

К вопросу о термодинамике отвердевания земного ядра

С. А. Пикин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2009 г.

Показано, что, если принять модель стеклования в твердом внутреннем ядре Земли, то фазовый переход на границе твердого и внешнего жидкого ядер становится скачкообразным при наличии относительно малого статического модуля сдвига и сдвиговых акустических колебаний во внутреннем ядре. Вычислены скачки энтропии и объема, температурный гистерезис, а также другие термодинамические производные, однозначно связанные между собой, с учетом возможного критического поведения системы и притяжения геофизических данных.

PACS: 65.60.+a, 91.35.Cb

1. Несмотря на большое число работ, появившихся в последние десятилетия [1–8], вопрос о строении твердого ядра Земли остается до конца нерешенным. Основные модели его структуры суть анизотропно-кристаллическая [3–7] и стеклообразная [8]. Последняя практически описывает упруго-изотропное твердое тело, в то время как первая предполагает, что ядро Земли обладает кристаллической структурой, например с объемно-центрированной кубической решеткой [1]. В частности, была составлена компьютерная модель, имитирующая поведение ядра при разном кристаллическом строении, и показано, что такая решетка из атомов железа является единственной структурой, которая может соответствовать данным экспериментальных наблюдений по прохождению упругих волн через ядро, скорость которых больше в направлениях, параллельных оси вращения планеты, и меньше в направлениях, параллельных экватору. Разница в скорости волн на 12% была также получена и при моделировании земного ядра (высокие давление и температура) в установке с алмазной наковальней [1]. Однако имеются и другие соображения, которые могут объяснить такую анизотропию. Например, электромагнитные силы и вязкие напряжения, вызванные внешним жидким ядром, а также ротационные и приливные напряжения вызывают необратимое пластическое течение и перекристаллизацию твердого ядра, что ведет к сейсмической анизотропии. Такой же эффект кажущейся анизотропии может быть вызван застыванием внутреннего ядра и появлением осадочных фрагментов на его поверхности, а также выплавлением в нем каналов [6]. Указывается на существование колончатых (геликоидальных) конвекционных потоков, связанных с вращением Земли, которые влияют на медленное образование определенной структуры внутреннего ядра [9].

Существование некоторой текстуры ядра со своего рода волокнами или с малым процентным содержанием жидких включений достаточно для объяснения упругой анизотропии твердого ядра Земли [10, 11].

Другой подход к проблеме, связанной со строением, свойствами вязкости и термодинамическим поведением различных типов жидкостей и расплавов под давлением, содержит гипотезу об универсальных закономерностях поведения вязкости различных жидкостей под давлением и высокой вязкости недр небесных тел. Экстраполяция результатов, полученных для расплава железа, к давлениям и температурам, существующим в ядре Земли, позволяет заключить, что внешняя часть ядра Земли состоит из расплава высокой вязкости – от 10^2 Па·с до 10^{11} Па·с в зависимости от глубины. Предполагается, что внутреннее ядро Земли находится в состоянии сверхвязкой жидкости ($> 10^{11}$ Па·с), близкой по свойствам к стеклу. Анализ зависимостей температуры плавления и стеклования от давления позволил указанным авторам выдвинуть концепцию стабильного состояния металлических жидкостей с уровнем вязкости, характерным для стекол [8].

2. Иногда стеклование называют фазовым переходом второго рода, хотя истинным фазовым переходом оно не является. Но по многим внешним признакам стеклование имеет много общего с фазовым переходом второго рода. Примерно при тех же температурах, когда вязкость жидкости достигает характерных для стекла высоких значений, в ней наблюдаются критические явления, связываемые обычно с фазовыми переходами [12–15]. В узком температурном интервале резко меняются многие свойства вещества, например теплоемкость и сжимаемость. Поэтому для стеклования используют понятие “переход” и определяют температуру этого перехода – темпе-

ратуру стеклования T_g как функцию внешнего давления P . В случае стеклования достаточно хорошо выполняются известные в теории фазовых переходов термодинамические соотношения, связывающие между собой параметры системы по разные стороны от фазового перехода второго рода. К сожалению, характер критических явлений при стекловании неизвестен.

