

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОСТАВЕ ЯДРА ЗЕМЛИ

К.Д. Литасов, А.Ф. Шацкий

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Сделан обзор современных представлений о составе и эволюции ядра Земли. На основании сравнения экспериментальных данных о плотности Fe с геофизическими данными показано, что внешнее жидкое ядро имеет однородную структуру и дефицит плотности около 10 %, а внутреннее твердое ядро имеет сильно неоднородную структуру с повышенной анизотропией сейсмических волн и дефицит плотности около 5 %. Оценки температуры на границе ядро—мантия составляют 3800—4200 К, а на границе внутреннего ядра — 5200—5700 К. Главными кандидатами на роль легкого элемента в жидком ядре считаются Si и O. Космохимические оценки показывают, что ядро должно содержать около 2 мас. % S, а экспериментальные данные свидетельствуют, что структура внутреннего ядра согласуется со свойствами Fe-карбидов.

Наиболее обоснованной на сегодняшний день является модель ядра Земли с содержаниями (мас. %): Si = 5—6, O = 0.5—1.0, S = 1.8—1.9, C ≈ 2.0, при этом во внутреннем ядре может преобладать карбид Fe₇C₃. Исследование короткоживущих изотопных систем показывает, что ядро сформировалось на ранней стадии развития Земли, предположительно не позднее 30—50 млн лет от начала формирования Солнечной системы, $t_0 = 4567.2 \pm 0.5$ млн лет. Исследование распределения сидерофильных элементов между силикатным расплавом и расплавом Fe позволяет реконструировать процесс формирования ядра в магматическом океане, глубина которого могла достигать 1000—1500 км при температуре 3000—4000 К. В магматическом океане f_{O_2} менялась от 4—5 до 1—2 лог. ед. ниже буфера IW. Однако данные по Mo, W, S согласуются с добавкой последних 10—15 % хондритового вещества позднее, в результате крупного ударного события. Теплофизическое моделирование энергетики ядра согласуется с общим тепловым потоком от границы ядро—мантия 7—17 ТВт. Отвод избыточного тепла осуществляется через две крупные зоны пониженных скоростей в основании суперплюмов.

В геологической истории периодичность активности и географическое положение крупных зон пониженных скоростей могли меняться. Процесс отвода тепла от границы ядро—мантия определяется либо чрезмерным накоплением тепла в ядре, либо инициируется погружением холодных субдукционных плит, но, так или иначе, тесно взаимосвязан с геодинамическими процессами на поверхности. Обмен веществом с мантией был значительным на ранней истории Земли, вплоть до существования базального магматического океана. Однако после остывания мантии он составил не более 1—2 % от массы ядра, что, впрочем, достаточно для подпитки термодинамических плюмов летучими компонентами.

Ядро, мантия, высокие давления, железо, расплав, магматический океан, силикаты.

COMPOSITION OF THE EARTH'S CORE: A REVIEW

K.D. Litasov and A.F. Shatskiy

This paper provides the state-of-the-art discussion of major aspects of the composition and evolution of the Earth's core. A comparison of experimentally derived density of Fe with seismological data shows that the outer liquid core has a homogeneous structure and a ~10% density deficit, whereas the solid inner core has a complex heterogeneous anisotropic structure and a ~5% density deficit. Recent estimates of the core-mantle boundary (CMB) and inner-core boundary temperatures are equal to 3800—4200 K and 5200—5700 K, respectively. Silicon and oxygen (up to 5–7 wt.%) are considered to be the most likely light element candidates in the liquid core. Cosmochemical estimates show that the core must contain about 2 wt.% S, and new experimental data indicate that the inner-core structure yields the best match to the properties of Fe carbides. Our best estimate of the Earth's core calls for 5–6 wt.% Si, 0.5–1.0 wt.% O, 1.8–1.9 wt.% S, and 2.0 wt.% C, with the Fe₇C₃ carbide being the dominant phase in the inner core. The study of short-lived isotope systems shows that the core could have formed early in the Earth's history within about 30–50 Myr after the formation of the Solar System, $t_0 = 4567.2 \pm 0.5$ Ma. Studies on the partitioning of siderophile elements between liquid iron and silicate melt suggest that the core material would form in a magma ocean at ~1000–1500 km depths and 3000–4000 K. The oxygen fugacity for the magma ocean is estimated to vary from 4–5 to 1–2 log units below the Iron-Wüstite oxygen buffer. However, the data for Mo, W, and S suggest addition of a late veneer of 10–15% of oxidized chondritic material as a result of the Moon-forming giant impact. Thermal and energetics core models agree with the estimate of a mean CMB heat flow of 7–17 TW. The excess heat is transported out of the core via two

large low shear velocity zones at the base of superplumes. These zones may not be stable in their positions over geologic time and could move according to cycles of mantle plume and plate tectonics. The CMB heat fluxes are controlled either by high heat production from the core or subduction of cold slabs but in both cases are closely linked with surface geodynamic processes and plate tectonic motions. Considerable amounts of exchange may have occurred between the core and mantle early in the Earth's history even up to the formation of a basal magma ocean. However, the extent of material exchange across the CMB upon cooling of the mantle was no greater than 1–2% of the core mass, which, however, was sufficient to supply thermochemical plumes with volatiles H, C, and S.

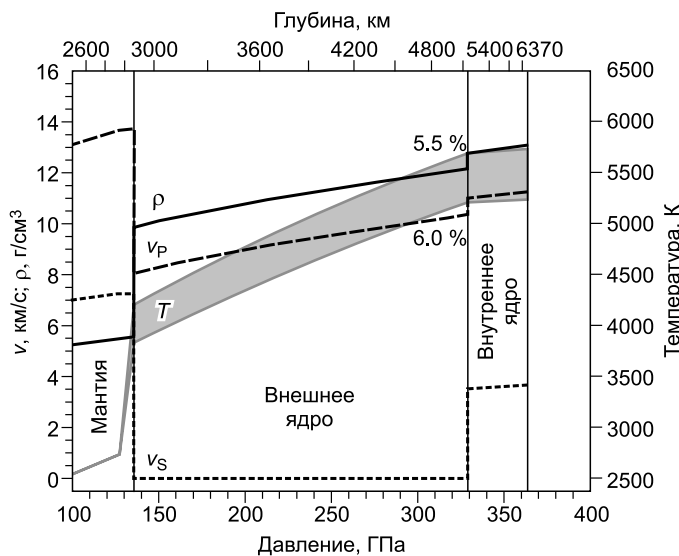
Core, mantle, high pressure, iron, melt, magma ocean, silicates

ВВЕДЕНИЕ

Процессы глобальной дифференциации и миграции вещества в недрах Земли тесно связаны с решением вопросов, касающихся состава и строения ядра. Эта тематика неоднократно затрагивалась в работах академика Н.Л. Добрецова. Из его крупных достижений в области глубинной динамики мантии и ядра Земли можно отметить: разработку гипотезы термохимических плюмов, образующихся на границе ядро—мантия, и их роли в тектонике и геодинамике литосферы [Добрецов и др., 2005; Dobretsov et al., 2008], гипотезы периодичности плюмового магматизма и его связи с процессами на границе ядро—мантия [Добрецов, 1994, 2010], корреляционных моделей субдукции с использованием петрологических, геофизических, экспериментальных и расчетных данных [Добрецов и др., 2015], а также обобщения по глубинной геодинамике и тектонике [Добрецов и др., 2001; Добрецов, 2011].

Несмотря на обилие высокоточных геофизических измерений [Helffrich, Kaneshima, 2010; Souriau, Calvet, 2015], нарастающее количество экспериментов при давлениях и температурах ядра и нижней мантии Земли [Li, Fei, 2014], большого объема изотопно-геохимических и космохимических данных [Kleine et al., 2009; Righter et al., 2014], вопросы, касающиеся состава и строения ядра и нижней мантии Земли, остаются далекими от однозначных решений. В первую очередь, это связано с трудностью доступностью объектов исследования, которые реально опробуются только геофизическими методами [Souriau, Calvet, 2015]. Одним из ключевых подходов, который призван создать непротиворечивые модели состава и динамики ядра и мантии Земли, являются квантово-химические расчеты методами молекулярной динамики при высокой температуре, которые показали высокую достоверность получаемых данных [Vočadlo, 2015].

Детализация моделей внутреннего строения Земли и планет остается одной из наиболее актуальных и передовых тем в области наук о Земле и космогеохимии. Определение состава ядра Земли помогает понять природу магнитных и электрических полей, гравитационные характеристики, величину теплового потока, а также имеет важнейшее значение для геодинамики. Возможное накопление избыточного тепла, выделение или поглощение летучих компонентов (например Н и С) жидким ядром совместно с другими процессами на границе ядро—мантия на глубине 2900 км и в слое D'' над этой границей может инициировать мантийные плюмы и являться главным фактором перераспределения



вещества в недрах планеты [Добрецов, Шацкий, 2012]. Само образование ядра, вероятно, при первичной дифференциации из магматического океана является главным событием ранней истории Земли. Модельные параметры и геофизические характеристики ядра приведены во многих работах (например, [McDonough, 2014]). Из важнейших обзоров по составу и строению ядра Земли отметим работы [Кусков, Хитаров, 1982; Hirose et al.,

Рис. 1. Профили распределения плотности, скоростей звуковых волн в ядре Земли по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981], а также температуры [Nimmo, 2015a].

Цифрами показано изменение плотности и v_p на границе внутреннего ядра в %.

2013; Ohtani, 2013; Badro et al., 2014; Li, Fei, 2014] и ряд статей в сборнике «Treatise on Geophysics» [2015].

На сегодняшний день ядро составляет примерно 32 % массы и 16 % объема Земли и соответствует PT -параметрам от 136 ГПа и ≈ 4000 К до 364 ГПа и 5000—6000 К. Изменения плотности, скоростей звуковых волн, а также модели температурного профиля показаны на рис. 1. Согласно масс-балансовым расчетам, в ядре содержится 5.2—5.4 мас. % Ni [McDonough, 2014]. Сравнение геофизических данных с плотностью Fe показывает, что внешнее жидкое ядро Земли имеет дефицит плотности/сейсмических скоростей 7—10 %, а внутреннее твердое ядро — 3—5 % за счет присутствия одного или нескольких легких элементов. Эта точка зрения не изменилась со времени работ Ф. Берча [Birch, 1952, 1964]. Наиболее вероятными кандидатами на роль легкого элемента являются Si, O, S, C и H [Кусков, Хитаров, 1982; Poirier, 1994; Li, Fei, 2014]. К другим легким элементам, имеющим меньшую распространенность, но практически полностью сосредоточенными в ядре, по космогеохимическим оценкам, относятся N, P, Cl.

В данной работе была поставлена задача осветить текущие представления о составе и строении ядра Земли, границы ядро—мантия и их влиянии на массоперенос и глобальные циклы вещества в основном с позиции экспериментальных исследований при высоких давлениях и температурах. Приняты следующие основные сокращения: уравнение состояния — УС, окислительно-восстановительные (ОВ) условия, граница ядро—мантия — СМВ (core—mantle boundary), граница внутреннего ядра — ICB (inner core boundary), крупное импактное событие, сформировавшее Луну, — MFGI (Moon-forming giant impact), распределение элементов между металлической и силикатной жидкостью — MSP (metal-silicate partitioning), сильносидерофильные элементы — HSE (highly siderophile elements).

ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ ЯДРА

Согласно сейсмологическим данным, внешнее жидкое ядро имеет однородную структуру с потоком флюида, который генерирует магнитное поле. Согласно модели движения жидкости в сфере, поток имеет форму тангенциальных цилиндров с осями, параллельными оси вращения Земли [Busse, 1975]. Седиментация в таком потоке возможна в приполярных областях и экваториальных выступах. Время от времени возникает нестабильность в подобных течениях из-за тепловых и химических процессов на границах жидкого ядра, которая ведет к смене режимов конвекции и влияет на магнитное поле [Jones, 2015]. Существуют и альтернативные модели. Например, модель со структурным переходом в жидкости на глубине 3800—3900 км, который может менять картину конвективных течений [Ozawa et al., 2011b] или модели стратифицированных течений со стационарными слоями в верхней или нижней части жидкого ядра [Gomi et al., 2013].

