frac{\partial V}{\partial T}(P, T_1) \right\} dP. \end{aligned} \quad (2.64)$$

В уравнении (2.60) отсутствуют члены, учитывающие объем газовой фазы, что и является основной характеристикой рассматриваемых открытых систем, объем которых ограничен объемом твердых фаз, а газовая фаза представляет собой внешнюю среду.

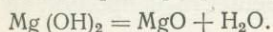
ИНВЕРСИЯ ЗНАКА ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Проанализируем теперь на ряде примеров закономерности в поведении фугитивностей газов и тепловых эффектов, вытекающие из строгого термодинамического уравнения смещенного равновесия (2.54):

$$\Delta H d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta V_s}{T} dP_s + R d \ln f_i = 0,$$

являющегося фундаментальным для рассматриваемых систем.

Рассмотрим три возможных случая моновариантного равновесия на примере реакции дегидратации брусита



При постоянстве одного из параметров в уравнении (2.54) два других будут находиться в моновариантной зависимости.

1. Изотермические условия: $T = \text{const}$, $dT = 0$.

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial P_s}\right)_T = -\frac{\Delta V_s}{RT}. \quad (2.65)$$

Величина $\Delta V_s = V_{\text{MgO}} - V_{\text{Mg}(\text{OH})_2} < 0$, и поэтому знак производной всегда положительный, т. е. при постоянной температуре равновесная фугитивность воды с ростом давления на твердые фазы должна возрастать. Этот случай показан на рис. 11, соответствующие данные приведены в табл. 23.

На этом рисунке заслуживает внимания одна особенность: при давлениях до 70 кбар $f_{\text{H}_2\text{O}}$ с ростом температуры возрастает, а при более высоких давлениях наступает обратная зависимость — $f_{\text{H}_2\text{O}}$ с ростом температуры уменьшается².

2. Постоянство фугитивности $f_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, $d \ln f_{\text{H}_2\text{O}} = 0$.

$$\left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)_{f_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_s}. \quad (2.66)$$

Моновариантная зависимость P_s от температуры приведена на рис. 12 и в табл. 24, из которых следует, что производная $(\partial P_s / \partial T)$ меняет знак с отрицательного на положительный. Изменение знака происходит при давлении (назовем его критическим P_k) $P_s = P_k \approx 70$ кбар.

Поскольку всегда $\Delta V_s < 0$, а при $P_s < P_k$ (давление на твердые фазы меньше критического) производная $(\partial P_s / \partial T) < 0$, то из (2.66) вытекает, что $\Delta H(P_s, T) > 0$ — энтальпия реакции по-

² Обнаруженная закономерность в поведении фугитивности или коэффициентов фугитивности должна быть характерной и для любых индивидуальных газов. На рис. 13 показана зависимость коэффициента фугитивности чистой воды от температуры и давления: точка пересечения лежит при давлениях порядка 20 кбар.

ложительна. При $P_s > P_k$ (давление на твердые фазы больше критического) производная $(\partial P_s / \partial T) > 0$ и, следовательно, $\Delta H(P_s, T) < 0$ — энтальпия реакции отрицательна.

При $P_s = P_k$ производная $(\partial P_s / \partial T) = 0$ и, следовательно, $\Delta H(P_s = P_k, T) = 0$, т. е. при этом давлении происходит инверсия знака теплового эффекта. Из табл. 24 видно, что при постоянной

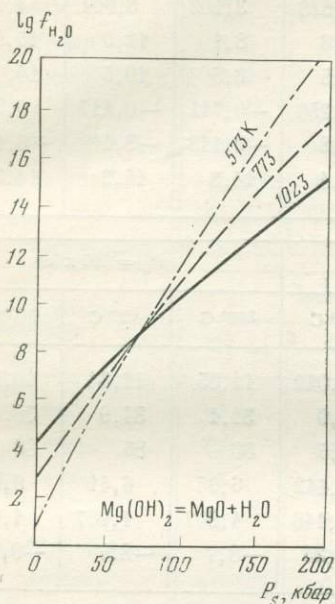


Рис. 11. Изотермическая зависимость $\lg f_{H_2O}$ от давления для реакции дегидратации брусита

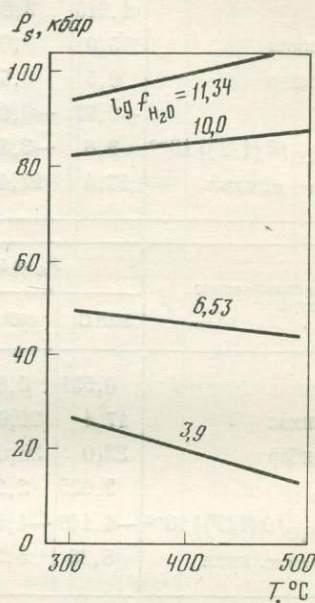


Рис. 12. Зависимость P_s - T для реакции дегидратации брусита при постоянной фугитивности воды

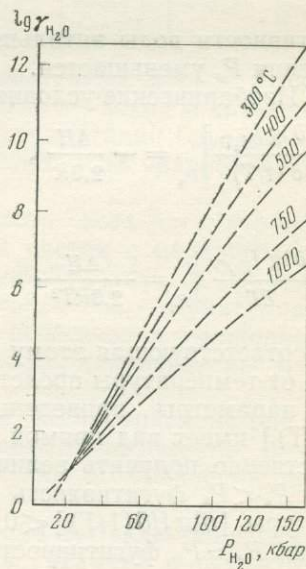


Рис. 13. Зависимость коэффициента фугитивности чистой воды от температуры и давления

Таблица 23. Расчет термодинамических констант реакции дегидратации брусита при $P_s = \text{const}$, $T = \text{const}$

Термодинамические параметры	$P_s = 10$ кбар			$P_s = 20$ кбар		
	300° C	400° C	500° C	300° C	400° C	500° C
$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$	1,913	2,89	3,626	3,102	3,904	4,508
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	5,0	8,9	12,8	8,1	12,0	15,9
$P_{\text{H}_2\text{O}}$, кбар	0,5	3,5	7,5	6,5	10,5	14,0
$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,77	-0,654	-0,250	-0,711	-0,117	0,362
$[\partial \lg f_{\text{H}_2\text{O}} / \partial (1/T)] 10^{-3}$	-3,8	-3,8	-3,8	-3,118	-3,118	-3,118
$\Delta H_{573-773}$ к, ккал	17,4	17,4	17,4	14,3	14,3	14,3

Термодинамические параметры	$P_s = 50$ кбар			$P_s = 100$ кбар		
	300° C	400° C	500° C	300° C	400° C	500° C
$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$	6,531	6,823	7,049	11,85	11,34	10,99
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	17,1	21,0	24,9	31,1	34,9	38,8
$P_{\text{H}_2\text{O}}$, кбар	32,0	36,0	40,5	80	85	88
$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	2,025	2,266	2,442	6,95	6,41	6,04
$[\partial \lg f_{\text{H}_2\text{O}} / \partial (1/T)] 10^{-3}$	-1,148	-1,148	-1,148	1,907	1,907	1,907
$\Delta H_{573-773}$ к, ккал	5,25	5,25	5,25	-8,7	-8,7	-8,7

фугитивности воды энтальпия реакции дегидратации с ростом давления P_s уменьшается.

3. Изобарические условия: $P_s = \text{const}$, $dP_s = 0$.

$$\left[\frac{\partial \lg f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial (1/T)} \right]_{P_s} = - \frac{\Delta H}{2,3R}, \quad (2.67a)$$

или

$$\left[\frac{\partial \lg f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial T} \right]_{P_s} = \frac{\Delta H}{2,3RT^2}. \quad (2.67b)$$

Соответствующая этому случаю зависимость фугитивности воды от температуры представлена на рис. 14, а; термодинамические параметры приведены в табл. 23. Производная $[\partial \lg f / \partial (1/T)]$ имеет вид прямой линии и по ее наклону можно непосредственно получить величину энтальпии реакции. При давлениях $P_s < P_h$ фугитивность воды — возрастающая функция температуры $[\partial \lg f / \partial (1/T)] < 0$ и, следовательно, $\Delta H > 0$. При давлениях $P_s > P_h$ фугитивность воды — убывающая функция тем-

Таблица 24. Расчет термодинамических констант реакции дегидратации брусита при $f_{\text{H}_2\text{O}} T = \text{const, const}$

Термодинамические параметры	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}=3,9$			$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}=6,53$		
	300° С	400° С	500° С	300° С	400° С	500° С
P_s , кбар	27	20	13,5	50	47	44
$P_{\text{H}_2\text{O}}$, кбар	11,5	10,5	10	32	33	34,5
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	10,2	12,0	13,8	17,1	20,1	23,1
$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,16	-0,12	-0,1	2,03	2,01	1,99
$(\partial P_s / \partial T)_f$, бар/град	-67,5	-67,5	-67,5	-30	-30	-30
ΔV_s , кал/бар	-0,305	-0,308	-0,312	-0,292	-0,293	-0,295
ΔH_T^{Ps} , ккал	11,8	14,0	16,3	5,0	5,9	6,8

Термодинамические параметры	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}=10$			$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}=11,34$		
	300° С	400° С	500° С	300° С	400° С	500° С
P_s , кбар	82,5	85,0	87,5	95	100	105
$P_{\text{H}_2\text{O}}$, кбар	62	69	75,5	76	85	92
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	26,2	30,8	35,4	29,8	34,9	40,0
$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	5,21	5,16	5,12	6,46	6,41	6,38
$(\partial P_s / \partial T)_f$, бар/град	25	25	25	50	50	50
ΔV_s , кал/бар	-0,275	-0,274	-0,272	-0,269	-0,266	-0,263
ΔH_T^{Ps} , ккал	-3,9	-4,6	-5,2	-7,7	-8,9	-10,2

пературы $[\partial \lg f / \partial (1/T)] > 0$ и, следовательно, $\Delta H < 0$. При $P_s = P_a$ производная равна нулю и $\Delta H = 0$ — происходит инверсия знака теплового эффекта реакции дегидратации брусита.

Аналогичные соотношения вытекают и из уравнения (2.67б) (см. рис. 14, б).

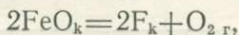
Еще раз отметим, что применимость всех рассматриваемых уравнений термодинамики открытых систем с неравным давлением на фазы ограничивается условием $P_{\text{газ}} < P_s$. В пределе для реакции дегидратации имеем $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s = P_{\text{общ}}$ — пунктирная линия на рис. 14, б: во всех точках ее пересечения с моновариантными кривыми давление воды равно давлению на твердые фазы.

На рис. 14, в приведен в крупном плане фрагмент рис. 14, б при $P_s = 20$ кбар и $P_s = 100$ кбар. Термодинамические функции $P_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (см. табл. 23) рассчитаны по уравнению состояния воды [400, 596].

Из анализа разобранных уравнений вытекает еще одна интересная особенность термодинамики реакций в открытых си-

стемах. Рассмотрим ее также на примере реакции дегидратации брусита. При $P_s = 20$ кбар $< P_h$, $\Delta H > 0$ — реакция эндотермическая: в соответствии с принципом Ле-Шателье рост температуры благоприятствует дегидратации. При $P_s = 100$ кбар $> P_h$, $\Delta H < 0$ — реакция экзотермическая: в соответствии с принципом Ле-Шателье дегидратации благоприятствует не увеличение, а уменьшение температуры. Соответствующие поля устойчивости фаз показаны на рис. 14, б, из которого видно, что в результате изменения эндотермического характера реакции дегидратации на экзотермический происходят и изменения в положении полей устойчивости соответствующих фаз.

На рис. 15 и в табл. 25 приведены зависимости $\lg f_{O_2}$ от температуры и давления для реакции



из которых вытекает, что $\lg f_{O_2}$ увеличивается с ростом температуры до давлений порядка

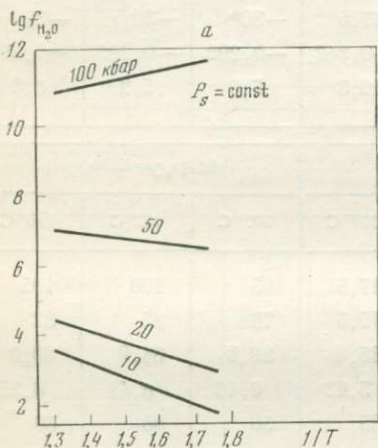


Рис. 14. Изобарическая зависимость фугитивности воды от температуры для реакции дегидратации брусита

а — $\lg f_{H_2O} - 1/T$; б — $\lg f_{H_2O} - T$; в — фрагмент рис. 14, б

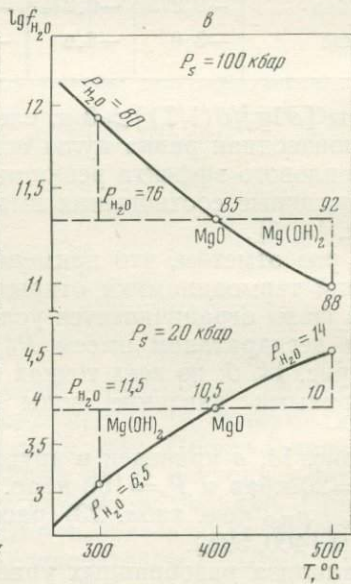
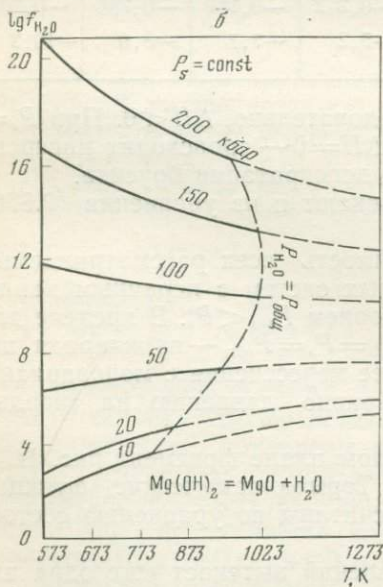


Таблица 25. Расчеты $\lg f_{O_2}$ и ΔH для реакции $2 FeO = 2Fe_k + O_2$

P_s , кбар	$\int_1^P \Delta V_s dP_s$, ккал/моль				$\lg f_{O_2}$	
	298	700	1000	1600 К	298	700
1 бар	—	—	—	—	-84,93	-32,34
200	-48,6	-49,2	-49,8	-50,8	-49,3	-17,0
400	-93,6	-94,6	-95,6	-97,2	-16,3	-2,8
600	-136,0	-137,4	-138,6	-140,6	14,8	10,6
800	-176,4	-178,0	-179,6	-181,8	44,6	23,2
1000	-214,4	-216,4	-218,4	-221,0	72,3	35,2
1200	-250,6	-252,8	-255,0	-257,7	98,9	46,6

P_s , кбар	$\lg f_{O_2}$		ΔH , ккал/моль		
	1000	1600 К	298—700 К	700—1000 К	1000—1600 К
1 бар	-20,65	-10,42	124,8	124,8	124,8
200	-9,8	-3,5	76,7	76,9	76,9
400	0,25	2,9	32,0	32,6	32,3
600	9,6	8,8	-10,0	-10,7	-9,7
800	18,6	14,4	-50,8	-49,1	-51,2
1000	27,1	19,8	-88,0	-86,5	-89,1
1200	35,1	24,8	-124,2	-122,8	-125,7

550 кбар. Выше наступает обратная зависимость, т. е. $\lg f_{O_2}$ с ростом температуры уменьшается.

Таким образом, для реакции восстановления стехиометрического вюстита до железа и газообразного кислорода имеем:

1. При давлениях $P_s < P_k = 550$ кбар фугитивность кислорода с ростом температуры возрастает, т. е. $\lg f_{O_2}(P_s, T_2) > \lg f_{O_2}(P_s, T_1)$, и из уравнения (2.57) $-\Delta H > 0$ — реакция эндотермическая, и, следовательно, рост температуры благоприятствует диссоциации.

2. При давлениях $P_s > P_k = 550$ кбар фугитивность кислорода — убывающая функция температуры, $\lg f_{O_2}(P_s, T_2) < \lg f_{O_2}(P_s, T_1)$, и из уравнения (2.57) $-\Delta H < 0$ — реакция экзотермическая, и, следовательно, диссоциации благоприятствует уменьшение температуры.

3. При давлениях $P_s = P_k = 550$ кбар фугитивность кислорода не зависит от температуры, $\lg f_{O_2}(P_s, T_2) = \lg f_{O_2}(P_s, T_1)$, и из уравнения (2.57) $-\Delta H = 0$, т. е. при данном $P_s = P_k = 550$ кбар происходит инверсия знака теплового эффекта.

Расчеты тепловых эффектов реакции диссоциации вюстита приведены в табл. 25.

Аналогичный характер в поведении f_{O_2} , f_{H_2O} , f_{CO_2} , f_{H_2O}/f_{H_2} , f_{CO_2}/f_{CO} и т. п. наблюдается и для других реакций в широком ин-

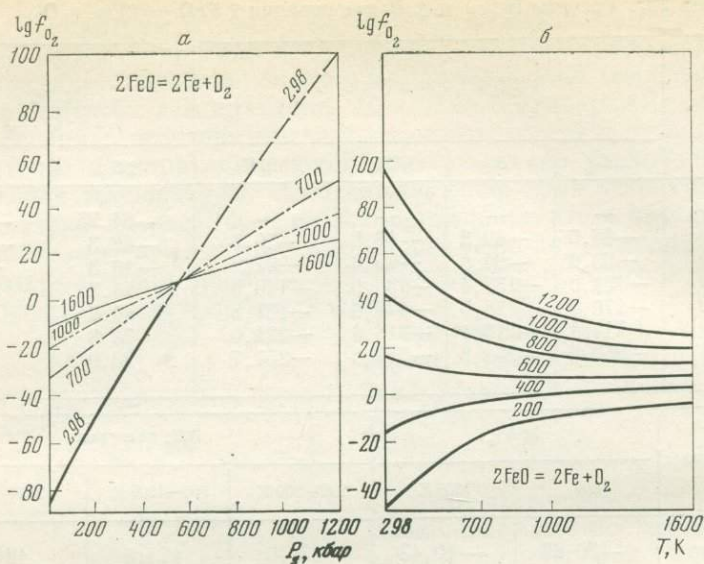


Рис. 15. Зависимость фугитивности кислорода от температуры и давления для реакции диссоциации FeO
 а — изотермы, К; б — изобары, кбар

тервале температур и давлений (рис. 16, 17) [176—182, 505, 518].

Резюмируя, можно сказать, что при определенном давлении ($P_s = P_k$) фугитивность газа перестает быть функцией температуры. Независимость f_i от температуры при этом давлении говорит о том, что тепловой эффект реакций окисления — восстановления, гидратации — дегидратации, карбонатизации — декарбонатизации и других реакций в открытых системах с неравным давлением на фазы становится равным нулю. Уменьшение f_i с ростом температуры при $P_s > P_k$ свидетельствует о том, что реакции восстановления, дегидратации, декарбонатизации и т. п. сопровождаются выделением, а реакции окисления, гидратации, карбонатизации и т. п. — поглощением тепла.

Таким образом, термодинамические уравнения и расчеты показывают, что с ростом давления тепловой эффект реакций восстановления (окисления) меняет знак и сам процесс приобретает характер экзотермической (эндотермической) реакции. При этом, чем больше величина давления, тем большее количество тепла выделяется при восстановлении (поглощается при окислении). Подобная инверсия знака теплового эффекта является следствием зависимости фугитивности газа от P_s и T . Кроме того, фугитивность газа и тепловой эффект реакции зависят от изменения объема конденсированных фаз (ΔV_s) при данном P_s .

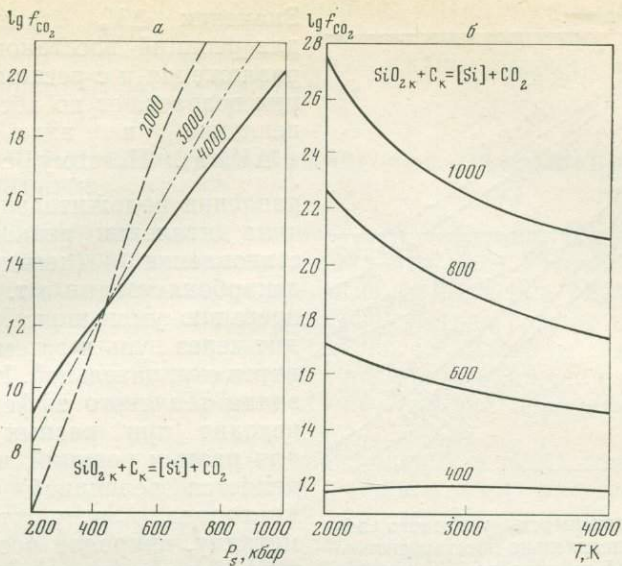


Рис. 16. Зависимость фугитивности углекислоты от температуры для реакции $\text{SiO}_{2\text{cr}} + \text{C}_{\text{gr}} = [\text{Si}] + \text{CO}_2$

а — изотермы, К; б — изобары, кбар

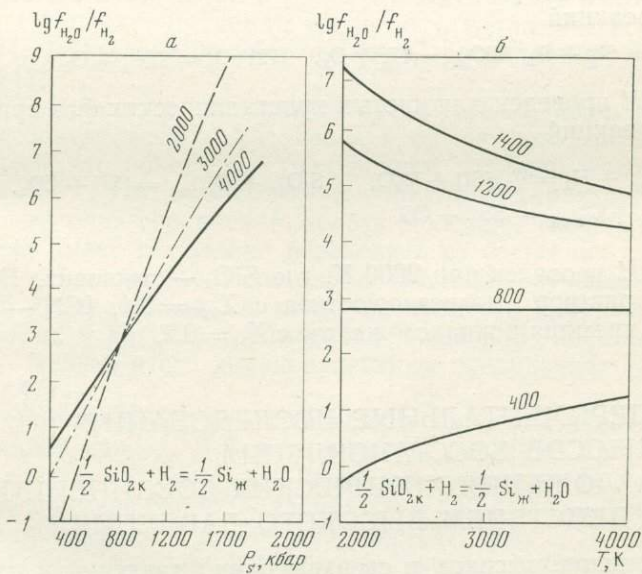


Рис. 17. Зависимость отношения $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} / f_{\text{H}_2}$ от температуры и давления для реакции $\frac{1}{2} \text{SiO}_{2\text{cr}} + \text{H}_2 = \frac{1}{2} \text{Si}_{\text{ж}} + \text{H}_2\text{O}$

а — изотермы, К; б — изобары, кбар

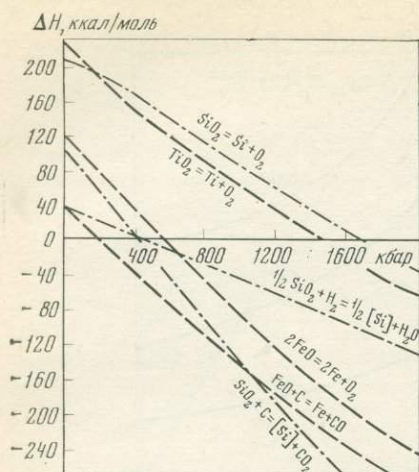
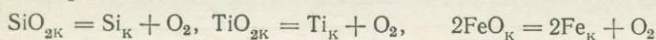


Рис. 18. Зависимость теплового эффекта окислительно-восстановительных реакций от давления на твердые фазы

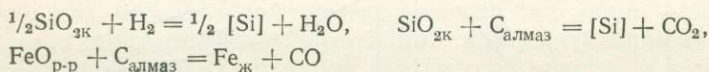
тальпии ряда окислительно-восстановительных реакций от давления до 2000 кбар.

Для реакций



расчет ΔH проведен для чистых кристаллических фаз при 298 К.

Для реакций



расчет ΔH проведен при 2000 К, где SiO_2 — стишовит, $\text{FeO}_{\text{р-р}}$ — твердый раствор магнизовюстита с $X_{\text{FeO}}=0,1$, $[\text{Si}]$ — раствор жидкого кремния в жидком железе с $X_{\text{Si}}=0,2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Применение высоких и сверхвысоких давлений к изучению фазовых и химических превращений в элементах и соединениях, впервые осуществленное П. В. Бриджменом [47, 48], стало сейчас общепринятым методом изучения различных систем в самых различных областях науки и техники.

Значения ΔV_s отрицательны для реакций восстановления и разложения и с ростом давления возрастают по абсолютной величине в виде члена $\int \Delta V_s dP_s$. Поэтому с ростом давления положительная величина энтальпии реакции восстановления (дегидратации, декарбонатизации и т. п.), непрерывно уменьшаясь, проходит через нуль и затем становится отрицательной. Инверсия знака теплового эффекта происходит при разных $P_s = P_h$ для разных реакций, что определяется величиной сродства кислорода или другого газа к металлу, природой восстановителя и сжимаемостью фаз.

На рис. 18 приведены для иллюстрации зависимости эн-

В этом разделе будут рассмотрены имеющиеся в литературе экспериментальные данные по воздействию высокого давления на процессы восстановления и разложения веществ в статических и динамических экспериментах.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ

Воздействие высокого статического давления. Наряду с исследованием влияния высокого давления на электронное строение элементов проводилось аналогичное изучение ряда химических соединений. Здесь уже получены четкие результаты, показывающие, что под влиянием высокого давления изменяется электронная структура отдельных атомов в молекуле изучаемого соединения и таким образом осуществляется перемена валентности [135].

При изучении влияния на превращения в Pb_2O обнаружено, что давление в 2 кбар изменяет окраску Pb_2O на серовато-синюю, 3 кбар — на серую; при 12 кбар вещество приобретает металлический блеск и с поверхности можно удалить сцепленные друг с другом чешуйки свинца. В то же время в изученном интервале давлений никаких изменений в Pb_3O_4 не обнаружено [47].

Закись меди выше ~ 80 кбар диспропорционирует на окись меди и металлическую медь [36, 243]. Вюстит при высоком давлении диспропорционирует на магнетит и металлическое железо [27, 549]; $TiO_{1,27}$ при 90 кбар и $1300^\circ C$ распадается на TiO_2 и Ti_2O [124].

В исследованиях, проводимых при высоких давлениях методами мессбауэровского резонанса и оптического поглощения, выяснилось, что ион Fe^{3+} с увеличением давления восстанавливается до Fe^{2+} ; этот процесс носит обратимый характер. На примере целого ряда соединений железа показано, что под давлением железо имеет тенденцию переходить из состояния с высокой степенью к низким степеням окисления. При изучении влияния высокого давления (до 300 кбар) на процессы переноса заряда в минералах и других соединениях показано восстановление окисного железа в его высоковалентных соединениях [376, 377, 424, 425, 477].

Воздействие высокого статического давления в сочетании с деформацией сдвига. Действие высоких давлений при одновременном действии сдвига было впервые исследовано П. В. Бриджменом на примере около 60 элементов и 250 неорганических соединений при давлении до 50—100 кбар [47, 48].

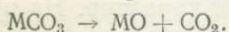
Уже тогда было обнаружено, что многие окислы распадаются до металла или окисла более низкой валентности, а различные органические вещества испытывают непонятные превращения; отмечены взрывные явления.

Очень большой экспериментальный материал по влиянию сдвиговых напряжений при высоких давлениях на устойчивость целого ряда неорганических соединений (окислов, карбонатов, нитратов, бихроматов и др.) получен в работах Л. Ф. Верещагина с сотрудниками [20, 59, 128]. Эксперименты проводились до давлений 200—500 кбар. Обнаружено, что окислы Cu_2O , CuO , HgO , Ag_2O и другие восстанавливаются до металла; TiO_2 , CaO , NiO , Nb_2O_5 , WO_3 и другие претерпевают характерное изменение поверхности окраски, причем поверхность окислов свинца, никеля приобретает металлический характер, а окислы TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 меняют свой цвет на окраску окислов более низкой валентности; разложение CrO_3 при больших скоростях вращения наковален происходит со взрывом; обнаружено разложение целого ряда солей $(\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KNO_3 , NaNO_3 , KClO_3 , PbCO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 и др.

При исследовании действия высоких давлений на красную кровяную соль показано, что сдвиговые напряжения приводят к разложению этого соединения на желтую кровяную соль, циан и металлическое железо; отмечается восстановление органических комплексов меди, железа и т. д. [424].

Воздействие ударных волн. Ударное сжатие конденсированных систем позволяет осуществлять ряд химических и фазовых превращений за необычайно малые времена, в 10^7 — 10^{14} раз меньше, чем в статических экспериментах [8, 153]. Отсюда возник интерес к химии сверхвысоких давлений.

По-видимому, впервые химическое разложение наблюдал Ю. Н. Рябинин на образцах NaCl , MgCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [264]. Большое число химических превращений на примере разложения карбонатов, сульфатов, нитратов и других веществ было установлено в работах [3, 33, 110]. Разложение карбонатов Ca , Mg , Sr , Cd происходит по уравнению



Было обнаружено, что при ударном сжатии Fe_2O_3 происходит восстановление с изменением валентности металла: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Понижение валентности атомов наблюдалось в случае ударного сжатия ZnS , солей европия, где отмечен переход $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$; в ударно сжатом TiO_2 обнаружены дефекты, содержащие трехвалентный титан, обусловившие резкое увеличение каталитической активности порошка двуокиси титана [33]. Отмечалось частичное или полное восстановление ряда окислов металлов (сурьмы, никеля, железа, титана, молибдена, вольфрама и др.), причем иногда металл, образующийся при разложении, обнаруживался в ампулах сохранения в виде довольно крупных корольков.

Совокупность определенных факторов превратила метод взрыва в весьма эффективный способ препаративной химии.

Большое число разнообразных химических реакций изучено в работах С. С. Бацанова и др. [33—35]. Здесь отмечается, что

химические реакции при ударном сжатии гетерогенных смесей протекают очень быстро и интенсивно. Причина облегчения химического взаимодействия в условиях динамического нагружения состоит в уменьшении энергии активации реакции (за счет частичного разрушения кристаллов), в увеличении площади контактов частиц в спрессованном образце и в образовании множества «горячих» точек — активных центров. Возникновение последних обусловлено как многочисленными точечными дефектами, образованными ударной волной, так и своеобразным полем температур, которое возникает в гетерогенной смеси сразу же после разгрузки.

Результаты рассмотренных выше экспериментов показывают, что при определенных давлениях происходит восстановление или разложение самых различных соединений, причем иногда за чрезвычайно короткое время. Действием одного только высокого давления, вероятно, нельзя объяснить громадное увеличение скоростей процессов. Тем более что имеются данные, свидетельствующие о том, что с ростом давления диффузионные процессы не ускоряются, но, как правило, замедляются [86, 95, 103, 186]. В то же время при рассмотрении процессов разложения (или синтеза) трудно обойтись без привлечения того или иного диффузионного механизма, позволяющего объяснить, каким образом, допустим, атомы металла и кислорода, соседствующие рядом в кристаллической решетке исходного окисла, оказываются после опыта рассортированными и разделенными пространственно [110].

Если реакция в твердой фазе происходит с участием газовой фазы, то существенную роль играют по крайней мере два фактора: уменьшение среднего расстояния между поверхностями зерен (ускоряющее реакцию) и уменьшение поверхности зерен (связанное с уничтожением части выступов и впадин и приводящее к торможению реакции) [95].

В кинетике гетерогенных реакций известно, что связь между скоростью процесса на поверхности раздела и давлением часто выражается довольно сложно. Так, при дегидратации ряда веществ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и в окислительно-восстановительных реакциях скорость не изменяется монотонно при изменении давления, а имеет отчетливые минимумы и максимумы на кривой [103]. Часто происходит совместное протекание диффузии и химической реакции, когда массоперенос протекает одновременно с химической реакцией [313]. Кроме диффузионного механизма переноса массы, существуют и другие: эмиссия дислокационных петель межзельного типа, поглощение дислокаций и др. [86]. Б. Дельмон [103] отмечает, что в литературе вряд ли можно найти сейчас десяток работ, в которых были бы проведены прямые наблюдения за скоростью зародышеобразования или за скоростью продвижения поверхности раздела.

Все эти проблемы являются часто нерешенными для нормальных давлений. Понятно, что трудности неизмеримо возра-

Таблица 26. Свободная энергия реакций разложения окислов

Окисел	ΔG (2 Мбар, 2000 К), ккал/моль
FeO	53
TiO ₂	281
SiO ₂	315
MgO	194
Al ₂ O ₃	234

В динамических экспериментах наиболее часто исследуются поликристаллические и порошкообразные вещества. В этих случаях, как отмечают А. Н. Дремин и О. Н. Бреусов [110], надо иметь в виду, что в микрообластях неизбежно будут создаваться давления, существенно превышающие среднее давление, которое будет иметь место в образце после схлопывания всех пор. Такое локальное превышение давления может создавать локально же термодинамические условия для превращений. Это говорит о том, что в опыте могут реализоваться условия открытой системы с неравным давлением на фазы, что способствует химическому превращению вещества.

Процессы восстановления и разложения, разумеется, могут происходить как в открытой, так и в закрытой системе. Однако для их осуществления в закрытой системе могут потребоваться такие высокие температуры, которые недостижимы в условиях эксперимента. Особенно это касается тех соединений, например окислов металлов, у которых сродство к кислороду в стандартных условиях очень велико. Проведенные оценки для процессов восстановления окислов (FeO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, MgO) на основании имеющихся данных по уравнениям состояния окислов, металлов и кислорода [170, 235] показывают, что в закрытой системе даже при очень высоких температурах и давлениях ($T = 2000$ К, общее давление равно 2 Мбар) свободная энергия реакций восстановления окислов остается большой положительной величиной, т. е. их разложение в закрытой системе невозможно (табл. 26). То же самое можно сказать и о разложении карбонатов (см. табл. 20).

Восстановление окислов, как показывают расчеты, сопровождается увеличением суммарного объема, и поэтому с ростом давления эти реакции должны тормозиться (условия закрытой системы). Однако если в опыте реализуются условия открытой системы, то кислород может отводиться в окружающую среду, что и приводит к смещению равновесия в сторону образования металла или окисла с более низкой валентностью металла.

Вышеприведенный обзор экспериментальных данных убеждает в том, что под действием высокого и сверхвысокого давления происходят такие химические превращения в веществе, ко-

стают, когда речь идет о давлениях в сотни килобар. Понятно также, что в литературе нет никаких данных, характеризующих кинетические особенности протекания реакций при сверхвысоких давлениях.

По этой причине мы обсудим здесь по мере возможности лишь термодинамическую сторону поведения вещества под давлением.

торые не наблюдаются при более низких давлениях.

Реакции с выделением или поглощением летучего компонента в том случае, когда химическая реакция протекает одновременно с массопереносом вещества в окружающую среду (или из нее), характеризуется, как было показано выше, изменением знака теплового эффекта. Эта закономерность вытекает из фундаментального принципа смещения равновесия. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что высокое давление на твердую фазу является тем эффективно действующим интенсивным параметром, который вызывает смещение равновесия.

И если до наложения высокого давления атомы соединения связаны между собой силами сцепления, то в результате воздействия давления, деформирующего и разрушающего межмолекулярные связи, после опыта эти же атомы оказываются разделенными пространственно. Причем при определенных интенсивных параметрах процессы деструкции вещества становятся энергетически выгодными. Это обстоятельство физически есть следствие различия в давлениях на фазы, а следовательно, и в энергии участников химического процесса.

Непосредственным экспериментальным подтверждением этого явления могут служить пока еще немногочисленные определения тепловых эффектов реакций при высоких давлениях, выполненные разными методами для разных реакций.

В работах Х. Г. Дрикамера с сотрудниками методом гамма-резонансной спектроскопии и другими методами были исследованы равновесные процессы переноса электронов ($Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$) для различных неорганических и органических соединений железа и других элементов и соединений при высоких давлениях [424, 425, 472].

При анализе работ Х. Г. Дрикамера было обнаружено, что полученные им экспериментальные данные хорошо объясняются теоретически выведенными закономерностями в поведении констант равновесия и тепловых эффектов, подробно рассмотренными на примере реакций окисления — восстановления, гидратации — дегидратации и т. п.

Экспериментальные данные [424] на примере одного соединения гемина (гемин имеет формулу $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ и является составляющей гемоглобина, его структурная формула приведена,

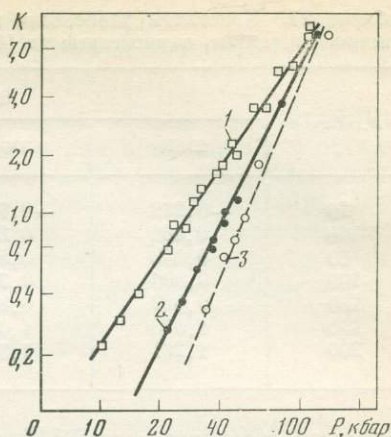


Рис. 19. Зависимость $\ln K - \ln P$ для гемина, по [425]

1 — 294 К; 2 — 335 К; 3 — 367 К

Таблица 27. Константы равновесия и тепловые эффекты процесса переноса электрона в гемине, вычисленные по [424]

P, кбар	lg K			$\Delta H_{294-367}$, кал/моль
	294 К	335 К	367 К	
20	-0,269	-0,723	-1,112	-5700
60	0,461	0,250	0,114	-2350
80	0,652	0,505	0,435	-1470
100	0,800	0,703	0,684	-780
120	0,922	0,865	0,888	-230
150	1,070	1,062	1,137	+450
200	1,261	1,317	1,458	+1330

например, в монографии [311]) представлены на рис. 19, где K — константа равновесия, определенная экспериментально для процесса переноса электрона. Ход кривых показывает, что они пересекаются при давлениях порядка 130 кбар, а это означает, что при этих давлениях происходит инверсия знака теплового эффекта. Вычисленные из экспериментальных данных значения тепловых эффектов, показывающие изменение знака ΔH , приведены в табл. 27. Для Fe-ацетилацетоната изменение знака ΔH происходит при 240 кбар.

Р. М. Орвил и Х. Дж. Гринвуд [579] провели определение теплового эффекта реакций гидратации — дегидратации из экспериментальных моновариантных кривых при высоких P - T параметрах. Из экспериментальных данных по равновесию серпентин + брусит = форстерит + H_2O они получили изменение знака теплового эффекта реакции при изменении давления до 50 кбар: ΔH (1 атм) = 39,8 ккал/моль; ΔH (50 кбар) = -22,8 ккал/моль.

В работе [427] методом ДТА изучена устойчивость иодистого серебра при высоких давлениях. При этом обнаружено, что при давлениях порядка 100 кбар разложение AgI приобретает экзотермический характер и сопровождается выделением тепла, равным 8 ккал/моль.

Хотелось бы обратить внимание еще на одну особенность в протекании некоторых реакций. Е. Теллер [644] предполагает, что явления сдвига могут играть определяющую роль в химических процессах (кинетический эффект), в частности в превращении экзотермической реакции в реакцию, идущую взрывообразно. Но из полученных данных (вследствие инверсии знака ΔH) вытекает, что это касается и эндотермических реакций, так как последние при высоких нагрузках приобретают характер экзотермического процесса, который в ряде случаев может протекать взрывообразно, как это и показано на примере разложения CrO_3 при больших скоростях вращения наковален [59].

ОБ ОТСУТСТВИИ ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СТАНДАРТНЫМ ТЕПЛОВОМ ЭФФЕКТОМ И ДАВЛЕНИЕМ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

В кристаллической решетке положение атомов и межатомные расстояния определяются равновесием сил притяжения и отталкивания. Глубина потенциальной ямы, в которой находится каждый атом, характеризует прочность химической связи. При увеличении давления атомы сближаются, роль сил отталкивания возрастает и прочность химических связей уменьшается. Рассмотрим соединение AB , разлагающееся при повышении давления. Может иметь место случай, когда при нормальных условиях (P_0, T_0) энергетически выгоднее связи $A-B$:

$$E_{A-B} > \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}),$$

а при достаточно высоких P и T энергетически выгоднее становятся связи $A-A$ и $B-B$, т. е. при P_0, T_0 устойчива фаза AB , а при P, T — фазы A и B . В этом случае после достижения соответствующих $P-T$ условий термодинамические условия устойчивости фазы AB нарушаются и становится возможным разложение соединения [110].

При анализе имеющихся экспериментальных результатов по восстановлению и разложению различных соединений было найдено, что характер химических превращений в веществе под давлением в первую очередь связан с их термодинамической прочностью. Исходя из этого, были предприняты попытки установить корреляцию между тепловым эффектом реакции разложения и давлением, при котором происходит этот процесс. Они имели чисто качественный характер и ограничивались констатацией определенной связи между величиной стандартной энтальпии реакции и давлением разложения.

Из того, что химическая устойчивость соединения характеризуется свободной энергией его образования из простых веществ и при комнатной температуре разность между свободной энергией и энтальпией образования невелика, часто предполагается, что химическая прочность связей в соединении определяется в первом приближении энтальпией образования из элементов. Однако прямая корреляция между любыми свойствами одной из фаз и свободной энергией или энтальпией ее образования из элементов, вероятно, отсутствует [231, 295]. Кроме того, такой подход по своей сути является эмпирическим. Для того чтобы выявить это предельное значение стандартной энтальпии разложения (которое будет различным для веществ разных классов и внутри одного класса), необходимо так или иначе проводить многочисленные эксперименты.

В литературе отмечалось, что при постоянных условиях ударного сжатия вещества разлагаются, если их стандартная энтальпия образования лежит ниже какого-то предельного значения, причем, чем меньше теплота образования, тем глубже идет раз-

ложение. Если теплота образования соединения превышает указанный предел, дело ограничивается образованием химических или структурных дефектов; у наиболее прочных соединений наблюдается совершенствование структуры кристаллической решетки [35].

Отмечалось, что разложение соединений происходит в тех случаях, когда их энтальпия образования не превышает (по абсолютной величине) определенного значения при стандартном давлении в 1 атм. Например, в случае ударного сжатия при одинаковом для всех исследованных окислов давлении ~ 480 кбар происходило разложение веществ, для которых стандартная энтальпия реакции составляла менее ~ 140 ккал/моль [3].

Аналогичные закономерности установлены и в экспериментах со сдвигом. Окислы, имеющие $\Delta H^0_{298} < 40$ ккал/моль, разлагались под действием сдвиговых деформаций при высоком давлении. Окислы с $\Delta H^0_{298} < 70$ ккал/моль в основном испытывали только поверхностное разложение. Окислы с более высокими значениями ΔH^0_{298} оставались химически неизменными. Наличие определенной корреляции между стандартной энтальпией реакции и энергией связи металл — кислород объясняется тем, что, по всей вероятности, энергия фононов, появляющихся при деформации окислов, примерно одинакова и в одних случаях достаточна для разрыва связей, а в других — недостаточна [20].

Однако, как указывалось выше, прямой корреляции между термодинамической прочностью соединения и стандартной энтальпией реакции не существует и, кроме того, в обоих случаях энергия фононов примерно одинакова, и вопрос о том, почему происходит или не происходит разрыв связей металл — кислород, остается невыясненным.

С макроскопической точки зрения ответ, по-видимому, должен быть аналогичен полученному для условий статических экспериментов, т. е. если система открыта по отношению к летучему компоненту, то при $\Delta H(P_s = P_k) = 0$ фугитивность кислорода в системе превышает фугитивность кислорода окружающей среды и процесс разложения становится необратимым.

Следует, конечно, иметь в виду, что эти эксперименты проводятся не в равновесных условиях и поэтому уравнения равновесной термодинамики (2.57) и (2.60) к ним не применимы. Но эти уравнения являются той опорной базой, на основании которой можно рассчитать равновесные давления химических превращений и теоретически предсказать поведение вещества и направление реакции в ударноволновых экспериментах и опытах со сдвигом.

Глава 3. ВОЗМОЖНОСТЬ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКИСЛОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Высокие давления широко вошли во многие сферы науки и техники. С их помощью удается существенно ускорять многие химические реакции, сдвигать равновесия, способствовать превращению одних полиморфных модификаций в другие, синтезировать вещества с новыми свойствами и т. п.

В предыдущих разделах влияние высокого давления на химические превращения в веществе рассматривалось в условиях: 1) статического давления; 2) статического давления при одновременном действии сдвига; 3) воздействия ударных волн.

В этой главе на ряде примеров мы постараемся еще раз проиллюстрировать некоторые другие возможности развиваемого теоретического подхода и с помощью полученных закономерностей показать и предсказать поведение вещества под действием сверхвысокого давления.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКИСЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В последнее время в лабораторных условиях достигнуты колоссальные статические давления до 1—2 Мбар [44, 62, 550, 571]. При таких давлениях чрезвычайно интересными и многообещающими являются эксперименты по металлизации (переходу диэлектрик-металл) — одной из важнейших проблем физики высоких давлений. Интенсивные экспериментальные исследования по металлизации элементов и соединений проводятся сейчас во многих лабораториях мира. Одна из существенных задач этой глобальной проблемы — получение металлического водорода.

Под высоким давлением кристаллический диэлектрик может превратиться в металл, что связано со спецификой электронных состояний и шириной запрещенной зоны в кристалле. При достаточно большом давлении запрещенная зона может сузиться настолько, что уже при обычных температурах подавляющее большинство электронов может через нее проходить. Тогда диэлектрик по величине и характеру своей электропроводности становится металлом.

Различие между электросопротивлением проводников (не говоря уже о сверхпроводниках) и изоляторов чрезвычайно велико: сопротивление чистых металлов при низких температурах может быть порядка 10^{-8} Ом·см, а у хороших изоляторов достигать 10^{22} Ом·см. Отмечается [148], что такой интервал значений электросопротивления (10^{30}) является, вероятно, самым широким интервалом численных значений физической величины, поскольку ни одно из обычных физических свойств материи подобного разброса значений не имеет.

В 1962 г. С. Миномура и Х. Дрикамер [559] обнаружили превращения диэлектрик—металл в германии и кремнии при давлениях 105 и 120 кбар соответственно. Чистый кремний представляет собой полупроводник, широко используемый в современной технике. Он образует кристаллическую решетку типа алмаза с плотностью $2,33 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. При статическом сжатии до 200 кбар его электропроводность возрастает в миллион раз и достигает значений, свойственных типичным металлам [399]. После снятия давления возникает модификация с кубической структурой решетки и плотностью $2,55 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, сохраняющая частично металлические свойства.

В последующем аналогичный переход был обнаружен в фосфиде галлия, алмазе и других веществах [63, 65, 571, 577]. Переходы диэлектрик—металл в фосфиде галлия и кремнии наблюдались непосредственно на экране телевизионного монитора [44].

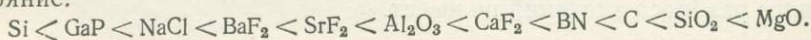
В 70-х годах в серии работ советских и японских исследователей Л. Ф. Верещагина и Е. Н. Яковлева с сотрудниками [61, 63, 65] и Н. Каваи с сотрудниками [495—497] сообщалось о достижении сверхвысоких статических давлений и изучении проводимости ряда окислов SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , FeO и других веществ при мегабарных давлениях.

В работах Л. Ф. Верещагина, Е. Н. Яковлева и др. [61—63, 65] основой камеры высокого давления являлись наковальни из алмазов типа карбонадо. Роль передающей среды выполняет само исследуемое вещество. Образец представляет собой часть вещества, находящегося в зоне максимального давления. Линейные размеры образца 0,1—0,01 мм, соответственно объем 10^{-3} — 10^{-6} мм^3 . Столь малые размеры не позволяют проводить идентификацию образца после опыта и создают дополнительные трудности для корректного проведения экспериментов. В связи с этим авторами были разработаны специальные тесты, позволяющие идентифицировать наблюдаемые резкие изменения электросопротивления (на несколько порядков) при фазовых переходах диэлектрик—металл.

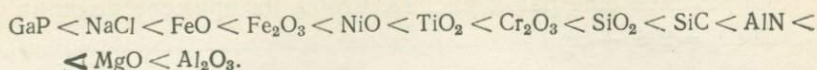
В работах Н. Каваи и др. [495—497, 571] сообщалось о достижении статических давлений свыше 1 Мбар в многопуансонной двухступенчатой установке. Установка не содержала алмазных частей; сжатие образца осуществлялось либо непосредственно, либо через среду, передающую давление, в качестве которой использовались пирофиллит и периклаз.

Практически одновременно московская и осакская (г. Осака, Япония) группы начали проведение экспериментов по изучению перехода диэлектрик—металл в различных веществах.

К сожалению, авторы работ [61, 63, 65] не смогли количественно оценить давления наблюдаемых превращений. Тем не менее, исследуя электрическое сопротивление веществ, удалось установить последовательность переходов в металлическое состояние:



По оценкам японских исследователей [495—497, 571] последовательность переходов такова:



В этих работах сделана попытка оценить давления переходов, но надо признать, что эти оценки чрезвычайно неоднозначны. Так, в работах [495, 497] приводятся следующие величины давления переходов: GaP — 0,5 Мбар, Fe₂O₃, TiO₂ — 2,2 Мбар, Cr₂O₃ — 3 Мбар. А в работе [571] эти значения в несколько раз меньше: GaP — 0,22, Fe₂O₃ — 0,45, TiO₂ — 0,5, Cr₂O₃ — 0,52 Мбар. В настоящее время только переход в фосфиде галлия установлен по давлению достаточно надежно независимыми методами [44].

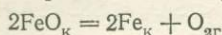
Таким образом, в результате целенаправленного развития техники высоких давлений в различных лабораториях мира удалось показать, что в мегабарном диапазоне давлений большинство исследуемых соединений (как простых веществ, так и их соединений) испытывает переход диэлектрик—металл. В отличие от переходов в простых веществах, подтвержденных независимыми экспериментами, переходы в окислах металлов вызывают сомнение. Резкое падение сопротивления можно интерпретировать как результат химического разложения окисла [180, 182, 519].

Как уже отмечалось выше, при изучении окислов было обнаружено скачкообразное уменьшение сопротивления с увеличением усилия пресса, что интерпретируется как свидетельство металлизации окислов. Однако в ряде случаев при снятии нагрузки сопротивление остается на несколько порядков меньше исходного [496]. Это позволяет говорить о наличии необратимого процесса, приводящего к остаточной проводимости, каковым может быть, в частности, разложение окисла под давлением. Скачок сопротивления, таким образом, может быть обусловлен не металлизацией окисла, а его разложением до свободного металла и металлизацией последнего, если он не обладает металлическими свойствами [182, 519].

Как было показано выше, разложение или восстановление окислов может происходить вследствие локального развития в термодинамической системе неравного давления на твердые и газовую фазы. В условиях эксперимента по металлизации в рассматриваемой системе температура, давление на твердые фазы (P_s) и фугитивность газа представляют собой независимые термодинамические параметры, т. е. давление на твердую фазу не равно давлению на газ (P_{O_2}), если под давлением нагрузки кислород из системы может диффундировать в окружающую среду, в которой химический потенциал кислорода считается постоянным. Таким образом, данная система может рассматриваться как открытая по отношению к кислороду, т. е. последний может обмениваться с кислородом окружающей среды (в данном случае — воздуха). Если в ходе опыта по металлизации в действительно-

сти имеет место такой обмен, то рассматриваемая нами модель восстановления окисла будет строго корректной.

Обратимся еще раз к рис. 15, чтобы на примере реакции



разъяснить физический смысл процесса. Возьмем, например, две изобары $P_s = 200$ и 400 кбар. При 298 К $\lg f_{\text{O}_2} = -49,3$ и $-16,3$ при 200 и 400 кбар соответственно (см. табл. 25) и ясно, что никакого разложения быть не может, так как f_{O_2} значительно меньше парциального давления кислорода воздуха.

Если по изобаре $P_s = 400$ кбар будем повышать температуру, то f_{O_2} возрастает и при 1000 К составит $\lg f_{\text{O}_2} = 0,25$ ($f_{\text{O}_2} > 1$), т. е. при 400 кбар и 1000 К разложение окисла становится возможным.

Из расчетов вытекает, что рост температуры очень сильно влияет на величину давления разложения, смещая равновесие в сторону более низких давлений. Можно привести следующие равновесные параметры: 298 К , 500 кбар; 700 К , 450 кбар; 1000 К , 400 кбар; 1600 К , 300 кбар.

Таким образом, равновесная диссоциация окисла до металла и газообразного кислорода происходит при таких P_s и T , когда химический потенциал кислорода в системе становится равным химическому потенциалу (фугитивности или давлению) кислорода окружающей среды. При постоянной температуре рост давления, а при постоянном давлении рост температуры будут приводить к необратимому разложению.

Только в одном случае критическое давление (P_k) восстановления (разложения) не зависит от температуры — иллюстрация этого случая приведена, например, на рис. 15, а. В точке пересечения кривых $P_s = P_k$ энтальпия реакции равна нулю — происходит инверсия знака теплового эффекта [181, 182, 519].

В условиях экспериментов по металлизации, проводимых при комнатных температурах, это критическое давление весьма близко к равновесному. Для FeO различие между равновесным давлением при 298 К и критическим составляет примерно 50 кбар (10%), что можно рассматривать как находящееся в пределах погрешности и расчета, и эксперимента.

Следовательно, равенство нулю теплового эффекта реакции в данном случае может рассматриваться как индикатор того критического давления, при котором восстановление окисла заведомо произошло вследствие того, что при $P_s = P_k$ фугитивность кислорода в системе становится больше парциального давления кислорода воздуха.

Результаты расчетов тепловых эффектов реакций

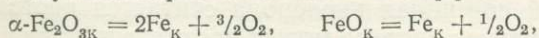


Таблица 28. Тепловые эффекты реакций при высоких давлениях

P_s , кбар	ΔH_{298}^P , ккал/моль					
	$\text{FeO}=\text{Fe}+\frac{1}{2}\text{O}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3=2\text{Fe}+\frac{3}{2}\text{O}_2$	$\text{TiO}_2=\text{Ti}+\text{O}_2$	$\text{SiO}_2=\text{Si}+\text{O}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3=2\text{Al}+\frac{3}{2}\text{O}_2$	$\text{MgO}=\text{Mg}+\frac{1}{2}\text{O}_2$
0	62,4	197,0	225,8	205,9	400,4	143,8
200	38	123	188	191	370	149
400	16	52	150	166	335	139
600	-6	-21	120	138	300	126
800	—	—	89	110	264	115
1000	—	—	64	83	228	101
1200	—	—	37	56	194	87
1400	—	—	9	32	160	75
1700	—	—	-34	-3	107	57
2000	—	—	—	—	55	40
2300	—	—	—	—	4	18
2600	—	—	—	—	-50	-3

при 298 К и мегабарных давлениях приведены в табл. 28. Уравнения состояния $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO, Fe, TiO, Ti, SiO₂, Si, Al₂O₃, Al и MgO в виде $\int VdP$ при 298 К были рассчитаны из экспериментальных данных по статическому и ударному сжатию; уравнение состояния Mg рассчитано методом потенциалов [235]. Значения интегралов $\int VdP$ для элементов и окислов приведены в гл. 1.

Из данных табл. 28 следует, что равенство нулю теплового эффекта и, следовательно, восстановление окислов до металла и газообразного кислорода происходят при давлениях 550, 1450, 1700, 2300 и 2600 кбар для (Fe₂O₃, FeO), TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ и MgO соответственно [182, 519].

Давление разложения или восстановления окисла зависит от трех факторов: сродства кислорода к металлу, сжимаемости фаз и природы восстановителя. Первые два фактора изменить нельзя, а третий можно варьировать.

Если в качестве восстановителя выбрать углерод, то оказывается, что давление восстановления окисла существенно уменьшается. Так, например, для окислов железа оно становится равным ~200 кбар (см. рис. 18) вместо 550 кбар, когда рассматривается разложение до железа и кислорода. Этот вывод важен по двум причинам. Во-первых, его можно экспериментально проверить на широко распространенных аппаратах высокого давления, выбрав для исследования вещества с малым сродством кислорода к металлу, например окислы серебра, меди, ртути и т. п., которые должны восстанавливаться при давлениях уже в несколько десятков кбар. О результатах можно судить по рентгеновской идентификации вещества после опыта. Во-вторых, его можно проверить на аппаратах сверхвысокого давления с измерением электропроводности окислов с высоким сродством кислорода. По-

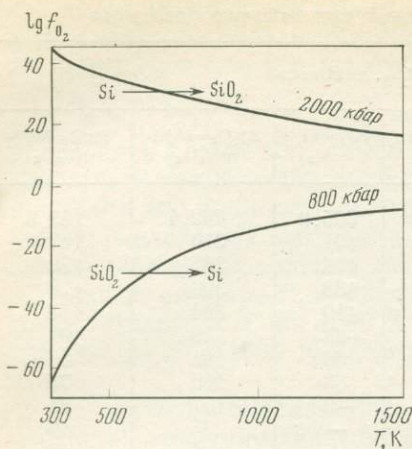


Рис. 20. Фугитивность кислорода для реакции $\text{SiO}_{2k} = \text{Si}_k + \text{O}_{2r}$

Стрелкой показаны поля устойчивости: SiO_2 — диэлектрик, Si — металл

О НАГРЕВАНИИ ПРОВОДЯЩЕГО SiO_2 ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В экспериментах по металлизации в изобарных условиях производилось нагревание SiO_2 , находящегося в проводящем состоянии. При этом отмечалось, что сопротивление возрастает от $\sim 10^2$ Ом до исходной величины в $\sim 10^8 \div 10^9$ Ом. По мнению Л. Ф. Верещагина и Е. Н. Яковлева с сотрудниками [61], возвращение сопротивления к исходной величине свидетельствует либо о неразложимости окисла (SiO_2) под давлением, либо о незначительном проценте разложения. Можно дать иное объяснение этому факту. Выше отмечалось, что вследствие инверсии знака теплового эффекта и при $P_s > P_k$ процесс диссоциации становится экзотермическим и в соответствии с принципом Ле-Шателье диссоциации благоприятствует не увеличение, но уменьшение температуры. При давлениях $P_s > P_k$ в силу изменения наклона кривых $\lg f_{O_2} - T$ возрастание температуры приводит же к тому, что мы попадаем из поля устойчивости кремния (металл) в поле устойчивости окисла (диэлектрик), т. е. повышение температуры приводит к эндотермической реакции $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$, и, следовательно, сопротивление действительно должно возрастать [182, 519].

На рис. 20 приведены для иллюстрации этого объяснения расчеты $\lg f_{O_2}$ реакции восстановления стишовита $\text{SiO}_{2k} = \text{Si}_k + \text{O}_2$ для двух изобар $P_s = 800$ кбар $< P_k$ и $P_s = 2000$ кбар $> P_k$; стрелкой показаны поля устойчивости Si (металл) и SiO_2 (диэлектрик).

сколькx восстановление углеродом происходит при существенно более низком давлении, то скачок сопротивления должен фиксироваться и при существенно более низких усилиях прессы.

В то же время если условия опыта таковы, что обеспечиваются условия замкнутости системы, то восстановление окислов (как в отсутствие, так и в присутствии восстановителя) невозможно. В гл. 2 было показано, что при очень высоких температурах и давлениях даже при наличии такого сильнейшего восстановителя, как углерод, процессы восстановления окислов термодинамически запрещены.

Таким образом, из экспериментального факта — роста сопротивления окисла при нагревании — нельзя сделать вывод о его металлизации при более низких температурах. Более того, эти экспериментальные данные подтверждают возможность восстановления окислов под давлением и изменение знака энтальпии процесса вследствие реализации реакции окисления Si (металл) \rightarrow SiO₂ (диэлектрик) при повышении температуры.

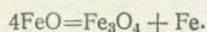
О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСЛОВ НА ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ

В работе Н. Каван [496] не исключается возможность разложения окислов на твердые фазы по реакции $MeO_{тв} = Me_{тв} + O_{тв}$. Мы решили проверить эту возможность с использованием уравнения состояния твердого кислорода [235]. Оценки приведены для закрытой системы с общим давлением на фазы в 2 Мбар при 298 К. Свободная энергия реакций при данных P и T составляет примерно +50 ккал/моль для разложения FeO (вюстит), +200 ккал/моль для разложения MgO (периклаз) и +300 ккал/моль для разложения SiO₂ (стишовит).

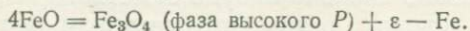
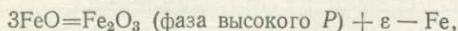
Отсюда ясно, что разложение окислов на твердые фазы в закрытой системе термодинамически запрещено.

В том случае, когда изучается возможность металлизации FeO, возникает еще вопрос о вероятном диспропорционировании FeO под давлением.

При атмосферном давлении и 560° С вюстит диспропорционирует на магнетит и металлическое железо:



Эта реакция может иметь место и при высоких давлениях, если разложение вюстита происходит на более плотные фазы Fe₃O₄, Fe₂O₃ и ϵ -Fe [163, 549]. Тогда давление разложения может оказаться меньше, нежели давление перехода FeO в металлическое состояние, и поэтому скачок сопротивления в FeO может быть обусловлен также реакциями диспропорционирования:



СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО МЕТАЛЛИЗАЦИИ

С целью проверки идеи о возможности металлизации окислов под давлением А. Руофф с сотрудниками [458] провели опыты по измерению электрического сопротивления на образце Al₂O₃ в статических условиях до 1,2 Мбар. Тонкая пленка Al₂O₃ приготовлялась напылением Al в кислородной атмосфере. Затем она на-

гревалась при 600°C в течение 12 ч с целью ее превращения в аморфную модификацию и сжималась в алмазных наковальнях до 1,2 Мбар. Измерения показали, что образец остается по-прежнему диэлектриком. Из экспериментов по металлизации аморфных германия и кремния известно, что они превращаются в металл при более низких давлениях, чем кристаллические образцы. Отсюда делается вывод, что кристаллический Al_2O_3 должен оставаться диэлектриком при давлениях, превышающих 1,2 Мбар.

Интерес к проблеме металлизации инициировал проведение соответствующих экспериментов в ударных волнах.

Дж. Сионо и др. [638] провели измерения электрического сопротивления окислов переходных металлов (MnO , CoO , NiO , Fe_2O_3 , а также MgO и Al_2O_3) в динамических экспериментах методом электрических контактов. Описание метода приведено в [251, 638]. Электрические пин-контакты и регистрирующие осциллографы использовались для определения времен прихода проводящей поверхности к контактам игл. Из этих наблюдений вычисляются скорость ударной волны и скорость свободной поверхности, связанной с ударной волной. Измерения проводились в интервале 100—800 кбар на монокристаллах MnO , CoO , NiO , Cr_2O_3 и TiO_2 , природном образце $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и синтетических образцах периклаза и корунда.

Проведенное исследование, как отмечают сами авторы [638], имеет предварительный характер. Результаты экспериментов сводятся к следующим. Для окислов MnO и CoO зарегистрировано уменьшение сопротивления начиная примерно с 200 кбар. Аналогичное поведение отмечается и для окислов железа и хрома, но давления не указываются. Электрический сигнал для закиси никеля получен при 560 кбар. Для периклаза, корунда и рутила не зафиксировано падение сопротивления вплоть до 800 кбар. При ударном сжатии CaO и FeO до 2,3 Мбар переходы в металлическое состояние также не обнаружены [488].

Авторы [638] не обсуждают возможную природу механизма проводимости. Они считают, что из их экспериментов это сделать невозможно. Кроме того, измерение проводимости, выполненное Онодерой в статических экспериментах при давлениях, превышающих 500 кбар, не показало сколько-нибудь заметного ее изменения [638]. Это может говорить о том, что механизм проводимости, наблюдаемый в ударных волнах, отличен по своей природе от явления металлизации, предположительно имеющего место в статических условиях. Определенные сведения о возможных механизмах проводимости в ударно-сжатых кристаллах сообщаются в [154].

В этом случае, в частности, нельзя исключать возможность того, что превращение в металлическое состояние или химическое разложение не успевают осуществляться за короткое время ударного эксперимента. Так, опыты по изучению электрических свойств Al_2O_3 при изэнтропическом сжатии показали, что окись алюминия остается диэлектриком вплоть до 5 Мбар [465].

Отмечаемые противоречия показывают, что интерпретация скачка сопротивления в окислах на основе представлений о металлизации весьма уязвима для критики.

С. М. Стишов [291] также обращает на это внимание. Дело в том, что, по данным Л. Ф. Верещагина и др. и Н. Каваи и др., давление перехода Al_2O_3 в металлическое состояние оценить невозможно; оно может превышать 1 Мбар и может быть менее 1 Мбар, а в экспериментах группы А. Руоффа это состояние даже для аморфного Al_2O_3 не зафиксировано вплоть до 1,2 Мбар. Кроме того, в алмазных наковальнях Н. Мао и П. Белла [550] рубин служит датчиком давления до 1,7 Мбар, а в установке магнитного взрыва П. Хоука и др. [465] окись алюминия остается непроводящей вплоть до 5 Мбар. Д. А. Либерман [533], основываясь на расчетах зонной структуры MgO , считает, что давление перехода периклаза в металлическое состояние около 50 Мбар.

Теоретический анализ зонной структуры проведен в «чистых» условиях. В опыте же возможно химическое разложение окисла при давлениях, намного меньших, чем это требуется для получения металлической проводимости с физической точки зрения.

Вернемся к альтернативному механизму, объясняющему природу явления, наблюдаемого в экспериментах по металлизации.

Результаты расчетов фугитивности кислорода и тепловых эффектов реакций показывают, что общая последовательность разложения окислов под давлением следующая [182, 519]: $(\alpha-Fe_2O_3, FeO) < TiO_2 < SiO_2 < Al_2O_3 < MgO$. Величина давления разложения окислов соответственно 550, 1450, 1700, 2300 и 2600 кбар.

Эту термодинамическую последовательность можно сравнить с экспериментальной последовательностью для окислов, переходящих под давлением в проводящее состояние: $FeO < TiO_2 < SiO_2 < MgO < Al_2O_3$, по данным Н. Каваи с сотрудниками [495—497, 571]; $Al_2O_3 < SiO_2 < MgO$, по данным Л. Ф. Верещагина и Е. Н. Яковлева с сотрудниками [61, 65].

Из сравнения вытекает, что последовательность в давлениях разложения окислов практически такая же, как и в давлениях перехода диэлектрик—металл. Это также наводит на мысль, что в экспериментах по металлизации окислов могла происходить их диссоциация.

Таким образом, приходим к выводу, что в экспериментах при высоких давлениях скачок сопротивления характеризует не металлизацию окислов, а, вероятно, может относиться к процессу разложения окислов до металла и газообразного кислорода.

Суммируя все вышесказанное, можно заключить, что явление металлизации в окислах, фиксируемое по скачку сопротивления в статических условиях, не подтверждается последующими специальными исследованиями, проведенными как экспериментальными, так и теоретическими методами. Однако надо признать, что отвергать его полностью из эвристических соображений также нельзя. Критерием истины здесь будут служить рентгеновская идентификация вещества после опыта или же проведение экспериментов на смесях окислов с углеродом.

Геохимические и физико-химические особенности эволюции Земли

В этой части книги делается попытка рассмотреть физикохимию крупномасштабных процессов химической эволюции Земли на ранней стадии ее развития, охватывающей примерно первые два-три миллиарда лет, т. е. от момента аккумуляции планеты из протопланетного облака и до ее расслоения на оболочки. Подход к решению этой проблемы осуществляется с помощью аппарата химической термодинамики, применяемого к описанию геохимических процессов в мегабарном диапазоне давлений и достаточно подробно изложенного в первой части книги.

Строгое применение аппарата химической термодинамики для решения конкретных задач внутреннего строения и химической эволюции Земли встречает два основных затруднения: 1) недостаточно известны уравнения состояния веществ при параметрах глубоких недр Земли; 2) мало известны многие детали геодинамического развития Земли на ранней стадии ее эволюции.

Первое из них можно считать принципиально преодоленным. В результате мощного развития техники эксперимента при сверхвысоких давлениях в последние годы накоплен уже достаточно большой экспериментальный материал по константам равновесия многих реакций при высоких температурах и сжимаемостям различных фаз в мегабарном диапазоне. Второе представляет собой фундаментальную проблему, к решению которой можно лишь частично подойти путем термодинамического анализа, непосредственно сочетающегося с современными достижениями экспериментальной и теоретической геофизики.

Проблема химической эволюции Земли сложна и многогранна, в связи с чем очевидна трудность построения физико-химических моделей.

Разделяя мнение Г. Аррениуса и Х. Альвена [6] о том, что важно не столько само по себе построение физических моделей, сколько анализ того, какая методология при этом применима, мы в лучшем случае можем надеяться лишь на построение достаточно приближенных схем, отражающих определенные этапы химического развития планеты.

Главной трудностью современных наук о Земле является не объяснение отдельных сторон жизни планеты, а поиски того источника, который определяет эту жизнь [331]. Таким наиболее вероятным источником должен был быть процесс гравитационной дифференциации вещества Земли, в результате которого происходили высвобождение энергии, соответствующее перемещение

вещества, в том числе формирование ядра, эндо- и экзотермические реакции, т. е. процессы, определяющие и всю последующую геохимическую эволюцию планеты.

Поскольку совершенно неизвестно, как происходило развитие планеты несколько миллиардов лет назад, и учитывая, что ее современное строение есть результат длинной вереницы сложных событий, мы вынуждены прибегать к построению частных теоретических моделей, не располагая в полной мере необходимым набором фактических данных. Стремление к реконструкции ранней стадии эволюции Земли обязывает по возможности связывать эволюционные модели с экспериментами и наблюдениями. Однако надо признать, что при имеющейся сумме знаний интерпретация многих природных явлений допускает альтернативные объяснения.

Исходя из современного состояния расслоенной Земли, мы заключаем, что это расслоение суть результат гравитационной дифференциации вещества Земли. В этом глобальном процессе нас будет интересовать главным образом лишь одна его сторона, связанная с протеканием химических реакций. Далее в своем анализе мы должны попытаться определить, какие именно геохимические процессы протекали наиболее активно на этом этапе развития планеты, или же по крайней мере привести примеры процессов, заслуживающих самого пристального внимания и тщательного изучения.

Сформулируем их в виде следующих вопросов:

1. Какие крупномасштабные химические реакции (т. е. реакции с большой массой реагирующих веществ) могли протекать на ранней стадии эволюции Земли?

2. Какие химические элементы могут входить в состав ядра? Является ли граница ядро — мантия химической или фазовой?

3. Можно ли считать, что процессы восстановления и окисления играли важную роль при формировании металлического ядра и вхождении элементов-примесей в его состав? Каковы были окислительно-восстановительные условия и какие буферные равновесия контролировали режим летучих?

4. В каких условиях могли протекать окислительно-восстановительные реакции: в условиях полного, глобального или же локального равновесия?

5. Могла ли энергия химических реакций, включающих большие массы реагентов, давать существенный вклад в тепловой баланс Земли и тем самым быть сопоставимой с энергией физических источников?

Прежде чем перейти к выяснению этих вопросов, остановимся на современных представлениях об особенностях физико-химических процессов, протекавших на стадии, предшествовавшей образованию Земли как планетного тела.

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОТОПЛАНЕТНОМ ОБЛАКЕ

При изучении процесса образования Солнечной системы У. Р. Уорд [305] выделяет три наиболее важные области современных исследований: 1) химическую конденсацию в протопланетной туманности; 2) аккумуляцию твердого вещества вследствие гравитационной неустойчивости и 3) динамику слипания вещества в планеты. Расчеты процессов конденсации позволяют определить последовательность конденсирующихся минералов в охлаждающемся газе солнечного химического состава. Однако только лишь эти процессы не могут привести к образованию частиц размером более нескольких сантиметров.

Сейчас хорошо известно, что в областях межзвездного газа присутствуют твердые пылинки. Их состав еще не определен однозначно. Обычно предполагается, что они состоят из железа, графита, графита, покрытого оболочкой, силикатов, загрязненного льда и т. п. Размеры пылинок (10^{-5} — 10^{-6} см) по сравнению с размерами отдельных атомов огромны. Так, пылинка размером порядка 10^{-5} см содержит уже настолько много атомов, что обладает всеми необходимыми свойствами твердого тела. Если же в ходе конденсации определенное количество вещества находилось уже в виде твердых частиц размером порядка сантиметров, то это должно было способствовать дальнейшей аккумуляции, так как такие частицы оседали к экваториальной плоскости облака, образуя там слой повышенной плотности. Когда плотность в пылевом облаке достигла плотности Роша, оно распалось вследствие гравитационной неустойчивости на множество сгущений [268, 269]. Гравитационная неустойчивость представляет, по-видимому, тот эффективный механизм, который приводит уже к образованию объектов километровых размеров. Но это все еще намного меньше размеров планетных тел. Последняя стадия аккумуляции, по-видимому, требует уже взаимных столкновений между такими планетезималями, происходящих с достаточно низкими скоростями, чтобы темп слипания превосходил темп фрагментации. Кратеры, наблюдающиеся на поверхности Луны и других тел, дают непосредственные доказательства «ливня» планетезималей, под воздействием которого эти тела вырастали до своих современных размеров.

Вопросы, связанные с гравитационной неустойчивостью туманности, лежат далеко за пределами наших целей и поэтому здесь не затрагиваются. Не будем также касаться вопросов, связанных с исследованием ядерной эволюции вещества Солнечной системы и изотопной космохимии (они рассмотрены, например, в работах А. К. Лаврухиной [184], Э. В. Собоновича [281], Ю. А. Шуколюкова и Л. К. Левского [339]).

Наша основная задача сводится к стремлению подойти к постановке проблемы химической эволюции Земли. Здесь можно выделить два основных этапа.

Физико-химические аспекты процессов аккреции: окислительно-восстановительные условия в протопланетном облаке; термодинамика и кинетика процессов конденсации, последовательность конденсации; фракционирование железа и других элементов.

Физико-химические аспекты процессов в недрах сформировавшейся планеты: окислительно-восстановительные условия в оболочках; энергетика химических реакций; формирование металлических ядер; дегазация недр.

