

УДК 549.6

СИММЕТРИЯ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ МИНЕРАЛОВ ГЛУБИННЫХ ГЕОСФЕР ЗЕМЛИ (ПИРОЛИТОВАЯ МОДЕЛЬ)

© 2025 г. Академик РАН С. В. Кривовичев^{1,2,*}

Поступило 12.08.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принято к публикации 02.09.2024 г.

С использованием индекса Доливо-Добровольского и информационных параметров на основании новых экспериментальных данных рассмотрен вопрос о симметрии и структурной сложности минерального вещества глубинных геосфер в рамках пиролитовой модели мантии Земли. Показано, что, в отличие от ранее сделанных выводов о повышении симметрии минералов с глубиной, поведение количественных параметров симметрии и структурной сложности нелинейно. Симметрия повышается (а структурная сложность понижается) до границы распада рингвудита на бриджманит и “магнезиевюстит” (660 км), после чего происходит понижение индекса Доливо-Добровольского до 18.40 и повышение атомного параметра структурной сложности до 2.786 бит/атом. Такое поведение обусловлено неравномерным и противоположным влиянием температуры и давления на симметрию и структурную сложность кристаллического вещества, что вызвано нелинейным характером усреднённой геотермы коры и мантии Земли. Информационные параметры структурной сложности являются более чувствительным индикатором симметрии, чем индекс Доливо-Добровольского, что связано с учётом первыми особенностей кристаллической структуры конкретных минералов.

Ключевые слова: симметрия, структурная сложность, информация, минералогия, глубинные геосферы Земли, мантийная геотерма, температура, давление

DOI: 10.31857/S2686739725010109 EDN: GWJMPS

ВВЕДЕНИЕ

Симметрия — одно из наиболее фундаментальных свойств минерального вещества [1]. Большое количество накопленных данных о симметрии кристаллических структур минералов позволяет анализировать частоту встречаемости тех или иных видов симметрии и пространственных групп [2] и делать выводы об эволюции симметрии и сложности кристаллического вещества в геологической истории Земли [3–5]. Более сорока лет тому назад

В.В. Доливо-Добровольский изучил — на основании имеющихся тогда данных — эволюцию симметрии земных оболочек и сделал вывод о “закономерном повышении симметрии вещества Земли с глубиной” [6]. В качестве меры симметрии В.В. Доливо-Добровольский использовал усреднённую величину симметрии σ , впоследствии названную индексом Доливо-Добровольского (см. ниже) [4, 5]. Сравнительно недавно вывод о повышении средней симметрии минералов с глубиной был повторен С.К. Филатовым [7] на основании расчётов, сделанных в работе 1984 года [6]. Вместе с тем, большое количество экспериментальных исследований, выполненных за последние 20 лет с использованием современных методов изучения вещества при высоких температурах и давлениях (см. обзоры [8, 9]), в значительной степени расширило и углубило наше понимание минерального состава и структуры геосфер Земли.

¹Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр Российской Академии наук”,
Апатиты, Россия

²Санкт-Петербургский университет,
Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Цель настоящей работы — проанализировать глубинную эволюцию симметрии и структурной сложности кристаллического вещества Земли с использованием последних экспериментальных данных и теоретических методик. Как будет показано ниже, вывод В.В. Доливо-Добровольского о повышении симметрии минералов с глубиной нуждается в существенном уточнении.

МЕТОДОЛОГИЯ

Для исследования строения мантии Земли Т. Рингвудом [10] была предложена так называемая пиролитовая (*пироксен+оливин*) модель, согласно которой средний состав мантии выражается в молярных процентах следующим образом: 44.71 SiO₂, 38.73 MgO, 8.18 FeO, 3.98 Al₂O₃, 3.17 CaO, 0.13 Na₂O. Несмотря на то, что пиролитовая модель не является единственной, в данной работе она используется как одна из общепринятых моделей состава и строения мантии Земли. Обобщённая диаграмма минерального строения земных оболочек, составленная на основе геофизических данных и экспериментальных исследований, представлена на рис. 1 (использованы работы [11] и [12]). На основании этой диаграммы для различных глубин с шагом 50 км были рассчитаны процентные отношения (в атомных количествах) минеральных видов, составляющих земную оболочку. Несмотря на всю условность и приблизительность таких оценок, они вполне отвечают поставленной задаче изучения эволюции симметрии минерального вещества с глубиной.