Внешнее ядро имеет четко очерченные границы. На границе с мантией изменение плотности составляет 4.3 г/см^3 . Для 95 % поверхности вариации СМВ по глубине не превышают ± 1.5 км на характерном расстоянии 1200 км [Garcia, Souriau, 2000], максимальные вариации в положении этой границы не превышают 5 км. Для ICB вариации по глубине не превышают нескольких сотен метров, что находится в пределах ошибки сейсмологических измерений. Контраст плотности на границе ICB составляет $0.6—0.8 \text{ г/см}^3$ (4.6—6.2 %) [Masters, Gubbins, 2003]. Примерно такая же величина $0.5—0.7 \text{ км/с}$ характерна для изменения скорости продольных волн v_p на этой границе.

Геофизические данные указывают на возможные неоднородности в строении внешнего ядра. В нижней части (100—150 км) на границе ICB существует зона пониженных скоростей [Song, Helmberger, 1995], ранее ее выделяли в слой F [Bullen, 1949; Добрецов, 1981] (рис. 2), которая образуется за счет диффузионного пограничного слоя в результате обеднения этой зоны легким элементом при кристаллизации/плавлении внутреннего ядра. В верхней части на границе СМВ наблюдения затруднены из-за сложной картины отражений сейсмических волн в слое D". Тем не менее наблюдения за нутациями при вращении Земли в совокупности с сейсмологическими данными предполагают наличие тонкого (не более 100 м) полувязкого слоя со скоростями $v_s = 0.6—0.8 \text{ км/с}$ [Buffett et al., 2000; Rost, Revenaugh, 2001]. Недавние геофизические исследования показали, что в верхних 300 км внешнего ядра также могут быть аномалии пониженных скоростей. Материал в этой части ядра имеет меньшую плотность (1.6 % ниже модели PREM при 135 ГПа со стороны ядра) и скорости продольных волн (на 1—2 % ниже PREM). Авторы работы [Helffrich, Kaneshima, 2010] связывают эти аномалии с повышением содержания легкого элемента на 2—3 % по отношению к основной массе внешнего ядра и утверждают, что модель лучше всего согласуется с присутствием O и S во внешнем ядре.

Согласно сейсмологическим данным, верхние 60—80 км внутреннего ядра имеют изотропную структуру, более глубинная часть — анизотропную структуру как по скоростям волн, так и по их затуханию. Скорости v_p вдоль полярной оси выше, чем вдоль экваториальной оси [Song, Helmberger, 1993; Wang et al., 2015]. Кроме этого, в Западном полушарии анизотропия выше ($\sim 3—4$ %), чем в Восточном (~ 1 %), с резкой границей между ними (см. рис. 2). К противоречивым наблюдениям относятся опере-

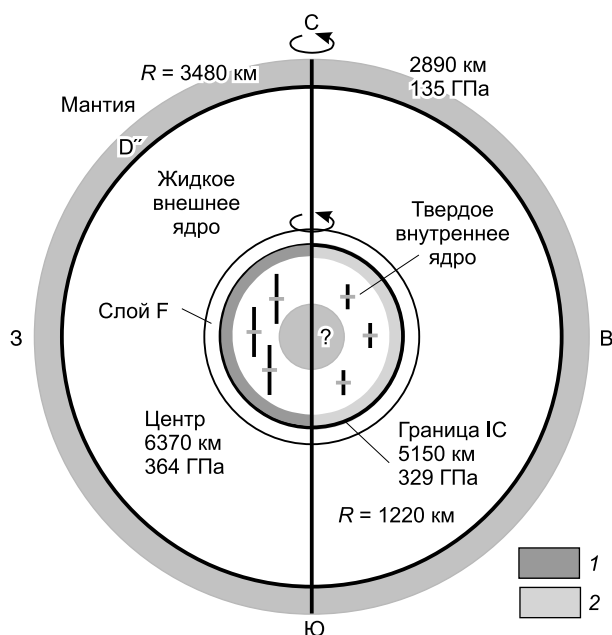


Рис. 2. Схема строения ядра Земли, отражающая основные результаты сейсмологических исследований.

Показаны слой F с пониженными скоростями v_p , изотропная структура верхнего слоя внутреннего ядра с различиями в полушариях, наличие дополнительного внутреннего ядра (под вопросом). Значками отмечена амплитуда анизотропии сейсмических волн в полярном и экваториальном направлениях, по данным работ [Deuss, 2014; Souriau, Calvet, 2015] с изменениями. 1 — низкая скорость, слабое затухание; 2 — высокая скорость, сильное затухание.

жающая скорость вращения внутреннего ядра (не более чем на 0.5—1.0 град./год) и наличие дополнительного внутреннего ядра [Deuss, 2014; Souriau, Calvet, 2015].

Анизотропия, возможно, связана с предпочтительной ориентировкой hcp-Fe (или сплава) в результате специфических условий застывания или деформаций после кристаллизации. Для объяснения вариаций в разных полушариях предлагаются

динамические модели. 1. Трансляция, когда западная сторона ядра кристаллизуется, а восточная — плавится [Alboussiere et al., 2010], при этом происходит полное обновление материала ядра примерно за 100 млн лет [Monnereau et al., 2010]. Скорее всего, эта модель не согласуется с низкой вязкостью внутреннего ядра $(2\text{—}7)\cdot 10^{14}$ Па·с [Koot, Dumberry, 2011] и его высокой теплопроводностью [Pozzo et al., 2012]. 2. Закономерная термохимическая конвекция во внешнем ядре, определяющая различные условия кристаллизации внутреннего ядра. Например, в эксперименте из вращающейся сферы жидкости кристаллизуется резко анизотропный внутренний слой с различиями в полярной и экваториальной областях [Bergman, 1997; Deuss, 2014]. Элегантная модель предложена в работе [Yoshida et al., 1996], где аргументируется, что внутреннее ядро кристаллизуется в основном в экваториальной области, а сохранение сферической формы достигается за счет последующих деформаций, которые и приводят к анизотропии кристаллической структуры внутреннего ядра. В работе [Mattesini et al., 2013] предложена неравномерная кристаллизация внутреннего ядра с доменами нескольких фаз железа hcp, bcc и bcc, ориентированных под углом к кристаллографическим осям. Комбинация этих фаз объясняет неоднородности, наблюдаемые во внутреннем ядре.

Не имеет однозначного решения проблема низких скоростей поперечных волн v_s во внутреннем ядре (см. рис. 1), которые существенно ниже, чем у Fe и его сплавов. При этом стоит отметить, что неопределенности оценки v_s (которые всегда являются косвенными или вторичными) во внутреннем ядре очень высоки. Интервал вариаций составляет 2.5—4.5 км/с [Souriau, Calvet, 2015]. Возможным объяснением низких v_s является присутствие 3—10%-го расплава, по крайней мере, во внешней части внутреннего ядра [Singh et al., 2000]. Другим объяснением является существенное снижение модуля сдвига для hcp-Fe или bcc-Fe из-за эффектов «предплавления» при температуре, близкой к температуре плавления, $T/T_m > 0.95$ [Martorell et al., 2013]. Для этого необходим небольшой радиальный температурный градиент во внутреннем ядре, чтобы вся его масса находилась вблизи температуры плавления Fe или его сплавов.

ГРАНИЦА ЯДРО—МАНТИЯ

Характеристики границы ядро—мантия (СМВ) приведены очень кратко. Их детальное рассмотрение требует отдельной публикации (см. обзоры [Tackley, 2012; Hernlund, McNamara, 2015; Lay, 2015]). Для данной работы СМВ интересна с точки зрения масштаба обменных термохимических реакций между ядром и мантией и их влияния на состав и эволюцию ядра. В основании мантии выделяется слой D'' мощностью 200—300 км, имеющий неоднородную структуру и огромный температурный градиент, которые отражают неравновесные отношения между веществом мантии и ядра Земли. Основными процессами, ответственными за формирование D'', считаются обогащение Fe за счет существования базального магматического океана или реакций с ядром на протяжении истории Земли, погружение остатков тяжелых субдукционных плит и их возможное переплавление, а также процессы, связанные с инициацией термохимических плюмов.

Важнейшими структурами в слое D'' являются два крупных региона с пониженными скоростями сейсмических волн под Африканским и Тихоокеанским суперплюмами (large low shear velocity province, LLSVP). Они характеризуются пониженными скоростями v_s на 3—4 %. По мнению П. Такли [Tackley, 2012], эти области представляют собой подогреваемый меланж пород из остатков слэбов, остатков древнего железистого слоя и др., который обеспечивает отток тепла от границы СМВ и формирование мантийных плюмов, а также может содержать разнообразные коктейли из источников редких и несовместимых, а также летучих элементов. Географическое положение этих зон, возможно, менялось на протяжении геологической истории согласно циклам плитной и плюмовой тектоники. Также выделяются достаточно тонкие (до 10 км) зоны сверхнизких скоростей размером до 200—800 км (ultralow velocity zone, ULVZ) с понижением скоростей v_s до 30 % и v_p до 10 % [Garnero, Helmberger, 1996]. Нельзя опровергнуть существование тонкой 1—2 км ULVZ по всей поверхности ядра. Скорее всего, эти зоны содержат существенное количество расплавленного вещества и могут быть источниками узких плюмовых каналов (например, для Исландской или Гавайской горячих точек [Courtillet et al., 2003; Добрецов, 2011]). По другой интерпретации эти зоны могут быть закристаллизованными остатками базального магматического океана, который мог существовать на ранней истории Земли над расплавленным ядром [Labrosse et al., 2007].

Сама зона D'' характеризуется увеличением v_s (на 1—3 %) на расстоянии 200—300 км от границы с ядром, неоднородной анизотропией и наличием различных сейсмических отражателей. На сегодняшний день она лучше всего объясняется постперовскитовым переходом в $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, причем сейсмическая граница может быть лучше всего видна в «холодных» зонах, приуроченных к нисходящим потокам вещества слэбов. Примечательно, что предположение о возможной связи слоя D'' с фазовым переходом было сделано задолго до открытия постперовскитового перехода [Sidorin et al., 1999]. Однако все сопутствующие структуры, не связанные напрямую с постперовскитовым переходом — LLSVP, ULVZ и т.д., также могут рассматриваться как часть слоя D''.

Распределение температуры в слое D'' определяется переходом от мантийной геотермы к разогретому ядру. Расчет мантийной изоэнтропии может быть сделан на основании данных по плавлению базальтов и соответственно фазовых переходов в оливине сейсмическим границам 410 и 660 км. Потенциальная температура плавления базальтов 1623—1673 К соответствует температуре в основании мантии 2700—2800 К. Как показано ниже, температура ядра на границе с мантией составляет 3800—4200 К. Соответственно, температурный градиент в слое D'' равен $\Delta T = 1100—1500$ К. Ширину пограничного слоя установить сложно из-за неоднородной структуры D'', но в целом она примерно согласуется с шириной самого слоя D'' — около 200 км.

Масштаб обмена веществом между ядром и мантией после их формирования может варьировать от практически полной изоляции до значительного, однако численных моделей пока не предложено. Было рассмотрено несколько механизмов просачивания расплава Fe из ядра в мантию. Максимальные параметры в этой модели допускают 50 км реакционной зоны за историю Земли [Kanda, Stevenson, 2006]. Очевидно, что нет повода для выделения существенного количества летучих из жидкого ядра, так как все легкие элементы имеют концентрации ниже возможной растворимости в расплаве Fe, а также очень высокие коэффициенты распределения металл/силикат. Исключением могут быть варианты обогащения верхней части ядра летучими компонентами и выделения летучих из расплава, проникающего в мантию и окисляющегося до FeO. Со стороны мантии, наоборот, возможно поступление легких элементов в ядро, например, при реакции с перовскитом при 100—140 ГПа расплав Fe обогащается Si и O [Sakai et al., 2006; Ozawa et al., 2009]. То же самое можно предположить, если субдукционные плиты доставляют на границу с ядром H и C. При контакте с расплавом Fe они должны перераспределяться в ядро. В любом случае масштаб обмена веществом между ядром и мантией после ранней стадии эволюции Земли (первые 150—300 млн лет) составил не более 1—2 % от массы ядра, что, впрочем, вполне достаточно для возможной подпитки термохимических плюмов летучими компонентами.

ЭНЕРГЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ ЯДРА

Основные обзоры по энергетике формирования и эволюции ядра Земли включают работы [Labrosse, 2014; Jones, 2015; Nimmo, 2015a]. Оценки температуры на границе ядро—мантия колеблются в пределах 3800—4200 К. Они основаны на данных по постперовскитовому переходу [Murakami et al., 2004], линии плавления пиролитовой [Fiquet et al., 2010] и хондритовой [Andrault et al., 2011] систем, квантово-химическим расчетам, сравнению сейсмологических и экспериментальных данных по термоупругим свойствам Fe и сплавов. При расчете изоэнтропии эти оценки соответствуют $T_{\text{ICB}} = 5200—5700$ К (см. рис. 1).

Тепловая эволюция ядра основывается на балансе энергий от потери тепла на границе ядро—мантия ($Q_{\text{СМВ}}$) и тепла, производимого ядром. Очевидно, что если баланс не соблюдается, то происходит

либо накопление избыточного тепла (что фиксируется в виде формирования мантийных плюмов), либо недостаточная генерация тепла, которая привела бы к полной кристаллизации ядра и затуханию геодинамо. Энергетический баланс ядра складывается из теплоты за счет остывания (Q_C), скрытой теплоты кристаллизации (Q_L), химической энергии за счет выделения легкого элемента на границе внутреннего ядра (Q_g) и радиогенного источника тепла (Q_R). Вклад со стороны других источников пренебрежимо мал. Таким образом $Q_{СМВ} = Q_C + Q_L + Q_g + Q_R$. До формирования внутреннего ядра работа геодинамо осуществлялась только за счет энергии остывания, т. е. требовала большей скорости остывания. Потери энергии на работу геодинамо или вязкое рассеяние компенсируются превращениями энергии внутри ядра и почти не влияют на общий баланс энергии [Nimmo, 2015a]. Тем не менее диссипация энергии имеет вклад в баланс энтропии, общее омическое и вязкое рассеяние можно выразить как $\Phi = B^2/(\mu_0^2 \sigma l^2) = J^2/\sigma$. Здесь B — величина магнитной индукции, μ_0 — магнитная проницаемость, σ — электропроводность, l — характерное расстояние рассеяния, J — плотность электрического тока. По аналогии с тепловым потоком уравнение для баланса энтропии, точнее скорости производства энтропии, выглядит следующим образом: $E_C + E_L + E_g + E_R = E_k + E_\Phi$, где E_k — вклад за счет теплопроводности и E_Φ — вклад за счет омических потерь, остальные члены соответствуют уравнению теплового потока. Все соответствующие формулы приведены в работе [Nimmo, 2015a]. Ключевым параметром является теплопроводность ядра, оценки которой существенно изменились с появлением новых экспериментальных и теоретических данных. Чем выше теплопроводность, тем больше тепла отводится от ядра и тем самым снижается интенсивность конвекции во внутреннем ядре. На основании ударных экспериментов 1960—1970-х годов по Fe-Ni-Si сплаву авторы работы [Stacey, Anderson, 2001] рассчитали теплопроводность Fe $k_{СМВ} = 46$ Вт/(м·К). Экспериментальное исследование электрического сопротивления Fe и сплавов с Ni, Si и O в алмазной ячейке при давлениях до 100 ГПа [Gomi et al., 2013], а также квантово-химические расчеты для тех же соединений [de Koker et al., 2012; Pozzo et al., 2012] показали более высокие значения $k_{СМВ} = 90—150$ Вт/(м·К).

Общий тепловой поток на границе ядро—мантия можно рассчитать как по оценкам для ядра, так и для мантии. Для оценки теплового потока использовали открытие постперовскитового перехода в (Mg,Fe)SiO₃. Используя сейсмологические данные, были обнаружены возможные области двойного пересечения линии перехода из-за смены геотермального градиента в слое D'' (см. рис. 1). Соответствующая оценка температуры СМВ позволила рассчитать тепловой поток как 7—17 ТВт [Hernlund et al., 2005; Lay et al., 2006]. Другими способами оценки теплового потока СМВ являются: 1) расчет мантийной изоэнтропии на основании данных по плавлению базальтов и соответствия фазовых переходов в оливине сейсмическим границам 410 и 660 км [Katsura et al., 2010]; 2) анализ тепловой эволюции мантийных плюмов, который дает оценку 11 ТВт [Leng, Zhong, 2008]; 3) оценка электрического сопротивления и теплопроводности мантийных минералов. Например, в работе [Manthilake et al., 2011] рассчитано, что для перидотитов в основании мантии $k = 8.4 \pm 1.2$ Вт/(м·К), что соответствует $Q_{СМВ} = 11 \pm 1.4$ ТВт. Современным оценкам теплового потока 7—17 ТВт соответствует скорость производства энтропии 160—1030 МВт/К. Возраст внутреннего ядра, соответствующий оценкам теплового потока, составляет 0.6—1.3 млрд лет, а изменение температуры на границе внутреннего ядра с момента его образования составило 40—100 К [Pozzo et al., 2012; Nimmo, 2015a]. До образования внутреннего ядра тепловой поток от границы ядро—мантия должен был существенно превышать 15 ТВт для того, чтобы действовала конвекция и геодинамо во внешнем ядре.

Модели тепловой эволюции ядра во времени показаны на рис. 3. В усредненной модели из работы [Nimmo, 2015b] общий тепловой поток на границе СМВ меняется от 25 до 18 ТВт, возможные добавки радиоактивного тепла не сказываются на общей картине. Это соответствует начальной температуре ядра на границе СМВ около 5700 К. Такая темпе-

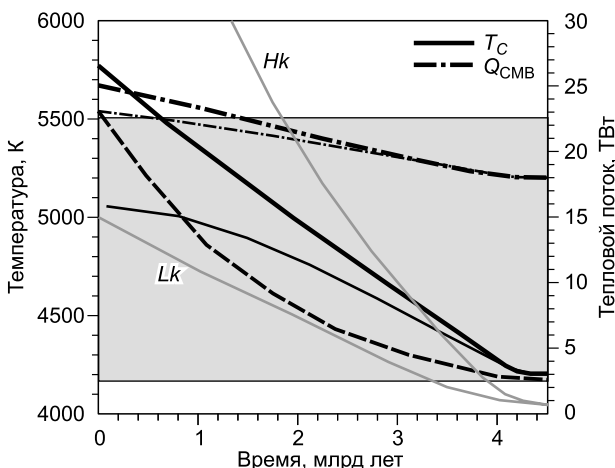


Рис. 3. Примеры расчета тепловой эволюции ядра [Labrosse, 2015; Nimmo, 2015b].

Жирная штриховая линия — величина тепловыделения. Тонкими линиями показаны температура (сплошная линия) и тепловой поток (штрихпунктирная) для модели с радиоактивным источником (300 ppm K). Серыми линиями показаны температурные профили для моделей с высокой (*Hk*) и низкой (*Lk*) теплопроводностью, для центра ядра $k_c = 163$ Вт/(м·К) [Gomi et al., 2013] и $k_c = 50$ Вт/(м·К) [Seagle et al., 2013] соответственно. Серое поле — температурный интервал плавления силикатов на границе СМВ.

ратура хорошо согласуется с моделью разогрева расплава Fe при погружении из магматического океана. Это означает, что нижняя часть мантии также подвергалась плавлению [Labrosse et al., 2007] и могла вносить коррективы в окончательный состав ядра (в отношении легких элементов). Этот процесс пока не рассмотрен детально в имеющихся публикациях. Показанные модели соответствуют производству энтропии $\Delta E = 800 \text{ МВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ и возрасту внутреннего ядра 0.5 млрд лет. На рис. 3 также показаны граничные модели остывания ядра из работы [Labrosse, 2015] с использованием разных значений теплопроводности при отсутствии влияния радиоактивного тепла. Если высокий коэффициент теплопроводности соответствует действительности, то данная модель свидетельствует о наличии радиоактивных элементов в ядре, так как показанный перегрев на ранней истории Земли подразумевает слишком обширное плавление в нижней мантии.

КОСМОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ЯДРА

Космохимические оценки состава ядра Земли базируются на сравнении состава мантии Земли, состава метеоритного вещества и состава объектов Солнечной системы. Наиболее примитивными метеоритами являются углистые хондриты CI, и их рассматривают в качестве отправной точки при характеристике состава Земли. Стратегия определения состава ядра включает: 1) определение среднего состава силикатной оболочки (Bulk Silicate Earth, BSE, мантия + земная кора); 2) определение тренда летучести элементов, слагающих Землю; 3) руководствуясь этим трендом и межэлементными соотношениями, — определение валового состава Земли; и, наконец, 4) определение состава ядра из баланса масс (Земля минус BSE).

Состав BSE (примитивной мантии) определен на основании изучения мантийных ксенолитов и анализа космохимических трендов элементов и их изотопных соотношений [Palme, O'Neill, 2014]. Соотношение распространенности элементов и их температуры конденсации дает тренд летучести для вещества на расстоянии 1 а.е. от Солнца (рис. 4). На диаграмме выделяются HSE, куда входят элементы платиновой группы (PGE), Re, Os, Ru, Ir, Pt, Rh, а также Re и Au; умеренно сидерофильные элементы (MSE), Ni, Co, W, Mo, Cr, V, Mn и др., и несколько групп умеренно-летучих элементов. Отклонения в содержании элемента от этого тренда в идеале означает, что он распределялся в ядро при его образовании. Таким образом, был рассчитан состав ядра, представленный в табл. 1 [McDonough, 2014]. Важными выводами из этого анализа являются: 1) достаточно надежное определение содержания S как второго или третьего по важности элемента в ядре, совместимого с O или Si; 2) предпочтительное распределение сидерофильных и некоторых других важных микроэлементов в ядро. Соотношение O и Si не позволяет четко определить их содержание в ядре, так как эти элементы имеют небольшую степень летучести и слишком высокое среднее содержание. Учитывая, что эти два элемента плохо совместимы в составе жидкого или твердого Fe при параметрах магматического океана (см. ниже), в работе

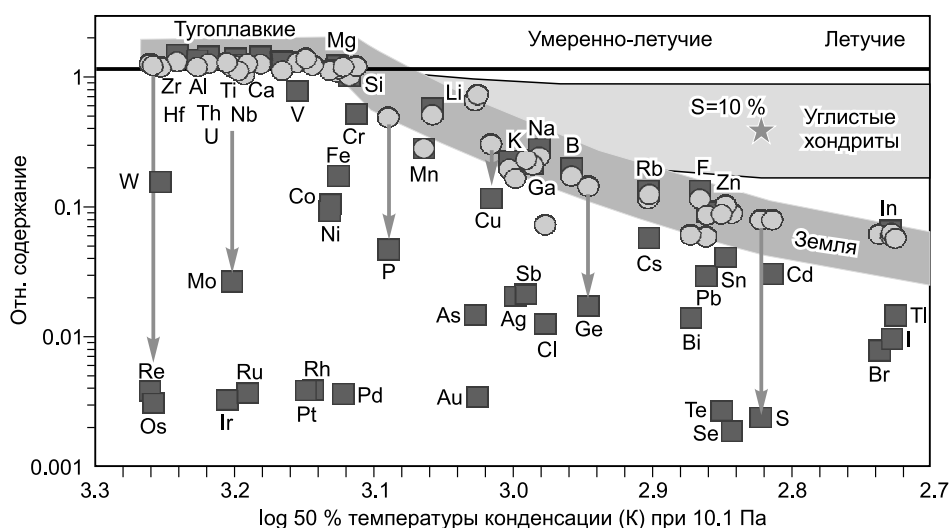


Рис. 4. Относительное содержание элементов в Земле (кружки) и примитивной мантии (квадраты) в зависимости от 50 % температуры конденсации при 10.1 Па.

