

## ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ В ЯДРЕ ЗЕМЛИ: НОВЫЕ ДАННЫЕ И ИДЕИ

© 2019 г. Д. Ю. Пушаровский\*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Геологический факультет  
Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1  
\*e-mail: dean@geol.msu.ru*

Поступила в редакцию 24.12.2018 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 19.02.2019 г.

Железо — наиболее распространенный химический элемент в ядре Земли, в составе которого он составляет более 85 вес%. Оставшиеся ~15 вес% ядра приходятся на Ni и некоторые более легкие элементы — Si, C, S, O, H. Проанализированы новые данные о трансформациях железа и его соединений под воздействием высоких температуры и давления, моделирующих условия в ядре Земли. Рассмотрены структурные типы минералогически возможных в ядре полиморфных модификаций железа и его соединений. Приведены новые данные об изменении электронной структуры в атомах железа при высоком давлении. Расширены научные представления и выдвинуты новые идеи о формах концентрации химических элементов при ультравысоких температуре и давлении. Сделан вывод, согласно которому современные взгляды на специфические особенности и свойства мантии и ядра Земли основываются не только на результатах геологических и геофизических методов, но проясняются с использованием микроминералогических и кристаллографических подходов.

**Ключевые слова:** ядро Земли, полиморфные модификации железа и его соединений

**DOI:** 10.31857/S0016-7525649936-947

### ВВЕДЕНИЕ

Образование ядра Земли, составляющего 32% ее массы и 15% ее объема (мантия — 84%, земная кора — 1%), а также его состав — важнейшие вопросы, на которые современная наука еще не нашла убедительных ответов. По мнению большинства исследователей, дифференциация вещества (разделение по плотности) внутри Земли с формированием металлического ядра и оксидно-силикатной мантии произошла в процессе ее аккреции, спустя примерно 30 млн лет после зарождения Солнечной системы и планет земной группы. Безусловно, одно из подтверждений присутствия железного ядра — устойчивость вращающейся системы, в центре которой сосредоточена ее основная масса. Другой аргумент: 300 лет назад Ньютон рассчитал, исходя из гравитации, что средняя плотность Земли должна быть в 2 раза больше плотности пород на поверхности и, таким образом, ближе к центру планеты должна быть сосредоточена ее значительная масса (Robertson, 1966). Теперь

известно, что в Солнечной системе ядра присутствуют у всех планет и их спутников.

Изучение строения, состава и эволюции мантии и ядра Земли, а также других планет Солнечной системы — одна из важнейших задач геологии на современном этапе. Ключевые разделы этой проблемы занимают значительное место в программах космических исследований. Вместе с тем новые возможности обработки геофизических и прежде всего сейсмологографических данных в сочетании с прогрессом в техническом обеспечении экспериментов, направленных на изучение состояния вещества в условиях высоких давлений и температур, позволяют высказывать новые идеи об особенностях и свойствах глубинных геосфер Земли и ряда других планет (Пушаровский, Пушаровский, 2010; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Литасов, Шацкий, 2016а; Пушаровский, Пушаровский, 2016; Каминский, 2017).

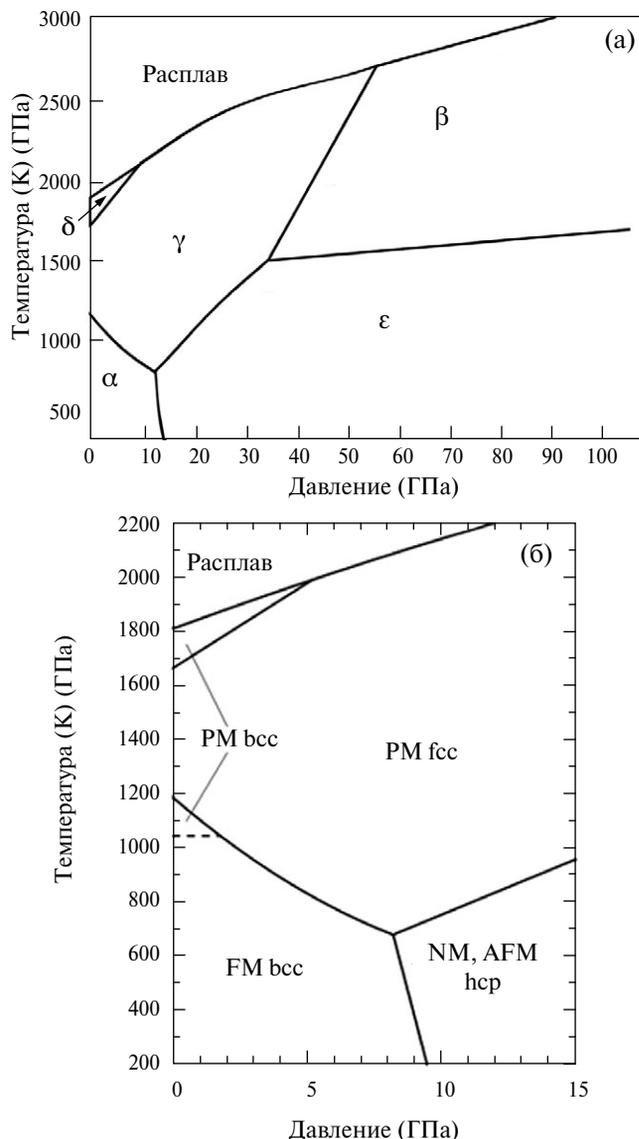
Хорошо известно, что железо — наиболее распространенный химический элемент

в ядре Земли, в составе которого он составляет ~85.5 вес%. Оставшиеся ~14.5 вес% ядра приходятся на Ni и некоторые более легкие элементы. Соответственно, интерес к трансформациям железа и его соединений под воздействием высоких температуры и давления постоянно возрастает, и в течение последнего десятилетия этой проблеме посвящено большое число работ. Принятая модель ядра, впервые обоснованная в 1936 г. датским сейсмологом И. Леманн, предполагает, что на глубине 2.9 тыс. км под мантией располагается железо-никелевое ядро. Оно имеет радиус около 3.5 тыс. км и состоит из двух слоев. Толщина внешнего слоя ядра достигает около 2.2 тыс. км. Внутренний слой — твердый (1.3 тыс. км). Считается, что внешнее ядро содержит больше легких химических элементов по сравнению с внутренним, однако до сих пор нет единого мнения относительно состава обоих слоев и кристаллических структур присутствующих в них минеральных фаз. Сведения об этом получаются на основе исследований пород и минералов, идентифицируемых как материал, вынесенный с больших глубин, экспериментов в камерах высокого давления, а также путем теоретического моделирования кристаллических структур, устойчивых при высоких температурах и давлениях. Новые недавно опубликованные результаты, полученные с использованием этих подходов и расширяющие представления о минералогической кристаллографии возможных природных соединений железа в ядре Земли, делают весьма актуальной задачу их обобщения, необходимого для определения направлений дальнейшего поиска. Настоящая статья посвящена анализу этих данных, связанных с изучением предполагаемого минерального состава ядра Земли и позволяющих выдвигать новые идеи о формах концентрации химических элементов при ультравысоких температурах и давлениях.

### ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ЖЕЛЕЗА

Фазовая диаграмма железа (Andrault et al., 2000) представлена на рис. 1а. На ней выделены поля кристаллизации 5 полиморфных модификаций. Их различия определяются не только размерами и симметрией элементарных ячеек, но и магнитными свойствами, рис. 1б (Ikeda et al., 2014).