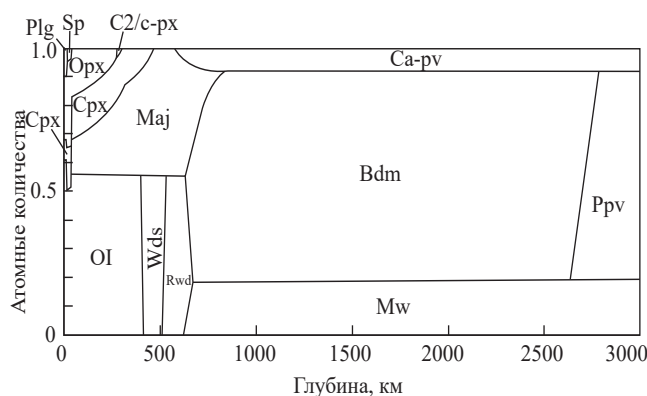


Рис. 1. Диаграмма строения глубинных геосфер Земли до границы “мантия—ядро” (по данным [11, 12]). Расшифровка символов минеральных фаз приведена в таблице

Для оценки средней симметрии минерального агрегата использовались индекс Доливо-Добровольского σ (характеризующий средний порядок группы голоэдри соответствующей сингонии минерала) и впервые вводимый в этой работе средний атомный параметр сложности I_G (отражающий среднее количество структурной информации на атом в битах).

Индекс Доливо-Добровольского σ рассчитывался по формуле:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n x_i s_i, \quad (1)$$

где x_i — нормализованное атомное количество фазы i в агрегате; s_i — численная характеристика сингонии минеральной фазы, равная порядку группы голоэдри в данной сингонии (= максимальному порядку точечной группы в сингонии); n — количество фаз в агрегате. Заметим, что

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1, \quad (2)$$

а параметр s_i равен 2, 4, 8, 12, 16, 24 и 48 для триклинной, моноклинной, ромбической, тригональной, тетрагональной, гексагональной и кубической сингоний, соответственно. В.В. Доливо-Добровольским [6] в качестве параметра x_i использовалась доля общей массы агрегата, приходящаяся на фазу i , что представляется не вполне корректным в связи с различием молекулярных масс тех или иных минеральных компонентов земных оболочек.

Для расчёта информационных параметров симметрии и сложности кристаллического вещества была использована методика, ранее разработанная в [13, 14]. Согласно этому подходу, сложность кристаллической структуры оценивается как количество информации, приходящейся на один атом в приведённой элементарной ячейке, по следующей формуле:

$$I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (\text{бит/атом}), \quad (3)$$

где k — число кристаллографических орбит (правильных систем точек или число позиций) и p_i — вероятность случайного выбора атома из i -й правильной системы точек, т.е.:

$$p_i = m_i / v, \quad (4)$$

где m_i — кратность орбиты в приведённой ячейке, а v — число атомов в приведённой элементарной ячейке.

Зная значение параметров I_G^i для каждой минеральной фазы в агрегате, средний атомный

параметр сложности \overline{I}_G может быть рассчитан как

$$\overline{I}_G = \sum_{i=1}^n x_i I_G^i. \quad (5)$$

В таблице приведены значения параметров s_i и I_G^i для всех минеральных фаз, фигурирующих на диаграмме на рис. 1. Как уже указывалось, значения параметра x_i оценивались непосредственно из диаграммы с шагом по глубине, равным 50 км.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 а представлен график изменения величины индекса Доливо-Добровольского σ от глубины. Хорошо видно, что, в отличие от выводов работы [6], повторенных в работе [7], средняя симметрия минерального вещества с глубиной не увеличивается, а ведёт себя нелинейно. Примерно до глубины 600 км индекс σ резко растёт (вещество в среднем становится более

симметричным, причём достигается максимальное значение индекса, равное 48, при котором всё вещество имеет кубическую симметрию), тогда как после 600 км наблюдается резкий спад и с ~880 км до границы “мантия–ядро” индекс σ имеет постоянное значение 18.40.

