

РОЛЬ ВОДОРОДА В СТРУКТУРЕ ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ

В.В.Кузнецов

Предлагается модель, в которой доминирующую роль в структуре вещества Земли, определяемой на основании данных по скоростям распространения сейсмических волн через земные оболочки и характеру распределения плотности земного вещества, играет водород и водородные связи. Модель основана на использовании аналогии свойств фазовых переходов в системах: “ядро-мантия” и “вода-лед”. Показано, что наличие водородных связей в земном веществе объясняет некоторые особенности изменения его плотности и величин скоростей сейсмических волн с глубиной.

ВВЕДЕНИЕ

Авторы многих работ по физике и химии Земли обращаются к факту присутствия водорода в ее недрах. В значительной части, это экспериментальные наблюдения за эманацией водорода при извержении вулканов, землетрясениях, в зонах глубинных разломов и т.п. Кроме этого, наличие в глубинах Земли водорода, в некоторых ее теоретических моделях, способствует объяснению ряда свойств вещества (например, величину электропроводности астеносферы [1]). Складывается впечатление, что наличие водорода в земных глубинах можно считать твердо установленным фактом. В этой связи возникает естественный вопрос: откуда в недрах Земли берется водород? Согласно общепринятой модели “холодной” Земли, в момент ее образования, когда она “собиралась” из отдельных кусочков железа и силикатов, не находится места летучему водороду. В то же время, например, по данным об атмосфере Земли на ее ранних этапах развития, состав земной атмосферы был преимущественно водородным [2]. Этот факт противоречит модели холодной Земли.

Совсем другое “отношение” к водороду в модели “горячей” Земли, разрабатываемой автором [3]. По нашей модели, Земля образовалась вместе с Солнцем и другими планетами и их спутниками в едином процессе и из одного и того же “строительного материала”, в основном, - водорода. Вещество Земли в процессе ее образования отделилось из общей массы протосолнечного диска, было сжато и нагрето до температуры порядка нескольких тысяч градусов при самогравитации. Процесс самосжатия (коллапс) уравнивался растущей величиной внутреннего газокINETического давления. В тот момент, когда газокINETическое давление и давление самогравитации уравнились, самосжатие вещества Земли прекратилось. Земля стала остывать, формируя при этом земную кору, внешнее ядро (при конденсации первично газообразного плотного вещества, которое сохранилось до наших дней как внутреннее ядро), и мантию (при кристаллизации вещества внешнего ядра). Вещество внутреннего ядра, согласно нашей модели, представляет собой перегретый плотный газ (слабоионизированную плазму), состоящий в значительной степени из водорода. В физике обычно вещество в подобном состоянии принято рассматривать как идеальный газ. Мы воспользуемся этим приближением и оценим величину молекулярного веса (μ) вещества внутреннего ядра по формуле скорости звука: $v = \sqrt{\gamma R_g T / \mu}$, где $\gamma = c_p / c_v$ - адиабатический множитель (величина близкая к 1), R_g - газовая постоянная, T - температура, которая может быть оценена как: $T = E / c_p$, где $E = GM^2 / R$ - гравитационная энергия Земли (G - гравитационная постоянная, M - масса и R - земной радиус). Величина T по различным оценкам оказывается порядка 30 000 К. Подставляя вместо v значение скорости Р-волн во внутреннем ядре (11.2 км/с),

получаем величину μ порядка 10. Это значение можно интерпретировать как среднюю величину молекулярного веса системы, состоящей, например, из двух атомов водорода и одного атома кремния, или - одного атома железа и пяти атомов водорода и т.п. В любом случае, модель горячей Земли предполагает наличие водорода как во внутреннем ядре, так и в других ее оболочках (естественно, в значительно меньших концентрациях). Воспользуемся введенным в работе [1] параметром, характеризующим отношение концентраций “водород/кремний” (H/Si). Этот параметр во внутреннем ядре (по нашей модели) примерно равен единице (точнее, 0,66). Согласно Карато, на глубине 100 км величина H/Si порядка 10^{-3} - 10^{-4} . Весьма грубые оценки показывают, что на границе ядро-мантия H/Si будет около 0,2 - 0,3 и т.д.

Присутствие водорода в веществе земных оболочек позволяет воспользоваться его удивительной и уникальной способностью образовывать т.н. водородные связи между элементами (атомами, молекулами, ионами и т.п.) вещества. Как будет следовать из дальнейшего изложения, этот подход позволяет найти объяснение свойств и структуры земного вещества альтернативное общепринятой точке зрения.

Итак, вода и лед с их водородными связями обладают уникальными аномальными свойствами. Свойства системы “вода-лед” (резкое изменение плотности и скорости звука на границе жидкость-кристалл) в значительной мере похожи на свойства системы “ядро-мантия” (см. рис. 1). Это обстоятельство позволяет нам использовать теории и модели, разработанные для объяснения свойств воды, для объяснения свойств и структуры вещества земных оболочек. Однако, прежде чем перейти к построению нашей модели, приведем некоторые сведения о свойствах воды, льда и водородных связей.

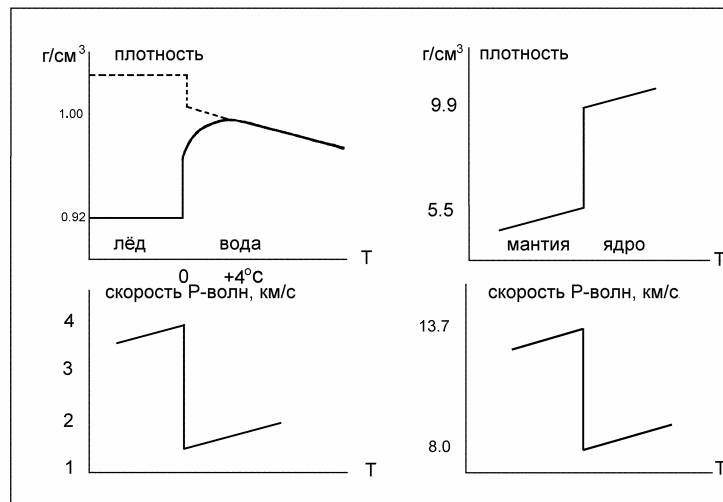


Рис. 1. Изменение плотности и скорости звука на границе лед-вода - а; и мантия-ядро - б.