Выделение  $\beta$ -модификации (Saxena et al., 1996), характеризующейся двойной гексагональной плотнейшей упаковкой атомов Fe, с самого начала было поставлено под вопрос.



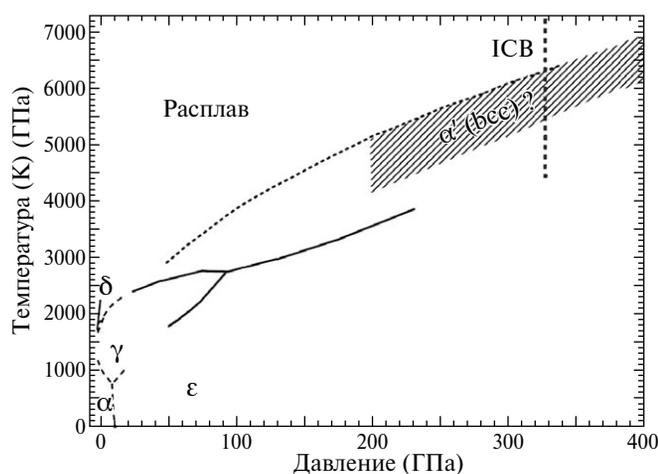
**Рис. 1.** Фазовая диаграмма железа. (а): рисунок модифицирован на основе данных из публикации (Andrault et al., 2000). Греческие буквы внутри полей кристаллизации обозначают полиморфные модификации железа, различающиеся симметрией и физическими свойствами. (б): bcc — объемно-центрированная ячейка, fcc — гранецентрированная ячейка, hcp — гексагональная плотнейшая упаковка; FM — ферромагнетик, PM — парамагнетик, AFM — антиферромагнетик, NM — не проявлены магнитные свойства (по Ikeda et al., 2014).

Совместное обсуждение с Д. Андро, автором работы (Andrault et al., 2000), позволяет заключить, что  $\beta$ -полиморф железа образуется под воздействием негидростатического давления. В условиях гидростатического давления переход от сравнительно низкотемпературных  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -модификаций в более высокотемпературную  $\gamma$ -форму не сопровождается образованием

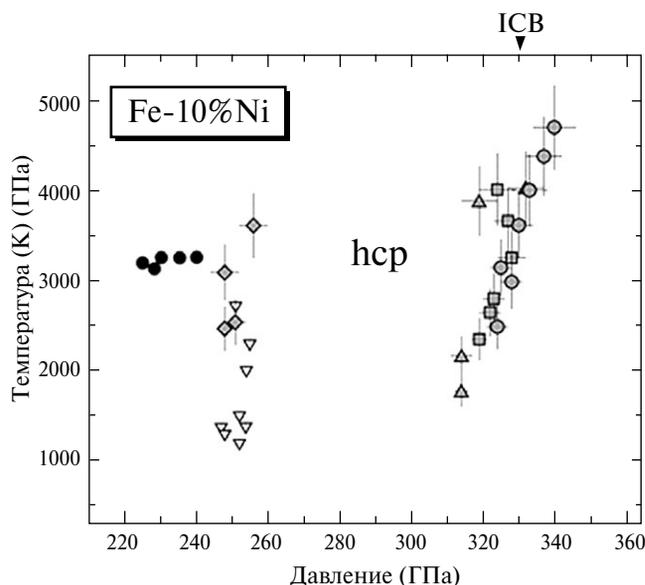
$\beta$ -полиморфа. Неслучайно, что опубликованная позднее фазовая диаграмма железа (рис. 2) уже не содержит эту модификацию (Anzellini, 2014). Вместе с тем присутствующая на этой диаграмме высокобарная  $\alpha'$ -фаза с объемно-центрированной кубической (bcc) элементарной ячейкой была предсказана на основе теоретических модельных расчетов. В отношении этой модификации А.Б. Белоножко (Belonoshko et al., 2017) было отмечено, что атомы Fe в структуре с такой I-ячейкой могут легче смещаться из своих положений, что ведет к повышению ее энтропии и обеспечивает ее устойчивость при высоких давлении и температуре. Это предсказание было экспериментально подтверждено (Nguiba et al., 2018) идентификацией немагнитной  $\alpha'$ -фазы при давлении  $>200$  ГПа и температуре  $>5000$  К. Следует отметить, что при увеличении давления до 330 ГПа температура плавления железа возрастает до 6400 К. Отсюда понятно, почему в ядре Земли, температура которого выше, чем на поверхности Солнца, железо находится в твердом состоянии, сохраняя периодичность в расположении атомов.

Согласно (Wang et al., 2015), внутреннее ядро Земли имеет двуслойную структуру и состоит из внутренней внешней оболочки и внутренней внутренней зоны. Соответственно, можно допустить, что внутренний внешний слой содержит  $\epsilon$ -Fe, а внутренний внутренний —  $\alpha'$ -полиморф с объемно-центрированной ячейкой.

К полиморфным модификациям железа структурно близки (Fe,Ni)-сплавы, присут-



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма железа. Рисунок модифицирован на основе данных из публикации (Anzellini, 2014). ICB — граница внутреннего ядра, bcc — объемно-центрированная элементарная ячейка. При давлении и температуре, соответствующих заштрихованной области, эксперименты не проводились.



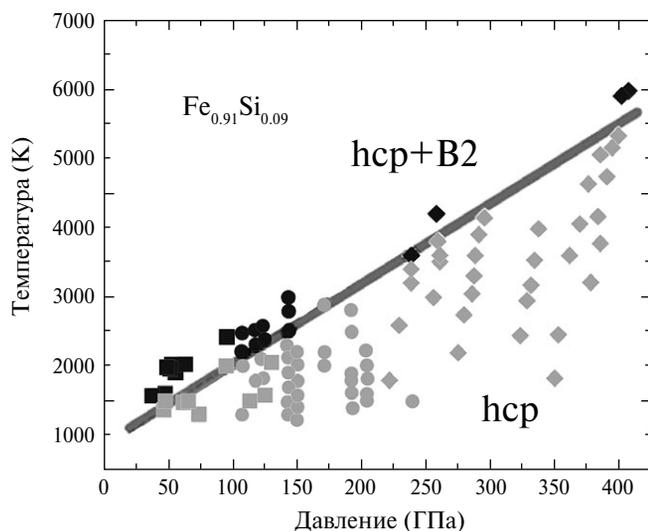
**Рис. 3.** Фазовая диаграмма  $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$  по (Tateno et al., 2012). Серые значки соответствуют параметрам экспериментов из работы (Tateno et al., 2012), белые треугольники и черные кружки — параметрам экспериментов из (Sakai et al., 2011) и (Dubrovinsky et al., 2007) соответственно. Черные кружки соответствуют структуре с объемно-центрированной кубической элементарной ячейкой, стабильной при более низком давлении и температуре (Dubrovinsky et al., 2007).

ствующие в ядре Земли. На основе геохимических оценок содержание Ni в ядре составляет  $\sim 5.2$  мас.%.<sup>1</sup> Фазовая диаграмма Fe-10%Ni сплава представлена на рис. 3. Заметно, что сплав этого состава со структурой, содержащей гексагональную плотнейшую упаковку атомов металлов (Tateno et al., 2012), сохраняет устойчивость в условиях ядра Земли (давление  $\sim 340$  ГПа и температура  $\sim 4700$  К).

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИ ВОЗМОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЯДРЕ ЗЕМЛИ

Средний атомный вес химических элементов в ядре Земли, по ряду оценок,  $\sim 49.3$ , тогда как атомный вес Fe — 55.85 (Бажанова и др., 2017). С этим несоответствием связано заключение о присутствии в ядре сравнительно легких элементов (S, Si, O, C, H) в количестве 10–20 мол.%. Ниже рассмотрены их минералогически возможные соединения с железом.