Таким образом, в модели стеклообразного состояния твердого ядра Земли его следует рассматривать в простейшем приближении как изотропное твердое тело, которое плавится при температуре $T_g(P)$ с проявлением критических явлений, характерных для переходов второго рода. Однако, как было показано в [16], наличие в таком твердом теле статического модуля сдвига μ делает, тем не менее, этот переход фазовым переходом первого рода, близким к переходу второго рода. Указанная близость определяется малостью модуля μ и зависит от того, насколько акустические колебания на малых импульсах компенсируют статические деформации в твердом теле. При малом, но конечном модуле сдвига эта компенсация оказывается неполной, что и приводит к скачкообразному изменению термодинамических свойств, но при сохранении конечных значений всех величин, в точке "перехода" $T_g(P)$. Упомянутые критические флуктуации существенно влияют на такое поведение, определяя скачки этих величин и температурный гистерезис единым образом на основе выведенных уравнений, причем значения этих характеристик сильно увеличиваются с ростом μ .

Отличие рассматриваемого случая от [16] состоит в том, что здесь речь идет о переходе твердое тело – жидкость, в которой модуль сдвига отсутствует, а не о переходе между разными модификациями твердого тела, в которых величина μ конечна. Тогда можно записать термодинамический потенциал в виде системы уравнений:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 - \frac{P^2}{2K_0} + T_0 \left[-f(x) + \Lambda \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \right], \\ \tau(x) &\equiv \frac{T - T_0 - c \cdot \delta P}{T_0} = x - \Lambda \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right), \\ \Lambda &= \frac{4\mu K_0 c^2}{T_0 (3K_0 + 4\mu)}, \end{aligned} \quad (1)$$

для внутреннего стеклообразного ядра, где положительны значения $\tau(x) \neq x$. Для внешнего жидкого ядра в уравнениях (1) надо положить $\mu = \Lambda = 0$ при отрицательных $\tau(x) = x$. Здесь K_0 – модуль всестороннего сжатия и T_0 – температура стеклования ядра без учета акустических колебаний флукту-

аций (несингулярные части), $P = P_0 + \delta P$, температура T_0 соответствует давлению P_0 на границе двух сред, δP – малое изменение давления, температура стеклования T_g несколько отлична от T_0 с учетом акустических колебаний, $c = \partial T_g / \partial P$, параметр Λ имеет размерность $[\Lambda] = \text{К/бар}$, Φ_0 – несингулярная часть потенциала, $f(x)$ – сингулярная функция в отсутствие акустических смещений, но учитывающая наличие критических флуктуаций. В общем случае

$$f(x) = \frac{A}{(2-\alpha)(1-\alpha)} |x|^{2-\alpha}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = A|x|^{-\alpha}, \quad (2)$$

где A – константа, α – критический показатель, определяющий характер флуктуаций, модули $|x|$ являются малыми. Для простоты считается, что параметр A в (2), имеющий размерность $[\text{бар/К} = 10^{-1} \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}]$, одинаков по обе стороны от сингулярной точки $x = 0$.

В данной модели предполагается, что при стекловании эффекты сдвиговых акустических колебаний и критических флуктуаций определяют относительно узкую область температур ΔT , с которой связаны особенности рассматриваемого превращения как фазового перехода первого рода. В [16] было показано, что $\Delta T \sim T_0 (A\Lambda)^{1/\alpha} \ll 1$ при $A\Lambda < 1$, причем переход первого рода имеет место, если произведение $\Lambda \cdot \Delta C_P > 1$, где ΔC_P есть аномалия теплоемкости. Если это условие выполняется в феноменологической области (здесь ΔC_P – обычный скачок теплоемкости), то переход может описываться в приближении Ландау. Если данное произведение приблизительно равно единице, то можно использовать простейший вид флуктуаций с показателем $\alpha = 1/2$ (первая поправка к приближению Ландау). В рассматриваемом случае область ΔT , в которой разыгрываются критические явления и где $\Lambda C_P(T_g) > 1$, по-видимому, соответствует такому приближению.