Поведение параметра I_G (рис. 2 б) с глубиной оказалось ещё более неравномерным. До глубины 600 км его величина в целом понижается (что соответствует повышению симметрии и понижению структурной сложности), после чего наблюдается рост, выход на плато (2.786 бит/атом; от примерно 850 до 2650 км) и понижение до величины 1.712, которая сохраняется до границы “мантия–ядро”. Таким образом, поведение параметра I_G , описывающего структурную сложность (или симметрию кристаллической структуры с учётом пространственной группы и размера элементарной ячейки), более нюансировано, т.е. этот параметр представляется более чувствительным к изменению симметрии, чем индекс Доливо-Добровольского.

Таблица. Характеристики симметрии основных минералов коры и мантии Земли в рамках пиролитовой модели

Минерал	Символ*	Сингония	Пр. гр.**	s_i	I_G^i [бит/атом]
“Плагиоклаз”***	Plg	триклинная	$P\bar{1}$	2	4.700****
“Шпинель”	Sp	кубическая	$Fd\bar{3}m$	48	1.379
“Ортопироксен”	Orx	ромбическая	$Pbca$	8	3.322
“Клинопироксен”	Cpx	моноклинная	$P2_1/c$	4	3.322
“Высокотемпературный клинопироксен”*****	C2/c-px	моноклинная	$C2/c$	4	2.522
“Оливин”	Ol	ромбическая	$Pnma$	8	2.522
Мейджорит	Maj	кубическая	$Ia\bar{3}d$	48	1.595
Вадслеит	Wds	ромбическая	$Imma$	8	2.807
Рингвудит	Rwd	кубическая	$Fd\bar{3}m$	48	1.379
Бриджманит	Bdm	ромбическая	$Pnma$	8	3.374
“Магнетовюстит”	Mw	кубическая	$Fm\bar{3}m$	48	1.000
“Кальциоперовскит”	Ca-pv	кубическая	$Pm\bar{3}m$	48	1.371
“Пост-перовскит”	Ppv	ромбическая	$Cmcm$	8	1.922

Примечание. * Символы минералов в таблице соответствуют таковым на рис. 1.

** Пр. гр. = пространственная группа.

*** Термины, взятые в кавычки, соответствуют названиям минералов, не утверждённым Международной Минералогической ассоциацией, но широко используемым в геологической литературе.

**** Значение параметра I_G^i для “плагиоклаза” выбрано как среднее значений для альбита (3.700 бит/атом) и анортита (5.700 бит/атом).

***** Высокотемпературная модификация пироксена с пространственной группой C2/c.

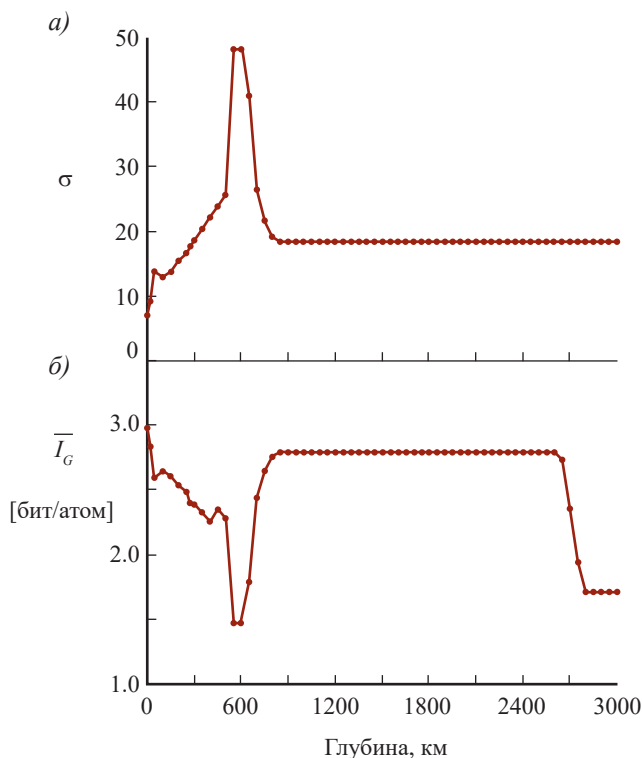


Рис. 2. Зависимость индекса Доливо-Добровольского σ (а) и информационного параметра I_G (б) от глубины

