


27.04.2021 18:34:00

Гость из мантии Земли

60 лет назад был экспериментально воспроизведен один из первых минералов формирующейся планеты - стишовит

 Юрий Литвин (/authors/160358/)

Об авторе: Юрий Андреевич Литвин - доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка.

Тэги: стишовит (/search/tags/?tags=стишовит), геология (/search/tags/?tags=геология), земля (/search/tags/?tags=земля), мантия (/search/tags/?tags=мантия)



За спиной Сергея Стишова - Аризонский кратер, где был обнаружен в природных условиях минерал, названный его именем. Фото из архива С.М. Стишова, 1993

Минерал кремнезема (SiO_2) - стишовит - получил свое наименование в 1961 году в честь аспиранта МГУ имени М.В. Ломоносова Сергея Стишова. Он впервые «сделал» эту сверхплотную модификацию кремнезема из кварца в эксперименте при сверхвысоких давлениях и температурах. Синтез этой сверхплотной фазы кремнезема позволил объяснить загадочные физические свойства нижней мантии Земли и тем самым построить непротиворечивую модель ее силикатной оболочки.

Преобразования кварца

До 1961 года сведений о существовании в природе стишовита не было вообще. Его лабораторное рождение привело к тому, что сейчас стишовит идентифицируется во многих ударных метеоритных кратерах на нашей планете. Просто теперь ученые знают что ищут.

Стишовит можно увидеть и извлечь из ростовых включений в алмазах, перемещенных геологическими процессами к земной поверхности с глубин 400-800 км мантии Земли. Экспериментальными геохимическими и геофизическими результатами обосновано существование стишовитсодержащих пород на недоступных глубинах 300-1300 км мантии Земли. А на глубинах 1300-2900 км (до границы мантия - железное ядро Земли) стишовит превращается в еще более плотные «постстишовитовые» минералы.

Началом истории стишовита можно считать гипотетическое предположение геофизика, профессора Гарвардского университета Фрэнсиса Берча. В 1952 году он допустил вероятность полиморфного превращения кварца на глубинах Земли в более плотную структурную разновидность. В 1953 году американский химик Лоринг Коэс предпринял попытку

синтезировать полиморфную разновидность кремнезема, более плотную, чем кварц. Попытка оказалась успешной - при давлении 35 килобар (3,5 ГПа) была синтезирована новая фаза с плотностью 2,911, на 0,1% более высокой, чем у кварца (2,648). Аналогичный минерал был обнаружен в 1960 году с участием сотрудника Геологической службы США Эдварда Чао в ударном метеоритном кратере (штат Аризона) и получил название коэсит. Однако эта полиморфная модификация кремнезема не соответствовала ожиданиям профессора Берча.

В 1960 году перед начинающим аспирантом МГУ Сергеем Стишовым встал вопрос о выборе научной темы исследований. Поиски темы он обсуждал с заведующим кафедрой геохимии МГУ и директором Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского академиком Александром Виноградовым, который был и научным руководителем Стишова в аспирантуре.

В результате родилась идея о возможном существовании высокоплотного полиморфа кремнезема с октаэдрической (шестерной) координацией атома кремния по отношению к атомам кислорода (структура типа рутила). Заметим, что у кварца и коэсита подобная координация кремний-кислород только тетраэдрическая (четверная). Выбор Сергеем Стишовым главной научной задачи аспирантской работы был одобрен академиком А.П. Виноградовым.

И это было не так тривиально, как может показаться сегодня. Дело в том, что в то время отношение специалистов по глубинному строению Земли к гипотезе Ф. Берча было неоднозначным.

Ряд крупных ученых, в том числе Д. Ферхуген (США) и В.А. Магницкий из Института физики Земли АН СССР, не поддерживали идею полиморфизма минералов в глубинных породах. К тому же были распространены сведения о результатах неопубликованных экспериментов Р. Венторфа (одного из авторов первых американских синтезов алмаза в 1955 году), которые не подтверждали гипотезу Берча. Также считалось, что в ударно-взрывных опытах до давлений в миллион атмосфер с различными кварцсодержащими породами, проведенных сотрудником Ядерного центра в Арзамасе Львом Альтшуллером, модификация кремнезема со структурой рутила не возникала.