Данные нормированы по углистому хондриту CI и содержанию Si. Стрелками выборочно показан дефицит элементов в мантии Земли. Звезда показывает примерное положение точки для S, если принять ее единственным легким элементом в ядре Земли. Диаграмма показывает, что большинство сидерофильных и халькофильных элементов сосредоточены в ядре Земли. Использованы данные работ [Lodders, 2003; McDonough, 2014; Palme, O'Neill, 2014].

Таблица 1. Космохимическая модель состава ядра Земли, по данным работы [McDonough, 2014] с изменениями. Микроэлементы показаны выборочно

Элемент	Модель ядра		Ядро	BSE	$D_{M/S}$ M-14	$D_{M/S}$ H-15	$D_{M/S}$ Z-12
	1 = Si	2 = O					
H, г/т	600	—	74.1	25.9	6	—	0.7 (1)
C, %	0.2	—	88.8	11.2	17	—	9 (3)
N, г/т	75	—	94.7	5.3	40	—	1.8 (2)
O, г/т	0	3.0	3.3*	96.7*	—	—	0.022 (7)
Si, %	6.0	0	12.0*	88.0*	—	0.17	0.10 (2)
P, %	0.2	—	91.4	8.6	22	30	4.5 (5)
S, %	1.9	—	97.3	2.7	76	—	—
Cl, г/т	200	—	84.9	15.1	10—15	—	—
V, г/т	150	—	50	50	1.8	1.7	—
Cr, %	0.9	—	62.1	37.9	3.4	3.9	—
Mn, г/т	300	—	12.1	87.9	0.3	0.9	—
Fe, %	85.5	88.3	86.7	13.3	13.7	—	—
Co, %	0.25	—	93	7	23.8	24	—
Ni, %	5.2	5.4	92.7	7.3	26.5	23	—
Cu, г/т	125	—	65	35	3—4	—	—
Mo, г/т	5	—	98	2	100	—	—
Pd, г/т	3.1	—	98	2	800	—	—
W, г/т	0.47	—	91	9	16	19	—
Re, г/т	0.23	—	98	2	800	—	—
Pt, г/т	5.7	—	98	2	800	—	—

Примечание. BSE — содержание в примитивной мантии. $D_{M/S}$ — коэффициент распределения металлическая/силикатная жидкость по данным геохимических работ: M-14 — [McDonough, 2014]; H-15 — [Halliday, Wood, 2015]; Z-12 — то же, по результатам расчетов методами молекулярной динамики [Zhang, Yin, 2012].

* Для соответствующей модели. В модели 2 содержания остальных элементов не меняются.

[McDonough, 2014] предложены две модели с содержанием Si = 6 мас. % или O = 3 мас. %. Количество H, C, N и Cl в ядре, определенное в этой работе, следует признать приблизительным, так как содержание этих элементов в валовом составе Земли определить очень трудно. Тем не менее, учитывая рассчитанное низкое содержание (в 20—40 раз ниже, чем в углистых хондритах) в составе Земли и предпочтительное распределение в жидкое Fe при дифференциации, их содержание в ядре может быть значительным (до 70—90 % от общего баланса Земли). Так, например, 0.06 мас. % H в ядре (см. табл. 1) в $\sim 10^4$ раз превышает массу H в гидросфере Земли.

Относительно содержания радиоактивных элементов в ядре не существует единого мнения. Некоторые авторы указывали на необходимость дополнительной генерации тепла для работы геодинамо и аргументировали высокие содержания U и Th в ядре [Herndon, 1996]. Отмечалось, что калиевые сульфиды, обнаруженные в метеоритах, и вхождение калия в Fe и сульфиды при высоком давлении [Gessmann, Wood, 2002] могут свидетельствовать о K-радиоактивном источнике в ядре. Однако данные космохимических оценок показывают, что содержания U, Th, K в примитивной мантии и межэлементные соотношения соответствуют пренебрежимо малым относительным концентрациям этих элементов в ядре [McDonough, 2014].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ СИЛИКАТНЫМ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РАСПЛАВОМ И СОСТАВ ЯДРА

Одним из ключевых методов определения состава ядра Земли является экспериментальное и теоретическое изучение MSP в магматическом океане при определенных $PT-f_{O_2}$ -условиях. Вопросу о MSP посвящено огромное количество экспериментальных работ (например, [Bouhifd, Jephcoat, 2003, 2011; Wood et al., 2006, 2008, 2014; Mann et al., 2009; Ricolleau et al., 2011; Righter, 2011, 2015; Wade et al., 2012; Siebert et al., 2013; Tsuno et al., 2013; Righter et al., 2014; Fischer et al., 2015; Rubie et al., 2015]). В основном эти работы посвящены сравнению экспериментальных результатов с космохимическими данными о вариациях содержаний и отношений сидерофильных и литофильных элементов в метеоритах и земных породах. Руководствуясь предположениями об эволюции $PT-f_{O_2}$ -условий во время формирова-

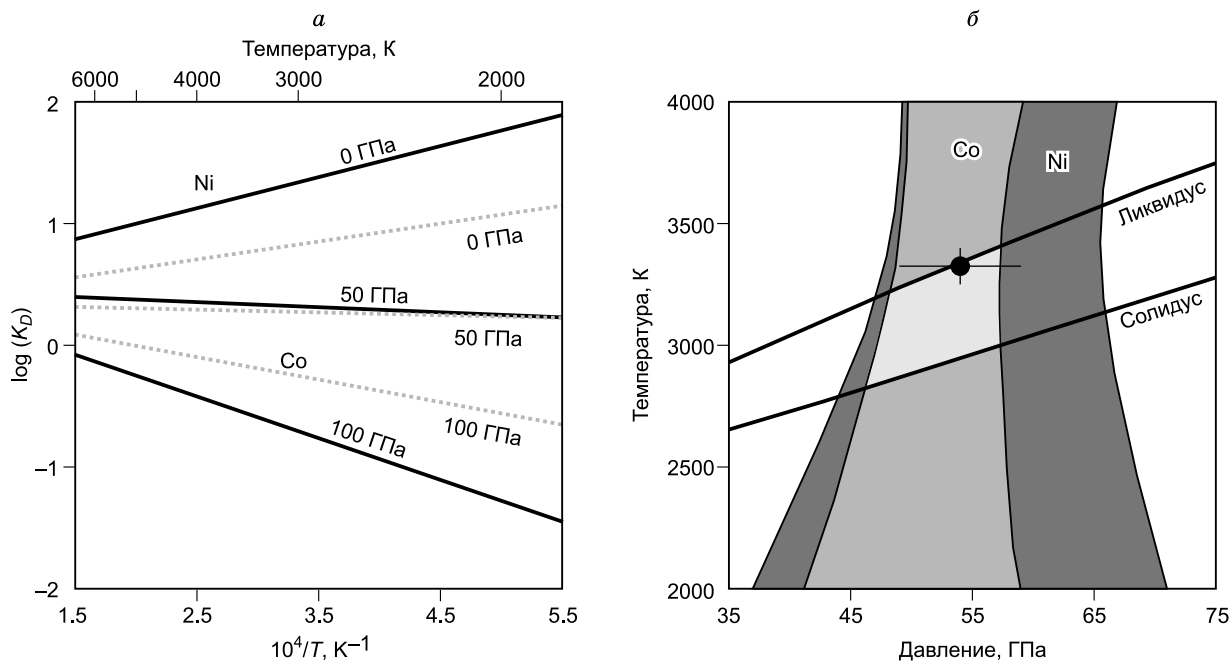


Рис. 5. Параметризованные коэффициенты распределения металл/силикат для Ni и Co в зависимости от давления и температуры (а) и PT -условия магматического океана, полученные по этим данным (б) [Fischer et al., 2015].

Полями показаны условия, которые могут соответствовать наблюдаемым коэффициентам для Ni и Co. Положение ликвидуса и солидуса для хондрита CI, по [Andrault et al., 2011]. Светло-серым цветом и точкой показаны PT -условия, удовлетворяющие коэффициентам распределения и условиям плавления в магматическом океане (при $\Delta \log f_{O_2} = 1W - 2$).

ния ядра из магматического океана в рамках одно- или многостадийной модели, можно оценить содержания элементов в ядре и мантии Земли [Ricolleau et al., 2011; Rubie et al., 2015]. Большинство данных получено с использованием аппаратов поршень-цилиндр при 1—3 ГПа и многопуансонной техники при давлениях до 25 ГПа. Поскольку интервал глубин существования магматического океана мог существенно превышать 700 км (25 ГПа), в настоящее время уделяется большое внимание MSP экспериментам с использованием алмазных наковален. Однако в этих экспериментах существует проблема достижения равновесия. В частности, при давлениях больше 25 ГПа в основании магматического океана может кристаллизоваться бриджмэнит и за счет диспропорционирования Fe ($3Fe^{2+}(\text{расплав}) = 2Fe^{3+}(\text{бр}) + Fe^0$ [Frost et al., 2008]) влиять на баланс распределения элементов и ОВ условия. Неизбежный процесс растворения—осаждения бриджмэнита в пограничном слое магматического океана должен приводить к его постепенному окислению, так как при кристаллизации бриджмэнита часть выделившегося Fe будет осаждаться в ядро, а при растворении в расплав будет поступать избыток O.

Данные по MSP суммированы на рис. 5—7. Относительные концентрации Ni и Co в мантии Земли соответствуют хондритам, однако абсолютные концентрации примерно в 10 раз меньше хондритовых (см. рис. 4). Концентрации этих элементов используют в большинстве работ, чтобы определить PT -условия в магматическом океане. Пример подобной оценки приведен на рис. 5. В работе [Fischer et al., 2015] получены коэффициенты распределения ($D = X_M^m / X_{MO_n}^s$, где X_M^m — мольная доля элемента M в металлическом расплаве (m) и $X_{MO_n}^s$ — мольная доля оксида элемента M (с валентностью n) в силикатном расплаве (s)), а также и обменные коэффициенты ($K_D = D_M / D_{Fe}^{n/2}$), не зависящие от f_{O_2} . Далее эти коэффициенты были оптимизированы для всех литературных и оригинальных данных по распределению Ni и Co при давлениях выше 5 ГПа (исключая системы с S) в зависимости от давления и температуры до 100 ГПа и 6000 K (см. рис. 5). Вариации от состава исследованных в разных работах систем оказались в пределах погрешности. В работе [Righter, 2015] отмечается, что линейные регрессии с отклонением в пределах ошибки можно получить и без удаления данных ниже 5 ГПа, т. е. давления, при котором предполагаются структурные переходы в силикатных расплавах. Основываясь на этих данных, а также по положению ликвидуса и солидуса хондритовой мантии [Andrault et al., 2011], авторы работы [Fischer et al., 2015] рассчитали параметры формирования ядра в рамках одностадийной модели, которые соответствуют эффективным обменным коэффициентам для состава Земли, $\log(K_D) = 0.30$ для Ni и

$\log(K_D) = 0.26$ для Co. Эти параметры соответствуют 54 ± 5 ГПа при температуре ликвидуса 3300—3400 К (см. рис. 5). Используя тот же подход [Siebert et al., 2012], установили параметры 44—58 ГПа. В другой работе коэффициенты распределения Ni и Co, установленные в космохимических моделях ($D = 23—27$), моделируются равновесиями в системе металл + силикат при давлении 30—50 ГПа и 3000—3500 К (при $\Delta \log f_{O_2} \approx IW - 2$, т. е. на 2 лог. ед. ниже буфера Fe-вюстит) [Bouhifd, Jephcoat, 2011]. Используя параметры 54 ± 5 ГПа и 3300—3400 К и K_D для Si и O можно рассчитать, что при таких условиях магматического океана ядро будет содержать 8.5 ± 1.4 мас. % Si и 1.6 ± 0.3 мас. % O. Такой состав ядра не противоречит геофизическим и физико-химическим моделям.

