

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. М. Трускиновский, О. Л. Кусков, Н. И. Хитаров, Об устойчивости неинвариантных ассоциаций в мантии Земли, *Докл. АН СССР*, 1985, том 285, номер 1, 83–87

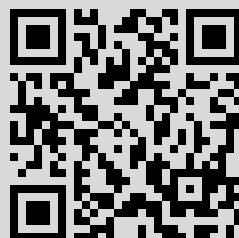
Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 193.54.89.93

22 июня 2021 г., 14:17:49



Л.М. ТРУСКИНОВСКИЙ, О.Л. КУСКОВ,
 член-корреспондент АН СССР **Н.И. ХИТАРОВ**

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ НОНВАРИАНТНЫХ АССОЦИАЦИЙ В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Одна из интереснейших особенностей строения переходной зоны мантии Земли связана с наличием резкой аномалии скоростей сейсмических волн и плотности на ее нижней границе (640–720 км по данным разных авторов). Вопрос о природе этой особенности не может считаться окончательно решенным [1–3]. Как правило, обсуждаются две альтернативные модели: фазовое (химическое) превращение при постоянном валовом химическом составе или скачок состава. Важность этой проблемы обусловлена тем, что при наличии скачка в содержании отдельных компонентов мантия предстает в виде по меньшей мере двух несообщающихся резервуаров. Если первое объяснение оказывается предпочтительным с точки зрения эффективности выноса тепла конвективными потоками [3], то второе, по-видимому, лучше согласуется с сейсмическими данными [2]. В настоящей работе обсуждается новая модель сейсмической границы, связанная с представлением о протекании совокупности химических превращений в узкой области P – T -параметров, соответствующих нонвариантной точке на фазовой диаграмме моделирующей системы. Эта модель позволяет получить границу необходимой "резкости" в рамках теории проникающих течений.

1. Последовательность равновесных фазовых ассоциаций в мантии может быть определена после нанесения геотермы на фазовую P – T -диаграмму модельной многокомпонентной системы. Прохождение геотермы через нонвариантную точку оказывается, очевидно, вырожденной ситуацией [2], поэтому такая возможность ранее не принималась во внимание.

Для обоснования предлагаемой модели необходимо вернуться к вопросу о природе температурного профиля в мантии. Наиболее распространенным в настоящее время является представление о том, что доминирующим механизмом переноса тепла в ядре и мантии является конвекция [3]. В условиях интенсивного перемешивания температурный градиент оказывается близким к адиабатическому во всей конвектирующей зоне, за исключением достаточно узких термических погранслоев. При "адиабатическом" подходе задачи определения температуры и фазового состава оказываются тесно связанными [4, 5]. Если к тому же пренебречь диссипацией в гетерофазных областях, задача построения профиля температуры в мантии сводится к чисто термодинамической проблеме построения химически равновесной изэнтропы в P – T -координатах для многокомпонентной многофазной системы.

Выпишем основную систему уравнений для расчета адиабаты, которую мы будем отождествлять с изэнтропой:

$$(1) \quad \mu_i^1(P, T, x_i^1) = \dots = \mu_i^r(P, T, x_i^r),$$

$$(2) \quad \sum_{\alpha=1}^r x_i^\alpha \xi_\alpha = x_i^0,$$

$$(3) \quad \sum_{\alpha=1}^r S^\alpha(P, T, x_j^\alpha) \xi_\alpha = S^0,$$

где x_j^β – мольные концентрации компонентов, обозначенных индексами $i, j = 1, \dots, n$, в фазах, имеющих индексы $\alpha, \beta = 1, \dots, r$; для моновариантных равновесий

$r = n + 1$, для невариантных равновесий $r = n + 2$. Через ξ_α обозначены мольные доли отдельных фаз в смеси; S^α — мольные энтропии фаз, μ_i^α — химические потенциалы компонентов в фазах. Условие (1) говорит о химической равновесности смеси, уравнение (2) возникает вследствие пренебрежения диффузией ($\overset{\circ}{x}_i$ — валовый химический состав, $\sum_{i=1}^n \overset{\circ}{x}_i = 1$), а соотношение (3) является условием адиабатичности. На пересечении адиабатой кривой моновариантного равновесия она имеет излом и совпадает на некотором участке с последней [4, 5].

Рассмотрим семейство адиабат, параметризованных с помощью $\overset{\circ}{S}$ (параметры x_i считаем фиксированными). Можно показать [4], что невариантная точка является "притягивающей" для этого семейства, т.е. существует ненулевой интервал значений $\overset{\circ}{S} \in [\overset{\circ}{S}_1^H, \overset{\circ}{S}_2^H]$ таких, что соответствующие адиабаты проходят через фиксированную невариантную точку. Это связано с тем, что адиабата может попасть в подобную точку при степени превращения в моновариантной реакции, равной любому значению от нуля до единицы. Отсюда можно сделать вывод, что прохождение адиабатой невариантной точки является структурно устойчивой ситуацией, а невариантные ассоциации, характеризующиеся максимальной гетерогенностью, типичны в случае адиабатических (изэнтропических) течений.