Функция $\tau(x)$ при сделанных предположениях имеет, согласно уравнениям (1), вид, показанный на рис.1. Здесь указанные величины при $\alpha = 1/2$ равны следующим значениям:

$$\begin{aligned} x_- &= -0.2x_+, \quad x_+^{1/2} = 5A\Lambda/3, \quad |x_-|^{1/2} = \sqrt{5}A\Lambda/3, \\ x_0 &= -(2A\Lambda)^2, \quad x_{\tau_{\min}} = -(A\Lambda)^2, \\ \tau_{\min} &= -(A\Lambda)^2, \quad \tau_c = x_- = -5(A\Lambda)^2/9. \end{aligned} \quad (3)$$

Соответственно, зависимость термодинамического потенциала от температуры имеет качественный вид, показанный на рис.2, причем

$$\Phi(x_+) - \tilde{\Phi}_0 = \Phi(x_- = \tau_c) - \tilde{\Phi}_0 \equiv$$

$$\equiv \Phi_c - \tilde{\Phi}_0 \approx -\frac{20\sqrt{5}}{81}A(A\Lambda)^3T_0,$$

$$\Phi_{\tau_{\min}} - \tilde{\Phi}_0 = \frac{5}{24}A(A\Lambda)^3T_0, \quad \tilde{\Phi}_0 = \Phi_0 - \frac{P^2}{2K_0}, \quad (4)$$

$$T_g \approx T_0 \left(1 - \frac{5}{9}(A\Lambda)^2\right) + c \cdot \delta P, \quad \Delta T \equiv \tau_{\min} T_0 \approx (A\Lambda)^2 T_0.$$

Здесь величина ΔT обозначает температурный гистерезис при фазовом переходе первого рода из стеклообразного состояния в жидкое, и в этом температур-

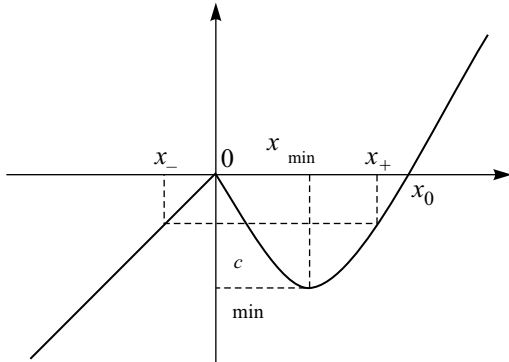


Рис.1. Зависимость температуры от параметра x . Характерные точки на кривых определены выражениями (3), возрастание температуры соответствует увеличению глубин Земли вдоль радиуса ядра, значения $\tau = 0$ и $\tau = \tau_{\min}$ соответствуют границам метастабильности в интервале $0 \leq x \leq x_{\tau_{\min}}$

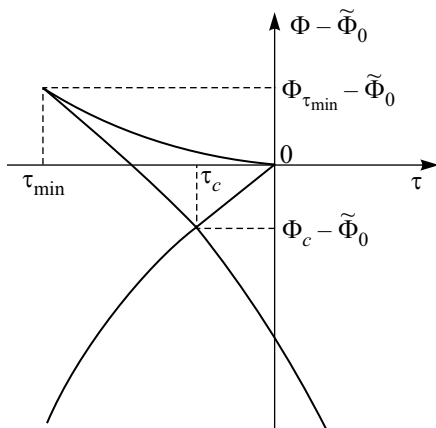


Рис.2. Зависимость термодинамического потенциала от температуры. Характерные точки на кривых определены выражениями (4), интервал значений $\tau_{\min} \leq \tau \leq 0$ соответствует температурному гистерезису

ном интервале должно наблюдаться сосуществование двух фаз. Значение ΔT однозначно связано со скач-

ками энтальпии ΔH , энтропии ΔS и объема $\Delta V/V$ в точке T_g :

$$\begin{aligned} \Delta H &= T_0 \Delta S \approx 1.8 \cdot T_0 \Lambda A^2, \\ \Delta V/V &= c \Delta S, \quad \Delta S \approx 1.8 \cdot \Lambda A^2. \end{aligned} \quad (5)$$

При этом на основании (5) автоматически выполняется уравнение Клайперона–Клаузиуса $c^{-1} = (V \Delta H / T_g \Delta V)$.