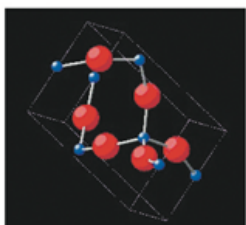
Требуются экстремальные условия

Научная тема кандидатской работы Сергея Стишова могла быть реализована при давлениях порядка 150 тыс. атмосфер в сочетании с температурами 1500-2000оС. Единственное место в стране, где имелась необходимая аппаратура, способная в те годы обеспечить получение таких параметров, - Институт физики высоких давлений Академии наук СССР, директором которого был академик Леонид Верещагин.

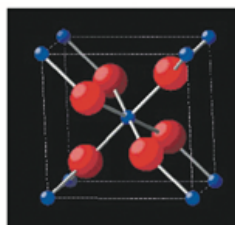
Переговоры с участием академика А.П. Виноградова привели к тому, что аспирант Сергей Стишов был прикомандирован с 1 декабря 1960 года к Институту физики высоких давлений для выполнения экспериментальных исследований по тематике его кандидатской диссертации. Курировал эту работу Л.Ф. Верещагин.

На начальном этапе были предложены работы исследовательского плана с кварцем. Использовались различные аналитические методы в лаборатории рентгеноструктурных исследований, которой заведовала доктор химических наук С.С. Кабалкина. Наконец, в феврале 1961 года был открыт доступ к уникальной аппаратуре высоких давлений и температур, разработанной и изготовленной в Институте физики высоких давлений. Сергей Стишов смог приступить к экспериментальным исследованиям по проблеме получения высокоплотного кремнезема со структурой рутила с ее использованием.

Кварц



Рутил



Расположение молекул кислорода (красные сферы) вокруг атомов кремния в разных модификациях кристаллической решетки.

Фото из архива автора

Аппаратура для создания сверхвысокого давления в довольно крупном образце была быстро освоена. Исследуемый образец располагался внутри трубчатого графитового нагревателя, который был вставлен в центральную полость ячейки высокого давления из известняка (литографского камня). Ячейка помещалась в соразмерные лунки на плоских поверхностях сжимающих твердосплавных «наковален» из карбида вольфрама.

Освоение уникальной по тому времени аппаратуры сверхвысоких давлений и температур заняло немного времени, а подготовка и проведение экспериментов по превращению кварца в полиморфную модификацию кремнезема со структурой типа рутила стали главным элементом в работе Сергея Стишова. Однако сфера его экспериментальных поисков была областью рисков для используемого экспериментального оборудования. Главным препятствием стали «взрывы» установки под сверхвысоким давлением при критически высоких температурах.

Эти взрывы были обусловлены выбросами ячеек и их содержимого из сжатой камеры. Экспериментальные образцы гибли. Здесь и проявились способности Сергея Стишова как вдумчивого, конструктивного и инициативного экспериментатора. Он понял, что причина взрывов в неконтролируемом перегреве металлических деталей установки. По его предложению были сконструированы и изготовлены охлаждающие емкости с проточной водой для этих деталей. Взрывы прекратились.

Он также стал использовать платиновые ампулы для исследуемого вещества, что избавило продукты экспериментов от загрязнений графитом от нагревателей. В экспериментах кварц превращался сначала в коэсит, а коэсит уже в более плотную фазу со структурой рутила. В экспериментальных исследованиях методическую поддержку Сергею Стишову оказывала научный сотрудник института С.В. Попова, а организационную - директор института академик Л.Ф. Верещагин.

Красота структуры

Во всех этих экспериментах помимо сугубо научной есть и впечатляющая эстетическая сторона превращения низкоплотных модификаций кремнезема, к которым относятся кварц и коэсит, в высокоплотный стишовит. Красота физики структурных превращений спрятана в атомном строении этих минералов.

Атомы кремния и кислорода в кристаллических структурах кварца и коэсита расположены так, что каждый атом кремния жестко окружен четырьмя атомами кислорода, образуя геометрию тетраэдра (треугольной пирамиды). В структуре кристаллов кварца и коэсита тетраэдры плотно упакованы, при этом каждый кислород является общим для двух соседних тетраэдров.