<sup>1</sup> Здесь и далее содержания весовых % элементов в ядре приведены по данным Treatise on Geochemistry, 2nd Edition, 2014. Editors-in-Chief: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian, Elsevier Ltd., 9144 p.



**Рис. 4.** Стабильность силицида  $\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09}$  на  $P$ - $T$  диаграмме. Ниже показанной границы кристаллизуется фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой (hcp) атомов Fe и Si (серые значки), выше (черные значки) — комбинация двух фаз  $\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09}$  с гексагональной плотнейшей упаковкой (hcp) и со структурой типа CsCl (B2, с изменениями, по Tateno et al., 2015). Различная форма серых значков соответствует экспериментальным результатам из вышеприведенной работы.

**Fe-силициды.** Содержание кремния в ядре составляет ~6 мас.%. Рис. 4 воспроизводит фазовую границу внутри диаграммы состояния для силицида  $\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09}$ . При давлении и температуре, соответствующих области под этой границей, образуется силицид, содержащий гексагональную плотнейшую упаковку статистически расположенных атомов Fe и Si. Выше этой границы существует двухфазная система, в которой кроме этого соединения присутствует Fe-силицид со структурой типа CsCl (B2). В структурах обоих Fe-силицидов атомы Si замещают атомы Fe. При этом в  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (структурный тип B2) атомы Si упорядоченно расположены в части кубов  $\text{SiFe}_8$ , а сверхструктурная ячейка образована четырьмя подъячейками типа CsCl (Starke et al., 1997).

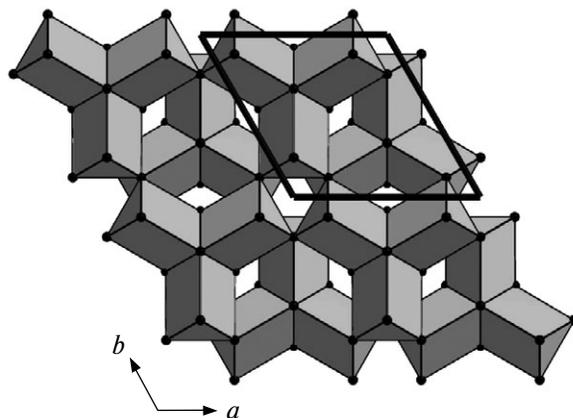
Как следует из рис. 4, сочетание двух фаз (с гексагональной плотнейшей упаковкой и со структурой типа CsCl) должно быть более устойчиво в условиях внутреннего ядра, то есть при более высоком давлении и температуре. Этот вывод еще раз был экспериментально подтвержден стабильностью двухфазной Fe-силицидной системы при давлении 1314 ГПа. Такое огромное давление возможно в центре экзопланеты с массой, в 3 раза превышающей массу Земли (Wicks et al., 2018).

**Карбиды железа.** В обзоре (Литасов, Шацкий, 2016б), посвященном составу ядра Земли, отмечено, что карбид железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  — доминирующая фаза в ядре Земли. Структура этого соединения представляет собой каркас из тригональных призм, в центре которых расположены атомы C, а в вершинах — атомы Fe (рис. 5). Интерес к этому соединению, как к минералогически возможному в глубинных геосферах, заметно возрос в результате исследования трансформаций доломита при воздействии высокого давления (Dorfman et al., 2018). Оказалось, что при температуре ~2200°C и давлении ~113 ГПа Mg-компонента доломита взаимодействует с Fe-фольгой с образованием алмаза,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и Mg-вюститита, а Ca-компонент в этих условиях метаморфизуется в мрамор.

Другой карбид железа — когениит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) — был недавно установлен во включениях в крупных алмазах ювелирного качества, образование которых, вероятно, происходило в нижней мантии на глубине более 700 км (Evan et al., 2016). Структура когениита может быть описана как каркас, состоящий из восьмивершинных полиэдров (рис. 6а). В их вершинах расположены атомы Fe, а в центрах — атомы углерода (рис. 6б).

Такую же координацию имеют атомы C в структуре  $\text{Fe}_2\text{C}$ , которую, согласно данным (Бажанова и др., 2012), следует рассматривать как наиболее вероятную углеродсодержащую фазу в условиях ядра Земли (рис. 6б, в).

**Сульфиды железа.** Подобно углероду и кремнию, сера рассматривается как один из возможных партнеров железа и никеля в ядре Земли. Ее содержание оценивается в 1.9 мас.%. Соответственно, в ряде публикаций в качестве предполагаемых в ядре сульфидов железа описываются соединения с относительно высоким



**Рис. 5.** Полиэдрический каркас в структуре  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . В центрах тригональных призм — атомы C.

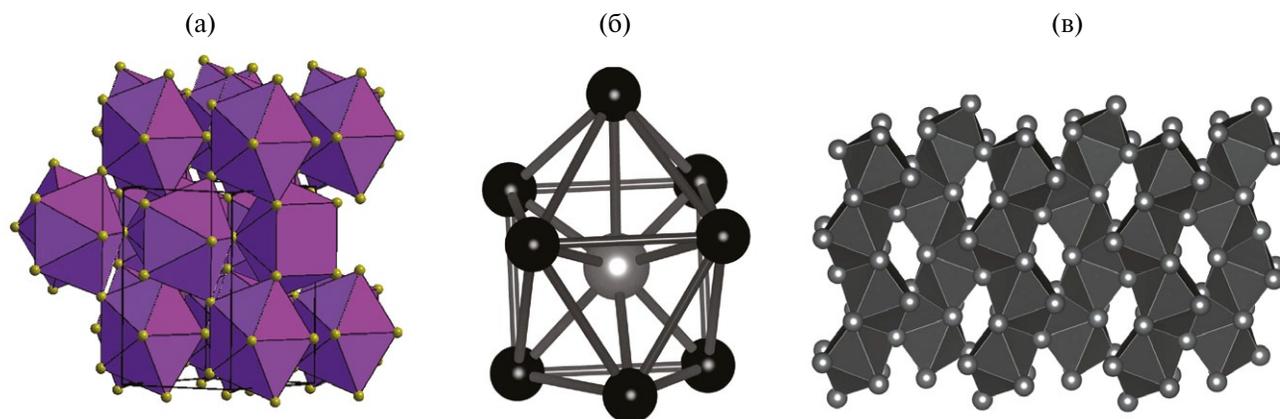


Рис. 6. Структуры карбидов железа — когенита (а); С-полиэдр в структуре  $\text{Fe}_2\text{C}$  (б); черные шары — атомы Fe, серый шар в центре — атом С; каркас из  $\text{CF}_8$  полиэдров в структуре  $\text{Fe}_5\text{C}$  (в).

отношением  $\text{Fe}/\text{S} > 1$ . Их рассмотрение начнем с полиморфов троилита  $\text{FeS}$ . Этот минерал редко встречается в земных породах и более характерен для метеоритов. Троилит — самый распространенный сульфидный минерал на Луне: в образцах лунных базальтов, доставленных космическими кораблями, доля троилита достигала  $\sim 1$  об.%. Этот минерал был открыт в метеорите, найденном в 1766 г. в итальянской провинции Модена. Свое название он получил в честь аббата Доменико Троили, который описал включения сульфида железа в упавшем метеорите.