Поскольку геологическому развитию Земли предшествовало ее космическое развитие, необходимо поэтому провести «наведение мостов» между обоими этапами. В связи с этим в краткой форме рассмотрим основные варианты физико-химических моделей конденсации и аккумуляции вещества в протопланетном облаке, для того чтобы были понятны причины выбора соответствующих космогонических концепций.

При этом надо иметь в виду, что в отношении механизма конденсации газа и аккумуляции частиц нет ясности. Как отмечает Г. Ривс [254], «некоторые работы, написанные на эту тему, имеют определенное сходство с произведениями средневековых алхимиков».

РАВНОВЕСНАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСАЦИИ

В настоящее время происходит интенсивное развитие физико-химического подхода к проблеме планетной космогонии (исключено астрономической области). В последние годы, по-видимому, одной из наиболее плодотворных областей исследований по происхождению Солнечной системы была космохимия, в особенности в отношении установления последовательности конденсации вещества в охлаждающейся солнечной туманности.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Имеющиеся сейчас согласованные термодинамические данные, довольно надежные данные по космической распространенности элементов и оценки начальных физических условий позволяют провести расчеты последовательности конденсации минералов при охлаждении протопланетного облака. Такие расчеты проводились [528, 542], но основные результаты в этом направлении связаны с работами Дж. У. Ларимера и Л. Гроссмана [100, 453, 455, 520—524]. Термодинамический подход, развитый этими исследователями, прост и заключается в следующем.

Химические свойства вещества в каждой точке туманности зависят от локальных физических условий, т. е. давления, температуры и т. д. Они, в свою очередь, определяются структурой солнечной туманности, в отношении которой нет единого мнения. В различных моделях предполагается, что масса протопланетного облака могла составлять от нескольких процентов массы

Солнца до нескольких солнечных масс [193, 305]. Исходя из модели эволюции массивного протопланетного облака [403] (надо отметить, что эта модель сейчас коренным образом пересматривается А. Камероном [402]), Дж. У. Лаример и Л. Гроссман предполагают, что во внутренней части облака температура составляла примерно 2000 К, а общее давление находилось в пределах 10^{-2} — 10^{-6} атм. В этих условиях все основные элементы, распространенность которых известна, должны были находиться в газообразном состоянии. Так как давление и химический состав протопланетного облака считаются известными, то распределение элементов между газовой составляющей и кристаллическими фазами в зависимости от температуры может быть рассчитано на основании равновесных термодинамических моделей. При этом выбираются 20 наиболее распространенных элементов (за исключением гелия, вследствие его химической инертности). Детали химической кинетики не рассматриваются. Предполагается также, что туманность имеет солнечный химический состав.

Главной составляющей газа солнечного состава является молекулярный водород. Причем парциальное давление водорода в первом приближении определяет общее давление. Поэтому

$$P_{\text{H}_2} \approx P_{\text{общ}}. \quad (4.1)$$

При высоких температурах и низких давлениях протопланетного облака в соответствии с законом идеальных газов имеем

$$N_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} / RT, \quad (4.2)$$

где N_{H_2} — концентрация H_2 , моль/л. Так как молекула водорода двухатомная, то полная концентрация водородных атомов

$$N_{\text{H полн}} \approx 2N_{\text{H}_2} \quad (4.3)$$

и, следовательно,

$$N_{\text{H полн}} = P_{\text{H}_2} / RT. \quad (4.4)$$

Концентрацию любого элемента E можно выразить следующим образом:

$$N_{\text{E полн}} = \frac{A(\text{E})}{A(\text{H})} N_{\text{H полн}}, \quad (4.5)$$

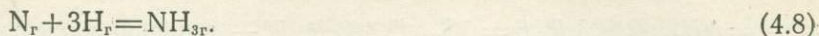
где $A(\text{E})$ и $A(\text{H})$ — распространенности элемента E и водорода в облаке солнечного состава; $N_{\text{E полн}}$ также зависит от температуры и давления. Объединяя выражения (4.4) и (4.5), получим

$$N_{\text{E полн}} = 2 \frac{A(\text{E})}{A(\text{H})} P_{\text{H}_2} / RT. \quad (4.6)$$

Для каждого элемента выполняется уравнение баланса массы, в котором выражение (4.6) приравнивается сумме вкладов молекул каждого сорта. Например, для водорода

$$N_{\text{H}} + 2N_{\text{H}_2} + 2N_{\text{H}_2\text{O}} + 3N_{\text{NH}_3} + 4N_{\text{CH}_4} + \dots = N_{\text{H полн}}. \quad (4.7)$$

Парциальные давления различных сортов молекул не являются независимыми, а связаны уравнениями химического равновесия. Так, аммиак находится в равновесии с одноатомными компонентами:



Тогда константа равновесия

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}} P_{\text{H}}^3}, \quad (4.9)$$

где парциальные давления можно выразить через распространенности элементов и общее давление

$$P_E = 2 \frac{A(E)}{A(H)} P_{\text{H}_2} = \frac{A(E)}{A(\text{H}_2)} P_{\text{H}_2}, \quad (4.10)$$

т. е. парциальное давление элемента равно произведению его относительной распространенности на общее давление.

Совокупность независимых реакций, рассматриваемая в работах [100, 455, 520, 522], состоит из реакций типа (4.8), т. е. предполагается, что каждая молекула находится в равновесии с одноатомными компонентами, и парциальное давление молекулы любого вида выражается через парциальные давления составляющих ее атомов. Затем составляются уравнения баланса масс: 20 нелинейных уравнений для 20 неизвестных парциальных давлений одноатомных составляющих элементов (наиболее распространенных, за исключением инертных газов). После этого уравнения решаются численно на ЭВМ.

Конденсация любого элемента начинается тогда, когда его парциальное давление становится равным давлению его насыщенного пара. Величину последнего можно рассчитать из уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (4.11)$$

где P и T — параметры равновесного фазового превращения, ΔH — мольная теплота фазового превращения (парообразования, сублимации и т. п.), ΔV — изменение объема при данном превращении. Это уравнение будучи абсолютно точным, не имеет широкого применения, так как содержит четыре зависимости: $P=f(T)$, $\Delta H=f(T)$, $V'=f(T)$, $V''=f(T)$ — и для расчета одной из них надо знать остальные три. Однако для области невысоких давлений пара это уравнение упрощается. Если пренебречь объемом конденсированной фазы и предположить, что для насыщенного пара справедлив закон идеальных газов (что в данном случае вполне справедливо), то из (4.11) получим

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H P^0}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.12)$$

Если пренебречь зависимостью энтальпии от температуры, то интегрирование (4.12) даст

$$\lg P^0 = -A/T + B, \quad (4.13)$$

где $A = \Delta H_{\text{пар}}/2,303 R$, $B = \Delta S_{\text{пар}}/2,303 R$, P^0 — давление насыщенного пара.

При конденсации элемента его парциальное давление в газовой фазе уменьшается на величину $1 - \alpha$, где α — доля конденсации. Тогда, приравнявая парциальное давление компонента $(1 - \alpha)[A(E)/A(H_2)]P_{H_2}$ давлению насыщенного пара по уравнению (4.13), получим

$$\lg(1 - \alpha) = -\frac{A}{T} + B - \lg P_{H_2} - \lg \frac{A(E)}{A(H_2)}. \quad (4.14)$$

Подставляя сюда необходимые значения, можно получить долю конденсирующегося компонента зависимости от температуры.

В работах [455, 520—524] рассматриваются два предельных варианта конденсации. В первом случае предполагается, что скорость охлаждения туманности достаточно велика и происходит конденсация только чистых элементов и соединений (диффузионными эффектами, образованием твердых растворов пренебрегается). Во втором случае, при медленном охлаждении туманности, в процессе конденсации имеет место диффузия и происходит образование сплавов элементов и твердых растворов соединений. Это крайние случаи, так как в метеоритах находят одновременно и довольно чистые минералы, и их твердые растворы, а также сплавы элементов и самородные элементы.

В присутствии конденсирующегося Fe-Ni сплава многие элементы могут образовывать с ним твердые растворы. Разбавленные растворы подчиняются закону Генри

$$a_2 = P_2/\Gamma, \quad (4.15)$$

когда в качестве стандартного состояния выбирается давление пара компонента, численно равное константе Генри (Γ). Это уравнение справедливо в некотором интервале концентраций для любого раствора (неэлектролита), если при $X \rightarrow 0$ фугитивность растворенного вещества совпадает с его парциальным давлением. Это происходит в случае малого (точнее, бесконечно малого) давления насыщенного пара и если газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов.

Дж. У. Лаример [520, 521] записывает закон Генри в виде

$$a = KX = P(E)/P^0(E), \quad (4.16)$$

где $P^0(E)$ — давление насыщенного пара чистого компонента E, а его парциальное давление $P(E) = KXP^0$, K — константа, а X — мольная доля, равная здесь $A(E)/A(\text{Fe} + \text{Ni})$. Если растворимость твердого тела очень мала, то закон Генри выполняется во всей области растворимости [313], и, полагая, что при насыщении

активность равна единице, получим

$$K = 1/X', \quad (4.17)$$

где X' — мольная доля в насыщенном растворе. Кроме того, полагая, что в таких растворах энтропия смешения равна идеальной ($-R \ln X$), и в соответствии с уравнением равновесия $\Delta H - T\Delta S = 0$, получают выражение [521]:

$$\lg X' = -\Delta H_s / 2,3 RT \quad (4.18a)$$

или

$$\lg K = \Delta H_s / 2,3 RT, \quad (4.18b)$$

где ΔH_s — теплота растворения.

На основании рассмотренных приближений можно рассчитать концентрацию конденсирующихся рассеянных элементов в растворе железоникелевого сплава. Их относительная распространенность составляет $A(E)/A(\text{Fe-Ni}) = 10^{-3} - 10^{-7}$ [520, 521]; при столь малых концентрациях справедливость закона Генри не вызывает сомнений, и, как было получено выше,

$$P(E) = KXP^0(E). \quad (4.19)$$

Если некоторая доля α рассеянного элемента с космической распространенностью $A(E)$ растворяется в железоникелевом сплаве с космической распространенностью $A(\text{Fe+Ni})$, то парциальное давление рассеянного элемента над раствором

$$P(E) = K\alpha \frac{A(E)}{A(\text{Fe+Ni})} P^0(E). \quad (4.20)$$

Газовая фаза будет содержать теперь только долю $(1-\alpha)$ рассеянного элемента, и его парциальное давление в газовой фазе

$$P(E) = (1 - \alpha) \frac{A(E)}{A(\text{H}_2)} P_{\text{H}_2}. \quad (4.21)$$

Решая уравнения (4.20) и (4.21) относительно α с учетом выражения (4.13) для насыщенного пара элемента, получим окончательное выражение, используемое в расчетах [521, 522]:

$$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{\Delta H_{\text{пар}} - \Delta H_s}{2,3RT} + \lg \frac{A(\text{Fe+Ni})}{A(\text{H}_2)} + \lg P_{\text{H}_2} - \frac{\Delta S_{\text{пар}}}{2,3RT}. \quad (4.22)$$

Конденсационная последовательность высокотемпературных кристаллических фаз, рассчитанная в работах [100, 455], в зависимости от давления приведена в табл. 29. При изменении давления в 10 раз вся последовательность сдвигается вниз по температурной шкале примерно на 70° . Рассчитанные температуры конденсации имеют ошибку примерно $\pm 20^\circ$, что обусловлено неопределенностями в величинах свободных энергий образования.

Таблица 29. Температура конденсации тугоплавких рассеянных элементов и основных высокотемпературных минералов, К

Кристаллическая фаза	Температура конденсации, К		Кристаллическая фаза	Температура конденсации, К	
	10^{-3} атм	10^{-4} атм		10^{-3} атм	10^{-4} атм
Os	1925	1840	CaTiO ₃ (перовскит)	1632	1557
W	1885	1798	PЗЭ, Iг	1630	1555
ZrO ₂ , Zr	1840	1789	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (геленит)	1608	1528
Re	1839	1759	MgAl ₂ O ₄ (шпинель)	1533	1451
Al ₂ O ₃ (корунд)	1742	1671	ThO ₂ , Th	1496	1429
HfO ₂ , Hf	1719	1652	CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	1450	1387
Y ₂ O ₃ , Y	1719	1646	Fe	1468	1374
Sc ₂ O ₃ , Sc	1715	1644	Mg ₂ SiO ₄ (форстерит)	1444	1370
MoO ₃ , Mo	1684	1603	MgSiO ₃ (энстатит)	1432	1361

При давлении в солнечной туманности, например 10^{-4} атм, первые конденсаты состоят из группы тугоплавких элементов с очень низкими распространенностями, таких, как Os, Zr, Re, которые конденсируются уже при температурах выше 1670 К — температуры конденсации корунда. Корунд является первым конденсатом, содержащим значительную долю какого-либо из основных элементов. К 1500 К большая часть Ca и весь Ti конденсируются в виде перовскита и геленита. Уран, протактиний, торий, тантал и ниобий конденсируются в виде твердого раствора в CaTiO₃. При 1387 К появляется диопсид, а вслед за этим при 1374 К — металлическое железо. Никель и кобальт выпадают вместе с железом. (Расчеты, проведенные при давлении 10^{-3} атм, показали, что первый металлический сплав, конденсирующийся из газа солнечного состава, должен содержать, мол. %: 15,1 Ni, 0,76 Co, 0,35 Cr и 83,8 Fe; если металл продолжает находиться в равновесии с паром по мере охлаждения облака, то его состав должен отвечать следующему: 6,0 Ni, 0,28 Co, 1,0 Cr и 92,7 Fe при 1375 К). При 1370 К образуется форстерит, и при этом конденсируется бóльшая часть магния, однако затем он реагирует с газом и образует энстатит. При этом расходуется оставшийся газообразным кремний. Ниже 1250 К Si, Ge и Ga образуют твердые растворы с металлом. Примерно при 1200 К натрий, калий и рубидий образуют твердые растворы со сконденсировавшимся ранее CaAl₂Si₂O₈. При температуре несколько ниже 750 К начинается окисляться металлическое железо, а при 700 К становится стабильным FeS (троилит). Свинец, висмут, индий и таллий конденсируются в интервале 600—400 К. Магнетит появляется при 450 К, а при температурах ниже 350 К образуются гидратированные силикаты (тальк, серпентин, тремолит) за счет взаимодействия газообразной H₂O с безводными силикатами.

Таким образом, в ходе последовательной конденсации и образования кристаллических фаз в их состав входили и многие дру-

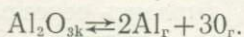
гие мало распространенные элементы сообразно своим химическим свойствам. Так, в состав высокотемпературного конденсата, образующегося до железоникелевого сплава, вошли преимущественно литофильные тугоплавкие элементы, а в состав металлической фазы — типичные сидерофилы.

Железо образует растворы с очень большим числом химических элементов, растворимость которых определяется атомно-электронным строением, типом кристаллической решетки и т. д. Между тем в железоникелевом сплаве метеоритов встречается регулярно в повышенном количестве по сравнению с их распространенностью в других фазах (силикатной и др.) метеоритов лишь определенное и ограниченное число химических элементов, а именно Ni, Co, платиноиды, Sn, Sb, As, Ga, Ge, Mo, Au, P (типичные сидерофилы). Расчеты А. П. Виноградова [71] показали, что химические элементы, для которых парциальное давление кислорода в обратимом равновесии металла с окислом при $T_{пл}$ (Fe) = 1803 К ниже, чем в системе Fe—FeO, могут окисляться до окисей в этих условиях и вследствие этого не могут растворяться в Fe-сплаве. В то же время те химические элементы, которые требуют для своего окисления более высоких P_{O_2} , остаются металлами и поэтому регулярно в том или ином количестве всегда присутствуют во всех типах метеоритного железа.

Расчеты конденсационных кривых дают очень важную информацию о последовательности образования элементов и соединений из охлаждающейся Солнечной туманности. Впоследствии конденсационные модели легли в основу ряда космогонических гипотез об образовании планет. Здесь, однако, существует целый ряд предположений и неопределенностей, причем некоторые из них не получили освещения в космохимической литературе.

По этой причине обсудим вопросы, связанные с интерпретацией образования конденсированных фаз.

Авторы [455] записывают реакцию типа диссоциации — конденсации следующим образом, например, для корунда

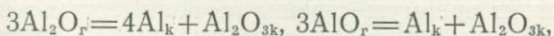


Константа равновесия реакции

$$\lg K = 2 \lg P_{Al} + 3 \lg P_{O_r},$$

где парциальные давления компонентов рассчитываются так, как это было описано выше.

Основным предположением при расчетах любых реакций указанного типа является условие моноатомности газообразных компонентов. Но образование корунда может происходить также по реакциям



а также по реакциям с участием молекулярного кислорода. То же самое относится и ко всем другим реакциям образования как окислов, так и более сложных соединений.

Теория диссоциации химических соединений и расчеты парциальных давлений компонентов над окислами и другими соединениями подробно изложены в работах И. С. Куликова [161, 162]. В частности, для корунда показано, что в продуктах его диссоциации основными компонентами являются одноатомный кислород, алюминий — пар и молекулярные компоненты AlO , O_2 , Al_2O . При этом содержание трех последних компонентов при 1873 К в сумме меньше 2,5%, но возрастает с повышением температуры. При равновесии алюминия с окисью алюминия при 1873 К паровая фаза состоит из приблизительно равных количеств пара Al и Al_2O .

В общем случае для химического соединения Me_mO_n паровая фаза может состоять из O , O_2 , Me , MeO , MeO_2 и других газов.

Условие конденсации соединения можно вывести из анализа общего давления паровой фазы над конденсированным химическим соединением. Суммарное давление паровой фазы можно представить в виде

$$\Sigma P_{Me_mO_n} = P_O + P_{O_2} + P_{Me} + P_{MeO} + P_{MeO_2} + \dots \quad (4.23)$$

Для химического соединения Me_mO_n и газообразных компонентов константы равновесия выражаются уравнениями

$$K_{Me_mO_n} = a_{Me}^m P_{O_2}^{n/2} = (P_{Me}/P_{Me}^0)^m P_{O_2}^{n/2}, \quad K_{O_2} = P_{O_2}^2/P_{O_2},$$

$$K_{MeO} = P_O P_{Me}/P_{MeO}, \quad K_{MeO_2} = P_O^2 P_{Me}/P_{MeO_2}.$$

С помощью этих уравнений можно выразить P_{O_2} , P_{Me} , P_{MeO} и т. д. через P_O и константы равновесия, например

$$P_{Me} = \frac{K_{Me_mO_n}^{1/m} P_{Me}^0 P_{O_2}^{n/2m}}{P_O^{1/m}} = A (P_O)^{-n/m}.$$

Аналогичные выражения можно написать для парциальных давлений других компонентов, а величину P_O выразить через распространенности кислорода, водорода и общее давление. Эти выражения подставляются в уравнение (4.23), которое анализируется на наличие экстремумов.

Так в общем виде проводится исследование реакций при переходе конденсированных соединений в газовую фазу и обратно, когда надо найти состав паровой фазы, температуры диссоциации или конденсации. Условие моноатомности представляет крайне схематизированный вариант.

В ряде случаев равновесие твердого окисла с паровой фазой записывается еще более сложным образом, например тогда, когда паровая фаза состоит преимущественно из полимерных молекул. Особенно ярко явление полимеризации выражено в процессах возгонки — конденсации для тугоплавких окислов MoO_3 , WO_3 и др., которые, по [100, 455], конденсируются первыми из охлаждающегося облака. Для этих окислов состав полимерных моле-

кул следующий (67): $(\text{MoO}_3)_2$, $(\text{MoO}_3)_3$, $(\text{MoO}_3)_4$, $(\text{MoO}_3)_5$; $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$, $(\text{WO}_3)_5$.

Хотя число изученных полимерных окислов металлов сравнительно невелико, высказывается предположение, что процесс полимеризации может выражать общую закономерность для самых различных классов соединений [228].

Таким образом, можно видеть, что процесс конденсации веществ из газовой фазы представляет собой значительно более сложную проблему, анализ которой в [100, 455, 520—524] представлен в упрощенном виде. Можно сказать, следовательно, что исследование проблемы конденсации в охлаждающейся Солнечной туманности проведено лишь в первом приближении, в котором не учтены многие важные детали рассматриваемых процессов. Учет последних может привести к изменению конденсационной последовательности веществ, особенно тех, для которых разница в температурах конденсации составляет первые десятки градусов.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Наиболее важное применение расчетов хода конденсации касается метеоритов, что, вероятно, может дать определенные свидетельства относительно возможностей образования планет земной группы. Путем сравнения экспериментально определенного химического состава метеоритов различных классов с химическим составом вещества Солнечной туманности можно с помощью конденсационной последовательности судить об определенных процессах и условиях во время их образования. Химический состав Земли, Луны и метеоритов разных типов характеризуется рядом особенностей. Они позволяют выявить некоторые черты фракционирования химических элементов с разными геохимическими свойствами [15, 100, 185, 357, 453—455, 520, 521, 524—526].

1. Элементы, с которых начинается последовательность конденсации (Ca, Ti, Al, Mg), фракционированы в основных классах хондритов в небольшой, но заметной степени. Их распространенности в хондритах разных классов увеличиваются в порядке энстатитовые хондриты < обыкновенные хондриты < углистые хондриты и находятся в отношении 0,56 : 0,73 : 1,00. Породы земной коры, лунные породы, базальтические ахондриты, силикатная часть мезосидеритов и углистые хондриты типа C2 и C3 обогащены тугоплавкими литофильными элементами (Al, Ca, Ti) и элементами большого ионного радиуса (U, Th, Y, Sc, PЗЭ, Zr, Hf, Sr, Ba). Энстатитовые хондриты, бедные Ca ахондриты, силикатная часть палласитов обеднены этими элементами по сравнению с обыкновенными хондритами и углистыми хондритами C1. Результаты анализов белых включений метеорита Алльенде показывают, что почти все рассеянные элементы обогащены во включениях в 10—25 раз по сравнению с углистыми хондритами

Сi. Несмотря на резкую разницу в геохимическом поведении элементов, таких, как редкие земли и платиновые металлы (Os, Ir, Ru), все они концентрировались в одних и тех же минеральных группах. Единственное общее свойство для всех этих элементов — совместная конденсация из газа солнечного состава в том же самом интервале температур, что и конденсация основных фаз во включениях. Эти элементы либо вошли в раствор некоторых из основных минералов во время конденсации, либо являлись зародышами конденсации минералов, обогащенных кальцием и алюминием. Все эти данные показывают, что эти ранние конденсаты, рассчитанные термодинамическим путем, и в действительности представляли собой первичные продукты процесса конденсации. Следовательно, во внутренней части Солнечной туманности максимальная температура была не ниже 1300 К.

2. Г. Юри [650] впервые предположил, что различия в плотностях планет объясняются различным отношением металл—силикат. Все планеты земной группы и Луна отличаются по содержанию железа, но причина такого фракционирования железа в Солнечной системе не ясна. В работах А. Камерона [402] и Ф. Хойла [475] развиты представления, согласно которым P и T в облаке уменьшаются с увеличением гелиоцентрического расстояния. Можно предположить, что в зоне конденсации и аккумуляции Меркурия температура была высокой и поэтому препятствовала окислению железных пылинков. Однако в солнечном веществе, как это видно по составу метеоритов (хондритов), имеется примерно 25—30% железа, так что даже полное восстановление железа не может объяснить его столь высокое содержание в Меркурии (60—70%). «Маринер-10» обнаружил у Меркурия магнитное поле, т. е. существует внутреннее динамо. Необходимым условием для этого является наличие проводящей жидкой области внутри планеты. Теоретические расчеты [442] предполагают, что внутренняя часть ядра Меркурия радиусом 1400 км — твердая, а внешние 500 км — расплавлены.

Венера и Земля аккумуляровались в зонах с более низкими P и T и содержат примерно одинаковое количество железа. В отношении Марса трудно сказать что-нибудь определенное.

Существуют три основных варианта объяснения такого фракционирования железо/силикат.

А. Различия в плотностях планет обусловлены селективной потерей силикатов. Фракционирование силикатной и металлической фаз могло происходить естественным путем в виде потери менее плотной и более летучей силикатной фазы вместе с инертными газами и летучими веществами из Солнечной системы [343].

Б. Различие в плотностях планет обусловлено разной степенью восстановления первичного вещества. Если силикаты или SiO_2 были в высокой степени восстановлены у Меркурия, совсем не восстановлены у Луны и в промежуточной степени — у других планет, то это объясняет различие плотностей [175, 597].

В. Различия в плотностях планет могли быть обусловлены какими-то физическими причинами в Солнечной туманности (механическая, аэродинамическая сепарация и т. п.). Тогда, скажем, обогащенность Меркурия железом указывает на преимущественную (гетерогенную) аккумуляцию железных частиц, обусловленную физическими факторами (магнитные свойства, теплопроводность, пластичность), которые способствовали слипанию. Однако все варианты недостаточно разработаны и отдать предпочтение какому-либо из них нельзя. Они, например, так и не отвечают на вопрос, почему у Меркурия $\sim 70\%$ железа, а у Луны $\sim 10\%$, тем более, что оба они малые объекты.

Конечно, плотность не однозначно указывает на химический состав, и это дало основание Дж. С. Льюису утверждать, что различия в плотности планет отражают лишь различия в температурах конденсации [199, 531].

Но для метеоритов существуют надежные данные о различиях в содержании металла, а это говорит о том, что по крайней мере в одной части Солнечной туманности на ранних этапах ее эволюции происходило фракционирование металл — силикат. Были сделаны две попытки оценить температуру в этом процессе. Оценки верхнего предела температуры (≤ 1050 К и 985 ± 50 К для обыкновенных и энстатитовых хондритов соответственно) основывались на наблюдении, что содержание элементов с меньшей летучестью, чем Ge, коррелирует с содержанием металла. Следовательно, когда происходило фракционирование, эти элементы, очевидно, уже сконденсировались, а более летучие элементы (Ga, S) еще нет. Нижний предел, а именно ≥ 650 К и ≥ 680 К, определялся по содержанию Fe^{2+} в силикатах и отсутствию FeS во время фракционирования. Предполагается, что фракционирование происходило при температурах, близких к точке Кюри для никелистого железа (900 К), и поэтому могло быть основано на ферромагнетизме металлических пылевых частиц. Фракционирование железа и сидерофильных элементов (Ni, Co, As, Ag, Au, платиноидов) выражено наиболее резко. Железные и железозамененные метеориты обогащены этими элементами. Породы земной коры, материковые лунные породы, ахондриты всех типов, обыкновенные хондриты L- и LL-групп, углистые хондриты типа C2 и C3 обеднены железом и сидерофильными элементами.

3. Около 40 летучих элементов фракционировано в хондритах. Последние, вероятно, являются смесью низкотемпературной компоненты, богатой летучими (матрица), и высокотемпературной компоненты, не содержащей летучих (хондры, зерна металла). Обычно полагают, что матрица представляет собой первичный конденсат, который благодаря малым размерам пылевых частиц (10^{-6} см) мог находиться в равновесии с газом до очень низких температур. Хондры, вероятно, образовались из претерпевшей расплавление матрицы, причем расплавление и дегазация могли быть связаны с такими локальными событиями, сопровождавшимися нагреванием, как соударения или электрические разряды.

Хондры, размеры которых \sim в 10^3 раз превышают размеры зерен матрицы, должны с гораздо меньшей эффективностью улавливать летучие.

***P-T* УСЛОВИЯ АККРЕЦИИ**

В своих классических работах [650, 653] Г. Юри впервые предположил, что летучие элементы можно использовать для оценки температуры аккреции метеоритов и Земли. Для этого надо лишь предположить, что содержание летучих в космическом теле определяется их содержанием в космической пыли, из которой аккумулируются эти тела. Очевидно, что рассматриваются только те летучие, которые конденсировались до момента аккумуляции. Предполагается также, что температуры, при которых происходит конденсация летучих на поздней стадии охлаждения Солнечной туманности, близки к температурам аккреции. Если это в действительности имело место, то конденсационная последовательность и распространенность элементов в хондритах различных классов (большинство выпадающих на Землю метеоритов ($\sim 85\%$) представляет собой хондриты) позволяют судить о температурах аккреции этих метеоритов и в известной степени о температуре аккреции Земли.

Обыкновенные хондриты содержат серу в виде троилита, окисленное железо (Fe^{2+}) в виде твердых растворов силикатов и не содержат магнетит и гидратированные силикаты. Как было показано [455, 521], вне зависимости от предполагаемого общего давления в протопланетном облаке температура конденсации FeS составляет около 700 К, а температура конденсации Fe_3O_4 — около 400 К. Можно полагать, следовательно, что полная конденсация серы происходит еще до начала образования магнетита. Из этого вытекает, что температурный интервал 700—400 К можно рассматривать как верхний и нижний предел для температур аккреции. Верхний температурный предел согласуется также с данными для большинства элементов (нелетучих), которые конденсируются на 100% при достижении в охлаждающемся облаке температуры 700 К.

Для оценки *P-T* условий аккреции необходимо привлечь дополнительные данные. Это можно сделать на основании измеренных концентраций таких элементов, как Pb, Bi, Tl, In, в хондритах разных классов с учетом их конденсационных кривых [357, 455, 499, 521, 522, 525, 529].

На рис. 21 представлены конденсационные кривые этих элементов, рассчитанные по уравнению (4.22). Для каждого элемента на кривой можно выделить две области: 1) линейную высокотемпературную, где элементы конденсируются с образованием сплавов или твердых растворов с основной (ранее сконденсированной) фазой железоникелевого сплава или троилита, и 2) практически вертикальную низкотемпературную, в которой образуются чистые конденсаты этих элементов. Точка перегиба означает

насыщенный раствор. Элементы Pb, Bi и Tl конденсируются в виде металлов и образуют сплавы с никелистым железом, а стабильной формой конденсации индия является InS, образующий твердый раствор с тролитом.

Из рассматриваемых трех элементов, конденсирующихся в виде металла, Pb и Bi наименее летучие, а Tl наиболее летучий. В обыкновенных хондритах измеренные содержания Bi и радиоактивного ^{204}Pb составляют 0,2—0,5 ppb, что соответствует значениям α (доля конденсации) $(2-5) \cdot 10^{-3}$ для Bi и $(1-3) \cdot 10^{-2}$ для Pb. Подстановка этих значений α и $T = 600$ К (температура, при которой конденсируется 80% серы в виде FeS) в конденсационные уравнения типа (4.22) для Bi и Pb позволяет оценить верхний предел общего давления $P = 10^{-3}$ атм туманности. Аналогичная подстановка значений $\alpha \sim 0,9$ для Tl, наблюдающихся в метеоритах, не содержащих Fe_3O_4 , при $T = 400$ К позволяет оценить нижний предел общего давления $P = 10^{-6}$ атм. Использование данных по отношению Bi/In и Tl/In позволило уточнить пределы давления: 10^{-5} атм для L- и LL-хондритов и 10^{-4} атм для H- и E-хондритов [455, 521, 522].

Содержания Bi, In и Tl измерены сейчас для более чем 100 обыкновенных и энстатитовых хондритов. Из этих данных и по известным уже значениям $P_{\text{общ}}$ можно рассчитать температуры аккреции метеоритов. Они приведены в табл. 30 [357, 522].

При изучении изотопного состава кислорода было обнаружено, что отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ находятся в довольно узком интервале для каждой группы хондритов. Интерпретация этого явления привела к независимой оценке температур аккреции: 450 К, 455 К и 470 К для LL-, L- и H-хондритов [578], что находится в превосходном согласии с данными, основанными на содержаниях рассеянных элементов.

Аналогичные, но уже более грубые оценки температур аккреции были проведены также для Земли, Луны и ахондритов различных классов [357, 529]. Они также приведены в табл. 30. Для Земли и Луны общее давление выбрано равным 10^{-2} атм, если же его принять равным 10^{-4} атм, то температуры аккреции снижаются до 456 и 502 К соответственно.

Таким образом, термодинамические расчеты конденсационной последовательности рассеянных элементов и их использование в качестве космотермометров и космобарометров позволяют, по видимому, сделать следующие выводы. Но предварительно от-

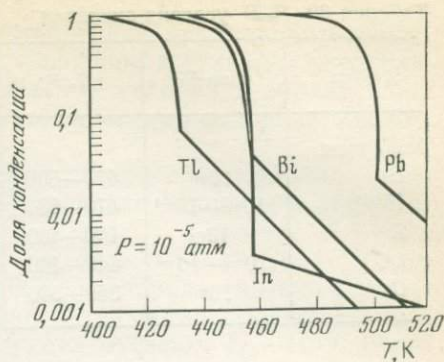


Рис. 21. Конденсационные кривые Bi, In, Tl и Pb, по [455]

Таблица 30. *P-T* условия аккреции

Группа	$P_{\text{общ}}$, атм	T , К	Группа	$P_{\text{общ}}$, атм	T , К
Хондриты			Ахондриты		
<i>E</i>	10^{-4}	470—500	эвкриты	10^{-4}	460
<i>H</i>	10^{-5} — 10^{-4}	470—480	шерготиты	10^{-4}	471
<i>L</i>	10^{-5}	450—460	наклиты	10^{-4}	478
<i>LL</i>	10^{-5} — 10^{-6}	440—460	Земля	10^{-2}	544
<i>C</i>	10^{-6}	350—380	Луна	10^{-2}	610

метим, что предложенные космотермометры не являются общепризнанными; по этому вопросу ведется дискуссия [358, 384].

1. Если исследуемый образец не получил и не потерял Bi , Tl , In со времени аккреции, а такому предположению, вероятно, удовлетворяет большинство хондритов, то температуру, при которой произошла его аккреция, можно определить с помощью кривых конденсации. Каждая такая кривая имеет точку перегиба, соответствующую предельной растворимости металла в никелистом железе.

Как отмечает Е. Андерс [357], тем событием, которое зарегистрировали эти космотермометры, являлась химическая изоляция частиц пыли от газа, когда частицы перестали поглощать летучие металлы. Но это событие, вероятно, совпадало с их физической изоляцией от газа (т. е. аккрецией). Оценки скоростей диффузии показывают, что частицы с размерами $\leq 10^{-5}$ см должны оставаться в равновесии с парами Pb , Bi , Tl при охлаждении газа до 500 К, если время охлаждения составляет всего несколько лет. Таким образом, рассчитанные температуры фактически можно интерпретировать как температуры аккреции.

2. Пыль, не подвергаясь изменениям, продолжала приходить в равновесие с газом, постепенно обогащаясь летучими (In , Tl , Bi , Pb). Эта пыль (основная масса, матрица) слипалась с различными количествами хондр при 450 ± 50 К и давлении около $10^{-5 \pm 1}$ атм в обыкновенные хондриты, а при 350 ± 50 К и давлении около 10^{-6} атм — в углистые хондриты. Каждая группа обыкновенных хондритов аккумулировалась в очень узком температурном интервале (от ± 10 до ± 20 К), причем группа *H* образовалась около 470 К, а группы *L* и *LL* — около 450 К.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ В ПРОТОПЛАНЕТНОМ ОБЛАКЕ

Окислительно-восстановительное состояние Солнечной туманности зависит от нескольких факторов — температуры, давления, отношений H/O , C/O . Основными компонентами протопланетного облака являются H и He , далее идут C , N , O , S , Mg , Si , Fe и т. д.

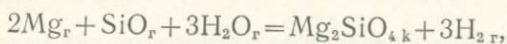
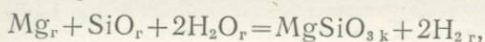
Очевидно, что наиболее распространенные восстановительные агенты в протопланетном облаке — водород и углерод. Следовательно, окислительно-восстановительные условия в облаке контролируются в основном распространенностями водорода, кислорода и углерода.

Отношение H/O в протопланетной туманности составляло примерно 1000—1500, $C/O=0,6$ [523], а общее давление в среднем

$$P_{\text{общ}} = P_{H_2} = 10^{-3} \div 10^{-4}.$$

Если отношение $C/O=0,6$, то 60% кислорода связано с углеродом в виде CO , и поэтому окислительно-восстановительные условия в туманности контролируются буфером H_2-H_2O . Если же в результате фракционирования в какой-то части облака отношение C/O становится настолько велико, что, несмотря на сродство кислорода к углероду или металлам, избыточный углерод существует в виде графита, то окислительно-восстановительные условия будут контролироваться буфером $C-CO$ [523]. Если для обеих систем рассчитать парциальное давление водяного пара при 1500 К и $P_{\text{общ}} = P_{H_2} = 10^{-4}$ атм, то оказывается, что значения P_{H_2O} резко отличаются друг от друга: $1,4 \cdot 10^{-7}$ и $1,3 \cdot 10^{-14}$ атм соответственно [368].

Этот результат легко понять, если записать, например, следующие реакции:



отображающие конденсацию энстатита и форстерита. Температура, при которой реакция протекает вправо, зависит от парциального давления воды. По мере роста отношения C/O количество CO возрастает за счет уменьшения H_2O , приводя тем самым к уменьшению P_{H_2O} в газовой фазе.

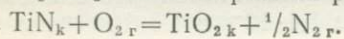
Степень влияния отношения C/O на температуру конденсации ряда минералов (Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $CaTiO_3$, Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$) показана Дж. У. Ларимером [523]. Для всех этих соединений температура конденсации уменьшается с ростом отношения C/O . Снижение температуры конденсации составляет 50—100° при возрастании C/O от 0,46 до 0,91 и 300—400° при возрастании C/O от 0,91 до 1,03. При этом появляются такие соединения, как SiC , CaS , TiN , Fe_3C , которые наряду с графитом обнаружены в восстановленных энстатитовых хондритах.

Дж. У. Лаример отмечает также, что температура конденсации элементов (и, в частности, железа), не связанных с кислородом, не зависит от величины отношения C/O . Однако, каково было истинное отношение C/O в той части туманности, где формировались энстатитовые хондриты, остается, конечно, неясным. Вероятно, можно считать, что существование энстатитовых хондритов говорит о фракционировании протопланетного облака и, в частности, о фракционировании в отношении восстановительных агентов (H_2 , C). Это подтверждается и термодинамическими

расчетами [468, 617], согласно которым такие соединения, как Fe-Si-сплав, TiN, Si₂N₂O, CaS, присущие энстатитовым хондритам, могли образоваться в нефракционированной туманности лишь в том случае, если общее давление туманности было не меньше 1 атм.

Основными минералами энстатитовых хондритов являются энстатит или клиноэнстатит — 40—60%, железоникелевый сплав — 20—30%, сульфиды — 7—15%, плагиоклаз — 5—10%. Присутствие шрейберзита (Fe, Ni)₃P, осборнита (TiN), троилита (FeS), ольдгамита (CaS), синоита (Si₂N₂O) и, наконец, кремния в металлической фазе свидетельствует о том, что энстатитовые хондриты прошли через весьма интенсивную стадию восстановления. Подтверждением этого является также отсутствие закисного железа; содержание FeO обычно меньше 0,1% [599].

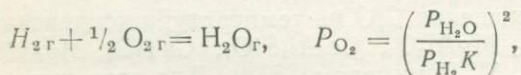
Термодинамика образования ряда минералов (TiN, CaS, Si₂N₂O и Fe-Si-сплава) была рассмотрена в статье Дж. М. Херндона и Х. Е. Суэсса с оригинальным названием «Могут ли энстатитовые хондриты образоваться из туманности солнечного состава?» [468]. Рассмотрим их результаты на примере реакции



Парциальное давление кислорода можно выразить через константу равновесия и распространенности элементов:

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{N}_2}^{1/2} / K = \left(\frac{A(\text{N})}{A(\text{H})} P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} / K,$$

где отношение N/H = 9,4 · 10⁻⁵. Результаты расчетов полей устойчивости осборнита и рутила приведены на рис. 22 при различных значениях общего давления: 10⁻⁴, 10⁻², 1 и 10² атм; солнечная величина парциального давления кислорода, практически не зависящего от общего давления, показана пунктиром. Расчет P_{O₂} производился по реакции



где P_{H₂O}/P_{H₂} = 7 · 10⁻⁴.

При небулярных давлениях 10⁻⁴ и 10⁻² атм осборнит неустойчив во всем интервале температур — стабильной формой является рутил. С увеличением общего давления отношение P_{N₂}/P_{O₂} возрастает, что приводит к устойчивости осборнита при 1960 К и 1 атм и при 1430 К и 100 атм [468]. Правда, при этом не учитывалось, что конденсирующимся соединением должен быть не рутил, а перовскит (CaTiO₃), и поэтому рассматриваемая реакция может оказаться метастабильной.

Термодинамические расчеты [468] полей устойчивости синоита, ольдгамита и железокремниевое сплава также показали, что эти соединения могли образовываться из туманности солнечного состава лишь при условии, что общее давление превышало 1 атм. При объяснении существования этих минералов в энстатитовых

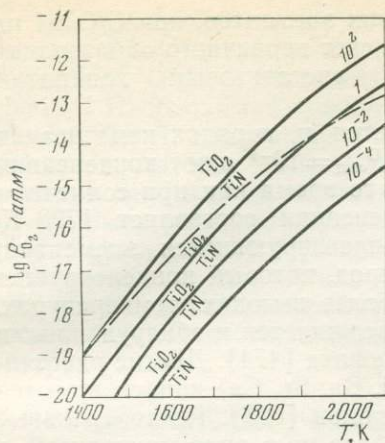


Рис. 22. Поля устойчивости осборнита и рутила в зависимости от парциального давления кислорода и температуры при различном давлении в протопланетном облаке [468]

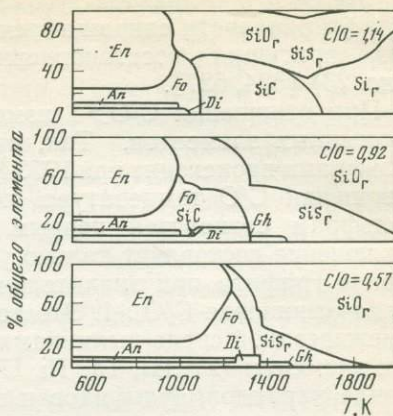


Рис. 23. Распределение кремния между конденсированными и газовой фазами в зависимости от величины отношения C/O при $P_{\text{общ}} = 10^{-4}$ атм, по [527]

При солнечном отношении $C/O = 0,57$ кремний в газовой фазе находится в виде монооксида; при увеличении отношения C/O преобладающими компонентами в газовой фазе становятся SiS_r и Si_r , а в конденсированном состоянии появляется карбид кремния, An — $CaAl_2Si_2O_8$; Di — $CaMgSi_2O_6$; En — $MgSiO_3$; Fo — Mg_2SiO_4 ; Gh — $Ca_2Al_2SiO_7$

хондритах следует, по-видимому, предположить, что химические реакции были прекращены и состояние термодинамического равновесия стало замороженным вскоре после конденсации этих минералов. Расчет конденсационной кривой кремния с последующим его растворением в железе с концентрацией, характерной для энстатитовых хондритов ($X_{Si} = 0,06$ и $0,025$), показал, что образование Fe-Si-сплава из газа солнечного состава происходит при тех же величинах общего давления, что и образование азотсодержащих фаз, причем чем выше концентрация кремния в сплаве, тем более высоким должно было быть общее давление в протопланетном облаке.

Существует, однако, альтернативная точка зрения, объясняющая устойчивость минералов энстатитовых хондритов, конденсирующихся из газа солнечного состава. Она связана с фракционированием отношения C/O [468, 523]. При обычно принимаемой величине общего давления, равной 10^{-4} атм, рост отношения C/O по отношению к солнечному (0,57) приводит к исчезновению основной составляющей газообразного кремния, SiO. Вместо монооксида кремния появляются такие преобладающие компоненты газообразного кремния, как Si_r и SiS_r . Поскольку концентрация кислорода в облаке уменьшается, то при его охлаждении начинают конденсироваться такие минералы, как CaS, TiN, AlN, SiC, графит и Fe-Si. При отношении $C/O < 1$ происходит образование

Fe, Mg₂SiO₄ и силикатов тугоплавких элементов, при C/O ≥ 1 их поля устойчивости сокращаются за счет первичного образования фаз, присущих восстановленным энстатитовым хондритам (рис. 23) [524, 527].

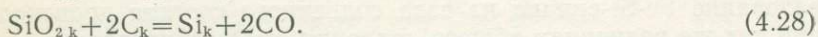
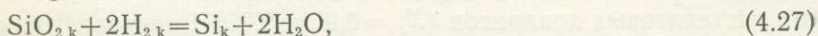
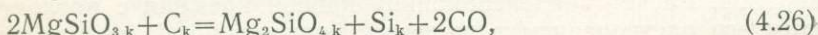
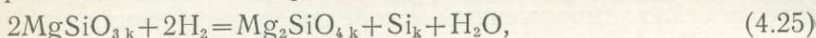
При отношении C/O > 1 изменяется и порядок конденсации рассеянных элементов. Так, при P_{общ} = 10⁻⁴ атм конденсация вольфрама происходит при 1973 К, в то время как при солнечном отношении C/O температура конденсации составляет 1798 К. Вольфрам становится первым конденсирующимся элементом; исключение составляет только углерод, который конденсируется в виде графита при значительно более высоких температурах, когда отношение C/O > 1. Это подтверждается и обнаруженными в межзвездной среде пылинками графита [474]. Другие рассеянные элементы (Zr, Hf, Ta, Th, U, Ti, Ba, Sr, Ca) конденсируются в виде карбидов, сульфидов и нитридов [527]. Редкоземельные элементы присутствуют в газовой фазе не в виде моноокисей, а как пары металлов; происходит изменение последовательности их конденсации [391].

Железкремниевый сплав при солнечном отношении C/O образуется при T > 2000 К, если общее давление туманности составляло единицы или десятки атмосфер. Но его образование происходит при «нормальных» для туманности давлениях, если отношение C/O приближается к единице [468].

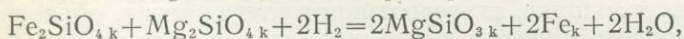
Восстановление кремния в протопланетном облаке при высоких температурах могло происходить по реакции¹



а при более низких — по реакциям



Поскольку все эти реакции идут на фоне либо уже сконденсировавшегося железа, либо образующегося в результате восстановления Fe, Mg-силикатов, например



то в результате может происходить образование Fe-Si-растворов: Si_{k, ж} = [Si].

Возможность образования растворов кремния и железа при X_{Si} = 0,06 (мольная доля Si, характерная для энстатитовых хондритов Е 4) была оценена П. А. Бедеккером и Дж. Т. Вассоном [368]. По их мнению, реакция (4.24) маловероятна, так как мольная доля кремния, равная 0,06, достигается при 1120 К (рас-

¹ Эта реакция широко распространена в металлургической практике при экспериментальном определении коэффициентов активности кремния в сплавах железо — кремний [405].

чет при $P_{\text{SiO}} = 6 \cdot 10^{-9}$ атм), когда уже произошла конденсация силикатов. Расчет реакции (4.28) проведен при солнечном отношении Н/С ($P_{\text{CO}} = 7 \cdot 10^{-8}$ атм) и активности углерода, равной единице. Необходимая концентрация Si достигается в этом случае при 910 К, т. е. также в интервале температур конденсации силикатов. Авторы [368] полагают, что реакция (4.27) восстановления SiO_2 или силикатов водородом является более реальной и может объяснить существование энстатитовых хондритов. Однако отношение $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ при этом должно быть в 5 раз больше солнечного, т. е., так же как и в случае восстановления углеродом, подразумевается фракционирование в облаке. На это же указывает, в частности, и конденсация редкоземельных элементов и иттрия [391].

НЕРАВНОВЕСНЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ

КОНДЕНСАЦИЯ ИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ГАЗА

Если конденсация происходила из сильно переохлажденного газа (правда, не очень ясно почему?), то этот процесс был неравновесным и главную роль должны были играть кинетические факторы, как отмечают М. Бландер и др. [385, 387]. В этом случае затрудняется образование ядер конденсации и образуются частицы весьма различного состава, что дает объяснение отсутствию химического равновесия между минеральными зернами в метеоритах, не подвергшихся термальному метаморфизму. Конденсация металлического железа замедлялась по сравнению с конденсацией силикатов, и поэтому железо могло конденсироваться в составе окисленных силикатных частиц, а не в форме металла.

Термодинамические расчеты, проведенные в рамках этой модели, показывают, что при тех давлениях, которые должны были иметь место в Солнечной туманности, силикаты сконденсировались бы раньше, чем железо (рис. 24).

За счет большой поверхностной энергии на зернах железа происходит образование покровного слоя из окислов или силикатов, который изолирует эти зародыши от газа, что и предотвращает конденсацию Fe в форме металла. Такие рассеянные зерна Fe наблюдаются в Ca-Al включениях метеорита Алленде.

В углистых хондритах типа C2 и C3 были найдены разнообразные по форме белые агрегаты. Они обогащены Ca, Al и Ti и обеднены Mg, Fe и Si по сравнению с распространенностью этих элементов в Солнечной системе. Поэтому было высказано мнение, что они могут быть отнесены к наиболее высокотемпературным конденсатам протопланетного облака [453, 455, 554]. Ранее Х. С. Лорд [542] впервые предположил, что высокотемпературные твердые конденсаты должны состоять из соединений тугоплавких элементов Ca, Al и Ti.

Грандиозный метеоритный ливень, отмечавшийся в Мексике около местечка Алленде в феврале 1969 г., предоставил в изоби-

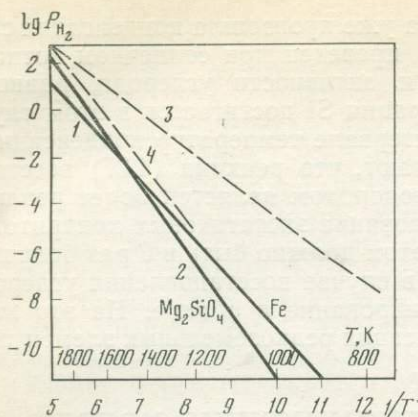


Рис. 24. Конденсация металла и силикатов в зависимости от температуры и общего давления Солнечной туманности, по [385, 387]

Равновесная конденсация:

- 1 — железо,
2 — форстерит; неравновесная конденсация:
3 — железо,
4 — жидкие силикаты

лии данные, позволяющие судить о природе раннего конденсата. Было собрано свыше 2000 кг этого материала, представляющего собой углистый хондрит III типа. На сегодняшний день этот класс включает 12 падений и 3 находки общим весом свыше 2400 кг. Для сравнения углистые хондриты I типа, на основе которых создано несколько космогонических теорий, состоят всего из 4 собранных метеоритов, общий вес которых 16 кг [16]. Наряду с другими углистыми хондритами II и III типа Алленде содержит ряд больших белых агрегатов и некоторое количество хондрул в большинстве своем необычного химического и минералогического состава. Преобладающие минералы, идентифицированные во включениях, состоят из геленита, шпинели, хибонита, пироксена, обогащенного алюминием и титаном, и анортита; другие минералы включают перовскит, диопсид, гроссуляр, корунд и др.

Л. Гроссман [454, 457] предположил, что Ca-Al-включения представляют собой непосредственные твердые конденсаты, образовавшиеся из газа солнечного состава. Альтернативная точка зрения, высказанная М. Бландером и Л. Х. Фухсом [386], заключается в том, что включения образовались непосредственной конденсацией в виде метастабильной переохлажденной жидкости, впоследствии затвердевшей; при этом не исключается и их образование за счет ударного переплавления. Присутствие таких минеральных пар, как корунд — геленит, хибонит — геленит, геленит — анортит и хибонит — анортит, противоречит модели равновесной конденсации из газовой фазы. Но их существование и присущие ассоциациям минералогические признаки можно объяснить в рамках образования из переохлажденной жидкости. Кристаллизация из жидкости может приводить к образованию: 1) минералов, не находящихся в равновесии с газовой фазой; 2) фазовых ассоциаций, в которых отдельные минералы не находятся в равновесии друг с другом вследствие того, что скорость кристаллизации может быть выше скорости диффузии.

Авторы [386] отмечают еще одно противоречие равновесной конденсационной модели с реальным составом включений. Так, согласно расчетам [100, 455], 46% никелистого железа должно сконденсироваться ($P=10^{-3}$ атм, $T=1470$ К) до того, как начнется конденсация форстерита и тем более анортита. И форстерит, и анортит обнаружены в отдельных ассоциациях, и, следовательно, во включениях можно было бы ожидать значительное содержание железа. Однако при низких давлениях ($P<7\cdot 10^{-5}$ атм) форстерит конденсируется раньше металлического железа. Поскольку в оливинсодержащих Ca-Al включениях обнаружены очень малые содержания железа, то, следовательно, надо постулировать их образование при низких давлениях с тем, чтобы было согласие с равновесной конденсацией. Суть противоречия в том, что в других включениях, свободных от оливина, металл тем не менее присутствует, а это требует их образования при высоком давлении Солнечной туманности.

Таким образом, авторы [386] полагают, что нуклеационный барьер задерживает конденсацию Fe—Ni, и поэтому отсутствие металла в оливинсодержащих Ca-Al включениях метеорита Алленде согласуется с теорией неравновесной конденсации. Она была поддержана П. В. Гастом [85] и положена им в основу представлений о происхождении Земли и Луны.

Можно выдвинуть ряд соображений, противоречащих модели неравновесной конденсации.

1. Облако имеет высокую температуру ($\sim 2000^\circ\text{C}$); присутствие ионов, которые являются хорошими ядрами конденсации, должно скорее всего приводить к равновесному характеру конденсации. Кроме того, конденсация металлов платиновой группы и тугоплавких окислов и силикатов, происходившая при высоких T , могла породить центры конденсации. По Л. Гроссману и Дж. У. Ларимеру [455], при $P_{\text{общ}}=10^{-4}$ атм эта температура конденсации составляет, К: Os—1840, ZrO_2 —1700, Al_2O_3 —1670, CaTiO_3 —1557, геленит—1528, диопсид—1375 и т. д.

2. Экспериментальные исследования высокотемпературных образований в хондритах типа С2 и С3 и термодинамические расчеты относительно природы происхождения ранних конденсатов не однозначны и не позволяют принять модель кристаллизации из жидкости в целом [454, 456, 457].

3. Концепция неравновесной конденсации предполагает существование метеоритов, в которых отсутствует металлическая фаза. Отсюда и планеты не должны были иметь первоначально металлического железа. Наличие массивных Fe-ядер планет в этом случае можно объяснить только за счет интенсивного восстановления (H_2 , С) окислов и силикатов *in situ* в теле планеты. При этом должны образоваться атмосферы CO_2 или H_2O , достигающие трети или четверти от массы Земли, Венеры, и не ясно, как от них избавиться.

Таким образом, механизм неравновесной конденсации надо принимать во внимание, но в целом как небулярная гипотеза

конденсации и аккумуляции планет она разработана пока еще в значительно меньшей степени, нежели модель равновесной конденсации.

КОНДЕНСАЦИЯ ИЗ ПЛАЗМЫ

Предположение о том, что конденсация вещества в протопланетном облаке протекала в состоянии термодинамического равновесия, Х. Альвен [6, 7] называет мифическим.

В работах шведских астрофизиков Х. Альвена и Г. Аррениуса [6, 7, 22, 364—366] предполагается, что облако той или иной постоянной массы никогда не существовало и что пыль конденсировалась непосредственно из плазмы. По их мнению, предположение о термическом равновесии между конденсирующимися зернами и газом маловероятно, ибо межзвездный газ находится в возбужденном и частично ионизированном состоянии; типичное окружение газопылевых звезд, изученное методами инфракрасной астрономии, показывает, что зерна при 500—700 К связаны с частично ионизированным газом при нескольких тысячах градусов. В этом случае химический состав пылинок должен зависеть не только от летучести, но также и от потенциалов ионизации химических элементов. Согласно этой модели, минералы, богатые Са и Al, конденсируются при меньших температурах, после железа и некоторых силикатов.

Основные возражения можно свести к следующим.

1. Модель конденсации из плазмы разработана в еще значительно меньшей степени, чем предыдущие. Не ясны слишком многие детали. Нет экспериментального подтверждения на метеоритном материале.

2. Проведенные многочисленными методами исследования говорят против выводов Х. Альвена и Г. Аррениуса и в пользу того, что Са-Al включения из Алленде являются не только ранними конденсатами, но и ранними аккумулятами. Это вытекает из исследований: а) изотопного состава кислорода [457]; б) петрографии и минералогии включений [386, 454, 456, 457]; в) фракционирования иттрия и РЗЭ в Солнечной системе [391].

Таким образом, имеющаяся в настоящее время многочисленная информация о петрографии, минералогии, изотопном составе и т. п. Са-Al-включений из Алленде и других метеоритов типа С2 и С3 отрицает гипотезу конденсации из плазмы. Модели конденсации из газово-пылевого облака в значительно лучшей степени соответствуют экспериментальным фактам космохимии и метеоритики.

МОДЕЛИ АККУМУЛЯЦИИ

Аккреция, или аккумуляция, планет (здесь эти слова — синонимы) представляет собой большую самостоятельную и во многом еще далекую от завершения проблему. Мы не можем ее охва-

титель в достаточной полноте, поскольку эти вопросы не исследовались специально. Поэтому не будем касаться вопросов, связанных с исследованием гравитационной неустойчивости Солнечной туманности, динамики роя допланетных тел, механизмов роста крупных планетезималей и их аккумуляции в планетные тела и других сложных вопросов формирования планет. Этой цели посвящена серия специальных работ [7, 247, 268—271, 305, 402, 451, 463, 663]. Здесь же мы остановимся лишь на основных идеях и представлениях о механизмах аккумуляции. Причем основное внимание будет обращено на физико-химическую сторону этой проблемы.

Примерно 35 лет назад произошло коренное изменение основных идей планетной космогонии — была высказана идея, что Земля и планеты земной группы образовались не из раскаленных сгустков солнечных газов, а путем аккумуляции твердых тел и частиц [335].

В большинстве теорий происхождения Земли предполагается, что прото-Земля была однородной, а ее стратификация на оболочки произошла уже позднее в результате процесса гравитационной дифференциации. Эти теории можно объединить в рамках гипотезы гомогенной (однородной) аккумуляции. В последнее десятилетие появились теории о первичном образовании ядра Земли и уже последующем образовании мантии и коры. Эти теории не требуют глобальной дифференциации вещества Земли, и их можно объединить в рамках гипотезы гетерогенной (неоднородной) аккумуляции. Однородные и неоднородные модели могут рассматриваться в рамках теорий горячего или холодного происхождения Земли, что зависит главным образом от продолжительности процессов конденсации и аккумуляции.

В модели гомогенной аккумуляции предполагается, что первичное планетное вещество должно быть довольно однородным по составу, т. е. формируется недифференцированная планета, в которой силикатное вещество мантии перемешано с железным материалом ядра. Модели такого типа были развиты в работах Г. Юри [650], Ф. Берча [43], В. С. Сафронова [269] и др.

Изучение динамики роя допланетных тел и их аккумуляции позволило определить важнейшие характеристики роя — средние относительные скорости допланетных тел, функцию их распределения по массам, размеры наибольших тел. При этом было найдено, что время приобретения Землей 99% ее современной массы составило примерно 10^8 лет. Этот важнейший результат, полученный В. С. Сафроновым [268, 269], впоследствии был подтвержден и в других работах [451, 663]. По отношению содержания в метеоритах ^{129}J и его дочерних продуктов ^{129}Xe время аккреции также определяется в десятки и сотни миллионов лет [72]. По современным представлениям время остывания Солнечной туманности и конденсации веществ в твердую фазу было на несколько порядков меньше времени аккумуляции Земли. При сжа-

тии туманности уменьшается ее толщина и, следовательно, время ее охлаждения. Вполне возможно [149], что период времени охлаждения планетарной туманности и ее конденсации может быть связан с временем свободного падения в поле силы тяжести, а именно — с величиной около 100 лет; предполагается, что величина 10^4 лет представляет собой верхний предел для времени охлаждения.

Из сопоставления времен конденсации и аккумуляции вытекает, что сначала образовались твердые частицы вещества и достаточно крупные тела, устойчивые по отношению к изменениям температуры в облаке, а уже потом эти тела объединились в планеты. Изучение этого процесса аккумуляции приводит к уверенному выводу о макроскопической однородности первичной Земли, т. е. о постоянстве ее среднего химического состава по радиусу [272].

В начале аккумуляции скорость роста размеров первичного зародыша Земли была максимальной, а потом замедлялась вследствие уменьшения количества вещества, которое оставалось не вычерпанным. В соответствии с этим скорость роста массы возрастала в начале процесса аккумуляции, прошла через максимум и затем убывала [193]. В соответствии с расчетами В. С. Сафронова [269—271], значительная часть массы Земли была ей принесена телами астероидных размеров. При их падении энергия удара проникала на глубину нескольких сотен километров. Наибольшая начальная температура $\sim 1000 \div 1500$ К была в верхней мантии на глубинах ~ 500 км. Удары самых крупных тел создавали области значительных температурных неоднородностей, в которых раньше всего могли начинаться процессы, связанные с расплавлением и дифференциацией вещества. При перестройке первоначальной относительно гомогенной планеты в современную с плотным железным ядром (Меркурий — масса ядра $\sim 60 \div 70\%$, Земля, Венера $\sim 30\%$, Марс $\sim 10\%$) должна выделяться значительная энергия порядка $1,5 \div 2 \cdot 10^{38}$ эрг (для Земли), приводящая к нагреванию вещества Земли \sim на 2000° [202, 203, 382].

Основные возражения против гипотезы гомогенной аккумуляции планет земной группы связаны с формированием Fe-Ni ядра.

1. Не очень ясно, откуда планеты приобрели так много никелистого железа и почему произошло такое его резкое фракционирование: крайности — Меркурий, Луна.

2. Содержание никеля в базальтах и глубинных ультраосновных породах (Земли) оказывается гораздо выше, чем можно было бы ожидать, если бы эти породы находились в химическом равновесии с Fe-Ni сплавом [603, 604].

3. Неизвестен тот глобальный механизм, приводящий к формированию железного ядра в центральной области планеты. Можно предполагать, что крупномасштабный процесс гравитационной дифференциации вещества планеты привел к ее расслоению на оболочки и был ответствен за дегазацию планеты. Но все

модели, описывающие этот процесс, чрезвычайно схематичны как в физико-химическом, так и в динамическом отношении.

4. Потенциальная гравитационная энергия, выделяющаяся при опускании железа в ядро, повысила бы температуру планеты, что привело бы к частичному расплавлению мантии и способствовало бы дальнейшему образованию ядра. Однако неизвестен первичный источник энергии, который дал бы количество тепла, достаточное для образования локальных расплавленных зон в однородной мантии, из которых могли отделяться «капли», «блоки» металлического расплава.

5. Неясен механизм вхождения элементов-примесей (и их прихода) в состав Fe-Ni сплава, необходимых для получения геофизической плотности ядра (ядро не может быть только железоникелевым — это вытекает из расчетов моделей Земли и подтверждается сейсмическими и ударными экспериментами). Какова была природа процессов восстановления, которые должны были действовать в недрах Земли, чтобы образовать достаточное количество таких элементов-примесей (примерно 10% от массы ядра)?

В модели гетерогенной аккумуляции образование металлических ядер планет происходило уже на начальной стадии их формирования [71, 149, 648]. Здесь предполагается, что, конденсируясь при высокой температуре, металлические частицы могли слипаться в единое целое, поскольку они обладают пластично-вязкими свойствами и большой теплопроводностью и при пластических деформациях могут терять свою кинетическую энергию. В то же время хрупкие силикатные частицы при соударениях разламываются, если температура не близка к точке плавления.

Таким образом, в соответствии с гипотезой гетерогенной аккреции предполагается, вообще говоря, изначальное образование металлического ядра, на которое гравитационные силы заставили «налипать» силикатную мантию. Это подразумевает, что аккумуляция планеты начинается непосредственно в период конденсации вещества Солнечной туманности. Процессы аккумуляции и формирования ядра физически, хронологически и логически не отделены друг от друга [149], и поэтому не представляется невероятным предположение о том, что сконденсировавшиеся первыми тела образовали шары из сравнительно чистого железа размерами в несколько километров или более [473].

Этот общий вывод в известной степени подтверждается термодинамическими исследованиями порядка конденсации веществ из охлаждающейся Солнечной туманности. При этом, как уже отмечалось, пар находится в равновесии с каждой сконденсированной фазой во всей области температур между точкой конденсации пара и температурой, при которой пар вступает во взаимодействие с образованием новой фазы. При общем давлении 10^{-3} атм железо начинает конденсироваться при 1460—1470 К и на 46% оказывается сконденсированным к тому моменту, когда

появляется форстерит. Большая часть магния начинает конденсироваться в виде форстерита при 1430—1440 К, который позже реагирует с парами, образуя энстатит при 1430 К [100, 455]. Эти конденсаты добавлялись к железоникелевому сплаву в качестве основных аккумулятов. На следующей стадии аккреции наружный слой вещества обогащается химическими соединениями, которые во время роста Земли конденсируются при более низкой температуре.

Таким образом, характерная особенность модели гетерогенной аккреции заключается в том, что состав материала, из которого осуществлялась аккреция, изменился к концу по сравнению с начальным составом. Земля, следовательно, представляется состоящей из последовательных слоев, образовавшихся в процессе аккреции из материалов в порядке их конденсации из протопланетного облака.

В настоящее время, к сожалению, имеется очень мало информации о термодинамических параметрах протопланетного облака — неизвестно распределение температуры, давления, химического потенциала кислорода. В различных моделях давление варьирует от 10^{-8} до 10^2 атм (10 порядков!), температура — от 2000 до 10 000 К.

Основные возражения против гипотезы гетерогенной аккумуляции сводятся к следующим.

1. По оценкам Дж. У. Ларимера и Л. Гроссмана [100, 455, 520], при давлениях планетарной туманности первыми в равновесных условиях конденсируются корунд, перовскит, акерманит, мервинит и др., а уже при более низких температурах — никелистое железо. Поэтому если аккумуляция происходила в момент конденсации, то центральная область любой планеты должна состоять из этих тугоплавких соединений. По Д. Л. Андерсону [16, 17], центральная область Земли и Луны состояла именно из этих высокотемпературных конденсатов протопланетной туманности. Однако очень трудно понять, почему аккумуляция происходила быстрее остывания туманности?

2. Гипотеза гетерогенной аккумуляции имеет также серьезный недостаток именно в физико-химической части при интерпретации конденсационной последовательности. Дж. У. Лаример [520], рассматривая равновесную конденсацию при небулярном давлении $6,6 \cdot 10^{-3}$ атм, получил, что железо должно конденсироваться позже (MgSiO_3 при 1470 К, Mg_2SiO_4 при 1420 К и т. д.). Эта последовательность конденсации железа и силикатов явилась основой для гипотезы К. К. Турекиана и С. П. Кларка [648] о первичном происхождении ядра Земли. Однако в последующем, рассматривая равновесную конденсацию при небулярном давлении 10^{-4} , Дж. У. Лаример [526] пересмотрел свои данные и нашел, что конденсационная последовательность $\text{Fe} > \text{MgSiO}_3 > \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ меняется на обратную $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 > \text{MgSiO}_3 > \text{Fe}$.

Тот факт, что во включениях в метеоритах находят зерна ме-

талла, окруженные форстеритом, как будто подразумевает первичность кристаллизации железа. Согласно расчетам Л. Гроссмана [453], совместная конденсация железа и форстерита имеет место при давлении $7 \cdot 10^{-5}$ атм. Однако в другой работе [456] отмечается, что погрешность термодинамических расчетов такова, что приводит к неопределенности по давлению в два порядка ($3 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ атм). Следовательно, в этой области давлений точность термодинамических расчетов недостаточна для установления строгой последовательности конденсации. Кроме того, как отмечалось выше, в ряде оливинсодержащих Са-Al-включениях метеорита Алленде обнаружены очень малые содержания железа, что предполагает их образование при низких давлениях, если рассматривать равновесную конденсацию.

3. Полностью игнорируются представления о неравновесной конденсации в охлаждающейся туманности, которые меняют порядок конденсации металла и силикатов [384—387]. Кроме образования минералов в равновесных и неравновесных условиях, существуют представления об их образовании за счет вторичных процессов, таких, как ударное плавление, термальней метаморфизм, гидротермальные изменения на поверхности родительского тела, хотя и не до конца подтвержденные [422, 479, 480, 507, 639]. Не исключены процессы физической сепарации разного типа [421].

4. Постулируемая короткая шкала аккреции (10^3 — 10^5 лет) выбрана произвольно и не согласуется с современными представлениями о механизмах аккумуляции [7, 72, 269, 451, 663]. Еще один серьезный аргумент против первичного образования ядра заключается в том, что в [149, 648] не учтено, что при достижении размеров тел в облаке $\sim 10 \div 100$ км характерное время аккумуляции становилось много больше характерных времен остывания облака и идущей в нем конденсации [75].

5. Модель гетерогенной аккреции приводит к определенной стратификации Земли в соответствии с летучестью конденсирующихся соединений. Схематически это отражено на рис. 25 в разные моменты времени после начала аккреции [604]. Поскольку металлический сплав концентрируется в центральной области планеты, то гравитационная энергия, освобождающаяся при окончательной сегрегации ядра, слишком мала, чтобы привести к расплавлению и конвективному перемешиванию в этой зоне. Поэтому непонятно, как из одной конфигурации планеты получить другую, столь резко отличающуюся от первой. Из неоднородной модели следует, что нижняя мантия состоит из магнетитовых силикатов без железистой составляющей, что в корне противоречит сейсмическим данным [13, 14 и др.].

6. Нет объяснения механизму вхождения легких примесей в состав Fe-Ni сплава и не ясна природа явления, приводящая к расплавленному внешнему ядру. Нет ответа на вопрос, образовалось ли таким образом все ядро планеты (т. е. $\sim 30\%$ от массы Земли, Венеры; 60—70% от массы Меркурия) или какая-то его

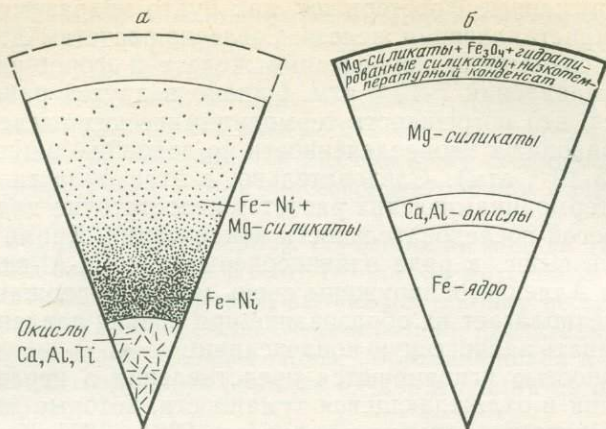


Рис. 25. Схема гетерогенной аккумуляции Земли, по [604]

а — 10^3 — 10^4 лет после начала аккумуляции; *б* — 10^8 — 10^9 лет после аккумуляции

часть. Почему таким же образом не образовалось ядро у Луны?

7. Существующие предположения об особой роли вещества типа углистых хондритов в формировании верхней мантии Земли основаны на данных о распределении изотопов углерода в эндогенных минералах, а также на расчетах среднего изотопного состава углерода земной коры [83, 84]. Эти данные, по мнению авторов [79], подтверждают гетерогенную аккумуляцию и тот факт, что в завершающих ее этапах участвовало вещество, аналогичное составу углистых хондритов. Но тогда сидерофильные и летучие элементы, присутствующие в этих хондритах, не могли находиться в равновесии с металлическим железом и должны находиться в мантии в первичных пропорциях. Однако отношения, например, Ni/Ir, Ni/Ge в верхней мантии в 10—50 раз выше, чем первичные [604].

Сложности и противоречия, отмечаемые в моделях гомогенной и гетерогенной аккумуляции в их основных вариантах, привели к возникновению ряда других моделей. Но, пожалуй, их основной чертой является лишь то, что одни из них сглаживают затруднения в моделях гомогенной аккреции, а другие — в моделях гетерогенной аккреции. При этом часто возникают новые и не менее серьезные противоречия.

П. В. Гаст [85] и А. Е. Рингвуд [600, 602] предложили модели негомогенной аккреции, в соответствии с которыми недра Земли и Луны были вначале обогащены летучими в большей степени, чем внешние оболочки. Это по сути противоположно выводам, вытекающим из конденсационно-аккреционной последовательности в вариантах К. К. Турекиана и С. П. Кларка [149, 648] и Д. Л. Андерсона [16].

П. В. Гаст [85] полагает, что вещество, которое аккумуляровалось на ранних стадиях формирования Земли, было обогащено

углеродом, подобно веществу углистых хондритов. Выделение гравитационной энергии привело бы к повышению температуры этого материала, расположенного на поверхности тела, когда его масса достигла $1/4$ — $1/3$ современной массы [600, 602]. А это привело бы к восстановлению железа и образованию силикатных сплавов, богатых H_2O и CO_2 . Когда Земля достигла примерно половины своего современного размера, выпадающий на нее материал уже не содержал углерода и обогатился тугоплавкими элементами. Эта перемена могла быть следствием изменившихся условий в туманности или же была обусловлена аккумуляцией материала из различных участков туманности. Таким образом, внешняя часть Земли, составляющая от половины до одной трети ее массы, в самом начале содержала бы Fe и Ni в пропорциях, характерных для Солнечной туманности. Внутренняя же часть планеты состояла из частично расплавленного, обедненного железом и обогащенного летучими элементами вещества. Из этой части во внешнюю оболочку могли подниматься расплавы, богатые H_2O и CO_2 , что приводило бы к частичному окислению железа и возможному образованию гидратированных силикатов. Модель П. В. Гаста повторяет основные черты модели А. Е. Рингвуда.