Рассмотрение более широкого спектра элементов показывает, что состав мантии и ядра сложно получить в рамках одностадийной модели. Наиболее согласованными (с космохимическими данными) являются модели, где f_{O_2} меняется с увеличением массы протоЗемли (и с увеличением PT -условий в магматическом океане) от $\Delta \log f_{O_2} \approx IW - 4 \dots -5$ до $\approx IW - 2$, предполагая, что более поздняя бомбардировка доставляла на Землю окисленный материал или происходило самоокисление, например, за счет растворения—осаждения бриджмэнита. При этом режим смены f_{O_2} в модели может быть саморегулируемым [Rubie et al., 2011] и ее необходимо задать только на начальном этапе. Таким образом, было рассчитано, что содержания Si и O в ядре составляют соответственно 5.1—6.7 и 2.1—2.6 мас. % при начальном $\Delta \log f_{O_2} \approx IW - 3.5 \dots -2.5$ и 2.5 мас. %, и 5.5 мас. % при $\Delta \log f_{O_2} \approx IW - 1.5$. Для последней (окисленной) модели коэффициенты распределения Ni, Co, V, Cr не согласуются с космохимическими оценками. В работе [Siebert et al., 2013], наоборот, аргументируется, что MSP для V и Cr согласуются с окисленной моделью аккреции с $\Delta \log f_{O_2} \approx IW - 2 \dots -1$ и предлагается модель ядра с 4.5—5.5 мас. % O и 1.5—2.2 мас. % Si. Моделирование содержаний Si и O в ядре проводилось во многих работах, часть результатов суммирована ниже в табл. 2.

Межэлементные соотношения между HSE в целом соответствуют хондритовым, но в мантии их в 10^3 раз меньше, чем в хондритах. Тем не менее коэффициенты распределения металл/силикат для HSE настолько высоки (см. табл. 1), что существует парадокс их высоких концентраций в мантии Земли. Для решения этой проблемы предлагаются [Halliday, Wood, 2015] гипотезы: 1. Неэффективное отделение ядра (когда часть металлического расплава вместе с HSE остается в мантии). Эта гипотеза подвергается критике из-за сложности окислить оставшееся в мантии Fe, ведь существует еще больший парадокс смены ОВ условий. 2. Неравномерная аккреция, когда она происходит с изменением ОВ условий от восстановленных ($\approx IW - 4 \dots -5$) к окисленным ($\approx IW - 1 \dots -2$), а также включает позднюю 10%-ю добавку окисленного хондритового материала в результате MFGI. 3. Образование ядра при сверхвысоких давлениях > 50 ГПа, при которых коэффициенты распределения HSE могут снижаться от $> 10^{3-7}$ до

Таблица 2. Основные модели состава ядра Земли по содержанию легких элементов

S	Si	O	C	N	N	Лит. ссылка
Космохимические расчеты						
1.2	7	5	—	—	—	[Allegre et al., 2001]
1.9	6 (0)	0 (3) ^a	0.2	0.06	0.0075	[McDonough, 2014]
Распределение в жидкостях силикат/Fe						
2	8	0.5	—	—	—	[Rubie et al., 2011]
—	1—11	0—2.5	—	—	—	[Ricolleau et al., 2011]
—	1.5—2.2	4.5—5.5	—	—	—	[Siebert et al., 2013]
—	5.1—6.7	2.1—2.6	—	—	—	[Fischer et al., 2015]
—	2—4	1.0	0.15	0.035	0.003	AB [Zhang, Yin, 2012]
Физико-химические свойства сплавов Fe						
—	2.8	5.3	—	—	—	[Badro et al., 2007]
5.7	—	0.1	—	—	—	[Huang et al., 2011]
(6.3) ^a	5.6 (OC)	2.6 (OC)	—	—	—	AB [Alfe et al., 2002a]
(5.1) ^a	4.5 (IC)	0.1 (IC)	—	—	—	AB [Pozzo et al., 2013]
—	~5.1	~2.3	—	—	—	AB [Badro et al., 2014]
0	1.7—1.9	3.7—4.7	0	—	—	AB [Badro et al., 2014]
1.9 (OC)	5—6 (OC)	~1 (OC)	> 2 (OC), 3.5 (IC)	0.06 (OC)	—	Данная работа

Примечание. Все концентрации даны для ядра в целом (мас. %), если отдельно не отмечены концентрации во внутреннем ядре (IC) и внешнем ядре (OC). Содержания других элементов показаны в табл. 1. AB — Ab initio квантово-химические расчеты. ^a Как альтернатива Si (при Si = 0).

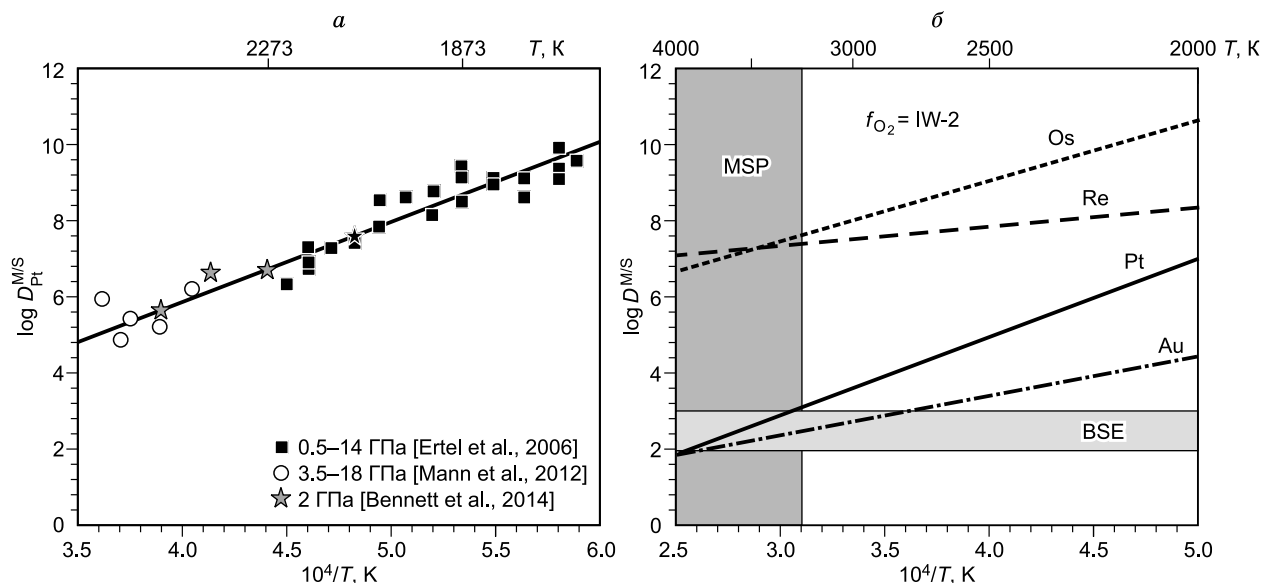


Рис. 6. Коэффициенты распределения (D) сильно сидерофильных элементов между металлическим (М) и силикатным (S) расплавами в зависимости от температуры.

a — экспериментальные данные для Pt, показывающие слабую зависимость от давления; b — сравнение коэффициентов распределения Au, Pt, Os и Re, рассчитанных для $\Delta \log(f_{O_2}) = IW - 2$ [Bennett et al., 2014]. Полями показаны значения для примитивной мантии (BSE) и температурный интервал для равновесного MSP.

500—800 (в основном за счет высокой температуры) и удовлетворяют наблюдаемым концентрациям в мантии и хондритовых метеоритах. На рис. 6, a показаны экспериментальные данные для Pt [Bennett et al., 2014], которые свидетельствуют о температурной зависимости D_{Pt} , рассчитанного при разных давлениях и f_{O_2} . Параметризация зависимости D_{HSE} от давления предложена в работе [Mann et al., 2012], однако последующие эксперименты показали, что она слабо выражена. Также показано, что D_{HSE} почти не зависит от f_{O_2} на интервале от $IW - 2$ до $IW + 3$ [Brenan, McDonough, 2009]. На рис. 6, b показана модель распределения Pt, Au, Os и Re по данным работ [Brenan, McDonough, 2009; Bennett, Brenan, 2013; Bennett et al., 2014]. Очевидно, что MSP для Pt и Au соответствует концентрациям в примитивной мантии и ядре, однако D_{Os} и D_{Re} на несколько порядков не согласуются с равновесной моделью MSP. Подобное несоответствие требует привлечения более сложных моделей для объяснения концентраций этих элементов в мантии Земли. Одним из вариантов вновь является импактное событие с доставкой существенной части сидерофильных элементов в результате MFGI. В работе [Bennett et al., 2014] для объяснения Pt/Os соотношения в примитивной мантии предложена модель смешения с Н-хондритом. Точно так же наблюдаемые коэффициенты распределения Mo и W согласуются с моделью добавки 2 мас. % S и 0.7 мас. % C на последних 10—15 % аккреции [Wade et al., 2012; Wood et al., 2014].

На рис. 7 суммированы некоторые данные MSP для Si, O и S, элементов — кандидатов на роль легкого элемента в ядре. Растворимость Si и O в расплаве Fe при низких давлениях весьма ограничена и, в зависимости от f_{O_2} , эти два элемента исключают друг друга [Gessmann et al., 2001; Kawazoe, Ohtani, 2006]. Однако при повышении давления и температуры взаимная растворимость Si и O в расплаве Fe увеличивается [Takafuji et al., 2005; Sakai et al., 2006]. Максимальные концентрации определены при 100 ГПа и 5700 К как 11.3 мас. % O и 8.8 мас. % Si [Fischer et al., 2015]. Сера имеет высокие коэффициенты распределения металл/силикат (см. рис. 7, z). Эти коэффициенты параметризованы в зависимости от состава системы и PT - f_{O_2} -условий в работе [Boujibar et al., 2014]. Они увеличиваются с ростом давления и уменьшаются с ростом температуры. При этом содержание S в расплаве Fe также сильно зависит от f_{O_2} — большее количество S содержится при $\Delta \log f_{O_2} > IW - 2$. В восстановленных расплавах с высоким содержанием Si, S растворяется хуже. Тем не менее 2 мас. % S, по космохимической оценке состава ядра, легко растворяется в расплаве Fe, обогащенном как Si, так и O.