Область высоких давлений на расчетной фазовой диаграмме  $\text{FeS}$  (Бажанова и др., 2017; Shorikov et al., 2018) выявляет поля устойчивости двух (из восьми) высокобарных полиморфов троилита —  $\text{FeS VI}$  и  $\text{FeS VII}$  (рис. 7а). При этом более устойчивым в условиях ядра оказывается  $\text{FeS VII}$  со структурой типа  $\text{CsCl}$ , тогда как область кристаллизации  $\text{FeS VI}$  со структурным типом  $\text{MnP}$  (рис. 7б) в большей степени соответствует температуре и давлению в основании нижней мантии.

Согласно (Sherman, 1997), минералогически возможными сульфидами в ядре являются также  $\text{Fe}_7\text{S}$  и  $\text{Fe}_3\text{S}$ , имеющие структуры, производные от  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Однако несколько позже в отношении  $\text{Fe}_3\text{S}$  было высказано иное мнение (Fei et al., 2000). Рентгенографическое исследование этого соединения позволило связать его структуру с близкими по составу фосфидами ряда других 3d-переходных металлов —  $\text{Cr}_3\text{P}$ ,  $\text{Mn}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$  и  $\text{Ni}_3\text{P}$  (Owusu et al., 1972). Укороченные связи металл–металл определяют электрические и магнитные свойства этих соединений.

В соответствии с параметрами синтеза и проведенными исследованиями (давление вплоть до

42.5 ГПа), существование  $\text{Fe}_3\text{S}$  вполне возможно в условиях переходной зоны, нижней мантии и даже ядра. Его структура, в основе которой

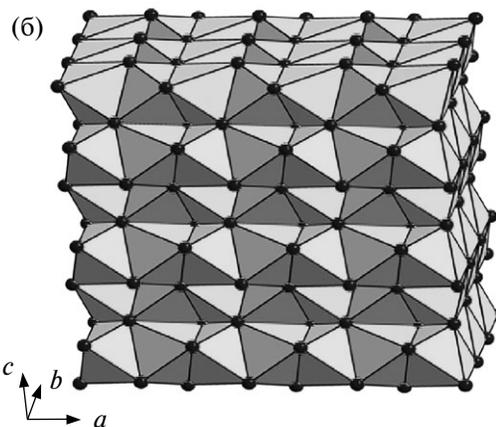
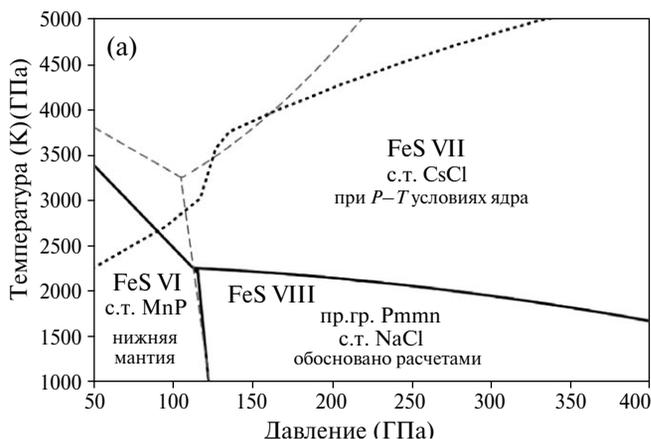


Рис. 7. (а) — область фазовой диаграммы  $\text{FeS}$  при высоких значениях температуры и давления: штриховые границы — данные (Бажанова и др., 2017), сплошные границы — уточненные данные (Shorikov et al., 2018), точечные линии — геотерма. (б) — структура  $\text{FeS VI}$  (с.т.  $\text{MnP}$ ) — ромбически искаженная (пр.гр.  $\text{Pnma}$ ) производная никелина  $\text{NiAs}$ . Атомы Fe расположены внутри связанных по граням и ребрам октаэдров, образованных атомами S (черные шары на рисунке).

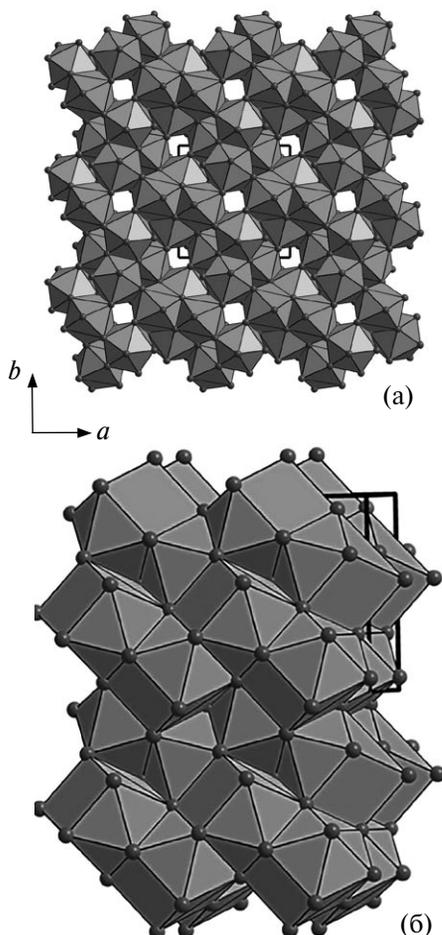


Рис. 8. Плотные полиэдрические каркасы в структурах  $\text{Fe}_3\text{S}$  (а) и  $\text{Fe}_2\text{S}$  (б).

находится каркас из  $\text{SFe}_3$  полиэдров, представлен на рис. 8а.

Геофизический интерес к этой фазе связан с ее возможным присутствием в ядре не только Земли, но и Марса. Отсутствие сейсмических данных пока не позволяет сделать вывод о том, является ли ядро Марса твердым или жидким. Вместе с тем космохимические соображения позволяют допустить присутствие в нем 14.2 мас.% S, и если Марс содержит твердое ядро, то 88% его состава должно приходиться на  $\text{Fe}_3\text{S}$  (Fei et al., 2000). Теоретически смоделированная для давления 300 ГПа структура  $\text{Fe}_2\text{S}$  (рис. 8б) содержит каркас из  $\text{SFe}_{10}$  полиэдров и также рассматривается как возможный компонент ядра Земли (Бажанова и др., 2017).

**Оксиды железа.** В составе планет земной группы Fe и O принадлежат к наиболее распространенным химическим элементам. Поэтому оксиды железа, образующиеся при высоком давлении и температуре, представляют несомненный гео-

физический интерес. При этом кислород, возможно, является геохимически значимым элементом в составе ядра, где его содержание, по данным различных источников, варьирует от 0 до 1.0 мас. %.

Хорошо известно, что магнезиовюстит ( $\text{Mg,Fe}$ )O составляет ~20% нижней мантии. Вюстит  $\text{FeO}$  со структурой типа NaCl (B1) при относительно низком давлении до 100 ГПа сначала испытывает ромбоэдрическое искажение (rB1), а затем становится аналогом никелина NiAs (B8). Однако, согласно (Weerasinghe et al., 2015), в интервале давлений 100–165 ГПа для вюстита более вероятна структура антиникелина (iB8). Далее в области еще более высоких давлений для вюстита допускается образование еще трех полиморфных модификаций (Weerasinghe et al., 2015), различающихся своей симметрией:  $Pnma$  (195–285 ГПа),  $R\bar{3}m$  (285–500 ГПа) и  $Cmcm$  (>500 ГПа). В этом перечне два первых полиморфа  $\text{FeO}$  вполне вероятны для ядра Земли.