3. Обратимся к цитируемым геофизическим характеристикам превращения внутреннего твердого ядра Земли во внешнее жидкое ядро [17, 18]. На границе этих ядер величина $T_0 \approx T_g \approx 4000$ К (в центре ядра $T \approx 5000$ К), производная от T_g по давлению примерно равна $c = \partial T_g / \partial P \approx 1$ К/кбар, плотность вещества $\rho \approx 12$ г/см³ модуль сдвига твердого ядра $\mu_{\text{тв.ядра}} \approx 1.5$ Мбар, $K_0 \approx 14$ Мбар. В геофизической литературе обычно цитируется адиабатическое распределение температуры с увеличением глубин l в недрах Земли: $(dT/dl)_S = 0.3 \div 0.5$ К/км, причем между твердым и жидким ядрами имеется переходный слой толщиной порядка $\Delta l \approx 200$ км, в котором, по-видимому, сосуществуют разные фазы вещества и происходит его медленное отверждение (о переходном слое толщиной 300–400 км между внутренним и внешним ядром см. [17]). На такую величину растет радиус твердого ядра (в настоящее время он составляет примерно 1300 км) в течение многих сотен миллионов лет [19, 20]. Поэтому можно предположить, что гистерезис ΔT составляет около $(\Delta T)_{\Delta l \approx 200 \text{ км}} \approx 100$ К. Приведенные геофизические данные и уравнения (1)–(4) позволяют оценить все параметры рассматриваемой модели:

$$\Lambda \approx 0.375 \text{ К/кбар}, \quad A \approx 0.427 \text{ кбар/К}, \quad A\Lambda \approx 0.16. \quad (6)$$

Заметим, что $\Delta T/T_0 \ll 1$, как предполагалось в (1). С помощью (6) и (5) находим скачки энтальпии и плотности:

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx 4 \text{ кДж/г}, \quad \Delta V/V \approx 0.12, \\ \Delta \rho &\approx (\Delta V/V) \rho \approx 1.44 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}. \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда видно, что скачок плотности на границе твердого и жидкого ядер составляет примерно 10% в соответствии с имеющимися данными [17, 21], хотя в литературе есть и меньшая оценка, $\Delta \rho \approx 0.6$ г·см⁻³ [18]. Теплота перехода в (7) заметно выше (на порядок), чем иногда оцениваемая величина $\Delta H \sim 0.47$ кДж/г [18] (согласно [22], $\Delta H \sim 1$ кДж/г). Следует отметить, что для сделанных оценок важна достоверность экспериментальных данных для

какой-либо одной из величин, ΔT , ΔV и ΔH , однозначно определенных в настоящей работе, например, те же значения получаются при заданном коэффициенте $c \approx 1 \text{ К/кбар}$, если исходить из оценки скачка $\Delta V/V \approx 0.12$. Относительно большое значение $\Delta V/V \sim 0.1$ отвечает, как известно, модели твердых сфер, согласно которой процесс стеклования определяется, в основном, межатомным потенциалом оттапливания и наличием жесткого остова из внутренних оболочек, в то время как плавление зависит, главным образом, от сил притяжения [23]. При высокой вязкости расплава, характерной для стекла, кристалл остается перегретым вплоть до температуры стеклования [24], и поэтому температурный градиент dT/dl может быть значительно выше, чем адиабатический, а T_g – больше температуры плавления железа. Это делает привлекательной идею о существовании стабильного металлического стекла в мегабарном диапазоне давлений выше температуры плавления [8].

Согласно (1), параметр Λ существенно зависит от коэффициента c и модуля μ . Для металлических стекол эти величины, по-видимому, меньше таковых для соответствующих кристаллических прототипов, например, металлические стекла имеют модуль сдвига на 20–50% меньше, а стеклование должно наступать при изменении плотности в 4–20 раз [8]. В данной модели критического поведения стеклования твердого ядра и наличия в нем низкочастотных сдвиговых колебаний больший параметр Λ приводит к увеличению всех указанных скачков термодинамических параметров. От величины Λ зависят и конечные значения теплоемкостей C_P и C_V , модулей всестороннего сжатия K и $K_{\text{адиабат}}$ вещества в точке T_g , которые при выбранных параметрах суть

$$C_P - C_P^0 \approx \Lambda^{-1} \approx 30 \text{ Дж/К} \cdot \text{г},$$

$$C_V - C_V^0 \approx T_g/K_0 c^2 \approx 6 \text{ Дж/К} \cdot \text{г},$$

$$1/K - 1/K_0 \approx c^2/T_g \Lambda \approx 0.08 \text{ Мбар}^{-1}, \quad (8)$$

$$1/K_{\text{адиабат}} - 1/K_0 \approx c^2 C_P^0/T_g \approx 0.03 \text{ Мбар}^{-1},$$

если $C_P^0 \sim 1 \text{ Дж/К} \cdot \text{г}$ (согласно геофизическим данным). Из (8) видно, что аномальные значения C_P примерно на порядок больше, чем невозмущенные значения, а аномалия модуля K сравнима с невозмущенным значением $K_0 \approx 14 \text{ Мбар}$, в то время как адиабатическое значение последнего изменяется флуктуациями примерно на 3 Мбар.

