

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.3

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

О ВОЗМОЖНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДНЫХ ФОРМ SiO_2 В МАНТИИ ЗЕМЛИ И ИХ ВЛИЯНИИ НА МАНТИЙНУЮ КОНВЕКЦИЮР.Г. Хлебопрос^{1,2}, В.Е. Захватаев^{1,2}, В.А. Слепков³, М.И. Кузьмин⁴¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: v.09@mail.ru

²Красноярский научный центр СО РАН, Россия³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия⁴Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

Статья поступила 15 августа 2015 г.

На основе гипотезы С.П. Габуды о существовании перехода молекулы SiO_2 из линейной в изомерную форму с кольцеобразной (уголковой) структурой высказывается идея о том, что в нижней мантии при плавлении мантийного вещества может осуществляться фазовый переход уголковой формы SiO_2 в линейную форму SiO_2 . Этот фазовый переход может иметь большое значение для процессов нижнемантийной конвекции, а также для подъема мантийных плюмов, несущих к поверхности Земли как тепловую энергию, так и целый комплекс элементов платиновой группы и редких элементов.

DOI: 10.15372/JSC20160225

Ключевые слова: фазовые переходы, пероксидные формы, мантийная конвекция.

Ряд важных приложений структурной химии могут иметь большое значение для разработки многих геологических вопросов. Как известно, в шестидесятых годах XX столетия была разработана новая парадигма геологии — тектоника литосферных плит, которая объяснила формирование на поверхности Земли океанических бассейнов и горно-складчатых сооружений. Они образуются при взаимодействии литосферы (самого верхнего хрупкого слоя мантии, который включает земную кору) с астеносферной (менее плотной, менее вязкой частью нижележащей верхней мантии). Поверхностные геологические структуры возникают на границе плит, которые имеют место в литосфере. Разработка данной концепции связана с работами ряда английских, французских, американских исследователей, определяющие статьи которых приведены в сборнике [1]. Но уже в 1963 г. появилась работа [2] о наличии магматических проявлений внутри плит, которые связаны с подъемами глубинного мантийного вещества. Их назвали тогда горячими точками. В работе Л.П. Зоненшайна и М.И. Кузьмина [3] было впервые показано, что горячие точки распределены на поверхности нашей планеты не беспорядочно, а группируются в определенных регионах, названных этими авторами "горячими полями мантии Земли". В дальнейшем это было убедительно подтверждено сейсмоотомографией [4–6]. Они выделяются по низкоскоростным мантийным провинциям (Large Low Shear Velocity Province), которые прослеживаются от границы ядро—мантия до поверхности Земли. Они контрастируются с высокоскоростными провинциями, которые связаны с опусканием холодной литосферы в глубины мантии, т.е. установлена мантийная конвекция, свойственная в первую очередь нижней мантии. Формирование горячей мантии начинается в слое D'' — граничном слое между ядром и мантией. Здесь образуются так называемые суперплюмы; суперплюм в виде огромного грибовидного облака поднимается через нижнюю мантию, достигает раздела между нижней-

верхней мантией и распадается на мелкие и средние изолированные плюмы, проецируемые на поверхность Земли в виде горячих точек [7].

Предложена [8] связь тектоники плит с тектоникой плюмов в едином планетарном цикле, в котором происходит формирование различных по протяженности континентальных массивов в единый суперконтинент. При образовании суперконтинента большое количество вещества литосферы и коры опускается до границы верхняя-нижняя мантия, а часть этого вещества погружается до слоя D'', в котором перовскит — основной минерал нижней мантии переходит в более плотную (на 1,2) минеральную фазу.

В слое D'' происходит зарождение суперплюма. Это связано во многом с поступлением из жидкого внешнего ядра ряда легких компонентов (C, H, O, S) в слой D''. Летучие компоненты понижают температуру солидуса мантийного вещества слоя D'', появляется расплав, который поднимается вверх, в нижнюю мантию. Доказательством наличия легких компонентов в жидком ядре является его меньшая плотность по отношению к чистому Fe—Ni расплаву. В более высоких горизонтах нижней мантии может иметь место переход SiO₂ (наиболее распространенного компонента мантии) в различные изомерные формы, что рассматривается в настоящей статье.