Не приходится сомневаться, что расхождение наших результатов с выводом, сделанным в работах [6, 7], связан с появлением новых данных по строению мантии Земли и симметрии составляющих её минералов. Так симметрия бриджманита — перовскитоподобного MgSiO_3 — предположительно основного по массе минерала Земли как планеты [15, 16] — является не кубической, как предполагал В.В. Доливо-Добровольский, а ромбической (пространственная группа $Pnma$), причём ромбическая симметрия сохраняется на всём интервале температур и давлений нижней мантии [17]. Следует отметить, что в своей работе В.В. Доливо-Добровольский отмечал, что “для чистого MgSiO_3 фаза перовскитового типа имеет искажённую структуру с ромбической симметрией” [6], однако, эту информацию в своих дальнейших выводах не использовал.

ОБСУЖДЕНИЕ

Нелинейное изменение параметров σ и I_G требует своего объяснения, которое, по нашему мнению, следует искать в соотношении влияния температуры и давления на симметрию

и структурную сложность вещества. Известно, что имеется статистически значимая тенденция повышения симметрии [18] и понижения структурной сложности [14] кристаллического вещества с увеличением температуры. Несмотря на то, что увеличение давления неоднозначно влияет на структурную сложность, влияние давления и температуры на вещество имеет противоположную направленность. Известны случаи, когда при повышении давления кристаллическое вещество претерпевает фазовые переходы в том же порядке, который наблюдается при понижении температуры. Тогда как повышение температуры приводит к разупорядочению кристаллической структуры, повышение давления, как правило, сопровождается процессами атомного упорядочения.

Хорошо известно, что глубинные температурные и барические градиенты в геосферах Земли имеют различный характер [19]. Если давление с глубиной увеличивается практически линейно (до границы мантии и ядра) с интенсивностью около 30–35 МПа/км [20], глубинные геотермы имеют более сложный характер. На рис. 3 показаны усреднённые геотермы для вариантов полной (whole mantle convection; (а)) и слоистой (layered mantle convection; (б)) моделей мантийной конвекции (для гибридных конвекционных моделей геотермы находятся в промежутке между крайними вариантами) [19]. Из диаграммы видно, что зависимость температуры от глубины имеет две (а) или три (б) точки (или, скорее, интервала) перегиба, когда интенсивность повышения температуры меняется. Температура достаточно резко растёт до глубины около 200 км (как для океанической, так и для континентальной геотермы), после чего рост температуры снижается. При этом симметрия вещества повышается, а структурная сложность понижается (см. рис. 2). Согласно общепринятым представлениям [8], на глубине около 410 км происходит переход оливина Mg_2SiO_4 в вадслеит (ромбическую шпинелеподобную структуру), причём эта реакция является экзотермической и сопровождается выделением тепла в количестве 90 КДж/кг [19]. Это приводит к дополнительному разогреву вещества и резкому повышению индекса σ и падению величины I_G до глубины примерно 600–650 км. На глубине 660 км рингвудит (Mg_2SiO_4 с кубической шпинелевой структурой) распадается на кубический “магнезиовюстит” (изоморфная смесь периклаза MgO и вюстита FeO) и ромбический бриджманит MgSiO_3 . Эта реакция является эндотермической с поглощением тепла в количестве 70 КДж/кг, что вызывает понижение температуры на 70 К [19]. Это охлаждение вещества на фоне постоянного