ВОДА, ЛЕД И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Вода и лед, это самое распространенное вещество во Вселенной, и в то же время, это самое необычное вещество, обладающее самыми “аномальными” (по сравнению с другими “нормальными” веществами) свойствами. Аномальные свойства воды настолько привычны, что о них обычно не задумываются. Еще Галилей заметил, что жизнь на Земле обязана проявлению водой ее аномальных свойств. Физические и химические свойства воды и льда обсуждаются в научной литературе не менее 200 лет. Аномальное поведение воды обязано, как известно, наличию у нее водородных связей. Вещества, так же обладающие водородными связями, ведут себя аналогично воде. Водородная связь, это

тип связи между атомами, промежуточный между валентной и Ван дер-Ваальсовой связями. Эта связь может образоваться при наличии атома Н между двумя электроотрицательными атомами, причем с одним из них атом Н связан ковалентной связью. Природа водородной связи состоит в том, что электронная плотность на линии Н...О (N, F и т.п.) смещается к отрицательному атому. Это способствует сближению электронов отрицательных атомов соседних молекул. В результате расстояния О - О, О - N и т.п. становятся значительно меньше чем они были бы без атома Н. Явление укорочения длины атомных связей двух молекул А и В: А - В (без водорода) и А - Н...В (с присутствием атома водорода), иллюстрирует таблица 1 [4].

Таблица 1.

Н - связь	энергия ккал/моль	расстояние в Å А - В	расстояние в Å А - Н...В
слабая	0.1 - 1.0	3.0 - 3.5	2.0 - 2.5
средняя	5.0 - 15.0	2.7 - 3.0	1.7 - 2.0
сильная	20 - 60	2.2 - 2.5	1.1 - 1.2

Из таблицы 1 следует, что наличие (сильной) водородной связи приводит к тому, что расстояние между атомами уменьшается примерно вдвое.

Плотность льда меньше плотности воды. Это свойство отличает воду и другие вещества, обладающие водородными связями, от прочих, у которых плотность вещества в твердом кристаллическом состоянии всегда выше, чем плотность его расплава. При переходе жидкости в твердое состояние, молекулы большинства веществ в обычном состоянии располагаются теснее, а само вещество становится плотнее. Однако, это совсем не так у воды. Охлаждая воду, можно наблюдать за поведением ее плотности (см. рис. 1-а). В начале плотность ведет себя обычным образом: вода при охлаждении становится все плотнее и плотнее. После охлаждения ее до температуры 4 °С она, вопреки общим представлениям, становится легче, а замерзая и образуя лед, еще легче.

Вода представляет собой гидрид кислорода. Сравним ее свойства со свойствами гидридов элементов, входящих так же как кислород в шестую группу таблицы Менделеева. Данные по температурам плавления и кипения этих гидридов приведены в таблице 2. В четвертой строке таблицы указаны примерные величины температур плавления и кипения воды, если бы она была обычным гидридом, и не обладала бы водородными связями. Оценка получена в предположении об обратной зависимости температур плавления и кипения от величины молекулярного веса. Эта зависимость достаточно четко прослеживается для гидридов первых трех столбцов таблицы. Из таблиц 1 и 2 видно, насколько наличие водородных связей меняет не только плотность упаковки вещества, но и его термодинамические характеристики: Наличие водородных связей в веществе, в нашем случае в воде, приводит к повышению его температуры плавления примерно на 95, а температуры кипения, на 170 градусов. Если бы вода не обладала способностью к образованию водородных связей, то в нормальных условиях она находилась бы только в газообразном состоянии и превращалась в жидкость при температуре порядка -70 °С.

Таблица 2

	Гидриды:	Т плав. (°С)	Т кип. (°С)	Молек. вес:
1	H ₂ Te	- 60	- 5	129.6
2	H ₂ Se	- 65	- 40	81
3	H ₂ S	- 85	- 60	34

4	H ₂ O	- 95	- 70	18
5	H ₂ O	0	100	18

Природа аномального поведения воды была предметом исследований более 200 лет тому назад Генри Кавендиша и Антуана Лавуазье. Они заложили основы современного понимания природы воды. В 1910 г. физики, американец П. Бриджмен и немец Г. Тамман, обнаружили, что лед может образовывать несколько полиморфных кристаллических модификаций. Понятие о водородных связях было впервые введено в 1920 г. американскими учеными У. Латимером и У. Родебушем. С этих пор водородные связи являются предметом фундаментальных исследований. Английский ученый Уильям Брэгг, разработавший рентгеноструктурный метод анализа кристаллов, обнаружил, что каждая молекула H₂O во льду окружена четырьмя другими молекулами. В 1932 году ученик Брэгга проф. Д. Бернал совместно с Р. Фаулером [5] разработали теорию молекулярной структуры воды, основанную на интерпретации рентгенографических данных льда. В основе их теории были положены представления о воде как о трехмерной структуре с четверной координацией.

Рентгенографические исследования льда показывают, что ядра кислорода располагаются в нем так же, как атомы кремния в решетке тридимита. Структура жидкой воды, согласно Берналу и Фаулеру, напоминает структуру кварца. При этом каждая молекула H₂O окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами. (Тридимит и кварц, это два различных кристаллических состояния кремнезема SiO₂. Химический состав и молекулярные структуры их одинаковы, а плотность кварца выше примерно на 10 %. Это различие обусловлено тем, что, имея одинаковые расстояния между атомами и ближайшими молекулами (т.е. первые координационные сферы), у кварца и тридимита различаются вторые координационные сферы: 4.2 Å - у кварца и 4.5 Å - тридимита). В последствии выяснилось, что эта аналогия не более чем образное представление воды и льда, т.к. кварцеподобных структур в жидкой воде обнаружить не удалось.