В работе [Zhang, Yin, 2012] проведено исследование равновесного процесса в магматическом океане с использованием квантово-химического моделирования методами молекулярной динамики. При 40 ГПа и 3200 К исследовано распределение элементов между силикатной и металлической жидкостью в системе Fe—Mg—Si—O (O/Si = 1.98 мас. %) с добавлением одного из легких элементов C, H, P, Ne, N. В большинстве случаев полученные концентрации и коэффициенты распределения совпали с космо-

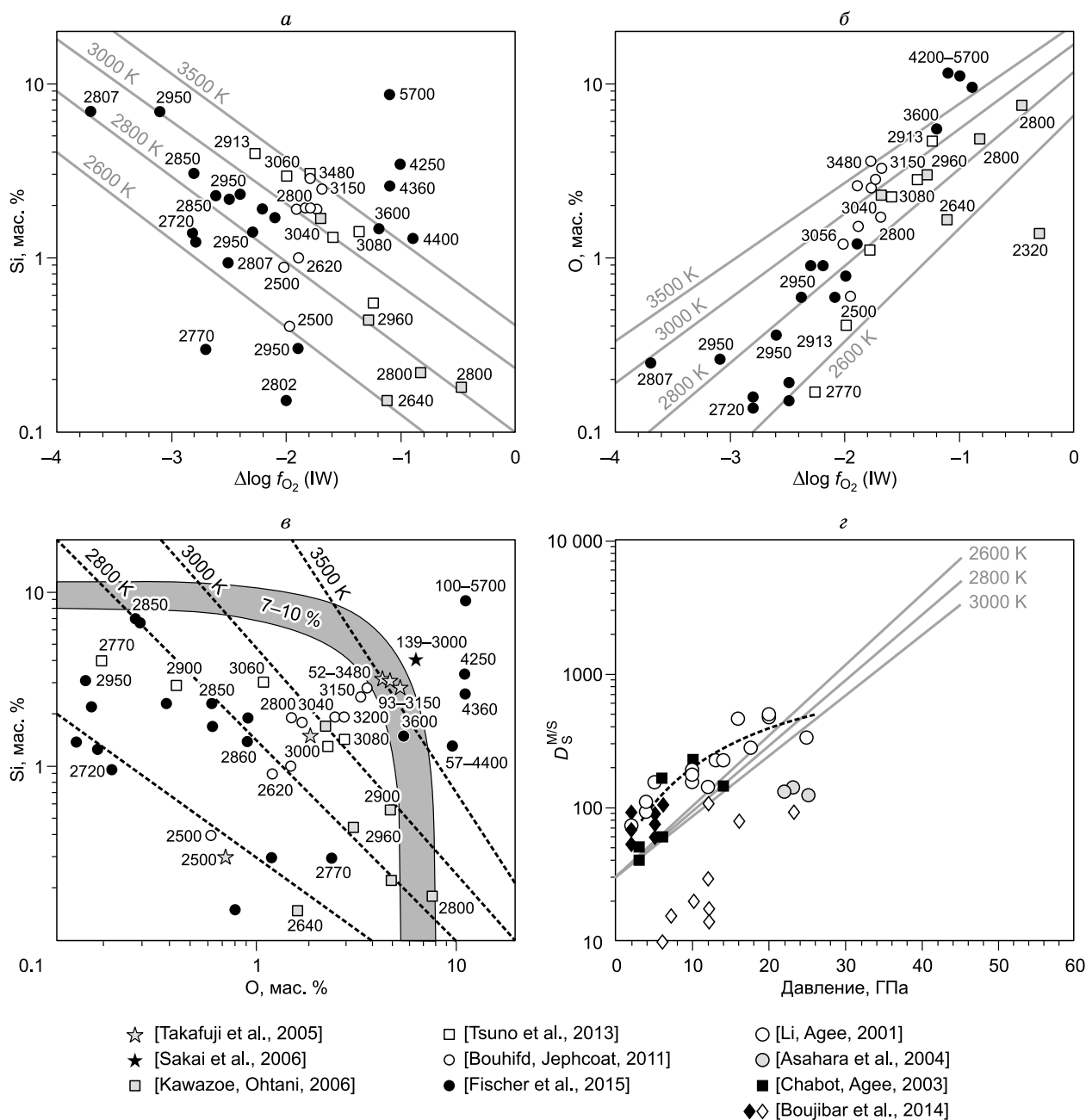


Рис. 7. а, б — содержания Si и O в металлическом расплаве в зависимости от f_{O_2} ; **в** — соотношение содержания Si и O в металлическом расплаве; **г** — коэффициент распределения (D_S) между металлическим (M) и силикатным (S) расплавом.

а, б, в: показаны температуры эксперимента в К (для некоторых точек на рис. в показаны давления и температуры), а также примерные температурные тренды, поле на рис. в ограничивает значения, характерные для дефицита плотности в ядре 7—10 мас. %; линиями показаны температурные тренды, параметризованные в работе [Boujibar et al., 2014], пунктиром показан тренд из работы [Li, Agee, 2001].

химической моделью состава ядра (см. табл. 1 и 2). Однако для водорода $D_H = 0.7(1)$ оказался существенно ниже, чем по экспериментальным данным. Кроме этого, результаты расчетов были тестированы по растворимости Si в металлическом расплаве для двух систем с O—Si (мас. %) = 1.85 и 2.13. Была получена хорошая сходимость с экспериментальными результатами [Fischer et al., 2015] для системы с большим содержанием O. Недостатком модели, как отмечают сами авторы, является полное распределение Fe в металлический расплав, вероятно, из-за ограниченного размера ячейки для моделирования ~260 атомов.

Существует целый ряд разработанных моделей аккреции для того, чтобы объяснить концентрации элементов в мантии и обосновать состав ядра и Земли в целом. Основная действующая модель на сегодняшний день, которая удовлетворяет космохимическим и геохимическим данным, включает формирование металлического расплава в магматическом океане на глубинах 800—1500 км при температуре 3000—4000 К и изменением $\Delta \log f_{O_2}$ от $1W - 4 \dots -5$ до $1W - 1 \dots -2$. Важная роль отводится последнему крупному импактному событию MFGI, в результате которого к Земле, а, возможно, и к ядру были сделаны добавки S и C.

ИЗУЧЕНИЕ КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПНЫХ СИСТЕМ И СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Большую роль в изучении ранней истории Земли и Солнечной системы сыграло изучение короткоживущих изотопных систем, таких как ^{26}Al — ^{26}Mg , ^{53}Mn — ^{53}Cr , ^{182}Hf — ^{182}W , в совокупности с долгоживущими изотопными системами. Датирование метеоритов позволяет реконструировать первые миллионы лет существования Солнечной системы, этапы формирования и дифференциации Земли и Луны. U-Pb датировки Ca-Al включений (CAI) в хондритах дают самый древний возраст из природных объектов, $t_0 = 4567.2 \pm 0.5$ млн лет [Amelin et al., 2010]. По данным изучения ^{26}Al — ^{26}Mg системы (период полураспада $^{26}\text{Al} = 0.73$ млн лет), их формирование завершилось в течение 20 тыс. лет [Jacobsen et al., 2008]. Большинство хондрул, а также магматические процессы в хондритах датируются интервалом 2—5 и 4—10 млн лет соответственно. Железные метеориты образовались из протопланетного вещества, которое подверглось быстрой дифференциации. По данным изучения ^{182}Hf — ^{182}W системы, они образовались в интервале 1 млн лет после CAI [Kleine, Rudge, 2011].

Изучение Hf—W изотопной системы позволило сделать важный вывод о времени формирования ядра. Данная изотопная система включает распад радиоактивного изотопа ^{182}Hf (с периодом полураспада 9 млн лет) с образованием стабильного ^{182}W . Оба элемента являются тугоплавкими, однако гафний относится к литофильным элементам, а вольфрам — к сидерофильным, т. е. распределяются соответственно в силикатную и металлическую составляющие при их равновесии. Различия в 2 ‰ $\epsilon_{\text{W}}^{182}$ позволили определить возраст формирования ядра за период менее 30 млн лет от t_0 [Kleine et al., 2002; Yin et al., 2002]. Эта точка зрения не согласуется с данными по U—Pb системе, которые свидетельствуют о потере свинца из мантии Земли за счет формирования ядра в течение 50—140 млн лет после формирования CAI [Wood, Halliday, 2010]. Моделирование равновесной или неравновесной аккреции Земли позволяет объединить данные по этим изотопным системам. При этом следует учитывать, что возраст 30 млн лет — не ограничение для Hf—W изотопной системы. Четким ограничением можно считать дату последнего крупного импактного события (MFGI и аккреции последних ~10 % массы Земли) — не позднее 140 млн лет от начала образования Солнечной системы [Wood, Halliday, 2010].

Важные данные о составе ядра можно получить из исследования стабильных изотопов. Исследование изотопного состава Si показывает весьма узкие вариации (в пределах 1 ‰), однако наблюдается статистическая разница между основными типами метеоритов и земными породами. Такие исследования стали возможными только в последние годы с появлением высокоточных методов анализа, например, мультиколлекторной масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы высокого разрешения (HR-MC-ICP-MS) [Halliday et al., 2010]. Изотопный состав земных пород дает $\delta^{30}\text{Si}_{\text{BSE}} = -0.29 \pm 0.07$ ‰. Среди различных типов метеоритов существуют некоторые вариации в пределах от -0.33 до -0.83 ‰. Среднее для углистых хондритов составляет $\delta^{30}\text{Si}_{\text{CI}} = -0.46 \pm 0.10$ ‰. Такое различие между метеоритами и земными породами связывают с изотопным фракционированием Si между силикатным и металлическим расплавом в магматическом океане. Таким образом, зная экспериментальную зависимость распределения $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ между этими расплавами при определенных *PT*-условиях [Shahar et al., 2011], можно оценить концентрацию Si в ядре Земли. Пока этот метод дает приблизительные результаты. Отметим лишь результат последней обзорной работы по изотопам Si [Savage et al., 2014], в которой рассчитано содержание Si в ядре, как 6.2 мас. %. Подобные данные можно получить по другим стабильным изотопам Fe, C, O, N. Однако соответствующих экспериментов пока не проводилось.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЖЕЛЕЗА С ЛЕГКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Исследования фазовых диаграмм Fe и его сплавов с легкими элементами при давлениях до 50 ГПа необходимы для изучения процессов в магматическом океане. Более высокobarические исследования до 50—400 ГПа важны для определения температуры в ядре Земли исходя из положения линии плавления при параметрах границы внутреннего ядра. Фазовые диаграммы Fe и его соединений проанализированы на рис. 8—12.

Различия в определении температуры плавления Fe при параметрах границы внутреннего ядра (ICB, 329 ГПа) составляют до 2000 К. Наиболее вероятной является температура плавления в интервале 6000—6300 К (см. рис. 8). Вопрос о структуре Fe при параметрах ядра также остается открытым, не-

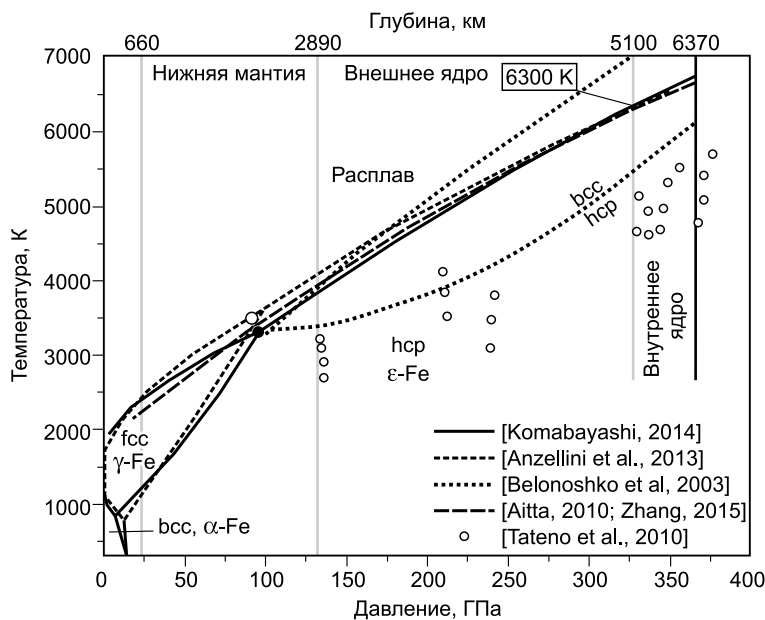


Рис. 8. Фазовая диаграмма Fe.

Результаты экспериментов [Tateno et al., 2010] показывают стабильность hcp-Fe во внутреннем ядре, не исключая возможность стабильности bcc-Fe. Показаны экспериментальные данные [Anzellini et al., 2013] с экстраполяцией выше 210 ГПа, термодинамическая модель по данным работы [Komabayashi, 2014] и результаты квантово-химических расчетов [Belonoshko et al., 2003; Aitta, 2006; Zhang et al., 2015]. Крупными кружками показана тройная точка расплав-fcc-hcp. В рамке показана температура на границе внутреннего ядра для чистого Fe.