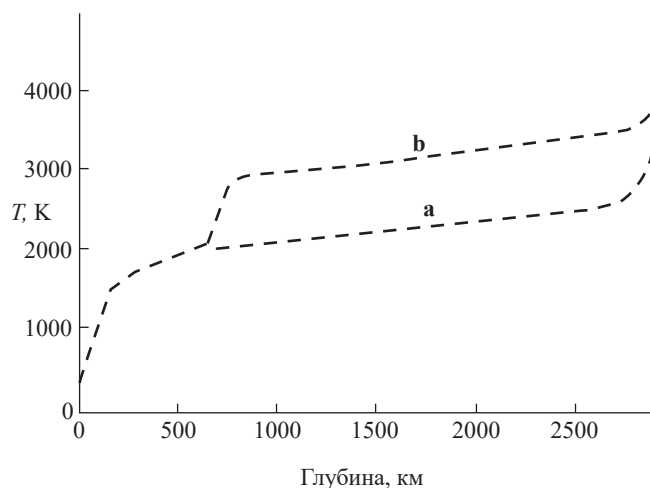


Рис. 3. Усредненные геотермы Земли для моделей полной (а) и слоистой (б) мантийной конвекции (по данным [19] с изменениями)

повышения давления приводит к понижению средней симметрии и повышению структурной сложности. В дальнейшем до глубины примерно 2650 км (до так называемого *D*"-слоя) температура растёт монотонно и (согласно принятым на сегодняшний день моделям) фазовый состав мантии не меняется. При приближении к ядру Земли температура повышается и происходит переход бриджманита в "пост-перовскит" со структурой CaIrO_3 , который также имеет ромбическую симметрию [9]. Это никак не отражается на величине индекса Доливо-Добровольского, но непосредственным образом влияет на информационный параметр структурной сложности I_G , который у "пост-перовскита: ниже (1.922 бит/атом), чем у бриджманита (3.374 бит/атом), что соответствует общему принципу понижения структурной сложности с повышением температуры [14].

Таким образом, нелинейное поведение индекса σ и параметра I_G с увеличением глубины можно объяснить неравномерным влиянием температуры и давления на кристаллическое вещество мантии Земли. Тогда как давление монотонно увеличивается с глубиной, интенсивность изменения температуры меняется, что приводит к изменению преобладающей роли того или иного термодинамического параметра в определении симметрии и структурной сложности вещества.

ВЫВОДЫ

На основании пиролитовой модели мантии Земли с использованием количественных

параметров (индекс Доливо-Добровольского и информационные параметры сложности) показано, что симметрия и структурная сложность минерального вещества с увеличением глубины ведут себя нелинейно, что находится в противоречии с ранее сделанными выводами о монотонном повышении симметрии минералов в глубинных геосферах Земли [6, 7]. Такое поведение может быть связано с неравномерным и противоположным влиянием температуры и давления на симметрию и сложность кристаллического вещества, что вызвано нелинейным характером усреднённой геотермы коры и мантии Земли. Важным представляется и то, что информационные параметры структурной сложности являются более чувствительным индикатором симметрии, чем индекс Доливо-Добровольского, что связано с учётом первыми тонких деталей структурной организации конкретных минералов. Тогда как индекс Доливо-Добровольского учитывает только сингонию минерала, информационные параметры характеризуют его пространственную группу и распределение атомов по кристаллографическим орбитам.

При оценке выводов настоящей работы следует принимать во внимание условность пиролитовой модели мантии Земли и существование других моделей, которые будут рассмотрены в последующих работах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор посвящает эту статью памяти профессора Санкт-Петербургского Горного университета В.В. Доливо-Добровольского, выдающегося ученого и замечательного человека.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-17-00083, <https://rscf.ru/project/24-17-00083/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В. С. Симметричная статистика минеральных видов и эволюционная диссимметризация минерального вещества // Зап. РМО. 2006. Т. 135. № 6. С. 1–12.
2. Krivovichev S. V., Krivovichev V. G., Hazen R. M., Aksenov S. M., Avdontceva M. S., Banaru A. M., Gorelova L. A., Ismagilova R. M., Korniyakov I. V., Kuporev I. V., Morrison S. M., Panikorovskii T. L., Starova G. L. Structural and chemical complexity of minerals: an update // Mineral. Mag. 2022. V. 86. P. 183–204.