Чтобы избежать трудностей, существующих в моделях гомогенной аккумуляции, А. Е. Рингвуд [600, 602] предположил, что образование Земли происходило из планетезималей, имеющих состав, подобный веществу углистых хондритов. Эти метеориты содержат только окисленное железо, а также значительное количество углерода (в основном в форме органических соединений), который при подходящих условиях может восстанавливать железо. В модели предполагалось, что образование металлического ядра и потеря летучих происходили непосредственно в период аккреции за счет реакций восстановления окисленного железа углеродом. Однако для того, чтобы образовать ядро по предположенному механизму, надо восстановить примерно $2 \cdot 10^{27}$ г железа. При этом образуется огромная масса углекислоты (около $1/4$ массы Земли) и неясно, как от нее в дальнейшем избавиться.

Для процессов восстановления требуются высокие температуры. Поэтому предполагается, что температура и химический состав растущей Земли контролировался гравитационной энергией, высвобождающейся при аккреции, а время аккреции было менее, чем 10^6 лет. Отмечалось [193], что энергия падающих тел (энергия на единицу массы тела) действительно возрастает с ростом массы Земли, но интенсивность ударов на единицу поверхности и за единицу времени должна была убывать вследствие уменьшения запаса вещества, еще не вошедшего в состав планеты. По этой причине «горячая» модель А. Е. Рингвуда также представляется сомнительной.

В моделях П. В. Гаста и Л. Е. Рингвуда, «вывернутых наизнанку» [149], внутренняя часть планеты состоит из холодного

окисленного, обогащенного летучими материала, а внешняя — из материала, обогащенного металлом и нелетучими элементами. По этой причине их можно классифицировать в рамках моделей гетерогенной аккумуляции.

В последующем А. Е. Рингвуд [603, 604] рассматривает происхождение Земли и ее дальнейшую эволюцию с позиций гомогенной аккумуляции, сохранив, однако, многие черты своих прежних воззрений. Время аккумуляции выбрано по В. С. Сафронову и составляет 10^7 — 10^8 лет. Здесь, следовательно, подразумевается, что время охлаждения и конденсации туманности было значительно меньше, нежели время аккумуляции. Образование Земли происходило из самого широкого набора планетезималей, крайними членами которого были низкотемпературные, окисленные и обогащенные летучими конденсаты (типа хондритов С1) и в очень сильной степени восстановленные и практически лишенные летучих высокотемпературные конденсаты. Сознательно упрощая ситуацию, А. Е. Рингвуд полагает, что смесь этих конденсатов в примерной пропорции 1:9 может удовлетворять составу Земли. В остальном эта модифицированная гипотеза сохраняет черты предыдущих моделей с горячей, массивной и плотной атмосферой, образовавшейся за счет испарения части вещества планетезималей, выпадавших на планету.

Ряд моделей происхождения и эволюции Земли был предложен Д. Л. Андерсоном и др. [16, 17, 461]. В одной из первых работ постулировалась горячая модель гомогенной аккреции с очень короткой шкалой; время аккреции было выбрано менее, чем $2 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^5$ лет, с тем, чтобы получить раннее формирование ядра [461].

В последующей работе [17] авторы отказываются от короткой шкалы и полагают, что аккреция планеты не должна была начинаться до тех пор, пока не закончился процесс конденсации и Солнечная туманность не стала относительно холодной. Дальнейшие рассуждения относятся к составу растущей Земли и способу формирования ядра. Рассматриваются два варианта. Первый аналогичен «вывернутой наизнанку» модели А. Е. Рингвуда [600] с ядром Fe-S состава. Если не предполагать, что Земля на протяжении большей части аккреционного процесса была очень горячей, то, по [17], трудно объяснить, каким образом железо попадает в центральную часть планеты. Предполагается, что для модели, рассматривающей ядро состава Fe—S, этого затруднения не существует, поскольку гравитационная энергия аккумуляции, энергия адиабатического сжатия и радиоактивная энергия выделяют количество теплоты, достаточное для того, чтобы температура Земли превышала 1000°C , что и могло приводить к выделению ядра рассматриваемого состава.

Второй вариант модели подразумевает одновременность процессов конденсации и аккумуляции [17]. Здесь, развивая идеи конденсационной гипотезы [149, 455, 648] и пересматривая модель первично неоднородной земли, Д. Л. Андерсон и другие де-

лают вывод, что процесс гетерогенной аккумуляции мог явиться причиной расплавления ядра на ранней стадии эволюции планеты. Если бы процесс аккумуляции происходил одновременно с процессом конденсации вещества, то химическая зональность планеты была бы обусловлена накоплением соответствующих веществ, конденсирующихся по мере охлаждения туманности. Тогда центральная часть планетарного тела состояла бы из таких соединений, конденсация которых происходила бы при высоких температурах: CaTiO_3 , MgAl_2O_4 , Al_2SiO_5 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и Fe. То есть протоядро состоит из тугоплавкого центрального ядра, сложенного в основном силикатами Ca, Al, Ti с добавками радиоактивных элементов U и Th в твердом растворе силикатов, и железоникелевой оболочки. Именно существование радиоактивного центрального ядра обеспечивает механизм плавления металлической оболочки. Основная сложность этой модели заключается в полной неясности механизма аккумуляции — как этот процесс мог происходить быстрее охлаждения туманности?

В модели Х. Альвена и Г. Аррениуса [7, 22, 364, 365] обращено внимание на трудности, которые встречаются в моделях планет и спутников, основанных на гравитационной неустойчивости. Они стремятся построить не теорию происхождения планет вокруг Солнца, а общую теорию образования вторичных тел вокруг центрального, применимую к формированию и планет, и спутников, образование которых было обусловлено аккрецией тел меньших размеров. Для уменьшения относительных скоростей сталкивающихся тел и облегчения слипания вводится понятие струйных потоков. Внутри струйного потока частицы объединяются в более крупные тела. Чтобы происходила аккреция, между частицами должна действовать сила, препятствующая разлету после столкновения. Предполагается, что такая сила может быть обусловлена электрическими и магнитными полями. Максимальная возможная скорость частиц в процессе аккумуляции составляет 0,5 км/с.

Необходимо отметить, что далеко не все исследователи принимают гипотезу струйных потоков (дискуссию по этому вопросу см. в [247]). Не исключено, конечно, что модель Х. Альвена и Г. Аррениуса может оказаться недостоверной. Однако надо признать, что развиваемый ими методологический подход представляется чрезвычайно интересным и плодотворным. Эти исследования стимулируют дальнейшее развитие идей из области физики плазмы и магнитогидродинамики в применении к проблеме эволюции Солнечной системы.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Формирование Земли было связано с аккумуляцией вещества, образовавшегося за счет процессов конденсации в охлаждающейся газовой-пылевой туманности солнечного состава.

В качестве рабочей гипотезы можно принять наиболее разработанную в термодинамическом отношении модель равновесной конденсации. Большое количество экспериментальных данных по метеоритам разных классов свидетельствует о том, что химическое фракционирование сопровождало конденсацию протопланетного облака.

Относительно механизма аккумуляции существуют различные представления: образование планетарных тел происходило в виде последовательности конденсационных компонентов, находящихся в разной пропорции, либо их аккреция осуществлялась из разных смесей метеоритов различного типа.

Первый способ приводит к модели гетерогенной аккумуляции, в поддержку которой существуют определенные аргументы. Принимается короткая шкала аккреции. Основная идея заключается в том, что Земля аккумуляровалась из материала по мере его конденсации из протопланетного облака ($P_{\text{общ}} \approx 10^{-3}$ атм). Это привело к зоне примитивной Земли, в которой отношение Fe/силикат уменьшалось от центра к периферии. При этом Земля разогревалась, что вызывало плавление железа, которое полностью отделялось от силикатов и затем опускалось в ядро. Наконец, после охлаждения Земли добавлялось еще примерно 20% от массы Земли материала, обогащенного летучими, уже по периферии Земли. То есть аккумуляция Земли, вообще говоря, не представляется в виде примитивного процесса, в ходе которого полностью образуется ядро современного размера. Следовательно, в прото-Земле не существовало резких границ между ядром и мантией — они установились уже в результате гравитационной (или, что одно и то же, химической) дифференциации планеты на следующем этапе ее эволюции. Но в этой модели химическая дифференциация не носит глобального масштаба, захватывающего весь объем Земли.

Второй способ приводит к модели гомогенной аккумуляции, в поддержку которой также существуют определенные космогонические и геохимические аргументы. Здесь обосновывается наиболее разумное время аккумуляции 10^8 лет, а время охлаждения облака и идущей в нем конденсации должно быть на несколько порядков меньше. При аккреции Земли и планет земной группы конденсирующиеся тела имели широко различающийся состав, который варьировал от вещества углистых хондритов, обогащенных летучими, через обыкновенные хондриты и железные метеориты вплоть до веществ, обогащенных тугоплавкими элементами, типа включений из метеорита Алленде, богатых Са и Al. Такой широкий спектр конденсатов предполагает однородную аккумуляцию планет. Планеты формировались из этого широкого по составу набора метеоритного вещества, и их различие и сходство определялись в основном относительными пропорциями различных составов, захваченных в период гомогенного в целом образования этих планет.

Д. Андерсон и Р. Л. Ковач [360] при расчете состава планет земной группы принимают, что средний атомный вес для мантии равен 22,4, а для ядра — 47. Ядро составляет примерно 32,5% от общей массы Земли. Тогда средний атомный вес для Земли $\bar{M} = (0,325/47 + 0,675/22,4)^{-1} = 27,0$. Различные типы метеоритов характеризуются следующими средними величинами атомного веса [360]: углистые хондриты (безводное вещество) — 23,4—24; обыкновенные хондриты — 24,4; энстатитовые хондриты — 25,6; железные метеориты — 55.

Данные метеоритики, петрологии и геофизики сейчас, по-видимому, однозначно приводят к выводу о том, что нельзя подобрать ни один из классов метеоритов, общий химический состав которого соответствовал бы составу Земли. Состав Земли, базирующийся на ядре, содержащем порядка 10% кремния, серы или углерода, и мантии пиролитового типа, не отвечает никакому взятому в отдельности классу метеоритов. Соответствующие первичные составы могли быть представлены только смесью веществ, сконденсировавшихся в широком диапазоне температур (и, возможно, давлений) в Солнечной туманности [31].

Существование (современного) массивного и плотного ядра может говорить о том, что изначально привнесенный метеоритами железоникелевый сплав, равномерно распределенный по всей Земле, выделился в ходе ее дальнейшей эволюции в центральную область. Довольно однородная по составу протопланета расслоилась на оболочки, и движущей силой этого процесса была гравитационная дифференциация вещества (расслоение его по плотности в поле силы тяжести). Физический процесс гравитационной дифференциации сопровождался различными химическими превращениями. При этом изменялись радиус и момент инерции планеты, перераспределялись массы, давление и энергия в ее недрах. То есть в этой модели химическая дифференциация имеет глобальный масштаб, захватывающий весь объем Земли.

Обе модели имеют свои достоинства и недостатки, и обе они разработаны лишь в самых общих чертах. При дальнейшем анализе проблемы химической эволюции Земли мы будем придерживаться модели гомогенной аккумуляции.

По-видимому, можно также предложить промежуточный вариант, объединяющий воззрения обеих гипотез [181]. Процессы конденсации и формирования внутреннего ядра хронологически связаны, т. е. внутреннее ядро создавалось непосредственно в результате неоднородной аккреции за счет физико-химических и физических причин, о которых говорилось выше. По мере охлаждения планетарной туманности происходила дальнейшая конденсация металла и силикатов и их объединение уже в рамках модели гомогенной аккреции. Представить себе этот процесс можно так. Конденсация в облаке закончилась полностью, существуют различные типы метеоритов, которые присоединяются к первичному металлическому зародышу.

Различное содержание железа в планетах позволяет допускать объединение железных частиц за счет химических и физических факторов, т. е. неоднородную аккрецию в этом узком смысле. Вероятно, общий подход к проблеме аккумуляции планет может заключаться в определенном синтетическом (но не эклектическом) слиянии обеих концепций.

Многие вопросы, затронутые в этой главе, будут обсуждаться также в разделах, посвященных проблемам химической эволюции и состава ядра Земли.

Глава 5. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЯДРА ЗЕМЛИ

Ядро Земли занимает ее центральную область с радиусом 3470 км; объем ядра составляет $\sim 16\%$ объема Земли, а масса $\sim 32\%$ полной массы.

По К. Е. Буллену [51, 52], в ядре можно выделить три зоны: *E* 2900—4980 км — внешнее ядро; *F* — 4980—5120 км — переходная зона; *G* 5120—6370 км — внутреннее ядро.

Сейсмические наблюдения не обнаруживают поперечных волн, прошедших через внешнее ядро. На этом основании внешнее ядро считается жидким. Существование магнитного поля Земли и ряд других геофизических факторов также указывают на жидкое состояние внешнего ядра Земли. Внутреннее ядро Земли на основании сейсмических данных считается твердым. Этими двумя фактами, в сущности, и ограничиваются наши знания о центральной области Земли.

Кардинальные противоречия существуют относительно состава ядра Земли — противоречия между двумя основными гипотезами — железного (с примесями других элементов) ядра и не железного ядра, состоящего из металлизированных силикатов или окислов.

Наличие железа в составе вещества Земли определяет многие физические и химические свойства недр, связанные с формой его нахождения. Как петрологические, так и многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о широком распространении в мантии ультраосновных пород различной железистости.

Изучение вещественного состава ядра и нижней мантии проводится до сих пор в основном в рамках теоретической и экспериментальной геофизики. Изучение состава основано на сравнении экспериментальных данных по плотности и упругости с геофизическими данными по изменению этих параметров с ростом давления [14, 51, 381]. Первоначально распространенность железа в ядре и мантии определялась по приближенным уравнениям состояния вещества с помощью методов сейсмологии. В последующих работах выводы о содержании железа основывались на плотностных характеристиках, полученных из экспериментальных кривых ударного сжатия сплавов на основе железа, пироксенов и оливинов или на аддитивно построенных кривых сжатия

смесей наиболее плотных окислов [11, 14, 154, 208, 302, 369, 556]. Химия процессов при этом не рассматривалась.

Цель этой главы — показать, что при изучении состава ядра необходимо использовать не только геофизические методы исследования и космогонические соображения, но также и геохимические методы исследования, базирующиеся в данном случае на аппарате химической термодинамики. Комплексное исследование этой проблемы позволяет с большим основанием выявить те элементы-примеси, которые можно рассматривать в качестве основных присутствующих в ядре и определяющих его физические и химические свойства.

Физико-химическое исследование систем на основе железа при сверхвысоких давлениях и возможность вхождения элементов-примесей в состав ядра термодинамически строго были рассмотрены авторами [166, 168, 175, 178, 517] на примере растворимости никеля, кремния и углерода в жидком железе (растворимость других элементов пока еще никем не изучалась). Несколько позже была рассмотрена термодинамическая природа металлизации окислов под давлением [180, 182, 519].

Анализ проблемы химического состава ядра требует комплексного решения различных, но часто связанных между собой вопросов космохимии, геохимии, физической химии и геофизики. В этой главе не будут затрагиваться проблемы термодинамики и кинетики процессов в протопланетном облаке, окислительно-восстановительные условия в мантии и динамические аспекты формирования ядра. Основное внимание будет сконцентрировано на исследовании химии ядра уже в готовой, сформировавшейся Земле.

ВАРИАНТЫ НЕЖЕЛЕЗНОГО ЯДРА

В XIX в. после открытия каменных и железных метеоритов было высказано предположение о железном ядре Земли. В начале XX в. сейсмические наблюдения подтвердили наличие центрального ядра, и идея о его железном составе долгое время не вызывала сомнений.

ВОДОРОД В СОСТАВЕ ЯДРА

В середине XX в. появляются гипотезы о нежелезном составе ядра. У. Кун и А. Ритман [513], основываясь на гипотезе идентичности составов Солнца и Земли и на расчетах фазового перехода в водороде [666], выдвинули предположение о ядре, состоящем из металлического водорода. В последующих теоретических работах делались попытки оценить критическое давление перехода молекулярного водорода в металлическое состояние и соответствующий этому переходу скачок плотности [101, 511, 593]. В. И. Давыдов [101] рассчитал, что фазовый переход в металлическое состояние происходит при 1,85 Мбар и сопровож-

дается изменением плотности от 0,7 до 0,96 г/см³. Уравнения состояния металлического и молекулярного твердого водорода рассчитывались в работах [98, 120, 130, 608]. В области сильного сжатия, где водород находится в металлическом состоянии, результаты расчетов, полученных методами Вигнера—Зейца, Томаса—Ферми—Дирака и диэлектрической функции, отличаются друг от друга не более чем на 10% [280]. Во всех работах показано, что металлическая фаза в конечном итоге является более устойчивой и обладает наименьшим химическим потенциалом. Теоретическими методами давление перехода точно не установлено; возможно, что оно находится в пределах 1—10 Мбар [120].

Экспериментальные данные Л. Ф. Верещагина и др. [64] и Н. Каван и др. [498] при статических давлениях 1—2 Мбар не отвергают возможности образования металлического водорода при низких температурах. Ф. В. Григорьев и др. [97, 98] на основе экспериментальных данных по изэнтропическому сжатию с использованием уравнения состояния металлической фазы [130] нашли, что фазовый переход в металлическое состояние при 0 К происходит в интервале 2—4 Мбар. Как рассчитанные уравнения состояния, так и экспериментальные данные по ударному сжатию водорода и дейтерия [97, 658] показывают, что плотность металлического водорода не превышает примерно 1,3 г/см³ при давлении ядра Земли ~3,6 Мбар. Геофизическая плотность ядра при этом давлении $13 \pm 0,5$ г/см³ [52, 105].

В последнее время гипотеза водородного ядра претерпела определенную трансформацию и сейчас находит свое отражение в гидридном ядре Земли [145, 189, 212, 273, 633]. При этом предполагается, что распав гидридов будет служить поставщиком летучих и энергии, идущей на разогрев внутренних слоев Земли.

В. Н. Ларин [189] считает, что никаких доказательств кислородного сложения Земли нет, и полагает, что версия о кислородном сложении Земли утвердилась в виде догмы без сколь угодно глубокого фактического обоснования. В. Н. Ларин отвергает эту «главную догму» в науках о Земле и предлагает новую глобальную концепцию (догма заменяется концепцией) изначально гидридной Земли.

А. А. Маракушев и Л. Л. Перчук [212] считают, что в мантии (на глубинах более 200 км) устойчивы соединения летучих компонентов со щелочными металлами в парагенезисах с другими металлами в самородном состоянии. По их мнению, давление стабилизирует гидриды щелочных металлов (калия и др.) и в глубинных геосферах образование их во многих случаях становится вероятнее, чем образование соединений металлов со многими другими летучими компонентами; водород, таким образом, в глубинных геосферах находится в соединениях со щелочными металлами.

По представлениям В. В. Кесарева [145], компоненты первичного вещества планеты могут быть охарактеризованы как

аккумуляторы водорода (FeH_2) — восстановители и как аккумуляторы кислорода (CaO_2) — окислители. Взаимодействие гидридов с пероксидами протекает по реакции типа $\text{MeH}_2 + \text{MeO}_2 = \text{Me} + \text{MeO} + \text{H}_2\text{O}$.

По представлениям Н. П. Семененко [273], во внешнем ядре происходит разложение гидридов и гидрид-цианидов с образованием металлов и выделением водорода и углеводов.

Имеющиеся экспериментальные данные по растворимости водорода в расплавах железа с углеродом, кремнием, серой при низких давлениях [88, 89, 370] говорят о малой растворимости водорода в таких системах в силу его малого сродства к железу по сравнению с другими элементами. В то же время было показано [166], что с ростом давления сродство кремния к металлу увеличивается, а свободная энергия растворения кремния в жидком железе очень сильно уменьшается. Кроме того, водород образует с железом растворы внедрения и практически не понижает плотность железа, что является необходимым условием для ядра.

Изотерма растворимости водорода в жидких сплавах Fe—Si имеет четко выраженный минимум. Сродство Fe к Si настолько велико, что относительно слабо связанный водород выталкивается из расплава. Этому способствует частичная насыщенность (т. е. заметная доля ковалентности) связи Fe—Si [113]. В многокомпонентных расплавах Fe—C—Si—H растворимость водорода уменьшается с ростом концентраций углерода [164] и кремния [89, 219].

Не касаясь столь принципиального момента, как полное отсутствие экспериментальных данных и корректных термодинамических расчетов при высоких давлениях, надо отметить, что в работах, рассматривающих гидридные модели Земли, не принимаются во внимание и остаются неизвестными следующие аспекты общей проблемы состава ядра и мантии Земли: 1) какая стадия планеты рассматривается — недифференцированная Земля или современная Земля с ядром; 2) какие системы являются буферными — конденсированные фазы контролируют фугитивность летучих компонентов или наоборот, т. е. что является «функцией», а что «аргументом»; 3) насколько рассматриваемые модели согласуются с геофизическими (плотность, скорость сейсмических волн, существование границ в мантии и т. п.) и экспериментальными данными в статических и динамических условиях (синтез и распад пироксенов, оливинов, шпинелей).

Резюмируя, можно сказать, что в условиях недр Земли существование гидридов представляется чрезвычайно дискуссионным.

ГИПОТЕЗА МЕТАЛЛИЗОВАННОГО ЯДРА

В. Н. Лодочников [197] и У. Рамзей [591, 592] предположили, что нижняя мантия и ядро имеют одинаковый химический состав. По мнению У. Рамзея, на границе ядро — мантия при 1,36 Мбар

мантийные силикаты переходят в жидкую металлическую фазу. Этот переход, вероятно, по аналогии следовал из предположения Е. Вигнера и Х. Б. Хантингтона [666] о переходе твердого молекулярного водорода в металлическое состояние. Гипотеза об одинаковом строении ядра и мантии была принята Ф. А. Литлтоном [543, 544], по мнению которого, центральная область планеты плавилась, становилась плотнее и более сжимаемой. По мере роста ядра объем Земли уменьшается; общее радиальное уменьшение достигает примерно 300 км — разновидность контракционной гипотезы.

Дальнейшее развитие идея о силикатном ядре Земли получила в работах Б. Ю. Левина [191], Е. В. Артюшкова [24, 25], Е. Н. Люстиха [204, 205]. Она рассматривалась также В. Н. Жарковым [116] и В. А. Магницким [206]. Главное преимущество гипотезы металлизированных силикатов состоит в том, что она не встречает трудностей при объяснении происхождения плотных ядер Земли и Венеры: ядро должно было образоваться, когда давление в центре растущей планеты достигло критического значения. Кроме того, эта гипотеза устраняет различие между Землей и Луной в содержании металлического железа и уменьшает различие в содержании общего и металлического железа в планетах земной группы, за исключением Меркурия.

В предыдущих гипотезах силикатного ядра предполагалось, что материал мантии металлизуется практически весь, когда он попадает в условия соответствующих давления, температуры и снабжения теплом.

Е. В. Артюшков [24, 25] предложил новый вариант гипотезы. По его мнению, фазовый переход (т. е. металлизация) испытывает только один минерал из входящих в состав нижней мантии, тогда как остальные не металлизуются. Этот минерал условно назван металлогеном. Когда металлоген переходит в плотное и вместе с тем жидкое состояние, все прочие силикаты и окислы всплывают в нем и скапливаются у поверхности ядра; кроме того, они способны подняться сквозь твердую мантию, несмотря на огромную вязкость, и образовать верхнюю мантию. Если в составе мантии есть железо, то оно тонет в жидком металлогене, образуя субъядро, т. е. ядро разрастается за счет мантии [204, 205]. Предполагается, что наиболее вероятные претенденты на роль металлогена — Fe_2SiO_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO . Здесь необходимо отметить одно очень важное обстоятельство. Источник дифференциации в центральной области планеты постулируется существующим благодаря не только переходу в металлическое состояние, но — и это очень важно — переходу вещества в жидкое металлическое состояние, причем $dP/dT < 0$. Однако это принципиальное положение декларируется, поскольку фазовая диаграмма таких переходов неизвестна.

Гипотеза ядра, сложенного металлизированными силикатами, критиковалась во многих работах, например [14, 381]. Приво-

дятся следующие аргументы, говорящие о несостоятельности гипотезы силикатного ядра.

1. Плотность и упругость ядра мало отличаются от значений этих параметров у сжатого железа. Получение тех же характеристик у атомов в 2,5 раза более легких означало бы унификацию свойств элементов разной электронной структуры при размещении в одинаковых объемах различного числа атомов. Подобная унификация имеет место лишь у атомов при астрофизических давлениях, на много порядков превышающих давление центра Земли. Таким образом, эта идея является не оправданной для планет земной группы.

2. Магний и алюминий в металлическом состоянии имеют плотноупакованные кристаллические структуры и атомные веса, превышающие средний атомный вес материала мантии, тем не менее плотности при давлениях 1,5—3,0 Мбар у этих металлов на 50—60% меньше плотности вещества ядра.

3. Квантово-статистические расчеты не подтвердили образования у окислов и минералов состояний, равных по плотности веществу ядра Земли.

4. На обобщенной диаграмме Ф. Берча [105, 381] геофизические характеристики ядра расположены вблизи линии с атомным весом $\bar{M}=47$ и очень далеко от линий соединений с характерным для вещества мантии $\bar{M}=21,6$ (рис. 26).

5. Переход ферромагнетизальных силикатов и окислов в сверхплотные состояния не был экспериментально обнаружен в статических и динамических экспериментах при давлениях ядра и мантии Земли [12, 302, 485, 488, 548].

Результаты исследования ударной сжимаемости периклаза и стишовита до 2,6 Мбар [12] и две рассчитанные изотермы при 0 и 4000 К показали, что скачкообразного изменения плотности при давлениях ядра не происходит. Однако известно, что ряд окислов претерпевает полиморфные превращения, например Fe_3O_4 и Fe_2O_3 испытывают полиморфные переходы в интервале 300—500 и выше 800 кбар [359, 551, 638]. Для окислов, имеющих структуру NaCl (FeO , MgO), выдвинутое Н. Л. Бенделиани [40] предположение об их переходе в структуру CsCl в самое последнее время получило экспериментальное подтверждение [448, 489]. Предполагается также фазовый переход в стишовите. В. С. Урусов и Н. И. Хитаров [307] считают, что превращение SiO_2 (рутил) \rightarrow SiO_2 (флюорит) может происходить при давлениях порядка 1—1,5 Мбар. Возможность превращения стишовита в более плотные модификации находит косвенное подтверждение в ударно-волновых экспериментах. Так, при давлениях 700—900 кбар синтезирована модификация SiO_2 с $\rho_0 = 4,435 \text{ г/см}^3$ [93], а при давлениях до 1,0 Мбар — плотная модификация TiO_2 ; не исключено, что при этом происходит преобразование решетки рутила (к. ч. 6) в более плотную решетку типа флюорита (к. ч. 8). На основании экспериментальных данных

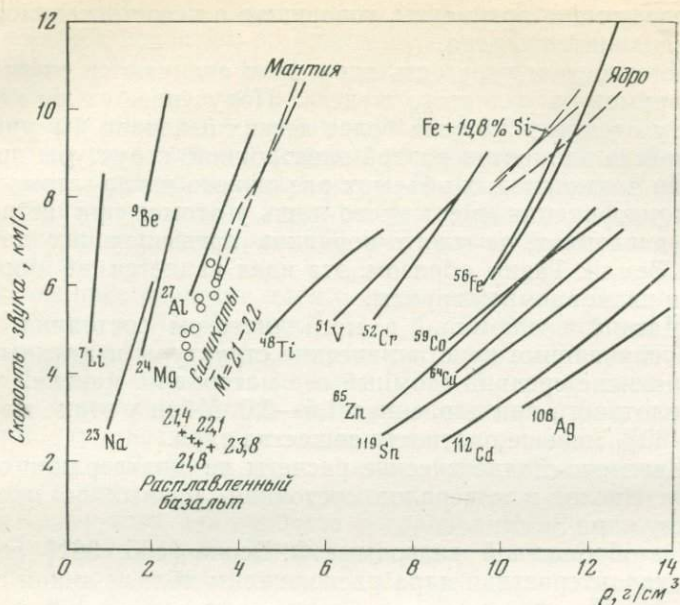


Рис. 26. Скорость звука как функция плотности для некоторых веществ. Числа указывают атомный вес элементов или средний атомный вес соединений (\bar{M}); области значений для мантии и ядра отмечены парами пунктирных кривых

по исследованию в ударных волнах TiO_2 , SnO_2 (рутил) и BaF_2 (флюорит) делается вывод, что стишовит не является конечным звеном в цепи превращений [276, 304]. При этом прослеживается последовательность превращений решетчатой от рутилоподобной через флюоритоподобную к орторомбической, а возможно, и к структуре MgCu_2 (оценка плотности SiO_2 в структуре MgCu_2 дает 10 г/см^3 для зоны внешнего ядра), и считается возможным интерпретировать химический состав ядра Земли (по крайней мере, внешнего) на основе гипотезы Лодочникова — Рамзея. Это заключение, правда, противоречит выводам этих же авторов [302, 303], сделанным при исследовании динамической сжимаемости горных пород и кварца и экспериментальным данным по сжатию периклаза, кварца, FeO , CaO [12, 488, 489, 548]. Кроме того, конечно, надо помнить, что прямых экспериментов, подтверждающих фазовые переходы в стишовите, нет.

Если бы удалось показать, что фаза, образующаяся в финале превращений флюоритоподобных соединений, обладает металлической проводимостью, то гипотеза об однородном составе Земли получила бы дополнительное (но не решающее) подтверждение. Электропроводность монокристаллов CaF_2 и BaF_2 была изучена за фронтом ударной волны в области перехода от к. ч. 8 к структуре с более высоким координационным числом. Резуль-

таты измерений свидетельствуют об отсутствии металлической проводимости в исследуемой области [159]. Вместе с тем в статических экспериментах при давлениях порядка 1—2 Мбар был зафиксирован скачок электросопротивления на образцах MgO, FeO, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, что можно интерпретировать как возникновение металлической проводимости [61, 65, 495—497] и что может служить существенным аргументом в защиту гипотезы металлизированного ядра. Но, как было показано выше, эта интерпретация отличается тем недостатком, что она может быть приписана (и это не менее интересно) восстановлению окисла до металла [182, 519]. В последующих экспериментах М. С. Гапты и А. Л. Руоффа [458] по металлизации Al₂O₃, проводивших идентификацию образца до и после опыта, скачок сопротивления не фиксировался вплоть до 1,2 Мбар. При статическом сжатии MgO до 1,0 Мбар [548] и ударном сжатии MgO, Al₂O₃ и TiO₂ до 0,8 Мбар [638] и CaO и FeO до 2,3 Мбар [488] переходы в металлическое состояние также не обнаружены (см. гл. 3).

Теоретические работы по уравнениям состояния SiO₂ и других соединений также не подтверждают существования подобных переходов. В работе [389] исследована зависимость плотность — давление для ряда соединений (пироп, кварц, диопсид, фаялит) и сделан вывод, что в металлической фазе, которая могла бы быть реальной на границе ядро — мантия, силикаты не достигают тех величин плотности, которые фиксируются сейсмическими данными.

Таким образом, совокупность имеющихся экспериментальных и теоретических данных и их анализ показывают несостоятельность концепции металлизированного ядра Земли; границу ядро — мантия следует рассматривать с точки зрения изменения химического состава, а не как фазовый переход.

ВАРИАНТЫ ЖЕЛЕЗНОГО ЯДРА

Обратимся теперь к рассмотрению состава ядра на основе железа. На рис. 26 представлена ставшая классической зависимость скорости звука от плотности некоторых металлов (диаграмма Ф. Берча), из которой вытекает, что никакая допустимая корректировка данных не позволяет сделать вывод о существовании ядра, состоящего из легких металлов или их кислородных соединений, как не допускает и существования мантии из тяжелых металлов [105, 380, 381]. Превращение легких компонентов в металлическое состояние не исключено, но плотность ядра обуславливает необходимое участие металлов переходной группы, из которой только железо присутствует в достаточном количестве.

Экспериментальное исследование ударного сжатия и распространения скорости волн в железоникелевых сплавах [11, 556] показало, однако, что плотность чистого железа и тем более ни-

келистого железа превышает плотность вещества внешнего ядра Земли, и тем самым подтвердило гипотезу Ф. Берча о несостоятельности концепции образования ядра такого состава: беспримесное железоникелевое внешнее ядро имело бы слишком высокую плотность и слишком низкую скорость звука, чтобы эти значения удовлетворяли геофизическим данным. Отсюда с необходимостью вытекает предположение о вхождении более легкого компонента (или компонентов) в состав ядра. На роль таких легирующих элементов теоретически могут претендовать кислород, углерод, сера, кремний.

ВХОЖДЕНИЕ КИСЛОРОДА В СОСТАВ ЯДРА

Растворимость кислорода в жидком железе

Хорошо известно, что различные газы, в том числе и кислород, могут растворяться в жидких металлах. Процесс растворения можно представить следующим образом: $1/2 O_2 = [O]$, где $[O]$ — раствор кислорода в жидком металле.

При растворении идеального двухатомного газа константа равновесия $K = a_O / \sqrt{P_{O_2}}$.

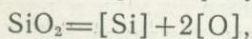
При малых концентрациях ($C \rightarrow 0$) $\gamma = 1$, следовательно, $C_O = K \sqrt{P_{O_2}}$, т. е. растворимость двухатомного газа в металлах прямо пропорциональна квадратному корню из парциального давления газа — закон Сивертса. Этот закон является следствием закона Генри и соблюдается лишь при сравнительно невысоких давлениях (не более нескольких десятков атмосфер).

Из металлургической практики известно, что кислород характеризуется ограниченной растворимостью в жидком железе. Парциальное давление кислорода над насыщенным раствором в жидком железе при $1600^\circ C$ составляет $4,65 \cdot 10^{-9}$ атм, что соответствует упругости диссоциации жидкого вюстита, образующего при $1600^\circ C$ окисную фазу, после того, как концентрация кислорода в железе достигает насыщения [161, 313].

Для реакции растворения кислорода под шлаком из собственного окисла $FeO(ж) = Fe(ж) + [O]$ получена следующая зависимость для предельной растворимости кислорода в жидком железе:

$$\lg [FeO] = - \frac{6320}{T} + 3,386, \quad \lg [\%O]_{нас} = - \frac{6320}{T} + 2,734.$$

При добавлении элементов-раскислителей содержание кислорода в жидком металле может значительно уменьшаться [57, 78, 161, 313]. В металлургии хорошо изучена реакция взаимодействия SiO_2 с расплавленным железом, в результате которой кремний и кислород образуют растворы с жидким железом:



где [Si] и [O] — растворы в жидком железе,

$$K = \frac{[O]^2 (\gamma_O^{Si})^2 [Si] (\gamma_{Si}^{Si})}{a_{SiO_2}},$$

отсюда

$$\ln [O] = \frac{1}{2} \ln K + \frac{1}{2} \ln a_{SiO_2} - \frac{1}{2} \ln [Si] - \frac{1}{2} \ln \gamma_{Si}^{Si} - \ln \gamma_O^{Si}.$$

Это уравнение можно проанализировать на наличие экстремума, взяв первую производную кислорода по кремнию $d \ln [O] / d [Si]$ и приравняв ее нулю. И. С. Куликов [161] указывает, что по экспериментальным данным экстремальная концентрация кремния 5—7%. Минимальное содержание кислорода при оптимальной концентрации кремния ~6% равно $2,7 \cdot 10^{-3}$ %.

При низких концентрациях кремния ($[Si] < 2,2 \cdot 10^{-3}$ %) в железе возможно образование железистых силикатов.

На рис. 27 приведена изотерма содержания кислорода в жидком железе при 1873 К в зависимости от концентрации кремния [161]. Левее точки *C* в продуктах раскисления образуются жидкие железистые силикаты. Точка *B* соответствует минимальному содержанию кислорода, точка *A* — предельной растворимости кислорода в кремнии при 1873 К.

В литературе имеются данные о совместном влиянии углерода и кремния на содержание кислорода в жидком железе [213, 313]. Равновесные соотношения между углеродом и кислородом в жидком железе, насыщенном углеродом, для различных концентраций кремния и температур изучались в [213]. Из экспериментальных данных следует, что содержание кислорода при высоких содержаниях кремния чрезвычайно мало. Из работы [213] можно сделать и другие выводы: 1) при постоянной температуре равновесные содержания углерода и кислорода постепенно понижаются с возрастанием концентрации кремния; 2) для равных содержаний кремния в интервале его сравнительно низких концентраций содержание углерода и кислорода повышается с увеличением температуры; 3) при высоких концентрациях кремния содержание углерода повышается, а содержание кислорода уменьшается с повышением температуры.

В сульфидно-окисных системах FeO—FeS—SiO₂ при постоянной концентрации общего железа и 1 атм введение серы умень-

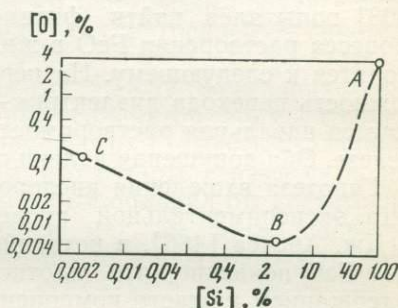


Рис. 27. Изотерма кислорода в системе Fe—Si—O при 1873 К, по [161]

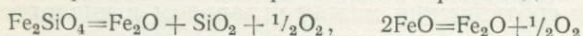
шает активность FeO [217]. При высоких давлениях в системе Fe—S—O введение серы очень сильно уменьшает содержание кислорода [665].

Кислород в составе ядра

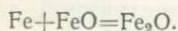
В литературе обсуждалось несколько моделей ядра Земли, в составе которого в качестве примесного элемента рассматривается кислород. Возможность вхождения кислорода в состав ядра в виде FeO (без геохимической аргументации) не исключалась в работах Р. Т. Рейнольдса и др. [595] и Л. В. Альтшулера и др. [14]. А. Е. Рингвуд в одной из своих последних работ [603] попытался найти физико-химическое обоснование для процесса растворения FeO в жидком железе. Его рассуждения сводятся к следующему. На первом этапе предполагается возможность перехода диэлектрик — металл в FeO, а затем допускается идеальная растворимость металлического FeO в жидком железе. Оба допущения далеки от реальности.

Гипотеза вхождения кислорода в состав ядра была подвергнута экспериментальной проверке в работе Р. Джинлоза и Т. Дж. Аренса [488], в которой на основании ударного сжатия Fe и FeO показано, что плотность такого состава с 50%-ным содержанием каждого компонента по массе удовлетворяет плотности ядра (рис. 28). Эти данные, таким образом, показывают определенную геофизическую аргументированность гипотезы, но сами же авторы отмечают отсутствие геохимической аргументации. Кроме того, неопределенной физической характеристикой является скорость звука в расплаве Fe—FeO; будет ли она в соответствии с диаграммой Ф. Берча согласовываться со свойствами ядра, остается неясным.

О. Г. Сорохтин [284] для объяснения природы внешнего ядра предположил, что оно состоит из одновалентной окиси железа, образование которой может происходить по реакциям



с выделением свободного кислорода. Эта гипотеза была поддержана К. Е. Булленом [398], в работах которого предполагается такой механизм для образования Fe₂O:



По мнению О. Г. Сорохтина, внутреннее ядро — железное или железоникелевое.

Предполагаемое существование Fe₂O базируется на возможности электронно-фазовых переходов в железе и окислах при сверхвысоких давлениях. В нормальном состоянии железо характеризуется электронной конфигурацией 3d⁶4s², поэтому теоретически под влиянием давления возможны две электронные перестройки: 3d⁶4s² → 3d⁷4s¹ → 3d⁸4s⁰, после первой из которых у железа могут появиться свойства одновалентного металла.

Предполагается также, что температура плавления Fe_2O не должна быть высокой, что соответствует жидкому состоянию вещества внешнего ядра. Однако экспериментальные данные по ударному сжатию FeO [488] и квантовомеханические расчеты [395, 397] не показали возможности электронно-фазовых переходов при давлениях недр Земли.

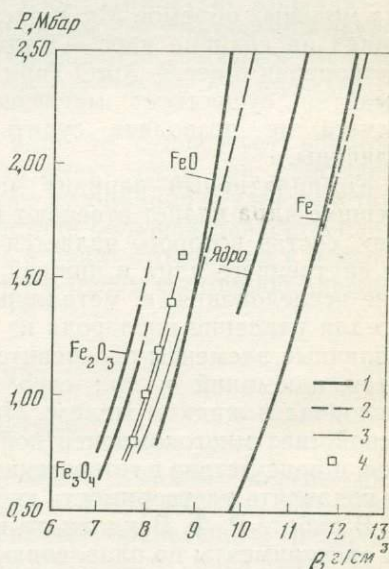
В. А. Дубровский и В. Л. Паньков [112] также предполагают, что ядро состоит в основном из окислов железа. Аргументы основаны на том, что при высоких давлениях существенную роль может начать играть перекрытие полузаполненных d -электронных орбит атомов железа как между собой, так и с заполненными орбитами ионов кислорода, что создаст дополнительную валентную связь. Для внешнего ядра здесь предлагается в качестве основного вещества FeO , для внутреннего — гипотетические окислы Fe_3O или Fe_2O .

В этих гипотезах, компромиссных между железоникелевым ядром и ядром из металлизированных силикатов, примечательной чертой которых является одновременно их схожесть и различие, основная идея заключается в том, что авторы стремятся подобрать такой материал для ядра, который обладал бы достаточной распространенностью, теоретически мог бы металлизироваться при высоких давлениях и имел бы подходящую плотность, сравнимую с плотностью ядра.

Следует отметить, что корректность такой гипотезы может оказаться весьма спорной, так как сама возможность образования гипотетических окислов (Fe_2O , Fe_3O) в высшей степени проблематична. Кроме того, следует постулировать металлическую проводимость окислов в условиях ядра. Электрические свойства окислов переходных металлов являются довольно своеобразными: они могут вести себя как металлы, подобно одноокисному титану (TiO), или же как изоляторы, примером чего является одноокисный марганец (MnO), хотя вильсоновская теория предсказывает металлическое поведение в обоих случаях, поскольку $3d$ -оболочки заполнены частично [367].

Рис. 28. Сейсмологическое распределение плотности в ядре и соотношения плотность — давление

- 1 — для ударно-сжатых железа и его окислов, по [488];
- 2 — поправка на температуры ядра;
- 3 — смеси: $1/3 (\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, $1/4 (\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$;
- 4 — по [13, 14]



Металлизация окислов носит, однако, предположительный характер, хотя и основывается на экспериментальных данных Л. Ф. Верещагина и др. [61, 65], Н. Каваи и др. [495—497], наблюдавших скачок сопротивления в окислах SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и других при статических давлениях в 1—2 Мбар. Как было показано выше, интерпретация этих опытов может быть иной.

Непосредственные экспериментальные данные [488] по ударному сжатию FeO до 2,3 Мбар предполагают наличие фазового перехода в FeO и связывают его с переходом из структуры NaCl в структуру CsCl. Эти авторы обсуждают также возможность и металлизации, и электронных переходов в FeO, но приходят к заключению, что эти варианты не согласуются с полученными экспериментальными данными. Согласно оценкам разных авторов [444, 575, 635], электронный переход в FeO, предположительно возможный в интервале 250—550 кбар, должен сопровождаться большим изменением объема ($\sim 20\%$) и значительным увеличением модуля сжатия, что также не согласуется с экспериментальными данными [488]. Кроме того, эти данные и физические свойства ядра, выведенные из сейсмических наблюдений [105, 388], показывают, что внутреннее ядро состоит из практически чистого железа. Поэтому нет оснований усложнять природу внутреннего ядра предположениями об окисном составе в гипотетических структурах типа Fe_2O , Fe_3O и т. п.

Существует также гипотеза о наличии кислорода в жидком железе в виде MgO. Б. Дж. Олдер [354] при рассмотрении взаимодействия ядра и мантии сделал попытку представить этот процесс в виде растворения периклаза в жидком железе. Из очень грубого расчета в приближении регулярных растворов, проведенного без учета коэффициентов активности и парциальных мольных объемов MgO, растворенного в железе, при P - T условиях на границе ядро — мантия предполагается возможность растворения 6 вес. % MgO (при этом также не учитывается, что в мантии существует магнезиовюстит, а не периклаз). Метод расчета не позволяет судить о достоверности полученной величины.

Компилятивный вариант этих гипотез предполагает, что внешние ядра планет отвечают некоторому эвтектическому расплаву, состав которого является промежуточным между составами внутреннего ядра и нижней мантии [484]. Термодинамические исследования и металлургическая практика показывают, что для удаления кислорода из жидкого железа надо применять различные элементы-раскислители: углерод, кремний, марганец, титан, алюминий и др.; сера также понижает растворимость кислорода в жидком железе. При высоких давлениях аналогия в свойствах многокомпонентной системы, по-видимому, сохраняется, и присутствие в гетерогенной мантии таких элементов должно подавлять растворимость кислорода в железе.

В работе Р. Ф. Вендландта и Дж. С. Хюбнера [665] приведены эксперименты по плавлению в системе Fe—S—O при 30 кбар.

А. Дж. Налдрет [570] показал, что при 1 атм существует эвтектика троилит+вюстит+Fe=жидкость при 915°С, жидкость содержит примерно 68 вес.% Fe и 7,5—9% O. При 30 кбар эвтектический состав Fe—FeS содержит лишь менее 1% кислорода. Авторы отмечают, что из их результатов не следует вхождение кислорода в состав ядра в присутствии серы.

В целом гипотеза вхождения кислорода в состав ядра не лишена интереса. В самое последнее время она подкреплена экспериментальными данными по ударному сжатию Fe и FeO [487, 488]. Однако надо признать, что вся последующая аргументация носит весьма условный характер и базируется лишь на геофизических данных о плотности ядра и гипотетической стереохимии железа при высоких давлениях. Кроме того, полное пренебрежение физикохимией процессов вносит лишь дополнительные затруднения в решение проблемы состава ядра, не снимая при этом существующих ранее.

Игнорируется, например, тот факт, что чистых соединений закисного железа в мантии нет. Существуют лишь твердые растворы оливина, шпинели, пироксенов, магнезиовюстита. Об этом свидетельствуют как геологические наблюдения и геофизические данные, так и многочисленные эксперименты при высоких *P* и *T*, проводимые в статических и динамических условиях. Экспериментально или термодинамически распад твердых растворов пока не установлен.

Образование подобных гипотетических окисных структур (Fe₂O, Fe₃O) требует соответствующего изменения химического потенциала кислорода. Однако присутствие в недифференцированной Земле металлического железа и двухвалентного в форме силикатов или магнезиовюстита с необходимостью приводит к буферной системе FeO—Fe, контролирующей химический потенциал кислорода в недрах Земли. Образование таких соединений, как Fe₂O или Fe₃O, с этой точки зрения также представляется необъяснимым.

Если кислород присутствует в ядре, то существует возможность расслоения расплава, как это имеет место при атмосферном давлении. Двухфазовая жидкая ассоциация будет неустойчива в гравитационном поле вследствие большой разности плотностей двух жидкостей (Fe и FeO) и будет стремиться к расслоению, что противоречит гомогенному в целом состоянию внешнего ядра [105, 487].

ВХОЖДЕНИЕ СЕРЫ В СОСТАВ ЯДРА

Растворимость серы в жидком железе

Термодинамическое поведение серы в жидком железе при 1 атм изучалось во многих работах [122, 160, 313, 330, 370]. Измерения активности серы в расплаве, проведенные разными методами, обнаруживают удовлетворительное совпадение.

В бинарных сульфидных расплавах Me (Fe, Ni, Co)—S установлены знакопеременные отклонения от закона Рауля: сильные отрицательные отклонения для металлов при составах, близких к стехиометрии ($\gamma_{\text{Fe}}=0,05$), и существенные положительные отклонения ($\gamma_{\text{Fe}} \approx 1,5$) в области составов, близкой к кристаллизации металла из расплава; для серы во всем диапазоне составов наблюдаются сильные отрицательные отклонения. Прочность связи с серой в сульфидных расплавах увеличивается в ряду Fe—Co—Ni. Сильные отрицательные отклонения от закона Рауля свидетельствуют о весьма заметной прочности связи металлов с серой и указывают на наличие ближнего порядка и на микронеоднородное строение расплавов. При добавлении никеля к расплаву стехиометрического сульфида железа γ_{Fe} резко возрастает, причем содержание железа заметно уменьшается; γ_{Fe} увеличивается почти в 30 раз при уменьшении X_{Fe} от 0,5 до 0,2. Такая зависимость указывает на перераспределение серы в расплаве Fe при внесении в него никеля, в результате чего прочность связи железа с расплавом уменьшается и коэффициент активности возрастает. Это согласуется с большей прочностью связи никеля с серой по сравнению с железом [318].

Расчеты И. С. Куликова [160] указывают на наличие химического взаимодействия иона серы S^{2-} в железе, т. е. можно утверждать, что сера, растворенная в железе, не находится в виде S^{2-} , а химически взаимодействует с металлом; вероятнее всего, сера, растворенная в железе, находится в состоянии химического соединения $[\text{FeS}]$ с несколько большей поляризацией иона серы, чем в состоянии чистого FeS.

Коэффициенты активности серы в насыщенных железоуглеродистых расплавах при концентрациях кремния до 10—20 вес. % в интервале температур 1673—1900 К определяются выражениями [122]

$$\lg \gamma_{\text{S}}^{\text{Si}, \text{C}_{\text{нас}}} = 0,74 + (0,24 - 1 \cdot 10^{-4} t^{\circ} \text{C}) \cdot [\% \text{Si}],$$

$$\lg (\gamma_{\text{S}}^{\text{Si}, \text{C}_{\text{нас}}} - 2) = 0,55 + (0,348 - 1,4 \cdot 10^{-4} T) \cdot [\% \text{Si}],$$

$$\lg \gamma_{\text{S}}^{\text{Si}, \text{C}_{\text{нас}}} = -1300/T + 1,473 + 0,047 \cdot [\% \text{Si}] + 0,0024 \cdot [\% \text{Si}]^2.$$

Из уравнений видно, что при постоянной температуре коэффициент активности серы увеличивается с ростом концентрации кремния в расплаве. В общем случае P, C, Al и Si (элементы расположены по возрастающей степени влияния) повышают коэффициент активности серы и понижают ее растворимость в жидком железе, как установлено в обобщающем исследовании Ч. У. Шермана и Дж. Чипмена [333]. Их введение в расплав уменьшает концентрацию «свободного» железа, что вызывает падение растворимости серы [113].

Растворимость серы в жидком железе при высоких давлениях и влияние давления на эвтектику в системе Fe—FeS примерно до 100 кбар изучены в ряде работ. При 1 атм температура эвтектики 988°С, а состав—44 ат. % (31 вес. %) серы. В работе

Р. Бретта и П. М. Белла [393] методом закалки было показано, что при 30 кбар температура эвтектики практически такая же, как при 1 атм, а содержание серы уменьшалось до 26,5 вес.%. В работе Дж. Кеннеди и Б. Н. Рыженко [143] система Fe—FeS исследовалась методом ДТА. Было установлено, что температура эвтектики возрастает в виде расплывчатого максимума примерно до 1015°С при 30—40 кбар и снижается до 1005°С при 60 кбар. Состав эвтектики с ростом давления смещается в сторону обогащения железом, достигая 22,5 вес.% серы при 60 кбар. Авторы [143] отмечают, что если отношение S:Fe продолжает уменьшаться с ростом давления, то температура эвтектики должна начать повышаться при приближении к чистому железу.

Т. М. Ассельман [654, 655] изучил поведение эвтектики Fe—FeS в аппарате типа «белт» в диапазоне 30—100 кбар. Скорректированные по температуре данные хорошо согласуются с данными Дж. Кеннеди и Б. Н. Рыженко [143] — до 45 кбар.

Моновариантная кривая $Fe+FeS \rightleftharpoons$ расплав показывает изменение наклона температуры плавления эвтектики при 52 кбар и 996°С (скорректированная температура ~ 1016°С), что может быть обусловлено фазовым переходом в троилите, ранее обнаруженным дифрактометрически [643]. При давлении 100 кбар температура эвтектики $1158 \pm 18^\circ\text{C}$, состав отвечает 23,6 вес.% серы [654, 655].

Серa в составе ядра. Проблема калия

По-видимому, впервые идея о нахождении серы в глубоких слоях Земли была выдвинута В. Гольдшмидтом в 1922 г., а затем она была поддержана Г. Тамманом [642]. В обеих работах аргументация основывалась на аналогиях с металлургическими процессами, а ссылки на метеориты играли второстепенную роль. Авторы исходили из концепции огненно-жидкого образования Земли и полагали, что смесь силикатов, сульфидов и железа распадается при температурах выше точки плавления на три несмешивающиеся жидкости аналогично процессам, протекающим в доменной печи. Впоследствии гипотеза дифференциации Земли в жидком состоянии была признана несостоятельной.

Спустя примерно 50 лет идея о вхождении серы в состав ядра получила второе рождение. Она широко обсуждалась в работах [392, 530, 555, 566, 567].

Эта идея привлекательна тем, что она открывает путь к объяснению дефицита ряда элементов в мантии, что устранило бы возражения против хондритовой модели Земли. В. Р. Марти и Х. Т. Холл провели сопоставление относительных содержаний летучих элементов (галогены, благородные газы, азот, углерод, сера, вода) в земной коре и мантии (принимается пиrolитовый состав мантии) с их содержаниями в хондритовых метеоритах. Содержание серы оказалось уменьшенным на несколько порядков. Предполагается, что сера должна была бы скорее входить

в состав ядра, чем не входит, т. е. из наличия дефицита серы в коре и мантии предполагается, что сера вошла в состав Fe—S расплава, образовавшего ядро [566, 567].

Альтернативное объяснение дефицита заключается в том, что сера могла быть потеряна на допланетной стадии в результате окислительно-восстановительных процессов [598, 600, 604].

Сторонники гипотезы вхождения серы в ядро считают, кроме того, что щелочные элементы (K, Rb, Cs) при высоких P и T приобретают халькофильные свойства и также могут концентрироваться в ядре [530, 566, 567]. Присутствие калия в ядре было бы, конечно, чрезвычайно интересным для термической истории Земли. Квантовомеханические расчеты [394] как будто показывают, что при высоких давлениях ионный радиус K становится сравнительным с радиусом Fe, а его электронная структура становится аналогичной структуре переходного металла; по этой причине допускается возможность вхождения K в ядро. Попытка экспериментального изучения распределения калия между реддеритом $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (минерал, идентифицированный в каменных метеоритах) и расплавом Fe—FeS при температурах, примерно на 40° превышающих температуру эвтектики Fe—FeS, сделана К. А. Готтелем [446]. Образование K_2S происходит по реакции $K_2Mg_5Si_{12}O_{30} + FeS \rightarrow K_2S + Fe + MgSiO_3 + SiO_2$.

Экспериментально определенное среднее весовое значение $K_2S/FeS = 3,34 \cdot 10^{-3}$ при $1030^\circ C$ является, по мнению автора, достаточным для экстрагирования калия в расплав Fe—FeS, который впоследствии формирует ядро Земли. Однако В. Оверсби и А. Е. Рингвуд [583] нашли, что при 15 кбар и $1100^\circ C$ отношение $K_{\text{базальт}}/K_{\text{сульфид}} = 150$, т. е. сдвинуто резко в сторону базальта. С этими результатами согласуются экспериментальные данные [444] по распределению K в системе K—Fe—S при $1100^\circ C$ и 18—40 кбар и [626] по распределению K между силикатом и сульфидной жидкостью. Авторы [444] полагают, что растворимость K в расплаве Fe—S очень мала в присутствии избытка металлического железа, и говорят о несмесимости жидкостей состава K_2S и Fe. Авторы [626] при изучении образцов метеорита Алленде не обнаружили K в сульфидном расплаве, хотя силикатная жидкость содержала 0,1% K_2O . Экспериментальные данные, таким образом, показывают, что идея о халькофильности калия при высоких давлениях является пока не доказанной, и поэтому предположение о вхождении K в состав ядра должно рассматриваться с большой осторожностью.

Геохимические соображения по вхождению серы в ядро получили поддержку в работах по исследованию системы Fe—S при высоких давлениях в статических и динамических условиях [346, 506, 654, 655].

В статических экспериментах [654, 655] получены данные по соотношениям давление — температура — состав эвтектики в системе Fe—FeS и показано, что температура плавления эвтектической смеси Fe+FeS значительно ниже температуры плавления

ния железа. При рассмотрении (чисто качественном) термической истории Земли предполагается, что расплавление такой системы происходит при более низких температурах, чем в других моделях образования ядра. Это позволяет ядру образоваться очень скоро после или даже в период аккреции. При этом термическая история Земли основывается на идеях Т. С. Хэнкса и Д. Л. Андерсона [461] о короткой временной шкале аккреции, которые плохо согласуются с наиболее надежными космогоническими воззрениями [269, 663].

Д. А. Кинг и Т. Дж. Аренс [506] измерили ударную сжимаемость $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ в интервале 198—405 кбар. Исходя из более крутого хода экспериментальной ударной адиабаты по сравнению с вычисленной из ультразвуковых измерений и учитывая полиморфное превращение в троилите, авторы считают, что точки для $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ при 280—406 кбар относятся к фазе высокого давления, а точка при 199 кбар — к смеси фаз высокого и низкого давления. Плотность фазы низкого давления $\rho_0 = 4,56 \text{ г/см}^3$, а экстраполированная к 1 атм плотность фазы высокого давления $\rho_0 = 5,2 \div 5,6 \text{ г/см}^3$. Предполагается, что первая из них соответствует структуре типа NiAs (к. ч. $\text{Fe} = 6$), вторая — структуре типа CsCl (к. ч. $\text{Fe} = 8$).

Д. А. Кинг и Т. Дж. Аренс, экстраполируя экспериментальные данные на область внешнего ядра Земли при 3500°C , полагают, что смесь $\text{Fe} + \text{Fe}_{0,9}\text{S}$ от 26 до 31% FeS (10—12 вес.%) удовлетворяет значению плотности на границе ядро — мантия. Эти авторы приходят к заключению, что содержание 10—15 вес.% серы в ядре не противоречит геофизическим данным. В последующей работе Т. Дж. Аренс [346] расширил диапазон ударного сжатия $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ до 1,6 Мбар. Построив изотермические сечения содержания серы — плотность сплава и сопоставив их с геофизической плотностью ядра, он нашел, что содержание примерно 10—6 вес.% серы (концентрация с глубиной уменьшается) во внешнем ядре не противоречит геофизическим данным. Экстраполяция данных по ударному сжатию $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ с учетом фазового перехода проведена Т. М. Ассельманом [655]. В расчетах термическим расширением фаз при высоких давлениях пренебрегалось, данные по сжимаемости оценены при 25°C . С использованием данных по плотности и сжимаемости Fe и $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ оценена зависимость P - T -состав эвтектики при давлениях ядра и мантии Земли. Если сделанные в расчетах допущения достаточно корректны и экстраполяция к высоким давлениям не приводит к большим ошибкам, то на границе ядро — мантия эвтектическая температура и состав составляют примерно 1800°C и 17,5 вес.% серы, а на границе внешнее — внутреннее ядро — 2100°C и 15 вес.% серы, что вдвое превышает оценки Т. Дж. Аренса [346].

Эти оценки, по-видимому, не согласуются с сейсмическим распределением скоростей упругих волн в ядре. Их обработка показывает [356], что если концентрация FeS во внешнем ядре

равна 9%, то она, наоборот, должна увеличиться до 20% в слое F (граница внешнее — внутреннее ядро), и неизвестно, можно ли это согласовать с составом внутреннего ядра, состоящего из практически чистого железа. Не ясна также их согласованность с прямыми экспериментальными данными С. Б. Кормера и А. И. Фунтикова [154], согласно которым плотность ударно-сжатого сульфида железа, содержащего 60% железа ($\rho_0 = 4,74 \text{ г/см}^3$), при 2,6 Мбар составила $8,9 \text{ г/см}^3$ вместо $11,5 \text{ г/см}^3$ [289] для реального состава ядра Земли.

Т. М. Ассельман [655] отмечает, что присутствие никеля мало влияет на P - T состав эвтектики и плотности при давлениях ядра и мантии. Это утверждение находится в определенном противоречии с термодинамическими свойствами системы Fe-Ni-S (сродство серы к никелю значительно больше, чем к железу), о чем говорилось выше. Однако с этим можно согласиться, так как влияние никеля относится к учету уже более тонкого эффекта, который не изменяет принципиальной картины термодинамического поведения системы. Приведенная выше оценка температуры в жидком Fe-Ni-S ядре представляет собой возможный нижний предел; верхним пределом является $T_{пл}$ чистого железа или никелистого железа на границе внешнее — внутреннее ядро. Температура плавления чистого железа на этой границе оценивается в $\sim 4250^\circ \text{C}$ [470] или $3460\text{—}3870^\circ \text{C}$ [540].

Анализ изложенного материала показывает, что имеющиеся данные не позволяют с достоверностью судить о возможности или невозможности вхождения серы в состав ядра. Геохимические, геофизические и экспериментальные доказательства гипотезы неоднозначны, а ее физико-химическая обоснованность отсутствует полностью.

В рамках гипотезы гомогенной аккумуляции при конденсации вещества водородной протопланетной туманности образование больших масс сульфида железа непонятно. При 1500°C равновесие $\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$ протекает вправо при $\text{H}/\text{S} \gg 70$. В то же время, как отмечает А. Е. Рингвуд [599], солнечное отношение $\text{H}/\text{S} \approx 5000$, что в 700 раз больше, чем нужно для стабильности троилита. Об этом же говорят и расчеты [469].

Согласно модели однородной аккумуляции [566, 567], состав Земли на 40% совпадает с составом углистых хондритов, на 50% — с составом обыкновенных хондритов и на 10% — железных метеоритов. Температура плавления смеси Fe—FeS, по их мнению, близка к эвтектической во всем диапазоне давлений, а расплав находится в жидком состоянии до тех пор, пока не достигнет глубины, примерно соответствующей современной границе между внешним и внутренним ядром. Однако при этом возникает очень серьезный вопрос: каков непосредственно механизм образования ядра такого состава? Для его понимания необходимым условием является рассмотрение окислительно-вос-

становительных реакций с участием серы при P - T условиях мантии.

Совершенно невозможно представить механизм формирования ядра так, чтобы расплав $Fe-S$, просачиваясь через мантию, не подвергался бы на тех или иных ее горизонтах окислению с выделением большой массы SO_2 или восстановлению с выделением большой массы H_2S . Однако мы не знаем пока таких процессов. Работы в этом направлении отсутствуют полностью, и это является одним из серьезных пробелов в «биографии» $Fe-S$ ядра.

В рамках гипотезы гетерогенной аккумуляции, вероятно, можно было бы принять образование $Fe-S$ ядра непосредственно в период аккреции протопланетного облака. Это позволило бы избежать рассмотрения окислительно-восстановительных условий в мантии, но доказательства этого постулата будут тогда связаны не с меньшими, а с большими трудностями: а) возможность гетерогенной аккреции; б) доказательство короткой шкалы аккреции; в) фракционирование серы в этой части туманности; г) термодинамические, химические, физические и механические доказательства образования $Fe-S$ ядра и т. д.

ВХОЖДЕНИЕ УГЛЕРОДА В СОСТАВ ЯДРА

Термодинамические свойства расплавов $Fe-C$ при 1 атм

Термодинамике железоуглеродистых сплавов и расплавов посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Наиболее полные сведения по физическим и физико-химическим свойствам системы $Fe-C$ можно найти в работах Л. С. Даркена и Р. В. Гурри [102], О. А. Есина и П. В. Гельда [113], А. А. Вертмана и А. М. Самарина [66], Б. Н. Могутнова и др. [216], П. В. Гельда и др. [88], И. С. Куликова [160].

Имеющиеся данные о железоуглеродистых расплавах позволяют рассматривать их как растворы внедрения, поскольку некоторые особенности последних сохраняются и в жидком состоянии.

Для растворения графита в жидком железе

$$C_{гр} = [C]_{\text{беск. разб. p-p}} \quad (5.1)$$

Л. С. Даркен и Р. В. Гурри [102] предложили в качестве стандартного состояния принять условие $\gamma_c = 1$, когда $X_c \rightarrow 0$. Эти авторы высказали предположение, что во всем интервале концентраций, вплоть до насыщения расплава углеродом, коэффициент активности последнего в рамках теории регулярных растворов можно представить следующим образом:

$$\lg \gamma_c = \alpha X_{Fe}^2, \quad (5.2)$$

где α не зависит от состава, но может зависеть от температуры. Чтобы определить изменение α с изменением температуры, вычисления должны быть проведены в следующих точках: в точке графитовой эвтектики при 1153°C , в точке равновесия $\delta-\gamma$ — жидкость ($\sim 1600^\circ\text{C}$) и по упругости пара при 2650°C . Если определенные по этим данным значения α нанести на график в зависимости от обратной температуры, то получается прямая линия. Это свидетельствует о том, что при высоких температурах ($\geq 2000^\circ\text{C}$) раствор приближается к идеальному.

При неопределенном выборе стандартного состояния в уравнение регулярного раствора следует ввести вспомогательную константу (I)

$$\lg \gamma_{\text{C}} = \alpha X_{\text{Fe}}^2 + I. \quad (5.3)$$

В стандартном состоянии при $\gamma_{\text{C}}=1$, когда $X_{\text{C}}=0$, ($X_{\text{Fe}}=1$) $I = -\alpha$. Следовательно,

$$\lg \gamma_{\text{C}} = \alpha (X_{\text{Fe}}^2 - 1). \quad (5.4)$$

Если в качестве стандартного состояния углерода выбрать графит, то I можно вычислить из условия, что для жидких сплавов, насыщенных графитом, $a_{\text{C}}=X_{\text{C}}\gamma_{\text{C}}=1$ и, следовательно, $\gamma_{\text{C}}^{\text{нас}}=1/X_{\text{C}}^{\text{нас}}$. Отсюда и из уравнения (5.3) имеем

$$I = -\lg X_{\text{C}}^{\text{нас}} - \alpha (X_{\text{Fe}}^{\text{нас}})^2 \quad (5.5)$$

и

$$\lg \gamma_{\text{C}} = -\lg X_{\text{C}}^{\text{нас}} + \alpha [(X_{\text{Fe}})^2 - (X_{\text{Fe}}^{\text{нас}})^2]. \quad (5.6)$$

А. Рист и Дж. Чипман [257] измеряли активности растворенного углерода в жидком железе как функцию концентрации и температуры на основе изучения равновесия



где $[\text{C}]$ — углерод, растворенный в жидком железе.

Экспериментальные изотермы характеризуются уравнением типа

$$\lg K' = \lg K + \lg \gamma_{\text{C}}, \quad (5.8)$$

где

$$K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} X_{\text{C}}}, \quad K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}}.$$

Наклон изотермы пропорционален $1/T$, что следует из обработки системы железо — углерод Л. С. Даркеном и Р. В. Гурри. Выведенное ими уравнение (5.2), следовательно, можно представить в виде

$$\lg \gamma_{\text{C}} = -\frac{A}{T} (1 - X_{\text{Fe}}^2), \quad (5.9)$$

где A — постоянная, в данном случае $A = -4450$.

Тогда общее экспериментальное уравнение для коэффициента активности углерода будет

$$\lg \gamma_C = \frac{4450}{T} (1 - X_{Fe}^2). \quad (5.10)$$

Это уравнение описывает значения γ_C для расплавов, содержащих менее 2% С. Вводя соответствующую поправку, А. Рист и Дж. Чипман [257] предложили уравнение, пригодное для растворов любой концентрации вплоть до насыщения:

$$\lg \gamma_C = \frac{4350}{T} [1 + 4 \cdot 10^{-4} (T - 1770)] (1 - X_{Fe}^2). \quad (5.11)$$

При описании термодинамических свойств жидких растворов железо — углерод обычно приходится прибегать к различным упрощающим моделям. При этом предполагается, что, например, в системе А—В существуют не все типы взаимодействий АВ, А₂В, А₃В, АВ₂, АВ₃ и т. д., а только наиболее простые, такие, как АВ, чтобы можно было рассматривать достигнутое равновесие при упорядочении как реакцию в гомогенной фазе, описываемую через закон действующих масс, или как квазитрехкомпонентную систему А—В—АВ [620].

Влияние температуры на растворимость углерода в жидком железе в интервале примерно 1200—2000° С изучалось во многих работах и описывается следующими довольно хорошо согласующимися друг с другом уравнениями [88, 161]:

$$[\% C_{\text{нас}}] = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} \cdot t^\circ \text{С}, \quad (5.12)$$

$$[\% C_{\text{нас}}] = 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot t^\circ \text{С}, \quad (5.13)$$

$$[\% C_{\text{нас}}] = 1,23 + 2,69 \cdot 10^{-3} \cdot t^\circ \text{С}, \quad (5.14)$$

$$\lg X_{C_{\text{нас}}} = -560/T - 0,375, \quad (5.15)$$

$$\lg X_{C_{\text{нас}}} = -12,728/T + 0,727 \lg T - 3,049. \quad (5.16)$$

Выведем теперь аналитические выражения для свободной энергии процесса растворения графита в растворе с определенными молярными долями углерода и железа.

А. Рист и Дж. Чипман [257] для реакции (5.1) определяли

$$\Delta G_T^0 = 5400 - 4,0T, \quad (5.17) \quad \lg K = -1180/T + 0,87. \quad (5.18)$$

Эти соотношения соответствуют процессу растворения графита в жидком железе с образованием бесконечно разбавленного раствора. Так как величина K от концентрации не зависит, то последнее выражение представляет собой температурную зависимость активности углерода в насыщенном растворе и, следовательно,

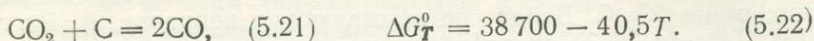
$$\lg a_{C_{\text{нас}}} = -1180/T + 0,87. \quad (5.19)$$

Величина 5400 кал есть теплота растворения графита в жидком железе с образованием бесконечно разбавленного раствора.

Уравнения (5.17) и (5.18) получены путем сопоставления экспериментально изученной реакции (5.7), для которой

$$\Delta G_T^0 = 33\,300 - 36,5T, \quad (5.20)$$

с реакцией



Свободная энергия реакции

$$[\text{C}]_{\text{беск. разб. р-р}} = [\text{C}]_{\text{XC}} \quad (5.23)$$

определяется выражением

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}^M = RT \ln X_C + \bar{G}^E. \quad (5.24)$$

Первое слагаемое представляет собой идеальную парциальную молярную свободную энергию растворения углерода. Второе слагаемое соответствует избыточной парциальной молярной свободной энергии углерода:

$$\begin{aligned} \bar{G}^E &= 4,575T \lg \gamma_C = \\ &= 19\,900 [1 + 4 \cdot 10^{-4} (T - 1770)] (1 - X_{\text{Fe}}^2), \end{aligned} \quad (5.25)$$

где $\lg \gamma_C$ определяется уравнением (5.11).

Следовательно, для обеих стадий суммарного процесса

$$C_{\text{гр}} = [\text{C}]_{\text{XC}} \quad (5.26)$$

имеем окончательное выражение

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_T^0 &= 5400 - 4,0T + RT \ln X_C + 19\,900 [1 + 4 \cdot 10^{-4} \times \\ &\times (T - 1770)] (1 - X_{\text{Fe}}^2). \end{aligned} \quad (5.27)$$

Термодинамические свойства углерода, растворенного в жидком железе, существенно зависят от концентрации кремния в расплаве. Из опыта, накопленного в металлургии, известно, что элементы, повышающие коэффициент активности углерода в железе (P, S, Ni, Al, Si и др.), понижают растворимость и способствуют выпадению углерода при охлаждении. Элементы, понижающие коэффициент активности углерода (Cr, Mo, W, V, Ti и др.), способствуют карбидообразованию и повышают растворимость углерода в железе [88].

Влияние кремния при концентрациях 0—5,2% на растворимость углерода в жидком железе в интервале 1300—1600°С изучалось в работах [207, 213, 223].

Растворимость углерода в расплавах Fe—C—Si (при $0 < X_{\text{Si}} < 0,2$) с использованием квазихимического метода можно рассчитать по следующему уравнению [88]:

$$X_C = \frac{\eta_{\text{Fe-C}} (1 - 2X_{\text{Si}}) + X_{\text{Si}}^2 (\eta_{\text{Fe-C}} + 2) - X_{\text{Si}}}{1 + \eta_{\text{Fe-C}} - X_{\text{Si}} (\eta_{\text{Fe-C}} + 2)}, \quad (5.28)$$

причем параметр ближнего порядка определяется выражением

$$\eta_{\text{Fe-C}} = X_{\text{C}}^{\text{Fe}} / (1 - X_{\text{C}}^{\text{Fe}}), \quad (5.29)$$

где X_{C}^{Fe} — концентрация насыщения при $X_{\text{Si}} = 0$. При этом содержание углерода в бинарной системе X_{C}^{Fe} можно определить, например, по уравнению (5.15).

Изучение влияния никеля на растворимость углерода в тройной системе Fe—Ni—C показало, что с ростом его концентрации (до $X_{\text{Ni}} = 0,75-0,80$) также происходит уменьшение растворимости углерода [207].

Растворимость углерода в жидком железе при высоких давлениях

Свободную энергию растворения углерода в жидком железе при высоких давлениях можно вычислить по известному уравнению

$$\Delta \bar{G}_{\text{T}}^{\text{P}} = \Delta \bar{G}_{\text{T}}^{\text{0}} + \int_1^{\text{P}} \Delta \bar{V} dP. \quad (5.30)$$

В уравнении (5.30) первый член $\Delta \bar{G}_{\text{T}}^{\text{0}}$ вычисляется по уравнению (5.27), а величина $\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{C}} - V_{\text{C}}$ представляет разность между парциальным молярным объемом углерода в жидком железе при определенной X_{C} и молярным объемом графита или алмаза.