Хорошо известно, что кремнезем испытывает интенсивный полиморфизм при высоких давлениях [12]. При сравнительно малых давлениях кремний тетраэдрически координируется атомами кислорода в полиморфах диоксида кремния. При нормальных условиях диоксид кремния чаще всего находится в полиморфной модификации α-кварца, которая при температуре выше 573 °C обратимо переходит в β-кварц. При дальнейшем повышении температуры кварц переходит в тридимит и кристобалит. Эти полиморфные модификации устойчивы при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При высоких температурах и давлении диоксид кремния превращается в коэсит. При давлениях свыше примерно 10 ГПа координационное число кремния повышается до шести с образованием стишовита — фазы диоксида кремния со структурой рутила. В структуре стишовита выделяются тесные линейные группировки O=Si=O, каждая из которых связана с четырьмя другими такими же группировками связями координационного типа Si...O. Теоретически и экспериментально выявлен ряд пост-стишовитных фаз со структурой: CaCl₂, α-PbO₂, ZrO₂, α-PbCl₂ и др. [12]. Экспериментально наблюдались следующие переходы. При давлении примерно 70 ГПа и температуре 1600 К происходит структурно-фазовый переход второго рода с преобразованием стишовита в фазу со структурой CaCl₂ [13]. При давлении примерно 121 ГПа и температуре 2400 К последняя фаза переходит в фазу со структурой α-PbO₂ [14], существует и ряд метастабильных фаз диоксида кремния при давлениях ниже 120 ГПа [12]. Фаза со структурой α-PbO₂, в свою очередь, переходит в фазу со структурой пирита при давлении выше 200 ГПа [15]. Эти результаты имеют следующую геофизическую интерпретацию [12]. Одну из локальных сейсмических границ в верхней мантии приписывают образованию стишовита. В переходной зоне мантии (410—670 км) в небольших количествах также могут формироваться фазы высокого давления SiO₂. Полагают, что на глубине примерно 1500 км происходит структурное преобразование стишовита в фазу со структурой CaCl₂. В монографии К. Конди (Condie K.C. Earth as an evolving Planetary System. — Elsevier, 2011), в которой рассматривается эволюция Земли как планетарной системы, отмечается, что стишовит может существовать в мантии Земли до глубины, как минимум, 1200 км.

В настоящей работе приведены данные, свидетельствующие о том, что в мантии Земли может осуществляться переход молекулы SiO₂ из линейной в изомерную форму с кольцеобразной структурой, и показано, что это может иметь важные последствия для мантийной конвекции, а также для появления мантийного магматического расплава в поднимающемся веществе мантийного плюма.

В работе приведены результаты вычислений, продолжающих и уточняющих квантово-химические результаты, представленные в [16]. Все расчеты проводились методом теории функционала плотности (ТФП) в программном комплексе ADF 2012 [17] с использованием

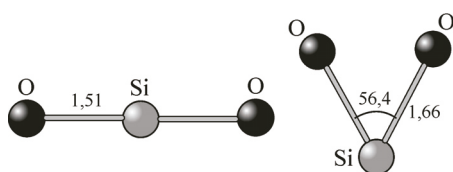


Рис. 1. Схематическое изображение линейной и угловой форм молекулы SiO_2 (из монографии [16])

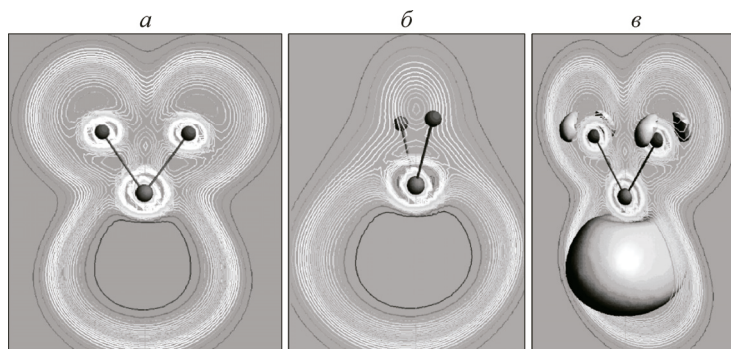
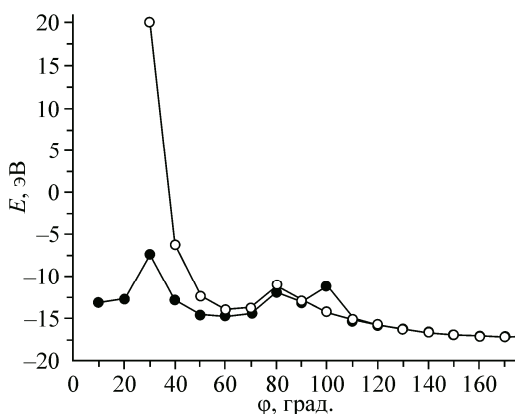