Структура стишовита не похожа на структуры этих модификаций кремнезема. В кристаллической структуре стишовита атомы кремния окружены шестью атомами кислорода, образуя геометрию октаэдра (восьмигранник, каждая грань которого - правильный треугольник). В множественной упаковке октаэдров каждый атом кислорода связан с тремя атомами кремния. Этим выигрывается пространство, и выигрыш вложен в сверхплотность этой модификации двуокиси кремнезема - 4,287 г/см³, что на огромные 47,3% больше, чем у коэсита. Действительно, красиво!

День открытия стишовита - 19 апреля 1961 года. Успешно завершились эксперименты по полиморфным превращениям кварца и коэсита в стишовит при высоких давлениях более 135 тыс. атмосфер (13,5 ГПа по современным оценкам) и высоких температурах 1200-1400оС. Эксперименты проводились в Москве в Институте физики высоких давлений Академии наук СССР. А обосновал эту научную задачу и осуществил получение стишовита в эксперименте при высоких давлениях и температурах аспирант Сергей Стишов, выпускник кафедры геохимии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в 1960 году.

Завершающие события этого непростого периода времени в его жизни вспоминает академик Российской академии наук Сергей Михайлович Стишов: «И вот закончен последний опыт. Характерный шум при разгрузке прессы, открывается зона графитового нагревателя с платиновой ампулой. В ампуле экспериментальный образец. Вскрываю ампулу кусачками. Извлекаю немного вещества и рассматриваю его под микроскопом. Впервые вижу неизвестный волокнистый материал с редкими игольчатыми образованиями, а также и аккуратными удлинёнными монокристалликами. Провожу необходимые исследования. Рентгенограмма свидетельствует о веществе с неизвестной для кремнезема структурой, как у рутила (оксида титана). При нагреве до 500оС волокнистая фаза кремнезема распухает, увеличиваясь в объеме раз в пять. Оказалось, что она превратилась в кристобалит - высокотемпературную полиморфную модификацию кремнезема при нормальном давлении.



Академик Сергей Стишов не прекращает и сегодня своих исследований поведения материалов в экстремальных условиях. Фото из архива С.М. Стишова

Между прочим, в это время на улицах Москвы радостное событие, настоящий всенародный праздник - встреча Юрия Гагарина после космического полета. Но время не терпит - надо продолжать исследования. Определение плотности новой фазы показало фантастические 4,35 г/см³ (у кварца 2,65, у его полиморфа коэсита 2,91). Казалось бы, все ясно: новый более плотный полиморф кремнезема открыт!

Вместе с тем ощущаю какую-то неуверенность, происходящее кажется совершенно невероятным, как в кино... Нет ли подвоха?! Похоже, все в порядке. Практически весь экспериментальный цикл завершен. Цель достигнута, делаю запись в лабораторном журнале. Сегодня 19 апреля 1961 года. К июлю подготовил и сдал статью в журнал «Геохимия», опубликована в октябре. А 14 декабря 1961 года получаю письмо от доктора Эдварда Чао, сотрудника Геологической службы США. Он пишет о находке в Аризонском метеоритном кратере минерала, идентичного с синтезированной мною сверхплотной фазой кремнезема. При этом Эдвард Чао сообщает, что он решил дать новому минералу название стишовит».

В 1990 году Эдвард Чао в письме С.М. Стишову вспоминал, что в 1961 году известный исследователь доктор Фрэнсис Бойд из знаменитой Геофизической лаборатории в Вашингтоне, уже зная, что Чао нашел коэсит в песчанике Коконино Аризонского метеоритного кратера, обратил его внимание на публикацию Сергея Стишова совместно со Светланой Поповой в журнале «Геохимия» об экспериментальном получении новой сверхплотной модификации кремнезема. При этом доктор Бойд заметил, что «было бы хорошо, чтобы рутиловая форма высокобарического кремнезема, синтезированного Стишовым и Поповой, находилась в том же песчанике Коконино, подвергнутом удару метеорита».