Рассматривая границу мантии и ядра, следует особо выделить полиморфы гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  как возможные минеральные фазы этой зоны. Область фазовой диаграммы гематита при давлении, характеризующем глубинные части нижней мантии, представлена на рис. 9. В интервале давлений, соответствующем нижней мантии вплоть до зоны D'', гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) образует 4 полиморфа (Вукова et al., 2016), которые в отличие от вюстита относятся к разным структурным типам: 1)  $\tau\text{-Rh}_2\text{O}_3$  — фаза II типа; 2)  $\xi$  — искаженный «перовскит»; 3)  $\eta$  — пост-перовскит (PPv), впервые подтвержденный результатами экспериментов в камере с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (Ono et al., 2004); 4)  $\theta$  — метастабильная фаза с пр. гр.  $Aba2$ .

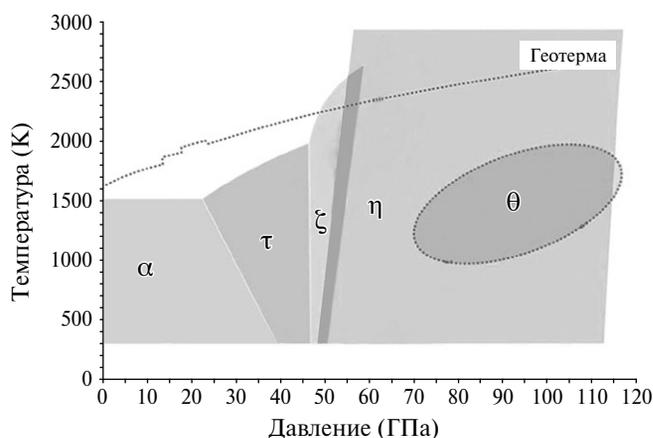
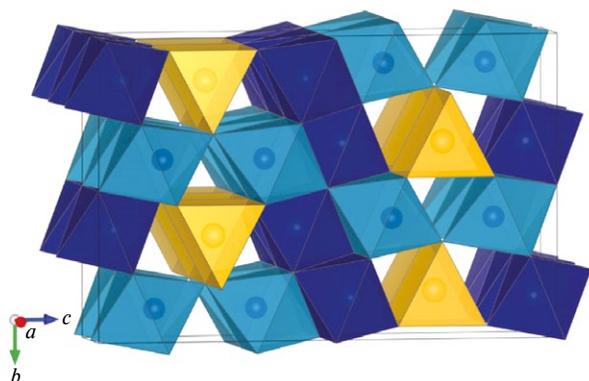


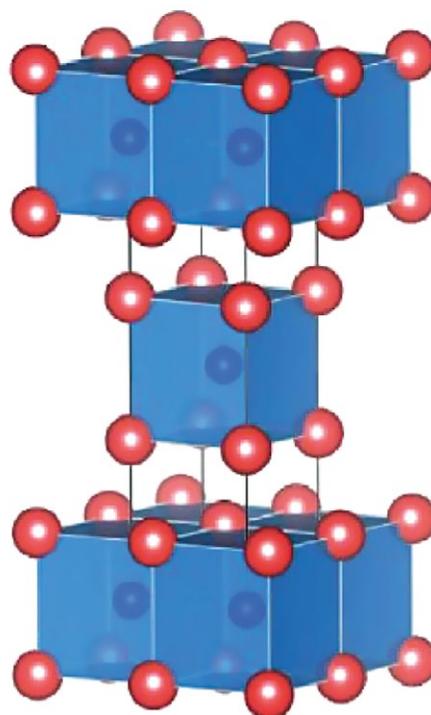
Рис. 9. Фазовая диаграмма  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (по Вукова et al., 2016). Греческие буквы обозначают поля кристаллизации различных полиморфных модификаций в условиях, соответствующих в основном нижней мантии.



**Рис. 10.** Структура Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Тригональные призмы выделены светло-серым цветом, а октаэдры — двумя более темными оттенками (по Lavina, Meng, 2015).

Кроме этих фаз, недавно при высоком давлении (10–20 ГПа) были синтезированы несколько оксидов Fe с необычной стехиометрией, которые рассматриваются как минералогически возможные компоненты переходной зоны: *h*-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — аналог CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Fe<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (10–40 ГПа) и Fe<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (10–40 ГПа) — аналог CaFe<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (Lavina, Meng, 2015). Общей особенностью их структур может считаться каркас из октаэдров и тригональных призм, в центрах которых находятся атомы Fe (рис. 10).

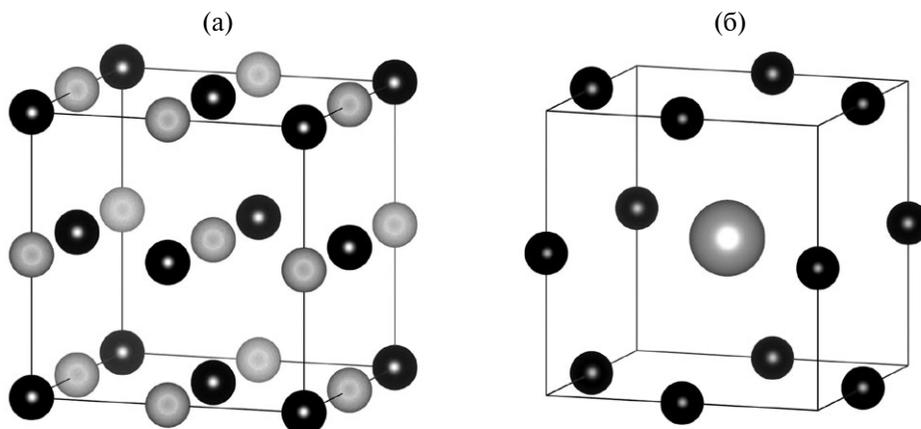
Еще один необычный оксид (Fe<sub>*x*</sub>Ni<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O недавно был предсказан на основании энергетических расчетов как устойчивый в интервале давлений 270–400 ГПа и, соответственно, как возможный компонент ядра Земли (Huang et al., 2018). Его структура изображена на рис. 11. Основанная на этих результатах переоценка содержания кислорода в ядре указывает на его увеличение вплоть до 4.3 мас. %.



**Рис. 11.** Структура Fe<sub>2</sub>O (по Huang et al., 2018). Серые шары в вершинах кубов — атомы Fe, в центрах этих кубов — атомы O.

Слоистый характер структуры (Fe<sub>*x*</sub>Ni<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O может вызвать вопрос относительно ее сохранения при ультравысоком давлении. Однако при этом нужно учесть возникновение сильного металлического взаимодействия между атомами Fe и Ni, а также их высокую координацию, состоящую из четырех атомов O и девяти соседних атомов металла.

Переходя к гидридам железа, следует отметить, что, согласно (Бажанова и др., 2012), два из них — FeH со структурой типа NaCl (рис. 12а) и FeH<sub>3</sub> (рис. 12б), в структуре которого атомы Fe координированы 12 атомами H, наиболее



**Рис. 12.** Модули FeH (а) и FeH<sub>3</sub> (б), из которых строятся структуры высокobarных гидридов железа. Черные шары — атомы H, серые шары — атомы Fe.