Парциальный молярный объем углерода в расплавах Fe—C можно определить из измерений плотности [66]. Вследствие достаточно сложного строения железоуглеродистых расплавов определения парциальных объемов весьма затруднительны. В то же время следует отметить, что в расчетах системы Fe—C решающее значение имеет выбор достаточно достоверных значений $\bar{V}_{\text{Cж}}$.

Расчет парциальных молярных объемов углерода в жидком железе производится по уравнению (5.31)

$$\bar{V}_{\text{C}} = V_{\text{Fe-C}}^{\text{ж}} + X_{\text{Fe}} \left(\frac{\partial V_{\text{Fe-C}}^{\text{ж}}}{\partial X_{\text{C}}} \right)_{P, T}. \quad (5.31)$$

Для объема жидкой фазы раствора в приближении регулярных растворов имеем

$$V_{\text{Fe-C}}^{\text{ж}} = (1 - X_{\text{C}}) V_{\text{Fe}}^{\text{ж}} + X_{\text{C}} V_{\text{C}}^{\text{ж}} + X_{\text{C}} (1 - X_{\text{C}}) V_{\text{см}}^{\text{ж}}, \quad (5.32)$$

где $V_{\text{см}}^{\text{ж}}$ — объем смешения в жидкой фазе; объем смешения $V_{\text{см}}^{\text{ж}} = -5,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ и в первом приближении не зависит от температуры [123, 155].

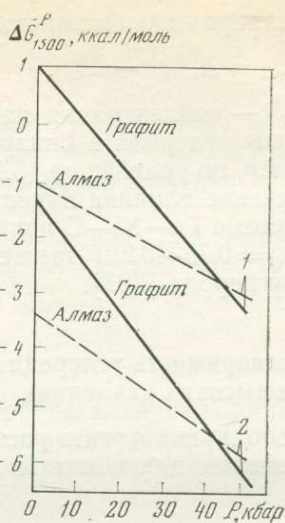
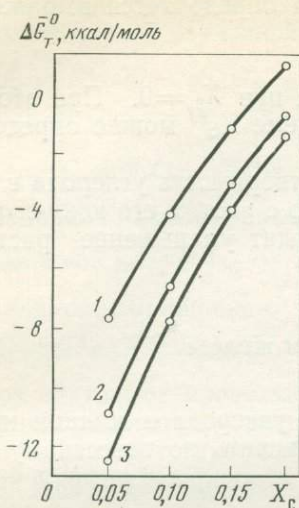


Рис. 29. Свободная энергия растворения графита в жидком железе при 1 атм
Изотермы, К: 1—1500, 2—1873, 3—2000

Рис. 30. Свободная энергия растворения графита и алмаза в жидком железе
при высоких давлениях ($T=1500$ К)
1 — $X_C=0,15$; 2 — $X_C=0,2$

Дифференцируя уравнение (5.32) по X_C , получим уравнение наклона касательной к кривой $V^{\text{ж}}=f(X_C)$

$$\left(\frac{\partial V^{\text{ж}}}{\partial X_C}\right)_{P,T} = V_C^{\text{ж}} - V_{\text{Fe}}^{\text{ж}} - 5,6 + 11,2X_C, \quad (5.33)$$

и, объединяя его с выражением (5.31) для парциального молярного объема углерода в расплаве, получим

$$\bar{V}_C = V_{\text{Fe-C}}^{\text{ж}} + (1 - X_C)V_C^{\text{ж}} - (1 - X_C)V_{\text{Fe}}^{\text{ж}} - 5,6(1 - X_C) + 11,2X_C(1 - X_C). \quad (5.34)$$

Необходимые для расчетов \bar{V}_C данные имеются при $T=1500$ К: $V_{\text{Fe}}^{\text{ж}}=7,64$ и $V_C^{\text{ж}}=5,4$ см³/моль [123]. С использованием этих данных легко рассчитать значения парциального молярного объема углерода в жидком железе:

при $X_C=0,15$ (3,5 вес. % С) $\bar{V}_C=1,35$ см³/моль;

при $X_C=0,2$ (5 вес. % С) $\bar{V}_C=1,82$ см³/моль.

Молярный объем графита вычисляется по уравнению [679]:

$$V_{\text{гп}}=5,266(1+30,5 T \cdot 10^{-6}). \quad (5.35)$$

Для расчета свободной энергии растворения графита в жидком железе при высоких давлениях требуется знание зависимостей молярного объема и парциального молярного объема от

давления. Сжимаемость углерода определялась как в статических, так и в динамических экспериментах.

В то же время зависимость парциального молярного объема углерода от давления неизвестна и не может быть вычислена вследствие отсутствия экспериментальных данных по сжимаемости железоуглеродистых сплавов и расплавов при высоких давлениях.

По этой причине свободная энергия растворения графита в жидком железе может быть рассчитана лишь при сравнительно невысоких давлениях, когда можно считать, что $\Delta\bar{V} = \bar{V}_c^{\text{жк}} - V_{\text{гр}} = \text{const}$, т. е. в предположении, что $\Delta\bar{V}$ не изменяется с ростом давления.

Результаты расчетов представлены на рис. 29 и 30 [168].

Рис. 29 иллюстрирует изменение свободной энергии растворения графита в жидком железе в зависимости от температуры и концентрации. На рис. 30 показана зависимость свободной энергии этого процесса от давления.

Был проведен также расчет свободной энергии растворения углерода в форме алмаза в жидком железе. Свободная энергия реакции алмаз—графит и объем алмаза вычислялись по уравнениям [155, 679]

$$\Delta G_T^0(\text{алм} - \text{гр}) = -300 - 1,14T,$$

$$V(\text{алм}) = 3,405(1 + 11,3 \cdot 10^{-6}T).$$

Углерод в составе ядра

Результаты расчетов показывают, что повышение температуры и давления благоприятствует растворению графита в жидком железе, по крайней мере в указанном интервале температур и давлений. При более высоких давлениях (давлениях ядра и мантии Земли и планет земной группы) эта закономерность может сохраняться вследствие того, что сжимаемость жидкого углерода значительно превышает сжимаемость не только алмаза, но и графита [155].

Сжимаемость является фундаментальной физической характеристикой, но ее поведение для многих веществ при сверхвысоких давлениях изучено еще недостаточно.

В веществе, находящемся под сверхвысоким давлением, исчезает подразделение электронной структуры на оболочки и, в частности, стираются различия между валентными и другими электронами атомов. При возрастании давления во взаимодействии включается все большее число внутренних электронов атомов, и поэтому с ростом давления поведение различных элементов становится все более сходным [187].

Однако даже при давлениях 100 кбар и выше сжимаемость определяется поведением внешних электронов атомов, и лишь при астрофизических давлениях возможны потеря индивидуальности и полная унификация элементов (это имеет место у «раздавленных» фаулеровских атомов [14]). Но и при значительно

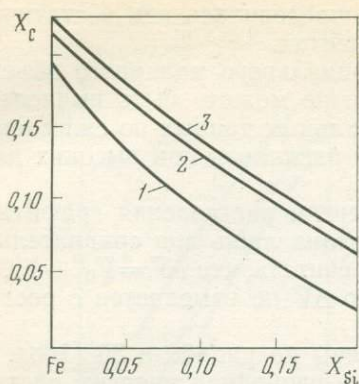


Рис. 31. Растворимость углерода в расплавах Fe—C—Si при 1 атм
Изотермы, К: 1—1500, 2—1873, 3—2000

ление перестанет быть благоприятствующим фактором для его растворения в жидком железе.

Имеющиеся данные о железоуглеродистых расплавах позволяют рассматривать их термодинамические свойства при 1 атм с позиций о растворах внедрения, поскольку некоторые свойства последних (присущие аустениту) сохраняются и в жидком состоянии.

При высоких же давлениях вследствие сжатия и сближения атомов растворителя внедрение атомов растворенного вещества может стать запрещенным. Не исключено поэтому, что при определенных P и T процесс может идти уже в обратном направлении — углерод в форме алмаза будет выпадать из расплава (особенно в присутствии таких элементов-примесей, как Ni, Si, S и др., понижающих его растворимость). В частности, в экспериментах при высоких давлениях было показано, что при содержании в системе Fe—C свыше 30 ат. % C начинается процесс образования алмаза [60].

Возвращаясь к результатам расчетов, можно сделать следующий вывод. При рассмотрении двухкомпонентной системы Fe—C рост температуры и давления способствует растворению углерода в жидком железе, и, следовательно, углерод может в принципе входить в состав ядер планет.

Этот вывод относится к бинарной системе Fe—C. Поскольку расплав железа в мантии должен быть, вероятно, многокомпонентным, то необходимо поэтому учесть и влияние других элементов (главным образом кремния и никеля) на растворимость углерода в жидком железе.

Значения растворимости углерода ($P=1$ атм), вычисленные по уравнениям (5.15, 5.28, 5.29), представлены на рис. 31. Рост концентрации кремния в расплаве Fe—C—Si очень сильно сни-

менее высоком давлении последнее сильно влияет на сжимаемость вещества. Так, например, при 1 бар сжимаемость цезия в 310 раз больше сжимаемости алмаза. Однако уже при 30 кбар эта разница сильно сглаживается и сжимаемость цезия оказывается только в 36 раз больше сжимаемости алмаза [168].

По этой причине при давлениях недр Земли (где углерод существует уже в виде алмаза) может оказаться, что частичный молярный объем углерода в жидком железе станет равным молярному объему алмаза и, следовательно, да-

жает растворимость углерода: с 5,7% при $X_{Si}=0$ до 1,7% при $X_{Si}=0,2$ ($T=2000$ К). Полученные данные по растворимости углерода в тройной системе хорошо согласуются с экспериментальными данными [160, 213].

При высоких давлениях, к сожалению, подобные расчеты провести невозможно вследствие полного отсутствия необходимых данных по тройной системе Fe—C—Si.

Если эти закономерности, т. е. уменьшение растворимости углерода в расплавах Fe—Si—C по сравнению с бинарной системой, сохраняются и при высоких давлениях, то можно полагать, что концентрация углерода в многокомпонентном сплаве будет ограничена в лучшем случае несколькими процентами. Не исключено, что при давлениях ядра и мантии планет концентрация углерода в жидком железе будет достаточно мала [168].

Что же в конечном итоге можно сказать о вхождении углерода в состав внешнего ядра Земли?

1. Термодинамические расчеты показали, что в двухкомпонентной системе Fe—C рост температуры и давления способствует растворению углерода в жидком железе, и, следовательно, углерод может входить в состав внешнего ядра.

2. Для удовлетворения геофизической плотности ядра Земли необходимо добавить к сплаву Fe—Ni с концентрацией 80—90 вес. % еще 10—20 вес. % какого-то элемента-разбавителя. Рассмотрение термодинамических свойств системы Fe—Si—C показывает, что столь высокие содержания углерода (10—20 вес. % C соответствуют $X_C=0,34—0,54$) практически невероятны. Кроме того, неизвестно, приведет ли это к необходимому снижению плотности железа или железоникелевого сплава.

3. Отсутствие экспериментальных данных по сжатию железоуглеродистых сплавов не позволяет сопоставить плотность и скорость звука для сплавов с геофизическими характеристиками ядра.

Можно видеть, что достоверных данных о вхождении углерода в состав ядра немного. Следовательно, предположения о железоуглеродистом ядре Земли в целом [501, 532] необоснованы, хотя присутствие углерода в малых концентрациях вполне допустимо.

Добавим, наконец, что существование углерода в мантии зависит от окислительно-восстановительных условий при данных P и T . Поэтому необходимо рассмотреть взаимодействие углерода с силикатами и окислами, рассчитать фугитивности CO и CO₂ и установить поля устойчивости сосуществующих фаз при давлениях мантии Земли. Эти вопросы будут рассмотрены в гл. 6.

ВХОЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И КРЕМНИЯ В СОСТАВ ЯДРА

Рассмотрим последовательно при атмосферном и высоком давлениях возможность растворения жидкого никеля в жидком железе, а затем жидкого кремния в жидком железе. Кроме того, поскольку существуют железоникелевые метеориты и энстатитовые хондриты, а ядро Земли в целом, вероятно, является железоникелевым, надо учитывать влияние никеля на растворимость кремния в никелистом железе. Таким образом, на первом этапе задача сводится к определению термодинамических свойств систем Fe—Ni, Fe—Si, Ni—S и Fe—Ni—Si.

Термодинамические свойства расплавов в системе Fe — Ni — Si при 1 атм

Теоретические исследования термодинамических свойств жидких сплавов связаны с большими трудностями. Силы, действующие между атомами в сплавах, изучены мало. Вопрос о природе межатомного взаимодействия в металлических расплавах относится к числу наиболее трудных и наименее разработанных проблем теории растворов. Трудности заключаются в том, что характер межатомных связей в расплавах зависит как от химической природы компонентов, так и от их концентрации.

Квазихимическая теория растворов неэлектролитов

Современная теория растворов исходит из того, что свойства растворов определяются в основном межмолекулярным взаимодействием, относительными размерами и формой молекул компонентов и их способностью к смешиванию. Существуют различные направления в теории растворов неэлектролитов. Здесь будут кратко рассмотрены приближенные решеточные теории (квазихимическая теория), построенные не только на общих положениях статистической механики, но и на применении специальных моделей и эмпирических допущений, позволяющих добиваться совпадений выводов теории с экспериментальными данными [88, 151, 240—242, 279, 328].

Энергия раствора. Рассмотрим бинарный раствор, в котором атомы (молекулы) обоих компонентов находятся в узлах квазикристаллической решетки. С изменением состава раствора атомы одного из компонентов замещаются на атомы другого. Выберем параметр X , характеризующий конфигурацию раствора, таким образом, чтобы ZX (где Z — координационное число квазикристаллической решетки) представляло собой число пар атомов А и В, занимающих соседние места решетки (число связей А—В).

Обозначим через ϵ_{11} энергию взаимодействия двух атомов А, через ϵ_{22} — энергию взаимодействия двух атомов В и через ϵ_{12} — энергию взаимодействия атома А с атомом В, находящихся на

соседних местах квазикристаллической решетки. Под энергией взаимодействия двух частиц понимают энергию, необходимую для разрыва соответствующей связи, взятую с обратным знаком. Другими словами, притяжению между частицами i и j соответствует отрицательное значение ϵ_{ij} .

Тогда энергию раствора после усреднения по всем конфигурациям можно представить в следующем виде [151]:

$$\bar{U} = U(n_1, n_2) = n_1 U_1 + n_2 U_2 + \bar{X} Q_{12} / N_0, \quad (5.36)$$

где $n_1 = N_1 / N_0$, $n_2 = N_2 / N_0$ — числа молей компонентов А и В, U_1 и U_2 — энергии чистых А и В при условии, что они имеют то же строение, что и раствор (решетку того же типа с теми же межатомными расстояниями), Q — энергия взаимообмена или смешения, равная

$$Q_{12} = Z N_0 (2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) / 2. \quad (5.37)$$

При $Q_{12} = 0$ раствор образуется из компонентов без теплового эффекта; при $Q_{12} < 0$ энергия раствора меньше суммы энергий компонентов, т. е. образование раствора сопровождается выделением тепла; при $Q_{12} > 0$ энергия раствора больше суммы энергий компонентов, т. е. образование раствора сопровождается поглощением тепла.

Если $Q_{12} = 0$, то соблюдается равенство

$$\epsilon_{12} = 1/2 (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}), \quad (5.38)$$

т. е. энергия взаимодействия между частицами разного сорта равна среднему арифметическому из энергий взаимодействия между частицами одного сорта.

Условию $Q_{12} < 0$ с учетом того, что $\epsilon_{ij} < 0$, отвечает неравенство

$$|\epsilon_{12}| > \left| \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \right|, \quad (5.39)$$

т. е. для этого необходимо, чтобы связь между разноразными частицами была прочнее, чем средняя связь между односорными частицами. И наоборот, поглощение тепла при образовании раствора ($Q_{12} > 0$) происходит в том случае, когда связь между разноразными частицами слабее, чем между односорными.

Таким образом, энергетический параметр Q_{12} характеризует величину и знак теплового эффекта процесса смешения.

Квазихимическая формула. Распределение атомов зависит от состава раствора, температуры и энергий межатомного взаимодействия. Вероятность заполнения данной пары мест P_{ij} (вероятность образования однородной или разнородной связи) является пропорциональной бoльцмановскому множителю, содержащему в показателе степени энергию взаимодействия $\exp(-\epsilon_{ij}/kT)$.

Квазихимическую формулу можно представить в виде [151, 279, 328]

$$\frac{\bar{X}^2}{(N_1 - \bar{X})(N_2 - \bar{X})} = \exp\left(-\frac{2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}{kT}\right), \quad (5.40)$$

или в соответствии с уравнением (5.37)

$$\frac{\bar{X}^2}{(N_1 - \bar{X})(N_2 - \bar{X})} = \exp\left(-\frac{2Q_{12}}{ZRT}\right). \quad (5.41)$$

Это уравнение называется квазихимической формулой или уравнением квазихимического равновесия вследствие его формального сходства с уравнением, выражающим условия равновесия для следующей химической реакции: $(1-1) + (2-2) = 2(1-2)$.

Уравнение квазихимического равновесия играет в теории строго регулярных растворов важную роль. Оно устанавливает связь между средним числом пар 1—2 в растворе, т. е. \bar{X} , и энергией взаимообмена и может служить определением для обоих этих параметров. Уравнение квазихимического равновесия по существу представляет собой изотермический закон распределения пар молекул в растворах, а так как процесс взаимообмена молекулами 1 и 2 предполагается изотермическим и обратимым, то $-2Q_{12}$ представляет собой изменение свободной энергии при этом процессе. Сущность квазихимической трактовки заключается в допущении о независимости энергии взаимообмена молекул 1 и 2 от конфигурации всей остальной части системы [328].

Параметр ближнего порядка. Для идеальных и регулярных растворов энтропия смешения определяется выражением

$$S^M = \Delta S_{см} = \Delta S_{ид} = -R \sum_i X_i \ln X_i,$$

т. е. избыточная энтропия равна нулю ($S^E=0$), что характеризует хаотическое распределение частиц в растворе.

Отклонение распределения атомов в бинарном растворе от хаотического может быть охарактеризовано параметром ближнего порядка η [88, 196], который показывает относительное увеличение числа атомов одного сорта, окружающих атом другого, по сравнению с хаотическим распределением. При этом рассматривается расположение только ближайших соседних атомов (первая координационная сфера). Величина параметра ближнего порядка η , следовательно, отклонение от хаотического распределения частиц определяются различиями в силах и соответственно в энергиях межатомного взаимодействия однородных и разнородных атомов. Если силы взаимодействия между разнородными атомами в растворе больше, чем между однородными, то более вероятно, что ближайшими партнерами каждой частицы будут в основном атомы противоположного сорта. В этом случае $\eta > 0$, вероятность образования разнородных свя-

зей (P_{12} и P_{21}) на $X_1X_2\eta$ больше, а однородных (P_{11} и P_{22}) на такую же величину меньше по сравнению с идеальными растворами. Если силы взаимодействия между разнородными атомами меньше, чем между однородными, то ближайшими партнерами каждой частицы будут в основном атомы того же сорта. При этом $\eta < 0$ — вероятность образования разнородных связей будет меньше, а однородных больше.

Вероятность образования связей выражается через η следующим образом:

$$P_{11} = X_1(X_1 - X_2\eta), \quad P_{22} = X_2(X_2 - X_1\eta),$$

$$P_{12} = P_{21} = X_1X_2(1 + \eta). \quad (5.42)$$

Значения параметра η находятся в пределах $-1 < \eta < +1$; для идеальных и регулярных растворов, а также для чистых жидких компонентов $\eta = 0$.

Исходя из того, что вероятность того или иного способа заполнения данной пары мест пропорциональна среднему числу соответствующих пар частиц, можно записать квазихимическую формулу следующим образом [151]:

$$\frac{1}{4} \frac{(P_{12} + P_{21})^2}{P_{11}P_{22}} = \frac{\bar{X}}{(N_1 - \bar{X})(N_2 - \bar{X})}. \quad (5.43)$$

Отсюда и из уравнения (5.41) следует, что

$$\frac{(P_{12} + P_{21})^2}{P_{11}P_{22}} = 4 \exp\left(-\frac{2Q_{12}}{ZRT}\right) = 4B. \quad (5.44)$$

Объединяя уравнения (5.42) и (5.44), получим

$$(B-1)(1+\eta)^2X_1X_2 - B\eta = 0. \quad (5.45)$$

Это выражение является уравнением квазихимического равновесия, выраженным через параметр ближнего порядка, которое позволяет определять параметры η при известных значениях B и содержаниях компонентов или находить равновесные содержания компонентов бинарного раствора, если известны B и η .

Асимметричный вариант квазихимической теории. В этом варианте квазихимической теории, так же как и в модели субрегулярных растворов, предполагается линейная концентрационная зависимость энергии взаимообмена. При этом энергия взаимодействия разнородных атомов линейно изменяется с составом, а энергии взаимодействия однородных атомов не зависят от состава раствора.

Интегральная и парциально-молярные энтальпии смешения компонентов бинарного раствора определяются уравнениями

$$\Delta H = X_1X_2(1 + \eta)(\Delta\bar{H}_2^0 + qX_2), \quad (5.46)$$

$$\Delta\bar{H}_2 = X_1(X_1 - X_2\eta) \frac{1+\eta}{1-\eta} (\Delta\bar{H}_2^0 + qX_2) + X_1^2 X_2 q (1 + \eta) + \frac{2X_1^2 X_2 q (1 + \eta) (\Delta\bar{H}_2^0 + qX_2)}{ZRT (1 - \eta)} \times [\eta - X_1 X_2 (1 + \eta)^2], \quad (5.47)$$

где $q = \Delta\bar{H}_1^0 - \Delta\bar{H}_2^0$. (5.48)

Параметр η определяется по уравнению квазихимического равновесия (5.45), в котором

$$B = \exp \left[- \frac{2}{ZRT} (\Delta\bar{H}_2^0 + qX_2) \right]. \quad (5.49)$$

Для расчетов термодинамических свойств бинарных растворов при какой-либо температуре необходимо знать лишь экспериментальные значения первых теплот растворения одного компонента в чистом другом ($\Delta\bar{H}_1^0$ и $\Delta\bar{H}_2^0$). Если при этом $\Delta\bar{H}_1^0 = \Delta\bar{H}_2^0$, $q=0$, то уравнения асимметричного варианта переходят в уравнения симметричного варианта квазихимической теории.

Применение уравнений симметричного и асимметричного вариантов квазихимической теории, в частности для жидких растворов 3d-переходных металлов с кремнием, показало, что энергии взаимнообмена, найденные из калориметрических измерений и из данных для коэффициентов активности, недостаточно хорошо согласуются друг с другом. Эти затруднения говорят о зависимости энергии взаимнообмена от температуры [88].

Поэтому в уравнениях для свободной энергии и активности компонентов вместо величины энергии взаимнообмена Q используют величину

$$Q' = Q - \alpha(T),$$

зависящую от температуры и называемую термодинамической энергией взаимнообмена (смещения) в отличие от термодинамической энергии взаимнообмена Q .

Расчет термодинамических характеристик раствора с использованием асимметричного варианта квазихимической теории с учетом температурной зависимости энергии взаимнообмена осуществляется следующим образом [88, 240—242].

Расчет параметров η проводится по уравнению (5.45). Величину параметра B можно рассчитать либо через значения парциальной молярной энтальпии, либо через избыточные значения парциальной молярной свободной энергии $\Delta\bar{G}^{0E}$.

В первом случае по (5.44)

$$B = \exp(-2Q_{12}/ZRT),$$

где по (5.48) и (5.49)

$$Q_{12} = \Delta\bar{H}_2^0 + qX_2 = X_1 \Delta\bar{H}_2^0 + X_2 \Delta\bar{H}_1^0. \quad (5.50)$$

Коэффициенты активности рассчитываются по формулам, например для второго компонента,

$$\ln \gamma_2 = \frac{X_1 Q'_{12} (1 + \eta)}{RT (1 - \eta)} (X_1 - X_2 \eta) + 0,5Z \ln \left[\frac{X_2 - X_1 \eta}{X_2} \right] + \\ + \left[0,5ZX_1 (X_1 - X_2 \eta) \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right] \ln \left[\frac{X_1 X_2 (1 + \eta)^2}{(X_1 - X_2 \eta) (X_2 - X_1 \eta)} \right], \quad (5.51)$$

где $Q'_{12} = Q_{12} + (2RT \ln 2)/2$ учитывает зависимость энергии смешения от температуры.

Во втором случае используется выражение

$$Q(X) = X_1 \Delta \bar{G}_2^{0E} + X_2 \Delta \bar{G}_1^{0E}, \quad (5.52)$$

параметр B определяется соотношением (5.53)

$$B = \exp \left[- \frac{2 (X_1 \Delta \bar{G}_2^{0E} + X_2 \Delta \bar{G}_1^{0E})}{ZRT} \right]. \quad (5.53)$$

Коэффициенты активности рассчитываются по уравнениям типа

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 (X_1 \Delta \bar{G}_2^{0E} + X_2 \Delta \bar{G}_1^{0E}) / RT_1 \left(1 + \eta + X_2 \frac{\partial \eta}{\partial X_2} \right) + \\ + X_1^2 X_2 (1 + \eta) (\Delta \bar{G}_1^0 - \Delta \bar{G}_2^0) / RT + \\ + 0,5Z \left\{ \left[X_2 - X_1 \eta + X_1 X_2 \left(1 + \eta - X_1 \frac{\partial \eta}{\partial X_2} \right) \right] \times \right. \\ \times \ln \frac{X_2 - X_1 \eta}{X_2} - X_1^2 \left(1 + \eta + X_2 \frac{\partial \eta}{\partial X_2} \right) \ln \frac{X_1 - X_2 \eta}{X_1} + \\ \left. + 2X_1^2 (1 + \eta) \ln (1 + \eta) + 2X_1^2 X_2 \frac{\partial \eta}{\partial X_2} \ln (1 + \eta) \right\}, \quad (5.54)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial X_1} = - \frac{\partial \eta}{\partial X_2} = \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \left\{ \frac{\eta (X_2 - X_1)}{X_1 X_2} + \right. \\ \left. + \frac{2 (\Delta \bar{G}_2^{0E} - \Delta \bar{G}_1^{0E})}{ZRT} [\eta - X_1 X_2 (1 + \eta)^2] \right\}. \quad (5.55)$$

Жидкие сплавы железа с никелем

Металлы, близкие по своим свойствам к железу, образуют с ним растворы почти идеального типа (квазиидеальные растворы).

Рассмотрим разбавленный раствор

$$Ni_{ж} = [Ni]. \quad (5.56)$$

Для одного моля растворенного вещества изменение парциальной свободной энергии между исходным его состоянием в виде чистого компонента и конечным в виде идеального раствора

$$\Delta \bar{G}_i^0 = \bar{G}_i - \bar{G}_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln X_i. \quad (5.57)$$

Если в образовавшемся растворе содержится y вес. % растворенного вещества, то его мольная доля определяется из

выражения

$$X_2 = \frac{y/M_2}{y/M_2 + (100 - y)/M_1}, \quad (5.58)$$

где M_1 и M_2 — атомный (или молекулярный) вес растворителя и растворенного вещества.

Свободная энергия реакции (5.56) при 1 атм определяется в соответствии с уравнениями (5.57) и (5.58):

$$\Delta \bar{G}_{Ni}^0 = 4,575 T \lg 0,009516 y. \quad (5.59)$$

Для бинарных растворов выполняется соотношение

$$\Delta H = X_1 X_2 Z N_0 [\epsilon_{12} - 0,5(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})], \quad (5.60)$$

где Z — среднее координационное число, N_0 — число Авогадро, ϵ_{ij} — энергия взаимодействия атомов i и j .

Поскольку для идеальных растворов $\Delta H = 0$, получаем

$$\epsilon_{12} = 0,5(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}),$$

т. е. энергия взаимодействия между разнородными атомами не зависит от состава раствора и $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Для твердых растворов Fe—Ni сделан вывод о более сильном взаимодействии разнородных атомов. Энергия связи для разнородных атомов Fe—Ni равна 13,15 ккал/г-атом, для однородных атомов Fe—Fe и Ni—Ni энергия связи соответственно равна 10,15 и 11,71 ккал/г-атом [88]. Однако отклонения от идеальности даже при низких температурах невелики. Например, при 1100° С (твердый сплав) и при $X_{Ni} = 0,1$ величина коэффициента активности никеля $\gamma = 0,85$ [467]. При повышении температуры (в наших расчетах до 4000 К) величина γ_{Ni} в расплаве будет стремиться к единице. Растворы поэтому являются практически идеальными.

Жидкие сплавы железа с кремнием

Жидкие сплавы железа с кремнием не подчиняются закономерностям идеальных растворов вследствие появления в таких растворах сильных межатомных взаимодействий. Иногда такие растворы пытаются рассматривать как регулярные.

В теории регулярных растворов также предполагается, что энергия взаимодействия атомов ϵ_{ij} не зависит от состава раствора. Распределение атомов предполагается хаотическим, а энтальпия смешения и парциально-молярная энтальпия смешения компонента i определяются выражениями

$$\Delta H = X_1 X_2 Q_{12}; \quad \Delta \bar{H}_i = Q_{12} (1 - X_i)^2.$$

Термодинамические свойства регулярных растворов графически изображаются кривыми, являющимися зеркально-симметричными по отношению к составу растворов. При этом первые теплоты растворения одного компонента в другом (чистом)

удовлетворяют равенству

$$\overline{\Delta H}_1^0 = \overline{\Delta H}_2^0 = Q_{12}.$$

Однако экспериментальные исследования показывают, что для многих бинарных растворов

$$\overline{\Delta H}_1^0 \neq \overline{\Delta H}_2^0 \text{ и } \varepsilon_{12}^0 \neq \varepsilon_{21}^0,$$

т. е. энергия взаимодействия фиксированной пары разнородных атомов зависит не только от их природы, но и от характера окружающих их атомов. Такие растворы описываются в терминах теории субрегулярных растворов.

Жидкие растворы железа с кремнием не подчиняются вышеприведенным закономерностям, но описываются в терминах еще более строгих теорий, в которых приходится учитывать ближний порядок в сплавах, температурную и концентрационную зависимости энергий межатомного взаимодействия.

Активности кремния в жидких сплавах при различных температурах рассчитаны с учетом отклонений от состояния идеальных и регулярных растворов. Для этого использована квазихимическая теория растворов, которая была неоднократно апробирована на примере различных систем, где показано хорошее согласие теории и эксперимента [88, 240—242].

Рассчитанные по уравнению (5.51) значения γ_{Si} в расплавах Fe—Si и Ni—Si при $X_{Si}=0,2$ (11,2 вес.%) представлены в табл. 31. При этом использованы следующие экспериментальные данные. Для системы Fe—Si: $\overline{\Delta H}_{Si}^0 = -31,6$ ккал/г-атом, $\overline{\Delta H}_{Fe}^0 = -24,7$ ккал/г-атом, $Z=7$; для системы Ni—Si: $\overline{\Delta H}_{Si}^0 = -51,5$ ккал/г-атом, $\overline{\Delta H}_{Ni}^0 = -30,0$ ккал/г-атом, $Z=7,5$ [88].

Во втором случае расчет a_{Si} и γ_{Si} проводился по уравнению (5.54); параметры B и η рассчитывались по уравнениям (5.45) и (5.53).

Значения γ_{Si} в расплавах Fe—Si и Ni—Si при $X_{Si}=0,2$ представлены в табл. 31. В расчетах использованы экспериментальные данные [88, 621, 622]. Для системы Fe—Si: $\overline{\Delta G}_{Si}^{0E} = -20,3$ ккал/г-атом, $\overline{\Delta G}_{Fe}^{0E} = -15,5$ ккал/г-атом, $Z=7$; для системы Ni—Si: $\overline{\Delta G}_{Si}^{0E} = -35$ ккал/г-атом, $\overline{\Delta G}_{Ni}^{0E} = -18,1$ ккал/г-атом, $Z=7,5$.

В табл. 31 приведены также значения коэффициентов активности кремния, полученные как среднее арифметическое из значений γ_{Si} , рассчитанных по двум разным моделям. Значения подчиняются линейной зависимости от обратной температуры. Расчет усредненных значений $\lg \gamma_{Si}$ в жидких сплавах методом наименьших квадратов приводит к следующим уравнениям [166]:

$$\text{в системе Fe — Si: } \lg \gamma_{Si} = - \frac{4588}{T} + 0,656; \quad (5.61)$$

$$\text{в системе Ni — Si: } \lg \gamma_{Si} = - \frac{7268}{T} + 0,71. \quad (5.62)$$

Таблица 31. Активности, коэффициенты активностей и параметры ближнего порядка в системах Fe—Si и Ni—Si в интервале 2000—4000 К при $X_{Si}=0,2$

Метод расчета	Параметры	2000 К	3000 К	4000 К
Fe—Si				
По (5.51)	η	0,206	0,167	0,137
	γ_{Si}	0,021	0,168	0,445
	$\lg \gamma_{Si}$	-1,678	-0,775	-0,352
По (5.54)	η	0,162	0,122	0,09
	γ_{Si}	0,025	0,10	0,20
	$\lg \gamma_{Si}$	-1,60	-1,0	-0,70
γ_{Si} $\lg \gamma_{Si}$ $\lg \gamma_{Si}$	Среднее	0,023	0,134	0,322
	Среднее	-1,638	-0,873	-0,492
	По (5.61)	-1,638	-0,873	-0,491
Ni—Si				
По (5.51)	η	0,233	0,204	0,176
	γ_{Si}	0,0009	0,02	0,10
	$\lg \gamma_{Si}$	-3,26	-1,70	-1,0
По (5.54)	η	0,204	0,165	0,134
	γ_{Si}	0,0015	0,0175	0,060
	$\lg \gamma_{Si}$	-2,824	-1,757	-1,222
γ_{Si} $\lg \gamma_{Si}$ $\lg \gamma_{Si}$	Среднее	0,0012	0,01875	0,080
	Среднее	-2,921	-1,727	-1,097
	По (5.62)	-2,924	-1,713	-1,107

Таблица 32. Коэффициенты активности кремния в расплавах Fe—Si и Ni—Si при 1600° С и $X_{Si}=0,2$, по данным разных авторов

γ_{Si}		Литература	γ_{Si}		Литература
Fe—Si	Ni—Si		Fe—Si	Ni—Si	
0,015	0,001	Эксперимент [407] Эксперимент [442] Эксперимент (1610° С) [621, 622] Эксперимент (1560° С) [390] Эксперимент [296] Эксперимент [31, 293]	0,001	0,001	Расчет [54] Расчет [241] Расчет по (5.61) и (5.62) [166] Обобщенные результаты [31, 293] Обобщенные результаты [405]
0,025			0,025		
0,025			0,016		
0,0076			0,036		
0,045			0,018		
0,040					

В табл. 32 приведены значения термодинамических функций при 1600° С, полученных как экспериментальным, так и теоретическим путем.

В работах В. С. Судавцевой и др. [31, 293] проведено сравнение собственных экспериментальных данных, полученных методом ЭДС, с данными других исследователей с помощью статистического метода обработки экспериментальных результатов. В работе Чарта [405] предпринята попытка критически оценить все имеющиеся в литературе данные по γ_{Si} и $\Delta\bar{H}_{\text{Si}}$ системы Fe—Si путем изучения условий проведения опытов. Таким образом, получены наиболее достоверные данные по γ_{Si} и $\Delta\bar{H}_{\text{Si}}$, на основании которых вычислены все другие термодинамические свойства жидких сплавов Fe—Si.

Сравнение (см. табл. 32) данных по γ_{Si} , рассчитанных с помощью квазихимической теории растворов, с экспериментальными данными при этой температуре в системе Fe—Si показывает, что они достаточно хорошо согласуются между собой; исключением являются лишь расчеты Б. П. Бурылева [54], в которых получены наибольшие отклонения от экспериментальных данных вследствие использования необоснованной модели регулярных растворов.

Зависимость $\lg \gamma_{\text{Si}}$ от $1/T$ является прямолинейной, поэтому есть основания полагать, что значения a_{Si} и γ_{Si} в обеих системах и при других температурах являются также достаточно надежными.

Переход от железа к никелю характеризуется упрочнением химической связи кремния в растворе, что видно из расчетов в соответствующих сплавах и из результатов измерения теплот смешения. В тройной системе Fe—Ni—Si увеличение концентрации никеля, обладающего большим сродством к кремнию, приводит к уменьшению γ_{Si} . Экспериментальные и теоретические данные по термодинамическим свойствам сплавов кремния с Fe, Ni, Co показывают, что энергия межатомного взаимодействия кремния с переходными металлами возрастает в ряду Fe→Co→Ni [88, 405, 406, 621], что согласуется с ранее высказанными представлениями о донорно-акцепторном характере межатомного взаимодействия при образовании сплавов переходных металлов с недостроенными $3d$ -электронными уровнями [87]. В этом ряду, как отмечают В. А. Гейдех и Я. И. Герасимов [87], возрастает сродство к электрону и происходит увеличение теплот атомизации соединений переходных металлов с элементами, легко отдающими электроны. В то же время при взаимодействии с углеродом такой закономерности не обнаружено.

Расчеты показывают, что $\gamma_{\text{Si-Ni}}$ во всем интервале температур ниже значений $\gamma_{\text{Si-Fe}}$, причем чем выше температура, тем меньше становятся различия между этими величинами. Оценим теперь влияние 10% никеля на γ_{Si} , a_{Si} и свободную энергию растворения кремния в тройном сплаве.

В первом приближении такой расчет можно осуществить по уравнению

$$\lg \gamma_{\text{Si-Fe-Ni}} = X_{\text{Fe}} \lg \gamma_{\text{Si-Fe}} + X_{\text{Ni}} \lg \gamma_{\text{Si-Ni}}. \quad (5.63)$$

Объединяя вычисленные ранее данные по γ_{Si} в жидких бинарных системах, получим следующее уравнение для γ_{Si} в тройной системе:

$$\lg \gamma_{\text{Si-Fe-Ni}} = - \frac{4856}{T} + 0,661. \quad (5.64)$$

При добавлении 10% никеля к железокремниевому сплаву значения γ_{Si} и a_{Si} уменьшаются. Однако это уменьшение является небольшим и различие в свободных энергиях растворения жидкого кремния в жидком железе и жидком никелистом железе также невелико и составляет примерно 1,2 ккал [166].

Термодинамические свойства расплавов в системе Fe — Ni — Si при высоких давлениях

Информацию о составе ядра можно получить из расчета свободной энергии растворения химического элемента или соединения в жидком железе, которая складывается из свободной энергии процесса при постоянной температуре и вклада высокого давления (уравнение 5.31):

$$\Delta \bar{G}_T^P = \Delta \bar{G}_T^0 + \int_1^P \Delta \bar{V} dP.$$

Первый член правой части уравнения может быть найден из экспериментальных данных или теоретическим путем при использовании обоснованных моделей теории растворов. Второй представляет собой разницу между парциальным мольным объемом компонента в растворе и объемом чистого компонента при соответствующих давлениях.

В некоторых (весьма немногочисленных) случаях для расчетов $\Delta \bar{G}_T^P$ можно воспользоваться приближенным уравнением

$$\Delta \bar{G}_T^P = \Delta \bar{G}_T^0 + \Delta \bar{V} P, \quad (5.65)$$

где величина $\Delta \bar{V}$ может иметь следующий смысл: 1) $\Delta \bar{V}^0 = \Delta \bar{V}_T^P = \text{const}$, т. е. изменение объема не зависит от давления и равно значению при 1 атм; 2) $\Delta \bar{V}$ представляет изменение объема при данном P .

Для расчета свободной энергии процесса растворения при высоких давлениях необходимы сведения по объемам чистых жидких металлов и парциальным мольным объемам металлов, растворенных в жидком железе.

Для того чтобы рассчитать парциальные мольные объемы кремния и никеля в сплавах железа при высоких давлениях, надо иметь экспериментальные данные по сжимаемости чистых

компонентов и сплавов различного состава. Уравнения состояния железа, кремния и никеля приведены в гл. 1; здесь же более подробно остановимся на уравнениях состояния железоникелевых и железокремниевых растворов.

Сжимаемость сплавов изучалась как в статических, так и в динамических экспериментах. Для сплавов железо — кремний и железо — никель параметры решетки получены методом дифракции рентгеновских лучей в статических экспериментах до 200—300 кбар Т. Такахаши и У. А. Бассетом (5, 15 и 10,26 ат.% Ni) [374, 640, 641], Р. Л. Клендененом и Х. Г. Дрикамером (8 ат.% Si) [415] и М. Л. Зильберманом (7,2 и 25 ат.% Si) [по 374]; в мегабарном диапазоне давлений (до 4 Мбар) сжимаемость сплавов изучалась в динамических экспериментах Р. Г. Мак-Квина и С. П. Марша [556] и Л. В. Альтшулера и др. [11] (10, 18 и 25 ат.% Ni), Е. Г. Зукаса и др. [по 374], А. С. Балчана и Г. Р. Коуэна [369] и С. Б. Кормера и А. И. Фунтикова [154] [7, 30, 33 ат.% Si). Экспериментальные данные по сжимаемости сплавов, полученные в статических и динамических экспериментах, хорошо согласуются между собой [374]. Исключение составляют статические эксперименты с рентгеновской приставкой Т. Такахаши и У. А. Бассета [640], согласно которым плотность железоникелевых сплавов оказалась меньше плотности чистого железа, что не согласуется с ударными данными по плотности Fe-Ni сплавов и чистых железа и никеля [11, 556]. Впоследствии авторы [374, 641] подтвердили ревизию свои данные, и их новые результаты показывают, что с добавлением более тяжелого никеля плотность сплава с ростом давления возрастает, что согласуется с ударными данными.

Как уже отмечалось в гл. 1, ударная адиабата определяет совокупность состояний, в которые может переходить вещество из данного начального состояния под воздействием однократной ударной волны. На ударных адиабатах в том случае, когда происходит плавление ($T_{\text{гююнио}} > T_{\text{пл}}$), излом кривой может не обнаруживаться, хотя при фазовых переходах он всегда существует. Это говорит о том, что (и это показано как экспериментами в статических и динамических условиях, так и теоретическими исследованиями [153, 290, 609]) плотность жидкой фазы вблизи температуры затвердевания близка к плотности твердой фазы. Эксперименты в ударных волнах показывают, что объемные изменения при плавлении веществ, сжатых в 1,5—2 раза, примерно на порядок меньше скачка объема, сопровождающего плавление при 1 атм [153]. Следовательно, изменение плотности при плавлении можно не учитывать и принять, что уравнение состояния горячей твердой фазы при высоких P и T переходит в уравнение состояния жидкой фазы без скачка плотности [487, 631].

Справедливость этого утверждения можно показать на примере P - V - T соотношений для железокремниевое сплава с концентрацией 30—33 ат.% кремния. В табл. 33 приведены при

Таблица 33. P - V - T соотношения для Fe—Si сплавов

P , кбар	Адиабата Гюгонио [369] 19,8 вес. % Si		Изэнтропы [369] 19,8 вес. % Si				Изотерма [154] 17,4 вес. % Si	
	V	T	V_1	T_1	V_2	T_2	V	T
1400	4,74	1972	4,71	461	4,79	2589	4,78	4000
2000	4,45	3542	4,35	499	4,42	2809	—	—
3200	3,99	7747	3,87	555	3,92	3135	4,00	4000

Примечание: V , см³/моль; T , К.

Таблица 34. Парциальные мольные объемы кремния в сплавах Fe—Si до 33 ат. % Si и значения интегралов $\int_1^P \bar{V}_{Si} dP$, $\int_1^P V_{Si} dP$, ккал/моль

P , кбар	\bar{V}_{Si} , см ³ /моль		$\int_1^P \bar{V}_{Si} dP$	$\int_1^P V_{Si} dP$
	Обработка экспериментальных данных	По (5.66)		
200	—	5,84	35,0	51,0
300	5,75	5,71	48,0	71,0
400	—	5,59	62,0	89,0
500	5,40	5,46	75,0	106,0
600	—	5,33	88,0	122,0
800	—	5,08	113,0	153,0
1000	4,85	4,83	136,0	184,0
1200	—	4,58	159,0	213,0
1400	4,30	4,33	180,0	243,0
1700	3,95	3,95	210,0	286,0
2000	3,90	3,89	238,0	330,0
2140	3,85	3,83	251,0	350,0
2200	3,83	3,81	256,0	359,0
2500	3,70	3,69	283,0	402,0
3000	3,50	3,49	326,0	474,0
3275	3,38	3,38	349,0	513,0
3600	—	3,25	374,0	560,0

различных давлениях значения объемов для трех различных случаев распределения температур: на ударной адиабате, изэнтропе и изотерме. Можно видеть, что изменение температуры на несколько тысяч градусов очень мало сказывается на изменении объема вещества при сверхвысоких давлениях. Так, при давлении 1400 кбар, характерном для границы между ядром и мантией, объем железокремниевого сплава составляет 4,71 см³/моль при 461 К и 4,78 см³/моль при 4000 К. Изменение объема 1,5%. Таким образом, влияние температуры на плотность вещества намного меньше соответствующего влияния давления. По этой причине влиянием термического расширения при сверхвысоких давлениях можно пренебречь и полагать, что термоди-

намические свойства горячих твердых сплавов и жидких расплавов практически одинаковы.

Значения парциальных мольных объемов никеля и кремния в сплавах рассчитаны из экспериментальных данных по статическому или ударному сжатию методом Розебома (метод отрезков) до давлений 3600 кбар. При атмосферном давлении плотность расплавов Fe—Ni, Fe—Si изучалась в работах [1, 106], коэффициенты объемного и линейного термического расширения расплавов Fe—Si пренебрежимо мало изменяются с ростом температуры в экспериментально изученном интервале 1400—1800° С. Примеры расчета парциальных мольных объемов никеля и кремния при 1 атм и высоких давлениях представлены на рис. 32 и 33. Парциальные объемы Ni и Si остаются практически постоянными в интервале примерно 0—45 ат.%. Обработка экспериментальных данных при нормальном давлении дает следующие значения в этом интервале концентраций: $\bar{V}(\text{Ni}) = 7,78 \text{ см}^3/\text{моль}$; $\bar{V}(\text{Si}) = 8,50 \text{ см}^3/\text{моль}$. Парциальный мольный объем железа при $X_{\text{Si}} \leq 0,4$ равен $\sim 8,02 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Проверку полученных величин можно осуществить следующим образом. Для расплава с 25 ат. % Si имеем $V = 0,25 \cdot 8,5 + 0,75 \cdot 8,02 = 8,148 \text{ см}^3/\text{моль}$; экспериментально измеренный объем $V = 8,15 \text{ см}^3/\text{моль}$ [195].

Рис. 32. Зависимость мольных объемов расплавов Fe—Ni и парциального мольного объема Ni от состава при высоких давлениях

1—1 атм (изотерма 1540° С, по [1]); 2—500 кбар; 3—1000 кбар; 4—1000 кбар. Справа — значения \bar{V}_{Ni} при $X_{\text{Ni}} = 0,1 \text{ см}^3/\text{моль}$

Рис. 33. Зависимость мольных объемов расплавов Fe—Si и парциального мольного объема Si от состава при высоких давлениях

1—1 атм (изотерма 1550° С, а — по [1], б — по [106]); 2—500 кбар; 3—1000 кбар; 4—1400 кбар. Справа — значения $V(\text{Si})$, $\text{см}^3/\text{моль}$

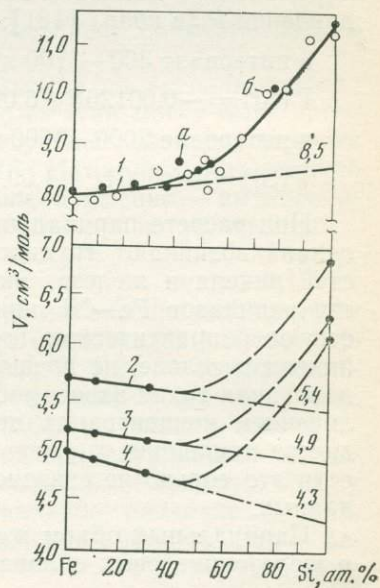
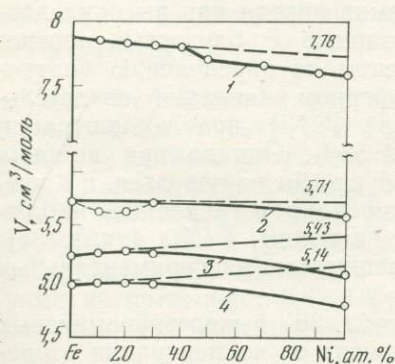


Таблица 35. Парциальные мольные объемы никеля в сплавах Fe—Ni и значения интегралов $\int_1^P \bar{V}_{Ni} dP$ и $\int_1^P V_{Ni} dP$

P, кбар	Ат. % Ni						$\int_1^P V_{Ni} dP,$ ккал/моль
	9,55	17,2	25,2	9,55	17,2	25,2	
	$\bar{V}_{Ni}, \text{см}^3/\text{моль}$			$\int_1^P \bar{V}_{Ni} dP, \text{ккал/моль}$			
300	6,16	—	—	48,5	—	—	46,0
500	5,71	5,71	5,61	76,8	76,8	76,5	73,0
1000	5,43	5,34	5,25	142,5	142,0	139,5	136,0
1400	5,14	4,97	4,90	192,6	191,1	187,6	183,0

Таким образом, при 1 атм $\bar{V}(\text{Ni})$ и $\bar{V}(\text{Si})$ в жидких сплавах являются постоянными и не зависят от состава, если концентрация компонентов не превышает 35—45%.

Из зависимости объема Fe-Si сплава от состава при высоких давлениях (см. рис. 33) следует аналогичная закономерность; по крайней мере, вплоть до 33 ат. % (20 масс. %) Si (при более высоких концентрациях экспериментальные данные отсутствуют) $\bar{V}(\text{Si})$ не зависит от концентрации при любом давлении. Полученные таким образом значения $\bar{V}(\text{Si})$ приведены в табл. 34. Обработка результатов методом наименьших квадратов дает следующие аналитические выражения для зависимости парциального мольного объема кремния $\bar{V}(\text{Si})$ (в $\text{см}^3/\text{моль}$) от давления P (в кбар) [181]:

в интервале 300—1700 кбар

$$\bar{V}(\text{Si}) = -0,00126P + 6,09; \quad (5.66a)$$

в интервале 2000—3600 кбар

$$\bar{V}(\text{Si}) = -0,0004P + 4,69. \quad (5.66b)$$

При расчете парциальных объемов никеля при высоких давлениях возникают трудности, связанные с близостью плотностей никеля и железа. Эксперименты по определению плотности расплавов Fe—Ni при атмосферном давлении свидетельствуют о практическом постоянстве $\bar{V}(\text{Ni})$ при концентрации никеля в сплаве, не превышающей 35%. Однако при высоких давлениях такая зависимость как будто бы нарушается, и с увеличением концентрации при фиксированном давлении наблюдается тенденция к уменьшению величины $\bar{V}(\text{Ni})$ (табл. 35), если это только не связано с погрешностью экспериментальных данных.

Парциальный объем железа (табл. 36) в железокремниевых и железоникелевых сплавах не зависит от концентрации второ-

Таблица 36. Сравнение экспериментальных данных по объемам железокремниевых сплавов с вычисленными из парциальных молярных объемов компонентов

P, кбар	Экспериментальные данные [369]		Парциальный объем, см ³ /моль		Объем сплава, см ³ /моль $V = \bar{V}_{Fe}X_{Fe} + \bar{V}_{Si}X_{Si}$	
	7,65 ат. % Si	33 ат. % Si				
	V , см ³ /моль	V , см ³ /моль	\bar{V} (Si)	\bar{V} (Fe)	7,65 % Si	33% Si
300	5,92	5,95	5,75	5,98	5,96	5,90
500	5,67	5,61	5,40	5,71	5,69	5,61
1000	5,15	5,09	4,85	5,19	5,16	5,08
1400	4,91	4,74	4,30	4,95	4,90	4,74
1700	4,74	4,55	3,95	4,86	4,79	4,56
2000	4,61	4,45	3,90	4,69	4,63	4,43

Таблица 37. Сравнение экспериментальных данных по объемам железоникелевых сплавов с вычисленными из парциальных молярных объемов компонентов

P, кбар	Экспериментальные данные [556] V , см ³ /моль			Парциальный объем Ni, см ³ /моль			Объем сплава, см ³ /моль $V = \bar{V}_{Fe}X_{Fe} + \bar{V}_{Ni}X_{Ni}$		
	Ат. % Ni								
	9,55	17,2	25,2	9,55%	17,2%	25,2%	9,55% Ni	17,2% Ni	25,2% Ni
300	6,10	—	—	6,16	—	—	6,0	—	—
500	5,64	5,66	5,67	5,71	5,71	5,61	5,71	5,71	5,68
1000	5,22	5,24	5,23	5,43	5,34	5,25	5,21	5,22	5,21
1400	4,95	4,97	4,92	5,14	4,97	4,90	4,97	4,95	4,94

го компонента, если последняя не превышает примерно 35% в обоих случаях.

При вычислении парциальных объемов по экспериментальным кривым статического и ударного сжатия могут быть допущены ошибки за счет всегда существующей неопределенности при графическом дифференцировании. Их надежность можно определить решением обратной задачи, а именно — вычислением объема из парциальных молярных объемов по уравнению

$$V = \bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2 \quad (5.67)$$

и его сравнением с непосредственными экспериментальными данными. Результаты такой проверки представлены в табл. 36 и 37 для сплавов различной концентрации. Для железокремниевых сплавов использованы экспериментальные данные [369], а для железоникелевых — данные [556]. Сравнение показывает очень хорошее согласие между экспериментальными и вычисленными объемами для обоих сплавов. Различие между ними не превышает 0,5—1%; максимальное различие в 1,7% получено для железоникелевого сплава при 300 кбар. Это — ре-

Таблица 38. Плотности (в г/см³) и объемы (в см³/моль) железокремниевых сплавов

P, кбар	Расчет по уравнению $V = \bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2$							
	Концентрация кремния, %							
	10 ат.; 5,3 вес.		15 ат.; 8,15 вес.		20 ат.; 11,2 вес.		25 ат.; 14,35 вес.	
	ρ	V	ρ	V	ρ	V	ρ	V
1400	10,86	4,88	10,65	4,85	10,44	4,82	10,21	4,79
1700	11,13	4,77	10,95	4,72	10,75	4,68	10,56	4,63
2000	11,51	4,61	11,31	4,57	11,10	4,53	10,89	4,49
2200	11,78	4,50	11,56	4,47	11,35	4,43	11,14	4,39
2500	11,96	4,44	11,74	4,40	11,54	4,36	11,33	4,32
3000	12,42	4,27	12,22	4,23	12,00	4,14	11,80	4,14
3275	12,78	4,15	12,57	4,11	12,36	4,07	12,15	4,02
3500	12,94	4,10	12,73	4,06	12,51	4,02	12,28	3,98

зультат экстраполяции экспериментальных данных [556] от наиболее низкого в опытах давления 463 кбар к 300 кбар.

При выяснении вопроса о том, какой легкий элемент входит в состав железного ядра, необходимым условием должно быть равенство плотности или объема сплава соответствующим параметрам для ядра, найденным из сейсмических данных. В геофизических работах [346, 356, 655] объемы сплавов рассчитываются методом аддитивности из данных по объемам чистых компонентов при тех же давлениях. Совершенно очевидно, что такая операция приводит к неверным результатам. Она ошибочна по своей термодинамической сути. В соответствии с уравнением для относительного интегрального молярного объема V^M , представляющего собой разность между объемом одного моля раствора и суммой объемов чистых веществ, присутствующих в растворе, можно записать

$$V^M = V - (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0). \quad (5.68)$$

В то же время при вычислении объема сплава по уравнению аддитивности

$$V = X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0, \quad (5.69)$$

где V_i^0 — объем чистого компонента i при постоянных P и T , предполагается, что разность между реальным объемом моля раствора V и суммой объемов чистых веществ, присутствующих в растворе, при определенных концентрациях $(X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0)$ равна нулю. На самом деле эта разность равна относительному интегральному молярному объему V^M , характеризующему изменение объема при образовании моля раствора из X_1 молей чистого вещества 1 и из X_2 молей чистого вещества 2.

При образовании железокремниевго раствора его объем

Расчет по уравнению $V = V_1^0 X_1 + V_2^0 X_2$			
Концентрация кремния, %			
10 ат.		25 ат.	
ρ	V	ρ	V
10,47	5,07	9,33	5,24
10,65	4,98	9,47	5,16
10,99	4,83	9,71	5,04
11,22	4,73	9,89	4,94
11,37	4,67	10,00	4,89
11,74	4,52	10,26	4,76
12,02	4,41	10,47	4,67
12,14	4,37	10,56	4,63

должен быть меньше суммы объемов чистых компонентов, умноженных на X_i , вследствие очень сильных межатомных взаимодействий железа и кремния. В самом деле, например, при 1400 кбар и $X_{Si} = 0,33$ по уравнению (5.68) получаем (в см³/моль) $V^M = 4,74 - (0,67 \cdot 4,95 + 0,33 \cdot 6,12) = -0,6$.

Значения плотности и объема железокремниевых сплавов при различных концентрациях кремния, вычисленные из парциальных мольных объемов железа и кремния по уравнению (5.67) и методом аддитивности по уравнению (5.69), приведены в табл. 38; ошибка

при аддитивном расчете объемов достигает 10—15% при концентрации кремния, равной 25 ат. %.

Из геофизических и экспериментальных данных известно, что плотность железа также примерно на 10—15% больше, чем плотность вещества ядра при тех же давлениях. Очевидно поэтому, что оценки плотности смесей железо—сера, железо—кислород и других, получаемые аддитивным путем, не несут полезной информации и не могут служить критерием выбора примесного элемента, входящего в ядро.

Растворимость никеля и кремния в жидком железе при высоких давлениях

Растворимость никеля. Значения свободной энергии растворения жидкого никеля в жидком железе рассчитаны до 1400 кбар и 4000 К при различных концентрациях никеля (9,55; 17,2; 25,2 ат. %; 10,0; 17,9; 26,2 вес. %) (рис. 34).

Свободная энергия процесса растворения при фиксированных концентрации Ni и давлении уменьшается с увеличением температуры. В изотермических условиях при постоянном составе свободная энергия возрастает с увеличением давления (это вытекает из уравнения (5.31)), так как парциальный мольный объем никеля в сплаве больше объема чистого элемента, т. е. $\Delta \bar{V} > 0$. Другими словами, повышение температуры благоприятствует растворению жидкого Ni в жидком железе, а повышение давления, наоборот, препятствует протеканию этого процесса.

С изменением состава свободная энергия растворения жидкого никеля в жидком железе изменяется довольно сложным образом. Рассмотрим последовательно зависимость $\Delta \bar{G}_T^P$ от со-

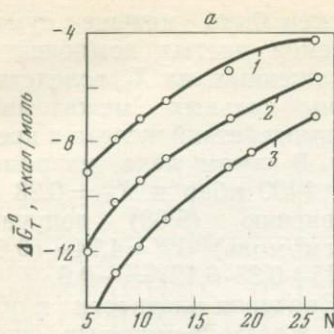
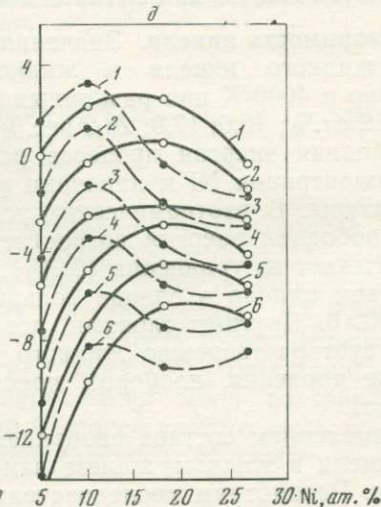
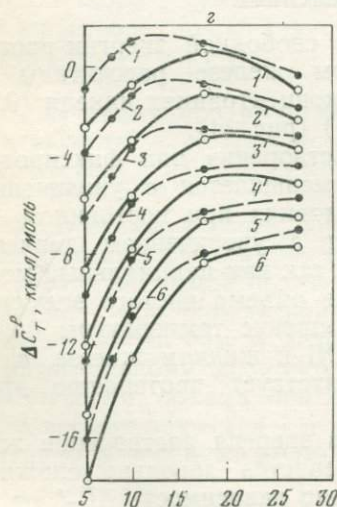
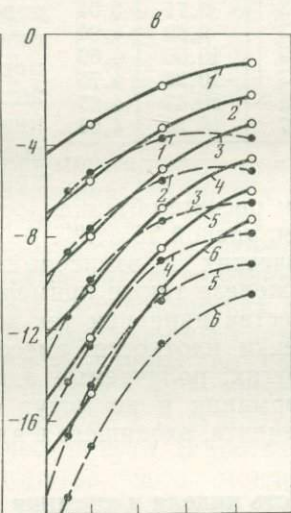
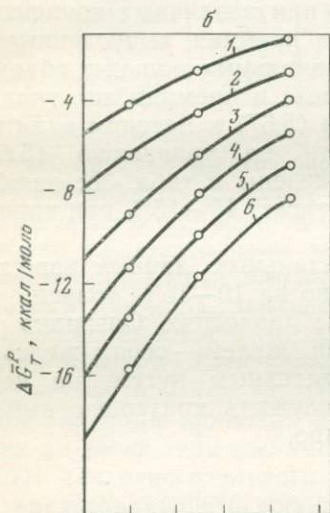


Рис. 34. Изменение свободной энергии

и $\Delta\bar{G}_T^P = \Delta\bar{G}_T^0 + \int_1^P \Delta\bar{V} dP$ раствора

жидкого никеля в жидком железе в зависимости от концентрации никеля в системе Fe—Ni при различных температурах и давлениях

a — 1 бар; *б* — 300 кбар; *в* — 500 кбар; *г* — 1000 кбар; *д* — 1400 кбар; пунктирные кривые — расчет по упрощенному уравнению (5.65); изотермы, К: 1—1500, 2—2000, 3—2500, 4—3000, 5—3500, 6—4000



става при давлениях $1,3 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^6$ и $1,4 \cdot 10^6$ бар. При этом проведем расчеты по приближенному уравнению (5.65), где $\Delta \bar{V}$ будет представлять изменение объема при данном P , т. е. $\Delta \bar{V} = \bar{V}^P_{Ni} - V^P_{Ni}$ (пунктирные линии), и сравним с расчетами по строгому уравнению (5.31) (сплошные линии).

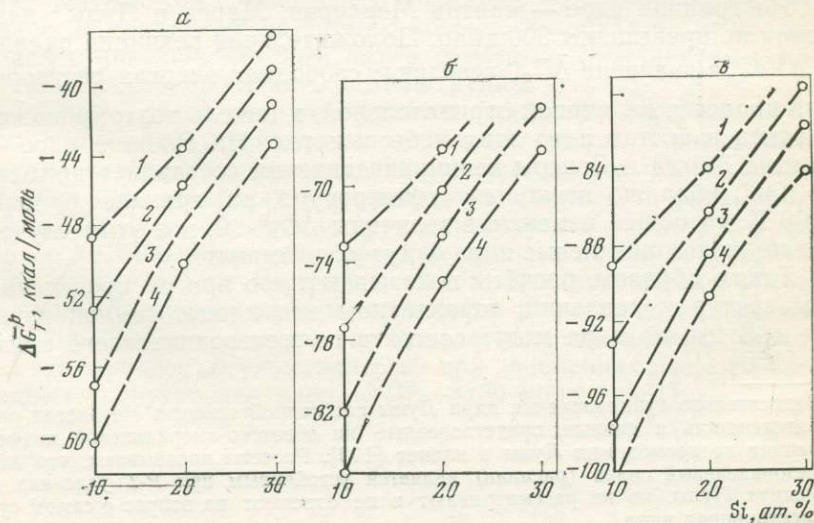
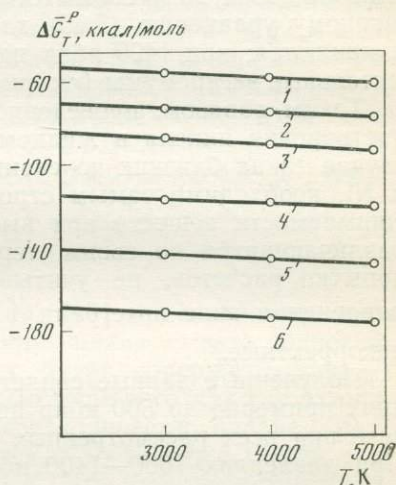
При атмосферном давлении и постоянной температуре свободная энергия монотонно возрастает с увеличением концентрации никеля в сплаве. Рост температуры приводит к уменьшению $\Delta \bar{G}_T^0$ (см. рис. 34, а). Аналогия сохраняется как при относительно небольшом увеличении давления, например до 50 кбар, которое существует в центре Луны, в силу малого вклада члена $\int \Delta \bar{V} dP$ в значения $\Delta \bar{G}_T^P$, так и при значительно

Рис. 35. Свободная энергия реакции $Si_{ж} = [Si]$ при $X_{Si} = 0,2$ при высоких температурах и давлениях

Изобары, кбар: 1 — 500, 2 — 1000, 3 — 1400, 4 — 2000, 5 — 2500, 6 — 3000

Рис. 36. Зависимость свободной энергии реакции $Si_{ж} = [Si]$ от концентрации кремния в расплаве Fe—Si

а — 300 кбар; б — 1000 кбар; в — 1400 кбар; изотермы, К: 1 — 2000, 2 — 3000, 3 — 4000, 4 — 5000



более высоких давлениях — 300 и 500 кбар (см. рис. 34, б, в). Видно, что, несмотря на примерно одинаковое изменение сжимаемости железа и никеля с изменением давления, значения $\Delta\bar{G}_T^P$, рассчитанные по уравнениям (5.31) и (5.65), значительно отличаются друг от друга (см. рис. 34, в).

При давлениях 1000 и 1400 кбар монотонность в изменении свободной энергии нарушается и на кривых появляются экстремумы (см. рис. 34, г, д).

Подобное поведение кривых обусловлено различным вкладом члена $\int \Delta\bar{V}dP$ в значения $\Delta\bar{G}_T^P$. Например, при 1400 кбар его вклад составляет 9,1, 7,6 и 4,1 ккал при концентрациях никеля 10, 18 и 26% соответственно. При расчете $\Delta\bar{G}_T^P$ по упрощенному уравнению (5.65) характер кривых и сами значения изменяются; при 1400 кбар на кривых $\Delta\bar{G}_T^P$ появляются дополнительные экстремумы (см. рис. 34, д).

Таким образом, проведенное сравнение зависимости $\Delta\bar{G}_T^P$ растворения никеля в жидком железе показывает, что даже в случае таких близких по своим свойствам компонентов, как Fe и Ni, необходимо самым строгим образом учитывать влияние сжимаемости веществ при высоких давлениях. Для веществ, различающихся по своим термодинамическим свойствам, все попытки расчетов, не учитывающих зависимость объема от давления в виде интеграла $\int VdP$, следует рассматривать как некорректные.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при давлениях примерно до 500 кбар никель растворяется в жидком железе при всех рассмотренных температурах и концентрациях. При давлениях 1000—1400 кбар его растворимость возможна, если температура превышает ~ 2000 К.

На границе ядро — мантия Меркурия, Марса и Луны¹ давления не превышают 300 кбар. Положительная величина вклада $\int \Delta VdP$ в значение $\Delta\bar{G}_T^P$ невелика; свободная энергия растворения является величиной отрицательной, и никель поэтому может входить в состав ядер этих небесных тел. На границе ядро — мантия Земли и Венеры величина давления составляет примерно 1400 кбар, но поскольку температура на границе больше 2000 К, то общее изменение величины $\Delta\bar{G}_T^P < 0$, и в этом случае также железоникелевые ядра будут устойчивыми.

Таким образом, расчеты показывают, что при распределении температур и давлений, характерном для планет земной группы и Луны, их ядра могут состоять из железоникелевого сплава [175].

¹ Относительно существования ядра Луны нет полной ясности. Не внесли определенность и данные, представленные на советско-американской конференции по космохимии Луны и планет [190]. Расчеты показывают, что железоникелевый сплав (раслав) является устойчивым при P - T условиях в недрах Луны, но не рассматривают и не отвечают на вопрос о самом существовании ядра.

Растворимость кремния. Значения свободной энергии растворения жидкого кремния в жидком железе рассчитаны до 3 Мбар и 5000 К при концентрациях 10, 20 и 30 ат. % Si. Оценка погрешностей расчетов приведена в [166]. Величина свободной энергии растворения мало зависит от температуры, как это видно из рис. 35 (вследствие увеличения коэффициента активности, см. табл. 31), но очень сильно уменьшается с ростом давления (вследствие большого отрицательного изменения объемного эффекта), т. е. рост давления благоприятствует процессу растворения. Зависимость $\Delta\bar{G}_T^P$ от состава показана на рис. 36. С ростом концентрации кремния в расплаве происходит монотонное увеличение свободной энергии.

Таким образом, расчеты показывают, что во всем интервале температур, давлений и концентраций свободная энергия растворения кремния в жидком железе (и никелистом железе) является большой отрицательной величиной, что свидетельствует об энергетической выгоды рассматриваемого процесса и устойчивости железокремниевых расплавов в недрах планет [166, 175, 517].

Никель и кремний в составе ядра

Термодинамические расчеты [100, 149] показали, что первый металлический сплав, конденсирующийся из газа солнечного состава, при давлении 10^{-3} атм будет содержать, мол. %: 15,1 Ni, 0,76 Co, 0,35 Cr и 83,8 Fe. По мере того как газ охлаждается и конденсируется все большее количество сплава, равновесное содержание Ni уменьшается и достигает 5 мол. % (отношения Ni/Fe в Солнце) при 1350 К. Эти данные, а также состав метеоритов однозначно показывают, что первичный конденсат состоит не из чистого железа, но обязательно из его сплава с никелем, который затем совместно с силикатным материалом образует планеты земной группы.

Однако оставалось неизвестным влияние экстремальных давлений на его устойчивость в недрах Земли. Проведенные расчеты совершенно определенно показали, что Fe-Ni сплав устойчив при давлениях внешнего ядра Земли. Это очень важный вывод. В то же время термодинамические расчеты (проведенные до 1400 кбар) не позволяют сделать вывод об устойчивости сплава в зоне внутреннего ядра. Как показывают расчеты, рост давления должен приводить к распаду сплава на составляющие его компоненты. Однако пока неизвестно, может ли этот процесс осуществляться при давлениях на границе внешнее — внутреннее ядро (3275—3289 кбар [289]).

Сейсмические наблюдения дают скорость P волн во внутреннем ядре $11,14 \pm 0,02$ км/с, плотность на границе внутреннего ядра $13,1$ г/см³ и радиус последнего 1216 км [388]. Б. А. Болт [388] на основании измеренных характеристик приходит к заключению о том, что внутреннее ядро состоит из практически чистого железа. Квантовомеханические расчеты уравнения состояния железа также указали на эту возможность [396]. Эти выводы нашли подтверждение в экспериментах по ударному сжатию железа, которые показали, что скорость звука, модуль сжатия и плотность железа согласуются с соответствующими значениями этих параметров для внутреннего ядра [487]. Таким образом, экспериментальные, теоретические и сейсмологические данные свидетельствуют о том, что внутреннее ядро Земли состоит из практически чистого железа. Если все эти независимые данные будут подкреплены еще и термодинамической аргументацией (т. е. расчетами ΔG распада сплава при давлениях внутреннего ядра), то, по-видимому, можно будет утверждать, что внутреннее ядро действительно состоит из практически чистого железа.

Здесь надо обратить внимание и на космогонический аспект этой проблемы. Если будет доказано, что внутреннее ядро состоит из практически чистого железа, то это явится, по-видимому, еще одним достаточно сильным сомнением в обоснованности гипотезы гетерогенной аккреции. Последняя постулирует формирование первичного ядра уже на ранней стадии остывания облака, но при этом должен конденсироваться железоникелевый сплав [100, 149], в чем и будет заключаться противоречие.

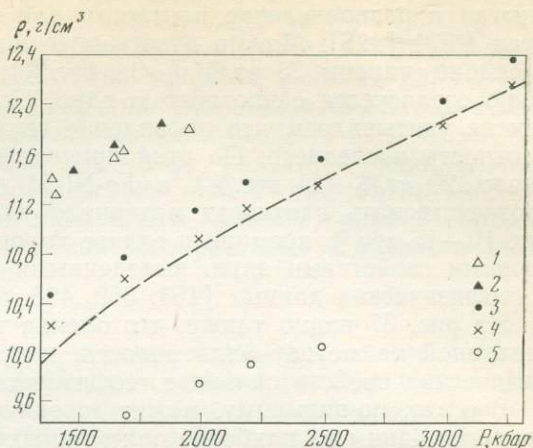
Как уже отмечалось, свободная энергия растворения никеля в жидком железе увеличивается с ростом давления. Но наши расчеты проведены до $1,4$ Мбар, и поэтому они не дают возможности судить о знаке свободной энергии при давлениях внутреннего ядра. Но эту задачу можно решить, поскольку сжимаемость железоникелевых сплавов определена до 4 Мбар [11, 556]. Отсюда можно рассчитать парциальные объемы никеля, растворенного в железе, и свободную энергию процесса растворения и получить тем самым недостающую информацию о составе внутреннего ядра.