Стоит упомянуть идеи Л. Полинга, который в 1952 году высказал предположение, что структура воды подобна структуре клатратных гидратов. Полинг предполагал, что у льда и воды, находящейся при различной температуре, количество водородных связей весьма различается. По его данным при 0° С около 15 % водородных связей оказываются разорванными. По характеру зависимости диэлектрических свойств воды от температуры, удалось выяснить, что при 25° С в жидкой воде 67 % всех молекул H₂O сохраняют все четыре водородные связи, 23 % - три водородные связи, 7,6 % - две связи и лишь 0,2 % полностью свободные молекулы. Английский физик Д.Ж.Попл предположил, что водородные связи вообще не рвутся, а всего лишь “изгибаются”. Перестройка структуры воды, по Поплу, происходит именно благодаря “изгибанию” водородных связей. Холл предложил рассматривать воду как ассоциат, состоящий из двух структур: обычной и плотноупакованной. Упомянем еще одно, весьма важное свойство водородных связей. Оно называется кооперативностью и означает, что образование одной водородной связи способствует возникновению рядом следующих связей. Идея кооперативности основывается на том, что для образования системы водородных связей требуется меньше энергии, чем арифметическое сложение энергий отдельных связей.

Хорошо известен и широко используется метод определения термодинамических параметров вещества по скорости звука. Суть метода состоит в использовании связи скорости звука (v) с сжимаемостью вещества: $\beta_{ad} = 1/\rho v^2$, $\beta_t = \beta_{ad} + \alpha^2 T/\rho c_p$, где β_{ad} - адиабатическая сжимаемость; β_t - изотермическая сжимаемость; ρ - плотность; T - температура; c_p - теплоемкость при постоянном давлении; α - термический коэффициент

расширения. Эти уравнения интегрируются на основе допущения о постоянстве отношения адиабатической и изотермической сжимаемостей, что более или менее справедливо для сравнительно невысоких давлений. Например, в [6] плотность и теплоемкость воды были определены вплоть до давлений 7 000 атм. в диапазоне изменения температуры от 20 до 80 °С. В этой работе получены точные уравнения для определения термодинамических свойств газообразных и конденсированных сред по измерениям скорости звука. Показано, что с ростом давления плотность воды линейно возрастает, а теплоемкость - уменьшается. Авторы гарантируют корректность метода и стабильность результатов расчета термодинамических характеристик воды. Возникает естественное желание воспользоваться этими результатами для оценки параметров воды при мегабарных давлениях. По-видимому, нет достаточных оснований аппроксимировать ход увеличения плотности воды к таким величинам давления. Тем не менее, для грубой оценки, если воспользоваться результатами этой работы, то плотность воды при давлении в миллион атмосфер должна быть порядка 10 г/см³, что примерно соответствует величине плотности вещества Земли на соответствующей этому давлению глубине. В дальнейшем, для оценки параметров структуры вещества Земли будем использовать величину скорости звука (сейсмических волн) и принятые в моделях Земли величины плотности.

СКОРОСТЬ ЗВУКА, ПЛОТНОСТЬ И СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА МАНТИИ

Воспользуемся методом оценки величины сжимаемости (β) разработанным для ионных кристаллов [7]. Величина сжимаемости:

$\beta = 18R^4/(n - 1) e^2 A$. Обычно это выражение используется для вычисления не сжимаемости, которая известна из эксперимента, а величины n (n - показатель степени потенциала взаимодействия, для кристаллов; величина n порядка 10 [7]). Здесь e - заряд электрона, R - расстояние между ближайшими атомами кристалла, а величина A - постоянная Маделунга. В этой формуле для нас представляет интерес оценить величину R по известному распределению скорости звука (скорости P -волны) в мантии. Однако, прежде следует несколько слов сказать о том, что представляет собой величина A .

Межатомное взаимодействие обусловлено перекрытием электронных оболочек соседних атомов, которое может быть записано в форме Борна-Майера: $C \exp(-R/b)$, (C и b - эмпирические константы) плюс вклад потенциальной энергии e^2/R кулоновского взаимодействия. Последний может быть представлен как энергия Маделунга [8] $\Phi_{M(R)}$: $\Phi_{M(R)} = - N A e^2/R$. Здесь N - плотность атомов (ионов) в кристалле. Сумма Маделунга одномерного ионного кристалла, состоящего из цепочки $2N$ ионов с чередующимся зарядом $\pm q$, характеризуется взаимодействием вида:

$$\Phi(x_{ij}) \left\{ \begin{array}{l} (C/x^n - q/x) \quad - \text{ для ближних соседей,} \\ \pm(q^2/xr_{ij}) \quad - \text{ для остальных случаев,} \end{array} \right.$$

C - константа, n - целое число, xr_{ij} - расстояние между i -м и j -м атомами, x - расстояние между ближайшими соседями. Постоянная Маделунга: $A/x = \sum (\pm 1)/xr_{ij} = 2(1/x - 1/2x + 1/3x - 1/4x + \dots)$, или $A/x = (2/x) \ln(1+y)$, при $y = 1$, $A = 2 \ln 2$. Например, для NaCl сжимаемость $\beta = 3.3 \cdot 10^{-12}$ см²/дин, $A = 1.75$, $R = 2.81$ А, $n = 9.1$.