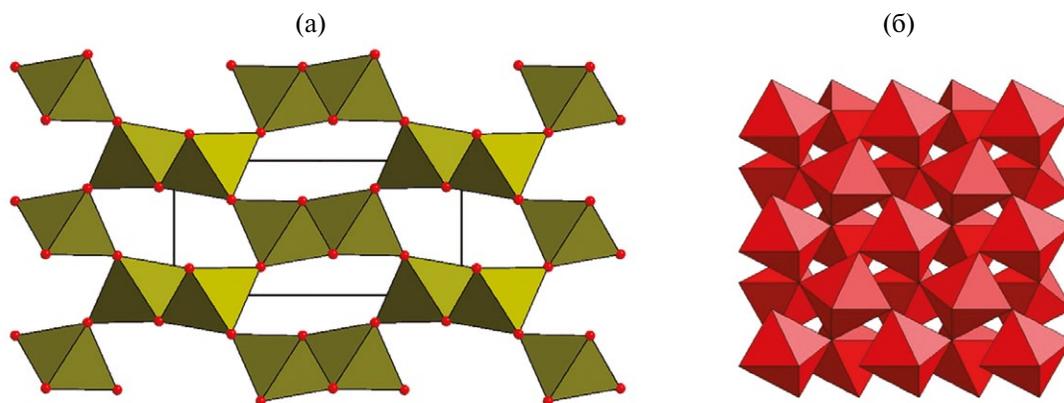


Рис. 13. Октаэдрические каркасы в структурных типах гетита (а) и пирита (б).

вероятны для условий ядра Земли. Как показало дальнейшее исследование, упомянутый в той же работе гидрид  $\text{FeH}_4$  оказывается неустойчивым и распадается на  $\text{FeH}_3$  и  $\text{FeH}_5$ .

Однако в дополнение к этому выводу, по данным (Kvashnin et al., 2018), на границе нижней мантии и ядра при давлении  $\sim 150$  ГПа можно допустить образование ряда Fe–H фаз:  $\text{FeH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{H}_5$ ,  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{FeH}_6$ ,  $\text{FeH}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{H}_{13}$  (структура состоит из блоков  $\text{FeH}_3$ , разделенных прослойками из H атомов) и  $\text{FeH}_5$ . В структурах этих соединений чередуются модули  $\text{FeH}$  и  $\text{FeH}_3$  (рис. 12), и, соответственно, их можно описать в терминах полисоматической концепции.

### НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ЯДРО ЗЕМЛИ КАК РЕЗЕРВУАР ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотрение проблемы состава ядра Земли основывается на результатах синтеза и изучения структурных трансформаций Fe-минералов под влиянием высоких температуры и давления. Экспериментально обоснованная перестройка структуры гетита,  $\text{FeOOH}$ , в нижней мантии и на границе мантия–ядро служит одним из примеров такого рода. Гетит — один из главных минералов железомарганцевых конкреций и зон окисления полиметаллических месторождений океанского дна. Содержащие его породы в процессе субдукции испытывают погружение вплоть до глубинных частей нижней мантии. Проведенные эксперименты позволили предположить (Hu et al., 2016, 2017), что в условиях мантии на глубине более 1800 км под давлением 76 ГПа и при температуре 1800 К гетит трансформируется в обогащенный кислородом оксид  $\text{FeO}_2$  со структурой пирита (рис. 13) и водород:  $2\text{FeOOH} = 2\text{FeO}_2 + \text{H}_2$ . Тяжелый оксид  $\text{FeO}_2$  погружается дальше, до уровня D'', то есть до гра-

ницы мантия–ядро, а освободившийся водород движется вверх, в сторону поверхности (рис. 14).

Однако несколько позже трансформация гетита была рассмотрена в рамках иного процесса (Nishi et al., 2017). При этом экспериментально была установлена возможность образования полиморфа  $\text{FeOOH}$ , также имеющего пиритовую структуру (рис. 14) в интервале давлений 120–130 ГПа и температур 1400–1500 К, то есть в условиях нижней мантии. В основании мантии этот пиритоподобный диоксид трансформируется в  $\eta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со структурой пост-перовскита, освобождая молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс, протекающий на границе мантия–ядро, может способствовать присутствию водорода во внешнем ядре и образованию гидрида железа  $\text{FeH}_x$  со структурой, построенной по принципу двойной гексагональной плотнейшей упаковки (Nishi et al., 2017).

Эту модель можно связать с геохимией водорода. Согласно современным геохимическим данным, содержание водорода в Земле оценивается в 0.03 мас.%. При этом в мантии, составляющей большую часть объема планеты, эта величина

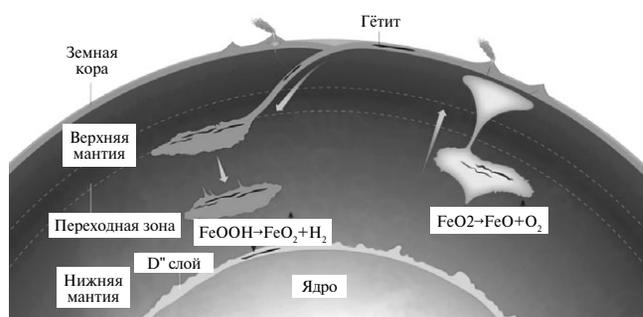


Рис. 14. Формализованное представление трансформации гетита в условиях нижней мантии с образованием  $\text{FeO}_2$  (структурный тип пирита (по Hu et al., 2016)).

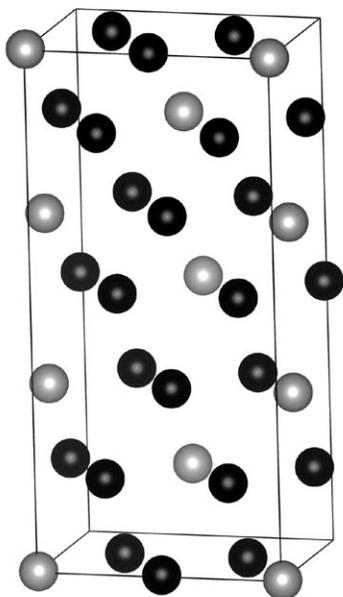


Рис. 15. Структура  $\text{Fe}_3\text{Xe}$ , подобная  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Серые шары — атомы Xe, черные — атомы Fe (по Stavrou et al., 2018).

не превышает 0.01 мас.%, тогда как в ядре она увеличивается до 0.06 мас.%. Соответственно, по некоторым оценкам, количество водорода в ядре должно быть в 10 000 раз больше по сравнению с гидросферой. Понятно, что формы концентрации этого элемента в ядре по-прежнему остаются предметом для будущих дискуссий.

Похожая проблема связана и со сравнительно малым содержанием Xe в атмосфере. Однако недавно было установлено, что в интервале давлений 150–200 ГПа и температур 1200–1500°C ксенон вступает в реакцию с железом и никелем с образованием необычных соединений  $\text{XeFe}_3$ ,  $\text{XeNi}_3$  (Stavrou et al., 2018). Оба соединения, несмотря на определенные отличия, относятся к структурному типу  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (рис. 15). При этом их кристаллизацию связывают с низким, по сравнению с метеоритами (углистыми хондритами), содержанием ксенона в атмосфере Земли и с возможностью его концентрации в ядре с образованием подобных соединений.

### МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ЗЕМЛИ И ЕЕ СВЯЗЬ ГЕОХИМИЕЙ ЖЕЛЕЗА

Широко признанная модель строения Земли (рис. 16а) в основном сформировалась к середине XX века. Однако новые геологические, геофизические и сейсмотомаграфические данные дают основание для расчленения нижней мантии и ядра на более дробные геосферы. О двухуров-

невом строении ядра было сказано выше. В отношении нижней мантии следует напомнить, что еще в 1995 г. Ю.М. Пущаровский предложил первую, более дробную схему строения мантии, чем ее двучленное деление (рис. 16б). Ключевым моментом этой концепции является выделение средней мантии с верхней границей на глубине ~850 км и нижней — на глубине ~1700 км. При этом отмечалось, что точность в обозначении этих границ составляет 10% от их значений.