Вопрос о составе внешнего ядра не менее, а более сложен. Впервые гипотеза о вхождении кремния в состав ядра была высказана 20 лет назад в работах [379, 545, 597]. Подведем итоги того, что сейчас известно достоверно.

Ф. Берч [380, 381, 383] установил взаимосвязь между плотностью, скоростью продольных волн и средней величиной атомного веса пород и минералов. Он показал, что между плотностью и скоростью распространения продольных волн при постоянной средней величине атомного веса должна существовать единственная зависимость. Эта зависимость, известная теперь как закон Берча, была неоднократно проверена эксперимен-

Рис. 37. Сейсмологическое распределение плотности в ядре по модели «РЕМ» [428] и соотношения плотность — давление для железа и его сплавов

1 — ударно-сжатое железо;
 2 — ударно-сжатое никелистое железо с содержанием 10 вес.% Ni, по [208, 556];
 железокремниевый сплав:
 3 — 11 вес.% Si,
 4 — 14 вес.% Si,
 5 — аддитивный расчет плотности сплава, содержащего 14 вес.% кремния



тально с помощью ультразвуковых данных и получила определенное теоретическое обоснование [362, 410, 627, 661]. Ф. Берч пришел к заключению, что железоникелевое ядро имеет слишком большую плотность и слишком малую скорость звука по сравнению с тем, что дают геофизические данные.

Это предположение было подтверждено экспериментами в ударных волнах [11, 556]. Последние показали также, что железокремниевый сплав по своим физическим свойствам (плотность, скорость звука) полностью соответствует физическим свойствам ядра [154, 369] (см. рис. 26). Оценки кривой плавления для ударно-сжатого железокремниевое сплава показали [154], что при давлении на внешней границе ядра Земли (~1400 кбар) температура плавления ферросилиция составляет примерно 3400 К ($T_{пл} = 1500$ К при $P=0$); не исключено, что она может быть еще ниже [494]. При этом же давлении $T_{пл}$ (ϵ —Fe) оценивается в 3800—4000 К [539]. Известно также, что наличие в жидком железе уже небольших концентраций кремния приводит к заметному снижению вязкости [23], но сравнительно мало сказывается на электропроводности [146].

Данные космохимии и метеоритики, а также термодинамические расчеты говорят об образовании железокремниевое сплава уже на стадии конденсации протопланетного облака [368, 468, 617] и не требуют (как в случае серы) замены объяснения дефицита серы в коре предположением (ad hoc) о ее нахождении в ядре.

Термодинамические расчеты (достаточно строгие) показали, что давление является благоприятствующим фактором для процесса растворения кремния в жидком железе, и тем самым доказывают устойчивость Fe-Si сплава при давлениях ядра Земли.

На рис. 37 приведены зависимости плотность — давление для сплавов железа с кремнием, чистого железа, никелистого

железа и распределение плотности для внешнего ядра по модели РЕМ [428]. Можно видеть, что при содержании кремния в сплаве, равном 25 ат.% (~14 вес.%), плотность сплава хорошо согласуется с плотностью ядра. При построении этих точек не учитывалось, что добавление никеля к сплаву увеличит плотность последнего. По этой причине концентрация кремния около 20 ат.% (11 вес.%) в Fe-Ni-Si сплаве должна лучше соответствовать плотности материала ядра. В целом содержание 10—15 вес.% кремния в сплаве хорошо согласуется с физическими свойствами ядра, выведенными из экспериментальных и геофизических данных [154, 369, 428, 545, 597, 598, 634].

Из рис. 37 видно также, что оценка плотности сплава, рассчитанной по методу аддитивности, непригодна для сравнения физических свойств сплава с геофизическими свойствами ядра.

Все это, по-видимому, может говорить о том, что кремний является одним из наиболее приемлемых элементов-кандидатов, присутствующих в ядре. Кремний широко распространен, растворим в жидком железе и имеет химические свойства, которые позволяют ему входить в состав ядра, а железокремниевый сплав обладает всеми подходящими физическими свойствами (плотность, скорость звука, вязкость, электропроводность, температура плавления), присущими ядру или оцениваемыми для него.

Таким образом, термодинамический анализ химического состава ядра приводит к двум основным выводам, согласующимся с современными геофизическими данными:

1. Внутреннее ядро состоит либо из железоникелевого сплава, либо из практически чистого железа.

2. Состав внешнего ядра согласуется с физическими и химическими свойствами системы Fe—Ni—Si.

Границу между внешним и внутренним ядром, следовательно, надо рассматривать как химическую (аналогично границе ядро—мантия).

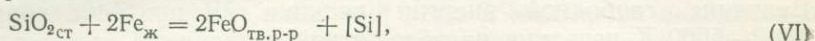
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДРА И МАНТИИ ЗЕМЛИ

Граница раздела между ядром и мантией давно привлекает внимание геофизиков. На этой границе происходит скачок плотности вещества. Предполагается, что здесь может происходить дифференциация вещества Земли [24—26, 284]; источники тепла, обуславливающие вулканическую деятельность, и движущие силы материков могут быть также связаны с этой поверхностью раздела [36, 331, 564].

В предыдущих параграфах была рассмотрена термодинамика растворения кремния в жидком железе и сделан вывод, на ранней стадии эволюции Земли (т. е. до образования ядра) кремний мог растворяться в жидком железе и этот сплав впоследствии мог сформировать внешнее ядро планеты. Однако этими процессами возможность вхождения кремния в состав ядра

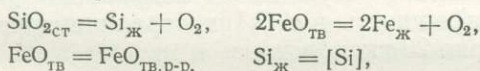
не ограничивается. Принципиально существует и другая возможность, а именно — вхождение кремния в состав ядра в результате взаимодействия вещества ядра и мантии, которая может сохраняться до настоящего времени [167].

Взаимодействие между веществом мантии и ядра можно представить в виде взаимодействия между стишовитом мантии и жидким железом (или никелистым железом) ядра с образованием жидкого железокремниевго раствора и твердого раствора магнезиовюстита:



где $[\text{Si}]$ — жидкий раствор кремния в жидком железе с $X_{\text{Si}} = 0,2$ (11,2 вес. % Si), $\text{FeO}_{\text{тв.р-р}}$ — твердый раствор (Mg, Fe)O с $X_{\text{FeO}} = 0,1$; активность жидкого железа в стандартном состоянии принимается равной единице.

Стандартную свободную энергию реакции VI можно получить сочетанием выражений для свободных энергий нижеприведенных реакций:



$$\Delta G_T^0 \text{ (реакции VI, кал/моль)} = 64\,810 - 28,7 T.$$

Изменение свободной энергии реакции с изменением P и T определяется выражением (5.31). При определении ΔG_T^P пренебрегаем приведением объема к изотермическим условиям вследствие отсутствия данных по изменению коэффициента термического расширения фаз с изменением температуры и давления.

Полученные данные по уравнениям состояния фаз позволяют оценить значения свободной энергии реакции VI в зависимости от температуры и давления; результаты расчета представлены на рис. 38.

Расчеты показывают, что с уменьшением давления и ростом температуры значения свободной энергии уменьшаются, т. е. повышение температуры благоприятствует, а повышение давления препятствует протеканию реакции VI. Свободная энергия реакции VI является отрицательной величиной в рассматриваемом интервале давлений, если температура превышает 3500—4000 К, т. е. в этом случае реакция будет сдвинута вправо. Следовательно, при росте ядра в разогретых за счет физических и химических источников тепла центральных областях Земли может происходить экстрагирование кремния из мантии в ядро.

Если на современном этапе развития Земли температура на границе ядро—мантия ($P \approx 1400$ кбар) находится в интервале 4000—5000 К, то полученные данные ($\Delta G_{4000-5000\text{ К}}^{1400} < 0$) свидетельствуют о том, что процесс, протекающий на границе ядро—мантия, не является равновесным, т. е. ядро и мантия не находятся в равновесии, и в результате этого материал мантии растворяется в материале ядра. Процессы подобного типа, вероятно,

могут приводить к неоднородностям в нижней мантии и на ее границе с ядром, которые отмечаются в геофизических работах [105]. Так, И. С. Берзон и И. П. Пасечник [41] из анализа динамических особенностей волн, отраженных от поверхности ядра, выделяют тонкий переходный слой между ядром и мантией.

Справедливость вывода относительно существования или отсутствия равновесия между ядром и мантией может оказаться, однако, не совсем безупречной в силу следующих причин. Величина свободной энергии реакции VI при 1400 кбар и 4000—5000 К невелика по абсолютной величине и может изменяться в ту или иную сторону в связи с погрешностями расчетов и неопределенностью в температуре. Погрешности в расчетах коэффициентов активности кремния, рассчитанных по формулам квазихимической теории растворов, ошибки, связанные с экстраполяцией ΔG_T^0 на высокие температуры, и погрешности в ΔG_T^P , обусловленные ошибками при измерениях сжимаемости в динамических экспериментах, обсуждались подробно в [166, 167, 181]. Суммарная погрешность в ΔG_T^P на границе ядро — мантия составляет примерно 20 ккал, т. е.

$$\Delta G_{4000-5000\text{К}}^{1400\text{кбар}} = [+13 \div -16] \pm 20 \text{ ккал/моль.}$$

Рассмотрим, в какую сторону будет сдвигаться равновесие с изменением концентрации кремния в расплаве железа.

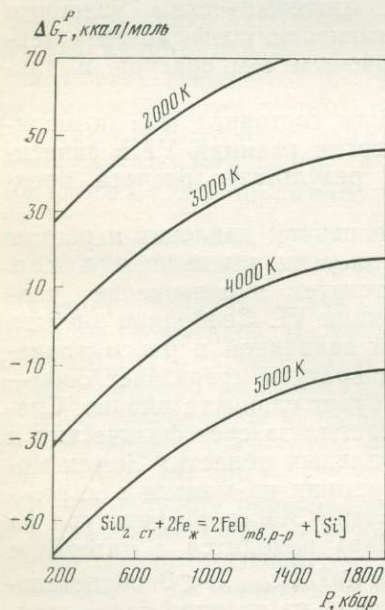


Рис. 38. Зависимость свободной энергии реакции (VI) от температуры и давления

Тенденции в изменении свободной энергии с изменением концентрации кремния в ядре отражены в табл. 39, из которой вытекает, что с ростом концентрации кремния величина ΔG_T^P возрастает. Концентрация в 20 вес. % Si ($X_{\text{Si}} \approx 0,3$) в Fe-Si расплаве близка, по-видимому, к предельной, и можно полагать, что при таком содержании кремния ядро и мантия будут находиться в равновесии.

В связи с этим возможна следующая интерпретация результатов. Допустим, что концентрация кремния в расплаве достигла насыщения и свободная энергия реакции VI на границе ядро — мантия равна нулю при определенной концентрации кремния: тогда ядро и мантия находятся в равновесии. Во втором случае можно предположить, что концентрация кремния в расплаве не

Таблица 39. Зависимость ΔG_{T^P} от концентрации кремния в растворе Fe—Si

T, К	ΔG (1400 кбар), ккал/моль		
	$x_{Si} = 0,1$	$x_{Si} = 0,2$	$x_{Si} = 0,3$
4000	4,0	13,0	20,0
5000	-26,0	-16,0	-9,0

достигла насыщения, $\Delta G_{T^P} < 0$: ядро и мантия не находятся в равновесии. Термодинамика, к сожалению, не может разрешить этой альтернативы.

Проведем теперь оценку теплового эффекта реакции VI на границе ядро—мантия.

При вычислении тепловых эффектов реакций при сверхвысоких давлениях в силу неизбежных погрешностей расчетов нас главным образом интересует не столько точная величина самого эффекта, сколько его знак.

Парциальную энтальпию растворения жидкого кремния в жидком железе и параметр ближнего порядка можно рассчитать в рамках квазихимической теории растворов с использованием уравнений (5.45), (5.47) и (5.49), а тепловой эффект реакций при высоких давлениях оценивается по уравнению (2.41).

С использованием известных уравнений состояния для SiO_2 , Fe, FeO и [Si] можно получить теперь значение теплового эффекта реакции VI на границе ядро—мантия ($P \approx 1400$ кбар, $T \approx 4000 \div 5000$ К)

$$\Delta H_T^P = 128 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность в величине ΔH_T^P оценивается примерно в 20 ккал.

Полученные данные, таким образом показывают, что обмен веществом между ядром и мантией по рассматриваемому механизму сопровождается поглощением тепла.

Глава 6. РАННЯЯ СТАДИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕМЛИ

КРУПНОМАСШТАБНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ДВИЖЕНИЯ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ

Для построения строгих эволюционных моделей Земли с учетом физико-химических превращений необходимы данные о кинетических закономерностях протекания процессов. Однако в настоящее время отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о скоростях химических реакций при высоких и сверхвысоких давлениях. В этом случае для более полного понимания процесса гравитационной дифференциации вещества и свя-

занных с ним различных химических реакций необходимо, как отмечают В. П. Мясников и В. Е. Фадеев [222], построение механической модели процессов переноса вещества в недрах Земли.

Поэтому предварительно следует остановиться на некоторых современных представлениях о механических движениях в недрах Земли.

В основе геологического развития земного шара лежит дифференциация слагающего его вещества, по космогонической теории О. Ю. Шмидта [335], согласно которой первоначально образовалась относительно холодная квазигомогенная протопланета. Начальному состоянию Земли, аккумулировавшей из протопланетного облака, посвящена серия работ В. С. Сафронова [268—272], из которых вытекают следующие важные положения: 1) формирование Земли происходило в течение порядка 100 млн. лет; 2) максимальная начальная температура достигалась на глубине около 500 км; 3) удары крупных тел создавали значительные температурные неоднородности; 4) в гомогенной в целом Земле существовали плотностные неоднородности, обусловленные различием химического состава выпавших тел.

В рамках гипотезы гомогенной аккумуляции первоначальное вещество прото-Земли представляло собой конгломерат пород различной плотности и химического состава. Если первоначально протопланета была сравнительно однородной по составу, а сейчас стратифицирована по плотности и составу на оболочки, то, следовательно, движущей силой этого процесса должна являться гравитационная дифференциация вещества.

Энергия, выделившаяся в процессе гравитационной дифференциации (ГД) Земли, впервые рассчитанная Е. Н. Люстихом [203], приводит к величине $\Delta E = 1,5 \cdot 10^{38}$ эрг. При массе Земли, равной $6 \cdot 10^{27}$ г, это равносильно удельной теплогенерации $0,25 \cdot 10^{11}$ эрг = $0,6 \cdot 10^9$ кал/г. Начиная с Е. Н. Люстиха и Г. Юри, целый ряд исследователей [138, 144, 202, 224, 229] отмечали, что энергия ГД вносит существенный вклад в суммарную теплогенерацию внутреннего развития Земли.

Возможны различные модели термической истории Земли, причем центральную проблему образует выбор физического механизма теплопереноса.

Считается, и не без оснований, что энергетика Земли определяется выделением тепла при распаде радиоактивных элементов. Таким образом, в целом, по выражению В. Н. Жаркова и В. А. Магницкого [119], тепловая машина планетарных недр работает на ядерном горючем.

В соответствии с концепцией хондритовой Земли и равномерного распределения радиоактивных элементов по всему объему земного шара дифференциация Земли на оболочки, по данным Е. А. Любимовой [200, 202], стала возможной лишь после накопления достаточного количества радиогенного тепла,

т. е. не ранее, чем через 1—2 млрд. лет после аккумуляции Земли.

Э. В. Собонович и В. А. Рудник [282] отмечают, что если предположить, что дифференциация Земли на оболочки и формирование ядра произошли ранее, чем через 1 млрд. лет после ее образования, т. е. если бы недра Земли были столь насыщены радиоактивными элементами, как и поверхностные породы, то Земля никогда бы не затвердела, тогда как сейсмологические данные указывают на современную твердую мантию, причем если бы породы до глубины порядка 500 км обладали такой же радиоактивностью, как и поверхностные, то тепловой поток должен был бы быть в 30 раз больше фактического.

Более того, для объяснения современной концентрации радиоактивных элементов в земной коре требуется переработка мантийного материала глубиной в ~5000 км, в то время как мантия имеет мощность в 2900 км. При этом мощность земной коры была бы примерно на порядок больше современной.

Но тогда опять же вследствие низкой теплопроводности земных недр процесс накопления радиогенного тепла продолжался бы до сих пор и Земля находилась бы в расплавленном состоянии.

По-видимому, удельное содержание радиоактивных элементов в метеоритах характеризует примерно их концентрации и в веществе планет земной группы. Но, так как на Земле радиоактивные элементы практически полностью сосредоточены в «гранитной оболочке» и лишь в незначительной степени — в материале ультраосновных пород, то можно полагать, что глубинные зоны Земли в настоящее время обеднены радиоактивными элементами. Отметим, что в последнее время представления о содержании и распределении радиоактивных элементов в Земле становятся «большим» вопросом. Е. А. Любимова [202] отмечает, что положение с оценкой содержания долгоживущих радиоактивных изотопов в мантии и с выбором первоначальных их концентраций в Земле остается еще весьма неопределенным. Необходимость сосредоточения практически всего запаса радиоактивных изотопов в «гранитной» коре континентов только подчеркивает эту неопределенность и заставляет задуматься над механизмом того процесса, который бы обеспечил их извлечение из мантии. А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский [261] и О. Г. Сорохтин [285, 286] полагают, что выход из этого затруднения должен заключаться в переоценке исходных концентраций радиоактивных элементов, на основании которых производятся расчеты теплового баланса.

Исследования термической истории Земли показали, что радиогенное тепло накапливается внутри Земли вследствие низкой теплопроводности земных пород. Для объяснения наблюдаемого теплового потока необходимо либо предположить многократное увеличение коэффициента теплопроводности пород с глубиной, либо считать, что основные внутренние источники

тепла сосредоточены в узком слое вблизи поверхности планеты. Обе эти возможности, по-видимому, недостаточно обоснованны.

Признание факта неэффективности кондуктивного механизма теплопереноса может привести к заключению об определяющей роли процессов конвекции, поскольку сток тепла теплопроводностью не компенсирует генерации тепла за счет внутренних источников. Поэтому во многих работах последних лет самое пристальное внимание уделяется выносу тепла конвекцией.

Принципиально возможны два типа конвекции вещества в мантии: тепловая, или термическая, и гравитационная, или плотностная. Тепловая конвекция также является плотностной, но в ней разница плотностей обусловлена температурным расширением однородного по химическому составу вещества, подогреваемого снизу и охлаждающегося сверху. Плотностная конвекция происходит при наличии двух или более вязких веществ, различающихся по своему химическому составу [308].

Расслоение планеты на оболочки является естественным для конвективных движений в химически неоднородных системах. Но при этом отмечается [222], что используемые для описания конвективных движений в недрах Земли модели, основанные только на учете термической конвекции, недостаточны, так как для описания эволюции планеты необходим учет многокомпонентности ее состава.

Теоретические исследования показали, что гравитационная конвекция является по порядку величины более мощным механизмом движений в мантии, нежели тепловая конвекция. Идеи, связанные с разработкой различных вариантов гравитационной конвекции, обсуждались многими авторами [24, 25, 144, 222, 229, 284, 286, 657]. Идею гравитационной конвекции — гипотезу ундаций — в течение последних 30 лет развивает Р. Ван Беммелен [657]. Теорию ундаций автор называет релятивистской, т. е. синтезирующей, по его мнению, представления фиксизма и мобилизма. Р. Ван Беммелен различает три главных типа ундаций земной коры и мантии. Из них важнейшим и наиболее глубинным типом являются мегаундации, связанные с физико-химическими процессами (правда, сам автор ничего не говорит о том, какие именно процессы) в нижней мантии и зарождающиеся на глубинах от 1000 км и вплоть до границы ядра, где происходит процесс глубинной дифференциации, приводящий к разуплотнению и расширению материала. Свидетельством реальности этого процесса являются, по Р. Ван Беммелену, остаточные региональные гравитационные аномалии, обнаруженные с искусственных спутников и связанные с плотностными неоднородностями нижней мантии. Гипотеза предполагает, что создаваемые поднимающимися куполами мантийные своды и межкупольные «ямы» являются основной физической предпосылкой для дрейфа литосферных плит, которые сползают со сводов под действием собственного веса.

В. В. Белоусов [37, 38] полагает, что дифференциация вещества верхней мантии вызывается плавлением астеносферы под влиянием накопления радиогенного тепла. Расплавленный материал базальтового состава собирается в крупные тела — диапиры, прорывающиеся вверх вследствие инверсии плотностей вдоль глубинных разломов и остававливающиеся в основании коры, а частично достигающие поверхности, где они проявляются вулканическими излияниями.

Большой интерес представляет гипотеза гравитационной конвекции Е. В. Артюшкова [24—26], который предполагает, что в результате постепенного разогрева первичного вещества Земли на уровне низов нижней мантии происходит его разделение на более легкий силикатный материал, всплывающий вверх, и тяжелый, опускающийся в ядро. Эта идея химической дифференциации в нижней мантии, по-видимому, перспективна и находит сейчас поддержку в работах других авторов.

По представлениям О. Г. Сорохтина [229, 284], появление плотностных неоднородностей происходит на границе ядро—мантия в результате обмена веществом между ядром и мантией; при этом предполагается образование одновалентной окиси железа как составной части ядра.

Согласно высказанной В. Морганом [564] гипотезе мантийных струй конвекционные потоки создают струи вещества, выходящие из глубин мантии или ядра. Эти струи сначала поднимаются вверх, а затем, натолкнувшись на прочные верхние слои Земли, дробятся и растекаются по сторонам. Эта гипотеза также занимает промежуточное положение между фиксизмом и мобилизмом: восходящий поток из центра Земли — это вертикальные перемещения в недрах планеты; расходящиеся струи приводят к горизонтальным движениям плит.

Обсуждение основных особенностей эволюционного и современного состояния планеты позволяет сделать вывод, что развиваемые модели должны основываться на общих уравнениях механики сплошной среды с учетом физико-химических превращений. Такая модель, учитывающая многокомпонентность состава вещества планеты и влияние диффузионных и седиментационных механизмов транспорта вещества, была предложена в работах В. П. Мясникова и др. [220, 222].

Еще одна гипотеза, выдвинутая В. П. Мясниковым, С. А. Ушаковым и В. В. Федынским [221], предполагает, что в мантии развиваются не просто тепловая и не просто гравитационная конвекция, а их сочетание, например, в форме термогравитационной конвекции: поднимающееся вверх более легкое вещество одновременно является и более горячим по сравнению с окружающей мантией, а опускающееся — одновременно и более тяжелым, и более холодным.

С подъемом больших масс легкого материала в верхние слои мантии должны быть связаны и наиболее значительные движения земной коры. Поднимающийся материал выносит с собой

большое количество тепла, поэтому на небольших глубинах в области сравнительно невысоких давлений будут интенсивно протекать процессы плавления вещества и зонной плавки [74].

Варианты конвекции в мантии, различающиеся по своим деталям, но объединенные общей идеей, наиболее плодотворно объясняют различные проявления (самые общие) внутренней жизни планеты: дифференциацию вещества, образование ядра, раздвижение океанического дна и т. п.

Но для всех этих процессов нужны источники внутренней энергии.

В геофизических работах, посвященных преобразованиям в Земле, вызванным гравитационной дифференциацией, авторы часто не интересуются условиями протекания этого процесса. В. А. Калинин и Н. А. Сергеева [138] при анализе процессов внутренней эволюции Земли отмечают лишь, что при низкой температуре и соответственно большой вязкости вещества дифференциация в Земле практически невозможна и что, следовательно, выделению энергии дифференциации должно предшествовать значительное разогревание планеты.

Радиоактивный разогрев Земли является экспериментальным фактом, однако признание этого факта не дает ответа на вопросы: почему, как и когда произошла дифференциация на оболочки? Как отмечалось выше, по мнению Е. А. Любимовой [202], дифференциация Земли на оболочки стала возможной не ранее чем через 1—2 млрд. лет после аккумуляции Земли.

Геофизические данные [45, 289] говорят о том, что выделение ядра происходило скорее всего также в первый-второй миллиард лет развития Земли.

Если скорость генерации тепла определяется хондритовой моделью и составляет $21 \cdot 10^{-8}$ кал/г·год, а удельная теплоемкость равна 0,3 кал/г·град, то (если не принимать во внимание потери тепла) температура Земли за первый миллиард лет должна была повыситься до 700°C [45]. Таким образом, вклад долгоживущих радиоактивных изотопов может объяснить только часть начального разогрева Земли. А. В. Витязев и др. [75] отмечают, что и сама возможность гравитационной дифференциации (в различных вариантах) принимается *ad hoc*: считается, что расслоение Земли — факт, и, следовательно, необходимые условия для него были.

В таких случаях приходится обычно постулировать следующее: какой бы ни была температура планеты в момент ее образования, накопление тепла в недрах делает конвекцию рано или поздно неизбежной. Но в этом «рано или поздно» — все дело. Чтобы избежать этой расплывчатой формулировки, применяют «горячую» модель, т. е. гипотезу изначально конвектирующей Земли. Это требует короткой временной шкалы аккреции, катастрофического образования ядра и противоречит современным космогоническим, космохимическим и геологическим представлениям и фактам.

Таким образом, в рамках модели относительно «холодного» образования Земли все эти противоречия (даже вне зависимости от предложений о переоценке содержаний радиоактивных элементов в коре и мантии) приводят к заключению о возможном пересмотре идеи о доминирующей роли радиогенного источника тепловой энергии на ранней стадии эволюции планеты¹.

Но каков же тогда источник энергии, инициирующий крупномасштабные движения в недрах Земли, которые в конечном итоге и привели ее к расслоению на оболочки?

Можно предположить, что определенную роль в этом процессе могла сыграть энергия химических реакций.

Энергия химических реакций никогда ранее не рассматривалась в качестве возможного источника тепла. Это пренебрежение физикохимией процессов происходило по причине того, что рассматривались лишь некоторые коровые окислительно-восстановительные реакции, валовый вклад которых в общий тепловой баланс в силу малой массы реагентов должен быть действительно пренебрежимо мал. В геотермии тепловые эффекты таких реакций поэтому не учитывались. Вторым обстоятельством являлось отсутствие необходимых для термодинамических расчетов при высоких давлениях экспериментальных данных. После их накопления в последнее десятилетие появилась возможность для всестороннего термодинамического анализа особенностей протекания химических реакций при сверхвысоких давлениях.

КРУПНОМАСШТАБНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ

Физико-химические процессы в недрах Земли могут протекать как в закрытых, так и в открытых системах. Было бы чрезвычайно важно установить рамки применимости обеих термодинамических систем, поскольку протекание химических процессов в тех или иных условиях определяет и соответствующие физико-химические и динамические аспекты эволюции планеты.

Условия закрытой системы определяют верхние пределы устойчивости минерального вещества мантии, дают возможность установить *P-T* параметры и дивариантные поля устойчивости минералов, т. е. можно сказать, что термодинамика таких си-

¹ Принципиально возможен еще один источник тепла — короткоживущие радиоактивные изотопы (²⁶Al и др.). Однако действие короткоживущих изотопов если и было существенным, то только для протопланетных тел малого размера из-за непродолжительного периода активности короткоживущих изотопов и относительной длительности формирования планет земной группы и Луны.

стем характеризует статическую жизнь планеты. В ее основе лежит идея равновесия, которая говорит о статическом и неизменном во времени состоянии системы, когда в ней отсутствуют самопроизвольные процессы и все макроскопические величины остаются неизменными [104]. В замкнутых системах в химическое взаимодействие могут вступать только заключенные в системе вещества. Постоянство свойств системы во времени характеризуется равновесным состоянием, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. В таких системах экспериментально или теоретически исследуются состояния полного глобального химического равновесия в отсутствие градиентов интенсивных параметров и без учета обмена веществом с окружающей средой. В закрытой изобарно-изотермической системе тенденция к гомогенизации состава преобладает над тенденцией к дифференциации, так как сумма свободных энергий двух или нескольких закрытых подсистем не может быть меньше свободной энергии всей системы гомогенного состава [141].

Классическая термодинамика в основном занималась изучением закрытых систем. Как отмечает И. Пригожин [245], «одним из замечательных достижений последнего времени явился отказ от этого ограничения и распространение термодинамических методов на открытые системы, имеющие большое значение... в метеорологии и геологии».

При изучении реакций в закрытых системах не ставятся вопросы, что происходит или может происходить вне границ системы с потоками вещества и энергии и каковы результаты их возможного взаимодействия с окружающей средой. При анализе процессов постулируется существование некоей окружающей среды, но не принимается во внимание, как она влияет на процессы внутри системы и как последние влияют на окружающую среду.

Для геохимических и геофизических приложений термодинамики важны не только исследования параметров процессов внутри системы, но и анализ всех возможных энергетических взаимодействий и обмена веществом системы с окружающей средой. Эти дополнительные требования к анализу возможных процессов вне системы означают, что самых общих сведений и представлений об окружающей среде как о материальном объекте, находящемся за границами изучаемой системы, совершенно недостаточно, и они должны быть развиты значительно более детально. Здесь, следовательно, речь идет уже об открытых системах, которые по определению обмениваются с окружающей средой и энергией, и веществом. Открытые системы, анализ особенностей протекания процессов в которых при сверхвысоких давлениях был дан в гл. 2, характеризуются привнесом и выносом летучих, и их термодинамикой могут быть описаны важнейшие динамические аспекты жизни планеты, проявляющиеся в крупномасштабных процессах гравитационной дифференциации и дегазации.

В открытых системах непрерывно происходит поступление вещества из окружающей среды в отграниченную от нее тем или иным способом систему и удаление из системы образующихся в ней химических соединений обратно в среду. Существующий поток вещества препятствует тем самым установлению полного термодинамического равновесия. Поэтому постоянство свойств таких систем во времени характеризуется не термодинамическим равновесием, а наступлением стационарного состояния. Как отмечалось выше, постоянные во времени интенсивные параметры при стационарном состоянии определяются влиянием окружающей среды, а при равновесии — внутренними причинами.

При рассмотрении таких систем обычно вводится понятие локального термодинамического равновесия в малых элементах среды, поскольку для среды в целом могут существовать градиенты интенсивных параметров P , T , μ_i , свидетельствующие об отсутствии глобального равновесия [141, 301, 315, 327]. Другими словами, условия равновесия выполняются только в определенной части системы, малой по отношению ко всей системе в целом. При этом равновесие понимается в том смысле, что в пределах выбранного участка можно пренебречь градиентами интенсивных параметров и вместо предельного непрерывного распределения использовать дискретные приближения.

Таким образом, гипотеза локального равновесия предлагает рассматривать общую систему (мегасистему) как набор подсистем, находящихся в равновесии, но с разными значениями P , T , μ_i . При этом подчеркивается, что в каждом локальном участке подразумевается взаимосвязь термодинамических параметров, выражаемая, например, фундаментальным уравнением Гиббса [152, 315].

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i,$$

которое по существу является определением интенсивных параметров P , T , μ_i . Оно справедливо равным образом для закрытых и открытых областей, поскольку изменение числа молей осуществляется как из-за протекания химической реакции внутри области, так и вследствие массообмена с окружающей средой [315].

Если система, находящаяся в термическом равновесии со своим окружением, открыта по отношению к некоторому летучему компоненту, то химические потенциалы, фугитивности компонента в системе и ближайшем окружении должны быть одинаковыми. Тогда свободная энергия общей системы, мегасистемы, состоящей из открытой системы и ее окружения, находится в минимуме по отношению к распределению данного летучего компонента [301].

Остановимся теперь на понятии «окружающая среда». Под ней обычно понимают такую равновесную часть среды, в кото-

рой нет градиентов потенциалов, а ее размеры настолько велики, что любое воздействие системы не в состоянии изменить ее параметров. То есть здесь подчеркивается, что источники внешнего воздействия значительно больше исследуемой системы по своей энергии и массе; в этом смысле они могут рассматриваться как неисчерпаемые источники энергии и вещества [327]. Анализ процессов внутри системы проводится по отношению к равновесной части окружающей среды, которая является уровнем отсчета для любых потенциалов.

Так, например, когда рассматривалось поведение окислов под давлением в экспериментах по металлизации, то было показано, что их разложение наступает тогда, когда фугитивность кислорода в системе превышала фугитивность кислорода воздуха. В этом случае кислород воздуха с постоянной фугитивностью представляет собой равновесную часть окружающей среды.

При анализе процессов химической эволюции Земли основное внимание уделяется окислительно-восстановительным процессам в недрах Земли на ранней стадии ее эволюции (после образования из протопланетного облака, но до ее полного расчленения на оболочки). Фугитивность газов можно рассчитать тогда по буферным равновесиям металлического железа с ферромагнетизальными твердыми растворами силикатов и окислов в соответствии с моделью, согласно которой металлическое железо было первоначально более или менее равномерно распределено по всей мантии. То есть в соответствии с гипотезой гомогенной аккумуляции (при этом не исключается существование первичного Fe-Ni зародыша) рассматривается квазиоднородная Земля, в которой вещество мантии перемешано с веществом ядра.

Масса современного земного ядра составляет примерно треть от массы Земли, и, следовательно, можно предположить, что фугитивность газов в мантии Земли и любой другой планеты, обладающей железным ядром, должна (до полного стекания железа в ядро) была контролироваться буферными равновесиями Fe—FeO (в твердом растворе магнезиовюститита) или Fe—силикаты Mg и Fe.

Это означает, что в таких окислительно-восстановительных процессах должны были участвовать реагенты с общей массой, исчисляемой порядка $n \cdot 10^{26} \div 10^{27}$ г. В соответствии с разработками окислительно-восстановительного режима в мантии и развиваемой моделью формирования ядра можно полагать, что именно эти процессы внесли основной вклад в общий тепловой баланс Земли [181, 518]. С протеканием таких крупномасштабных химических процессов должны были быть непосредственно связаны и крупномасштабные процессы гравитационной дифференциации и дегазации.

Под окружающей средой понимаются, следовательно, основные буферные равновесия между металлическим железом и

ферромагнезиальными силикатами и окислами, а под системой — все остальные реакции с меньшими массами реагентов. Основные буферные равновесия задают постоянные значения фугитивности газов, т. е. они наводят свой потенциал на все остальные близлежащие системы. Предполагается, что под эгидой этих буферных равновесий, контролирующих фугитивность газов на ранней стадии эволюции Земли, должны были протекать все остальные реакции с меньшей массой реагирующих веществ.

Соответственно и термодинамические функции, предназначенные для описания химических процессов в рассматриваемых условиях, должны включать в себя наряду с параметрами системы еще и параметры равновесной части окружающей среды. Тогда эти функции смогут выполнять роль потенциалов, позволяющих определить энергетические ресурсы системы в данных условиях окружающей среды [49].

Если равновесный состав системы в отношении всех независимых компонентов определен, то вне зависимости от того, какая система рассматривается (закрытая или открытая), равновесное распределение ее зависимых компонентов рассчитывается по обычной закрытой схеме, т. е. открытая система рассматривается как закрытая, в которой количество всех независимых компонентов известно. Совсем другая проблема возникает тогда, когда конечное равновесное распределение независимых компонентов в открытой системе заранее неизвестно и определяется лишь в результате решения поставленной задачи. Для этой цели объем системы ограничивается объемом твердых фаз, а плотный флюид представляет собой часть окружающей среды. Далее проводится расчет фугитивности флюида для химической реакции в системе и для буферного равновесия в окружающей среде. Следовательно, условия задачи формулируются таким образом, что лишь в конечном решении становится известным направление и перераспределение вещества между системой и окружающей средой.

Иллюстрация этого случая в схематичном виде представлена на рис. 39, отражающем зависимость фугитивности кислорода для двух реакций от температуры при постоянном литостатическом давлении P_s . Система открыта по отношению к кислороду; поэтому предполагается, что может иметь место реализация случая, когда $P_s \neq P_{O_2}$. Буферное равновесие, например $Fe-FeO$ в интервале температур T_1-T_2 , задает значения f_{O_2} по сплошной кривой AOB . Фугитивность кислорода в системе определяется пунктирной кривой $СОД$. При температуре T_1 f_{O_2} в точке A больше, нежели f_{O_2} для реакции $Me-MeO$ в точке C , и стабильной фазой будет окись MeO . В точке O обе реакции находятся в равновесии ($f_1=f_2$). При повышении температуры фугитивность кислорода буферной смеси становится меньше, чем f_{O_2} для реакции $Me-MeO$. Поэтому должно иметь восстановление окисла до металла.

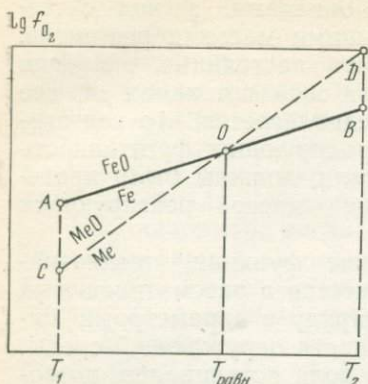


Рис. 39. Схематическое отображение зависимости фугитивности кислорода от температуры и давления в системе (Me—MeO) и окружающей среде (Fe—FeO)

При описании физико-химических процессов в мантии Земли на ранней стадии ее эволюции мы пытаемся привлечь гидродинамические представления о движении и перераспределении вещества (но при этом надо иметь в виду, конечно, что эти попытки носят весьма схематичный характер). При опускании «капель» железа в гравитационном поле Земли вследствие увеличения вязкости с глубиной часть силикатного материала, находящегося ниже капли железа, тормозится и выталкивается вверх опускающейся каплей.

Другими словами, железо стекает к центру Земли, а вещество мантии под опускающимися каплями теряет свое железо и поднимается вверх. Оценки У. М. Эльзассера [436] показывают, что таким путем может осуществляться дифференциация мантии. При этом в результате физико-химических процессов, протекавших при дифференциации планеты на оболочки, произошло образование летучих компонентов, которые из-за своей меньшей плотности и большей подвижности (в механическом смысле) по сравнению с силикатно-окисной породой поднимаются вверх. Так в общих чертах можно представить дегазацию мантии.

Остановимся теперь на состоянии и свойствах газов при давлениях мантии Земли.

Экспериментальные исследования последних лет показали, что плотность сильно сжатых газов при сверхкритической температуре близка к плотности конденсированного состояния. Так, уже при 10 кбар и 400 К плотность газообразных O_2 и CO_2 превышает плотность жидкой воды в тех же условиях [215]. Как известно, в критической точке заканчивается двухфазное равновесие с исчезновением различия между сосуществующими фазами [156]. Поэтому состояние вещества при параметрах выше критических с одинаковым правом может называться жидким или газообразным. Для определения такого состояния часто используют термин «флюид».

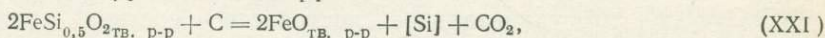
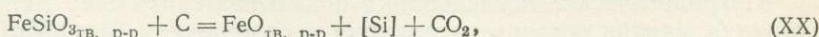
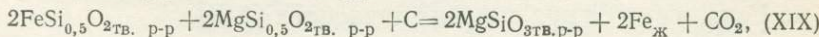
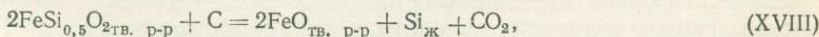
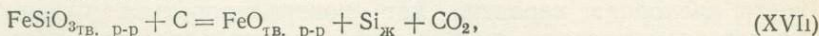
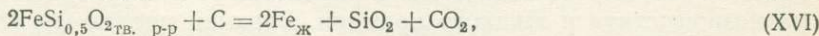
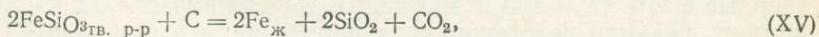
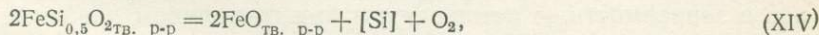
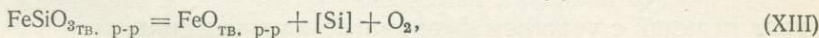
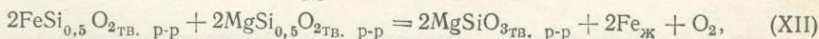
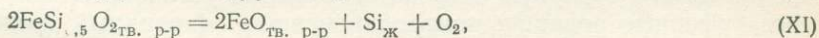
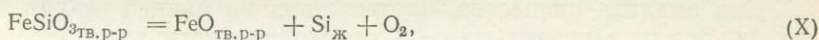
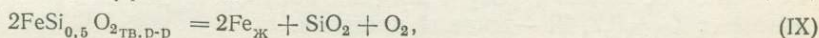
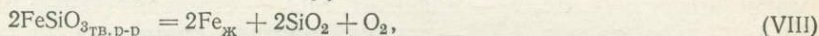
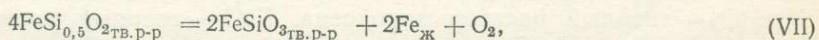
При исследовании газовых смесей было обнаружено их расслоение при высоких давлениях и закритической температуре [156, 326], что также может служить ярким подтверждением правильности представлений о глубокой и далеко идущей аналогии свойств жидкостей и сжатых газов [95]. Сейчас уже исследовано несколько десятков систем, в которых обнаружено явление ограниченной взаимной растворимости газов: NH_3-N_2 ,

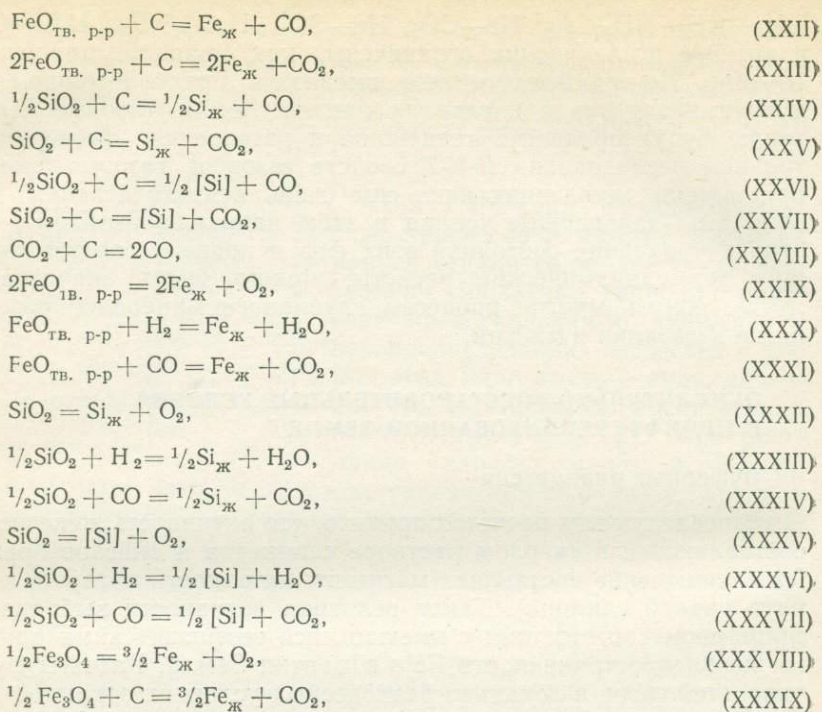
$\text{NH}_3\text{—CH}_4$, $\text{NH}_3\text{—Ar}$, He—CO_2 , He—SO_2 , $\text{H}_2\text{O—NH}_3$, $\text{H}_2\text{O—CO}_2$ и др. Эти исследования ограничены, как правило, давлением 10 кбар. По-видимому, можно высказать предположение, что при температурах и давлениях мантии Земли газовые смеси также будут проявлять тенденцию к расслоению. Экспериментальные исследования P - V - T свойств газов и газовых смесей при высоких давлениях пока еще очень немногочисленны. Необходимы дальнейшие усилия в этом направлении. Тогда, построив уравнения состояния этих фаз и проведя соответствующие термодинамические расчеты, можно будет значительно лучше понять многие процессы глубинного минералообразования и дегазации в мантии.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ В НЕДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ЗЕМЛЕ

Буферные равновесия

В последующих расчетах принято, что активность железистой составляющей в твердом растворе силикатов и окислов равна 0,1 (исключение составляет магнетит, активность которого принята равной единице). Такая величина активности выбрана в примерном соответствии с имеющимися геофизическими данными по распространенности Fe^{2+} в мантии Земли. Расчеты фугитивностей газов в локально-равновесных условиях открытой для летучих системы проведены для следующих реакций [172—175, 178, 181, 517]:





где $\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2$ — $\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2$ — твердый раствор шпинели, FeSiO_3 — MgSiO_3 — твердый раствор пироксена, FeO — твердый раствор магнезиовюститита, Fe_3O_4 — магнетит, SiO_2 — стишовит, C — алмаз, Fe — жидкое железо, $[\text{Si}]$ — жидкий раствор кремния в жидком железе с $X_{\text{Si}}=0,2$, Si — жидкий кремний.

Для анализа процессов, протекавших на ранней стадии эволюции Земли, в первую очередь необходимо установить возможные буферные реакции, контролировавшие флюидный режим планеты.

На рис. 40 показаны изменения фугитивности кислорода для ряда реакций с участием ферромагнезиальных силикатов и окислов в зависимости от температуры при постоянном давлении на твердые фазы ($P_s=200$ и 400 кбар). За нижний предел можно принять реакции восстановления пироксена X и шпинели XI до магнезиовюститита и жидкого кремния. Верхний предел фугитивности кислорода, вероятно, мог контролироваться буферным равновесием вюстит — железо или магнетит — железо, которое, по-видимому, возможно вследствие диспропорционирования FeO на Fe_3O_4 и ϵ — Fe при высоких давлениях [549].

Петрологические исследования показывают, что современная верхняя мантия состоит из оливина с отношением $\text{MgO}/\text{MgO} + \text{FeO} \approx 0,90$. Это удивительное постоянство состава должно свидетельствовать о мощном буферном равновесии, действовав-

шем в мантии. Вследствие однородности первичной Земли на тех ее горизонтах, которые сложены главным образом твердыми растворами силикатов, оптимальными должны быть значения f_{O_2} , соответствующие обменным реакциям между пироксеном и шпинелью в присутствии металлического железа. В этом случае фугитивность кислорода в основном контролировалась буферными реакциями типа XII или VII. Равновесное восстановление силикатов до железосиликатного расплава могло происходить при условиях, отвечающих пересечению моновариантных кривых (см. рис. 40) различных реакций. Например, если буферному равновесию отвечает реакция XII, то восстановление шпинели по реакции XIV при 200 кбар происходит при $T \approx 3200$ К и $\lg f_{O_2} = -1,1$, при 400 кбар — при $T \approx 3200$ К и $\lg f_{O_2} = 1,6$.

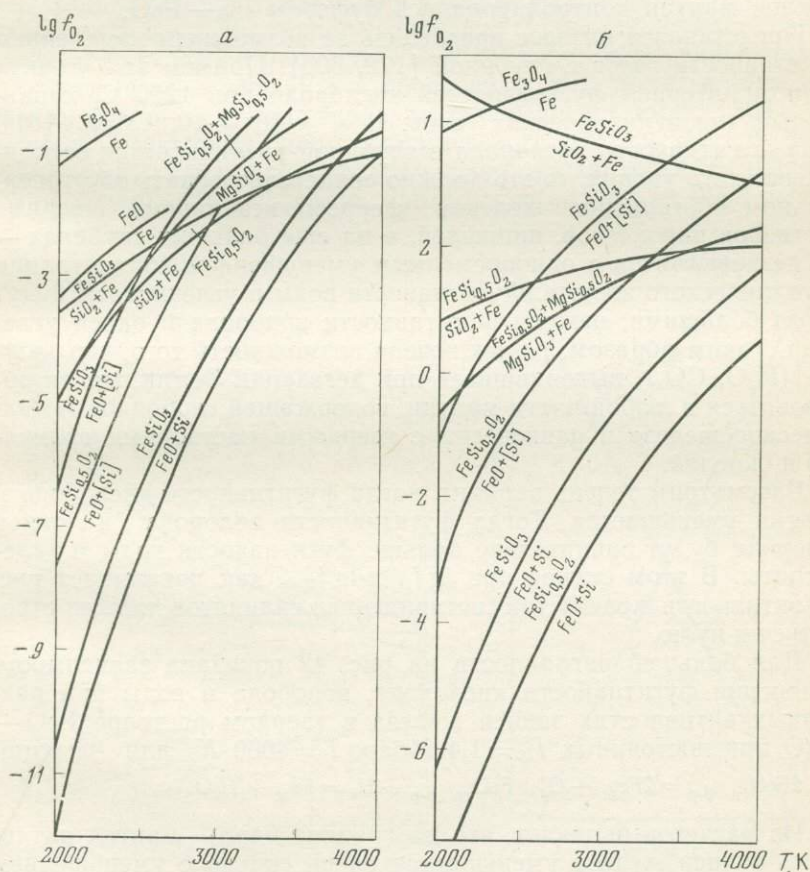


Рис. 40. Зависимость фугитивности кислорода для реакций с участием ферромагнезиальных силикатов от температуры при постоянном давлении в мантии а — $P_s = 200$ кбар; б — $P_s = 400$ кбар

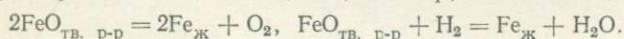
Если фугитивность кислорода в мантии контролировалась равновесием VII, то образование Fe—Si расплава могло происходить по реакциям типа XIII и XIV.

В нижней мантии твердые растворы силикатов могут распадаться на изохимическую смесь окислов [373, 515, 558]. Фугитивность кислорода, рассчитанная для этой зоны при $P_s = 1400$ кбар, показана на рис. 41. Очевидно, что в силу устойчивости стишовита за нижний предел f_{O_2} и фугитивностей других газов в мантии можно принять равновесие стишовит—жидкий кремний. Верхний предел, вероятно, также должен определяться равновесием магнетит—жидкое железо. Масса современного земного ядра составляет примерно треть от массы планеты, и естественно предполагать поэтому, что фугитивность газов в нижней мантии контролировалась буфером Fe—FeO.

Представляет интерес проследить за возможным изменением фугитивности газов с глубиной [172, 505]. Примем за «точку» отсчета интервал фугитивностей кислорода при 1200°C , характерный для вулканических газов, т. е. $\sim 10^{-7} \div 10^{-10}$ бар [81]. Если фугитивность кислорода с глубиной увеличивается относительно этого уровня, то это должно свидетельствовать об относительном обогащении железом ферромагнезиальных твердых растворов пироксенов, шпинелей, а на еще больших глубинах — магнезиовюститов с одновременным уменьшением концентрации металлического железа. Фугитивности воды и углекислоты будут много большими, нежели фугитивности водорода и окиси углерода. Таким образом, не исключена возможность того, что летучие (H_2O , CO_2), выделившиеся при дегазации Земли, могли образоваться в любой части мантии, содержащей свободное металлическое железо в равновесии с твердыми растворами силикатов и окислов.

Рассмотрим теперь вариант, когда фугитивность кислорода в мантии уменьшается. Тогда фугитивности водорода и окиси углерода будут значительно больше фугитивности воды и углекислоты. В этом случае при $\lg f_{\text{H}_2} \gg \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$, как показывает рис. 10, активность железистой составляющей силикатов должна стремиться к нулю.

Для большей наглядности на рис. 42 показана зависимость изменения фугитивности кислорода, водорода и воды при различных активностях закиси железа в твердом растворе FeO—MgO при постоянных $P_s = 1,4$ Мбар, $T = 4000$ К для реакций



Из расчетов вытекает, что на границе ядро—мантия активность закиси железа уменьшается очень сильно с уменьшением фугитивности кислорода. Так, при $\lg a_{\text{FeO}} = -4$ $\lg f_{\text{O}_2} = 8,662$, а $\lg f_{\text{H}_2}/f_{\text{H}_2\text{O}} = -4,591$; при $\lg a_{\text{FeO}} = -12$ $\lg f_{\text{O}_2} = -7,338$, а $\lg f_{\text{H}_2}/f_{\text{H}_2\text{O}} = +3,409$.

Отсюда следует, что при уменьшении химического потенциала кислорода концентрация закиси железа в твердом растворе окис-

лов может достигать практически нулевых значений на границе ядро — мантия. Однако этот вывод является неверным по двум причинам.

Уменьшение содержания железа приведет, соответственно, к уменьшению геофизической плотности. Компенсацией плотности, казалось бы, может явиться образование плотных фаз магнетиальных силикатов со структурами перовскита, K_2NiF_4 , стронциевого плумбата и т. п. или альтернативное образование окислов с более плотными структурами, например образования SiO_2 со структурой флюорита, плотность которого В. С. Урусов и Н. И. Хитаров [307] оценивают в $5,5-6,0 \text{ г/см}^3$ в условиях нижней мантии. Но при образовании подобных структур характерная для данной глубины геофизическая плотность может быть получена только за счет уменьшения содержания железа. Следствием же этого снижения будет увеличение скоростей звука по сравнению с фактически наблюдаемыми сейсмическими значениями. Скорости продольных (V_p) и поперечных (V_s) волн в нижней мантии известны с неопределенностью $0,05-0,1 \text{ км/с}$ [460], а точность в распределении сейсмического параметра Φ ($\Phi = V_p^2 - \frac{4}{3}V_s^2$), являющегося достаточно чувствительным индикатором содержания железа в мантии, составляет $1-2\%$. Сово-

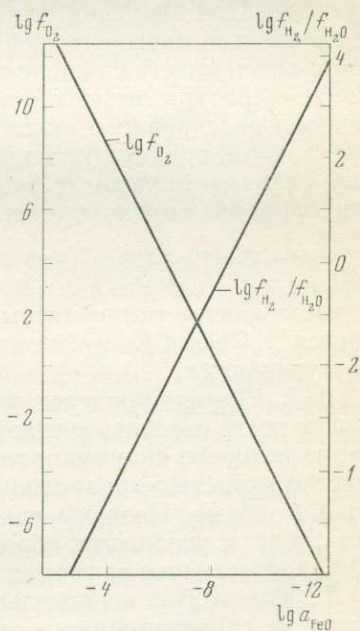
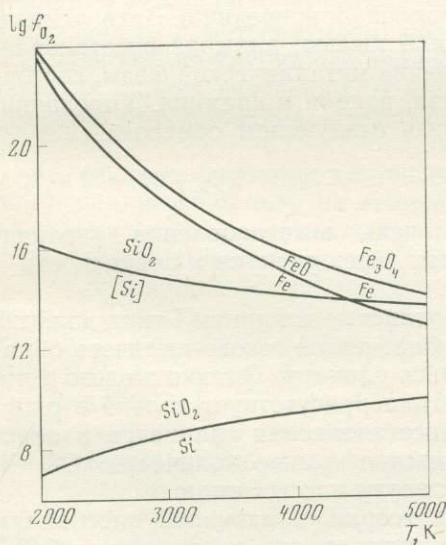


Рис. 41. Фугитивность кислорода в «нижней» мантии Земли при $P_s = 1400$ кбар

Рис. 42. Соотношения фугитивность газов — активность FeO в магнезиовюстите при 1400 кбар и 4000 К

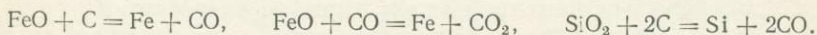
купность геофизических данных по плотности и сейсмическому параметру показывает, что распространенность железа в мантии можно оценить примерно в 10—15% [14].

Кроме того (и это очень важно!), в теле сформировавшейся планеты не фугитивность газов контролирует состав конденсированных фаз, а, наоборот, конденсированные буферные системы задают соответствующие значения фугитивностей летучих и контролируют флюидный режим планеты.

Физико-химические процессы восстановления мантийного вещества углеродом

В гл. 5 была подробно рассмотрена термодинамика процессов растворения кремния и никеля в жидком железе и сделан вывод об устойчивости Fe-Ni-Si расплава в условиях земного ядра. Остается, однако, невыясненным механизм вхождения кремния в состав ядра Земли.

По мнению А. Е. Рингвуда [597, 600], вхождение кремния в ядро обусловлено восстановлением углеродом. Чисто качественный механизм восстановления, по его мнению, был примерно следующим. При аккреции газопылевого облака, происходящей при сравнительно низкой температуре ($\sim 0^\circ \text{C}$), углистые соединения собирались вместе с окисленной пылью и захоронялись. Повышение температуры вызывало плавление и конвекцию. Захваченный углерод реагировал с окисленной пылью, вызывая восстановление, а затем происходило отделение металлической фазы, состоящей главным образом из железа, никеля и кремния. Упрощенно эти процессы можно представить следующим образом:



С увеличением температуры степень восстановления увеличивается, а CO и CO₂ поднимаются через расплав к поверхности и улетучиваются.

А. Е. Рингвуд полагает, что углистые хондриты I типа должны ближе всего отвечать составу конденсатов газово-пылевого облака, из которого аккумуляровались планеты. Однако железо в веществе углистых хондритов I типа присутствует только в окисленной форме. Поэтому при восстановлении силикатов и окислов железа углеродом образуется огромное количество CO и CO₂, достигающее примерно четверти массы Земли.

Г. Юри [652] на основании теории селективной диссипации газов из гравитационного поля считает, что невозможно объяснить улетучивание газов с высоким молекулярным весом с таких массивных планет, как Марс, не говоря уже о Венере и Земле. По мнению Г. Юри [653] и Б. Ю. Левина [193], все железо должно было быть восстановлено раньше, чем началось восстанов-

ление кремния, и тогда присутствие в метеоритах и мантии окисленного железа требует специального объяснения.

А. П. Виноградов [69, 71] считает, что при остывании солнечного материала железо конденсировалось в виде металлического сплава. Предположение, что сначала образовалась закись железа (FeO), а затем она была восстановлена в метеоритном веществе, не может быть принято потому, что в этом случае в восстановленном из FeO металлическом железе не могут оказаться те высокие количества никеля, кобальта, платины, германия и других элементов-примесей, которые и не могли по соображениям изоморфизма находиться вместе с FeO , но которые присутствуют в металлическом сплаве метеоритов.

Прежде всего отметим, что довольно часто противоречия во взглядах на химию Земли и механизм формирования ядра во многом генетически связаны с представлениями о происхождении метеоритов. Существуют две противоположные гипотезы относительно происхождения метеоритного вещества [69, 192, 672]: окисленное состояние является первичным, и восстановленные метеориты образовались вторично, и, наоборот, восстановленное состояние является первичным, а окисленные каменные метеориты образовались вторично.

Как отмечалось в гл. 4, происхождение метеоритов разных классов пока не находит удовлетворительного объяснения. Но есть основания полагать, что физико-химические особенности протекания процессов в глубоких недрах Земли существенно отличаются от таковых в протопланетном облаке, и поэтому опыт, накопленный в метеоритике и космохимии, не может быть прямо перенесен на глубинные процессы. Кроме того, как мы полагаем, их анализ неотделим от анализа состояния и эволюции планеты, обусловленных гравитационной дифференциацией ее вещества.

До расслоения Земли на оболочки и выделения гравитационной и радиогенной энергии температура и давление земного шара отличались от современных.

Зависимость изменения давления с глубиной в недрах недифференцированной Земли известна, по-видимому, с хорошей точностью. Так, давление в центре составляет 2140 кбар, по оценкам Ф. Берча [382], и 2200—2300 кбар, по оценкам В. А. Калинина и Н. А. Сергеевой [138].

По данным В. С. Сафронова [269, 270] и Е. А. Любимовой [202], температура к моменту завершения роста Земли (начальная температура планеты) оценивается в 1000—1500 К. Но ее зависимость от времени, особенно в первые 2 млрд. лет (время, за которое в основном происходило образование ядра), известна плохо. Оценки температур плавления силикатного вещества мантии и чистого железа проводились в ряде работ. Экспериментальные определения [539, 540] по изучению влияния давления на температуру плавления железа до 200 кбар и экстраполяция экспериментальных данных показывают, что тройная

точка $\gamma - \epsilon$ — жидкость лежит при 940 ± 200 кбар и 3250 ± 200 К. $T_{пл}$ железа при давлении на границе ядро — мантия Земли оценивается в 3800 ± 200 К; на сегодняшний день это, по-видимому, наилучшая оценка. На границе ядро — мантия С. П. Кларк [414] оценивает температуру плавления в 7000 К, в то время как Р. Дж. Аффен [649] и Г. С. Кеннеди и Г. Х. Хигинс [500] дают значения около 5000 К.

В. Н. Жарков и др. [120] считают, что температура на границе ядро — мантия лежит в интервале 4000—5000 К. Существуют и более низкие оценки температур на этой границе. Ф. Стейси [632], основываясь на приближенных значениях параметра Грюнайзена, полагает ее равной примерно 3150 К.

В целом же термический режим Земли, как современный, так и тем более прото-Земли, известен плохо. Температуры в глубоких недрах недифференцированной Земли и в современных мантии и ядре оцениваются в лучшем случае с точностью $\pm 1000^\circ$.

Настоящие физико-химические расчеты проведены в интервале 200—2000 кбар и 2000—5000 К. Этот диапазон давлений охватывает глубины, которые для современной расслоенной Земли именуется переходным слоем (~ 400 —1000 км) и нижней мантией (~ 1000 —2900 км). В однородной недифференцированной Земле соотношения давление — глубина не соответствовали современным вследствие того, что железо относительно равномерно распределялось по всей мантии и не было целиком сосредоточено в центре. При рассмотрении минералогического состава недр Земли мы для конкретизации будем пользоваться терминами «верхняя» мантия, «переходный» слой («переходная» зона) и «нижняя» мантия, помня, что эти подразделения для недифференцированной Земли являются условными.

При расчете фугитивностей газов надо знать, в каких условиях — закрытой или открытой системы — происходили процессы окисления — восстановления и какова природа восстановителя. Наиболее энергичным восстановителем должен быть рассеянный в мантии углерод. На реакциях с его участием мы остановимся особенно подробно. При этом, вероятно, нельзя исключить процессов восстановления под действием H_2 или CO .

Возможность восстановления силикатов и стишовита углеродом с одновременным образованием Fe-Si расплава и выделением CO_2 представляется более правдоподобной, нежели аналогичное восстановление водородом или окисью углерода. Во-первых, углерод, захваченный при аккумуляции, рассеян более или менее равномерно по всей мантии и при повышении температуры и давления будет проявлять свои восстановительные свойства. А, во-вторых, углерод как восстановитель более эффективен, чем газы (флюиды) H_2 и CO [67].

Суммарное количество летучих компонентов (CO_2 , H_2O , F, Cl и т. д.) в современной атмосфере, гидросфере, биосфере и породах осадочной оболочки Земли намного выше того количества, которое могло бы быть получено в результате выветривания ма-

геринских кристаллических пород земной коры. Это было доказано классическими работами В. М. Гольдшмидта, А. П. Виноградова, В. Руби. Избыточные (по терминологии В. Руби) летучие были вынесены из глубоких недр Земли вулканической и интрузивной деятельностью в течение всей геологической истории планеты. При этом была высказана достаточно хорошо обоснованная гипотеза, что первоисточником избыточных летучих является мантия Земли, ее дегазация под воздействием тех или иных глубинных процессов [68, 70, 610].

Какова же природа этих процессов? Каков был механизм выноса летучих из недр Земли на раннем этапе ее развития? Какой состав имела древняя первичная атмосфера? Таких вопросов можно задать еще очень много. Предполагается, что одним из перспективных путей в их разрешении может быть изучение химии крупномасштабных процессов, главным образом окислительно-восстановительных процессов, сопровождающихся привнесением и выносом летучих. В этом разделе мы останавливаемся на принципиальной термодинамической стороне этой проблемы. А именно: какими должны были быть условия для того, чтобы в мантии могли образоваться летучие и в первую очередь углекислота?

Закрытые системы. Условия глобального равновесия. Термодинамический потенциал Гиббса определяется выражением (2.5). В закрытой системе в условиях глобального равновесия он должен иметь минимальное значение $dG=0$, что предопределяет неизменность температуры ($dT=0$), общего давления ($dP=0$) и количества вещества ($\sum dn_i=0$). Общее давление, равное давлению на газ и давлению на твердые фазы, характеризует полностью закрытую систему, равновесия в которой А. А. Маркушев [210, 212] называет изохимическими (исключающими обмен веществом с внешней средой, $\sum dn_i=0$). Равновесное состояние при данном давлении характеризуется в этом случае максимальной температурой. При таких условиях система закрыта для летучих компонентов, присутствующих в избытке [301].

В условиях закрытой системы проведены расчеты свободных энергий ряда окислительно-восстановительных реакций с участием ферромагнезиальных силикатов и окислов, стишовита и углерода, которые могли бы протекать при перераспределении масс в недрах планеты в процессе дифференциации ее вещества и массы реагентов которых характеризуются порядками $n \cdot 10^{26} \div 10^{27}$ г. То есть рассмотрены, на наш взгляд, те основные процессы, которые должны характеризовать внутреннее строение, состав ядра и мантии, состав и мощность первичной атмосферы и которые могли бы дать максимальный вклад энергии химических реакций в общий энергетический баланс планеты. Рассчитанные из экспериментальных данных по статическому и ударному сжатию уравнения состояния конденсированных фаз обсуждались в гл. 1; уравнение состояния углекислоты принято по данным И. А. Островского и Б. Н. Рыженко [581].

Таблица 40. Свободная энергия восстановления силикатов в закрытой системе

$P_s = P_{CO_2}$, кбар	ΔG_T^P , ккал/моль			
	1000 К	2000 К	3000 К	4000 К
	$2FeSiO_{3\text{тв. п-п}} + C = 2Fe_{\text{ж}} + 2SiO_2 + CO_2$			
1 бар	42,0	32,0	22,0	12,0
200	39,0	75,0	99,0	125,0
400	32,0	77,0	108,0	139,0
	$2FeSi_{0,5}O_{2\text{тв. п-п}} + C = 2Fe_{\text{ж}} + SiO_2 + CO_2$			
1 бар	25,0	5,0	-14,0	-34,0
200	61,0	86,0	101,0	117,0
400	76,0	111,0	133,0	154,0
	$FeSiO_{3\text{тв. п-п}} + C = FeO_{\text{тв. п-п}} + Si_{\text{ж}} + CO_2$			
1 бар	84,0	37,0	-10,0	-58,0
200	141,0	139,0	126,0	114,0
400	168,0	176,0	170,0	163,0
	$2FeSi_{0,5}O_{2\text{тв. п-п}} + C = 2FeO_{\text{тв. п-п}} + Si_{\text{ж}} + CO_2$			
1 бар	82,0	34,0	-14,0	-62,0
200	154,0	151,0	137,0	125,0
400	190,0	197,0	190,0	183,0
	$2FeSi_{0,5}O_{2\text{тв. п-п}} + 2MgSi_{0,5}O_{2\text{тв. п-п}} + C = 2MgSiO_{3\text{тв. п-п}} + 2Fe_{\text{ж}} + CO_2$			
1 бар	-0,3	-28,0	-55,0	-82,0
200	70,0	87,0	94,0	103,0
400	98,0	125,0	139,0	153,0
	$FeSiO_{3\text{тв. п-п}} + C = FeO_{\text{ж}} + [Si] + CO_2$			
1 бар	63,0	16,0	-32,0	-80,0
200	104,0	101,0	88,0	76,0
400	120,0	127,0	121,0	114,0
	$2FeSi_{0,5}O_{2\text{тв. п-п}} + C = 2FeO_{\text{тв. п-п}} + [Si] + CO_2$			
1 бар	61,0	13,0	-35,0	-83,0
200	117,0	114,0	100,0	88,0
400	142,0	149,0	142,0	135,0

Таблица 41. Свободная энергия восстановления окислов в закрытой системе

$P_s = P_{CO_2}$, кбар	ΔG_T^P , ккал/моль								
	$SiO_2 + C = [Si] + CO_2$			$2FeO_{\text{тв. п-п}} + C = 2Fe_{\text{ж}} + CO_2$			$\frac{1}{2}Fe_3O_4 + C = \frac{3}{2}Fe_{\text{ж}} + CO_2$		
	2000 К	3000 К	4000 К	2000 К	3000 К	4000 К	2000 К	3000 К	4000 К
1 бар	-8,0	-65,0	-121,0	-16,0	-44,0	-71,0	-36,0	-71,0	-106,0
200	102,0	77,0	57,0	71,0	77,0	86,0	53,0	52,0	53,0
400	140,0	124,0	109,0	102,0	115,0	129,0	83,0	89,0	95,0
600	165,0	171,0	155,0	118,0	152,0	162,0	100,0	127,0	129,0
800	193,0	201,0	195,0	137,0	174,0	197,0	121,0	151,0	166,0
1000	214,0	249,0	240,0	151,0	214,0	235,0	141,0	197,0	210,0

Результаты расчетов представлены в табл. 40, 41. Они убедительно показывают, что при всех температурах и давлениях мантии Земли и планет земной группы свободные энергии восстановления твердых растворов шпинели, пироксена, магнезиювистита, магнетита и стишовита углеродом всегда положительны и существенно больше нуля. Это значит, что при сверхвысоких температурах и давлениях реакции смещаются в сторону окисления с образованием силикатных и окисных фаз и, следовательно, в мантии Земли процессы восстановления, описываемые в терминах и понятиях закрытых систем, невозможны. Они запрещены термодинамикой.

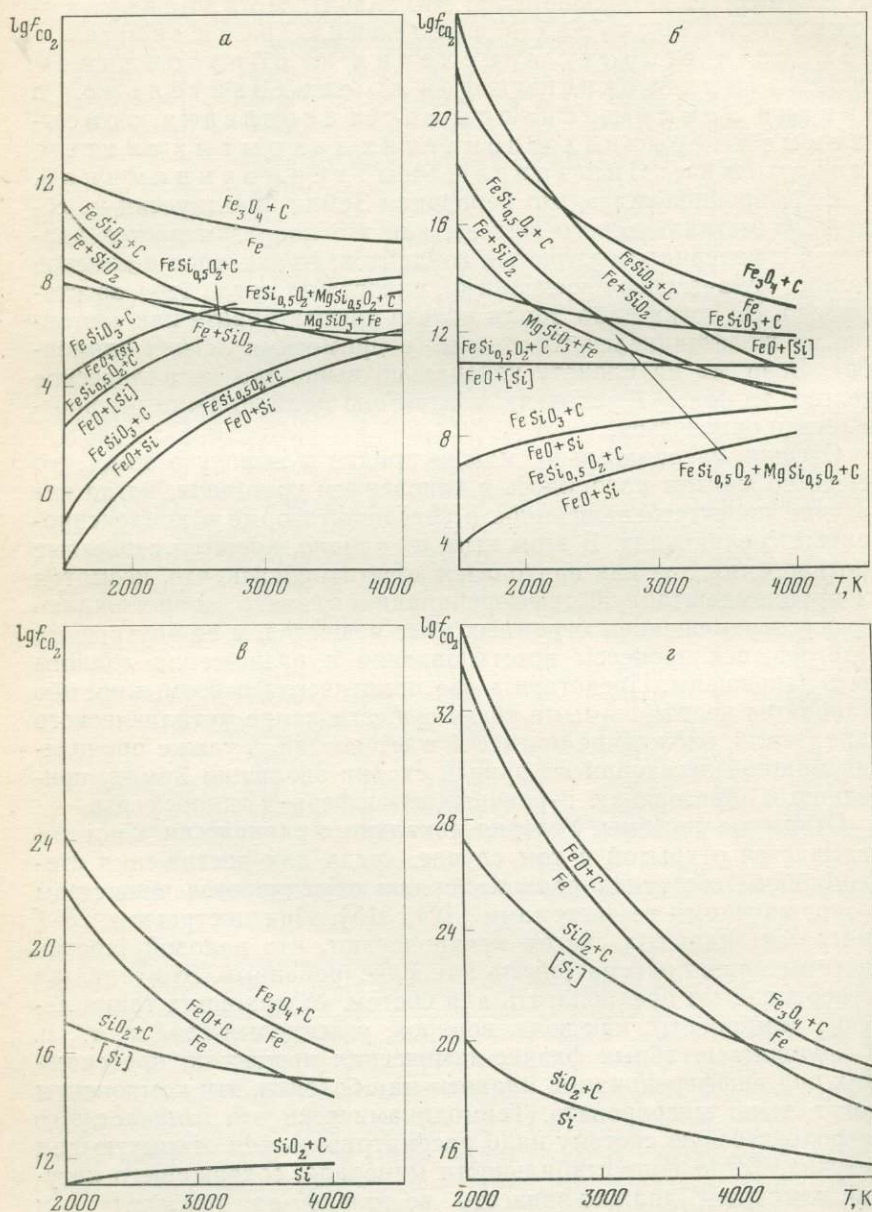
Если предположить, что первичная Земля практически не содержала металлического железа, как это подразумевается аналогией с материалом углистых хондритов, то закисное и окисное железо, привнесенное последними, никогда не могло быть восстановлено. Но тогда ядро Земли нельзя рассматривать как состоящее из железоникелевого сплава (с примесями легких элементов). Если же на планету изначально выпадало металлическое железо, то при P - T условиях мантии оно должно было бы впоследствии окисляться.

Отсюда, следовательно, можно прийти к выводу о том, что вещество мантии находилось в окисленном состоянии, когда все летучие присутствовали лишь в связанной форме в конденсированных соединениях. В этом выводе, однако, кроются серьезные противоречия, так как приходится констатировать, что, несмотря на крупномасштабную дифференциацию планеты, сопровождающуюся перемещением огромных масс вещества, и ее внутренний разогрев, все процессы восстановления и разложения должны быть запрещены. Представить это практически невозможно, ибо становятся необъяснимыми тогда существование металлического ядра Земли, вхождение примесей в его состав, а также проявления мощной дегазации на ранней стадии эволюции Земли, приведшие к образованию первичных атмосферы и гидросферы.