смотря на результаты работы [Tateno et al., 2010]. Даже если принять стабильность hcp-Fe при 377 ГПа и 5700 К, это не противоречит возможной стабильности bcc-Fe при более высокой температуре внутреннего ядра [Belonoshko et al., 2003], а разница рас-

считанной энергии Гельмгольца между двумя фазами очень мала и составляет 33 мэВ при 6700 К и 350 ГПа [Vočadlo, 2015]. Тем не менее при температурах изоэнтроп ядра, показанных на рис. 1, стабильна фаза hcp-Fe. На данный момент за основу можно взять недавнюю работу по оптимизации термодинамических параметров различных структурных модификаций Fe [Komabayashi, 2014], которые в целом повторяют линию плавления, установленную в экспериментах при давлении до 200 ГПа [Anzellini et al., 2013] и в результате некоторых квантово-химических расчетов [Aitta, 2006; Zhang et al., 2015].

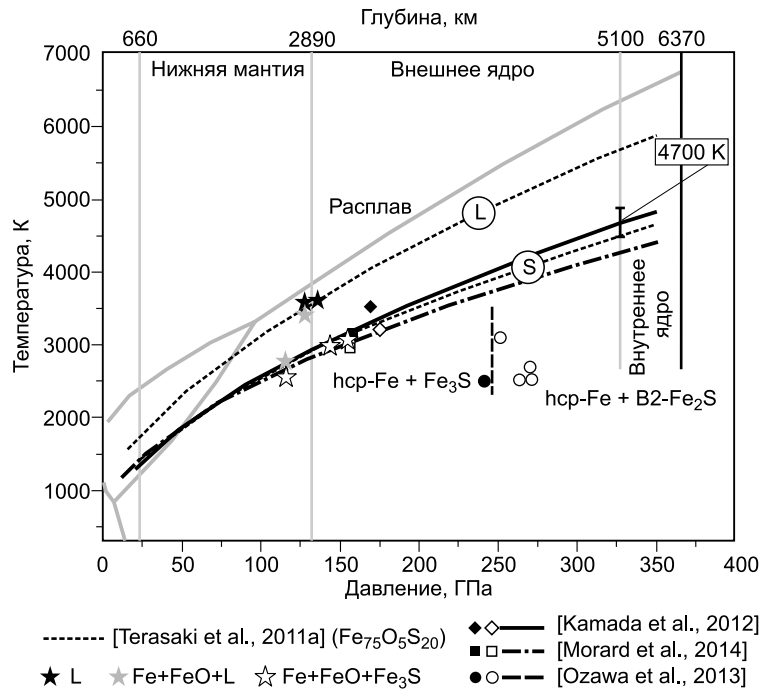
Экспериментальные исследования систем Fe с одним из легких элементов дают противоречивые результаты. Большинство данных получено с использованием метода алмазных наковален, где остро стоит вопрос о достижении термодинамического равновесия, равномерного нагрева образца, измерения температуры в опыте и выборе шкал давления [Hirose et al., 2013; Lobanov et al., 2013; Соколова и др., 2013]. Неопределенности ведут к образованию метастабильных фаз и большим ошибкам в оценке температур плавления, определении фазовых границ и физико-химических свойств материалов. Соответственно, невозможно однозначно определить структуры и состав стабильных фаз и сопоставить их с геофизическими данными. Решение проблемы стабильности соединений Fe при *PT*-параметрах внутреннего ядра возможно с привлечением термодинамического анализа стабильности фаз (на основании экспериментальных данных) и квантово-химических расчетов.

Система Fe—S изучалась наиболее интенсивно из-за распространения сульфидов Fe в метеоритном веществе. В ней наблюдается эвтектическое соотношение между Fe и сульфидом, однако при разных давлениях стабильная сульфидная фаза меняется. При давлении ниже 14 ГПа наблюдается эвтектика в системе Fe—FeS, выше по давлению — Fe—Fe₃S₂ и выше 21 ГПа — Fe—Fe₃S [Li, Fei, 2014]. Эвтектика смещается в сторону Fe с повышением давления. При давлениях, близких к атмосферному, растворимость S в Fe пренебрежимо мала [Li et al., 2001]. Но при давлении 120 ГПа и 2600 К она достигает 8 ат. % [Kamada et al., 2012]. Плавление в системе изучено при давлениях до 175 ГПа (см. рис. 9). Экстраполяция линии плавления Fe₃S на параметры ядра находится примерно на 1600 К ниже кривой плавления Fe. Новые эксперименты свидетельствуют, что фаза Fe₃S нестабильна при давлениях выше 250 ГПа и разлагается на hcp-Fe и B2-Fe₂S. При этом содержание S в hcp-Fe составляет 12 ат. % при 271 ГПа и 2530 К [Ozawa et al., 2013]. Эти эксперименты не подтвердили данные квантово-химических расчетов, которые показали наличие твердого раствора Fe-FeS при параметрах внутреннего ядра [Alfe et al., 2002b].

При 0.1 МПа Fe и Si образуют твердый раствор с содержанием 30 ат. % Si. Существенная растворимость Si в Fe наблюдается и при высоком давлении. Были изучены несколько сплавов с содержаниями Si = 6.5—27.5 ат. %. Сплавы с Fe имеют hcp структуру для Fe-6.5 ат. % Si при 242 ГПа и 3600 К [Asanuma et al., 2008] и для Fe-15 ат. % Si при 240 ГПа и 3000 К [Lin et al., 2009]. В экспериментах при 298 К hcp-фазы Fe_{0.83}Ni_{0.09}Si_{0.08} и Fe_{0.93}Si_{0.07} стабильны до давления 374 и 250 ГПа соответственно [Asanuma et al., 2011]. Вблизи линии плавления при 50—150 ГПа в этих же работах наблюдается bcc-фаза или сосуществующие bcc- и hcp-фазы Fe-Si (рис. 10). Линия плавления определена при давлениях до 80 ГПа для составов Fe_{0.73}Ni_{0.09}Si_{0.18} и Fe_{0.65}Ni_{0.09}Si_{0.26} [Morard et al., 2011] и при давлениях до 150 ГПа для Fe_{0.7}Si_{0.3} [Asanuma et al., 2010]. Экстраполяция линии плавления Fe_{0.7}Si_{0.3} на параметры внутреннего

Рис. 9. Фазовые соотношения в системе Fe—FeS.

Приведены температуры эвтектики по данным экспериментов работ [Kamada et al., 2012; Morard et al., 2014], а также ликвидус (L) и солидус (S) системы с O [Terasaki et al., 2011a]. Символы — максимальные параметры в эксперименте. Отдельно показаны результаты работы [Ozawa et al., 2013], в которой установлена ограниченная стабильность Fe₃S по давлению. В рамке дана температура на границе внутреннего ядра для системы Fe—Fe₃S. Для сравнения серым цветом показана фазовая диаграмма Fe по данным [Komabayashi, 2014].



ядра дает 4000—4200 К при 330 ГПа. Эти данные недавно пересмотрены в работах [Fischer et al., 2014; Tateno et al., 2015]. Было установлено, что при параметрах внутреннего ядра в системе Fe_{83.5}Si_{16.5} сосуществуют две фазы hcp и B2 (структура CsCl), а линия плавления, экстраполированная на параметры внутреннего ядра, проходит выше линии плавления Fe. Следует отметить, что эти данные, пока не подтвержденные экспериментом, хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов для сплава Fe_{83.5}Si_{16.5} [Belonoshko et al., 2009] (рис. 10). Тем не менее неопределенность линии плавления сплавов Fe и Si необходимо разрешить в будущих исследованиях. Это чрезвычайно важно для сравнения с другими фазовыми диаграммами и ответа на вопрос о ликвидусном сплаве/фазе в многокомпонентной системе.

Система Fe—O имеет эвтектику и поле несмесимости при 0.1 МПа. Содержание O в эвтектическом расплаве увеличивается с давлением от < 1 мас. % при 3 ГПа до > 10 мас. % при 100 ГПа. Поле несмесимости также сужается и исчезает при давлениях выше 25 ГПа [Li, Fei, 2014]. Линии плавления и эвтектики показаны на рис. 11 по данным работы [Komabayashi, 2014]. Линии плавления FeO в других

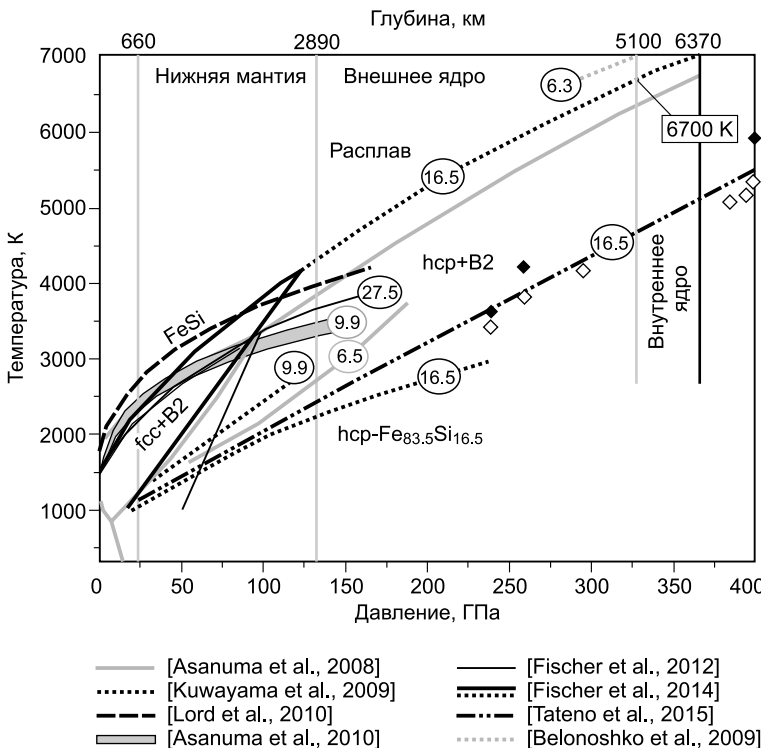


Рис. 10. Фазовые соотношения в системе Fe—FeSi.

Приведены температуры фазовых переходов и линии плавления сплавов Fe-Si по данным экспериментальных работ [Asanuma et al., 2008, 2010; Kuwayama et al., 2009; Lord et al., 2010; Fischer et al., 2012]. Цифры — молярное содержание Si в системе. Базовая диаграмма для состава Fe_{83.5}Si_{16.5}, по данным работ [Fischer et al., 2014; Tateno et al., 2015]. Она разграничивает поля устойчивости фаз fcc, hcp и B2, при параметрах внутреннего ядра предполагается стабильность двух фаз, hcp и B2 (черные ромбы). Стабильность hcp-фазы в реперных точках показана белыми ромбами. Линия плавления сплава проходит выше линии плавления Fe и согласуется с данными квантово-химических расчетов [Belonoshko et al., 2009]. В рамке дана температура на границе внутреннего ядра для системы Fe_{83.5}Si_{16.5}. Для сравнения серым цветом показана фазовая диаграмма Fe по данным [Komabayashi, 2014].

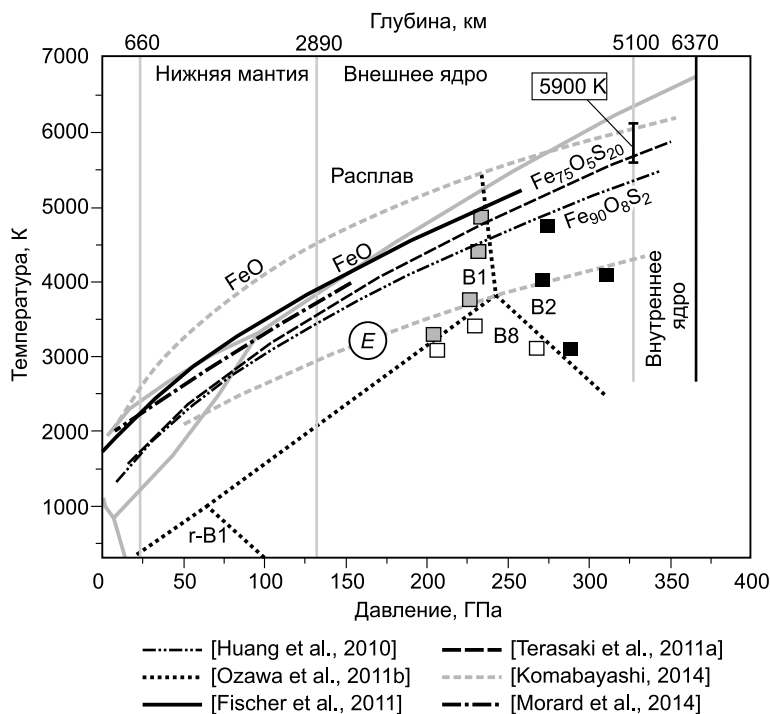


Рис. 11. Фазовые соотношения в системе Fe—FeO.