В последующие годы эта схема совершенствовалась, особенно благодаря включению в анализ данных о возможных глубинных минеральных преобразованиях (Пущаровский, Пущаровский, 2010, 2016). Глубинные рубежи 850 и 1700 км, внутри которых заключена средняя мантия, подтверждаются результатами экспериментов в камерах высокого давления (Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012). В частности, при давлениях и температурах, соответствующих интервалу глубин 750–850 км, установлена трансформация важной мантийной компоненты  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели в структурный тип феррита кальция  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (Irifune et al., 1991), а мэйджоритового граната — в перовскитоподобную фазу (>720 км). При значениях этих параметров ( $P \sim 68\text{--}78$  ГПа), моделирующих условия

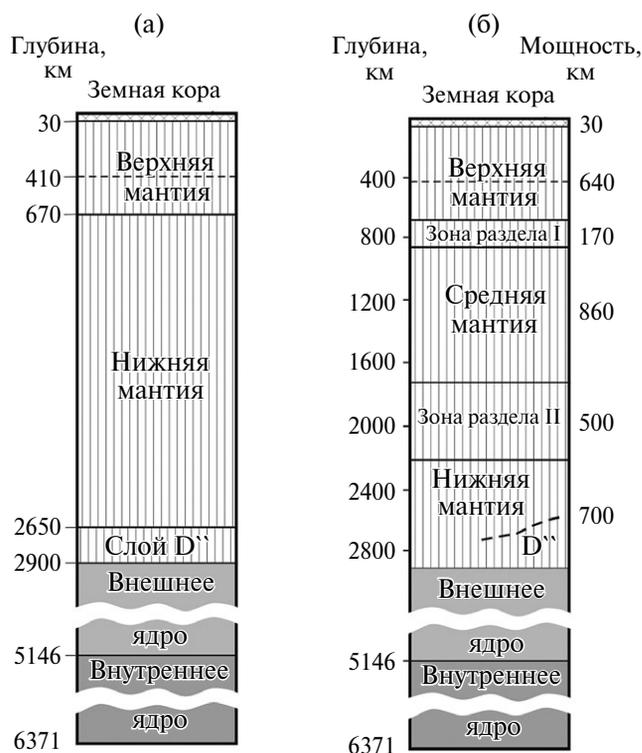
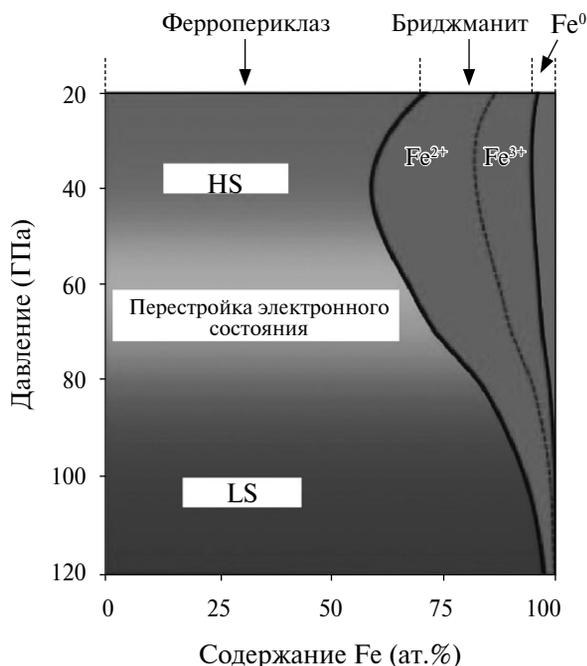


Рис. 16. Традиционная модель строения Земли (а). Новая модель строения Земли с выделением средней мантии (б).



**Рис. 17.** Перестройка электронного состояния железа в ферропериклазе ( $\text{Mg,Fe}$ )O под воздействием давления в нижней мантии. Верхняя область соответствует высокоспиновому (HS) состоянию железа, а нижняя — низкоспиновому (LS) состоянию. Граница между двумя областями предполагается на глубине 1600 км (по Xu et al., 2017).

на глубинах  $\sim 1700$  км, стишовит (модификация  $\text{SiO}_2$  с тетрагональной структурой рутила) перестраивается в постстишовит с ромбической структурой, аналогичной  $\text{CaCl}_2$  (Kingma et al., 1995; Fisher et al., 2018).

Предложенная нижняя граница средней мантии недавно получила новое подтверждение в результате исследования изменения электронного состояния железа в ферропериклазе и бриджманите (Xu et al., 2017). Согласно этим данным, внутри нижней мантии выделяются две зоны (рис. 17). Верхняя зона содержит обогащенный  $\text{Fe}^{3+}$  бриджманит, высокоспиновое железо в составе ферропериклаза и металлическое железо в нейтральной форме. Нижняя зона включает обедненный железом бриджманит, низкоспиновое железо в составе ферропериклаза, а металлическое железо в ней практически отсутствует. Граница между обеими областями проходит на глубине 1600 км, что вполне соответствует ранее предложенной нижней границе для средней мантии.

Как общий вывод из всего изложенного, следует отметить, что современные взгляды на специфические особенности и свойства мантии и ядра Земли основываются не только на

результатах геологических и геофизических методов, но проясняются и с использованием микроминералогических и кристаллографических подходов.

### Благодарности

Автор благодарен А.Р. Оганову за обсуждение и полезные советы при подготовке статьи.

### Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00332).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бажанова З.Г., Оганов А.Р., Джанола О. (2012) Системы Fe–C и Fe–H при давлениях внутреннего ядра Земли. *УФН* **182**, 521–530.
- Бажанова З.Г., Ройзен В.В., Оганов А.Р. (2017) Поведение системы Fe–S при высоких давлениях и состав ядра Земли. *УФН* **187**, 1105–1113.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. (2016 а) Состав и строение ядра Земли. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 304 с.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. (2016б) Современные представления о составе ядра Земли. *Геология и геофизика* **1**, 31–62.
- Пушаровский Ю.М., Пушаровский Д.Ю. (2010) Геология мантии Земли. Москва: ГЕОС, 138 с.
- Пушаровский Ю.М., Пушаровский Д.Ю. (2016) Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планеты земной группы. *Вестник Моск. ун-та. Сер. геол.* **71** (1), 3–9.
- Andrault D., Fiquet G., Charpin Th., Le Bihan T. (2000) Structure analysis and stability field of  $\beta$ -iron at high P and T. *Am. Mineral.* **85**, 364–371.
- Anzellini S. (2014) Phase diagram of iron under extreme conditions measured with time resolved methods. *General Physics. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, English.*
- Belonoshko A.B., Lukinov T., Fu J., Zhao J., Davis S., Simak S.I. (2017) Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions. *Nature Geosci.* **10**, 312–316.
- Bykova E., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Bykov M., McCammon C., Ovsyannikov S.V., Liermann H.-P., Kupenko I., Chumakov A.I., Rüffer R., Hanfland M., Prakapenka V. (2016) Structural complexity of simple  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at high pressures and temperatures. *Nat. Commun.* **7** (10661), 1–6.
- Dorfman S.M., Badro J., Nabeif F., Prakapenka V.B., Cantoni M., Gillet Ph. (2018) Carbonate stability in the reduced lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **489**, 84–91.
- Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Narygina O., Kantor I., Kuznetsov A., Prakapenka V.B., Vitos L., Johansson B., Mikhaylushkin A.S., Simak S.I., Abrikosov I.A. (2007) Body-centered cubic iron-nickel alloy in Earth's core. *Science* **316**, 1880–1883; doi: 10.1126/science.1142105.