Открытые системы. Условия локального равновесия. Система называется открытой в том случае, когда для достижения стационарного состояния равновесия она обменивается веществом с окружающими ее системами [104, 315]. При построении P - T диаграмм закрытых систем предполагают, что валовой состав системы можно рассматривать как фиксированный. Этого нельзя с уверенностью предполагать для систем, содержащих такие летучие компоненты, как вода, водород, углекислый газ и т. п. В крупномасштабных физико-химических процессах, протекающих при дифференциации планеты на оболочки, эти компоненты могут легко мигрировать. Термодинамически это означает, что петрологическую систему надо рассматривать как открытую для летучих. Тогда поле стабильности минерала, содержащего летучий компонент, должно зависеть не только от температуры и

Рис. 43. Фугитивность углекислоты для реакций восстановления окислов и ферромагнезиальных твердых растворов силикатов углеродом

а — 200 кбар; б — 400 кбар; в — 600 кбар; г — 1000 кбар; д — 1400 кбар



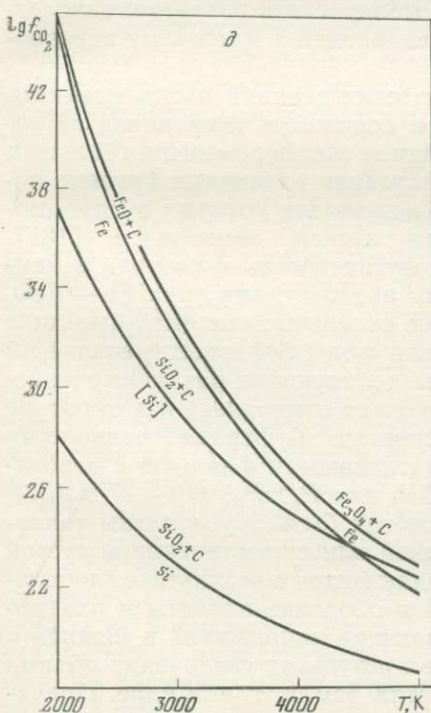
давления, но также от химического потенциала, фугитивности этого компонента в его непосредственном окружении [301].

Результаты расчетов фугитивностей углекислоты при восстановлении ферромагнезиальных твердых растворов силикатов и окислов, стишовита и магнетита представлены на рис. 43 при давлениях 200—400 кбар (условно — переходная зона недифференцированной Земли — силикатный состав) и 600—1400 кбар (условно — нижняя мантия недифференцированной Земли — окисный состав).

В переходной зоне фугитивность углекислоты контролировалась равновесиями шпинель — пироксен — железо — углерод. Восстановление силикатов до железокремниевго расплава могло происходить по реакциям типа XX и XXI; при 200 и 400 кбар равновесные температуры восстановления находятся в пределах 2700—3000 К и 3100—3300 К соответственно.

В нижней мантии фугитивность углекислоты контролировалась равновесием магнезиовюстит — железо — углерод. Равновесные температуры восстановления стишовита до железокремниевго расплава при давлениях 600, 1000 и 1400 кбар соответственно равны ~3650, 4150 и 4450 К.

На рис. 16 приведены зависимости изменения фугитивности углекислоты от давления и температуры для реакций восстановления



стишовита углеродом, из которых видно, что при повышении давления до 400—450 кбар фугитивность CO_2 увеличивается с ростом температуры. При более высоких давлениях наступает обратная зависимость, фугитивность углекислоты с повышением температуры уменьшается. Это, как отмечалось, говорит о том, что реакции восстановления приобретают экзотермический характер. Таким образом, при давлениях, превышающих 400 кбар, образование железокремниевго расплава могло сопровождаться выделением тепла, что приводило к соответствующему повышению температуры в недрах планеты. Вследствие повышения температуры в слое недифференцированной планеты и размягчения (или частичного расплавления) вещества мантии (при этом, конечно, надо учитывать

все три источника тепла: энергии радиоактивного распада, гравитационной дифференциации и химических реакций) образующийся железокремниевый расплав опускается к центру, формируя внешнее ядро.

В открытой системе непрерывно происходит поступление вещества из внешней среды в отграниченную от нее систему и удаление из системы возникающих в ней химических соединений обратно в среду. Эти процессы могли осуществляться путем конвективного перемешивания мантийного вещества в результате крупномасштабных гидродинамических движений в недрах Земли на ранней стадии ее эволюции.

Физико-химические процессы играют ключевую роль в гравитационной конвекции. По мнению Ф. Пресса [244], конвекция в геофизическом смысле должна включать в себя изменение состава и фазовые переходы в движущейся системе, содержащей вещество в жидком и кристаллическом состоянии. Х. Рамберг [253] считает очевидным, что гравитационная энергия может быть произведена в системе какими-нибудь химическими, тепловыми или ядерными процессами, которые изменяют, в частности, плотность материала. Это очень важно, так как здесь, по сути дела, речь идет о том, что для дифференциации планеты нужен первичный источник тепла. Тогда в результате протекания химической реакции или фазового перехода в Земле механически устойчивое распределение легко может стать гравитационно неустойчивым с соответствующей тенденцией к массовому перераспределению материала.

Таким образом, энергия химических реакций могла вызывать гравитационную неустойчивость и порождать конвекцию, но одновременно и в процессе конвекции за счет перемещения больших масс вещества по вертикали происходили различные фазовые переходы и химические реакции, в результате которых в ядро, помимо никелистого железа, вошла легкая компонента [181]. Вследствие большой массы ядра фугитивность кислорода в мантии контролировалась буферными равновесиями типа $Fe - FeO$, которыми контролировались и все остальные системы, имеющие подчиненное значение. Важнейшая роль буферных равновесий при изучении открытых систем, моделирующих различные минеральные равновесия, уже неоднократно отмечалась в литературе [114, 115, 129, 209, 301, 310]. Основные буферные равновесия задавали постоянное значение фугитивности флюидов с вероятным соблюдением условий $P_s = \sum P_i$ или $P_s > P_{H_2} + P_{H_2O}$, $P_s > P_{CO} + P_{CO_2}$, $P_s > P_{CO_2}$ и т. п., которые могли быть обусловлены тепловой или гравитационной конвекцией или существованием густой и неправильной сети каналов, создающихся в результате глобальных растягивающих напряжений в оболочке планеты и охватывающих ее недра [38]. Растягивающие напряжения в нижней и верхней мантии можно понять как результат увеличения объема вещества в более глубоких областях Земли, т. е. в ядре. Причина этого может быть связана с выделением потенциальной энер-

гии при гравитационной дифференциации, радиоактивным разогревом или растворением вещества мантии в материале ядра [167].

В. В. Белоусов [39] полагает, что всплывание материала, приносящего тепло и соответственно летучие в верхнюю мантию из более глубоких геосфер, происходит не повсеместно в равной мере, а преимущественно в пределах некоторых зон, которые и играют роль сверхглубинных каналов; «последнее надо представлять себе, естественно, не как зияющие трещины, а как зоны повышенной проницаемости, заполненные веществом с пониженной вязкостью». Предполагается, что 2—3 млрд. лет назад каналы такого типа пронизывали земной шар в общем и целом повсеместно и беспорядочно. Каким образом возникали эти сверхглубинные каналы и чем была обусловлена их эволюция — эти вопросы, как отмечает В. В. Белоусов, остаются далеко за пределами возможных сейчас предположений.

Развитие восходящих и нисходящих потоков в мантии, как отмечают В. П. Мясников и др. [211], происходит также по определенным каналам связи между областью дифференциации на границе ядро — мантии и поверхностными слоями, которые формируются под воздействием уже сложившейся за предшествующий период времени структуры недр Земли. Это находит свое подтверждение в теоретическом и экспериментальном изучении процесса развития неустойчивости, проведенном Х. Рамбергом [252], в результате которого сделан вывод о том, что при достаточной толщине слоя пониженной плотности его вещество неизбежно прорывается по круглым в сечении каналам на поверхность, где и образует диапировые купола и открытые кратерообразные структуры.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При изучении термической истории Земли и планет земной группы необходимо оценить все основные источники энергии. Этой проблеме посвящено огромное количество работ. Рассмотрены и оценены в первом приближении такие важнейшие вклады в общий энергетический баланс сформировавшейся планеты, как гравитационная энергия земного шара, выделяющаяся при аккумуляции Земли, энергия радиоактивного распада, адиабатического сжатия, приливного трения, гравитационная энергия формирования ядра и др. [43, 138, 194, 201, 202, 203].

Однако до настоящего времени в расчетах энергетического баланса Земли не рассматривался такой важнейший фактор термической эволюции, как энергия химических реакций. Это обусловлено сложностью химического состава Земли, огромным количеством возможных реакций, неясностью глубинного строения и состава ядра, отсутствием термодинамических характеристик при высоких температурах и давлениях. Очевидно, что в настоящее время невозможно оценить энергию всех возможных экзо- и эндотермических реакций. Однако, вероятно, можно сде-

лать попытку выделить те основные из них, которые вносят максимальный вклад в общий энергетический баланс планеты.

Представляется разумным следующий путь в этом направлении. На первом этапе исключить из рассмотрения все процессы, протекающие в земной коре, вследствие их обширного разнообразия и малого вклада в общий баланс, так как кора составляет лишь 0,008 доли полной массы и 0,0155 доли объема [116]. Мантия Земли значительно более однородна по своему составу, а успехи сейсмических исследований и статических и динамических экспериментов при высоких давлениях позволяют уже сейчас довольно надежно интерпретировать ее состав. В первую очередь, как отмечалось выше, здесь надо рассмотреть тепловые эффекты окислительно-восстановительных реакций в недифференцированной Земле вследствие того, что массы реагентов исчисляются порядками $n \cdot 10^{26} \div 10^{27}$ г.

Расчеты тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций в мантии позволяют с новых позиций подойти к анализу проблемы термической истории Земли и оценить тепловой вклад этих процессов в общий энергетический баланс Земли [181, 518].

Методика расчетов и уравнения, связывающие фугитивность газа с энтальпией реакции в открытых системах при любых $P-T-X$, подробно обсуждались в гл. 2. Для реакции, в которой принимают участие чистые конденсированные фазы или идеальные растворы, используется уравнение

$$\frac{d \ln f_i}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} - \frac{\Delta V_s}{RT} \frac{dP_s}{d(1/T)}.$$

При постоянном давлении на твердые фазы и при условии, что $\Delta C_p = 0$, его интегрирование приводит к выражению

$$\lg f_i(P_s, T_2) - \lg f_i(P_s, T_1) = \frac{\Delta H}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Результаты расчетов тепловых эффектов ряда окислительно-восстановительных реакций в мегабарном диапазоне давлений при средней температуре 3000 К, приведенные в табл. 42, 43, показывают, что при определенном давлении эндотермический характер реакций восстановления может измениться на экзотермический.

Полученные данные показывают также, что для понимания химической эволюции Земли и ее термической истории чрезвычайно важно составить тепловой баланс химических реакций (в том числе и фазовых превращений) и оценить тем самым энергетику химических процессов. Кроме того, они дают возможность оценить изменение температуры по радиусу недифференцированной планеты в результате протекавших в ней химических процессов.

С этой целью проведем расчет количества тепла, поглотившегося или выделившегося в результате протекания реакции восстановления стишовита до кремния, растворенного в жидком

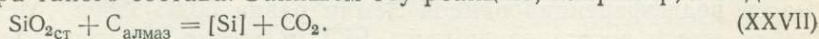
Таблица 42. Тепловые эффекты реакций восстановления силикатов, ΔH_{3000}^P , ккал/моль

P_s , кбар	Реакция				
	VIII	IX	X	XI	XII
1 бар	144,0	136,0	224,0	222,0	119,0
200	48,0	79,0	187,0	201,0	95,0
400	-28,0	26,0	148,0	170,0	58,0
	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
1 бар	201,0	200,0	53,0	44,0	132,0
200	148,0	163,0	-58,0	-29,0	79,0
400	99,0	121,0	-150,0	-97,0	24,0
	XVIII	XIX	XX	XXI	
1 бар	130,0	27,0	112,0	110,0	
200	92,0	-13,0	42,0	55,0	
400	48,0	-68,0	-24,0	-2,0	

Таблица 43. Тепловые эффекты реакций восстановления окислов, ΔH_{3000}^P , ккал/моль

P_s , кбар	Реакция						
	XXII	XXV	XXVII	XXX	XXXIII	XXXVII	XXXII
1 бар	39,0	125,8	104,8	5,9	49,0	33,0	196,5
200	-2,5	95,0	58,0	-20,0	42,0	18,0	166,0
400	-41,0	54,0	6,0	-43,0	29,0	-0,7	130,0
600	-79,0	11,0	-44,0	-65,0	15,0	-18,0	94,0
800	-113,0	-30,0	-92,0	-86,0	1,0	-36,0	60,0
1000	-145,0	-70,0	-138,0	-106,0	-13,0	-52,0	26,0
1200	-177,0	-108,0	-183,0	-126,0	-26,0	-69,0	-7,0
1400	-207,0	-144,0	-228,0	-144,0	-38,0	-86,0	-40,0
1700	-250,0	-196,0	-294,0	-170,0	-56,0	-110,0	-89,0
2000	-291,0	-245,0	-358,0	-195,0	-72,0	-134,0	-137,0

железе, в соответствии с развиваемой моделью формирования ядра такого состава. Запишем эту реакцию, например, в виде



Суммарное количество тепла можно получить из следующего выражения:

$$Q_{\text{сум}} = \int \rho(r) \Delta H(r) 4\pi r^2 dr,$$

или, упрощенно,

$$Q_{\text{сум}} = \Sigma \Delta \bar{H}(\bar{r}) \rho(\bar{r}) 4\pi \bar{r}^2 \Delta r,$$

Таблица 44. Расчет количества тепла для некоторых реакций в недифференцированной Земле

Интервал R в слое, км	Интервал P в слое, кбар	Масса слоя, $M \cdot 10^{26}$ г	Масса восстановившегося стишовита в слое, $M \cdot 10^{26}$ г	$\text{SiO}_2 + \text{C} = [\text{Si}] + \text{CO}_2$	
				$Q \cdot 10^{27}$, эрг	ΔT
0—1400	2140—2000	0,81	0,068	-0,176	-1740
1400—2560	2000—1700	4,06	0,343	-0,778	-1530
2560—3360	1700—1400	5,88	0,497	-0,902	-1240
3360—3800	1400—1200	4,53	0,383	-0,548	-970
3800—4250	1200—1000	5,70	0,482	-0,538	-750
4250—4650	1000—800	5,96	0,504	-0,400	-540
4650—5060	800—600	6,98	0,590	-0,276	-320
5060—5480	600—400	7,99	0,675	+0,089	+90
5480—5900	400—200	8,72	0,737	+0,165	+150

где $\Delta H(\bar{r})$, $\bar{\rho}(\bar{r})$, \bar{r} — средние значения энтальпии, плотности и радиуса, Δr — толщина слоя, в котором протекает данная реакция.

Расчет количества тепла проводится для модели недифференцированной Земли. Все необходимые исходные данные приведены в [181].

Результаты расчетов представлены в табл. 44. Первая и вторая колонки характеризуют толщину рассматриваемого слоя мантии и интервал давлений. В третьей колонке представлены расчеты масс слоев недифференцированной Земли с распределением плотности, по Ф. Берчу [382]. В четвертой колонке приведены расчеты масс стишовита, восстановившегося до кремния, растворенного в жидком железе. Расчеты проводились следующим образом. В соответствии с выводами предыдущих разделов и геофизическими данными примем, что молярная доля кремния во внешнем ядре Земли составляет 0,2 или 11,2 вес. % Si (эта величина может колебаться примерно от 8 до 20 вес. % в зависимости от принятой геофизической модели [634]). Сделаем предположение, что вся масса кремния, вошедшая во внешнее ядро, образовалась в результате восстановления стишовита. Тогда масса восстановившегося стишовита в рассматриваемом объеме Земли составит $4,278 \cdot 10^{26}$ г. Отсюда, зная массу каждого i -го слоя и суммарную массу (в интервале 0—5900 км суммарная масса недифференцированной Земли равна $50,63 \cdot 10^{26}$ г), легко найти массу восстановившегося SiO_2 в слое в предположении равномерного характера процесса восстановления.

Тогда количество тепла, поглотившегося или выделившегося в результате реакции XXVII, составит (пятая колонка)

$$Q_i = \Delta H_i (\text{кал/гSiO}_2) \cdot M_i (\text{гSiO}_2).$$

В шестой колонке приведен расчет изменения температуры в i -м слое при восстановлении стишовита углеродом:

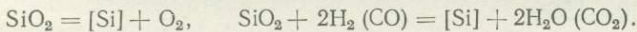
$$\Delta T_i = \frac{Q_i}{M_i C_p},$$

где M_i — масса недифференцированного слоя Земли; C_p — классическое значение удельной теплоемкости, по Дюлонгу и Пти ($C_p = 0,3$ кал/г·град = $1,25 \cdot 10^7$ эрг/г·град).

Расчеты показывают со всей очевидностью, что в результате протекания одной и той же реакции одни участки

мантии могли испытывать разогрев, а другие — охлаждение.

Следует подчеркнуть, что восстановление стишовита углеродом — одна из возможных реакций, приводящих к образованию Fe-Si расплава. Возможны варианты, например:

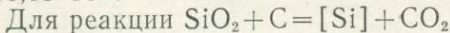


Расчеты количества тепла для этих реакций и изменение температуры также приведены в табл. 44.

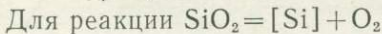
Результаты расчетов показывают, что выбор восстановителя, т. е. по существу выбор модели, имеет большое значение для валового баланса энергии химических реакций.

Это видно из сопоставления значений ΔT в одном и том же слое, полученных по трем разным реакциям. Но тем не менее выбор восстановителя не меняет принципиальной значимости полученных результатов, а именно — вывода об инверсии знака теплового эффекта с ростом давления в глубоких недрах Земли.

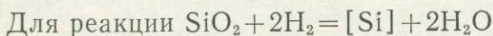
Оценим теперь валовой вклад энергии рассмотренных химических реакций в интервале 200—2140 кбар или по радиусу 0—5900 км (при меньших давлениях стишовит метастабилен). В этом интервале масса недифференцированной Земли $\Sigma M_i = 50,63 \cdot 10^{26}$.



$$\Delta T = \frac{\Sigma Q_i}{C_p \Sigma M_i} = - \frac{3,364 \cdot 10^{37}}{1,25 \cdot 50,63 \cdot 10^{26}} = -530^\circ.$$



$$\Sigma Q_i = +1,137 \cdot 10^{37} \text{ эрг и } \Delta T = +180^\circ.$$



$$\Sigma Q_i = -2,466 \cdot 10^{37} \text{ эрг и } \Delta T = -390^\circ.$$

² Знак минус означает повышение температуры в слое, плюс — понижение.

Отсюда ясно видна неэквивалентность теплового вклада этих реакций: в двух случаях имеет место выделение тепла и связанный с этим дополнительный нагрев окружающей среды, в одном — поглощение тепла.

Энергетический эффект химических реакций является по сути дела обратимым: одна и та же реакция в одних условиях эндотермична, в других — экзотермична. Но именно этот факт и представляется одним из наиболее интересных, так как в результате разницы одного и того же процесса одни участки мантии могли испытывать разогрев, другие — охлаждение. Глубинные недра Земли и ее центральная часть могли разогреваться вследствие восстановительных процессов, в то время как в поверхностных слоях мантии эти же процессы сопровождалось поглощением тепла. Данные табл. 44 показывают очень существенный вклад энергии химических реакций в общий тепловой баланс планеты и необходимость его учета в расчетах термической истории Земли и планет земной группы. В самом деле, расчеты энергетики химических процессов показывают, что только за счет реакции, приводящей к образованию железокремниевых расплава по схеме восстановления стишовита углеродом, выделяется такое количество тепла, которое могло бы нагреть центральную область Земли радиусом 4000 км примерно на 1000—1500°.

Химическая энергия — это та часть внутренней энергии, которая связана с взаимодействиями, определяющими химическую структуру вещества [342]. Химический процесс может идти или нет — это будет зависеть от конкретных условий в недрах планеты (давление, температура, фугитивность). Не исключено, что при определенных *P-T* условиях, когда температура недостаточно высока, реакция может быть термодинамически возможна, но кинетически запрещена. По мере разогрева планеты это торможение снимается.

Благоприятные условия для протекания той или иной реакции, вероятно, создаются по мере формирования Земли как планетного тела и ее последующей эволюции. Разогревание Земли под действием радиоактивного тепла в период аккреции происходило медленно (вследствие относительно малого времени аккреции 10⁸ лет) и стало значительным уже в период дальнейшей эволюции сформировавшейся планеты. Вероятно, разумно считать, что радиогенное тепло стимулирует протекание химических реакций.

В расчетах термической истории Земли и планет земной группы основное внимание обращалось на два источника тепла: энергию гравитационной дифференциации и радиогенную энергию. Считалось, что энергией химических реакций можно пренебречь. Несомненно, что валовой вклад энергии химических реакций в общий тепловой баланс планеты будет меньше, нежели вклад энергии радиоактивного распада или гравитационной дифференциации. Но тем не менее в точных расчетах его надо учиты-

Таблица 45. Энергетические характеристики физических и химических источников тепла

Источник энергии	Энергия
Реакции восстановления: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = [\text{Si}] + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = [\text{Si}] + 2\text{CO}$	+0,53 · 10 ¹¹ эрг/г SiO ₂ (1 бар) -1,8 · 10 ¹¹ эрг/г SiO ₂ (2000 кбар) +1,0 · 10 ¹¹ эрг/г SiO ₂ (1 бар) -3,1 · 10 ¹¹ эрг/г SiO ₂ (2000 кбар)
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34 · 10 ¹⁰ эрг/г FeO (1 бар) -1,1 · 10 ¹¹ эрг/г FeO (2000 кбар)
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	+0,23 · 10 ¹¹ эрг/г FeO (1 бар) -1,70 · 10 ¹¹ эрг/г FeO (2000 кбар)
Энергия радиоактивного распада U, Th, K за все время существования Земли [194, 202, 229]	-(0,7—4,0) · 10 ¹⁰ эрг/г
Энергия гравитационной дифференциации при формировании ядра [194, 202, 203, 229, 382]	-(2,5—3,5) · 10 ¹⁰ эрг/г

вать. Гораздо более существенным является то, что этот эффект должен учитываться не по «интегралу» для всей Земли, а по радиусу планеты, по ее отдельным слоям, в которых изменение температуры за счет энергии химических реакций (в частности, окислительно-восстановительных) может составлять сотни и тысячи градусов.

Возможность протекания химических реакций и связанные с ними возмущения условий равновесия приводят к дополнительным усложнениям общей картины конвективных движений.

С физической точки зрения, как отмечают В. П. Мясников и В. Е. Фадеев [222], влияние химических превращений проявляется в создании неустойчивой плотностной стратификации за счет теплового эффекта реакции и образования конечных продуктов, отличных по своей плотности от исходных реагентов.

Для таких планет, как Земля и Венера, энергия химических реакций сравнима с энергией радиоактивного распада и гравитационной дифференциации по своему вкладу в различных их горизонтах. Этот вывод можно проиллюстрировать также следующим сопоставлением (табл. 45) [176, 179, 181].

По сравнению с двумя последними источниками тепла валовой вклад энергии химических реакций вследствие их обратимости (эндотермическая реакция при одних давлениях становится экзотермической при других и наоборот) может оказаться меньше. Однако для анализа тепловой истории Земли необходим, как показывают настоящие расчеты, совместный учет всех трех источников тепла. Такой совместный учет имеющихся данных по энергии радиоактивного распада, гравитационной дифференциации и энергии химических реакций, вероятно, позволит восстановить более точно размеры недифференцированной прото-

планеты, и тогда могут появиться новые аргументы для подтверждения или отрицания многих существующих ныне гипотез. Не исключено, что возникнут и новые идеи, которые позволят с иных позиций подойти к рассмотрению проблем химической и тепловой эволюции Земли.

И, наоборот, традиционное пренебрежение энергетикой крупномасштабных геохимических процессов будет неизбежно приводить к возникновению новых или возрождению старых затруднений и противоречий.

ФОРМИРОВАНИЕ ЯДРА

Формирование ядра представляет собой одну из центральных проблем в теории эволюции Земли и планет земной группы. Различные гипотезы образования ядра Земли подвергались критическому разбору в работах Б. Ю. Левина [193], Дж. Джекобса [105], Р. Брета [392], О. Л. Кускова и Н. И. Хитарова [181], А. В. Витязева и др. [75], Ф. Берча [43] и др.

К этой проблеме подходят до сих пор в основном с геофизических и космогонических концепций, причем ни одна из имеющихся моделей и ни одно из существующих направлений не дают удовлетворительной схемы формирования ядра [75]. Одна из причин заключается в том, что практически не рассматриваются химия процессов, роль и распределение летучих в оболочках планет. Такой подход приводит к неразрешимым противоречиям в вопросе о составе ядра и механизме его формирования. Гипотезы гетерогенной аккреции требуют кардинального пересмотра существующих схем формирования и эволюции планет и не всегда принимают во внимание геохимические и геологические доказательства общепланетной дифференциации в постаккумуляционный период развития Земли. Всем моделям, как отмечается в обзоре А. В. Витязева и др. [75], недостает конкретизации физико-химического и динамического аспектов дифференциации. Аргументация тех или иных гипотез относительно механизма формирования ядра и его состава не основывается на каких-либо количественных расчетах, а ограничивается лишь самыми общими логическими соображениями. Однако такой путь неудовлетворителен не только потому, что часто не опирается на фактический материал, но еще и потому, что при сверхвысоких давлениях многие закономерности становятся отличными от тех, которые мы привыкли наблюдать при умеренных или даже высоких давлениях.

Как уже отмечалось, наиболее вероятное время формирования Земли 10^8 лет. За это время в результате процессов конденсации и аккумуляции образовалась первичная недифференцированная прото-Земля. В дальнейшем по мере развития планеты и в результате гравитационной дифференциации происходило ее расслоение [24, 25, 144, 174, 181, 222, 229, 283, 284, 308].

Таким образом, основным процессом, определившим преобра-

зование однородного тела недифференцированной прото-Земли в современную планету со сложной структурой, можно считать гравитационную дифференциацию вещества земных недр. Образование ядра сопровождалось выделением гравитационной энергии, превращающейся почти целиком в тепло, которое совместно с радиогенным теплом разогревало Землю.

Одну из первых схем образования ядра Земли в недифференцированной гомогенной планете предложил У. Эльзассер [436]. По этой схеме жидкие фракции железа, опускаясь в частично расплавленном силикатном материале и сливаясь, образовывали слой железного расплава. Последний вследствие неустойчивости Рэлея-Тейлора распался на несколько крупных «капель», которые опустились к центру и образовали протоядро.

Предполагается, что, начавшись, процесс формирования ядра должен был ускориться и закончиться за период времени, существенно меньший возраста Земли [43, 647]. Г. Юри [650], однако, придерживается другой точки зрения и полагает, что ядро растет постепенно в течение всей геологической истории Земли. В. П. Кеонджян и А. С. Монин [144] также считают, что дифференциация Земли еще не закончилась. Отметим, что палеомагнитные данные о намагниченности древних пород указывают на присутствие геомагнитного поля по крайней мере 2,5 млрд. лет назад [289].

По-видимому, первую попытку рассмотрения проблемы образования ядра с привлечением космохимической и геохимической аргументации сделал А. Е. Рингвуд. По мнению А. Е. Рингвуда [598, 600], гипотеза образования Земли в относительно холодном нерасплавленном состоянии из тесной смеси железа с силикатами, которая затем подверглась чрезвычайно сложному и неясному физико-химическому фракционированию, является неверной, и от нее надо отказаться. Он предположил, что Земля образовалась за счет аккреции первичной окисленной пыли в Солнечной туманности и что восстановление до металла, потеря летучих, плавление и дифференциация происходили одновременно в результате процесса аккреции. Предположения о промежуточных стадиях восстановления и фракционирования удалось избежать, и гипотеза свелась к одной стадии. «Вывернутая наизнанку» модель А. Е. Рингвуда предполагает, что материал коры и верхней мантии был изолирован в холодном первичном ядре, т. е. первая стадия аккреции приводит к образованию холодного окисленного зародыша, богатого летучими, особенно водой. Возможно, что размер зародыша был порядка Марса.

Критическая стадия эволюции достигается, когда зародыш становится достаточно велик, чтобы удержать часть летучих в атмосфере. Ситуация затем радикально меняется — вместо пыли и планетезималей, падающих на холодную твердую поверхность, происходит их падение в плотную горячую атмосферу. По мере роста центрального тела его гравитационный потенциал увеличивается, и более мелкие конденсаты, падая в атмосферу, пол-

ностью испаряются. Взаимодействие пыли и атмосферы приводит к восстановлению окисленного Fe до металла.

В конце концов атмосфера достигает такого размера, после которого весь падающий материал восстанавливается и дегазируется до достижения поверхности Земли. По мере увеличения энергии аккреции температура и интенсивность восстановления также увеличиваются, так что не только железо, но и силикаты восстанавливаются до металла. Конденсаты, достигающие поверхности растущей Земли во время последних стадий аккреции, должны быть сложены силицидом железа и нелетучими окислами. Возможно, все элементы, которые становятся летучими при высоких температурах, в присутствии избытка водорода и углерода входят в состав атмосферы: щелочные металлы, Pb, Tl, Bi, In и целый ряд других элементов. Поэтому растущая Земля обеднена летучими элементами. Температура атмосферы и температура земной поверхности должны были быть около 1500° С.

Модель А. Е. Ренгвуда очень специфична, за что и была подвергнута критике [193, 652, 653]. В последующих публикациях [603, 604] сам автор от этой модели, по сути дела, отказался. Положительной чертой гипотезы А. Е. Ренгвуда является то, что автор попытался построить модель формирования ядра, основываясь на совокупности имеющихся данных в области космогонии, геофизики и геохимии.

Сейчас такой подход представляется совершенно очевидным. Нельзя построить сколько-нибудь разумную схему образования ядра, не затрагивая вопросов космохимии и химии недр Земли. Но и их учет на современном этапе знаний позволяет лишь весьма и весьма схематично описать этот процесс.

Попытаемся тем не менее это сделать. Прежде всего отметим, что рассматриваемая схема основывается на геофизических представлениях об образовании ядра как результате глобального процесса гравитационной дифференциации вещества Земли. Кроме того, она учитывает физико-химические аспекты этой проблемы. Последние были подробно освещены в предыдущих главах.

Чтобы избежать повторений, сформулируем те принципиальные положения, которые легли в основу модели [166, 174, 181, 517].

1. Термодинамически строго показана возможность растворения кремния (и никеля) в жидком железе при *P-T* условиях в оболочках планет. Однако это условие является необходимым, но не достаточным, несмотря на то что экспериментальные исследования ударного сжатия железокремниевых сплавов показали, что вхождение кремния в состав ядра (примерно до 20 вес. %) отвечает имеющимся геофизическим данным о свойствах вещества внешнего ядра Земли.

2. Кроме доказательства термодинамической устойчивости, надо было установить также возможность образования железокремниевых расплава. Это было сделано в результате исследо-

вания окислительно-восстановительных условий в мантии Земли.

3. Изучение термодинамики гетерогенных химических реакций при сверхвысоких давлениях в открытых системах привело к заключению об экзотермическом характере процессов восстановления. Если это заключение может быть адекватно приложено к протеканию локально равновесных физико-химических процессов в мантии Земли, то можно говорить об источниках химической энергии в ее недрах.

4. Эти физико-химические обоснования имеют своим следствием и важнейший динамический аспект проблемы формирования ядра. По схемам У. Эльзассера [436] и В. С. Сафронова [270], плавление железа первичной недифференцированной Земли начиналось в «верхней» мантии, и образовавшийся расплав должен был просочиться через всю очень вязкую «нижнюю» мантию к центру Земли. Представляется возможным провести существенную модернизацию этой схемы. Она заключается в том, что в результате экзотермичности процессов восстановления и выделения большого количества тепла появление расплава могло происходить и в самых нижних горизонтах недифференцированной Земли, и в ее центре. Таким образом, нельзя исключать того, что «капли» расплава образовывались повсеместно в мантии, плотность которой в результате локального плавления понижалась, и процесс формирования ядра существенно облегчался и одновременно ускорялся.

Итак, намечается достаточно важный вывод: наряду с предполагаемым источником дифференциации в «верхней» мантии (на глубинах порядка 500 км) подобный источник мог быть еще и в «нижней» мантии. Подчеркнем, что речь здесь идет о первичной недифференцированной Земле, еще не разделенной на оболочки.

Тогда, по модели гомогенной аккумуляции, процесс формирования ядра можно представить происходящим в несколько этапов [181, 517] (рис. 44). На первой стадии — образование недифференцированной планеты за счет процессов конденсации и аккумуляции вещества протопланетного облака, температура которой 1500°. На следующей стадии начинается гравитационная дифференциация вещества. По мере разогрева планеты³ за счет радиоактивного распада происходит плавление никелистого железа в верхней мантии. Однако его опускание к центру, как это часто предполагается, вряд ли возможно из-за очень большой еще вязкости нижней мантии (каплям, блокам расплава предстоит путь примерно в 6000 км). В то же время с ростом планеты при достижении определенных размеров и давления в ее недрах создавались условия для химических реакций, протекающих с выделением тепла. Можно предположить поэтому, что уже

³ При аккреции Земли за счет ударов наиболее массивных тел возникают термические неоднородности. Области ударов на сотни градусов теплее окружающей среды [270, 272, 314], т. е. уже в этот момент возникают термические зоны, в которых в последующем могло начинаться плавление железа.

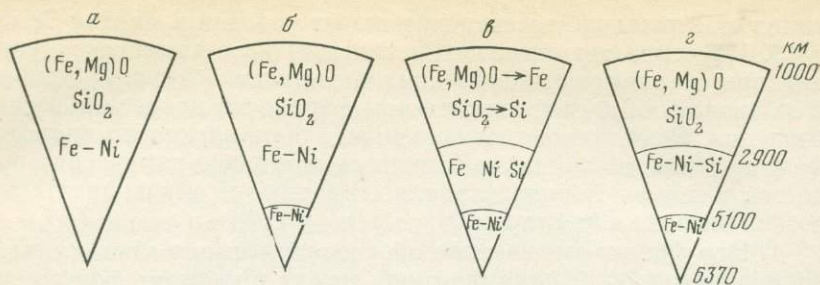


Рис. 44. Физико-химическая схема формирования ядра Земли

a — недифференцированная Земля; *б* — формирование внутреннего ядра; *в* — формирование внешнего ядра; *г* — современная планета

на этой стадии также происходило плавление железа в центральной области планеты, которое и сформировало внутреннее ядро Земли, впоследствии затвердевшее.

Следующий этап эволюции планеты можно представить таким образом. Дифференциация вещества верхней мантии, отделение никелистого железа и рост внутреннего ядра, а также радиоактивный распад и дальнейшее развитие процессов восстановления приведут к повышению температуры во всей мантии вследствие выделения гравитационной, радиогенной и химической энергии и к уменьшению ее вязкости. Образующийся Fe-Ni-Si расплав, неустойчивый в гравитационном поле планеты, опускается к центру и формирует внешнее ядро Земли. Этот процесс, самопроизвольный и ускоряющийся во времени, может происходить уже в масштабе всей Земли. Его можно представить себе так. Более холодные и более плотные породы верхней мантии опускаются вниз и попадают в зону более высоких температур и давлений. Начинают идти реакции восстановления и разложения, сопровождающиеся выделением тепла. Плотность вещества уменьшается, и оно перемещается вверх, а тяжелая ядерная составляющая опускается вниз. Следовательно, процесс гравитационной конвекции ускоряется процессом тепловой конвекции. Суммарный процесс термогравитационной конвекции вовлекает в круговорот, вероятно, весь объем вещества Земли и становится ответственным за ее дифференциацию на оболочки.

Если выделение ядра Земли происходило где-то в первый-второй миллиард лет ее эволюции, то за это время в ядро выделяется изначально существующее в металлическом виде никелистое железо и его сплав с кремнием. При этом, конечно, в состав ядра входит и ряд других примесей, но уже в подчиненных количествах.

Так могла происходить гравитационная (химико-плотностная) дифференциация Земли в глобальном масштабе⁴.

⁴ Нельзя исключать полностью того, что нижняя мантия представляет собой еще частично недифференцированное вещество, тогда рост ядра может продолжаться и в настоящее время.

ДЕГАЗАЦИЯ ЗЕМЛИ ПРИ ЕЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ

Можно предположить, что с наиболее мощным процессом в истории Земли — процессом формирования ядра — связаны и образование первичной атмосферы, и древнего океана, т. е. процесс дегазации, о котором столь настойчиво говорил А. П. Виноградов [68, 70].

В этом разделе мы пытаемся с таких позиций подойти к обоснованию возможной схемы дегазации Земли на ранней стадии ее эволюции. Такой подход в первом приближении, вероятно, позволит связать процесс формирования ядра с существованием карбонатсодержащих фаз в мантии, карбонатнакоплением в осадочном слое докембрия и составом древней атмосферы. Эта общая проблема планетарной эволюции включает в себя прежде всего вопрос об устойчивости карбонатов и водосодержащих фаз в мантии Земли. Из нее вытекают и другие важные вопросы: 1) возможность и интенсивность дегазации в прошлом Земли; 2) состав и плотность древней атмосферы; 3) карбонатнакопление в докембрии; 4) возможность существования исходного планетарного ювенильного газа.

УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ И КАРБОНАТОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Устойчивость водосодержащих фаз в мантии

Система $MgO-SiO_2-H_2O$ представляет собой фундаментальную часть более общей системы $CaO-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$, моделирующей состав мантии. Минералы этой системы (форстерит, энстатит, периклаз, модификации кремнезема) являются главными составляющими фазами большинства предложенных моделей строения Земли, а водосодержащие минералы (серпентин, тальк, брусит и др.) могут рассматриваться как потенциальные источники воды в недрах.

Информация об условиях, в которых протекают процессы серпентинизации и другие изменения в ультраосновных породах на различных глубинах земных недр, далеко еще не полная. Экспериментальные исследования в системе $MgO-SiO_2-H_2O$, хотя и явились первым шагом в определении условий образования серпентина и его минеральных парагенезисов, а также в выяснении механизма образования минералов группы серпентина, не восполняют многих недостающих сведений. Тем более что экспериментальное изучение проводилось в основном при невысоких давлениях (несколько килобар). Фазовые соотношения, охарактеризованные экспериментально при более высоких давлениях, немногочисленны. Кроме того, изучены в основном лишь единичные реакции без учета их соотношения в общей топологической схеме системы. Обзор этих работ, выполненных в 60-х годах, приведен в гл. 2. После примерно десятилетнего перерыва

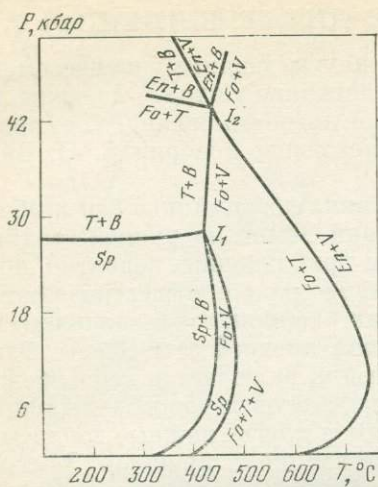


Рис. 45. P - T диаграмма фазовых соотношений в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, построенная по термодинамическим данным

системы при давлениях до 50 кбар с определенным набором фаз и подтверждение ее количественными физико-химическими расчетами, а частично и экспериментально были сделаны авторами в 1970 г. [171].

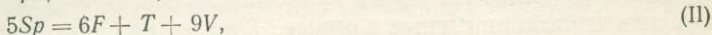
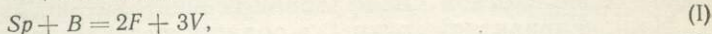
Для изображения многочисленных фазовых соотношений, возникающих в какой-либо многокомпонентной системе, очень удобны диаграммы, построение которых в общей форме разработано Ф. А. Скрейнемакерсом [277]. В системе при определенном числе компонентов и заданных P и T максимальное число минералов, согласно правилу фаз, будет $K+2$. Такая ассоциация из максимального числа фаз устойчива в неинвариантной точке, из которой в общем случае исходит $K+2$ моновариантных кривых, соответствующих набору из $K+1$ фаз. Для выяснения направления и наклона моновариантных кривых составляются уравнения реакций, в любом из которых участвуют $K+1$ фаза. Для точных построений топологических P - T диаграмм необходимы надежные экспериментальные термодинамические константы (в первую очередь данные по стандартным энтальпиям образования, энтропиям и теплоемкостям). Такие данные имеются в лучшем случае для следующих веществ: серпентина (S_p), талька (T), форстерита (F), энстатита (E), брусита (B) и H_2O (V). Таким образом, в рассматриваемой трехкомпонентной системе располагаем шестью фазами, из которых пять произвольно выбранных могут сосуществовать в неинвариантной точке. Естественно, что в самом общем виде имеем шесть неинвариантных точек, из которых исходит определенное число моновариантных кривых.

интерес к этой системе вновь возрос. Но ее изучение (при давлениях до 100 кбар) проводится уже в основном термодинамическими методами [171, 349, 420, 435, 677] с привлечением опорных экспериментальных кривых и метода Скрейнемакерса. Это может быть связано, с одной стороны, с накоплением надежных термодинамических констант минералов, что позволяет изучать минеральные равновесия в системе в целом, с другой — это можно связать с попыткой выяснения устойчивости водосодержащих минералов в мантии и поведением реакций гидратации—дегидратации в зонах субдукции.

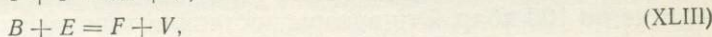
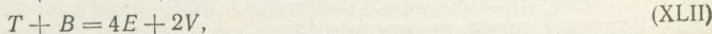
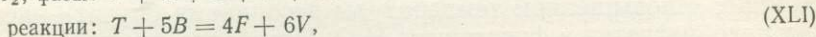
Первая попытка построения топологической схемы данной

Было установлено [171], что из всех равновесий, возможных между выбранными фазами, реально существуют только восемь. Все остальные равновесия во всем интервале температур и давлений являются метастабильными. Стабильные равновесия образуют две невариантные точки I_1 и I_2 (рис. 45):

I_1 , фазы: $Sp + T + B + F + V$.



I_2 , фазы: $T + E + B + F + V$.



Проведенные расчеты всех стабильных равновесий определяют координаты двух невариантных точек: $I_1 - P = 27,8$ кбар, $T = 430^\circ\text{C}$; $I_2 - P = 41,5$ кбар, $T = 440^\circ\text{C}$.

Дивариантное поле, ограниченное моновариантными кривыми II и XL, является областью стабильного существования серпентина. Поскольку моновариантная кривая II изменяет знак наклона с положительного на отрицательный, постольку верхний температурный предел устойчивости серпентина будет заметно изменяться с увеличением давления. Максимальный верхний предел устойчивости серпентина соответствует температуре 490°C (в интервале 9—16 кбар). Область стабильного существования серпентина ограничена по давлению кривой XL, что соответствует давлению 27—28 кбар во всем температурном интервале. Кривая, соответствующая реакции XLI, связывает невариантные точки I_1 и I_2 . Из невариантной точки I_2 исходит моновариантная кривая III, которая, однако, при низких давлениях (по данным [420, 466], ниже 6,3 кбар) метастабильна, так как тальк находится в поле устойчивости антофиллита, что было показано также экспериментально.

Результаты экспериментального исследования устойчивости водосодержащих минералов при давлениях 30—40 кбар, проведенные В. А. Пугиным и авторами [249, 250], несмотря на их качественный характер и небольшое число опытов, в целом подтвердили выводы, вытекающие из термодинамических расчетов. Так было показано, что серпентин является устойчивым минералом в области температур до $500\text{—}520^\circ\text{C}$ и давлений до 30—35 кбар. В этих же условиях смесь талька и брусита преобразуется в серпентин. В области температур до 520°C и при давлениях выше 30—35 кбар исходный образец серпентина превращается в изотропное вещество, в котором можно различить мельчайшие кристаллические зародыши, вероятно, брусита. Прове-

денные опыты со смесью талька и брусита показали устойчивость данной минеральной ассоциации при 40 кбар и 400°С. Минеральная ассоциация тальк+форстерит, образующаяся из серпентина с повышением температуры, устойчива, как показал эксперимент, даже при 40 кбар. Впоследствии было показано, что при высоких давлениях, помимо преобразования серпентина в ассоциацию тальк+брусит, возможно существование в мантии новой, более плотной модификации серпентина—девейлита [248].

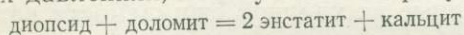
Из неинвариантной точки I_2 в область высоких давлений исходят три моновариантные кривые. Две из них соответствуют реакциям с участием воды. Все три реакции показывают, что брусит является устойчивой фазой даже при давлениях порядка 50 кбар; с повышением температуры ассоциация брусит+энстатит преобразуется в форстерит+ H_2O . При более высоких давлениях расчеты нами не проводились. В недавно появившейся работе Д. Е. Эллиса и П. Дж. Уайли [435] реакция XLIII была рассчитана до 100 кбар. Эти авторы построили топологическую диаграмму системы $MgO-SiO_2-H_2O$ в рамках выбранных фаз и нашли, что моновариантная кривая брусит+энстатит=форстерит+ H_2O проходит через точки 70 кбар и 1020°С, 80 кбар и 1115°С и 90 кбар и 1210°С с неопределенностью по температуре $\pm 40^\circ$. Эта реакция пересекает солидус в неинвариантной точке при 90 кбар. По-видимому, положение моновариантной кривой завышено по температуре, что обусловлено использованием в термодинамических расчетах недостаточно надежных данных по энстатиту и форстериту [606], пренебрежением сжимаемости фаз при этих давлениях и выбранным уравнением состояния воды [471]. Но в целом Д. Е. Эллис и П. Дж. Уайли [435] подтвердили наше мнение [171] о том, что брусит должен быть наиболее устойчивым водосодержащим минералом в мантии. Расчеты реакции XLIII показывают, что при давлениях верхней мантии форстерит неустойчив в присутствии воды [171, 435]; аналогично и эксперименты, и расчеты в системе $MgO-SiO_2-CO_2$ показывают неустойчивость форстерита в присутствии углекислоты [169, 431, 572, 674]. Отмечается [435] также, что в таких водосодержащих минералах, как амфибол и флогопит, содержание воды невелико, и если в мантии присутствует большое количество воды, то реакция, приводящая к образованию брусита при 90 кбар, может рассматриваться как абсолютный верхний предел (по давлению) для существования свободной воды в мантии.

Устойчивость карбонатов в мантии

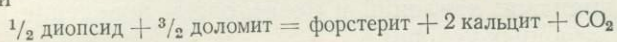
Важнейшая роль углекислоты в процессах плавления в мантии неоднократно обсуждалась в литературе, например [131, 133, 150, 430, 504, 673, 674]. В последние 3—5 лет появилось несколько экспериментальных работ по устойчивости кристаллических карбонатов при давлениях до 20—30 кбар [431, 464, 476, 482].

Представляет большой интерес провести термодинамический анализ возможной устойчивости кристаллических карбонатов при давлениях верхней и нижней мантии Земли. Эта проблема непосредственно вытекает из предыдущих исследований, связанных с анализом процессов формирования ядра и окислительно-восстановительного режима в мантии. При восстановлении железокремниевого ядра будет происходить выделение углекислоты. Возникает вопрос: будет ли она вступать во взаимодействие с силикатами и окислами мантии с образованием карбонатов и будут ли последние устойчивы при давлениях верхней и нижней мантии Земли?

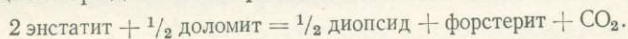
В работах Д. Х. Эгглера и др. [431, 432] было показано, что карбонатные минералы, находящиеся в равновесии с силикатными минералами в перидотитах, карбонатитах и кимберлитах, изменяются от магнезита при высоких давлениях до доломита при умеренных и до кальцита при низких давлениях (диапазон давлений ограничен 30—35 кбар), т. е. при высоких давлениях в мантии может быть устойчив в основном магнезит [432, 516]. Кальцит не может быть стабильной фазой в перидотитах при мантийных давлениях, потому что он образуется по реакциям [431]:



или



при давлениях, которые меньше необходимых для декарбонатизации перидотита по реакции



Основными кристаллическими фазами при давлениях, превышающих 44 кбар (субсолидус), будут оливин + ортопироксен + клинопироксен + гранат + магнезит, а при более низких давлениях — оливин + ортопироксен + клинопироксен + гранат (или шпинель) + доломит [432].

Таким образом, минералогия карбонатов может быть использована для ориентировочной оценки глубины, на которой кристаллизовались карбонаты.

Карбонатизированный перидотит устойчив в широком диапазоне температур и давлений даже в присутствии пара, обогащенного водой. По мнению П. Дж. Уайли [673], в условиях верхней мантии минералогия перидотита, по-видимому, не может контролироваться флюидами из-за незначительных количеств водно-углекислой смеси. Наоборот, состав газа должен контролироваться реакциями с участием карбонатов и водных минералов. Устойчивость амфибола и флогопита усложняет фазовые отношения в системе перидотит — H_2O — CO_2 .

С использованием экспериментальных и термодинамических данных авторы [434] рассмотрели реакции карбонатизации — декарбонатизации и гидратации — дегидратации в системе MgO — H_2O — CO_2 , расширив исследуемый диапазон давлений до 100 кбар. Они нашли, что в мантии наиболее важной среди изу-

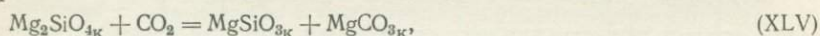
Таблица 46. Свободные энергии реакции $(\alpha-\gamma)\text{-Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgCO}_3$

$P_{\text{общ}}, \text{ кбар}$	$\Delta G_T^P, \text{ ккал/моль}$				$P_{\text{общ}}, \text{ кбар}$	$\Delta G_T^P, \text{ ккал/моль}$			
	1000 К	2000 К	3000 К	4000 К		1000 К	2000 К	3000 К	4000 К
	Оливин					Шпинель			
0	19	59	99	139	0	11	50	90	129
20	2	26	54	76	20	-4	19	47	69
50	-4	14	34	48	50	-7	10	30	43
100	-9	-2	5	17	100	-8	-3	4	15
200	-21	-26	-20	-16	200	-14	-20	-14	-11
400	-47	-62	-63	-64	400	-30	-46	-47	-49

ченных реакций являются карбонатизация периклаза с ростом давления и декарбонатизация магнезита с повышением температуры. Причем при давлениях, превышающих 46 кбар, лишь небольшое количество CO_2 необходимо для стабилизации магнезита.

Экспериментальные данные по ударной сжимаемости карбонатов и уравнение состояния углекислоты позволяет существенно расширить диапазон давлений и исследовать поведение карбонатов при мегабарных условиях.

С этой целью рассмотрим типовую реакцию взаимодействия углекислоты с силикатом мантии, приводящую к образованию карбоната



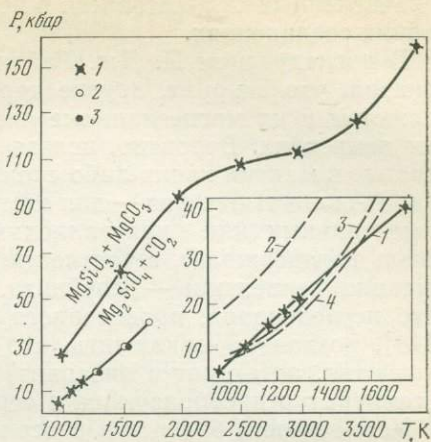
где Mg_2SiO_4 — оливин при низких и γ -шпинель при высоких давлениях. Расчеты свободной энергии реакции до 400 кбар приведены в табл. 46.

Из рис. 46 можно видеть, что экспериментальные данные [431, 572] хорошо согласуются с расчетами P - T кривой, полученной экстраполяцией уравнения состояния CO_2 [337] до 20—30 кбар. В соответствии с этими данными моновариантная кривая при высоких давлениях, рассчитанная по уравнению состояния CO_2 [581], также должна быть сдвинута вправо по температуре.

P - T диаграммы, показывающие поля устойчивости карбонатов, интересно сравнить с P - T диаграммами стабильности гидратированных силикатов [171, 250]. Рис. 8 и 46 показывают, что с ростом общего давления поля устойчивости карбонатов очень сильно расширяются по температуре. Эта специфика, оказывается, не присуща гидратам силикатов. Наоборот, как было установлено, моновариантная кривая преобразования талька и форстерита в энстатит + H_2O и другие моновариантные кривые (см. рис. 3, 4, 45) меняют свой знак наклона с положительного на отрицательный с повышением давления. В результате этого, на-

Рис. 46. Моновариантная кривая реакции $Mg_2SiO_4 + CO_2 = MgSiO_3 + MgCO_3$

- 1 — равновесные P - T параметры (расчет);
 2, 3 — экспериментальные данные:
 2 — [572], 3 — [431].
 Врезка:
 1 — реакция XLV;
 геотермы:
 2 — континентальная,
 3 — океаническая (низкотемпературная),
 4 — океаническая (высокотемпературная)



пример, поле устойчивости форстерит+талк должно исчезнуть при давлении около 50 кбар и 600°С. Получаем, таким образом, что в системах с водой в отличие от систем с CO_2 рост давления приводит к сокращению полей устойчивости по температуре.

Расширение же полей устойчивости карбонатных фаз по температуре приводит к их стабильному существованию в мантии Земли. На рис. 46 (см. врезку) приведены построенные по данным [557] океанические и континентальные геотермы, определяющие стабильность дивариантных полей устойчивости моновариантной кривой XLV, которая характеризует верхний предел (по давлению) существования свободной CO_2 в мантии. Можно видеть, что в субконтинентальной области ассоциация перидотит+карбонат стабильна во всем P - T диапазоне. В субокеанической области мантийные карбонаты могут быть неустойчивы при $P \leq 30$ кбар и могут диссоциировать с выделением свободной углекислоты.

При более высоких давлениях во всем P - T интервале мантии свободная энергия реакции XLV значительно меньше нуля, т. е. углекислота взаимодействует с перидотитом мантии с образованием стабильных карбонатов.

Формы нахождения воды и углекислоты в мантии

В работе А. Дж. Ирвинга и П. Дж. Уайли [482] отмечалось, что углекислота в мантии может присутствовать в виде следующих форм: 1) свободной газовой фазы либо раствора с водой и другими компонентами; 2) раствора CO_2 в силикатных жидкостях; 3) кристаллических карбонатов: доломита, кальцита, магнезита; 4) структурно связанной группы $[CO_3]$ в силикатах типа $Ca_4Si_2O_8 \cdot CaCO_3$ (спуррит), $Ca_3Si_2O_7 \cdot 2CaCO_3$ (тиллит), $Ca_4Al_6Si_6O_{24} \cdot CO_3$ (скаполит, мейонит) или в возможных магнезиальных аналогах; 5) в соединениях типа Me_2CO_4 с координационным числом углерода, равным 4; 6) в фазах высокого давления

перечисленных силикатов или в неизвестных при умеренных давлениях соединениях.

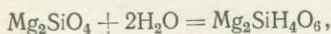
В последующем П. Дж. Уайли [673, 674] экспериментально показал, что спуррит, другие карбонатсодержащие кальциевые силикаты и их магниевые аналоги не устойчивы при высоких давлениях. Вероятно, нельзя полностью исключать существование в мантии каких-либо сложных карбонат-силикатных или гидрат-силикатных фаз — для этого пока нет достаточных экспериментальных или кристаллохимических доказательств. Эту мысль подтверждает, в частности, существование плотной модификации серпентина — девейлита. Результаты экспериментального исследования, проведенного В. А. Пугиним и авторами [248], позволяют заключить, что все три формы серпентина (хризотил, антигорит и лизардит) в условиях высоких давлений и температур преобразуются в серпентин группы девейлита.

Устойчивость брусита в субсолидусной области до 90 кбар и 1200° С, наличие амфиболов и флогопита в эклогитовых и перидотитовых нодулях кимберлитов и в базальтах также можно рассматривать как доказательство присутствия воды на соответствующих горизонтах мантии.

В последнее время появились дополнительные экспериментальные данные по возможной устойчивости водосодержащих фаз в мантии.

В работе [433] осуществлен синтез водосодержащего алюмосиликата при давлениях, превышающих 100 кбар, и температурах около 1000° С и показано, что пиррофиллит и каолинит испытывают превращение в фазу высокого давления — стишовит. Синтезированной фазе приписывается формула $Al_5Si_5O_{17}(OH)$ с плотностью 4,02 г/см³.

Весьма интересным представляется также краткое сообщение С. Б. Склара [623] о синтезе трех гидроксилпироксенов с идеальной формулой $Mg_2SiH_4O_6$. Компенсация зарядов достигается замещением групп $(SiO_4)^{4-}$ на $(H_4O_4)^{4-}$. С. Б. Склар полагает, что две полиморфные модификации изоструктурны орто- и клиноэнстатиту и стабильны выше 40 кбар, 1200° С и 100 кбар, 700° С. По его мнению, возможна реакция



которая объясняет поглощение и выделение воды в верхней мантии с экспериментальных и кристаллохимических позиций.

Следует отметить, правда, что никаких структурных доказательств для существования синтезированных фаз С. Б. Склар не приводит, а предположение относительно замещения каждого второго тетраэдра $(SiO_4)^{4-}$ группами $(O_4H_4)^{4-}$ основано на аналогичном замещении в гидрогранатах.

Однако гидрогранаты содержат изолированные тетраэдры SiO_4 , в то время как в кристаллических структурах пироксенов существуют непрерывные цепочки тетраэдров SiO_4 и поэтому их

замещение группами OH приведет к очень сильному искажению цепей и изменению свойств пироксенов.

На этом основании Р. Ф. Мартин и Г. Донни [553] ставят под сомнение версию С. Б. Склара и выдвигают свою гипотезу, согласно которой гидроксильная группа может замещать атомы кислорода в определенных кристаллографических позициях структур безводных мантийных минералов, таких, как полевые шпаты, оливин, шпинели, пироксены, или в их продуктах разложения при высоких давлениях. То есть все минералы, являющиеся фазами высокого давления, могут, по их мнению, представлять собой своеобразные кладовые для небольших количеств H_2O , произвольно распределенной по всей мантии.

Специальное исследование, посвященное изучению форм нахождения воды в фазах высокого давления (неизвестных при стандартных условиях), проведено в работе [677]. Фазовые соотношения в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ изучались в anvильной установке в интервале 29—77 кбар и 500—1200°С. Определено поле устойчивости так называемой фазы А с химической формулой $3Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4 (H_6Mg_7Si_2O_{14})$ и обнаружена новая фаза, названная фазой D, химический состав которой соответствует формуле гидроксил-хондродита $Mg(OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4 (H_2Mg_5Si_2O_{10})$. Были синтезированы еще гидроксил-клиногумит $Mg(OH)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$ и 10 Å-фаза $3Mg(OH)_2 \cdot 4SiO_2$, которую можно представить также в виде $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$.

Обнаружено, что 10 Å-фаза сосуществует с форстеритом и энстатитом при относительно низких температурах: верхний предел устойчивости определен при 650°С и 48 кбар. Фаза А сосуществует с форстеритом и энстатитом при температурах до 800°С и давлениях до 77 кбар. Клиногумит и хондродит устойчивы примерно при тех же *P-T* условиях: 700—1100°С и 29—77 кбар. Как отмечают авторы [677], обнаруженные фазы сложного состава могут быть стабильны в зонах субдукции и в континентальных областях на глубинах 70—120 км и могут представлять собой потенциальные источники воды в верхней мантии.

Надо отметить, что устойчивость этих фаз в мантии полностью все же не доказана. Как отмечают и сами авторы [677], продолжительность опытов была слишком мала (0,5—12 ч), что могло привести к недостижимости равновесия, а в ряде случаев полученные результаты противоречат правилу фаз.

Дж. М. Дилэни и Х. С. Хельгесон [420] считают, что в работе [677] не достигалось равновесия и поэтому устойчивость полученных гидратированных фаз магнезиальных силикатов нельзя считать доказанной. Этому же мнения придерживаются Д. Е. Эллис и П. Дж. Уайли [435]. Они указывают также, что максимальная температура, при которой еще может существовать наиболее устойчивый при высоких давлениях гидроксил-клиногумит, находится ниже солидуса форстерит+энстатит в поле устойчивости, определяемом реакцией энстатит+брусит-форстерит+ H_2O .

В последующей работе [351] проведено изучение фазовых соотношений в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале 85—100 кбар и 750—1200°С и показана устойчивость фазы *B* с химической формулой $\text{Mg}_{23}\text{Si}_8\text{O}_{42}\text{H}_6$ при $P > 100$ кбар с плотностью 3,32 г/см³, что на 3% превышает плотность форстерита. Предполагается устойчивость этой фазы в верхней мантии и переходном слое.

Приведенный материал дает основание констатировать, что имеющиеся данные по формам нахождения H_2O и CO_2 в мантии достаточно скупы, хотя в целом, по-видимому, позволяют полагать возможным наличие пока точно не установленных фаз высокого давления, содержащих H_2O и CO_2 . Как показывают экспериментальные и термодинамические данные, устойчивость водосодержащих фаз должна быть ограничена в основном *P-T* условиями верхней мантии, в то время как карбонатсодержащие фазы должны быть устойчивы и при *P-T* условиях нижней мантии.

Вывод об устойчивости карбонатов в мантии Земли представляет интерес не только для геохимии, но и для геофизики. Современные представления о химическом составе недр Земли получают путем сравнения распределений в Земле плотности, давления и сейсмического параметра Φ с теоретическими распределениями этих величин, вычисленными из уравнений состояния соответствующих фаз. В таких расчетах для более полного отражения реального состава Земли необходим поэтому учет термодинамических свойств карбонатов при высоких давлениях. Возможно, именно их присутствием и обусловлено несоответствие между измеренными скоростями волн в мантии и ожидаемыми для смеси MgO , FeO , SiO_2 оливинового или пироксенового состава [419].

В заключение хотелось бы остановиться на вопросах, связанных с возможностью образования карбонатсодержащих фаз в мантии.

Если в отношении водосодержащих фаз хорошо известно, что их образование происходило уже на стадии конденсации вещества протопланетной туманности, то в отношении карбонатов нам неизвестны какие-либо работы, в которых бы предполагался механизм их образования на допланетной стадии. Более того, термодинамические расчеты [532] свидетельствуют об обратном. Если же обратиться к готовой, сформировавшейся Земле, то образование карбонатов могло происходить лишь при условии существования достаточно мощного источника углекислоты. Как было показано выше, уже на ранней стадии эволюции Земли при ее расслоении на оболочки могло происходить восстановление минералов мантии рассеянным в ней углеродом с образованием углекислоты и последующим связыванием ее в карбонатные минералы.

ВОЗМОЖНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА ДРЕВНЕЙ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Согласно современным представлениям, заложенным трудами А. П. Виноградова, У. Руби и других о химической эволюции Земли, образование первичных атмосферы и гидросферы объясняется дегазацией мантии [68, 70, 610]. Интенсивность дегазации, вероятно, зависит от выбора модели аккумуляции планеты и способа формирования ядра. Короткая временная шкала аккреции и быстрое формирование ядра приводят, по мнению ряда авторов [438, 586, 598], к катастрофической дегазации Земли.

Последовательное рассмотрение этого варианта дает А. Б. Ронову право отвергать гипотезу о быстрой дегазации, как не соответствующую ни геологическим фактам, ни количественным подсчетам, основанным на огромном эмпирическом материале [259].

Исследования процессов, обуславливающих взаимосвязь между миграцией изотопов инертных газов (гелия и аргона) в атмосферу и дифференциацией вещества мантии в процессе термической эволюции Земли, также отвергают гипотезу катастрофической дегазации и подтверждают представления о холодной аккреции Земли и ее постепенной дегазации [300, 317].

Долгая временная шкала аккреции ($\sim 10^8$ лет) и постепенный многостадийный процесс формирования ядра приводят к постепенной дегазации недр Земли.

Для уже сформировавшейся планеты глубина, на которой происходит дегазация магм мантийного происхождения, является проблемой, представляющей большой интерес. Этот процесс может происходить как в мантийных, так и в коровых условиях. Если этот процесс происходит в мантии, то, как отмечалось в работах А. П. Виноградова [68], Н. И. Хитарова [320, 321, 503], А. А. Кадика [131, 132], магматические газы будут дополнительным источником флюидов, поступающих в кору из мантии и участвующих в массообмене и теплообмене между корой и мантией наряду с потоком газов собственно глубинного происхождения. Процесс дегазации основных магм на больших глубинах связывается также с выносом рудных элементов из подкоровых зон, как это предполагают В. Н. Смирнов [278] и В. Л. Барсуков [29].

Основные составляющие дегазации

Очевидно, что процесс дегазации — следствие процесса глубокой дифференциации планеты. По-видимому, это принимается сейчас всеми исследователями, придерживающимися модели гомогенной аккумуляции планет. Реконструкция состава древней атмосферы Земли не может быть выполнена в рамках ее современного состава, тем более что кислородная атмосфера сформировалась примерно только 1,5 млрд. лет назад [263]. Первые

3 млрд. лет на Земле существовала более восстановительная атмосфера. Можно предположить, что выделение летучих на ранней стадии развития Земли и других планет (в основном речь будет идти о Земле, Марсе и Венере) определялось одним и тем же основным событием — последовательным формированием ядра. На этой стадии развития планеты эволюция атмосферы у всех трех планет, определяемая крупномасштабными движениями в их недрах, проходила по составу выделяющихся газов одинаково, а различие в плотности атмосфер планет уже определялось расстоянием от Солнца, начальной температурой грунта, их размером и плотностью.

Кажется, что такая точка зрения достаточно логична. Однако мы знаем, что даже состав древней атмосферы Земли до сих пор неизвестен. Например, в ранних работах Г. Юри [650], А. П. Виноградова [68], К. Сагана [612] предполагалось, что в основном эта атмосфера состояла из метана, аммиака, паров воды и водорода, в то время как У. У. Руби [610] принимал за главные компоненты CO_2 и N_2 .

Современная атмосфера Марса стала достаточно хорошо изученной лишь после полетов межпланетных автоматических станций «Марс», «Маринер» и «Викинг». В специальных монографиях Ж. Вокулера [80], У. Келлога и К. Сагана [142], посвященных физике и атмосфере Марса и изданных в 50—60-е годы, утверждается (причем без всяких сомнений), что современная атмосфера Марса примерно на 98% по объему состоит из азота. В более поздних спектроскопических наблюдениях Т. Оуэн и Дж. Койпер [236] состав атмосферы принимают состоящим из азота и двуокиси углерода в соотношении $\text{N}_2 : \text{CO}_2 = 6 : 1$. По определениям А. Спинрада и др. [287], фактически вся атмосфера состоит уже из CO_2 с давлением около 6—7 мбар, что практически совпадает с данными, полученными автоматическими станциями «Марс» и «Маринер» и миссией «Викинг» [625].

Те же самые представления были характерны и для атмосферы Венеры. До 70-х годов предполагалось, что CO_2 составляет не более 10% атмосферы, остальная доля приписывалась азоту [218], хотя спектрометрически он не был обнаружен, т. е. также проводилась полная аналогия с Землей. Однозначно эта проблема была решена газоанализаторами спускаемого аппарата АМС «Венера-4» в 1967 г.

Только тогда было твердо установлено, что преимущественным компонентом атмосферы Венеры является углекислый газ, объемное содержание которого составляет $97^{+3}_{-4}\%$ [19, 73].

Сопоставление данных по составам атмосфер трех планет, видимо, говорит о том, что атмосферы Марса и Венеры — первичны, а атмосфера Земли — вторична и имеет биогенное происхождение.

Исследования составов вулканических газов [445, 628] газо-жидких включений в фенокристаллах, ксенокристаллах и ксенолитах магматических пород основного и кислого [225, 322, 607]

состава, экспериментальные данные по растворимости воды и углекислоты в расплавах [131, 132, 150, 319, 320, 430, 504, 673] и расчеты газовых равновесий для ряда составов вулканических газов [81, 574] дают основание считать, что вода и углекислота являются преобладающими компонентами при дегазации.

Состав древней атмосферы в целом, по-видимому, должен был определяться химией процессов, сопутствующих крупномасштабным движениям в мантии. Выделяющаяся при восстановлении минералов мантии углеродом углекислота вступала в реакции карбонатизации и захоронялась в мантии. Избыточное количество CO_2 , не пошедшее на реакции карбонатизации, выносилось на поверхность Земли с образованием древней атмосферы, сохраняющейся в течение длительного времени. Углекислая дегазация Земли на современном этапе объясняется тем, что в динамически открытой системе разложение карбонатов становится возможным и углекислота достигает поверхности (например, за счет гравитационной конвекции в мантии, при подъеме диапиров и т. п.).

Подъем диапира перидотита в условиях открытой системы или адиабатических [673] приводил бы к диссоциации карбонатов и появлению свободной CO_2 . Экспериментальные и теоретические данные [131, 133] показывают, в частности, что дегазация основных магм на больших глубинах (возможно, и процесс магмообразования) является источником флюидов, обогащенных углекислотой; происхождение магм повышенной щелочности также связывается с участием в глубинных процессах магматической дифференциации и анатексиса кислотных летучих компонентов, доминирующую роль среди которых должна играть углекислота [150, 265].

Если же одновременно с углекислотой присутствует и вода, то карбонатизированный перидотит сосуществует со смесью пара $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, причем состав газа буферизуется карбонатными реакциями, а если присутствуют амфибол, флогопит, девейлит, то и реакциями с их участием (в частности, зону пониженных скоростей пытаются объяснить присутствием растворенной углекислоты [450] или плавлением с «недостатком» воды при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$ [99]). В настоящее время остается неясным, до каких глубин возможно стабильное существование гидратированных фаз, так как для них в отличие от карбонатов нет экспериментальных данных по уравнениям состояния при сверхвысоких давлениях. Но есть основания предполагать, что эти фазы будут устойчивы в переходном слое, если температура среды будет ниже температур разложения. Так, например, это может быть связано с погружением холодных литосферных плит на глубину по крайней мере до 700 км и существованием на этих глубинах очагов глубокофокусных землетрясений [99].

Хорошо известно, что по химическому составу земная кора отличается от других оболочек и первичного метеоритного вещества повышенными концентрациями кремнезема, щелочных ме-

таллов, большинства редких элементов и пониженным содержанием Mg, Fe, Co, Ni, Cr [261]. По расчетам А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского [260], Ю. М. Шейнманна и Г. Н. Баженовой [332], для того чтобы обеспечить то содержание щелочей в коре, которое в ней находится сейчас, натрий должен был быть извлечен из слоя верхней мантии мощностью около 200 км, а калий — из слоя мощностью не менее 700—900 км. Предполагается, что еще большую глубину охватывает тот объем вещества Земли, из которого могло выделиться необходимое количество исходного материала для образования гидросферы [341]. Предполагается также, что для слоя 3, представленного серпентинизированными перидотитами, необходимая для серпентинизации вода могла образоваться лишь в результате дегазации огромной колонны мантийной конвекционной ячейки. При этом, разумеется, происходит и выделение углекислоты.

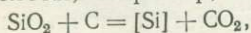
Многие исследователи неоднократно отмечали, что выяснение условий образования CO_2 следует считать одной из важнейших задач экспериментальной и теоретической геохимии. Одновременно с этим возникает вопрос и о распространенности углерода в мантии.

По существующим представлениям важная роль в планетообразовании отводится углистым хондритам [17, 83—85, 566, 598, 600], содержание углерода в которых максимально и достигает 4—5% [58, 357]. Обыкновенные хондриты содержат до 2% С (среднее содержание 0,1%); из ахондритов наиболее обогащены углеродом уреилиты (до 2%), в которых углерод представлен главным образом алмазом и графитом [58]. В энстатитовых хондритах среднее содержание углерода составляет 0,35% [532].

Окислительно-восстановительные условия образования метеоритов различных классов зависят от отношения C/O в протопланетной туманности. Существование окисленных углистых и восстановленных энстатитовых хондритов может говорить о фракционировании протопланетного облака в отношении этих элементов. Расчеты [523] показывают, что при отношении C/O, равном 0,91—1,03, конденсируются такие соединения, как SiC, CaS, TiN, Fe_3C , которые наряду с графитом обнаружены в энстатитовых хондритах.

Данные космохимии и метеоритики, таким образом, совершенно однозначно указывают на возможные источники углерода, но вследствие существующей неопределенности в пропорциях метеоритного материала, из которого формировалась Земля, они не дают оценок его содержания в сформировавшейся планете и указывают лишь на то, что оно могло колебаться в пределах, характерных в основном для обыкновенных и углистых хондритов и зависящих от их соотношения, предполагаемого в модели.

Интересно сделать оценки масс углерода, участвующего в реакциях восстановления, и образующейся в этих процессах углекислоты, например, по реакциям типа



в результате которой в состав ядра могло войти $\sim 10\%$ кремния. С учетом массы внешнего ядра Земли получим, что на реакции восстановления потребовалось $0,85 \cdot 10^{26}$ г углерода (1,4% от массы Земли) и при этом образовалось $3 \cdot 10^{26}$ г CO_2 (5% от массы Земли). Эта валовая величина объединяет всю массу углекислоты, содержащуюся в карбонатных породах мантии, осадочного слоя, в атмосфере и гидросфере. При взаимодействии этого количества углекислоты с MgO (одним из наиболее распространенных окислов в мантии) образуется около 10% карбоната. Это еще раз подтверждает тезис о необходимости учета существования карбонатов в мантии Земли как для ее геологического развития, так и при построении уравнений состояния реальной Земли.