Рис. 2. Распределение функции электронной локализации для угловой формы молекулы SiO_2 : сечения в плоскости молекулы (а) и в перпендикулярной плоскости (б). Вид сбоку и форма изоповерхностей неподеленных пар при значении функции электронной локализации, равном 0,95 (в). (Рисунки взяты из монографии [16])

функционала B3LYP [18, 19] и базиса TZ2P [20]. Релятивистские эффекты учитывали с помощью формализма ZORA [21]. Фундаментальные частоты вычислялись в рамках стандартной процедуры в методе теории функционала плотности [22]. Распределение электронной плотности и локализацию электронных пар вычисляли и визуализировали с помощью функции локализации электронов [23].

Проведенные вычисления в настоящей работе и [16] показали, что возможен переход молекулы SiO_2 из линейной в изомерную форму угловую с кольцеобразной структурой и с условным зарядовым состоянием атома кремния Si(II) , аналогичным известным формам Sn(II) и Pb(II) (рис. 1 и 2). На рис. 2 показано распределение функции электронной плотности для угловой молекулы SiO_2 . Имеются два аттрактора, относящихся к локализации связывающих электронных пар на связях Si-O , третий аттрактор между атомами кислорода, относящийся к связывающей электронной паре на связи O-O и возникновению условной формы O_2^{2-} , и четвертый аттрактор, ответственный за трехцентровую связь O-Si-O вблизи центра O-Si-O треугольника. Условное "возникновение" формы O_2^{2-} предполагает изменение зарядового состояния на кремнии $\text{Si(IV)} \rightarrow \text{Si(II)}$. Также хорошо выражены области локализации неподеленных sp^3 -электронных пар атомов кислорода и одиночная область локализации неподеленной $3s^2$ -пары атома кремния. Иначе говоря, имеет место локализация электронной пары на атоме кремния, причем группировка SiO_2 оказывается аналогом кольцеобразной молекулы озона O_3 . В гипотетической молекуле пероксида кремния значение валентного угла $\angle(\text{O-Si-O}) = 56,4^\circ$, межатомное расстояние $D(\text{Si-O}) = 1,66 \text{ \AA}$, а расстояние $D(\text{O-O}) = 1,57 \text{ \AA}$, что близко к сумме ковалентных радиусов кислорода (см. рис. 1).



На рис. 3 показана рассчитанная энергия молекулы SiO_2 как функция валентного угла $\angle(\text{O-Si-O})$. Минимум энергии достигается для линейной системы SiO_2 с валентным углом $\angle(\text{O-Si-O}) = 180^\circ$. Также имеется метастабильное состояние с $\angle(\text{O-Si-O}) = 56,4^\circ$ и $D(\text{O-O}) = 1,57 \text{ \AA}$.

Рис. 3. Зависимость энергии системы SiO_2 от валентного угла $\angle(\text{O-Si-O})$ оптимизированная по $D(\text{Si-O})$ при заданном значении валентного угла (•). Та же угловая зависимость, рассчитанная при фиксированном значении $D(\text{Si-O})$, соответствующем оптимальной кольцеобразной форме SiO_2 (○) (из монографии [16])

Зависимость энергии системы SiO_2 от величины угла $\angle(\text{O—Si—O})$ (см. рис. 3) показывает, что энергетические барьеры препятствуют переходам метастабильного углового состояния молекулы SiO_2 к линейной форме O=Si=O с повышением степени окисления $\text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ или к диссоциации молекулы с восстановлением атома кремния $\text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^0$. Энергия линейного состояния свободной молекулы SiO_2 на ~ 4 эВ ниже энергии диссоциированного состояния и на $\sim 2,5$ эВ ниже энергии углоковой формы.