Однозначно оценить величину R по данным о сжимаемости (воспользовавшись данными о распределении скоростей P -волн по глубине мантии) не представляется возможным, однако можно оценить сочетание $R^4/(n - 1)A$. Данные по R можно получить из кривой распределения плотности по глубине мантии, полагая, что химический состав ее на глубине от 700 до 2900 км (в зоне т.н. континуума) постоянен. Положим, что мантия состоит из SiO₂ (что, очевидно, не совсем верно), тогда величина R (в Å) может быть

оценена по формуле: $R \approx (100/\rho)^{1/3}$, где ρ - плотность вещества мантии (в г/см³). (Цифра 100, это результат умножения молекулярного веса SiO₂ (60) на массу протона $m = 1,6 \cdot 10^{-24}$ г). Эта зависимость изображена на рис. 2-б. Параметр $(n - 1)A$ незначительно (примерно на 1/3) меняется по глубине (от 100 до 2900 км), что говорит о некоторой, весьма незначительной перестройке ионной кристаллической структуры вещества мантии.

Как следует из рис. 2-б, расстояние R между ближайшими атомами (ионами) в кристаллической структуре вещества мантии меняются от примерно 3 \AA на глубине 100 км до $2,6 \text{ \AA}$ - на глубине 2900 км. Здесь мы не учитываем изменений структуры, плотности и, соответственно, величины R в области фазовых переходов происходящих на глубинах 420 и 670 км. Нас интересует область т.н. континуума, в которой наблюдается плавное изменение скоростей звука (P- и S-волн) и плотности в наиболее глубоких слоях мантии. Можно ли получить требуемое по модели изменение величины R для SiO₂? Оказывается можно ... Выше мы отмечали, что параметр H/Si меняется от величины 0,2 - 0,3 на глубине 2900 км до 0,001 - на глубине 100 км. Температура вещества мантии на этом расстоянии изменяется примерно в 3 раза (от 2 000 К до 6 000 К). Удельная энергия так же меняется примерно в 3 раза (от 40 до 120 ккал/моль). Как следует из табл. 1 (3-я строчка), величина R за счет водородных связей может уменьшиться в два раза. Для ориентировочных расчетов примем, что наличие водородной связи уменьшает величину R от ее начального значения $R_0 = 3 \text{ \AA}$ вдвое. Приняв эти условия, не возникает проблем в подборе такой концентрации H/Si, чтобы изменение величины плотности вещества мантии соответствовало принятой модели Земли. Эта зависимость изображена на рис. 2-в. Наша ориентировочная оценка H/Si = 0,2-0,3 на глубине 2900 км примерно подтверждается (H/Si = 0,3) расчетами концентрации водорода при подгонке необходимой величины плотности. Относительная концентрация водорода оценивалась по формуле: $H/Si = 1 - (R/R_0)^3$.

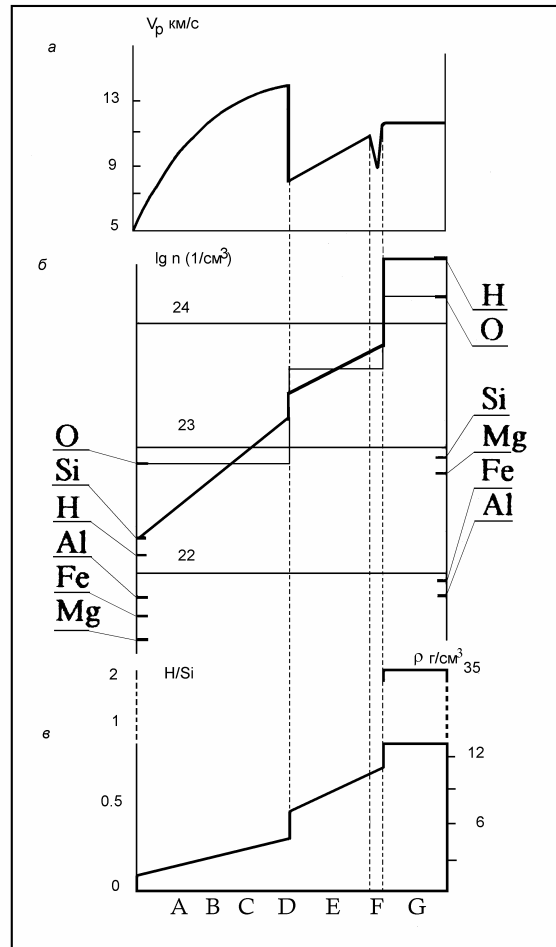


Рис. 2. Распределение скорости Р-волн и величины плотности по глубине Земли - а; величины R - б; отношения H/Si - в.

В последнее время наибольший интерес у исследователей, занимающихся изучением особенностей строения мантии, вызывает D'' -слой. Это слой толщиной примерно 300 км располагается на границе мантии с внешним ядром. Сравнительно недавно было обнаружено [9], что скорость S -волн на внешней (относительно ядра) границе этого слоя резко возрастает от 7,1 до 7,3 км/с. Согласно мнению большинства исследователей, D'' -слой является тем местом, где происходит генерация плюмов [10]. Почему это происходит, каков механизм процессов, происходящих в D'' -слое? Эти и другие, подобные вопросы остаются пока не выясненными...

Разрабатываемая нами модель горячей Земли внутренне непротиворечива и самосогласованна. Если она в принципе верна, то мы должны в самой модели найти естественные и очевидные ответы на подобные вопросы. Согласно нашей модели, в области границы ядро-мантия реализуется фазовый переход первого рода "кристаллизация-плавление". В принципе, здесь вещество может, как кристаллизоваться из расплава ядра при соответствующих pT -условиях, так и плавиться при их изменении. Обратим внимание на то, что плотность расплава примерно на 4 г/см^3 больше чем плотность вещества в кристаллическом состоянии. Как мы отмечали, наличие водородных

связей (концентрация H/Si) играет решающую роль в нашей модели. Следовательно, увеличение плотности расплава относительно кристаллического состояния вещества, либо обязано увеличению концентрации H/Si, либо “изгибанию” водородных связей, как это предлагал Попл. Если рТ-условия соответствуют преимуществу процессов плавления (и сжатия Земли) над процессами кристаллизации и в области фазового перехода (на границе ядро-мантия) имеется необходимая концентрация H/Si, - плавление реализуется. Если необходимой концентрации H/Si нет, то избыток тепла может пойти на нагрев близлежащего слоя мантии - D”-слоя. Вещество D”-слоя при этом перегревается, становится легче вещества вышележащего слоя и “всплывает”.