2. Для определения стехиометрических коэффициентов невариантной адиабатической фазовой реакции, в которой участвуют все фазы невариантной ассоциации, имеем систему из $n + 1$ линейного уравнения [6]:

$$(4) \quad \sum_{\alpha=1}^{n+2} x_i^\alpha \nu_\alpha^H = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{n+2} S^\alpha \nu_\alpha^H = 0.$$

Система (4) содержит $n + 1$ независимую переменную, так как коэффициенты ν_α^H определены с точностью до общего множителя. Обозначая $\xi \in [0, 1]$ координату реакции (степень превращения), получим дифференциальное соотношение $d\xi_\alpha = \nu_\alpha^H d\xi$, которое легко интегрируется, если учесть, что реакция происходит при фиксированных значениях интенсивных параметров. В результате имеем $\xi_\alpha = \overset{\circ}{\xi}_\alpha + \nu_\alpha^H \xi$. Знак $d\xi$ выбирается таким образом, чтобы выполнялось $\Delta V^H = \sum_{\alpha=1}^{n+2} \nu_\alpha^H V^\alpha < 0$, поэтому при $d\xi > 0$ происходит переход к более плотным фазам.

Отметим, что при $\nu_\alpha > 0$ количество фазы α возрастает, а при $\nu_\alpha < 0$ убывает. Среди всех α найдется номер $\alpha = \alpha^*$, для которого $\xi_{\alpha^*} / \nu_{\alpha^*}^H = \max_{1 < \alpha < n+2} \{\xi_\alpha / \nu_\alpha^H, \nu_\alpha^H < 0\}$; соот-

ветствующая фаза исчезает первой. Это приводит к выходу из невариантной точки на кривую моновариантного равновесия $n + 1$ фазы (исключая фазу α^*). Легко убедиться, что выбор "выводящей" кривой зависит от фазового состава ассоциации $\{\xi_\alpha\}$ в момент попадания в невариантную точку. Отсюда следует, что адиабаты, "приходящие" в невариантную точку по одной и той же моновариантной кривой, могут "выйти" из нее по разным моновариантным кривым.

Согласно (4), для определения стехиометрии адиабатической невариантной реакции достаточно знать составы невариантных фаз x_i^α и их мольные энтропии S^α . Эта информация часто отсутствует, зато известной бывает стехиометрия моновариантных реакций, соответствующих P - T -параметрам невариантной точки. В этом случае стехиометрия невариантной реакции $\{\nu_\alpha^H\}$ может быть восстановлена по известным $\nu_\alpha^{1,2}$ — стехиометрическим коэффициентам двух различных моновариант-

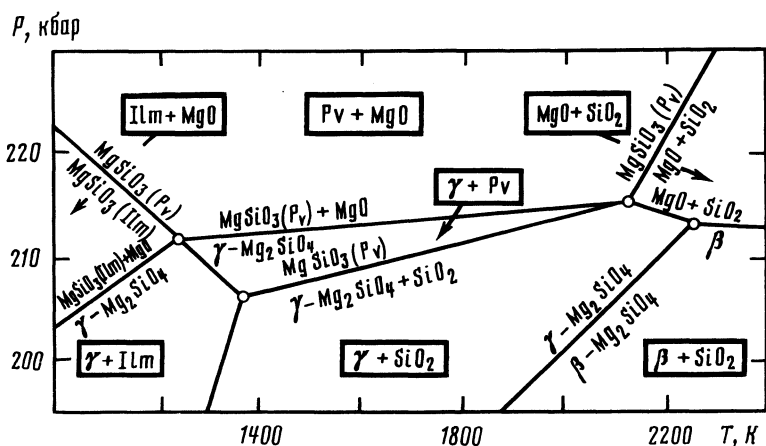


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ при P - T -параметрах второй сейсмической границы в переходной зоне мантии

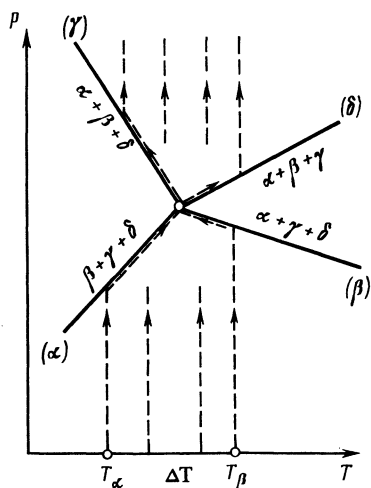


Рис. 2. Схематическое изображение семейства адиабат (штриховые линии) в окрестности невариантной точки. Стрелками показано направление нисходящего конвективного потока. ΔT — эффективная ширина "области захвата"