Разумеется, уравнения (1) позволяют находить аналитически соответствующие термодинамические производные при любых значениях критического индекса α . Особый случай возникает, когда $\alpha \rightarrow 0$,

но $\alpha \neq 0$. Оценки показывают, что при $\alpha < \alpha_{cr} \sim A\Lambda \ln(1/A\Lambda)$ вторую производную $f''(x)$ следует записать в виде $f''(x) \approx -A \ln|x|$. В данном случае $\alpha_{cr} < 0.3$. Вообще, рассмотренный учет критических флуктуаций справедлив, если выполняются неравенства $\Lambda C_P^0 \ll 1$ и $\Lambda C_P(T_g) > 1$ [16]. Данное рассмотрение приводит к значениям $\Lambda C_P^0 \sim 0.05$ и $\Lambda C_P(T_g) \sim 1.35$, то есть качественно оно верно.

4. В заключение заметим, что, если предположение о стеклообразном металлическом состоянии вещества в твердом ядре Земли при давлениях в несколько Мбар верно, то это приводит к выводам о возможности существования критических флуктуаций на границе между твердым и жидким ядрами и об обязательной скачкообразности процесса отвердевания как слабого фазового перехода первого рода при относительной малости модуля сдвига в упругоизотропном твердом ядре. При этом скачки всех термодинамических производных и гистерезис взаимосвязаны и определяются однозначно, их вычисленные значения не противоречат современным геофизическим данным, но некоторые из них требуют экспериментального уточнения. Выделение тепла при отвердевании на указанной границе может достигать нескольких кДж/г, что обеспечивает Землю энергией для протекания известных геофизических явлений.

Работа поддержана грантом по Программе Президиума РАН “Физика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет”.

1. A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, and B. Johansson, *Science* **319**, 797 (2008).
2. B. A. Buffett, H. E. Huppert, J. R. Lister et al., *Nature* **356**, 329 (1992).
3. J. Tromp, *Nature* **366**, 678 (1993).
4. D. L. Anderson, *Theory of the Earth*, Blackwell Scientific, Oxford, 1989, p. 366.
5. M. Ishii and A. M. Dziewon'ski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 14026 (2002).
6. D. L. Anderson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 13966 (2002).
7. M. I. Bergman, M. Macleod-Silberstein, M. Haskel et al., *Phys. Earth Planet. Inter.* **153**, 150 (2005).
8. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *УФН* **170**, 535 (2000).
9. J. Lister, *Nature* **454**, 701 (2008).
10. H. R. Wenk, S. Matthies, R. J. Hemley et al., *Nature* **405**, 1044 (2000).
11. S. C. Singh, M. A. J. Naylor, and J. P. Montagner, *Science* **287**, 2471 (2000).
12. В. Гетце, *Фазовые переходы жидкость – стекло*, М.: Наука, 1992.

13. А. И. Черноуцан, Соросовский образовательный журнал **16**, № 3 (2001).
14. Ю. Ф. Кияченко, Ю. И. Литвинов, Письма в ЖЭТФ **42**, 215 (1985).
15. С. А. Herbst, R. L. Cook, and H. E. King, J. Non-cryst. Sol. **172-174**, 265 (1994).
16. А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ **56**, 1664 (1969).
17. О. Г. Сорохтин, С. А. Ушаков, *Развитие Земли*, М.: Изд-во МГУ, 2002.
18. S. Labrosse, J.-P. Poirier, and J.-L. Le Mouel, Phys. Earth and Planetary Inter. **99**, 1 (1997).
19. J. Aubert, H. Amit, G. Hulot et al., Nature **454**, 758 (2008).
20. T. H. Torsvik, M. A. Smethurst, K. Burke et al., Geophys. J. Int. **167**, 1447 (2006).
21. R. Boehler, Rev. Geophys. **38**, 221 (2000).
22. В. В. Кузнецов, Геология и геофизика **39**, 987 (1998).
23. С. М. Стишов, УФН **114**, 3 (1974).
24. А. Р. Уббелоде, *Расплавленное состояние вещества*, М.: Металлургия, 1982.