Сделаем еще одно замечание по поводу вещества D”-слоя. В процессе реализации фазового перехода “кристаллизация-плавление” вещество, если не принимать специальных мер, затвердевает сначала в стеклообразном, метастабильном состоянии. Если создаются необходимые условия, то впоследствии стекло кристаллизуется. Вещество в стеклообразном состоянии (состоянии переохлажденной жидкости) легче (это относится к воде и веществам с водородными связями) чем жидкость (расплав) и кристаллическое состояние. Возможно, именно то обстоятельство, что в D”-слое вещество мантии находится в метастабильном стеклообразном состоянии, приводит к увеличению скорости S-волн на границе его с кристаллическим D’-слоем. Метастабильное вещество D”-слоя легко перегревается при незначительных изменениях рТ-условий и способно к образованию т.н. плюмов.

ВНЕШНЕЕ ЯДРО

Внешнее ядро жидкое и конвективное, поэтому структура его вещества, по всей видимости, должна быть более или менее равномерной и однородной по глубине. Известно, что скорость звука и плотность вещества ядра более или менее равномерно увеличиваются по глубине. Как мы отмечали выше, могут быть две причины повышения плотности жидкости (расплава) с повышением давления. Это, либо увеличение концентрации водородных связей, либо их “изгибание”. Возможно, вторая причина, так же как как первая, имеет место в нашем случае. Тем не менее, рассматривать ее не будем, так как идея Попла не нашла удовлетворительной теоретической проработки. Таким образом, остановимся на первой идее. Конвекция вещества внешнего ядра, казалось бы, должна основательно его “перемешать” и выравнять по глубине концентрацию H/Si. Однако, если внутреннее ядро является источником водорода, постоянно “подпитывающим” другие оболочки Земли, то вдоль радиуса внешнего ядра возникает градиент концентрации H/Si и концентрации водородных связей. В этом плане, вещество внешнего ядра можно рассматривать как двухструктурную жидкость, состоящую из “обычной” компоненты (структуры) и компоненты переуплотненного вещества. Изотермическая сжимаемость такой жидкости равна [7]:

$$\beta_t = (V_2/V) \beta_2 + (V_1\beta_1 - V_2\beta_2) k_1 / V + (\Delta V^2/VRT) k_1 (1 - k_1).$$

Первые два члена этого уравнения представляют упругую часть сжимаемости жидкости, последний член - структурную сжимаемость, связанную с перестройкой жидкости при изменении давления. Здесь k_1 - концентрация обычной компоненты, $V = k_1V + k_2V$, β_1 и β_2 - сжимаемости первой (обычной) и второй (переуплотненной) фаз. Уравнение описывает зависимость сжимаемости от температуры. Увеличение температуры приводит к увеличению межмолекулярных расстояний, что ведет к увеличению β . Увеличение относительного числа молекул во второй структуре, которая более упакована, чем первая ($\beta_1 > \beta_2$), приводит к уменьшению β . С температурой уменьшается структурная часть сжимаемости, что ведет к уменьшению β . Эти рассуждения носят качественный характер и не претендуют на количественные оценки.

К качественным оценкам можно отнести так же использование для жидкости (и расплава) т.н. правила Рао. Согласно этому правилу [7], отношение температурного коэффициента скорости звука в жидкостях к температурному коэффициенту объемного расширения, остается постоянным и равным примерно трем. Отсюда следует соотношение Рао: $v^{1/3}(\mu/\rho) = Ra$, здесь v - скорость звука, μ и ρ - молекулярный вес и плотность жидкости. Плотности и скорости звука в веществе внешнего ядра известны. Это позволяет оценить изменение величины μ по глубине, если наша жидкость подчиняется правилу Рао. Согласно этому правилу, величина μ должна возрастать по мере приближения к границе внутреннего ядра. Обратим внимание на то, что при увеличении μ должна уменьшаться концентрация H/Si (см. рис 2-в), т.к., в определенном смысле, $\mu \sim 1/(H/Si)$. Поэтому, даже если расплавленное состояние внешнего ядра подчиняется правилу Рао, оценить изменение величины μ по нему нельзя, т.к. значительно больший вклад в это значение дает внешняя концентрация H/Si, которая подбирается таким образом, чтобы плотность и скорость звука соответствовали величинам, наблюдаемым экспериментально. Аналогично воде, на границе кристалл-расплав концентрация водородных связей резко возрастает. Среднее расстояние между атомами на этой границе уменьшается от 2,6 Å до 2,2 Å, концентрация H/Si возрастает от 0,3 до 0,5, а молекулярный вес уменьшается от 21 до 17 (рис. 2). Тенденция увеличения H/Si сохраняется вплоть до границы внутреннего ядра.

ВНУТРЕННЕЕ ЯДРО И F-СЛОЙ

Скорость звука во внутреннем ядре, в отличие от других земных оболочек, практически постоянна на всей длине его радиуса и равна 11,2 км/с. (Это свойство внутреннего ядра нигде в литературе специально не обсуждалось, хотя явно его достойно). Несмотря на то, что внутреннее ядро было обнаружено И. Леманн еще 60 лет тому назад [11], его свойства (плотность, добротность и пр.) до сих пор обсуждаются в научной литературе. Дело в том, что оценки термодинамических и структурных параметров вещества внутреннего ядра далеко не однозначны. Принято считать, что внутреннее ядро представляет собой кристаллическое железо. Как мы отмечали, согласно нашей модели горячей Земли, внутреннее ядро представляет собой горячий, пересжатый газ (плазму). Его плотность (в пределе) могла бы достигать 35 г/см³. Реально плотность, по-видимому, меньше. В свое время Буллен оценил плотность вещества внутреннего ядра примерно в 20 г/см³. (Т.н. модель "В"). Как показали недавние исследования, рассчитанная величина добротности внутреннего ядра равна измеренной (по затуханию собственных колебаний), только при условии использования при расчетах модели "В" [12].