Далее Эдвард Чао пишет: «Тогда в 1961 году в чашке Петри у нас были остатки концентрата (после обработки фтористоводородной кислотой) песчаника Коконино, из которого был извлечен и идентифицирован коэсит (в 1960 году). В то время я обратил внимание на примеси циркона и рутила в этом концентрате, но не подумал о возможном присутствии стишовита. К тому же я был занят поисками коэсита в других метеоритных кратерах, а также подготовкой к ожидаемым лунным образцам».

Дальше Эдвард Чао сообщает об обработке фтористоводородной кислотой остатков концентрата, в результате которой белый порошок коэсита исчез, но белый же порошок стишовита оказался стойким к воздействию кислоты и сохранился в небольшом количестве.

И затем - о ключевом событии: «Рентгеновский анализ этого порошка показал новую плотную модификацию кремнезема, о которой сообщили Стишов и Попова в «Геохимии» в 1961 году. Остальное просто. Небольшая порция того же порошка (после обработки фтористоводородной кислотой и снятия рентгенограммы) была проанализирована спектрографически и оказалась чистым кремнеземом. Вот так были в основном закончены поиски природного местонахождения новой плотной модификации кремнезема».

Земля прирастает стишовитом

Научная история стишовита на поверхности и в глубинах Земли и соответственно в планетах земной группы продолжается. Очень вероятно, что стишовит принадлежит к числу первых минералов формирующейся планеты Земля.

В начальный период оксид-силикат-металлическая масса формирующейся планеты наращивалась ударно-метеоритными процессами в продолжение многих миллионов лет. Этот процесс сопровождался повышением глубинного давления и температуры. Сначала с частичным плавлением сильно сжатого вещества, а постепенно и полным с формированием глобального магматического океана преимущественно с химически основным (ультрабазитовым) составом. Вероятный состав искусственной породы пиролита «сконструирован» профессором А.Е. Рингвудом.

В первые 50 млн лет - начало расслоения магматического океана на жидкое металлическое ядро и оксид-силикатную оболочку. В последующие 500 млн лет - постепенное охлаждение магматического океана и затвердевание с образованием первой коры, часто разрушаемой атаками астероидов. К рубежу 2,7 млрд лет происходит постепенная кристаллизация магматического океана, стабилизация давления и температуры с глубиной и завершение стратификации мантии с полиморфными и реакционными превращениями минералов и созданием к рубежу 2,0 млрд лет сейсмических границ между верхней мантией, переходной зоной и нижней мантией.

С этого момента и до настоящего времени формируется режим глобальной мантийной конвекции с погружениями вещества земной коры в мантию, достижение их фрагментами пограничного частично расплавленного слоя у границы мантия-ядро на глубинах 2900 км. В этом слое медленно восходящие потоки частично расплавленного вещества достигают земной коры.

По сути, как устойчивые глубинные структуры Земли, так и динамические процессы погружения литосферных плит к ядру Земли и подъема вещества от ядра к поверхности планеты охватывают условия стабильности стишовита на глубинах 300-1300 км мантии Земли. Это обширная арена для процессов его образования.

Таким образом, стишовит является распространенным минералом Земли и планет земной группы, причем процессы его генезиса разнообразны. В целом относительное количество стишовита в веществе Земле прирастает. Происходит это благодаря необратимым процессам его образования в импактно-динамических условиях при падении метеоритов, в процессах погружения литосферных плит на глубинные горизонты мантии, а также в реакциях главных породообразующих минералов мантии Земли в режимах эволюции магматических и алмазообразующих расплавов, а также восходящих расплавов.

Однако значимость события, произошедшего 19 апреля 1961 года, состоит не в том, что минерал стишовит физически может существовать в мантии Земли, а в доказательстве возможности формирования шестерной координации атомов кремния по отношению к кислороду при высоких давлениях. Эта трансформация и происходит в переходном слое и нижней мантии Земли, воплощаясь при этом в разнообразных минералах, содержащих кроме кремния и кислорода также магний и железо. В результате нижняя мантия Земли (300-2900 км) представляет собой плотнейшую упаковку атомов кислорода с кремнием в шестерной координации, находящимся в так называемых октаэдрических пустотах. Координации кислорода с магнием и железом занимают тетраэдрические пустоты.

Именно познание природы земных недр явилось итогом синтеза плотной фазы кремнезема, происшедшего 60 лет тому назад.