При определенных условиях реакции восстановления и разложения могут протекать при сверхвысоких давлениях с выделением тепла. Выделяющееся в реакциях тепло, опускание Fe-Si расплава в ядро и всплывание легкого дифференциата могут привести тогда к осуществлению термогравитационной конвекции в мантии. Отделяющиеся большие массы легкого дифференциата, несущие растворенные и (или) свободные газы (в данном случае речь идет об углекислоте), должны подниматься к верхним горизонтам крупными блоками [24, 25, 657] или по трубообразным каналам [38] с возможными остановками и растеканием [108, 564]. По мере его движения углекислота может реагировать с мантийными окислами и силикатами с образованием карбонатсодержащих фаз в том случае, когда $P_{\text{CO}_2} = P_s$, т. е. если реализуются условия глобального равновесия закрытой системы, и, наоборот, последние подвергаются декарбонатизации в том случае, когда $P_{\text{CO}_2} \neq P_s$, т. е. если реализуются условия локального равновесия открытой системы.

Если предложенная схема выделения углекислоты в общих чертах отвечает действительности, то обнаружить действие подобного механизма в геологическом прошлом можно лишь при условии, что удалось бы количественно оценить для последовательного ряда эпох и периодов изменения абсолютной интенсивности вулканических процессов и измерить для тех же интервалов времени количество углекислоты, захороненной в карбонатных породах осадочного слоя. Такие количественные оценки для фанерозоя в динамически открытой системе были выполнены в работе А. Б. Ронова [259], в которой, в частности, отмечается, что в докембрии (особенно в архее) карбонатонакопление было гораздо менее интенсивным, нежели в фанерозое. А оценки, проведенные А. В. Сидоренко и др. [274], показывают, что количество выделившейся в докембрии углекислоты более чем в тысячу раз превышает общую массу углекислоты в современной атмосфере и океане и в десятки тысяч раз — только в атмосфере. Предполагается, что в отдельные эпохи активизации процессов и магматизма, и метаморфизма в атмосферу могло поступать такое количество углекислого газа, что его концентрация в ат-

мосфере и океане повышалась в сотни раз [125]. Существование углекислой атмосферы не противоречит и биохимическим данным [230, 263, 375].

Таким образом, накопившиеся за последнее десятилетие в литературе космохимические и геохимические данные, а также проведенное в настоящей работе физико-химическое исследование крупномасштабных эндогенных процессов дают основание считать, что главными составляющими дегазации всегда были вода и углекислота, и полагают возможным констатировать существование углекислой атмосферы на ранней стадии эволюции Земли.

Основные этапы эволюции древней атмосферы Земли

Существует еще одна очень интересная проблема: если первичная атмосфера Земли была углекислой, то каким могло быть давление CO_2 ? Была ли ранняя атмосфера Земли близка к марсианской или к венерианской, или же она прошла через эти стадии как промежуточные? Постановка этого вопроса весьма интригующая, и если рабочая гипотеза о корреляции процессов формирования ядра и дегазации в целом приемлема, то можно сделать предварительные оценки, которые будут служить дополнительной характеристикой внутренней согласованности эволюционного развития планет земной группы, обусловленного эндогенными процессами. Для более полного анализа взаимосвязи состава атмосферы, ее плотности и ее дальнейшей эволюции с внутренним развитием планет от лишенных атмосферы Луны и Меркурия до плотной венерианской атмосферы необходимо, конечно, учитывать роль экзогенных факторов и данные сравнительной планетологии.

На ранней стадии эволюции Земли вскоре после ее формирования атмосфера Земли, вероятно, была аналогична лунной. Лунная атмосфера в определенной степени уникальна и представляет собой сильно разреженную газовую оболочку, в которой экзосфера (область свободной диссипации газов в окружающее пространство) начинается непосредственно от твердой поверхности [330], что связано со сравнительно малой массой Луны, определенным расстоянием от Солнца, небольшим ядром (или полным его отсутствием), а следовательно, и крайне малым проявлением дегазации на современном этапе. В настоящее время концентрация частиц в лунной атмосфере (с учетом времени диссипации) примерно 10^3 — 10^5 см⁻³.

Однако так было не всегда. Согласно оценкам Е. Л. Рускол [262], максимальная плотность лунной атмосферы в эпоху наиболее активной дегазации лунных недр соответствовала концентрации частиц 10^{10} — 10^{11} см⁻³. Этот процесс мог происходить только в период интенсивного лунного вулканизма, который, по современным представлениям, изложенным в работе В. Л. Барсукова [30], происходил 3,8—3 млрд. лет назад, когда Луна

прошла через максимум прогревания (в результате накопления в ее недрах радиогенного тепла), о чем свидетельствуют массовые излияния базальтов, затопившие депрессии поверхности и сформировавшие равнины лунных морей,— «морской» этап истории Луны. Характерная черта всех материковых пород — множество бывших газовых пузырей, а содержание таких летучих компонентов, как S, Se, Te, F, Cl, Br, в «морских» базальтах значительно выше, чем в менее глубоководных материковых породах.

Эти данные говорят о том, что дегазация Луны прошла через максимум. Аналогичная этапность развития, правда еще не подкрепленная абсолютными датировками, устанавливается также для Меркурия и Марса. В. Л. Барсуков [30] отмечает, что данные сравнительно-планетологического характера свидетельствуют о том, что ведущие факторы ранних стадий эволюции всех планет земного типа были близки. А это значит, что ранняя история Луны и других планетных тел с незавершенным характером эволюции может быть использована в качестве аналога для построения моделей ранней эволюции Земли. Причем сейчас это один из наиболее перспективных путей познания ранней истории Земли [31].

По ряду характеристик Марс занимает промежуточное положение между Луной и Землей. В настоящее время он не столь активен, как Земля, но и не так остыл, как Луна, а тепловой поток Марса сейчас является примерно средним между соответствующими величинами для Луны и Земли [294]. Ядро Марса значительно меньше земного (радиус Марса меньше, чем радиус одного ядра Земли). Все это говорит о том, что химическая и термическая эволюция Марса занимала также промежуточное положение между Землей и ее спутником, т. е., по-видимому, можно предположить, что дегазация Марса была гораздо менее эффективной, чем дегазация Земли, хотя основными компонентами также были CO_2 и H_2O [439, 585, 625].

Это можно подтвердить следующими цифрами. Отношение общей массы углекислоты, выделившейся из недр Земли и Венеры, к массе планеты соответственно равно $0,7 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$, а отношение массы углекислоты в атмосфере Марса к массе планеты равно $3 \cdot 10^{-8}$ [585]. Последняя величина и говорит о значительно меньшей эффективности дегазации Марса, хотя какая-то часть углекислоты может быть захоронена в полярных шапках или находиться в связанном состоянии в слое реголита за счет физической адсорбции [439, 565].

Разумеется, Земля не могла полностью копировать сегодняшнюю атмосферу Марса, хотя расчеты [462] показывают, что на начальном этапе примитивная атмосфера Земли могла состоять из CO_2 . Чисто объективные факторы — различия в массах планет и их расстоянии от Солнца, а следовательно, и различия в температурах недр и поверхности — уже сами по себе говорят о том, что древняя примитивная атмосфера Земли и современная Марса (примитивная по отношению к современной атмосфере

Земли) не могли быть близнецами. Кроме того, у Земли есть специфическая особенность, отличающая ее от других планет Солнечной системы, — наличие гидросферы. А марсианская вода заморожена в полярных шапках и находится в связанном состоянии в реголите [158, 439, 440]. На Марсе масса H_2O в полярных шапках и слое вечной мерзлоты реголита — криолитосфере оценивается в $1 \cdot 10^{-22}$ г [158], что, по мнению И. Л. Ходаковского и др. [324], составляет около 10% всего количества H_2O , выделившегося в процессе дифференциации, если считать, что большая часть ее связана в породах коры. На Земле H_2O распределена между гидросферой ($1,4 \cdot 10^{24}$ г) и корой ($0,9 \cdot 10^{24}$ г) [261]. Различиям в физическом состоянии воды на Марсе и Земле обусловлены и различия в процессах химического выветривания [447].

Марс в своем внутреннем развитии не проходил через стадию планеты, обладающей плотной углекислой атмосферой, ибо менее мощные эндогенные факторы приводили к выносу меньшего количества летучих. Однако в период наиболее интенсивной гравитационной дифференциации имела место и наиболее интенсивная вулканическая деятельность, следы которой столь очевидны на планете [28]. Это означает, что большие массы воды и углекислоты отгонялись из недр с вулканическими газами, подобно тому как это происходило сотни миллионов лет назад на Земле. По мере накопления CO_2 в атмосфере температура вследствие парникового эффекта поднималась выше $0^\circ C$ и существование жидкой воды могло быть вполне возможным. В пользу этой гипотезы свидетельствуют обнаруженные на фотоснимках, переданных со спутников, извилистые долины протяженностью в сотни километров, лощины с многочисленными притоками, которые напоминают высохшие русла земных рек [50].

В этом случае на ранних стадиях развития планет различия в системе атмосфера — гидросфера для Земли и Марса не должны быть принципиальными. И это логично, ибо эндогенные процессы в обеих планетах должны были быть тождественны по сути, по внутренним механизмам и отличаться, конечно, определенной спецификой. Измерения, проведенные автоматическими станциями «Викинг-1» и «Викинг-2», дали следующие значения поверхностных P и T : 7,62 и 7,81 мбар, 238 и 226 К [625]. Однако Т. Оуэн и др. [585] считают, что современная атмосфера Марса составляет только малую часть всех дегазированных летучих. В прошлом давление могло превышать 100 миллибар.

На следующем этапе эволюции Земли в момент наиболее интенсивного отделения ядра и максимального выделения тепловой энергии гравитационной дифференциации (по оценкам В. П. Кеонджяна и А. С. Моница [144, 229] и О. Г. Сорохтина [224, 229, 286], между вторым и третьим миллиардами лет) и химической энергии (вследствие наибольшей степени полноты протекания химических реакций) скорость дегазации должна была быть также максимальной. Это значит, что в этот период выделение

воды и углекислоты должно было быть наиболее интенсивным.

Вода и углекислота частично поступают в гидросферу и атмосферу, а частично поглощаются мантийными породами. По мнению О. Г. Сорохтина [284], к концу протерозоя вся океаническая кора приобрела современный характер и избыток поступающей из мантии воды привел к дальнейшему росту объема Мирового океана. А. Б. Ронов [258] также полагает (с некоторым сдвигом во времени), что на рубеже позднего архея — раннего протерозоя (2,6 млрд. лет назад) в период наиболее интенсивной гранитизации в истории Земли объем гидросферы значительно увеличился в результате выноса в земную кору огромных масс ювенильных вод.

Интенсивность выделения воды и углекислоты определялась одними и теми же основными факторами (отделением ядра и процессами разогрева за счет радиогенного, гравитационного и химического источника тепла). Причем и на Земле, и на Венере основная масса летучих должна была выделиться примерно в одно и то же время, а на Марсе этот же процесс протекал с некоторым сдвигом по временной шкале.

По расчетам В. П. Кеонджяна и А. С. Молина [144, 229], скорость эволюции меньше у более массивных планет, а при фиксированной массе — выше у планеты с большим ядром, т. е. с большей концентрацией тяжелой компоненты. Наибольшей скоростью дифференциации характеризуется богатый железом Меркурий: эволюция структуры закончилась в первые 0,7 млрд. лет его существования. Эволюция более массивного Марса, по данным [144, 229], закончилась примерно 0,5 млрд. лет назад, а для Земли и Венеры она еще продолжается.

Все это может означать, что в истории Земли (и, разумеется, других планет) существовала эпоха, характеризующаяся максимальной интенсивностью выделения летучих. Когда именно — сказать трудно. По геофизическим и геохимическим данным, где-то в интервале между первым — третьим миллиардами лет. В геолого-геохимических работах по ранней истории Земли [147, 267, 325, 338] отмечается, что архей представлял собой в основном время необычайно широкого распространения вулканической и плутонической активности, когда скорость ювенильной дегазации в несколько раз превосходила современную. А измерение отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для некоторых архейских пород позволяет предполагать, что архейская тектоника представляла возможность обмена веществом между земной корой и мантией в масштабе, который больше не существовал на всем протяжении протерозоя и фанерозоя.

В это время нельзя исключать возможность того, что парциальное давление CO_2 в атмосфере Земли могло существенно возрасти. Геохимические данные, основывающиеся на оценках содержания CO_2 в гидросфере и литосфере Земли [125, 227, 259], также указывают на такую возможность. По оценкам С. Г. Неручева [227], давление углекислоты в атмосфере Земли

(с учетом ее растворения в гидросфере) достигало 8 атм к концу первого миллиарда лет, а в последующем могло быть и больше. Показанные выше оценки, факты и соображения приводят к заключению о возможном прохождении атмосферы Земли через венерианскую стадию или точнее, через условно венерианскую, так как эффективная температура поверхности Земли (275 К) была много меньше, чем соответствующая величина на Венере (390 К) [594], и поэтому действие парникового эффекта было также намного меньше. Несомненно, увеличение парциального давления углекислоты приведет к усилению парникового эффекта и повышению температуры Земли. Но следует помнить, что усиление парникового эффекта — лишь вторичная причина повышения температуры, которое является производной от первичной причины — эндогенных процессов в недрах Земли.

М. Руттен [263] делит все время существования Земли на два основных периода: актуалистический (подобный современному) и доактуалистический (предшествующий ему). В эти периоды, процессы происходившие в недрах Земли, глубоко различались между собой.

Но сейчас достаточно широко распространена концепция (базирующаяся в целом на современном содержании CO_2 в атмосфере), согласно которой количество CO_2 в атмосфере и океане оставалось относительно постоянным в течение большей части геологического прошлого, т. е. система атмосфера — гидросфера выполняла роль буфера и концентрация CO_2 в атмосфере оставалась примерно постоянной.

Против этой гипотезы и в защиту концепции о возможном существовании углекислой атмосферы в прошлом Земли можно выдвинуть аргументы следующего характера.

1. Космогонические. Химический состав Земли, Венеры и Марса в целом одинаков, поэтому состав выделяющихся летучих также должен быть одинаков. Количество летучих, выделившихся при расслоении планет на оболочки, является функцией их масс и зависит от скорости выделения ядра.

2. Астрофизические. Предполагается, что светимость Солнца 4 млрд. лет назад была приблизительно на 40% меньше, чем сегодня [612]. В своей эволюции прото-Солнце проходило через стадию звезд типа τ -Тельца, характерной особенностью которых является наличие в их спектре линий поглощения лития в количестве, в сотни раз большем, чем в солнечной атмосфере. Это может означать, что в недрах таких звезд еще не наступили ядерные реакции, ведущие к «выгоранию» легких элементов, и поэтому светимость прото-Солнца могла быть меньше современной [334], что должно было сказываться на ослаблении действия парникового эффекта.

3. Геофизические и физико-химические. Геомагнитные данные говорят об образовании ядра примерно 2—3 млрд. лет назад. Крупномасштабные физико-химические процессы и механические движения в недрах Земли приводят к мак-

симальному выделению тепловой энергии и наиболее интенсивному выносу летучих.

4. Вулканологические. Основными составляющими вулканических эманаций являются вода и углекислота, а интенсивность дегазации в докембрии была существенно выше, чем в фанерозое.

5. Геохимические. Обширные материалы, собранные А. Б. Роновым [259] по крупнейшим древним щитам мира, говорят о том, что интенсивность карбонатакопления в докембрии была значительно меньше, нежели в фанерозое. Отставание темпа захоронения CO_2 в виде карбонатных пород и органического вещества от темпа выделения CO_2 из недр в атмосферу приводит к нарастанию массы CO_2 в системе атмосфера—гидросфера [227].

После выделения ядра интенсивность дегазации должна существенно уменьшаться. На фоне динамического равновесия между привнесом и связыванием CO_2 в послепротерозойские периоды происходило снижение парциального давления CO_2 в системе атмосфера—океан; величина его упала особенно низко на рубеже палеозоя и мезозоя [258].

Сделаем теперь попытку применить полученные данные по физико-химическим особенностям протекания глубинных процессов для сравнительной оценки вклада энергии химических реакций в тепловой режим планет земной группы.

Давления в недрах Меркурия и Луны будут недостаточны для инверсии знака теплового эффекта основных «энергоемких» химических реакций, и, по-видимому, их тепловой режим должен в основном определяться изначальным содержанием радиоактивных элементов. Марс занимает промежуточное положение. Здесь уже становится необходимым учет энергии химических реакций. Но все же, вероятно, для многих реакций также не происходит инверсии знака теплового эффекта, и поэтому энергия химических реакций в этом случае не может конкурировать с радиоактивным теплом и (если Марс имеет ядро) энергией гравитационной дифференциации. Для таких планет, как Земля и Венера, энергия химических реакций, как было показано выше, сравнима с энергией радиоактивного распада и гравитационной дифференциации планеты по своему вкладу на различных ее горизонтах.

Другими словами, при определенных условиях и размерах планетных тел в дополнение к физическим источникам энергии приходит энергия химических реакций. Необходимые для этого давления достигаются на Земле, возможны на Венере, но невозможны на Луне и Меркурии. Марс занимает промежуточное положение, и энергия химических реакций там, если и проявлялась, то в заметно меньшей степени, чем на Земле и Венере. Здесь возникает вопрос: не с этим ли связана и разная продолжительность активной геологической жизни планет Солнечной системы [30]? В. Л. Барсуков [30] полагает, что с таких позиций можно объяснить активную современную геологическую деятельность на Земле и Венере и отсутствие ее на Луне и Меркурии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы попытались изложить современные представления и свои собственные разработки по термодинамике химических реакций при сверхвысоких давлениях и на этой основе провести физико-химический анализ процессов в ядре и мантии Земли. В основу подхода положены экспериментальные данные, полученные в мегабарном диапазоне давлений. Проведенное исследование имело своей целью: 1) показать преимущества термодинамического метода исследования перед экспериментальным, когда речь идет об изучении сложных многокомпонентных систем при сверхвысоких давлениях во всем их природном многообразии; 2) выявить закономерности в поведении термодинамических функций при анализе сложных закрытых и открытых систем с летучими компонентами и на этой основе развить теоретический подход к предсказанию поведения и свойств систем под действием высокого давления; 3) показать необходимость и перспективность геохимических методов исследования, базирующихся в данном случае на строгом аппарате химической термодинамики, при изучении химического состава ядра и мантии Земли; 4) обратить внимание на необходимость изучения энергетики крупномасштабных химических реакций и фазовых переходов при анализе термической истории Земли и оценить вклад энергии химических реакций в общий тепловой баланс планеты; 5) продемонстрировать возможности физико-химического подхода при изучении проблемы химической эволюции Земли и выявить глубокую внутреннюю взаимосвязь между химическим составом оболочек планеты и ранней атмосферы с процессами, сопровождающими их образование.

На основании полученного фактического материала и в результате проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы.

1. Обобщение экспериментального материала по ультразвуковым измерениям, статическому и ударному сжатию дало возможность построить уравнения состояния ряда простых веществ и соединений (элементов, окислов, сплавов, карбонатов, силикатов) в виде $\int VdP$, которые являются фундаментом для корректных расчетов свободной энергии и энтальпии химических реакций в мегабарном диапазоне давлений.

2. Систематическое и специальное исследование термодинамики гетерогенных химических реакций с летучими в закрытых и открытых системах позволило установить ранее неизвестные закономерности в поведении термодинамических функций при высоких и сверхвысоких давлениях. В закрытых системах с равным давлением на конденсированные и газовую фазы тепловой

эффект реакции имеет один и тот же знак вне зависимости от давления. В открытых системах с неравным давлением на фазы при определенном давлении на твердые фазы происходит инверсия знака теплового эффекта реакции.

Обнаруженной закономерностью открыт новый существенный раздел теории термодинамики открытых систем при сверхвысоких давлениях. Инверсия знака теплового эффекта происходит при разных давлениях для разных реакций, что определяется величиной сродства кислорода (или другого газа) к металлу, природой восстановителя и сжимаемостью конденсированных фаз. Рассмотрено влияние высокого давления на химические превращения в веществе в условиях статического давления, статического давления при одновременном действии сдвига, воздействия ударных волн. На примере большого количества систем проиллюстрирована возможность развиваемого теоретического подхода к предсказанию поведения вещества под действием высокого давления. Рассмотрена возможность металлизации окислов под давлением и установлено, что в проводимых экспериментах в мегабарном диапазоне может происходить разложение (восстановление) окислов до элемента и металлизация последнего, если он не обладает металлическими свойствами, т. е. предложено принципиально иное, альтернативное объяснение механизма металлизации.

3. В 40-х годах XX в. В. Н. Лодочников и У. Рамзей высказали гипотезу, что ядро Земли может состоять из металлизированных силикатов. Под действием высокого давления диэлектрик приобретает свойства металла, и силикаты земной мантии, таким образом, могут обладать металлической проводимостью. Однако вся последующая совокупность экспериментальных и теоретических данных и их анализ свидетельствуют о том, что в металлизированной фазе, которая могла бы быть реальной на границе ядро — мантия, силикаты и окислы не достигают тех величин плотности, которые фиксируются сейсмическими данными. Тем самым геофизические исследования физических свойств ядра, экспериментальные данные по сжатию веществ и теоретические работы по уравнениям состояния отвергают идею металлизированного ядра Земли. Проведенное термодинамическое исследование поведения окислов под давлением показало, что экспериментально обнаруженный скачок сопротивления может быть обусловлен не переходом диэлектрик — металл в окисле, а его восстановлением до свободного металла.

4. Геофизические исследования показали, что плотность земного ядра на 10—20% меньше, чем плотность железоникелевого сплава в тех же условиях. Эти выводы подтвердились при изучении физических свойств металлов и сплавов в ударно-волновых экспериментах. Оставалось заключить, что в составе ядра присутствует еще какой-то более легкий элемент, растворенный в жидком железе и понижающий его плотность.

В результате исследования этой проблемы установлено следующее.

А. В приближении теории регулярных растворов и квазихимическом рассмотрена термодинамика системы $Fe - C - Si$ при высоких температурах; определены парциальные мольные объемы жидкого углерода в жидком железе. Показано, что добавление кремния к системе железо — углерод уменьшает растворимость последнего. Проведен расчет свободной энергии растворения углерода в форме графита и алмаза в жидком железе при высоких температурах и давлениях. Рост температуры и давления способствует растворению углерода в жидком железе, и, следовательно, углерод может входить в состав ядра. Однако отсутствие экспериментальных данных по сжатию железоуглеродистых сплавов при мегабарных давлениях не позволяет сравнить физические свойства системы $Fe - C$ с геофизическими параметрами ядра. Таким образом, нельзя сделать достоверный вывод о присутствии углерода в составе внешнего ядра Земли.

Б. Рассмотрена термодинамика системы железо — никель при высоких температурах и давлениях. По экспериментальным кривым статического и ударного сжатия железа, никеля и их сплавов построены уравнения состояния и рассчитаны парциальные объемы никеля до 1400 кбар. Расчеты свободных энергий растворения жидкого никеля в жидком железе (до 4000К и 1400 кбар при концентрациях до 25 ат. % никеля) показали, что при фиксированных давлениях и концентрации никеля свободная энергия процесса растворения уменьшается с ростом температуры. В изотермических условиях при постоянном составе свободная энергия возрастает с ростом давления, т. е. повышение температуры благоприятствует, а повышение давления препятствует протеканию этого процесса. С изменением состава свободная энергия растворения никеля в жидком железе изменяется сложным образом с появлением экстремумов. При давлениях до 500 кбар никель растворяется в жидком железе при всех рассмотренных температурах и концентрациях; при давлениях 1000—1400 кбар его растворимость возможна, если температура превышает примерно 2000К. Таким образом, при распределении температур и давлений, характерном для Земли и планет земной группы, никель должен входить в состав внешнего ядра Земли и в состав ядер планет земной группы. Этот вывод не распространяется на состав внутреннего ядра Земли, которое может состоять из практически чистого железа.

В. На основании моделей квазихимической теории растворов рассчитаны коэффициенты активности кремния в расплавах $Fe - Si$, $Ni - Si$ и $Fe - Ni - Si$. По экспериментальным кривым статического и ударного сжатия железа, кремния и их сплавов построены уравнения состояния и рассчитаны парциальные мольные объемы кремния в растворах железа до 3600 кбар. Расчеты свободных энергий растворения жидкого кремния в

жидком железе (до 3600 кбар, 4000 К при концентрациях 10, 20 и 30 ат. % кремния) показали, что рост температуры и давления благоприятствует процессу растворения; с ростом концентрации кремния в расплаве происходит увеличение свободной энергии, но последняя всегда остается меньше нуля. Таким образом, термодинамическими расчетами установлено, что во всем интервале температур, давлений и концентраций свободная энергия растворения кремния в жидком железе является большой отрицательной величиной, что свидетельствует об энергетической выгодности рассматриваемого процесса и стабильности железокремниевое сплава при P - T параметрах ядра. Все это говорит о том, что кремний является одним из наиболее приемлемых элементов-примесей, присутствующих в ядре. Кремний широко распространен, растворим в жидком железе и имеет химические свойства, которые позволяют ему входить в состав ядра, а железокремниевый сплав обладает всеми подходящими физическими свойствами, присущими ядру или оцениваемыми для него. Таким образом, термодинамические исследования, лабораторные экспериментальные данные и геофизические исследования свойств ядра приводят к выводу о вхождении кремния в состав внешнего ядра Земли.

Г. Анализ физических и химических свойств систем Fe — O, Fe — S, Fe — C приводит к заключению о том, что в такой многокомпонентной системе, как Земля, в состав внешнего ядра, кроме никеля и кремния, могут входить и другие элементы: углерод, сера, возможно, кислород, но уже в подчиненных количествах.

5. Изучение физико-химических свойств вещественного состава Земли проводилось на основании двух принятых в термодинамике подходов. В первом случае рассматривалась гипотеза глобальной равновесности для процессов, протекающих в условиях закрытой системы, когда отсутствует обмен веществом между системой и окружающей средой; во втором — гипотеза локальной равновесности в условиях открытой системы, когда осуществляется обмен веществом между системой и окружающей средой.

При анализе первой гипотезы (глобальной равновесности) было показано, что в реакциях гидратации — дегидратации с ростом давления общее изменение объема становится отрицательным — происходит изменение знака наклона монотонных кривых. Из рассмотренных гетерогенных химических реакций с летучими такая особенность присуща только реакциям гидратации — дегидратации; она приводит к сокращению полей устойчивости водосодержащих минералов мантии с ростом давления. Для реакций карбонатизации — декарбонатизации и окислительно-восстановительных реакций рост давления (а часто и температуры) препятствует протеканию реакции в сторону восстановления или выделения летучего компонента, что обусловлено высоким химическим потенциалом CO_2 , CO или O_2 ,

превышающим химический потенциал воды. С ростом давления это приводит к расширению полей устойчивости карбонатных, силикатных и окисных фаз по температуре и к их стабильному существованию в мантии. При давлениях, превышающих ~30 кбар, свободная углекислота не может существовать в мантии как отдельная стабильная фаза. Как показывают термодинамические, а частично и экспериментальные данные, устойчивость водосодержащих фаз должна быть ограничена в основном *P-T* условиями верхней мантии, в то время как карбонатсодержащие фазы должны быть устойчивы и при *P-T* условиях нижней мантии. Брусит, по-видимому, наиболее устойчивый минерал верхней мантии (по давлению), а магнезит наиболее устойчивый минерал нижней мантии.

При всех температурах и давлениях глубоких недр Земли свободные энергии восстановления силикатов и окислов (энстатита, ферросилита, форстерита, фаялита, шпинелей, стишовита, вюститита, магнетита) и их твердых растворов углеродом всегда положительны и существенно больше нуля. Это означает, что при сверхвысоких температурах и давлениях реакции смещаются в сторону окисления с поглощением летучего компонента и образованием силикатных и окисных фаз. Таким образом, в мантии Земли процессы восстановления, описываемые в терминах и понятиях закрытой системы, невозможны. Они запрещены термодинамикой.

При анализе второй гипотезы (локальной равновесности) были рассмотрены окислительно-восстановительные условия, рассчитаны фугитивности кислорода и углекислоты и установлены основные буферные равновесия, контролирующие фугитивность газов в недрах недифференцированной Земли. В верхней мантии и переходном слое фугитивность газов должна была контролироваться равновесиями ферромагнезиальные силикаты—Fe, а в нижней мантии равновесием магнезиевюстит—Fe. Под эгидой этих буферных равновесий на ранней стадии эволюции Земли должны были протекать все остальные реакции с меньшей массой реагирующих веществ. В этом случае при определенных температурах и давлениях происходит восстановление силикатов до железокремниевых расплава, формирующего впоследствии внешнее ядро Земли.

При высоких температурах и давлениях, существующих в мантии, процессы восстановления сопровождаются выделением тепла, а процессы окисления — его поглощением. Следовательно, в результате протекания одной и той же реакции одни участки мантии могли испытывать разогрев, а другие — охлаждение. Вклад энергии, выделяющейся при химических реакциях, в общий тепловой баланс планеты оказывается весьма существенным. Так, при развитии крупномасштабных химических реакций, приводящих к образованию железокремниевых расплава по схеме восстановления стишовита углеродом, выделяется такое количество тепла, которое могло бы нагреть центральную область

Земли радиусом 4000 км примерно на 1000—2000 К. Тем самым можно говорить еще об одном важнейшем источнике внутреннего тепла Земли — энергии химических реакций, учет которого необходим при оценке общего энергетического баланса Земли.

6. Проведенный термодинамический анализ протекания крупномасштабных физико-химических процессов имеет своим следствием и важнейший динамический аспект проблемы формирования ядра. В ряде существующих схем предполагается, что плавление железа начиналось в верхней мантии и образовавшийся расплав должен был просочиться через всю очень вязкую нижнюю мантию. Существенная модернизация этой схемы заключается в том, что в результате экзотермичности процессов восстановления и выделения большого количества тепла появление расплава происходило и в самых нижних горизонтах недифференцированной Земли, и в ее центре. То есть наряду с предполагаемым источником дифференциации в верхней мантии мог существовать и источник дифференциации в нижней мантии. Тогда «капли» расплава могли образовываться на различных горизонтах мантии, плотность которой в результате локального плавления понижалась, и процесс формирования ядра существенно ускорялся.

7. Выдвигается гипотеза о том, что процесс формирования ядра и наиболее интенсивная дегазация Земли коррелируются по времени. По геофизическим и геохимическим данным, наиболее интенсивное выделение летучих и в первую очередь углекислоты могло происходить в интервале между первым и третьим миллиардами лет. В это время нельзя исключить возможность того, что парциальное давление CO_2 в атмосфере Земли могло существенно возрасти. Таким образом, предполагается существование углекислой атмосферы на ранней стадии эволюции Земли.

Проведенное исследование термодинамики гетерогенных химических реакций при сверхвысоких давлениях, несмотря на целый ряд упрощающих предположений, неизбежных на данном уровне знания, позволило разработать достаточно самосогласованную физико-химическую модель ранней стадии химической эволюции Земли.

Несомненно, что многие высказанные положения предварительны и дискуссионны и должны развиваться, уточняться и корректироваться в дальнейшем. Однако можно полагать, что ряд принципиальных вопросов нашел свое окончательное решение.

Представляется очевидным также, что дальнейшее познание внутреннего строения и состава глубоких недр Земли должно опираться на геохимические методы исследования с использованием строгого аппарата химической термодинамики и экспериментальные представления о физико-химических свойствах вещества Земли.

На этом, по-видимому, можно было бы поставить точку и закончить изложение. Однако, поскольку речь идет о достаточно

сложной и не поддающейся прямым наблюдениям области наук о Земле, хотелось бы в конце книги выделить те аспекты проблемы, которые в ближайшее время должны привлечь к себе более пристальное внимание со стороны теории и эксперимента.

Анализ имеющихся данных по акустическим исследованиям, статическому и ударному сжатию показывает, что благодаря мощному развитию техники эксперимента и усилиям экспериментаторов в настоящее время заложен фундамент, на котором можно построить уравнения состояния самых различных веществ в широкой области температур и давлений. Эти достижения трудно переоценить, так как на их основе и с помощью аппарата химической термодинамики стало возможным исследование процессов при сверхвысоких давлениях в сотни и тысячи килобар. В этом направлении предстоит еще сделать большие усилия, ибо существуют пока еще во многом непреодоленные трудности при обработке экспериментальных данных по ударному сжатию для приведения их к изотермическим условиям и распространении статических экспериментальных данных от низких температур к высоким.

Дальнейшее накопление экспериментальных данных по сжимаемости при различных температурах и давлениях и их обработка с целью получения достаточно надежных уравнений состояния позволит существенно расширить диапазон наших знаний о протекании химических реакций в реальных системах в широком интервале температур и давлений, что необходимо как для получения всесторонней информации о внутреннем строении и составе Земли, так и для прикладных целей, когда речь идет о получении новых материалов в экстремальных условиях.

Когда такая информация будет получена, можно сделать следующий шаг в дальнейших исследованиях. Он должен заключаться в термодинамических расчетах, а по возможности — и в экспериментальных определениях моновариантных кривых и дивариантных полей устойчивости основных порообразующих минералов мантии, т. е. в построении топологических диаграмм состояния важнейших мантийных систем.

Необходимо также уделять более серьезное внимание анализу фазовых и химических границ (зоне частичного плавления, полиморфным переходам, границам ядро—мантия и внешнее—внутреннее ядро) и рассмотрению негидростатических напряжений в недрах Земли.

К сожалению, одна только термодинамическая информация, пусть даже и самая полная, недостаточна для реалистического описания химического состава Земли, ее строения и эволюции.

Необходимы сведения из других областей знаний.

Основным источником информации о недрах Земли является сейсмология. Но эта информация — валовая, не привязанная к конкретному химическому составу. Для нахождения этих связей необходимо использовать данные физико-химического анализа, которые дают указания на возможный химический состав глубо-

ких недр Земли. Далее нужны эксперименты по сжатию смесей указанного химического состава с определением основных физических характеристик с последующим их сопоставлением с физическими характеристиками материала ядра и мантии, получаемыми из сейсмологических наблюдений.

Следующий шаг должен заключаться в разработке самосогласованных физических моделей динамических процессов, протекающих в недрах Земли. При этом они должны быть достаточно сложны, чтобы при их описании не были потеряны существенные черты анализируемых явлений, но одновременно достаточно просты, чтобы с их помощью могли быть получены результаты, проверяемые посредством экспериментов или наблюдений. В настоящее время, к сожалению, точно считаемые модели являются слишком упрощенными. Причем в разработку таких самосогласованных моделей должен быть включен анализ крупномасштабных физико-химических процессов, протекающих при дифференциации Земли на оболочки.

Пока же имеющиеся (немногочисленные) модели прото-Земли химически условны (рассматриваются очень упрощенные двухкомпонентные модели, состав которых ограничивается силикатной фазой и железом), а анализируемый процесс эволюции схематичен. Нет анализа конкретного механизма химической дифференциации вещества. Кроме того, все оценки фазовых переходов, плавления мантийного и ядерного вещества, почерпнутые из термодинамических справочников, относятся к нормальным температуре и давлению. Ясно, что при P - T условиях глубоких недр Земли эти оценки будут существенно иными. Не всегда известен знак теплового эффекта.

По этим причинам хотелось бы еще раз подчеркнуть, что пренебрежение анализом физической химии процессов, их ролью при расслоении Земли на оболочки и масштабом связанных с ними явлений (образование ядра, атмосферы и т. п.), неучет энергетики химических реакций не приведет к построению достаточно объективной и достоверной модели тепловой истории Земли и ее химической эволюции.

Резюмируя, отметим, что дальнейшее развитие геофизики в применении к исследуемым задачам можно видеть в значительно более детальном анализе крупномасштабных движений в недрах Земли, а геохимии — в термодинамическом исследовании основных «энергоемких» химических реакций и фазовых переходов. Можно утверждать, что следующий этап в изучении внутреннего развития и термической истории Земли и планет земной группы должен заключаться в совместном решении гидродинамических и физико-химических задач.

В заключение кажется небесполезным еще раз акцентировать внимание на тех вопросах, которые представляются нам наиболее важными при исследовании проблемы физико-химической эволюции Земли.

1. Экспериментальная и теоретическая разработка физико-

химических моделей (равновесных и неравновесных) конденсации вещества протопланетной туманности и их проверка на метеоритном материале.

2. Систематическое накопление экспериментальных данных по сжимаемости в мегабарном диапазоне давлений и построении на их основе изотермических уравнений состояния конденсированных веществ и газов.

3. Экспериментальное и термодинамическое изучение твердофазовых реакций и полиморфных переходов при сверхвысоких давлениях. Исследование химических и фазовых границ в мантии. Возможность существования химического равновесия между ядром и мантией и внешним и внутренним ядром.

4. Экспериментальное изучение сплавов железа с Ni, Si, S, O, C в статических условиях и ударных волнах и сопоставление физических свойств сплавов с геофизическими свойствами внешнего и внутреннего ядра. Термодинамический анализ возможности растворения элементов в жидком и твердом железе при P - T параметрах ядра.

5. Экспериментальные и теоретические исследования возможности металлизации силикатов и окислов. Изучение проводимости силикатов и окислов и их смесей с углеродом в статических и динамических экспериментах с рентгеновской идентификацией вещества или продуктов его разложения после опыта. Термодинамика разложения вещества под действием высокого давления как альтернатива металлизации.

6. Изучение энергетики химических реакций (тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций, твердофазовых реакций и полиморфных переходов) и ее вклада в общий энергетический баланс Земли.

7. Термодинамическое исследование реакций с летучими в системе $MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO - Fe - Si - C - O - S - H$ (окислительно-восстановительных реакций, реакций разложения и синтеза) в мегабарном диапазоне давлений, основанное на уравнениях состояния твердых фаз и газов, с последующим построением топологических диаграмм фазовых соотношений. Экспериментальное изучение химических превращений в рамках данной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абу Эль-Хасан К. Абдель-Азиз, Вертман А. А., Самарин А. М. Термохимия расплавов на основе железа и никеля. — Изв. АН СССР. Металлы, 1966, № 3, с. 19—30.
2. Ададуров Г. А., Балашов Д. Б., Дремин А. Н. Исследование объемной сжимаемости мрамора при высоких давлениях. — Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1961, № 5, с. 712—716.
3. Ададуров Г. А., Гольданский В. И., Ямпольский П. А. Химические превращения конденсированных веществ под действием ударных волн. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 1, с. 80—89.
4. Акимото С. Система $MgO-FeO-SiO_2$ при высоких давлениях и температурах — фазовые равновесия и упругие свойства. — В кн.: Верхняя мантия. М.: Мир, 1975, с. 60—80.
5. Акопян А. А. Химическая термодинамика. М.: Высшая школа, 1963. 528 с.
6. Альвен Х. Происхождение Солнечной системы. — В кн.: Будущее науки. М.: Знание, 1979, вып. 12, с. 59—80.
7. Альвен Х., Арреншус Г. Эволюция Солнечной системы. М.: Мир, 1979. 512 с.
8. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений. — Успехи физ. наук, 1965, т. 85, № 2, с. 197—258.
9. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Леденев Б. Н. и др. Динамическая сжимаемость и уравнение состояния железа при высоких давлениях. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1958, т. 34, № 4, с. 874—885.
10. Альтшулер Л. В., Подурец М. А., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф. Высокоплотные формы флюорита и рутила. — Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1436—1440.
11. Альтшулер Л. В., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф. К вопросу о химическом составе ядра Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1968, № 1, с. 3—6.
12. Альтшулер Л. В., Трунин Р. Ф., Симаков Г. В. Ударное сжатие периклаза и кварца и состав нижней мантии Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1965, № 10, с. 1—6.
13. Альтшулер Л. В., Шарипджанов И. И. Аддитивные уравнения состояния силикатов при высоких давлениях. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1971, № 3, с. 11—28.
14. Альтшулер Л. В., Шарипджанов И. И. О распределении железа в Земле и ее химической дифференциации. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1971, № 4, с. 3—16.
15. Андерс Э. Физико-химические процессы в солнечной туманности по метеоритным данным. — В кн.: Происхождение Солнечной системы/Под ред. Г. Ривса. М.: Мир, 1976, с. 256—294.
16. Андерсон Д. Л. Происхождение и состав Луны. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 651—670.
17. Андерсон Д. Л., Сэммис Ч., Джордан Т. Состав мантии и ядра. — В кн.: Природа твердой Земли. М.: Мир, 1975, с. 41—64.
18. Андерсон О., Либерман Р. Скорость звука в горных породах и минералах. Экспериментальные методы, экстраполяция к очень высоким давлениям и результаты. — В кн.: Физическая акустика. М.: Мир, 1970, № 4, с. 382—430.
19. Андрейчиков Б. М., Калинкина О. М. Об измерениях содержания азота в атмосфере Венеры. — Геохимия, 1977, № 12, с. 1875—1878.
20. Апарников Г. И. Исследование влияния высоких давлений и негидростатических напряжений на фазовые напряжения и химические реакции в твердом теле: Автореф. дис. ...канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1975. 24 с.

21. *Аренс Т.* Состояние минералов мантии. — В кн.: Верхняя мантия. М.: Мир, 1975, с. 81—103.
22. *Аррениус Г.* Воссоздание истории Солнечной системы. — В кн.: Происхождение Солнечной системы/Под ред. Г. Ривса. М.: Мир, 1976, с. 118—131.
23. *Арсентьев П. П., Лисицкий Б. С.* Изменение вязкости жидкого железа при раскислении алюминием и кремнием. — Изв. вузов. Чер. металлургия, 1972, № 9, с. 21—24.
24. *Артюшков Е. В.* Гравитационная конвекция в недрах Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1968, № 9, с. 3—18.
25. *Артюшков Е. В.* Дифференциация по плотности вещества Земли и связанные с ней явления. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1970, № 5, с. 18—30.
26. *Артюшков Е. В.* Геодинамика. М.: Наука, 1979. 328 с.
27. *Архаров В. И., Булычев Д. К.* О влиянии высокого давления на распад закиси железа. — Докл. АН СССР, 1957, т. 113, № 4, с. 791—794.
28. *Базилевский А. Т.* Шаги сравнительной планетологии. — Природа, 1977, № 3, с. 38—49.
29. *Барсуков В. Л.* О проблеме источника рудного вещества. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 272—279.
30. *Барсуков В. Л.* Важнейшие черты геохимии лунных пород. — Вестн. АН СССР, 1978, № 7, с. 62—69.
31. *Барсуков В. Л.* Сравнительная планетология и ранняя история Земли. — Геохимия, 1981, № 11, с. 1603—1612.
32. *Баталин Г. И., Судавцева В. С.* Изучение термодинамических свойств жидких сплавов системы Fe—Si. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, № 7, с. 1672—1675.
33. *Бацанов С. С.* Физико-химические эффекты действия взрыва на вещество. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1970, т. 6, № 4, с. 697—707.
34. *Бацанов С. С.* Химические реакции под действием ударного сжатия. — В кн.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978, с. 126—131.
35. *Бацанов С. С., Дерibas А. А., Кутолин С. А.* Исследование химической прочности соединений. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1966, т. 2, № 1, с. 87—90.
36. *Белаш И. Т., Пересада Г. И., Понятовский Е. Г.* Физико-химические превращения в Si₂O под высоким давлением. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т. 13, № 4, с. 666—667.
37. *Белоусов В. В.* Тектоносфера Земли: Идея и действительность. — В кн.: Проблемы глобальной тектоники. М.: Наука, 1973, с. 60—99.
38. *Белоусов В. В.* Основы геотектоники. М.: Недра, 1975. 262 с.
39. *Белоусов В. В.* Гравитационная устойчивость и развитие структуры материков (попытки синтеза). — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1977, № 1, с. 53—64.
40. *Бенделиани Н. Л.* О возможных структурных трансформациях в переходном слое мантии Земли. — Геохимия, 1969, № 3, с. 357—360.
41. *Берзон И. С., Пасечник И. П.* Динамические характеристики волны *RcP* в случае тонкослойной модели области перехода от мантии к ядру. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1972, № 6, с. 21—33.
42. *Берч Ф.* Скорость продольных волн в горных породах при давлениях до 10 кбар. — В кн.: Ультразвук в геофизике. М.: Мир, 1964, с. 200—240.
43. *Берч Ф.* Обзор некоторых теорий термальной истории Земли. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 1, с. 39—56.
44. *Блок С., Пьермарини Г.* Алмазные наковальни открывают новые возможности в физике высоких давлений. — Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 4, с. 705—718.
45. *Ботт М.* Внутреннее строение Земли. М.: Мир, 1974. 373 с.
46. *Боуэн Н. Л., Туттл О. Ф.* Система MgO—SiO₂—H₂O. — В кн.: Вопросы геохимии в минералогии и петрографии/Под ред. акад. Д. С. Белякина. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 23—48.
47. *Бриджмен П. В.* Физика высоких давлений. М.; Л.: ОНТИ, 1935. 402 с.

48. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 300 с.
49. Бродянский В. М. Эксергетический метод термодинамического анализа. М.: Энергия, 1973. 296 с.
50. Бронштэн В. А. Планета Марс. М.: Наука, 1977. 96 с.
51. Буллен К. Е. Сейсмология и внутреннее строение Земли в целом. — В кн.: Физика и химия Земли. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 97—127.
52. Буллен К. Е. Плотность Земли. М.: Мир, 1978. 444 с.
53. Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 278 с.
54. Бурыйлев Б. П. Термодинамика растворов кремния в жидком железе. — Изв. вузов. Чер. металлургия, 1963, № 4, с. 17—24.
55. Вавакин В. В. Исследование упругих, плотностных и некоторых термодинамических свойств вещества Земли при давлениях до 20 кбар и температурах до 500°С: Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИФЗ АН СССР, 1978.
56. Вакерли Дж. Ударноволновое сжатие кварца. — В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 144—193.
57. Вассерман А. М., Кунин Л. Л., Суровой Ю. Н. Определение газов в металлах. М.: Наука, 1976. 344 с.
58. Вдовыкин Г. П. Углеродистое вещество метеоритов. М.: Наука, 1967. 271 с.
59. Верещагин Л. Ф., Зубова Е. В., Бурдина К. П., Апарников Г. Л. Поведение окислов при действии высокого давления с одновременным приложением напряжения сдвига. — Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 4, с. 817—818.
60. Верещагин Л. Ф., Штеренберг Л. Е., Слесарев В. Н. О роли карбида Fe₃C в синтезе алмаза. — Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 4, с. 768—770.
61. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Виноградов Б. В. и др. Переход SiO₂ в проводящее состояние. — Письма в журн. эксперим. и теорет. физики, 1974, т. 20, № 7, с. 472—474.
62. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Степанов Г. Н. и др. Давление 2,5 мегабары в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо. — Письма в журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 16, № 4, с. 240—242.
63. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Степанов Г. В., Виноградов Б. В. Возможность перехода алмаза в металлическое состояние. — Письма в журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 16, № 7, с. 382—383.
64. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Тимофеев Ю. А. Возможность перехода водорода в металлическое состояние. — Письма в журн. эксперим. и теорет. физики, 1975, т. 21, № 3, с. 190—193.
65. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Тимофеев Ю. А., Виноградов Б. В. Переходы диэлектрик — металл в мегабарном диапазоне давлений. — В кн.: Фазовые переходы металл — диэлектрик. М.; Львов: Львов. ун-т, 1977, с. 3—5.
66. Вертман А. А., Самарин А. Н. Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1969.
67. Взаимодействие окислов металлов с углеродом/В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, С. Б. Шеболдаев. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
68. Виноградов А. П. Газовый режим Земли. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2, с. 5—21.
69. Виноградов А. П. Вещество метеоритов. — Геохимия, 1965, № 11, с. 1275—1312.
70. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
71. Виноградов А. П. Высокотемпературные протопланетные процессы. — Геохимия, 1971, № 1, с. 1283—1297.
72. Виноградов А. П. Космохимические проблемы. — Вестн. АН СССР, 1974, № 6, с. 4—18.
73. Виноградов А. П., Сурков Ю. А., Андрейчиков Б. И. и др. Химический состав атмосферы Венеры. — Космич. исслед., 1970, т. 8, № 4, с. 578—587.
74. Виноградов А. П., Ярошевский А. А. О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли. — Геохимия, 1965, № 7, с. 779—789.

75. Витязев А. В., Люстих Е. Н., Николайчик В. В. Проблема образования ядра и мантии Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1977, № 8, с. 3—14.
76. Витязев А. В., Маева С. В. Модель ранней эволюции Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1976, № 2, с. 3—12.
77. Владимирова Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. М.: Metallurgizdat, 1970.
78. Владимирова Л. П., Капица Н. М., Суменкова В. В. Об активности кислорода и кремния в расплавах Fe—O—Si. — Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 5, с. 89—95.
79. Войткевич Г. В. Основы теории происхождения Земли. М.: Недра, 1979. 135 с.
80. Вокулер Ж. Физика планеты Марс. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 350 с.
81. Волков В. П., Рузайкин Г. И. Математическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. М.: Наука, 1974. 150 с.
82. Воронинов А. И., Гандельман Г. М., Подвальный В. Г. Электронные энергетические спектры и уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. — Успехи физ. наук, 1970, т. 100, № 2.
83. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 224 с.
84. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
85. Гаст П. В. Химический состав Земли, Луны и хондритовых метеоритов. — В кн.: Природа твердой Земли. М.: Мир, 1975, с. 23—41.
86. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
87. Гейдерих В. А., Герасимов Я. И. О теплотах атомизации соединений переходных элементов группы железа. — Журн. физ. химии, 1963, т. 37, № 10, с. 2353—2355.
88. Гельд П. В., Баум Б. А., Петрушевский М. С. Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1973. 288 с.
89. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
90. Гельд П. В., Сидоренко Ф. А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
91. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 184 с.
92. Герман В. Н., Орлова Н. Н., Тарасова Л. А., Трунин Р. Ф. Получение орторомбической фазы двуокиси кремния в условиях динамического сжатия. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1975, № 7, с. 50—56.
93. Герман В. Н., Подурец М. А., Трунин Р. Ф. Синтез высокоплотной фазы двуокиси кремния в ударных волнах. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1973, т. 64, № 1, с. 205—211.
94. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1950. 510 с.
95. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969. 428 с.
96. Гориков Г. С. Новая глобальная тектоника и вулканизм. — В кн.: Геодинамика, магнообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 21—31.
97. Григорьев Ф. В., Корнер С. Б., Михайлова О. Л. и др. Экспериментальное определение сжимаемости водорода при плотностях 0,5—2 г/см³. Металлизация водорода. — Письма в журн. эксперим. и теорет. физики, 1972, т. 16, № 5, с. 986—990.
98. Григорьев Ф. В., Корнер С. Б., Михайлова О. Л. и др. Уравнение состояния молекулярного водорода. О фазовом переходе в металлическое состояние. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 75, № 11, с. 1683—1693.
99. Грин Д. Магматическая активность как основной процесс химической эволюции земной коры и мантии. — В кн.: Верхняя мантия. М.: Мир, 1975, с. 25—44.

100. *Гроссман Л.* Химическое фракционирование в протопланетном облаке. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 89—96.
101. *Давыдов Б. И.* О фазовых переходах при высоких давлениях. — В кн.: Вопросы внутреннего строения и развития Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 86—91.
102. *Даркен Л. С., Гурри Р. В.* Физическая химия металлов. М.: Metallurgizdat, 1960. 582 с.
103. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 556 с.
104. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 120 с.
105. *Джекобс Дж.* Земное ядро. М.: Мир, 1979. 307 с.
106. *Джемилев Н. К., Попель С. И., Царевский Б. В.* Изотерма плотности и поверхностного натяжения расплавов железо-кремний. — Физика металлов и металловедение, 1964, т. 18, № 1, с. 83—87.
107. *Джонсон П., Стейн Б., Дэвис Р.* Температурная зависимость фазового перехода в железе при сжатии его ударной волной. — В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 220—235.
108. *Добрецов Н. Л.* Гравитационно-геохимическая эволюция Земли. — Геол. и геофиз., 1977, № 4, с. 3—8.
109. *Дремин А. Н., Ададунов Г. А.* Ударная адиабата мрамора. — Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 2, с. 261—264.
110. *Дремин А. Н., Бреусов О. Н.* Процессы, протекающие в твердых телах под действием сильных ударных волн. — Успехи химии, 1968, т. 37, № 5, с. 898—916.
111. *Дрикамер Х.* Электронная структура твердых тел под давлением. — В кн.: Твердые тела под высоким давлением. М.: Мир, 1966, с. 399—429.
112. *Дубровский В. А., Паньков В. Л.* О составе земного ядра. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1972, № 7, с. 48—54.
113. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Metallurgiya, 1966. Ч. 2. 703 с.
114. *Жариков В. А.* Некоторые актуальные проблемы экспериментальной минералогии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, № 5, с. 543—561.
115. *Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И.* Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. М.: Наука, 1972. 160 с.
116. *Жарков В. Н.* Физика ядра Земли. — Тр. ИФЗ АН СССР, 1962, № 20 (187), с. 3—50.
117. *Жарков В. Н., Калинин В. А.* Уравнения состояния железа до давлений в несколько миллионов атмосфер. — Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 4, с. 811—814.
118. *Жарков В. Н., Калинин В. А.* Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 312 с.
119. *Жарков В. Н., Магницкий В. А.* Эволюция геофизики. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1970, № 4, с. 14—23.
120. *Жарков В. Н., Трубицын В. П., Самсоненко П. В.* Физика Земли и планет. Фигуры и внутреннее строение. М.: Наука, 1971. 384 с.
121. *Жарков В. Н., Трубицын В. П., Царевский И. А.* Уравнения состояния водорода, водородных соединений, кристаллов инертных газов, окислов, железа и FeS. — В кн.: Сжимаемость геофизических веществ и роль летучих компонентов в коре и верхней мантии. Геодинамические исследования. М.: Наука, 1975, № 3, с. 5—45.
122. *Жmoidин Г. И., Куликов И. С.* Определение активности серы в насыщенных углеродом железокремнистых расплавах методом испарения в ненасыщенный газовый поток. — В кн.: Процессы восстановления и плавления железа. М.: Наука, 1965, с. 30—38.
123. *Жуков А. А., Снежной Р. Л.* Расчет парциального мольного объема углерода в расплавах Fe—C и мольного объема переохлажденного жидкого углерода. — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 1, с. 146—149.
124. *Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П.* Превращения в тугоплавких соединениях, вызванные высокими давлениями и температурами. — Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2262—2280.

125. *Закруткин В. Е.* О глобальных эпохах карбонатного осадконакопления в докембрии. — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 415—418.
126. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 687 с.
127. *Зубарев В. Н., Телегин Г. С.* Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты. — Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 2, с. 309—312.
128. *Зубова Е. В., Коротаева Л. А.* Явления химических превращений в твердой фазе под давлением 50 000 кг/см² при одновременном действии сдвига. — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 7, с. 1576—1579.
129. *Иванов И. П.* Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматозе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, т. 5, с. 78—105.
130. *Каган Ю., Пушкарев В. В., Холас А.* Уравнение состояния металлического водорода. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1977, т. 73, № 3 (9), с. 966—987.
131. *Кадик А. А.* Влияние дегазации основных магм на режим воды и углекислоты в коре и верхней мантии. — В кн.: Геодинамические исследования. М.: Наука, 1975, № 3, с. 67—86.
132. *Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971. 268 с.
133. *Кадик А. А., Френкель М. Я.* Магмообразование, сопряженное с декомпрессионной породной корой и мантией в присутствии летучих компонентов. — Геохимия, 1980, № 4, с. 467—495.
134. *Калашиников Н. Г., Павловский М. Н., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф.* Динамическая сжимаемость минералов группы кальцита. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1973, № 2, с. 23—29.
135. *Калашиников Я. И.* Химические реакции при высоких давлениях. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 1, с. 61—72.
136. *Калинин В. А., Бубнова Н. Я.* Определение термического уравнения состояния твердого тела по скоростям ультразвуковых волн. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1980, № 5, с. 12—21.
137. *Калинин В. А., Паньков В. Л.* Уравнение состояния стишовита, коэсита и кварца. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1973, № 8, с. 3—16.
138. *Калинин В. А., Сергеева Н. А.* Вариации внутреннего строения Земли, обусловленные ее эволюцией. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1977, № 5, с. 3—16.
139. *Карпатьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
140. *Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И.* Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 132 с.
141. *Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
142. *Келлог У., Саган К.* Атмосфера Марса и Венеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 267 с.
143. *Кеннеди Дж. С., Рыженко Б. Н.* Влияние давления на эвтектику в системе Fe—FeS. — Геохимия, 1973, № 9, с. 1392—1395.
144. *Кеонджян В. П., Монин А. С.* Расчет эволюции недр планет. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1976, № 4, с. 3—13.
145. *Кесарев В. В.* Эволюция вещества Вселенной. М.: Атомиздат, 1976. 184 с.
146. *Килер Р. Н., Кузубов А., Матассов Дж., Митчелл П.* Электропроводность железа, никеля, кремния и их сплавов до давлений 1,8 Мбар. — В кн.: Междунар. конф. по физике и технике высоких давлений. 23—27 апреля 1979 г. М.: ИФП АН СССР, 1979.
147. *Кимберли М. М., Димрот Э.* Распределение осадочных углерода, серы, урана и железа как свидетельство сходства архейской и более поздних атмосферы и гидросферы. — В кн.: Ранняя история Земли. М.: Мир, 1980, с. 575—582.
148. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела/Пер. А. А. Гусева. М.: Физматгиз, 1963. 696 с.

149. *Кларк С. П., Турекьян К. К., Гроссман Л.* Модель ранней истории Земли. — В кн.: *Природа твердой Земли*. М.: Мир, 1975, с. 9—23.
150. *Когарко Л. Н., Рябчиков И. Д.* Летучие компоненты в магматических процессах. — *Геохимия*, 1978, № 9, с. 1293—1321.
151. *Кожеев В. А.* Статистическая термодинамика. М.: *Металлургия*, 1975. 176 с.
152. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
153. *Кормер С. Б.* Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков. — *Успехи физ. наук*, 1968, т. 94, № 4, с. 641—687.
154. *Кормер С. Б., Фунтиков А. И.* Исследование ударного сжатия ферросилиция и возможный состав ядра Земли. — *Изв. АН СССР. Физика Земли*, 1965, № 5, с. 3—9.
155. *Корсунская И. А., Каменеца Д. С., Еришова Т. П.* Т-Р-С диаграмма состояния системы Fe-C в области равновесий с расплавом при давлениях до 100 кбар. — В кн.: *Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем*. М.: Наука, 1974, с. 94—98.
156. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.; Л.: Госхимиздат, 1952. 168 с.
157. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
158. *Кузьмин Р. О.* К вопросу о строении криолитосферы Марса. — В кн.: *Проблемы криолитологии*. М.: Изд-во МГУ, 1976, вып. 6, с. 7—25.
159. *Кулешова Л. В.* Электропроводность ударно-сжатых монокристаллов CaF_2 и BaF_2 . — *Изв. АН СССР. Физика Земли*, 1975, № 11, с. 10—13.
160. *Куликов И. С.* Растворы на основе железа. — В кн.: *Металлургия, металловедение, физико-химические методы исследования*. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 3—40.
161. *Куликов И. С.* Раскисление металлов. М.: *Металлургия*, 1975. 504 с.
162. *Куликов И. С.* Расчеты равновесия в гетерогенных системах. — В кн.: *Структуры фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах*. М.: Наука, 1978, с. 40—53.
163. *Курепин В. А.* Активность компонентов, термодинамические характеристики реакций и фазовые равновесия в системе Fe—O при высоких температурах и давлениях. — *Геохимия*, 1975, № 10, с. 1475—1483.
164. *Курочкин К. Т., Явойский В. И., Гельд П. В.* Растворимость водорода в жидких сплавах железа. — *Сталь*, 1952, № 1, с. 7—13.
165. *Курушин Ю. Н., Журавлева М. Г., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* К учету влияния ближнего порядка на концентрационную зависимость термодинамических функций смещения твердых растворов простых окислов. — *Докл. АН СССР*, 1966, т. 171, № 1, с. 140—142.
166. *Кусков О. Л.* Химический состав ядер планет земной группы-I. Термодинамика растворения никеля и кремния в жидком железе. — *Геохимия*, 1974, № 12, с. 1809—1824.
167. *Кусков О. Л.* Химический состав ядер планет земной группы-III. Взаимодействие между ядром и мантией. — *Геохимия*, 1975, № 8, с. 1137—1149.
168. *Кусков О. Л.* Химический состав ядер планет земной группы. Растворимость углерода в жидком железе. — *Геохимия*, 1977, № 1, с. 33—41.
169. *Кусков О. Л.* Устойчивость карбонатов в мантии Земли. — *Геохимия*, 1978, № 12, с. 1813—1819.
170. *Кусков О. Л.* Уравнения состояния некоторых веществ при сверхвысоких давлениях. — *Геохимия*, 1979, № 7, с. 963—983.
171. *Кусков О. Л., Пугин В. А., Хитаров Н. И.* Исследование равновесных превращений в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлениях по термодинамическим данным. — *Геохимия*, 1970, № 12, с. 1423—1437.
172. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Окислительно-восстановительные условия в мантии Земли и на ее границе с ядром. — *Геохимия*, 1974, № 1, с. 18—29.
173. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Химический состав ядер планет земной группы-II. Окислительно-восстановительные условия в недрах Земли и Венеры. — *Геохимия*, 1975, № 2, с. 163—177.

174. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Геохимическая модель формирования внешнего и внутреннего ядра Земли. — Геохимия, 1975, № 3, с. 357—359.
175. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* О химическом составе ядер планет земной группы и Луны. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 106—114.
176. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Тепловые эффекты окислительно-восстановительных реакций в мантии Земли. — Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 3, с. 725—727.
177. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Инверсия знака теплового эффекта химических реакций при высоких давлениях. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1399—1402.
178. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Физико-химическое обоснование возможного состава ядер Земли и Венеры. — В кн.: Тектоника и структурная геология. Планетология. М.: Наука, 1976, с. 243—253.
179. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Тепловые эффекты химических реакций с участием углерода при сверхвысоких давлениях. — Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 122—124.
180. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* О возможности металлизации окислов под давлением. — В кн.: Фазовые переходы металл — диэлектрик. М.; Львов, 1977, с. 31—32.
181. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Окислительно-восстановительные условия и тепловые эффекты химических реакций в недифференцированной Земле. — Геохимия, 1978, № 4, с. 467—494.
182. *Кусков О. Л., Хитаров Н. И.* Термодинамическая характеристика природы металлизации окислов под давлением. — Письма в журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 27, № 5, с. 288—292.
183. *Куширо И.* Состояние H_2O в верхней мантии. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 21—28.
184. *Лаврухина А. К.* О ядерной эволюции вещества Солнечной системы. — Геохимия, 1976, № 8, с. 1125—1183.
185. *Лаврухина А. К.* Дифференциация химических элементов в протопланетном облаке и первичное вещество Земли. — Геохимия, 1978, № 12, с. 1770—1781.
186. *Лазарус Д., Нахтриб Н.* Влияние высокого давления на диффузию. — В кн.: Твердые тела под высоким давлением. М.: Мир, 1966, с. 55—85.
187. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
188. *Лантев Д. М., Васильев В. В., Мизин В. Г.* и др. Влияние железа на термодинамику реакций в системе Si—O—C. — Изв. вузов. Черн. металлургия, 1980, № 4, с. 24—27.
189. *Ларин В. Н.* Гипотеза изначально гидридной Земли. М.: Недра, 1975.
190. *Латем Г., Накамура И., Дорман Дж.* и др. Результаты пассивного сейсмического эксперимента по программе «Аполлон». — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 299—310.
191. *Левин Б. Ю.* Состав Земли. — В кн.: Вопросы внутреннего строения и развития Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 11—38.
192. *Левин Б. Ю.* Происхождение метеоритов. — Успехи физ. наук, 1965, т. 86, № 1, с. 41—69.
193. *Левин Б. Ю.* Происхождение Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1972, № 7, с. 5—21.
194. *Левин Б. Ю., Маева С. В., Сафронов В. С.* Термическая история Земли и родственных ей планет. — В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М.: Наука, 1972, с. 38—51.
195. *Левин Е. С., Гельд П. В., Баум Б. А.* Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию железокремнистых расплавов. — Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 11, с. 2706—2712.
196. *Лесник Д. Г.* Модели межзатомного взаимодействия в статистической теории сплавов. М.: Физматгиз, 1962. 99 с.
197. *Лодочников В. Н.* Некоторые общие вопросы, связанные с магмой, дающей базальтовые породы. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Вторая сер., 1939, № 2, с. 207—223.

198. Льюис Г., Рендалл М. Химическая термодинамика. М.: ОНТИ, 1936.
199. Льюис Д. С. Происхождение и состав планет земной группы и спутников внешних планет. — В кн.: Происхождение Солнечной системы/Под ред. Г. Ривса. М.: Мир, 1976, с. 295—298.
200. Любимова Е. А. О термической истории Земли и ее геофизических последствиях. — Докл. АН СССР, 1956, т. 107, № 1, с. 55—58.
201. Любимова Е. А. Об источниках внутреннего тепла Земли. — Вопросы космогонии, 1962, т. 8, с. 97—108.
202. Любимова Е. А. Термика Земли и Луны. М.: Наука, 1968. 279 с.
203. Люстих Е. Н. О возможности использования теории академика О. Ю. Шмидта в геотектонике. — Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 8, с. 1417—1420.
204. Люстих Е. Н. Гипотезы образования земного ядра. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1974, № 5, с. 13—19.
205. Люстих Е. Н. Схемы роста нежелезного ядра Земли. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1975, № 2, с. 16—24.
206. Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. М.: Недра, 1965. 379 с.
207. Майзель Е. И., Вайсбурд С. Е., Грань Н. И. Растворимость углерода в железоникелевых сплавах. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1971, с. 111—114.
208. Мак-Куин Р., Марш С. Уравнение состояния девятнадцати металлических элементов по ударноволновым измерениям до 2 Мбар. — В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 93—143.
209. Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968. 200 с.
210. Маракушев А. А. О термодинамических исследованиях в минералогии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 1, с. 5—30.
211. Маракушев А. А., Генкин А. Д. Термодинамические условия образования карбидов металлов в связи с их нахождением в базитах, гипербазитах и в медно-никелевых сульфидных рудах. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1972, № 5, с. 7—25.
212. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, т. 4, с. 102—130.
213. Матоба С., Ван-Я С. Влияние углерода и кислорода в жидком железе, насыщенном углеродом. Влияние кремния в интервале его содержания от 0 до 5,2%. — В кн.: Физическая химия сталеварения. М.: Металлургиздат, 1963, с. 78—84.
214. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза. — Киев: Наук. думка, 1978. 151 с.
215. Мельник Ю. П. Состояние и свойства флюидов в условиях глубинного петрогенеза. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. 2, с. 66—75.
216. Могутнов Б. Н., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 287 с.
217. Монтильо И. А., Ямщикова Е. А. Влияние сульфид-иона на активность некоторых окислов в шлаках. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 6, с. 1555.
218. Мороз В. И. Атмосфера Венеры. — Успехи физ. наук, 1971, т. 104, № 2, с. 255—296.
219. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. М.; Л.: Металлургиздат, 1950.
220. Мясников В. П., Маркарян Е. Г. Гидродинамическая модель эволюции Земли. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 5, с. 1055—1058.
221. Мясников В. П., Ушаков С. А., Федьянский В. В. О механизме внутреннего развития Земли в свете геофизических данных. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1971, № 3, с. 9—26.
222. Мясников В. П., Фадеев В. Е. Модели эволюции Земли и планет земной группы. М.: ВИНТИ, 1980. 232 с.

223. *Найквист О., Ланге К., Чипман Д.* Влияние кремния на активность углерода в жидком железе. — В кн.: Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1964, с. 258—264.
224. *Наймарк Л. М., Сорохтин О. Г.* Энергия гравитационной дифференциации. — В кн.: Тектоника литосферных плит. М.: ИО АН СССР, 1977, с. 42—56.
225. *Наумов В. Б., Поляков А. И.* Термобарометрическое исследование включений в минералах вулканических пород Западной рифтовой зоны Африки. — Геохимия, 1971, № 4, с. 379—386.
226. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
227. *Неручев С. Г.* Опыт количественной оценки параметров древних атмосфер Земли. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 10, с. 9—22.
228. *Новиков Г. И.* Проблемы современной химии некоординационных соединений. М.: Изд-во ЛГУ, 1966, вып. 1, с. 56.
229. *Океанология. Т. 2. Геодинамика/Под ред. О. Г. Сорохтина.* М.: Наука. 1979. 416 с.
230. *Опарин А. И.* Материя — жизнь — интеллект. М.: Наука, 1977. 207 с.
231. *Ормонт Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1973. 361 с.
232. *Остапенко Г. Т.* О влиянии литостатического давления на метаморфические реакции дегидратации и декарбонизации. — Геохимия, 1968, № 11, с. 1309—1321.
233. *Остапенко Г. Т.* Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1977. 240 с.
234. *Остапенко Г. Т.* Об избыточном давлении на твердые фазы, возникающем при реакциях гидратации (по экспериментальным данным гидратации периклаза). — Геохимия, 1978, № 6, с. 824—844.
235. *Островский И. А., Царевский И. А., Бокий Г. Б., Горшков Г. П.* Термодинамика некоторых окисных и сульфидных соединений при очень высоких давлениях и температурах (к проблеме глубинности источников оруденения). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 6, с. 18—28.
236. *Оуэн Т. К., Койпер Дж.* Определение состава атмосферы и давления на поверхности Марса. — В кн.: Новое о Марсе и Венере. М.: Мир, 1968, с. 318—348.
237. *Павловский М. Н.* Образование металлических модификаций германия и кремния в условиях ударного сжатия. — ФТТ, 1967, № 9, т. 11, с. 3192—3197.
238. *Паньков В. Л., Калинин В. А.* Уравнения состояния минералообразующих окислов. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1974, № 3, с. 3—13.
239. *Перчук Л. Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
240. *Петрушевский М. С., Гельд П. В.* Учет ближнего порядка при расчете термодинамических характеристик жидких сплавов. — Журн. физ. химии, 1968, т. 42, № 3, с. 741—744.
241. *Петрушевский М. С., Гельд Л. В.* К расчету термодинамических характеристик железокремнистых расплавов. — Изв. вузов. Чер. металлургия, 1969, № 6, с. 31—35.
242. *Петрушевский М. С., Гельд П. В.* Ближний порядок и термодинамические характеристики бинарных расплавов. — В кн.: Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск: Наука, 1973, с. 72—79.
243. *Попова С. В., Серебряная Н. Р., Кабалкина С. С.* Разложение закиси меди при высоких давлениях и высоких температурах. — Геохимия, 1963, № 10, с. 959—961.
244. *Пресс Ф.* Гравитационная неустойчивость литосферы. — В кн.: Сила тяжести и тектоника. М.: Мир, 1976, с. 29—38.
245. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.
246. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.

247. Происхождение Солнечной системы/Под ред. Г. Ривса. М.: Мир, 1976. 569 с.
248. Пугин В. А., Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Девейлитизация — глубинный процесс изменения ультраосновных пород. — Геохимия, 1971, № 7, с. 774—779.
249. Пугин В. А., Хитаров Н. И. Экспериментальная петрология глубинного магматизма. М.: Наука, 1978. 176 с.
250. Пугин В. А., Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б. и др. Реакция серпентинизации и десерпентинизации. — Геохимия, 1969, № 10, с. 1188—1194.
251. Райс М., Мак-Куин Р., Уолш Дж. Сжатие твердых тел сильными ударными волнами. — В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 9—92.
252. Рамберг Х. Моделирование деформаций земной коры с применением центрифуги. М.: Мир, 1970. 224 с.
253. Рамберг Х. Моделирование тектонических движений, вызываемых силой тяжести, при помощи центрифуги. — В кн.: Сила тяжести и тектоника. М.: Мир, 1976, с. 70—88.
254. Ривс Г. Представление моделей. — В кн.: Происхождение Солнечной системы/Под ред. Г. Ривса. М.: Мир, 1976, с. 51—86.
255. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 704 с.
256. Рингвуд А. Е. Минералогия глубокой мантии (современное состояние и перспективы развития вопроса). — В кн.: Природа твердой Земли. М.: Мир, 1975, с. 64—86.
257. Рист А., Чипман Дж. Активность углерода в железноуглеродистых растворах. — В кн.: Физическая химия сталеварения. М.: Госнаучтехиздат по чер. и цв. металлургии, 1963, с. 11—29.
258. Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. — Геохимия, 1964, № 8, с. 715—743.
259. Ронов А. Б. Вулканизм, карбонатонакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода). — Геохимия, 1976, № 8, с. 1252—1277.
260. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химический состав земной коры. — В кн.: Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. Киев: Наук. думка, 1971, с. 192—207.
261. Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Новая модель химического строения земной коры. — Геохимия, 1976, № 12, с. 1763—1795.
262. Рускол Е. Л. Происхождение Луны. М.: Наука, 1975. 188 с.
263. Руттен М. Происхождение жизни. М.: Мир, 1973. 411 с.
264. Рябинин Ю. Н. Сублимация кристаллической решетки под действием сильной ударной волны. — Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 2, с. 289—291.
265. Рябчиков И. Д., Грин Д. Х. Роль двуокиси углерода в петрогенезе высококальциевых магм. — В кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978, с. 49—64.
266. Саксена С. Термодинамика твердых растворов. М.: Мир, 1975. 206 с.
267. Саттон Дж. Тектонические соотношения в архее. — В кн.: Ранняя история Земли. М.: Мир, 1980, с. 108—114.
268. Сафронов В. С. Аккумуляция планет земной группы. — В кн.: Вопросы космогонии. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 7, с. 59—65.
269. Сафронов В. С. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука, 1969. 244 с.
270. Сафронов В. С. Длительность процессов формирования Земли и планет и ее роль в их геохимической эволюции. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 624—629.
271. Сафронов В. С. Аккумуляция планет. — В кн.: Происхождение Солнечной системы/Под ред. Г. Ривса. М.: Мир, 1976, с. 132—165.
272. Сафронов В. С., Витязев А. В., Маева С. В. Проблемы начального состояния и ранней эволюции Земли. — Геохимия, 1978, № 12, с. 1763—1769.
273. Семеновко Н. П. Геохимическая кислородно-водородная модель Земли. Киев: Ин-т геохимии и физики минералов АН СССР, 1974. 16 с.