Поскольку переход из углоковой формы SiO_2 в линейную сопровождается высвобождением $\sim 2,5$ эВ, выделяемую энергию можно оценить как $q \sim N_A \times 2,5 \text{ эВ/моль} \sim 1,5 \times 10^{24} \text{ эВ/моль} \sim 240 \text{ кДж/моль} \sim 4000 \text{ кДж/кг}$.

Аналогичные результаты были получены для перехода линейная форма SiS_2 —циклическая изомерная форма SiS_2 высокоточными квантово-химическими вычислениями и экспериментально в [24].

С.П. Габуда высказал в [16] гипотезу, что рассматриваемый переход молекулы SiO_2 из линейной формы в углоковую может иметь важные последствия для процессов в мантии Земли. Рассмотрим следующие возможные следствия для мантийной конвекции и проблемы образования и подъема мантийных плюмов.

В процессе мантийной конвекции холодное субдущированное вещество, как показывают данные по сейсмотомографии, погружается в глубь мантии до слоя D'' , а горячее вещество устремляется вверх в виде мантийных плюмов [9, 10, 25]. Вследствие переноса энергии ядра, фазового перехода перовскита в постперовскит и других факторов в слое D'' формируются жидкие "линзы", состоящие из частично расплавленных масс — перегретое и менее плотное вещество, обладающее повышенной плавучестью, что вызывает конвективное течение [25]. Плюм поднимается от слоя D'' в виде гриба до границы между нижней и верхней мантией и далее к поверхности Земли устремляются малые плюмы [25]. Радиус ножек плюмов оценивается как $R \sim 100 \text{ км}$ [25, 26].

Мощность P плюма по классической оценке составляет $\sim 3,3 \text{ ТВт}$, а скорость v порядка нескольких сантиметров в год [27].

Считается, что плюм способен расплавлять мантию на различных глубинах [27]. Предположим, что плюм расплавляет мантию на глубинах, соответствующих гипотетическому переходу углоковая форма SiO_2 —линейная форма SiO_2 (если плюм расплавляет мантийное вещество на большей глубине, то указанный переход в мантийном расплаве должен осуществиться на этой глубине). Можно ограничиться предположением о том, что тепловое действие плюма индуцирует лишь возникновение достаточной независимости "квазимолекул" SiO_2 .

Оценим в первом приближении влияние гипотетического перехода углоковая форма SiO_2 —линейная форма SiO_2 на мощность P плюма. Примем, что плотность мантийного вещества $\rho \sim 4700 \text{ кг/м}^3$; радиус плюма $R \sim 100 \text{ км}$; скорость плюма $v \sim 5 \text{ см/год}$. Пусть жидкий расплав в плюме содержит $\sim x\%$ кремнезема, так что энергия, выделяемая при фазовом переходе, согласно полученной выше оценке $q \sim x \cdot 10^{-2} \cdot 4000 = 40x \text{ кДж}$ на килограмм расплава мантийного вещества. Тогда $P \sim \rho q \pi R^2 v \sim 10x \text{ ГВт}$. При $x \sim 10$ мощность, выделяемая в плюме при прохождении им границы перехода углоковая форма SiO_2 —линейная форма SiO_2 , лишь на один порядок меньше мощности самого плюма ($\sim 3,3 \text{ ТВт}$). Таким образом, в рассматриваемом приближении переход углоковая форма SiO_2 —линейная форма SiO_2 может существенно усилить плавучесть плюма, интенсифицировать его подъем. Эти выводы применимы для достаточно широкого диапазона процентного содержания $x \text{ SiO}_2$ в жидком расплаве в плюме.

Более того, данный фазовый переход сам по себе может служить одной из важных причин формирования плюма (величина $q \sim 40x \text{ кДж/кг}$ при $x \sim 10$ на порядок превышает энергию, требуемую для плавления мантийного вещества).

В этом случае будут также существенно увеличиваться размеры расплавленной зоны. Поэтому такие расплавленные области могут являться характерной особенностью плюмов. Проверить рассматриваемую гипотезу можно будет путем анализа соответствующих сейсмических данных в районах горячей мантии [25].