3. Krivovichev S. V., Krivovichev V. G., Hazen R. M. Structural and chemical complexity of minerals: correlations and time evolution // *Eur. J. Mineral.* 2018. V. 30. P. 231–236.
4. Bermanec M., Vidović N., Ma X., Hazen R. M. The average symmetry index of minerals co-varies with their hydrogen content, rarity, and paragenetic mode // *Minerals.* 2024. V. 14. P. 387.
5. Bermanec M., Vidović N., Gavryliv L., Morrison S. M., Hazen R. M. Evolution of symmetry index in minerals // *Geosci. Data J.* 2024. V. 11. P. 69–85.
6. Доливо-Добровольский В. В. К кристаллографии земных оболочек // *Зап. ВМО.* 1984. Т. 113. № 5. С. 586–590.
7. Филатов С. К. Симметричная статистика минеральных видов в различных термодинамических обстановках // *Зап. ПМО.* 2019. Т. 148. № 3. С. 1–13.
8. Pushcharovsky D. Yu., Pushcharovsky Yu. M. The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review // *Earth-Sci. Rev.* 2012. V. 113. P. 94–109.
9. Krivovichev S. V. High-pressure silicates: crystal chemistry and systematics // *Зап. ПМО.* 2021. Т. 150. № 5. С. 1–78.
10. Ringwood A. E. Composition and Petrology of the Earth's Mantle. New York: McGraw Hill, 1975.
11. Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C. Mineralogy and elasticity of the oceanic upper mantle: Origin of the low-velocity zone // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. P. B03204.
12. Irifune T., Tsuchiya T. Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle // *Treatise on Geophysics.* V. 2. Mineral Physics / Ed. by D. Price. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 33–62.
13. Krivovichev S. V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Crystallogr.* 2012. V. A68. P. 393–398.
14. Krivovichev S. V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Miner. Mag.* 2013. V. 77. № 3. P. 275–326.
15. Tschauner O., Ma C., Beckett J. R., Prescher C., Prakapenka V. B., Rossman G. R. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite // *Science.* 2014. V. 346. P. 1100–1102.
16. Liu L. G. Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and temperature // *Geophys. Res. Lett.* 1974. V. 1. № 6. P. 277–280.
17. Ismailova L., Bykova E., Bykov M., Cerantola V., McCammon C., Boffa Ballaran T., Bobrov A., Sinmyo R., Dubrovinskaya N., Glazyrin K., Liermann H.-P., Kuzenko I., Hanfland M., Prescher C., Prakapenka V., Svitlyk V., Dubrovinsky L. Stability of Fe, Al-bearing bridgmanite in the lower mantle and synthesis of pure Fe-bridgmanite // *Science Advances.* 2016. V. 2. P. e1600427.
18. Филатов С. К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. С. 1019–1028.
19. Turcotte D. L., Schubert G. Geodynamics. Cambridge University Press, 2014.
20. Winter J. D. Principles of Igneous and Metamorphic Petrology. Essex: Pearson Education Limited, 2014.

SYMMETRY AND STRUCTURAL COMPLEXITY OF MINERALS OF THE EARTH DEEP GEOSPHERES (PYROLITE MODEL)

© 2025 Academician of the RAS S. V. Krivovichev^{a,b,#}

^aFederal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

^bSt. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

[#]E-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Using the Dolivo-Dobrovolsky index and information-based parameters on the basis of new experimental data, the problem of symmetry and structural complexity of the mineral matter of the deep geospheres is considered in the framework of the pyrolite model of the Earth's mantle. It is shown that, in contrast to the previously made conclusions about the increase of the symmetry of minerals with depth, the behavior of the quantitative parameters of symmetry and structural complexity is nonlinear. The symmetry increases (and the structural complexity decreases) to the boundary of the decomposition of ringwoodite into bridgmanite and magnesiowüstite (660 km), after which there is a decrease of the Dolivo-Dobrovolsky index to 18.40 and an increase of the atomic parameter of structural complexity to 2.786 bit/atom. This behavior is due to the uneven and opposite effect of temperature and pressure on the symmetry and complexity of the crystalline substance, which is caused by the nonlinear nature of the averaged geotherm of the Earth's crust and mantle. Information parameters of structural complexity are a more sensitive indicator of symmetry than the Dolivo-Dobrovolsky index, which is due to the former taking into account the features of the crystal structure of specific minerals.

Keywords: symmetry, structural complexity, information, mineralogy, deep Earth geospheres, mantle geotherm, temperature, pressure