Выше (во введении) мы оценивали величину μ по величине скорости звука во внутреннем ядре и она оказалась равной 10. Вещество внутреннего ядра, согласно нашей модели, сжато внутренним давлением до такой степени, что ионы скорее напоминают кристаллическую структуру, подобную металлу, а электроны, так же как в металле, "свободны". Ионы можно представить как твердые невзаимодействующие сферы. В этом случае, можно воспользоваться известной формулой скорости звука, рассчитанной для модели твердых невзаимодействующих сфер [7]: $v = \sqrt{3kT/m} (1 + pd/kT)$. Здесь p - одномерное давление, d - диаметр частицы ($d = R$, в нашей модели), m - ее масса. Из этой формулы можно получить: $(\partial v/\partial T)_p = 1/2T(3kT/m)^{1/2} (1 - pd/kT)$. При $pd/kT > 1$, температурный коэффициент скорости положителен, при $pd/kT < 1$, - отрицателен. Скорость v остается постоянной (что и наблюдается в G-ядре) при $(pd/kT) = 1$. Прежде чем оценить величину d (R), необходимо выяснить, что такое одномерное давление p . Положим, что величина p , это давление в центре Земли, деленное на площадь поверхности внутреннего ядра, тогда величина d (или, R) равна примерно: $R = 1,5 \text{ Å}$.

Такое же значение R получается при оценке его по величине плотности. Концентрация H/Si во внутреннем ядре, как мы отмечали выше, $2/3$, или $0,66$ (см. рис 2-в).

Как и в случае с плотностью вещества внутреннего ядра, распределение скоростей звука (P -волн) в области слоя, пограничного с внутренним F -слоем (по Буллину) неоднозначно. Воспользуемся трактовкой Джеффриса, согласно которой, скорость звука на границе F -слоя и E -ядра уменьшается от $10,4$ до $9,5$ км/с, а затем, возрастает до $11,2$ км/с на границе F -слоя и внутреннего G -ядра (рис. 2-а). Заметим, что поведение скорости P -волн в области F -слоя типично для скорости звука в двухфазной среде [13]: в области фазового перехода на границе жидкость-пар она всегда меньше скорости звука в жидкости (1-я фаза) и меньше скорости звука в газе (2-я фаза): Скорость звука в жидкости с небольшим количеством пара в виде пузырьков ($v_{ж}$):

$v_{ж} = U_{цр} V_1 / R_g T \sqrt{c_{p1} T}$, V_1 - удельный объем первой фазы. Скорость звука в паре (газе) с незначительным количеством жидкости в виде капелек ($v_{г}$): $1/v_{г}^2 = \mu/RT - 2/U + c_{p2} T/U^2$. Сравнивая скорости $v_{ж}$ и $v_{г}$ со скоростями в жидкости и газе, видим, что они действительно меньше.

Аналогичная картина понижения скорости P -волн наблюдается в области F -слоя. Это обстоятельство подтверждает нашу модель, согласно которой в переходном F -слое имеет место фазовый переход первого рода “конденсация-кипение”.

В последние годы в результате проведенных исследований большого количества сейсмических трасс, проходящих через внутреннее ядро, а так же при изучении спектров собственных колебаний внутреннего ядра, было обнаружено явление его сейсмической анизотропии. Суть явления анизотропии состоит в том, что скорость волн, проходящих по G -ядру вдоль оси вращения Земли оказалась на несколько процентов выше, чем скорость P -волн, проходящих через ядро вдоль экватора [14]. Более того, было выяснено, что эта анизотропия свойственна не всему объему ядра, а сосредоточена в сравнительно тонком слое (70 км), непосредственно примыкающем к F -слою со стороны G -ядра. В физике такие образования принято называть двумерными $2D$ -структурами.

Следует упомянуть ряд работ, в которых исследовались свойства плотной астрофизической плазмы [15, 16]. Показано, что при rT -условиях, приближающихся к тем, которые, мы предполагаем, имеют место в области внутреннего ядра Земли, плазма проявляет квантовые свойства. Они, оказывается существенными в том случае, когда волна Де Бройля электронов становится сравнимой с расстоянием между атомами. Например, при температуре $30\ 000$ К длина волны Де Бройля оказывается порядка 10 А. Квантовые свойства становятся доминирующими в плазме в том случае, когда силы кулоновского взаимодействия (энергия $E_e = Ze^2/r_e$, r_e - радиус экранирования) больше кинетической энергии ($E_k = kT$). В частности, при достижении параметра $\Gamma > 128$ ($\Gamma = E_e/E_k$), в плазме (железа) [16] возможно возникновение $2D$ -структуры и Вигнеровского электронного кристалла. Акустические свойства такой двумерной кристаллической структуры могут заметно отличаться от свойств окружающей среды. Возможно, обнаруженная недавно анизотропия волновых свойств представляет собой именно Вигнеровскую кристаллизацию. (Эта идея, если ее удастся убедительно доказать, может оказаться очень плодотворной в модели генерации магнитного поля Земли).

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вещество земных оболочек, по-видимому, никогда не будет доступно для прямого химического анализа и определения его структуры. Это, возможно, не относится к анализу вещества, находящегося на глубинах в $10 - 20$ км, которых человечество еще способно достичь, а так же не относится к магматическим породам и различным глубинным

флюидам. Практически вся информация о состоянии вещества Земли получается путем анализа данных по скоростям прохождения через его оболочки сейсмических Р- и S-волн, анализа данных по собственным колебаниям, анализа величины плотности вещества и сопоставления этих данных с результатами анализа горных пород, метеоритов и химического состава Солнца, поведением горных пород в лабораторных условиях при вариации рТ-параметров и т.п.