ных реакций и соответствующим тепловым эффектам $\Delta H^{1,2}$. Имеет место формула

$$(5) \quad v_{\alpha}^H = v_{\alpha}^1 - v_{\alpha}^2 \Delta H^1 / \Delta H^2.$$

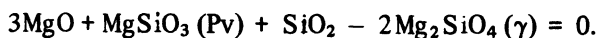
Обозначая объемные эффекты опорных реакций через $\Delta V^{1,2}$, получим $\Delta V^H = (\Delta V^1 \Delta H^1 - \Delta V^2 \Delta H^2) / \Delta H^2$.

3. Проиллюстрируем изложенный общий метод на примере конкретной системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$. В субсолидусной области раствообразования в этой системе можно пренебречь, поэтому составы рассматриваемых фаз будем считать фиксированными. Для области P - T -параметров, соответствующих переходной зоне мантии, фазовая диаграмма этой бинарной системы построена в [7]. На этой диаграмме (рис. 1) имеется единственная невырожденная невариантная точка ($T \sim 2100$ К, $P \sim 215$ кбар), в которой сосуществуют 4 фазы: Mg_2SiO_4 (γ) (структура шпинели), MgO (периклаз), SiO_2 (стишовит), MgSiO_3 (Pv) (структура перовскита). Выберем две опорные реакции:

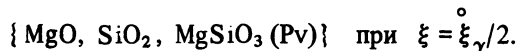
1. $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (\gamma) + \text{SiO}_2 - 2\text{MgSiO}_3 (\text{Pv}) = 0$,
2. $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (\gamma) - \text{MgSiO}_3 (\text{Pv}) - \text{MgO} = 0$.

Значения $\Delta H^1 \approx -1,2$ ккал/моль, $\Delta H^2 \approx -0,4$ ккал/моль взяты нами из [4]. Вы-

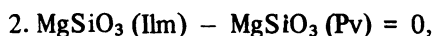
числя по формуле (5) стехиометрические коэффициенты невариантной реакции, получим



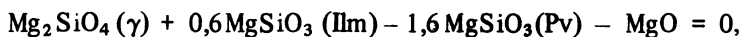
Таким образом, "выход" из невариантной точки осуществляется вдоль кривой моновариантного равновесия трех фаз:



Разберем другой пример. При $P \sim 213$ кбар, $T \sim 1150$ К имеется вырожденная невариантная точка, в которой находятся в равновесии фазы $\{\text{Mg}_2\text{SiO}_4 (\gamma), \text{MgSiO}_3 (\text{Pv}), \text{MgSiO}_3 (\text{Ilm})$ (структура ильменита) [7, 4]. Вырождение связано с наличием двух фаз одинакового состава. Выберем в качестве опорных равновесия



причем $\Delta H^1 \approx -0,4$ ккал/моль, $\Delta H^2 \approx 0,7$ ккал/моль [4]. Нонвариантная адиабатическая реакция имеет вид



причем стехиометрические коэффициенты выписаны с точностью до десятых. "Выход" из невариантной точки осуществляется по одной из моновариантных кривых равновесия трехфазных ассоциаций: $\{\text{MgO}, \text{MgSiO}_3 (\text{Pv}), \text{Mg}_2\text{SiO}_4 (\gamma)\}$ при $\xi_{\gamma} > > \frac{5}{3}\xi_{\text{Ilm}}$, или $\{\text{MgSiO}_3 (\text{Pv}), \text{MgSiO}_3 (\text{Ilm}), \text{MgO}\}$ при $\xi_{\gamma} < \frac{5}{3}\xi_{\text{Ilm}}$.

4. Введем естественное определение "области захвата" для фиксированной невариантной точки. Допустим (для определенности), что рассматривается четырехфазное равновесие в бинарной системе. Обозначим фазы $\alpha, \beta, \gamma, \delta$; следуя [6], моновариантную кривую сосуществования трех фаз α, β, γ будем обозначать (δ) . Среди всех адиабат (см. рис. 2), попадающих в невариантную точку по кривым (α) и (β) , найдутся две, для которых в момент попадания число фаз равно двум, а не трем. Обозначим $T_{(\alpha)}$ и $T_{(\beta)}$ значения температур, соответствующие первому пересечению выделенных адиабат с кривыми (α) и (β) . Величина $\Delta T = |T_{(\alpha)} - T_{(\beta)}|$, очевидно, характеризует "область захвата" в P - T -координатах (для нисходящих конвективных потоков). Можно утверждать, что при изменении средней температуры в мантии на величину, меньшую ΔT , адиабата, существенно деформируясь на всем интервале давлений, будет устойчиво проходить через фиксированную невариантную точку, давая стабильную (по глубине и температуре) особенность сейсмического профиля. Таким образом, отождествляя резкую сейсмическую границу с невариантной точкой, мы получаем надежный репер для построения профиля температуры.