Следует подчеркнуть, что приведенные оценки даны лишь в довольно грубом приближении. Так, очевидно, в реальных условиях молекулы SiO₂ в мантийных расплавах будут входить в состав определенных кластеров. Однако различие в порядках соответствующих сил дает основание применить приближение относительно независимых "квазимолекул" SiO₂. Тем не менее авторы полагают, что уже на основе приведенных результатов квантово-химических расчетов перехода молекулы SiO₂ из линейной в изомерную форму с кольцеобразной структурой можно высказать мысль о том, что в нижней мантии при плавлении мантийных минералов может осуществляться фазовый переход уголкового—линейного типа "квазимолекул" SiO₂, что может иметь существенное значение для формирования особенностей мантийной конвекции и зарождения плюмов.

Как отмечено в [16], в условиях высоких давлений переход группировки SiO₂ из линейной формы в уголкового типа мог бы повлиять на фазовую устойчивость некоторых мантийных минералов в кристаллической форме, но данный вопрос выходит за рамки настоящей статьи.

Таким образом, данные по фазовым переходам SiO₂ в различные изомерные формы расширяют наши познания по проблемам формирования и обеспечения подъема плюмов, несущих к поверхности Земли глубинные магматические расплавы, а соответственно и связанные с ним полезную минерализацию, а также глубинное тепло, влияющее на геологические процессы в верхах литосферы и коре.

Работа выполнена при поддержке комплексного проекта Р218 Сибирского федерального университета и проекта Российского фонда фундаментальных исследований ОФИ_м 13-05-12026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новая глобальная тектоника. – М.: Мир, 1974.
2. Wilson J.T. // *Canad. J. Phys.* – 1963. – **41**. – С. 863.
3. Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И. // *Геотектоника*. – 1983. – № 1. – С. 28.
4. Dziewonski A.M. // *J. Geophys. Res.* – 1984. – **89**. – P. 5929.
5. Fukao Y., Maruyama S., Obayashi M., Inoue H. // *J. Geol. Soc. Jpn.* – 1994. – **100**. – P. 4.
6. Zhao D. // *Gondwana Res.* – 2007. – **12**. – P. 335.
7. Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В. // *Геология и геофизика*. – 2014. – № 2. – С. 153.
8. Li Z.X., Zhong S. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2009. – **176**. – P. 143.
9. Добрецов Н.Л. *Основы тектоники и геодинамики*. – Новосибирск, НГУ, 2011.
10. Кузьмин М.И. // *Природа*. – 2014. – № 7. – С. 49.
11. Hirose K. // *Rev. Geophys.* – 2006. – **44**, N 3. – P. RG3001.
12. Pushcharovsky D.Yu., Oganov A.R. // *Crystallogr. Rep.* – 2006. – **51**, N 5. – P. 767.
13. Kingma K.J., Cohen R.E., Hemley R.J., Mao Ho-kwang // *Nature*. – 1995. – **374**. – P. 243.
14. Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Lazor P. et al. // *Nature*. – 1997. – **388**. – P. 362.
15. Kuwayama Y., Hirose K., Sata N., Ohishi Y. // *Science*. – 2005. – **309**. – P. 923.
16. Габуда С.П., Козлова С.Г. *Неподеленные электронные пары и химическая связь в молекулярных и ионных кристаллах*. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
17. te Velde G., Bickelhaupt F.M., van Gisbergen S.J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 2001. – **22**. – P. 931.
18. Parr R.G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. – New York: Oxford University Press, 1989.
19. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**. – P. 11623 – 11627.
20. van Lenthe E., Baerends E.J. // *J. Comput. Chem.* – 2003. – **24**. – P. 1142 – 1156.
21. van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **99**. – P. 4597 – 4610.
22. Fan L., Ziegler T. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – **96**. – P. 9005 – 9012.
23. Becke A.D., Edgecombe K.E. // *J. Chem. Phys.* – 1990. – **92**. – P. 5397 – 5403.
24. Mueck L.A., Lattanzi V., Thorwirth S. // *Angewandte Chemie, International Ed.* – **51**, N 15. – P. 3695.
25. Kuzmin M.I., Yarmolyuk V.V., Kravchinsky V.A. // *Earth-Science Rev.* – 2010. – **102**. – P. 29 – 59.
26. Trubitsyn V.P., Evseev A.N., Evseev M.N., Kharybin E.V. // *Izvestia, Physics of the Solid Earth*. – 2011. – **47**. – P. 1027.
27. Nolet G., Karato S.-I., Montelli R. // *Earth planet Sci. Lett.* – 2006. – **248**. – P. 685.