Практически структура вещества исследуется на основании ряда эмпирических правил. Эти правила указывают на качественную связь скорости звука с деталями структуры молекул, определяющими интенсивность межмолекулярного взаимодействия, массу молекул, характер упаковки и т.п. [7]. Физическое содержание этих правил сводится к следующему. Любые структурные особенности, увеличивающие межмолекулярное взаимодействие, в частности, водородные связи, уменьшают сжимаемость, а следовательно, повышают скорость звука. Улучшение упаковки молекул также приводит к росту скорости звука, т.к. влияет на сжимаемость сильнее, чем на плотность. Наоборот, введение в молекулу тяжелых атомов, снижает скорость звука за счет возрастания плотности, если только одновременно не возрастают и силы взаимодействия. В этих правилах выявляются существенные черты строения и взаимодействия молекул, ими полезно руководствоваться при качественном обсуждении экспериментальных данных по скорости звука.

В физике Земли при исследовании структуры вещества земных оболочек принято использовать параметр, показывающий отношение объемного модуля сжатия K_0 к плотности вещества ρ_0 : $\phi_0 = K_0/\rho_0$. Практически ϕ_0 , это тот самый параметр, о котором говорится в правилах. Приведем несколько примеров использования ϕ_0 для выяснения особенностей состава и структуры вещества различных оболочек Земли.

Верхняя мантия (250 - 400 км). Состав верхней мантии определяется из набора горных пород, обладающих плотностью 3,2 - 3,4 и скоростью Р-волн около 8,1 км/с. Этим данным соответствуют только перидотиты и эклогиты [17], или, как их назвал Рингвуд, “пиролиты” (по составу они находятся между базальтом и перидотитом). Верхняя мантия считается гетерогенной средой, состоящей из слоев различного химического состава.

Переходная зона (350 - 900 км). Буллен первым показал, что плотность в пределах переходной зоны растет с глубиной быстрее, чем это можно объяснить сжатием однородного вещества в гравитационном поле Земли. Он пришел к заключению, что в этой зоне должны происходить химические или фазовые (либо и те, и другие) изменения [18]. Считается, что в переходной зоне может происходить целый ряд полиморфных превращений. Некоторые из них наблюдались экспериментально. Например, коэсит (SiO_2 с четверной координацией) превращается в стишовит - полиморфную модификацию с шестерной модификацией Si.

Нижняя мантия (900 - 2700 км). Берч считал, что увеличение скорости сейсмических волн и плотности на глубинах от 900 до 2700 км соответствует представлениям об однородности этого слоя и плавное изменение скоростей и плотности определяются сжатием вещества. Однако, какая бы плотность не принималась и какое бы уравнение состояния не использовалось для приведения плотности к ее величине ρ_0 при нормальном давлении и температуре, выясняется, что ρ_0 должна быть равна 4 - 4,2 г/см³. Получается также, что $\phi_0 = K_0/\rho_0$ при нормальном давлении и температуре должно быть близко к 55-60 (км/с)². Ни одна из распространенных пород не удовлетворяет этому условию. В целом, ϕ_0 для минералов при данной плотности значительно меньше, чем требуемое значение. Фаялит, например, имеет $\rho_0 = 4.07$, но $\phi_0 = 26$ [17]. Чтобы получить приемлемое значение

ρ_0 за счет изменения химического состава, нужно добавить к веществу немалое количество железа. Однако, добавление железа уменьшает ϕ_0 . Сейсмические свойства мантии на самых нижних 200 км аномальны.

Внешнее ядро. Принято считать, что внешнее ядро по своему составу наиболее близко к железным метеоритам. Ядро жидкое и поэтому параметр $\phi_0 = K_0/\rho_0$ точно равен квадрату скорости Р-волн. Эта величина обычно определяется из экспериментов с ударными волнами, путем изучения зависимости давления от плотности и определения наклона кривой этой зависимости. Величина $\phi_0^{1/2}$, характерная для внешнего ядра, ближе всего к аналогичной зависимости железа с некоторой добавкой серы. Поэтому принято, что наиболее вероятный состав внешнего ядра это железо и сера. По другим соображениям, MgO и FeO могут быть растворены в жидком железе в такой степени, что их присутствие в состоянии объяснить плотность ядра.

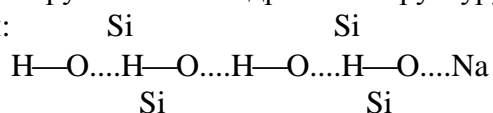
Внутреннее ядро. Обычно считается, что химический состав внутреннего ядра одинаков с внешним, однако, точного определения плотности внутреннего ядра получить практически невозможно потому, что его доля в массе Земли и ее моменте инерции очень мала. Принятые в модели Земли данные о плотности вещества внутреннего ядра не исключают того, что его состав идентичен внешнему ядру.

Приведенные нами примеры исследованы еще Булленом, Берчем и Рингвудом более 30 лет тому назад. Что изменилось в подходе к проблеме за эти годы? Напомним, что суть используемого авторами подхода состоит, в конечном счете, в подборе концентрации некоторых химических элементов таким образом, чтобы по возможности точнее получить соответствие между плотностью и скоростью звука (иначе, подборе параметра ϕ_0). Авторы одной из последних работ, опубликованных на эту тему, уточнили химический состав мантии и ядра, показав, в частности, что в железном ядре должно находиться: 7,3 % Si; 2,3 % S и 4% O [19]. По-видимому, можно сказать, что принципиально новых подходов в решении проблемы структуры земного вещества не предлагалось. Остается, например, под вопросом: по какой причине происходит плавное изменение скорости звука (и плотности) в мантии? Среда здесь ведет себя как континуум. Можно подумать, что в среде плавно изменяется концентрация железа? Однако, согласно развиваемых различными авторами моделей ядра и мантии, такого по всей видимости происходить не может. Количество железа (или другого “тяжелого” элемента) в минералах меняется от одного типа к другому дискретно, поэтому и изменение скорости звука (и плотности) тоже должно быть дискретным. Тем более, что противоречие, о котором мы упоминали, и которое состоит в том, что, добавляя железо для увеличения плотности вещества, величина ϕ_0 уменьшается, остается не решенным.