Для определения ширины "области захвата" необходимо описать адиабатическую моновариантную реакцию с помощью уравнений (1) - (3) или их дифференциальных аналогов. В случае фаз постоянного состава имеем $\xi_{\alpha} = \xi_{\alpha}^0 + \nu_{\alpha}\xi$, $\alpha = 1, \dots, \dots, n+1$, где ξ_{α}^0 - фазовый состав ассоциации в момент начала реакции ($\xi = 0$,

$T = T_0$); $\sum_{\alpha=1}^{n+1} \xi_{\alpha}^0 = 1$. Через ν_{α} обозначены стехиометрические коэффициенты реакции: $\nu_{\beta} = D^{\beta}/D$, $\nu_{n+1} = -1$, где $D = \det \|x_i^{\beta}\|$, D^{β} - детерминант матрицы, полученной из $\|x_i^{\alpha}\|$ заменой столбца $\{x_i^{\beta}\}$ на столбец $\{x_i^{n+1}\}$ ($\beta = 1, \dots, n$). Зависимость $\xi(T)$

может быть представлена в виде

$$\xi(T) = \int_{T_0}^T \sigma(z) \exp \left[\int_z^{T_0} \pi(z') dz' \right] dz \exp \int_{T_0}^T \pi(z) dz,$$

$$-\pi = \left(\sum_{\alpha=1}^{n+1} \nu_{\alpha} \frac{\partial S^{\alpha}}{\partial P} \right) / \Delta V + \left(\sum_{\alpha=1}^{n+1} \nu_{\alpha} \frac{\partial S^{\alpha}}{\partial T} \right) / \Delta S,$$

$$-\sigma = \left(\sum_{\alpha=1}^{n+1} \xi_{\alpha} \frac{\partial S^{\alpha}}{\partial P} \right) / \Delta V + \left(\sum_{\alpha=1}^{n+1} \xi_{\alpha} \frac{\partial S^{\alpha}}{\partial T} \right) / \Delta S,$$

где $\Delta S = \sum_{\alpha=1}^{n+1} \nu_{\alpha} S^{\alpha}$, $\Delta V = \sum_{\alpha=1}^{n+1} \nu_{\alpha} V^{\alpha}$ – тепловой и объемный эффекты моновариантной фазовой реакции. Реакция заканчивается при $\xi = \max_{1 \leq \alpha \leq n+1} \{ \xi_{\alpha} / \nu_{\alpha}, \nu_{\alpha} < 0 \}$.

Проведенное в работе [4] сопоставление параметров описанной выше невариантной точки $\{Mg_2SiO_4(\gamma), MgO, SiO_2, MgSiO_3(Pv)\}$ с характеристиками второй крупной сейсмической аномалии на глубине 640–720 км [1–3] позволило высказать предположение, что наблюдаемая особенность распределения плотности может быть связана не с одним отдельным превращением, а с их совокупностью и обусловлена прохождением адиабаты в непосредственной окрестности невариантной точки. Оценки показывают, что "область захвата" для данной невариантной точки составляет ~ 70 К. Принимая скорость остывания (разогрева) планеты равной 10^{-7} К/год [8], получим, что на глубине ~ 620 км температура не изменялась ~ 700 млн. лет, оставаясь равной ~ 2150 К.

В заключение следует заметить, что настоящее рассмотрение призвано скорее продемонстрировать эффект, чем дать надежную интерпретацию природы второй сейсмической границы. Последнее возможно лишь на основе сопоставления данных по полной фазовой P – T -диаграмме системы MgO – FeO – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 с независимыми результатами детальных сейсмических измерений.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Академии наук СССР,
Москва

Поступило
6 VIII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Винник Л.П. – ДАН, 1984, т. 274, № 2, с. 296.
2. Lees A.C., Bukowski M.S.T., Jeanloz R. – J. Geophys. Res., 1983, vol. 88, № B10, p. 8145.
3. Spohn T., Schubert G. – Ibid., 1982, vol. 87, № B6, p. 4682.
4. Трускиновский Л.М., Кусков О.Л., Хитаров Н.И. – Геохимия, 1983, № 9, с. 1222.
5. Трускиновский Л.М., Кусков О.Л., Хитаров Н.И. – ДАН, 1984, т. 274, № 5, с. 1064.
6. Скрейнемакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: ГОСИНМТ, 1948. 213 с.
7. Кусков О.Л., Галимзянов Р.Ф., Хитаров Н.И., Урусов В.С. – Геохимия, 1983, № 8.
8. Sleep N.H., Langan R.T. – Adv. in Geophys., 1982, vol. 23, p. 1.