274. Сидоренко А. В., Розен О. М., Теняков В. А., Гиммельфарб Г. Б. Метаморфизм осадочных толщ и «углекислое дыхание» земной коры. — Сов. геол., 1973, № 5, с. 3—11.
275. Симаков Г. В., Павловский М. Н., Калашников Н. Г., Трунин Р. В. Ударная сжимаемость двенадцати минералов. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1974, № 8, с. 11—17.
276. Симаков Г. В., Подурец М. А., Трунин Р. Ф. Новые данные о сжимаемости окислов и фторидов и гипотеза об однородном составе Земли. — Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 6, с. 1330—1332.
277. Скрейнмакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 214 с.
278. Смирнов В. И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 3, с. 3—17.
279. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
280. Смолуховский Р. Внутреннее строение Юпитера. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 671—679.
281. Соботович Э. В. Изотопная космохимия М.: Атомиздат, 1974. 206 с.
282. Соботович Э. В., Рудник В. А. Космогеологические аспекты формирования Земли. — В кн.: Проблемы космохимии и метеоритики. Киев: Наук. думка, 1971, с. 51—116.
283. Сорохтин О. Г. Дифференциация вещества Земли и развитие тектонических процессов. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1972, № 7, с. 55—66.
284. Сорохтин О. Г. Глобальная эволюция Земли. М.: Наука, 1974. 182 с.
285. Сорохтин О. Г. Содержание в Земле радиоактивных элементов и радиоактивная энергия. — В кн.: Тектоника литосферных плит. М.: ИО АН СССР, 1977, с. 7—27.
286. Сорохтин О. Г. Энергетический баланс Земли. — В кн.: Тектоника литосферных плит. М.: ИО АН СССР, 1977, с. 57—66.
287. Спинрад А., Шорн А., Мур Р. и др. Спектроскопические наблюдения Марса с высокой дисперсией. Содержание CO_2 и давление у поверхности. — В кн.: Новое о Марсе и Венере. М.: Мир, 1968, с. 349—363.
288. Справочник физических констант горных пород/Под ред. С. Кларка. М.: Мир, 1969. 544 с.
289. Стейси Ф. Физика Земли. М.: Мир, 1972. 343 с.
290. Стишов С. М. Термодинамика плавления простых веществ. — Успехи физ. наук, 1974, т. 114, № 1, с. 3—40.
291. Стишов С. М. Последние события в физике высоких давлений. — Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 4, с. 719—721.
292. Стронкин А. В. Об итогах обсуждения некоторых термодинамических выводов Д. С. Коржинского. — Геохимия, 1960, № 3, с. 282—283.
293. Судавецва В. С., Баталин Г. И., Ульянов В. И. Термодинамические свойства жидких сплавов Fe с Si. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1975, т. 11, № 1, с. 66—71.
294. Сурков Ю. А., Федосеев Г. А. Радиоактивность Луны, планет и метеоритов. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М.: Наука, 1975, с. 358—371.
295. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М.: Госхимиздат, 1946.
296. Сюй Цзен-цзи, Поляков А. Ю., Самарин А. М. Исследование активности компонентов в жидких бинарных сплавах системы железо-кремний. — Изв. вузов. Чер. металлургия, 1961, № 1, с. 12—20.
297. Термические константы веществ: В 10-ти вып./Под ред. В. П. Глушко и др. М.: ВИИТИ, 1971—1979.
298. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов/Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, М. Г. Журавлев и др. М.: Металлургия, 1970. 399 с.
299. Термодинамические константы индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
300. Толстухин И. Н. Изотопы гелия в природе: Автореф. дис. ...д-ра хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР им. В. И. Вернадского, 1975. 51 с.
301. Томпсон Дж. Б. Термодинамические основы теории минеральных фаций. — В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 171—222.

302. Трунин Р. Ф., Гоньшакова В. И., Симаков Г. В., Галдин Н. Е. Исследование ударной сжимаемости одиннадцати горных пород под действием высоких давлений и температур ударного сжатия. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1965, № 9, с. 1—12.
303. Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Подурец М. А. Динамическая сжимаемость кварца и кварцита при высоких давлениях. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1971, № 1, с. 13—21.
304. Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Подурец М. А. Ударное сжатие пористого рутила. — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1974, № 12, с. 13—18.
305. Уорд У. Р. Образование Солнечной системы. — В кн.: На переднем крае астрофизики. М.: Мир, 1979, с. 9—48.
306. Урусов В. С. Теория изоморфной смешимости. М.: Наука, 1977. 252 с.
307. Урусов В. С., Хитаров Н. И. Полиморфные переходы кремнезема в условиях нижней мантии. — Геохимия, 1973, № 9, с. 1311—1315.
308. Ушаков С. А. Строение и развитие Земли. М.: ВИНТИ, 1974. 269 с.
309. Уэтерил Дж. Начальный этап эволюции континентов. — В кн.: Верхняя мантия. М.: Мир, 1975, с. 11—24.
310. Фации метаморфизма/Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. С. Соболев и др. М.: Недра, 1970. 432 с.
311. Физер Л., Физер М. Органическая химия. М.: Мир, 1970. Т. 2. 672 с.
312. Физика взрыва/Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович и др. М.: Наука, 1975.
313. Физико-химические основы металлургических процессов/А. А. Жуховицкий, Д. К. Белашенко, Б. С. Бокштейн и др. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
314. Флоренский К. П. О начальном этапе дифференциации вещества Земли. — Геохимия, 1965, № 8, с. 909—917.
315. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
316. Хадзиме С., Масуми У. Область стабильности хризотила при высоком давлении и высокой температуре. — Реф. журн. Химия, 1970, 25825.
317. Хачай Ю. В. Миграция He^{14} и Ar^{40} при дифференциации вещества внешней мантии в процессе термической эволюции Земли: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Свердловск: 1975. 18 с.
318. Хейфец В. Л., Вайсбурд С. Е. О некоторых свойствах сульфидных расплавов металлов группы железа. — В кн.: Электрохимия и расплавы. М.: Наука, 1974, с. 118—122.
319. Хитаров Н. И. О соотношениях между водой и магматическим расплавом. — Геохимия, 1960, № 7, с. 586—589.
320. Хитаров Н. И. Вода в глубинных процессах. — Acta Geol. Hung., 1966, т. 10, с. 285—298.
321. Хитаров Н. И. Физико-химические особенности глубинных процессов и вопросы глобальной тектоники. — В кн.: Чтения им. В. И. Вернадского, XVI. М.: Наука, 1976. 23 с.
322. Хитаров Н. И., Ренгартен Е. В. К геохимии углекислоты в гранитных интрузиях. — Геохимия, 1956, № 2, с. 74—77.
323. Ходаковский И. Л. Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975, с. 124—150.
324. Ходаковский И. Л., Волков В. П., Сидоров Ю. И., Борисов М. В. Минеральный состав пород, процессы гидратации и окисления внешней оболочки планеты Венеры (предварительный прогноз). — Геохимия, 1978, № 12, с. 1821—1835.
325. Холланд Г. Д. Эволюция морской воды. — В кн.: Ранняя история Земли. М.: Мир, 1980, с. 556—565.
326. Циклис Д. С., Ротт Л. А. Фазовые равновесия между несмешивающимися газовыми фазами. — Успехи химии, 1967, т. 36, № 5, с. 869—887.
327. Честер Дж. Теория необратимых процессов. М.: Наука, 1966. 112 с.
328. Шахпаронов М. И. Введение в теорию молекулярных растворов. М.: Госхимтеориздат, 1956. 508 с.

329. *Шапкина А. В., Герасимов Я. И.* Равновесие твердого раствора FeO — MgO с водородом и активности компонентов раствора.— Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 3, с. 399—410.
330. *Шевченко В. В.* Атмосфера Луны.— Вестн. АН СССР, 1978, № 7, с. 70—75.
331. *Шейнманн Ю. М.* Развитие земной коры и дифференциация вещества Земли.— Геотектоника, 1970, № 4, с. 5—32.
332. *Шейнманн Ю. М., Баженова Г. Н.* Общегеологическое значение некоторых черт состава базальтов океана и материков.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1972, т. 47, № 3, с. 81—101.
333. *Шерман Ч. У., Чипман Дж.* Активность среды в жидком железе и стали.— В кн.: Проблемы современной металлургии. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, № 1, с. 22—34.
334. *Шкловский И. С.* Звезды. Их рождение и смерть. М.: Наука, 1977. 384 с.
335. *Шмидт О. Ю.* Четыре лекции о теории происхождения Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 140 с.
336. *Шмулович К. И.* Диаграмма минеральных равновесий в системе CaO — MgO — SiO_2 — CO_2 и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973, с. 19—35.
337. *Шмулович К. И., Шмонов В. М.* Коэффициенты летучести (фугитивности) CO_2 от 1,0132 до 10 000 бар и от 450 до 1300 К.— Геохимия, 1975, № 4, с. 551—555.
338. *Шопф Дж. У.* Краткая оценка свидетельств жизни в архее.— В кн.: Ранняя история Земли. М.: Мир, 1980, с. 583—588.
339. *Шуколюков Ю. А., Левский Л. К.* Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М.: Атомиздат, 1972. 335 с.
340. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 300 с.
341. *Эз В. В.* Тектоника глубинных зон континентальной земной коры. М.: Наука, 1976. 168 с.
342. *Эрдеи-Груз Т.* Химические источники энергии. М.: Мир, 1974. 304 с.
343. *Юри Г.* Происхождение метеоритов в связи с происхождением солнечной системы.— В кн.: Вопросы космогонии. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 7, с. 69—70.
344. *Ямпольский П. А.* Изэнтропическое сжатие при помощи ударных волн.— Вестн. АН СССР, 1975, № 4, с. 42—49.
345. *Ahrens T. J.* Petrologic properties of upper 670 km of the Earth's mantle; geophysical implications.— Phys. Earth and Planet. Inter., 1973, vol. 7, p. 167—186.
346. *Ahrens T. J.* Equations of state of iron sulfide and constraints of the sulphur content of the Earth.— J. Geophys. Res., 1979, vol. 84, N B3, p. 985—998.
347. *Ahrens T. J., Gaffney E. S.* Dynamic compression of enstatite.— J. Geophys. Res., 1971, vol. 76, N 2, p. 5504—5513.
348. *Ahrens T. J., Gregson V. G.* Shock compression of crustal rocks: Data for quartz, calcite, and plagioclase rocks.— J. Geophys. Res., 1964, vol. 69, N 22, p. 4839—4874.
349. *Ahrens T. J., Schubert G.* Gabbro-eclogite reaction rate and its geophysical significance.— Rev. Geophys. and Space Phys., 1975, vol. 13, N 2, p. 383—400.
350. *Ahrens T. J., Takahashi T., Davis G. F.* A proposed equation of state of stishovite.— J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, N 2, p. 310—316.
351. *Akaogi M., Akimoto S.* High-pressure stability of a dense hydrous magnesian silicate $\text{Mg}_{23}\text{Si}_8\text{O}_{42}$ and some geophysical implications.— Techn. Rept. ISSP. Ser. A, 1979, N 997, p. 1—20.
352. *Akimoto S., Fujisawa H.* Olivine-spinel transition in system Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 at 800°C.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1966, vol. 1, p. 237—240.
353. *Akimoto S., Fujisawa H.* Olivine-spinel solid solution equilibria in the system Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 .— J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, p. 1467—1479.

354. Alder B. J. Is the mantle soluble in the core?—*J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, N 20, p. 4973—4980.
355. Alder B. J., Christian R. H. Behaviour of strongly shocked carbon.—*Phys. Rev. Lett.*, 1961, vol. 7, N 10, p. 367—369.
356. Alder B. J., Trigueros M. Suggestion of a eutectic region between the liquid and solid core of the Earth.—*J. Geophys. Res.*, 1977, vol. 82, N 17, p. 2535—2539.
357. Anders E. Conditions in the early solar system as inferred from meteorites.—In: Nobel Symp. 21, From Plasma to Planets. N. Y., 1972, p. 133—150.
358. Anders E., Larimer J. W. Validity of trace element cosmochemistry.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 1320—1324.
359. Anderson D. L., Kanamori H. Shock-wave equations of state for rocks and minerals.—*J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, N 20, p. 6477—6502.
360. Anderson D. L., Kovach R. L. The composition of the terrestrial planets.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, vol. 3, N 1, p. 19—24.
361. Anderson G. M. Some thermodynamics of dehydration equilibria.—*Amer. J. Sci.*, 1970, vol. 269, N 4, p. 392—401.
362. Anderson O. L. Comments on the power law representation of Birch's law.—*J. Geophys. Res.*, 1973, vol. 78, p. 4901—4914.
363. Anderson O. L., Schreiber E., Libermann R. G., Soga N. Some elastic constants data on minerals relevant to geophysics.—*Rev. Geophys.*, 1968, vol. 6, p. 491—513.
364. Arrhenius G. Chemical effects in plasma condensation.—In: Nobel Symp. 21, From Plasma to Planets. N. Y., 1972, p. 117—129.
365. Arrhenius G., Alfven H. Fractionation and condensation in space.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 10, p. 253—267.
366. Arrhenius G., McCrumb J. L., Friedman N. Primordial condensation of meteorite components—experimental evidence of the state of the source medium.—*Astrophys. Space Sci.*, 1979, vol. 65, N 2, p. 297—307.
367. Austin J. G., Mott N. F. Metallic and nonmetallic behaviour in transition metal oxides.—*Science*, 1970, vol. 168, N 3927, p. 71—77.
368. Baedeker P. A., Wasson J. T. Elemental fractionations among enstatite chondrites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 735—765.
369. Balchan A. S., Cowan G. R. Shock compression of two iron-silicon alloys to 2.7 Megabars.—*J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, N 14, p. 3577—3588.
370. Ban-ya S., Chipman J. Sulphur in liquid iron alloys: I, Binary Fe—S.—*Trans. Met. Soc. AIME*, 1968, vol. 242, p. 940—946.
371. Barnes H. L., Ernst W. G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids: The system MgO—H₂O—NaOH.—*Amer. J. Sci.*, 1963, vol. 261, N 2, p. 129—150.
372. Bassett W. A., Barnett J. D. Isothermal compression of stishovite and coesite up to 85 kbar at room temperature by X-ray diffraction.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1970, vol. 3, p. 54—60.
373. Bassett W. A., Ming L. C. Disproportionation of Fe₂SiO₄ to 2FeO+SiO₂ at pressures up to 250 kbar and temperatures up to 3000°C.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1972, vol. 5, p. 154—160.
374. Bassett W. A., Takahashi T. X-ray diffraction studies up to 300 kbar.—In: *Advances in high-pressure research*/Ed. R. H. Wentorf. L.; N. Y.: Acad. Press, 1974, vol. 4, p. 165—248.
375. Baur M. E. Thermodynamics of heterogeneous iron-carbon systems: implications for the terrestrial primitive reducing atmosphere.—*Chem. Geol.*, 1978, vol. 22, N 3, p. 189—206.
376. Bell P. M., Mao H. K. Pressure effect on charge-transfer processes in minerals.—*Carnegie Inst. Annu. Rept Dir. Geophys. Lab.*, 1973—1974, Y. B. 73, p. 505—510.
377. Bell P. M., Mao H. K., Van Valkenburg A. High pressure disproportionation study of iron in synthetic basalt glass.—*Carnegie Inst. Annu. Rept Dir. Geophys. Lab.*, 1975—1976, Y. B. 75, p. 515—520.
378. Bell P. M., Mao H. K. Compression experiments on MgO and ruby with the diamond-window pressure cell to 1 Megabar.—In: *High pressure research, Applications in Geophysics*. N. Y.: Acad. Press, 1977, p. 509—518.

379. *Birch F.* Elasticity and constitution of the Earth's interior.—*J. Geophys. Res.*, 1952, vol. 57, N 2, p. 227—286.
380. *Birch F.* Composition of the Earth's mantle.—*Geophys. J.*, 1961, vol. 4, p. 295—311.
381. *Birch F.* Density and composition of the mantle and core.—*J. Geophys. Res.*, 1964, vol. 69, N 20, p. 4377—4388.
382. *Birch F.* Energetics of core formation.—*J. Geophys. Res.*, 1965, vol. 70, N 24, p. 6217—6221.
383. *Birch F.* On the possibility of large changes in the earth's volume.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1968, vol. 1, p. 141—147.
384. *Blander M.* Critical comments on a proposed cosmothermometer.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 1315—1320.
385. *Blander M., Abdel-Gawad M.* The origin of meteorites and the constrained equilibrium condensation theory.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, vol. 33, N 6, p. 701—716.
386. *Blander M., Fuchs L. H.* Calcium-aluminium — rich inclusions in the Allende meteorite: Evidence for a liquid origin.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 1605—1619.
387. *Blander M., Katz J. L.* Condensation of primordial dust.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, vol. 31, p. 1025—1034.
388. *Bolt B. A.* The present state of the Earth's core.— In: *Inter-Union Commission on Geodynamics, W. G. 5 Symp. Geophysical and Geochemical Evolution of the Earth, 1979, Sept. 2—5. Canada, 1979.*
389. *Boschi E., Caputo M.* Equations of state for silicate in the metallic form.— *Pure and Appl. Geophys.*, 1972, vol. 101, N 9, p. 5—9.
390. *Bowles P. J., Ramstad H. F., Richardson F. D.* Activities of silicon in metals and alloys.— *J. Iron and Steel Inst.*, 1964, vol. 202, pt 2, p. 113—121.
391. *Boynnton W. V.* Fractionation in the solar nebula: Condensation of yttrium and the rare earth elements.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 569—584.
392. *Brett R.* The current status of speculations in the composition of the core of the Earth.— *Revs Geophys. Space Phys.*, 1976, vol. 14, N 3, p. 375—383.
393. *Brett R., Bell P. M.* Melting relations in the Fe-rich portion of the system Fe—FeS at 30 kb pressure.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1969, vol. 6, p. 479—482.
394. *Bukowinski M. S. T.* The effect of pressure on the physics and chemistry of potassium.— *Geophys. Res. Lett.*, 1976, vol. 3, N 8, p. 491—494.
395. *Bukowinski M. S. T.* On the electronic structure of iron at core pressures.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1976, vol. 13, p. 57—66.
396. *Bukowinski M. S. T.* A theoretical equation of state for the inner core.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1977, vol. 14, N 4, p. 333—344.
397. *Bukowinski M. S. T., Knopoff L.* Electronic structure of iron and models of the Earth's core.— *Geophys. Res. Lett.*, 1976, vol. 3, N 1, p. 45—48.
398. *Bullen K. E.* On planetary cores.— *Moon*, 1973, vol. 7, 3/4, p. 384—395.
399. *Bundy F. P., Kasper J. S.* Electrical behaviour of sodium-silicon clathrates at very high pressures.— *High Temp.-High Press.*, 1970, vol. 2, N 4, p. 429—436.
400. *Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F.* Thermodynamic properties of water. Penn. State Univ., 1968.
401. *Cameron A. G. W.* Abundances of the elements in the solar system.— *Space Sci. Revs*, 1970, vol. 15, p. 121—146.
402. *Cameron A. G. W.* Physics of the primitive solar accretion disk.— *Moon and Planets*, 1978, vol. 18, p. 5—40.
403. *Cameron A. G. W., Pine M. R.* Numerical models of the primitive solar nebula.— *Icarus*, 1973, vol. 18, p. 377—406.
404. *Chang E., Graham E. K.* The elastic constants of cassiterite SnO₂ and their pressure and temperature dependence.— *J. Geophys. Res.*, 1975, vol. 80, N 17, p. 2595—2599.
405. *Chart T. G.* A critical assessment of the thermodynamic properties of the system iron-silicon.— *High Temp.-High. Press.*, 1970, vol. 2, N 4, p. 461—470.

406. *Chart T. G.* Thermochemical data for transition metal-silicon systems.— High Temp.-High Press., 1973, vol. 5, N 3, p. 241—252.
407. *Chipman J., Fulton J. C., Gokcen N., Gaskey G. R.* Activity of silicon in liquid Fe—Si and Fe—C—Si alloys.— Acta met., 1954, vol. 2, N 3, p. 439—450.
408. *Chung D. H.* Elasticity and equations of state of olivines in the Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 system.— Geophys. J. Roy. Astr. Soc., 1971, vol. 25, p. 511—538.
409. *Chung D. H.* Equations of state of olivine—transformed spinel.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1972, vol. 14, N 3, p. 348—356.
410. *Chung D. H.* Birch's law: Why is it so good?— Science, 1972, vol. 177, p. 261—263.
411. *Chung D. H.* On the equations of state of high-pressure solid phases.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 18, N 1, p. 125—132.
412. *Chung D. H.* General relationships among sound speeds. I. New experimental information.— Phys. Earth and Planet. Inter., 1974, vol. 8, N 2, p. 113—120.
413. *Chung D. H.* Elasticity of stishovite revisited.— In: High-Pressure sciences and technology. N. Y.; L.: Plenum Publ. Co., 1979, p. 97—108.
414. *Clark S. P.* Variation of density in the Earth and the melting curve in the mantle.— In: The Earth sciences. Univ. Chicago Press, 1963, p. 5—42.
415. *Clendenen R. L., Drickamer H. G.* Lattice parameters of nine oxides and sulphides as a function of pressure.— J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 4223—4228.
416. *Cowan R. D., Fickett W.* Calculation of the detonation properties of solid explosives with the Kistiakowsky—Wilson equation of state.— J. Chem. Phys., 1956, vol. 24, N 5, p. 932—939.
417. *Davies G. F.* Limits on the constitution of the lower mantle.— Geophys. J. Roy. Astr. Soc., 1974, vol. 38, p. 479—503.
418. *Davies G. F., Ahrens T. J.* Measurement of elastic velocities of MgO under shock compression to 500 kilobars.— J. Geophys. Res., 1973, vol. 78, N 32, p. 7596—7601.
419. *Davies G. F., Dziewonski A. M.* Homogeneity and constitution of the Earth's lower mantle and outer core.— Phys. Earth and Planet. Inter., 1975, vol. 10, N 4, p. 336—343.
420. *Delany J. M., Helgeson H. C.* Calculation of the thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust.— Amer. J. Sci., 1978, vol. 278, N 5, p. 638—686.
421. *Dodd R. T.* Accretion of the ordinary chondrites.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 30, p. 281—291.
422. *Dodd R. T. Jr., Van Schmus W. R., Koffman D. M.* A survey of the unequilibrated ordinary chondrites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 31, p. 921—951.
423. *Doran D. G.* Hugoniot equation of state of pyrolytic graphite to 300 kbar.— J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, N 4, p. 844—851.
424. *Drickamer H. G., Frank C. W.* Electronic transitions and the high pressure chemistry and physics of solids. L.: Chapman and Hall, 1973.
425. *Drickamer H. G., Lewis G. K., Fung S. C.* The oxydation state of iron at high pressure.— Science, 1969, vol. 163, N 3870, p. 885—890.
426. *Drickamer H. G., Lynch R. W., Clendenen R. L., Perez-Albuerne E. A.* X-ray diffraction studies of the lattice parameters of solids under very high pressure.— Solid State Phys., 1966, vol. 19, p. 135—228.
427. *Dubovka G. T.* On the stability of silver iodide at high pressure.— High Temp.-High Press., 1978, vol. 10, p. 663—666.
428. *Dziewonski A. M., Hales A. L., Lapwood E. R.* Parametrically simple earth models consistent with geophysical data.— Phys. Earth and Planet. Inter., 1975, vol. 10, N 1, p. 12—48.
429. *Edgeworth K. E.* The origin and evolution of the solar system.— M. N. Roy. Astr. Soc., 1949, vol. 109, p. 600—609.
430. *Eggler D. H.* The effect of CO_2 upon partial melting of peridotite in the system Na_2O — CaO — Al_2O_3 — MgO — SiO_2 — CO_2 to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite— H_2O — CO_2 system.— Amer. J. Sci., 1978, vol. 278, N 3, p. 305—343.

431. *Eggler D. H., Kushiro I., Holloway J. R.* Stability of carbonate minerals in a hydrous mantle: Annu. Rept Dir. Geophys. Lab., 1975—1976, Wash., D. C., 1976, p. 631—636.
432. *Eggler D. H., Kushiro I., Holloway J. R.* Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures: I. Stability of the assemblage forsterite — enstatite — magnesite in the system $MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$ to 60 kbar.— Amer. Miner., 1979, vol. 64, N 3—4, p. 288—293.
433. *Eggleton R. A., Boland J. N., Ringwood A. E.* High pressure synthesis of a new aluminium silicate: $Al_5Si_5O_{17}(OH)$.— Geochem. J., 1978, vol. 12, N 2, p. 191—194.
434. *Ellis D. E., Wyllie P. J.* Carbonation, hydration, and melting relations in the system $MgO-H_2O-CO_2$ at pressures up to 100 kbar.— Amer. Miner., 1979, vol. 64, N 1—2, p. 32—40.
435. *Ellis D. E., Wyllie P. J.* Hydration and melting reactions in the system $MgO-SiO_2-H_2O$ at pressures up to 100 kbar.— Amer. Miner., 1979, vol. 64, N 1—2, p. 41—48.
436. *Elsasser W. M.* Early history of the Earth.— In: Earth science and meteoritics. Amsterdam, 1963, p. 1—30.
437. *Eucken A.* Über den Zustand des Erdinnern.— Naturwissenschaften, 1944, Bd. 32, S. 112—121.
438. *Fanale F. P.* A case for catastrophic early degassing of the Earth.— Chem. Geol., 1971, vol. 8, p. 79—105.
439. *Fanale F. P.* Martian volatiles: Their degassing history and geochemical fate.— Icarus, 1976, vol. 28, p. 179—202.
440. *Farmer C. B., Davies D. W., Holland A. L. et al.* Mars: Water vapor observations from the Viking orbiters.— J. Geophys. Res., 1977, vol. 82, N 28, p. 4225—4228.
441. *Fazio D., Mulargia F., Boschi E.* Melting and adiabatic temperature distributions in the outer Earth's core.— Nuovo cim., 1977, vol. B40, N 1, p. 206—214.
442. *Fricker P. E., Reynolds R. T., Summers A. L., Cassen P. M.* Does Mercury have a molten core? — Nature, 1976, vol. 259, p. 293—294.
443. *Fruehan R. J.* The thermodynamic properties of liquid Fe—Si alloys.— Met. Trans., 1970, vol. 1, N 4, p. 365—870.
444. *Gaffney E. S., Anderson D. L.* Effect of low — spin Fe^{2+} on the composition of the lower mantle.— J. Geophys. Res., 1973, vol. 78, p. 7005—7014.
445. *Gerlach T. M., Nordlie B. E.* The C—O—H—S gaseous system, part II: Temperature, atomic composition, and molecular equilibria in volcanic gases.— Amer. J. Sci., 1975, vol. 275, N 4, p. 377—394.
446. *Goettel K. A.* Potassium in the Earth's core: Evidence and implications.— In: The physics and chemistry of minerals and rocks/Ed. R. G. J. Strens. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1976, p. 479—489.
447. *Gooding J. L.* Chemical weathering on Mars. Thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks.— Icarus, 1978, vol. 33, p. 483—513.
448. *Grady D. E., Hollenbach R. E., Schuler K. W.* Compression wave studies on calcite rock.— J. Geophys. Res., 1978, vol. 83, N B6, p. 2839—2849.
449. *Graham E. K., Barsch G. R.* Elastic constants of single-crystal forsterite as a function of temperature and pressure.— J. Geophys. Res., 1969, vol. 74, N 25, p. 5949—5960.
450. *Green H. W. II.* A CO_2 charged asthenosphere.— Nature. Phys. Sci., 1972, vol. 238, N 79, p. 2—5.
451. *Greenberg R., Wacker J. F., Hartmann W. K., Chapman C. R.* Planetesimals to planets: Numerical simulation of collisional evolution.— Icarus, 1978, vol. 35, p. 1—26.
452. *Greenwood H. J.* The system $NaAlSi_3O_8-H_2O-Ar$: Total pressure and water pressure in metamorphism.— J. Geophys. Res., 1961, vol. 66, N 11, p. 3923—3946.
453. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula.— Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36, p. 597—619.
454. *Grossman L.* Refractory trace elements in Ca—Al—rich inclusions in the

- Allende meteorite.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37, p. 1119—1140.
455. *Grossman L., Larimer J. W.* Early chemical history of the solar system.—*Revs Geophys. Space Phys.*, 1974, vol. 12, p. 71—101.
 456. *Grossman L., Olsen E.* Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, vol. 38, p. 173—187.
 457. *Grossman L., Steele I. M.* Amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, vol. 40, p. 149—155.
 458. *Gupta M. C., Ruoff A. L.* Static compression of Al_2O_3 to 1,2 Mbars (120 GPa).—*J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, N 2, p. 827—828.
 459. *Hahn W. C., Muan A.* Activity measurements in oxide solid solutions: the systems FeO—MgO in the temperature range 1100° C to 1300° C.—*Trans. Met. AJME*, 1962, vol. 224, p. 416—420.
 460. *Hales A. L., Claery J. R., Roberts J. L.* Velocity distribution in the lower mantle.—*Bull. Seism. Soc. Amer.*, 1968, vol. 58, N 6, p. 1975—1989.
 461. *Hanks T. C., Anderson D. L.* The early thermal history of the Earth.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1969, vol. 2, N 1, p. 19—29.
 462. *Hart M. H.* The evolution of the atmosphere of the Earth.—*Icarus*, 1978, vol. 33, p. 23—29.
 463. *Hartman W. K.* Planet formation: Mechanism of early growth.—*Icarus*, 1978, vol. 33, p. 50—61.
 464. *Haselton H. T. Jr., Sharp W. E., Newton R. C.* CO_2 fugacity at high temperatures and pressures from experimental decarbonation reactions.—*Geophys. Res. Lett.*, 1978, vol. 5, N 9, p. 753—756.
 465. *Hawke P. S., Burgess T. J., Duerre D. E.* et al. Observation of electrical conductivity of isentropically compressed hydrogen at Megabar pressure.—*Phys. Rev. Lett.*, 1978, vol. 41, N 14, p. 994—997.
 466. *Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.—*Amer. J. Sci.*, 1978, vol. 278A, p. 229.
 467. *Henriet D., Gatellier C., Ollete M.* Electrochemical determination of the thermodynamic activity of the components of the iron—nickel system between 900 and 1100° C.—In: *Metallurgical chemistry*/Ed. O. Kubaschewski. L., 1972, p. 97—103.
 468. *Herndon J. M., Suess H. E.* Can enstatite meteorites form from a nebula of solar composition?—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, vol. 40, N 4, p. 395—399.
 469. *Herndon J. M., Suess H. E.* Can the ordinary chondrites have condensed from a gas phase?—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, vol. 41, p. 233—236.
 470. *Higgins G., Kennedy G. C.* The adiabatic gradient and the melting point gradient in the core of the Earth.—*J. Geophys. Res.*, 1971, vol. 76, p. 1870—1878.
 471. *Holloway J. R.* Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids.—In: *Thermodynamics in geology*/Ed. D. G. Fraser, D. Reidel. Dordrecht (Holland), 1977, p. 161—181.
 472. *Holzappel W. B.* Mössbauer studies on solids under high pressure (a review).—*High Temp.-High Press.*, 1970, vol. 2, N 3, p. 241—247.
 473. *Hoyle F.* The History of the Earth.—*Quart. J. Roy. Astr. Soc.*, 1972, vol. 13, p. 328—347.
 474. *Hoyle F., Wickramasinghe N. C.* On graphite particles form from a nebula of solar composition.—*M. N. Roy. Astron. Soc.*, 1962, vol. 124, p. 417—433.
 475. *Hoyle F., Wickramasinghe N. C.* Condensation of the planets.—*Nature*, 1968, vol. 217, p. 415—418.
 476. *Huang W.-L., Wyllie P. J.* Melting relationships in the systems CaO— CO_2 and MgO— CO_2 to 33 kilobars.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, vol. 40, N 2, p. 129—132.
 477. *Huggins F. E., Mao H. K., Virgo D.* Gillespite at high pressure: results of a detailed Mössbauer study.—*Annu. Rept Dir. Geophys. Lab.*, 1975—1976. Wash., D. C., 1976, p. 756—758.

478. *Ida Y., Syono Y., Akimoto S.* Effect of pressure on the lattice parameters of stishovite.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, vol. 3, N 3, p. 216—219.
479. *Ikramuddin M., Binz C. M., Lipschutz M. E.* Thermal metamorphism of primitive meteorites. II. Ten trace elements in Abeo enstatite chondrite heated at 400—1000° C.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, vol. 40, p. 133—142.
480. *Ikramuddin M., Binz C. M., Lipschutz M. E.* Thermal metamorphism of primitive meteorites. III. Ten trace elements in Krynka L3 chondrite heated at 400—1000° C.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, vol. 41, p. 393—401.
481. *Irving A. J., Huang W.-L., Wyllie P. J.* Phase relations of portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to 33 kilobars.— *Amer. J. Sci.*, 1977, vol. 277, N 3, p. 313—321.
482. *Irving A. J., Wyllie P. J.* Melting relationships in $\text{CaO}-\text{CO}_2$ and $\text{MgO}-\text{CO}_2$ to 36 kilobars with comments on CO_2 in the mantle.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 20, N 2, p. 220—225.
483. *Irving A. J., Wyllie P. J.* Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3$ to 36 kb.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, N 1, p. 35—54.
484. *Ito K.* Outer cores of the terrestrial planets: Eutectic-melt hypothesis.— *Geochim. J.*, 1976, vol. 10, N 2, p. 59—64.
485. *Jackson I., Ahrens T. J.* Shock wave compression of single-crystal forsterite.— *J. Geophys. Res.*, 1979, vol. 84, N B6, p. 3039—3049.
486. *Jamieson J. C.* Crystal structure at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium.— *Science*, 1963, vol. 139, N 3556, p. 762—764.
487. *Jeanloz R.* Properties of iron at high pressure and the state of the core.— *J. Geophys. Res.*, 1979, vol. 84, p. 6059—6069.
488. *Jeanloz R., Ahrens T. J.* Equations of state of FeO and CaO.— *Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 1980, vol. 62, p. 505—528.
489. *Jeanloz R., Ahrens T. J., Bell P. M., Mao H. K.* The B1/B2 transition in CaO from shock-wave and diamond-cell experiments. *Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash.*, 1978—1979, Y. B. 78, p. 627—630.
490. *Jeffreys H.* On the materials and density of the earth's crust.— *M. N. Roy. Astron. Soc., Geophys. Suppl.*, 1937, vol. 4, p. 50—61.
491. *Jette E. R., Foote F.* An X-ray study of the wüstite (FeO) solid solutions.— *J. Chem. Phys.*, 1933, vol. 1, p. 29—36.
492. *Johannes W.* Experimental investigation of the reaction forsterite + H_2O -serpentine + brucite.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1968, vol. 19, N 4, p. 309—315.
493. *Katsura T., Iwasaki B., Kimura S., Akimoto S.* High-pressure synthesis of the stoichiometric compound FeO.— *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 47, p. 4559.
494. *Kawai N., Inokuni Y.* Low temperature melting of under very high pressure and the cores of the planets.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1968, vol. 3, N 5, p. 490—494.
495. *Kawai N., Mochizuki S.* Metallic states in the three 3d transition metal oxides Fe_2O_3 , Cr_2O_3 and TiO_2 under static high pressures.— *Phys. Lett.*, 1971, vol. 36A, N 1, p. 54—55.
496. *Kawai N., Nishiyama A.* Conductive SiO_2 under high pressure.— *Proc. Jap. Acad.*, 1974, vol. 50, N 1, p. 72—75.
497. *Kawai N., Nishiyama A.* Conductive MgO under high pressure.— *Proc. Jap. Acad.*, 1974, vol. 50, N 8, p. 634—635.
498. *Kawai N., Togaya M., Mishima O.* A study of the metallic hydrogen.— *Proc. Jap. Acad.*, 1975, vol. 51, N 8, p. 630—633.
499. *Keays R. R., Ganapathy R., Anders E.* Chemical fractionations in meteorites — IV. Abundances of fourteen trace elements in L-chondrites; implications for cosmochemistry.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, vol. 31, p. 1215—1238.
500. *Kennedy G. C., Higgins G. H.* Melting temperatures in the Earth's mantle.— *Tectonophysics*, 1972, vol. 13, p. 221—232.
501. *Kennedy G. C., Higgins G. H.* The core paradox.— *J. Geophys. Res.*, 1973, vol. 78, N 5, p. 900—904.
502. *Kerridge J. F., MacDougall J. D.* Mafic silicates in the Orgueil carbonaceous meteorite.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, vol. 29, p. 341—348.

503. *Khitarov N. I.* About water and basaltic magma.—Bull. Volcanol., 1962, vol. 24, p. 101—108.
504. *Khitarov N. I., Kadik A. A.* Water and carbon dioxide in magmatic melts and peculiarities of the melting process.—Contribs Mineral. and Petrol., 1973, vol. 41, p. 205—215.
505. *Khitarov N. I., Kuskov O. L.* The iron content of ferromagnesian silicates and oxides as a function of the oxygen distribution in the Earth's mantle.—Bull. Soc. franç. mineral. cristallogr., 1974, vol. 97, p. 131—137.
506. *King D. A., Ahrens T. J.* Shock compression of iron sulphide and the possible sulphur content of the Earth's core.—Nature. Phys. Sci., 1973, vol. 243, N 7, p. 82—84.
507. *King E. G., Barany R., Weller W. W., Pankratz L.* Thermodynamic properties of forsterite and serpentine.—U. S. Bur. Miner. Rept Invest., 1967, N 6962.
508. *Kitahara S., Kennedy G. C.* The calculated equilibrium curves for some reactions in the system $MgO-SiO_2-H_2O$ at pressures up to 30 kilobars.—Amer. J. Sci., 1967, vol. 265, N 3, p. 211—217.
509. *Kitahara S., Takenouchi S., Kennedy G. C.* Phase relations in the system $MgO-SiO_2-H_2O$ at high temperatures and pressures.—Amer. J. Sci., 1966, vol. 264, N 3, p. 223—233.
510. *Kitayama K., Katsura T.* Activity measurements in orthosilicate and meta-silicate solid solutions. I. $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ and $MgSiO_3-FeSiO_3$ at $1204^\circ C$.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1146—1151.
511. *Kronig R., Boer J. de, Korringa J.* On the internal constitution of the Earth.—Physica, 1946, vol. 12, p. 245—256.
512. *Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B.* Metallurgical thermochemistry. L.: Pergamon, 1967.
513. *Kuhn W., Rittmann A.* Über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung aus einem homogenen Urzustand.—Geol. Rdsch., 1941, vol. 32, p. 215—256.
514. *Kumazawa M., Anderson O. L.* Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single crystal olivine and single crystal forsterite.—J. Geophys. Res., 1969, vol. 74, p. 5961—5972.
515. *Kumazawa M., Sawamoto H., Ohtani E., Masaki K.* Postpinel phase of forsterite and evolution of the Earth's mantle.—Nature, 1974, vol. 247, N 5440, p. 356—358.
516. *Kushiuro I., Satake H., Akimoto S.* Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle.—Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, vol. 28, N 2, p. 116—120.
517. *Kuskov O. L., Khitarov N. I.* Physicochemical model of the formation of the Earth's core.—In: High-pressure science and technology. N. Y.: Plenum Publ. Co., 1978, vol. 2, p. 245—254.
518. *Kuskov O. L., Khitarov N. I.* Thermal effects of chemical reactions in the undifferentiated Earth.—Phys. Earth and Planet. Inter., 1979, vol. 18, N 1, p. 20—26.
519. *Kuskov O. L., Khitarov N. I.* The possible nature of reported insulator-to-metal transitions in oxides under high pressure.—High Temp.-High Press., 1980, vol. 12, p. 61—66.
520. *Larimer J. W.* Chemical fractionations in meteorites. I. Condensation of the elements.—Geochim. et cosmochim. acta, 1967, vol. 31, N 6, p. 1215—1238.
521. *Larimer J. W.* Chemical fractionations in meteorites. VII. Cosmochemistry and cosmobarometry.—Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, p. 1603—1623.
522. *Larimer J. W.* Chemistry of the solar system.—In: Cosmochemistry/Ed. A. G. W. Cameron. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1973, p. 103—119.
523. *Larimer J. W.* The effect of C/O ratio on the condensation of planetary material.—Geochim. et cosmochim. acta, 1975, vol. 39, p. 389—392.
524. *Larimer J. W.* The thermodynamics of dust formation: Evidence from meteorites.—Astrophys. Space Sci., 1979, vol. 65, N 2, p. 351—369.

525. *Larimer J. W., Anders E.* Chemical fractionations in meteorites-II. Abundance patterns and their interpretation.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, vol. 31, p. 1239—1270.
526. *Larimer J. W., Anders E.* Chemical fractionations in meteorites-III. Major element fractionations in chondrites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, vol. 34, N 3, p. 1367—1387.
527. *Larimer W. J., Bartholomay M.* The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some application to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, vol. 43, N 9, p. 1455—1466.
528. *Latimer W. M.* Astrochemical problems in the formation of the Earth.—*Science*, 1950, vol. 112, p. 101—104.
529. *Laul J. C., Keays R. R., Ganapathy K.* et al. Chemical fractionations in meteorites. V. Volatile and siderophile elements in achondrites and ocean ridge basalts.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36, p. 329—345.
530. *Lewis J. S.* Consequences of the presence of sulfur in the core of the Earth.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N 2, p. 130—134.
531. *Lewis J. S.* Metal/silicate fractionation in the solar system.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1972, vol. 15, p. 286—290.
532. *Lewis J. S., Barshay S. S., Noyes B.* Primordial retention of carbon by terrestrial planets.—*Icarus*, 1979, vol. 37, p. 190—206.
533. *Lieberman D. A.* Self-consistent field electronic structure calculations for compressed magnesium oxide.—*J. Phys. Chem. Solids*, 1978, vol. 39, N 3, p. 255—257.
534. *Liebermann R. C.* Elasticity of olivine (α), beta (β) and spinel (γ) polymorphs of germanates and silicates.—*Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 1975, vol. 42, p. 899—929.
535. *Liebermann R. C., Ringwood A. E., Major A.* Elasticity of polycrystalline stishovite.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, vol. 32, N 2, p. 127—140.
536. *Liebermann R. C., Schreiber E.* Elastic constants of polycrystalline hematite as a function of pressure to 3 kilobars.—*J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, N 20, p. 6585—6590.
537. *Liebermann R. C., Schreiber E.* Elastic properties of minerals.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1971, vol. 52, p. 142—147.
538. *Lipschutz M. E., Anders E.* Cohenite as a pressure indicator in iron meteorites.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, vol. 28, N 5, p. 699—711.
539. *Liu L.* On the (γ , ϵ , l) triple point of iron and the Earth's core.—*Geophys. J. R. Astr. Soc.*, 1975, vol. 43, p. 697—705.
540. *Liu L., Bassett W. A.* The melting of iron up to 200 kbar.—*J. Geophys. Res.*, 1975, vol. 80, N 26, p. 3777—3782.
541. *Liu L., Bassett W. A., Takahashi T.* Effects of pressure on the lattice parameters of stishovite.—*J. Geophys. Res.*, 1974, vol. 79, N 8, p. 1160—1164.
542. *Lord H. C.* Molecular equilibria and condensation in a solar nebula and cool stellar atmospheres.—*Icarus*, 1965, vol. 4, p. 279—288.
543. *Lyttleton R. A.* The end of the iron-core age.—*Moon*, 1973, vol. 7, N 3/4, p. 442—439.
544. *Lyttleton R. A.* The Ramsey phase-change hypothesis.—*Moon and Planets*, 1978, vol. 19, N 4, p. 425—442.
545. *MacDonald G. J. E., Knopoff L.* On the chemical composition of the outer core.—*Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 1958, vol. 1, p. 284—297.
546. *Manghnani M. H.* Elastic constants of single-crystal rutile under pressure up to 7.5 kilobars.—*J. Geophys. Res.*, 1969, vol. 74, p. 4317—4323.
547. *Mao H. K., Bell P. M.* High-pressure decomposition of spinel (Fe_2SiO_4).—*Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash.*, 1970—1971, vol. 70, p. 176—178.
548. *Mao H. K., Bell P. M.* Compressibility and X-ray diffraction of the epsilon phase of metallic iron ($\epsilon\text{-Fe}$) and periclase (MgO) to 0.9 Mbar pressure, with bearing on the Earth's mantle-core boundary.—*Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1975—1976, Wash., D. C., 1976, p. 509—513.
549. *Mao H. K., Bell P. M.* Disproportionation equilibrium in iron-bearing systems at pressures above 100 kbar with applications to chemistry of the

- Earth's mantle.— In: *Energetics of geological processes*/Ed. S. K. Saxena, S. Bhattacharji. N. Y.: Springer-Verlag, 1977, p. 236—249.
550. *Mao H. K., Bell P. M.* High pressure physics: Sustained static generation of 1.36 to 1.72 Megabars.— *Science*, 1978, vol. 200, N 4346, p. 1145—1147.
551. *Mao H. K., Takahashi T., Bassett W. A.* et al. Isothermal compression of magnetite to 320 kbar and pressure-induced phase transformation.— *J. Geophys. Res.*, 1974, vol. 79, N 8, p. 1165—1171.
552. *Mao H., Takahashi T., Bassett W. A.* et al. Effect of pressure and temperature on the molar volumes of wüstite and of three (Fe, Mg)₂SiO₄ spinel solid solutions.— *J. Geophys. Res.*, 1969, vol. 74, N 4, p. 1061—1069.
553. *Martin R. F., Donnay G.* Hydroxyl in the mantle.— *Amer. Mineral.*, 1972, vol. 57, N 3—4, p. 554—570.
554. *Marvin U. B., Wood J. A., Dickey J. S. Jr.* Ca—Al-rich phases in the Allende meteorites.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, vol. 7, p. 346—350.
555. *Mason G.* Composition of the Earth.— *Nature*, 1966, vol. 211, p. 616—618.
556. *McQueen R. G., Marsh S. P.* Shock-wave compression of iron-nickel alloys and the Earth's core.— *J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, N 6, p. 1751—1756.
557. *Mercier J.-C., Carter N. L.* Pyroxene geotherms.— *J. Geophys. Res.*, 1975, vol. 80, N 23, p. 3349—3362.
558. *Ming L., Bassett W. A.* High-pressure phase transformation in the system of MgSiO₃—FeSiO₃.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, vol. 27, p. 85—99.
559. *Minomura S., Drickamer H. G.* Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III—V compounds.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, vol. 23, N 5, p. 451—456.
560. *Mizukami S., Ohtani A., Kawai N.* High pressure X-ray diffraction studies on β- and γ-Mg₂SiO₄.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1975, vol. 10, N 2, p. 177—182.
561. *Mizutani H., Hamano Y., Akimoto S.* Compressional-wave velocities of fayalite, Fe₂SiO₄—spinel and coesite.— *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, N 14, p. 2741—2747.
562. *Mizutani H., Hamano Y., Akimoto S.* Elastic wave velocities of polycrystalline stishovite.— *J. Geophys. Res.*, 1972, vol. 77, N 20, p. 3744—3749.
563. *Mizutani H., Hamano Y., Akimoto S., Nishizawa O.* Elasticity of stishovite and wüstite.— *Eos. Trans. Amer. Geophys. Union*, 1972, vol. 53, p. 527.
564. *Morgan W. J.* Convection plumes in the lower mantle.— *Nature*, 1971, vol. 230, N 5288, p. 42—43.
565. *Murray B. C., Malin M. C.* Polar volatiles on Mars — theory and observation.— *Science*, 1973, vol. 182, N 4111, p. 437—443.
566. *Murthy V. R., Hall H. T.* The chemical composition of the Earth's core: Possibility of sulphur in the core.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1970, vol. 2, N 4, p. 276—282.
567. *Murthy V. R., Hall H. T.* The origin and chemical composition of the Earth's core.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1972, vol. 6, p. 123—130.
568. *Nafziger R. H.* High-temperature activity-composition relations of equilibrium spinels, olivines, and pyroxenes in the system Mg—Fe—O—SiO₂.— *Amer. Mineral.*, 1973, vol. 58, p. 457—465.
569. *Nafziger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO—FeO—SiO₂.— *Amer. Mineral.*, 1967, vol. 52, p. 1364—1385.
570. *Naldrett A. J.* A portion of the system Fe—S—O between 900° and 1808° C and its application to sulfide ore magmas.— *J. Petrol.*, 1969, vol. 10, p. 171—201.
571. *Neidre B., Suito K., Kawai N.* Fixed points for pressure calibration above 10 G Pa.— *High Temp.-High Press.*, 1976, vol. 8, N 1, p. 1—20.
572. *Newton R. C., Sharp W. E.* Stability of forsterite+CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, vol. 26, N 2, p. 239—244.
573. *Nishizawa O., Akimoto S.* Partition of magnesium and iron between olivine and spinel, and between pyroxene and spinel.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1973, vol. 41, p. 217—230.

574. *Nordlie B. E.* The composition of the magmatic gas of Kilaula and its behaviour in the near surface environment.—*Amer. J. Sci.*, 1971, vol. 271, N 4, p. 417—463.
575. *Ohnishi S.* A theory of the pressure-induced high-spin — low-spin transition-metal oxides.—*Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1978, vol. 17, p. 130—139.
576. *Olinger B.* The compression of stishovite.—*J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 29, p. 5341—5343.
577. *Onodera A., Kawai N., Ishizaki K., Spain I. L.* Semiconductor-to-metal transition in GaP under high pressure.—*Solid State Commun.*, 1974, vol. 14, N 9, p. 803—806.
578. *Onuma N., Klayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope cosmothemometer.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36, p. 169—188.
579. *Orville P. M., Greenwood H. J.* Determination of ΔH of reaction from experimental pressure-temperature curves.—*Amer. J. Sci.*, 1965, vol. 263, N 8, p. 678—683.
580. *Ostrovsky I. A.* The thermodynamics of substances at very high pressures and temperatures and some mineral reactions in the Earth's mantle.—*Phys. Chem. Minerals*, 1979, vol. 5, N 2, p. 105—118.
581. *Ostrovsky I. A., Rizhenko B. N.* Fugacities of gases and some mineralogical reactions at very high pressures and temperatures (an extrapolation).—*Phys. Chem. Minerals*, 1978, vol. 2, p. 297—303.
582. *Oversby V. M., Ringwood A. E.* The time of formation of the earth's core.—*Nature*, 1971, vol. 234, p. 463—465.
583. *Oversby V. M., Ringwood A. E.* Potassium distribution between metal and silicate and its bearing on the occurrence of potassium in the Earth's core.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1972, vol. 14, p. 345.
584. *Oversby V. M., Ringwood A. E.* Reply to comments by K. A. Goettel and J. S. Lewis.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 18, N 1, p. 151—152.
585. *Owen T., Briemann K., Rushneck D. R. et al.* The composition of the atmosphere at the surface of Mars.—*J. Geophys. Res.*, 1977, vol. 82, N 28, p. 4635—4639.
586. *Ozima M.* Ar isotopes and Earth-atmosphere evolution models.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, p. 1127—1134.
587. *Papetti R. A., Fujisaki M.* The Rice and Walsh equation of state for water: Discussion, limitations and extensions.—*J. Appl. Phys.*, 1968, vol. 39, N 12, p. 5412—5421.
588. *Perez-Albuerne E. A., Drickamer H. G.* Effect of high pressures on the compressibilities of seven crystals having the NaCl or CsCl structures.—*J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, N 4.
589. *Pistorius S. W. F. T.* Some phase relations in the system MgO—SiO₂—H₂O at high pressures and temperatures.—*Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1963, Bd. 11, S. 283—292.
590. *Pistorius C. W. F. T.* Thermal decomposition of portlandite and xonotlite to high pressures and temperatures.—*Amer. J. Sci.*, 1963, vol. 261, N 2, p. 79—87.
591. *Ramsey W. H.* On the constitution of the terrestrial planets.—*Mon. Not. Roy. Astr. Soc.*, 1948, vol. 108, N 5, p. 406—415.
592. *Ramsey W. H.* On the nature of the Earth's core.—*Mon. Not. Roy. Astr. Soc., Geophys. Suppl.*, 1949, vol. 5, N 9, p. 409—417.
593. *Ramsey W. H.* Transition to metallic phases.—*Roy. Astr. Soc. Occas. Notes*, 1954, vol. 3, N 17, p. 87—95.
594. *Rasool S. I., De Bergh C.* The runaway greenhouse and the accumulation of CO₂ in the Venus atmosphere.—*Nature*, 1970, vol. 226, N 5250, p. 1037—1039.
595. *Reynolds R. T., Summers A. L.* Calculations on the composition of the terrestrial planets.—*J. Geophys. Res.*, 1969, vol. 74, N 10, p. 2494—2511.
596. *Rice M. H., Walsh J. M.* Equation of state of water to 250 kilobars.—*J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, N 4, p. 824—830.

597. Ringwood A. E. On the chemical evolution and densities of the planets.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1959, vol. 15, p. 257—283.
598. Ringwood A. E. Chemical evolution of the terrestrial planets.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, vol. 30, p. 41—104.
599. Ringwood A. E. Genesis of chondritic meteorites.— *Rev. Geophys.*, 1966, vol. 4, N 2, p. 113—176.
600. Ringwood A. E. The chemical composition and origin of the Earth.— In: *Advances in Earth sciences*/Ed. P. M. Hurly. Cambridge: M. I. T. Press, 1966, p. 287—356.
601. Ringwood A. E. Origin of the Moon: The precipitation hypothesis.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, vol. 8, p. 131—140.
602. Ringwood A. E. Composition and petrology of the Earth's mantle.— N. Y.: McGraw-Hill, 1975. 618 p.
603. Ringwood A. E. Composition of the core and implications for origin of the Earth.— *Res. School Earth Sci., A. N. U.*, 1977, Publ. N 1277. 45 p.
604. Ringwood A. E. Composition and origin of the Earth.— *Res. School Earth Sci., A. N. U.*, 1977, Publ. N 1299. 65 p.
605. Ringwood A. E., Major A. High pressure reconnaissance investigations in the system Mg_2SiO_4 — MgO — H_2O .— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, N 2, p. 130—133.
606. Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K (25° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at high temperatures.— *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1968, N 1259.
607. Roedder E. R. Liquid CO_2 inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts.— *Amer. Mineral.*, 1965, vol. 50, N 10, p. 1746—1782.
608. Ross M. A theoretical analysis of the shock compression experiments of the liquid hydrogen isotopes and a prediction of their metallic transition.— *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 60, N 9, p. 3634—3644.
609. Ross M., Alder B. J. Melting curve at high pressure.— *Phys. Rev. Lett.*, 1966, vol. 16, p. 1077—1079.
610. Rubey W. W. Geologic history of sea water. An attempt to state the problem.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1951, vol. 62, p. 1111—1148.
611. Runcorn S. K. Changes in the convection patterns in the Earth's mantle and continental drift: Evidence for a cold origin of the Earth.— *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1965, vol. 258A, p. 228—251.
612. Sagan C., Mullen G. Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures.— *Science*, 1972, vol. 177, N 4043, p. 52—56.
613. Sahama Th. G., Torgeson D. R. Thermochemical study of the olivines and orthopyroxenes.— *Bur. Mines. Rept Invest.*, 1949, N 4408, p. 24.
614. Sato Y. Pressure-volume relationship of stishovite under hydrostatic compression.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1977, vol. 34, N 2, p. 307—312.
615. Sato Y. Equation of state of mantle minerals determined through high-pressure X-ray study.— In: *High-pressure research: Applications in geophysics*/Ed. M. H. Manghnani, S. Akimoto. N. Y.: Acad. Press, 1977, p. 307—323.
616. Sato Y., Ida Y., Akimoto S. Equation of state determined with the Bridgman-anvil high-pressure apparatus.— *High Temp.-High. Press*, 1973, vol. 5, N 6, p. 679—688.
617. Saxena S. K., Benimoff A. Formation of Fe—Ni—Si planetary cores.— *Nature*, 1977, vol. 270, p. 33—334.
618. Scarfe C. M., Wyllie P. J. Experimental redetermination of the upper stability limit of serpentine to 3 kb.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1967, vol. 48, N 1, p. 225.
619. Schubert G., Yuen D. A., Turcotte D. L. Role of phase transitions in a dynamic mantle.— *Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 1975, vol. 42, p. 705—735.
620. Schürmann E., Rimkus H. J. Verlauf der Aktivitäten und der partiellen energetischen Größen des Kohlenstoffs in den Schmelzen des Systems Eisen-Kohlenstoff.— *Giessereiforschung*, 1974, Bd. 26, N 4, S. 175—179.

621. *Schwerdtfeger K., Engel H.* Die freie Bildungsenthalpie von Siliziumdioxid und die Aktivitäten von Silizium in flüssigen Eisen und Kobalt.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1964, Bd. 35, N 6, S. 533—540.
622. *Schwerdtfeger K., Engel H.* Activity measurements in nickel-silicon melts in the temperature range 1480° to 1600° C.—Trans. Met. Soc. AIME, 1965, vol. 233, p. 1327—1332.
623. *Sclar C. B.* High pressure studies in the system MgO—SiO₂—H₂O.—Phys. Earth and Planet. Inter., 1970, vol. 3, p. 333.
624. *Sclar C. B., Carrison L. C.* High pressure reactions and shear strength of serpentinized dunite.—Science, 1966, vol. 153, N 3741, p. 1285—1286.
625. *Seiff A., Kirk D. B.* Structure of the atmosphere of Mars in summer at mid-latitudes.—J. Geophys. Res., 1977, vol. 82, N 28, p. 4364—4378.
626. *Seitz M. G., Kushiro I.* Melting relations of the Allende meteorite.—Science, 1974, vol. 183, p. 954—957.
627. *Shankland T. J.* Velocity-density systematics: Derivation from Debye theory and the effect of ionic size.—J. Geophys. Res., 1972, vol. 77, N 20, p. 3750—3758.
628. *Shepherd E. S.* The gases in rocks and some related problems.—Amer. J. Sci., 1938, vol. 35A, p. 311—351.
629. *Simons B., Seifert F.* High-pressure wüstite: Cell parameters and Mössbauer spectra.—Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash., 1978—1979, Y. B. 7B, p. 625—626.
630. *Singh A. K., Kenndey G. C.* Compression of calcite to 40 kbar.—J. Geophys. Res., 1974, vol. 79, N 10, p. 2615—2622.
631. *Stacey F. D.* Applications of thermodynamics to fundamental earth physics.—Geophys. Surv., 1977, vol. 3, p. 175—204.
632. *Stacey F. D.* A thermal model of the Earth.—Phys. Earth and Planet. Inter., 1977, vol. 15, p. 341—348.
633. *Stevenson D. J.* Hydrogen in the Earth's core.—Nature, 1977, vol. 288, p. 130—131.
634. *Stewart R. M.* Composition and temperature of the outer core.—J. Geophys. Res., 1973, vol. 78, N 14, p. 2586—2597.
635. *Strens R. G. J.* Behaviour of iron compounds at high pressures and the stability of Fe₂O in planetary mantles.—In: The physics and chemistry of minerals and rocks. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1976, p. 545—554.
636. *Striffler M. E., Barsh G. K.* Elastic and optical properties of stishovite.—J. Geophys. Res., 1976, vol. 80, N 14, p. 2453—2466.
637. *Sumino J.* The elastic constants of Mn₂SiO₄, Fe₂SiO₄ and Co₂SiO₄ and the elastic properties of olivine group minerals at high temperatures.—J. Phys. Earth, 1979, vol. 27, p. 209—238.
638. *Syono J., Goto T., Nakai J., Nakagawa I.* Shock compression study of transition metal oxides.—In: Proc. 4th Intern. Conf. on High Pressure. Kyoto, 1974, p. 466—472.
639. *Takahashi H., Gros J., Higuchi H.* et al. Volatile elements in chondrites: Metamorphism or nebula fractionation?—Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 12, p. 1859—1869.
640. *Takahashi T., Bassett W. A.* The composition of the Earth's interior.—Sci. Amer., 1965, vol. 212, N 6, p. 100—108.
641. *Takahashi T., Bassett W. A.* Discussion of preceding paper by R. G. McQueen and S. P. Marsh.—J. Geophys. Res., 1966, vol. 71, N 6, p. 1757.
642. *Tammann G.* Zur Analyse des Erdinnern.—Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1923, Bd. 131, N 1, S. 96—100.
643. *Taylor L. A., Mao H. K.* A high-pressure polymorph of troilite, FeS.—Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Y. B. 70, Wash., 1971, p. 325—326.
644. *Teller E.* On the speed of reactions at high pressures.—J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, N 4, p. 901—903.
645. *Thompson J. B.* Local equilibrium in metasomatic processes. In: Researches in geochemistry/Ed. P. H. Abelson. N. Y.: John Wiley and Sons, 1959, p. 427—457.

646. *Touret J., Bottinga Y.* Equation d'état pour le CO₂; application aux inclusions carboniques.— *Bull. minéral.*, 1979, vol. 102, p. 577—583.
647. *Tozer D. C.* Thermal history of the Earth. I. The formation of the core.— *Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, 1965, vol. 9, p. 95—112.
648. *Turekian K. K., Clark S. P.* Inhomogeneous accumulation of the Earth from the primitive solar nebula.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1969, vol. 6, N 5, p. 346—348.
649. *Ujfen R. J.* A method of estimating the melting point gradient in the Earth's mantle.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1952, vol. 33, p. 893—896.
650. *Urey H. C.* The planets, their origin and development. New Haven: Yale Univ. Press, 1952. 245 p.
651. *Urey H. C.* The atmosphere of the planets.— In: *Handbuch der Physik*. N. Y., 1959, Bd. 52, S. 363—418.
652. *Urey H. C.* On the chemical evolution and densities of the planets.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, vol. 18, p. 151—153.
653. *Urey H. C.* Evidence regarding for origin of the Earth.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, vol. 26, p. 1—13.
654. *Usselman T. M.* Experimental approach to the state of the core: Pt I. The liquid relations of the Fe-rich portion of Fe—Ni—S system from 30 to 100 kb.— *Amer. J. Sci.*, 1975, vol. 275, p. 278—290.
655. *Usselman T. M.* Experimental approach to the state of the core: Part. II. Composition and thermal regime.— *Amer. J. Sci.*, 1975, vol. 275, p. 291—303.
656. *Vaidya S. N., Bailey S., Pasternack T., Kennedy G. C.* Compressibility of fifteen minerals to 45 kilobars.— *J. Geophys. Res.*, 1973, vol. 78, N 29, p. 6893—6898.
657. *Van Bemmelen R. W.* On mega-undations: A new model of the Earth's evolution.— *Tectonophysics*, 1966, vol. 3, N 2.
658. *Van Thiel M., Hord L. B., Gust W. H.* et al. Shock compression of deuterium to 900 kbar.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1974, vol. 9, p. 57—77.
659. *Walsh J. M., Rice M. H.* Dynamic compression of liquids from measurements on strong shock waves.— *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, N 4, p. 815—823.
660. *Walter L. S.* Data on the fugacity of CO₂ in mixtures of CO₂ and H₂O.— *Amer. J. Sci.*, 1963, vol. 261, N 2, p. 151—156.
661. *Wang H. F.* Elastic constants systematics.— *Phys. Chem. Miner.*, 1978, vol. 3, N 3, p. 251—261.
662. *Wang H., Simmons G.* Elasticity of some mantle crystal structures 2, Rutile GeO₂.— *J. Geophys. Res.*, 1973, vol. 78, N 8, p. 1262—1273.
663. *Weidenschilling S. J.* Accretion of the terrestrial planets. II.— *Icarus*, 1976, vol. 27, p. 161—170.
664. *Weidner D. J., Wang H., Ito J.* Elasticity of orthoenstatite.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1978, vol. 17, N 2, p. P7—P13.
665. *Wendlandt R. F., Huebner J. S.* Melting relations of portions of the system Fe—S—O at high pressure and applications to the composition of the Earth's core.— In: *X Lunar and Planetary Sci. Conf. Houston*, 1979, pt 3, p. 1329—1331.
666. *Wigner E., Huntington H. B.* On the possibility of a metallic modification of a hydrogen.— *J. Chem. Phys.*, 1935, vol. 3, p. 764—770.
667. *Wilburn D. R., Bassett W. A.* Isothermal compression of spinel (Fe₂SiO₄) up to 75 kbar under hydrostatic conditions.— *High Temp.-High Press.*, 1976, vol. 8, N 3, p. 343—348.
668. *Wilburn D. R., Bassett W. A.* Isothermal compression of magnetite (Fe₃O₄) up to 70 kbar under hydrostatic pressure conditions.— *High Temp.-High Press.*, 1977, vol. 9, N 1, p. 35—39.
669. *Wilburn D. R., Bassett W. A.* Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview.— *Amer. Mineral.*, 1978, vol. 63, N 5—6, p. 591—596.

670. *Wilburn D. R., Bassett W. A., Sato Y., Akimoto S.* X-ray diffraction compression studies of hematite under hydrostatic isothermal conditions.— *J. Geophys. Res.*, 1978, vol. 83, N B7, p. 3509—3512.
671. *Williams R. J.* Reaction constants in the system $\text{Fe—MgO—SiO}_2\text{—O}_2$ at 1 atm between 900 and 1300°C: Experimental results.— *Amer. J. Sci.*, 1971, vol. 270, p. 334—360.
672. *Wood J. A.* Physics and chemistry of meteorites.— In: *The Solar system*. N. Y., 1963. Vol. 4. The Moon, Meteorites and Comets, p. 337—401.
673. *Wyllie P. J.* Mantle fluid compositions buffered by carbonates in peridotite — $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— *J. Geol.*, 1977, vol. 85, p. 187—207.
674. *Wyllie P. J., Huang W. L.* High CO_2 solubilities mantle magmas.— *Geology*, 1976, vol. 4, p. 21—24.
675. *Yagi T., Bell P. M., Mao H. K.* Phase relations in the system MgO—FeO—SiO_2 between 150 and 700 kbar at 1000°C.— *Annu. Rept Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash.*, 1978—1979, vol. 78, p. 614—618.
676. *Yagi T., Ida Y., Sato Y., Akimoto S.* Effects of hydrostatic pressure on the lattice parameters of Fe_2SiO_4 olivine up to 70 kbar.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1975, vol. 10, N 4, p. 348—354.
677. *Yamamoto K., Akimoto S.* The system $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ at high pressures and temperatures—stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinochumite and 10 Å-phase.— *Amer. J. Sci.*, 1977, vol. 277, N 3, p. 288—312.
678. *Yamaoka S., Fukunaga O., Saito S.* Phase equilibrium in the system $\text{MgO—H}_2\text{O}$ at high temperatures and very high pressures.— *Amer. Ceramic Soc. J.*, 1970, vol. 53, N 4, p. 179—181.
679. *Zhukov A. A., Snezhnoi R. L.* The iron-carbon system. New developments—III. The iron-diamond phase diagram.— *Acta met.*, 1975, vol. 23, N 9, p. 1103—1110.
680. *Zukas E. G., Fowler C. M., Minshall F. S., O'Rourke J.* The behaviour of iron-silicon alloys under impulsive loading.— *Trans. AIME*, 1963, vol. 227, p. 746—753.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Часть первая	
ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ СВЕРХ- ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	7
Глава 1. Термодинамические константы веществ при сверхвысоких давлениях	7
Глава 2. Термодинамика гетерогенных химических реакций в закры- тых и открытых системах при сверхвысоких давлениях	32
Характеристика закрытых и открытых систем	32
Независимые переменные	32
Уравнение смещенного равновесия	35
Химический потенциал и фугитивность газов в газовых смесях и химических реакциях	38
Термодинамика химических реакций в закрытых системах	42
Реакции гидратации — дегидратации	42
Реакции карбонатизации — декарбонатизации	51
Окислительно-восстановительные реакции	56
Термодинамика химических реакций в открытых системах	58
Влияние температуры, давления и состава на фугитивность газов Связь между фугитивностью газов и тепловым эффектом реакции Инверсия знака теплового эффекта гетерогенных химических реак- ций в открытых системах	58 61 64
Экспериментальные исследования процессов восстановления и раз- ложения химических соединений под действием высокого давления	72
Влияние давления на химические превращения в веществе	73
Об отсутствии прямой корреляции между стандартным тепловым эффектом и давлением разложения веществ	79
Глава 3. Возможность металлизации окислов при сверхвысоких статических давлениях	81
Термодинамическая характеристика природы металлизации окислов под давлением	81
О нагревании проводящего SiO_2 под давлением	86
О возможности разложения окислов на твердые фазы	87
Сравнение результатов термодинамических расчетов с результатами экспериментов по металлизации	87
Часть вторая	
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕМЛИ	90
Глава 4. Физико-химические процессы в протопланетном облаке	92
Равновесная модель конденсации	93
Термодинамический подход	93
Фракционирование химических элементов	101
<i>P-T</i> условия аккреции	104

Окислительно-восстановительные условия в протопланетном облаке	106
Неравновесные конденсационные модели	111
Конденсация из переохлажденного газа	111
Конденсация из плазмы	114
Модели аккумуляции	114
Общие замечания	123
Глава 5. Химический состав ядра Земли	126
Варианты нежелезного ядра	127
Водород в составе ядра	127
Гипотеза металлизированного ядра	129
Варианты железного ядра	133
Вхождение кислорода в состав ядра	134
Вхождение серы в состав ядра	139
Вхождение углерода в состав ядра	145
Вхождение никеля и кремния в состав ядра	154
Взаимодействие ядра и мантии Земли	178
Глава 6. Ранняя стадия химической эволюции Земли	181
Крупномасштабные механические движения в недрах Земли	181
Крупномасштабные физико-химические процессы в недрах Земли	187
Термодинамическая характеристика исследуемых процессов	187
Окислительно-восстановительные условия в недифференцированной Земле	193
Энергетика химических реакций	207
Формирование ядра	214
Дегазация Земли при ее дифференциации	219
Устойчивость водосодержащих фаз и карбонатов в мантии Земли	219
Возможная эволюция состава древней атмосферы Земли	229
Заключение	240
Литература	249

ОЛЕГ ЛЬВОВИЧ КУСКОВ,
НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ ХИТАРОВ

**Термодинамика
и геохимия ядра
и мантии Земли**

Утверждено к печати
ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского

Редактор издательства А. В. Копп
Художник Е. Н. Вольнов
Художественный редактор И. Ю. Нестерова
Технический редактор Н. П. Кузнецова
Корректор М. М. Баранова

ИБ № 24507

Сдано в набор 15.10.81.
Подписано к печати 12.03.82.
Т-04163. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага книжно-журнальная
Гарнитура литературная
Печать высокая
Усл. печ. л. 17,5. Усл. кр.-отт. 17,5
Уч.-изд. л. 19,4. Тираж 1300 экз. Тип. зак. 5582
Цена 3 р. 30 к.

Издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 91

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

В издательстве

«НАУКА»

готовится к печати

Ю. А. Павлова и Э. Л. Рейнлиба

**ГРАВИТАЦИОННЫЕ АНОМАЛИИ
И ГРАНИТОИДНЫЙ МАГМАТИЗМ
ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА.**

На основании анализа геолого-геофизических (преимущественно гравиметрических) данных выполнено районирование рассматриваемых территорий по типу земной коры с выделением гранитизированных и негранитизированных блоков, установлены причинно-следственные связи в ряду: гранитоидный магматизм — тектогенез — эндогенная рудная минерализация, решаются вопросы строения отдельных тектонических структур и зон гранитизации в целом. Для районов интенсивного проявления мезозойско-кайнозойского магматизма юга Дальнего Востока устанавливаются пространственная парагенетическая связь процессов гранитизации земной коры, разуплотнения верхней мантии и сводового воздымания дневной поверхности.

Для получения книги почтой заказы просим направлять по адресу: 117192 Москва, Мичуринский пр., 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига», имеющий отдел «Книга-почтой».

- | | |
|--|--|
| 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97
(«Книга — почтой»); | 220012 Минск, Ленинский проспект, 72
(«Книга — почтой»); |
| 370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13; | 103009 Москва, ул. Горького, 8; |
| 320005 Днепропетровск, проспект Гагарина, 24 («Книга — почтой»); | 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; |
| 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95
(«Книга — почтой»); | 630076 Новосибирск, Красный проспект, 51; |
| 375009 Ереван, ул. Туманяна, 31; | 630090 Новосибирск, Академгородок,
Морской проспект, 22 («Книга — почтой»); |
| 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289; | 142292 Пущино Московской обл., МР
«В», 1; |
| 252030 Киев, ул. Ленина, 42; | 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»); |
| 252030 Киев, ул. Пирогова, 2; | 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73; |
| 252142 Киев, проспект Вернадского, 79; | 700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; |
| 252030 Киев, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»); | 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6
(«Книга — почтой»); |
| 277001 Кашинев, ул. Пирогова, 28 («Книга — почтой»); | 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; |
| 343900 Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1; | 450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»); |
| 660049 Красноярск, проспект Мира, 84; | 450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49; |
| 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2
(«Книга — почтой»); | 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 («Книга — почтой»); |
| 192104 Ленинград, Д-120, Литейный проспект, 57; | 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87
(«Книга — почтой»). |
| 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2; | |
| 196034 Ленинград, В/О, 9 линия, 16; | |

«АКАДЕМКНИГА»

3747