Предлагаемая нами модель, основанная на учете влияния водорода и водородных связей на величину плотности и параметра ϕ_0 , свободна от этого недостатка. Возникает вопрос о доказательности нашей модели. Прямые наблюдения за структурой горных пород и наличием в них водорода (воды) и водородных связей однозначно ответить на этот вопрос не помогут. Дело в том, что в горных породах земной коры и доступной части литосферы концентрация водорода очень мала для того, чтобы почувствовать эффект их влияния на величины ρ и ϕ_0 . Например, если $H/Si \approx 10^{-3}$ (согласно [1], на глубине 100 км), то соответствующее изменение плотности не более 1 % и т.д.

Имеются ли данные о наличии водорода и водородных связей в горных породах? Положительный ответ на этот вопрос очевиден. Более того, можно привести большое количество литературных данных, подтверждающих присутствие водорода в горных породах. Ограничимся упоминанием работы [20], которая включена в сборник публикаций рабочего семинара, посвященного проблеме воды и водорода в горных

породах. Авторы этой работы изучали наличие воды и водорода в минералах (в природном и синтетическом кварце) с помощью методов инфракрасной спектроскопии. Было показано, что группа OH внедрена в структуру кварца посредством образования водородных связей:



Этот пример подтверждает возможность образования водородных связей (O....H) в горных породах и, возможно, в мантии. Очевидно, что мы не имеем возможности привести такой же наглядный пример, подтверждающий возможность участия водорода и водородных связей в формировании структуры вещества ядра, как внешнего, так и внутреннего.

Наличие водорода во внутреннем ядре, это одно из условий нашей модели горячей Земли. Тем не менее, для объяснения обнаруженного недавно явления анизотропии структуры вещества внутреннего ядра, необходимо чтобы в нем были и другие химические элементы, в частности, железо. Дело в том, что именно в железе при рТ-условиях, близких к условиям внутреннего ядра, могут проявиться квантовые свойства ($\Gamma > 128$) [16] и возникнуть двумерная 2D-структура и Вигнеровская кристаллизация. Как следует из этой работы, для того, чтобы аналогичная ситуация возникла в водороде, необходимы существенно большие давление и температура.

Последний пример еще раз иллюстрирует высказанное нами выше предположение, что под отношением H/Si понимается, что вместо Si в Земле присутствуют и должны учитываться и другие химические элементы.

Заканчивая работу, в заключение отметим, что в предлагаемой нами модели заметную роль в структуре вещества Земли, определяемой на основании данных по скоростям распространения сейсмических волн через земные оболочки и характеру распределения плотности земного вещества, может играть водород и водородные связи. Модель использует аналогию свойств фазовых переходов в системах: “ядро-мантия” и “вода-лед”. Наличие водородных связей в земном веществе объясняет некоторые особенности изменения его плотности и величин скоростей сейсмических волн с глубиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karato S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*. 1990. V. 347. 272-273.
2. Салоп Л.И. Геологическое развитие Земли в докембрии. Л.: Недра. 1982. 460 с.
3. Кузнецов В.В. Физика Земли и Солнечной системы. 1990. Новосибирск. ИГиГ. Вып. 799. 217 с.
4. Физическая энциклопедия т. 3. М.: БРЭ. 1992. с.78-81.
5. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. УФН. Т. 14. Вып. 5. 1934. 586-644.
6. Киселев О.Е., Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н., Сарвазян А.П. Определение термодинамических характеристик вещества по измерениям скорости звука. ДАН. 1993. Т.331. N.3. 302-305.
7. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука. 1964. 514 с.
8. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. М. Мир.: 1981. 574 с.
9. Wysession M.E. Seismic images of the core-mantle boundary. *GSA TODAY*. 1995. V. 5. N. 12. 238-240, 256, 257.
10. Courtillot V., Besse J. Magnetic field reversals, polar wander, and core-mantle coupling. *Science*. 1987. V. 237. 1140-1147.
11. Lehman I. P' . Bureau Centrale Seismologique Internationale Travaux Scientifiques. 1936. V. A 14. 3-31.
12. Giardini D., Li X.D., Woodhouse J.H. Splitting function of long-period normal modes of the Earth. *J. Geoph. Res.* 1988. V.93. N. B 11. 13 716 - 13 742.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука. 1986. 733 с.
14. Creager K.C. Anisotropy of the inner core from differential travel of the phases PKP and PKIKP. *Nature*. 1992. V. 356. 309-314.
15. Аврорин Е.В., Водолага Б.К., Симоненко В.А., Фортов В.Е. Мощные ударные волны и экстремальное состояние вещества. УФН. 1993. Т. 163. N. 5. 1-34.
16. Van Horn H.M. Dense astrophysical plasmas. *Science*. 1991. V. 252. 384-389.
17. Ферхуген Дж., Тернер Ф., Вейс Л. и др. Земля. Введение в общую геологию. т.т. I и II, М. Мир. 1974. 845 с.
18. Рингвуд А.Е. Происхождение Земли и Луны. М.: Недра. 1982. 293 с.
19. Allegre C.J., Poirier J.-P., Humler E, Hofman A.W. The chemical composition of the Earth. *Earth Plan. Sci. Lett.* 1995. V. 134. 515-526.
20. Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared. *J. Geoph. Res.* 1984. V.89. N.B5. 4059-4071.