- Evan M., Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016) Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science* **354** (6318), 1403–1405; doi: 10.1126/science.aal1303.
- Fei Y., Li J., Bertka C.M., Prewitt Ch.T. (2000) Structure type and bulk modulus of Fe<sub>3</sub>S, a new iron-sulfur compound. *Amer. Mineral.* **85**, 1830–1833.
- Fischer R.A., Campbell A.J., Chidester B., Reaman D.M., Thompson E.C., Piggot J.C., Prakapenka V.B., Smith J.S. (2018) Equations of state and phase boundary for stishovite and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub>. *Amer. Mineral.* **103**, 792–802.
- Hrubiak R., Meng Y., Shen G. (2018) Experimental evidence of a body centered cubic iron at the Earth's core condition. arXiv:1804.05109v1 [physics.geo-ph].
- Hu Q., Kim D.Y., Yang W., Yang L., Meng Y., Zhang L., Mao H.-K. (2016) FeO<sub>2</sub> and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature* **534** (7606), 241–244.
- Hu Q., Kim D.Y., Yang W., Yang L., Meng Y., Zhang L., Mao H.-K. (2017) Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle. *Proc Natl Acad Sci USA* **114** (7), 1498–1501.
- Huang S., Wu X., Qin S. (2018) Stability and anisotropy of (Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O under high pressure and implications in Earth's and super-Earth's core. *Sci. Rep.* **8** (236).
- Ikeda Y., Seko A., Togo I. (2014) Phonon softening in paramagnetic bcc Fe and relationship with pressure-induced phase transition. *Phys. Rev.* **90** (13), 134106.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E. (1991) A new high pressure form of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Nature* **349**, 409–411.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure. *Springer Geol.* 331.
- Kingma K.J., Cohen R.E., Hemley R.J., Mao H.-K. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature* **374**, 243–245.
- Kvashnin A.G., Kruglov I.A., Semenov D.V., Oganov A.R. (2018) Iron superhydrides FeH<sub>5</sub> and FeH<sub>6</sub>: stability, electronic properties and superconductivity. *J. Phys. Chem.* **122** (8), 4731–4736.
- Lavina B., Meng Y. (2015) Unraveling the complexity of iron oxides at high pressure and temperature: Synthesis of Fe<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. *Sci. Adv.* **1**, e1400260.
- Nishi M., Kuwayama Y., Tsuchiya J., Tsuchiya T. (2017) The pyrite-type high-pressure form of FeOOH. *Nature* **547** (7662), 205–208.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. (2004) High-pressure phase transition of hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. Solids* **65** (8–9), 1527–1530.
- Owusu M., Jawad H., Lundström T., Rundqvist S. (1972) Crystallographic studies of Cr<sub>3</sub>P and the solid solution of hydrogen in Zn<sub>3</sub>P. *Phys. Scr.* **6**, 65–70.
- Pushcharovsky D., Pushcharovsky Yu. (2012) The Mineralogy and the Origin of Deep Geospheres: A Review. *Earth-Sci. Rev.* **113** (2), 94–109.
- Robertson E.C. (1966) The interior of the Earth. *Geological Survey Circular* 532, 10.
- Sakai T., Ohtani E., Hirao N., Ohishi Y. (2011) Stability field of the hcp-structure for Fe, Fe-Ni, and Fe-Ni-Si alloys up to 3 Mbar. *Geophys. Res. Lett.* **38**, L09302.
- Saxena S.K., Dubrovinsky L.S. and Häggkvist P. (1996) X-ray evidence for the new phase of β-iron at high temperature and high pressure. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 2441–2444.
- Sherman D.M. (1997) The composition of the Earth's core: constraints on S and Si vs. temperature. *Earth Planet. Sci. Lett.* **153** (3–4), 149–155.
- Shorikov A.O., Roizen, V.V., Oganov A.R., Anisimov V.I. (2018) Role of temperature and Coulomb correlation in the stabilization of the CsCl-type phase in FeS under pressure. *Phys. Rev.* **98** (9), 094112.
- Starke U., Meier W., Rath C., Schardt J., Weiß W., Heinz K. (1997) Phase transition and atomic structure of an Fe<sub>3</sub>Si(100) single crystal surface. *Surf. Sci.* **377–379**, 539–543.
- Stavrou E., Yao Y., Goncharov A.F., Lobanov S.S., Zaug J.M., Liu H., Greenberg E., Prakapenka V.B. (2018) Synthesis of xenon and iron-nickel intermetallic compounds at Earth's core thermodynamic conditions. *Phys. Rev. Lett.* **120** (9):096001.
- Tateno S., Hirose K., Komabayashi T., Ozawa H., Ohishi Y. (2012) The structure of Fe-Ni alloy in Earth's inner core. *Geophys. Res. Lett.* **39**, L12305; doi: 10.1029/2012GL052103.
- Tateno S., Kuwayama Y., Hirose K., Ohishi Y. (2015) The structure of Fe-Si alloy in Earth's inner core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **418**, 11–19.
- Wang T., Song X., Xia H.H. (2015) Equatorial anisotropy in the inner part of Earth's inner core from autocorrelation of earthquake coda. *Nature Geosci.* **8** (3), 224–227.
- Weerasinghe G.L., Needs R.G., Pickard Ch.J. (2015) Computational searches for iron oxides at high pressures. *J. Phys. Condens. Matter.* **27** (45): 455501; doi: 10.1088/0953-8984/27/45/455501.
- Wicks J.K., Smith R.F., Fratanduono D.E., Coppari F., Kraus R.G., Newman M.G., Rygg J.R., Eggert J.H., Duffy T.S. (2018) Crystal structure and equation of state of Fe-Si alloys at super-Earth core conditions. *Science Adv.* **4** (4); doi: 10.1126/sciadv.aao5864.
- Xu S., Lin J.F., Morgan D. (2017) Iron partitioning between ferropicrinite and bridgmanite in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **122**, 1074–1087; doi: 10.1002/2016JB013543.

## IRON AND ITS COMPOUNDS IN THE EARTH'S CORE: NEW DATA AND IDEAS

© 2019 D. Yu. Pushcharovsky\*

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology  
Russia, 119991 Moscow, Leninskie Gory, 1  
\*e-mail: dean@geol.msu.ru*

Received: 24.12.2018

Received version received: 12.02.2019

Accepted: 19.02.2019

Iron—the most abundant chemical element in the Earth's core, which it is more than 85% by weight. The remaining ~15% weight of the nucleus is accounted for Ni, and some lighter elements: Si, C, S, O, and H. New data of the transformations of iron and its compounds under the influence of high temperature and pressure, which modeling conditions in the Earth's core, are analyzed. Structural types of mineralogically possible polymorphic modifications of iron and its compounds in deep geospheres in the Earth's core are considered. New data about changes in the electronic structure of iron atoms at high pressure are presented. Scientific ideas were expanded and new ideas were put forward about the forms of concentration of chemical elements at ultra-high temperature and pressure. It is concluded that modern views on the specific features and properties of the Earth's mantle and core are based not only on the results of geological and geophysical methods, but are clarified using micro-mineralogical and crystallographic approaches.

**Keywords:** Earth core, polymorphic modifications of iron and its compounds

**(For citation:** Pushcharovsky D.Yu. Iron and Its Compounds in the Earth's Core: New Data and Ideas. *Geokhimiya*. 2019;64(9):936–947. DOI: 10.31857/S0016-7525649936-947)