Показаны линии плавления FeO по данным экспериментальных работ [Fischer et al., 2011; Morard et al., 2014] и термодинамических расчетов [Komabayashi, 2014], температура ликвидуса в системе $\text{Fe}_{75}\text{O}_5\text{S}_{20}$ [Terasaki et al., 2011a] и линия плавления для сплава $\text{Fe}_{90}\text{O}_8\text{S}_2$ [Huang et al., 2011], а также линия эвтектики (E) для идеальной модели смешения в системе Fe—FeO [Komabayashi, 2014]. Субсолидусные линии стабильности и реперные точки между фазами FeO со структурами B1 (серые квадраты), B2 (черные) и B8 (белые), по данным работы [Ozawa et al., 2011b]. В рамке дана температура на границе внутреннего ядра для системы Fe—FeO. Для сравнения серым цветом показана фазовая диаграмма Fe по данным [Komabayashi, 2014].

работах располагаются при более низкой температуре. Все линии экстраполируются в область 5900—6000 К на ИСВ. Линия ликвидуса системы

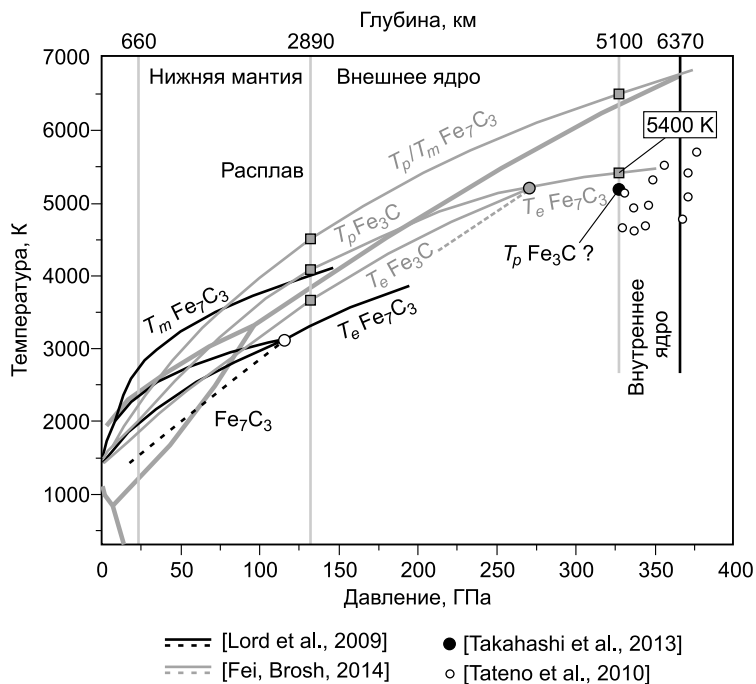
$\text{Fe}_{75}\text{O}_5\text{S}_{20}$ и линия плавления сплава $\text{Fe}_{75}\text{O}_5\text{S}_{20}$, экстраполированные на ИСВ, соответствуют температурам 5400—5700 К. Фазовая диаграмма FeO детально изучена в работе [Ozawa et al., 2011b]. В ней показано положение тройной точки между фазами B1 (структура NaCl), B8 (структура NiAs) и B2 (структура CsCl) при 240 ГПа и 3800 К [Ozawa et al., 2011b]. Стабильность фазы B2 подтверждена при параметрах 324 ГПа и 4200 К. При повышении давления происходит металлизация FeO при 70 ГПа и 1900 К [Fischer et al., 2011; Ohta et al., 2012] для фазы B1 и при 120 ГПа и 300—1700 К для фазы B8 [Ozawa et al., 2011a]. Важным доводом в пользу того, что кислород — основной легкий элемент в ядре Земли является то, что он не растворяется в твердом Fe [Ozawa et al., 2010], т. е. согласуется с распределением плотности и звуковых скоростей при кристаллизации внутреннего ядра. К подобному выводу приводят и теоретические расчеты при параметрах ядра [Alfe et al., 2002b]. При этом дефицит плотности во внутреннем ядре объясняется растворением сопутствующего легкого элемента (например S или C).

В системе Fe—C при высоком давлении существуют два стабильных карбида Fe_3C и Fe_7C_3 , которые при давлении 10—20 ГПа плавятся инконгруэнтно [Lord et al., 2009]. На данный момент существуют противоречивые данные по фазовой диаграмме системы Fe—C. В работе [Lord et al., 2009] предполагается, что Fe_3C нестабилен выше 115 ГПа и 3100 К (см. рис. 12). По реперным точкам на основании термодинамического анализа в работе [Fei, Brosh, 2014] мы рассчитали, что эвтектика Fe— Fe_3C сохраняется до параметров ~270 ГПа и ~5200 К (см. рис. 12). Выше этой точки по давлению наблюдается эвтектика Fe— Fe_7C_3 . Предварительные данные экспериментов в системе Fe—C при давлениях до 340 ГПа свидетельствуют, что эвтектика Fe— Fe_3C существует и при параметрах внутреннего ядра. Согласно [Takahashi et al., 2013], температура плавления (перитектики) Fe_3C при 330 ГПа составляет около 5100 К. Данные [Lord et al., 2009; Fei, Brosh, 2014] отличаются и по соотношению температуры плавления/перитектики Fe_7C_3 . Согласно работе [Lord et al., 2009], перитектические соотношения сохраняются до давлений выше 200 ГПа, тогда как, по данным [Fei, Brosh, 2014], Fe_7C_3 выходит на максимум ликвидуса системы при давлении около 70 ГПа (см. рис. 12). Структура стабильных карбидов не меняется на изученном интервале давлений. Они имеют ромбическую симметрию Pnma. Магнитные переходы детально обсуждаются в работах [Litasov et al., 2013; Литасов и др., 2015]. По данным квантово-химического моделирования, стабильным карбидом при давлениях ядра Земли может быть Fe_2C с возможными структурами Pnnm и Pnma [Бажанова и др., 2012], но эти данные пока не подтверждаются экспериментами. Фазовые соотношения и плавление в системе Fe—C квантово-химическими методами пока не изучались.

Система Fe—H исследована гораздо хуже по сравнению с другими. В основном это связано с трудностью проведения экспериментов и высокой реакционной способностью H при высокой температуре. Растворимость H в твердом или жидком Fe не превышает 0.1 мас. % [San-Martin, Manchester, 1990]. При более высоких давлениях в расплаве может растворяться до 0.4 мас. % H и появляется стабильная гидридная фаза FeH_x с $x \leq 1$ [Okuchi, 1997]. Гидрид плавится при более низкой температуре, чем Fe, при

Рис. 12. Фазовые соотношения в системе Fe—C.

Показаны линии эвтектики T_e , перитектики T_p и плавления T_m соответствующих систем Fe—Fe₃C и Fe—Fe₇C₃ по данным работ [Lord et al., 2009; Fei, Brosh, 2014]. Реперные точки в этих системах отмечены символами. Точки экспериментов из работы [Tateno et al., 2010] показывают стабильность Fe₇C₃, который образовывался при реакции Fe с алмазом наковален. Также обозначена экстраполяция T_p Fe₃C для границы ядро—мантия по данным работы [Takahashi et al., 2013]. В рамке дана температура на границе внутреннего ядра для системы Fe—Fe₇C₃. Для сравнения серым цветом показана фазовая диаграмма Fe по данным [Komabayashi, 2014].



давлениях до 50 ГПа [Hirao et al., 2004; Sakamaki et al., 2009]. Стабильность FeN_x и FeNiN_x изучена при давлениях до 68 ГПа [Narygina et al., 2011] и 121 ГПа [Terasaki et al., 2012]. Установлен переход от fcc-фазы к dhcp-фазе при давлениях выше 20 ГПа и 1000—2500 К.

Изучению системы Fe—N посвящены лишь несколько работ [Adler, Williams, 2005; Литасов и др., 2013; Minobe et al., 2015; Попов и др., 2015]. Фазовые соотношения при давлениях до 30 ГПа и 1400 К исследованы в работе [Литасов и др., 2013]. Была показана стабильность нестехиометрических нитридов в ряду ε—Fe₃N—Fe₃N_{0.75} и ограниченная стабильность γ'-Fe₄N (Pm3m) до давлений 15—20 ГПа и 800—1000 К. В единственной работе при более высоких давлениях в интервале 40—150 ГПа установлена стабильность новой структуры P6₃mc с примерным составом β-Fe₇N₃ [Minobe et al., 2015]. Максимальная температура экспериментов при 150 ГПа составляла 2720 К.

В работе [Gu et al., 2014] получены первые данные по системе Fe—P при давлениях до 65 ГПа и 1650 К, а также проведены первопринципные расчеты по поиску стабильных структур. Теоретические расчеты для Fe₃P показали исчезновение магнитного момента, сопровождающееся фазовым переходом при давлениях 40—65 ГПа. В эксперименте был подтвержден фазовый переход от I4 к P4/mnc после нагрева до 1650 К при 64 ГПа.

Учитывая, что ядро может содержать несколько легких элементов, в ряде работ исследовались тройные и более сложные системы. При сверхвысоких давлениях исследованы субликвидусные фазовые отношения для составов Fe₇₅O₅S₂₀ в алмазной ячейке [Terasaki et al., 2011a] (см. рис. 9) и Fe₉₀O₈S₂ в ударных экспериментах [Huang et al., 2010] (см. рис. 11). Все остальные системы в тройных или многокомпонентных вариантах изучены только до 25 ГПа. Общим для большинства систем является существование широких областей несмесимости, которые исчезают с повышением температуры или давления. Экстраполяция на параметры магматического океана или ядра в большинстве случаев показывает высокую взаимную растворимость компонентов.

Система Fe—S—Si была исследована при 4—12 ГПа и до 2200 К [Morard, Katsura, 2010]. Показано, что интервал несмесимости вдоль сечения FeS—FeSi сужается с ростом давления и, предположительно, поле несмесимости исчезает при давлении около 20 ГПа. В сульфидных расплавах зафиксированы содержания O до 4 мас. %. В расплавах с высоким содержанием Si и низким S содержания O составляли до 1.3 мас. %.

Система Fe—S—O исследована в работах [Li et al., 2001; Stewart et al., 2007; Tsuno, Ohtani, 2009] при давлениях до 27 ГПа и температурах до 2000 К. В ней наблюдаются эвтектические соотношения с положением эвтектики ниже по температуре, чем в системе Fe—S на 50—100 К. Растворимость O в расплаве возрастает с увеличением температуры, а также с увеличением содержания S.

В работе [Corgne et al., 2008] исследована система Fe—S—C при давлении до 8 ГПа и температуре до 2473 К в равновесии с силикатным расплавом. Обнаружено, что поле несмесимости между сульфидным и углеродсодержащим расплавом сужается с давлением, а также исчезает при самых высоких температурах. В гомогенных расплавах содержания компонентов составляли (мас. %): S = 6—7, C = 3—4, O = 0.3—0.4.

В работе [Li et al., 2015] исследована растворимость С в металлическом расплаве в системах Fe—Ni—S—C, Fe—Ni—Si—C и Fe—Ni—S—Si—C в равновесии с силикатным расплавом при 3 ГПа, 1873 К и $\Delta \log f_{O_2} = IW - 4 \dots -5$ и $IW - 1.5$. Было показано, что в S-содержащих расплавах (0—5 мас. %) растворимость С остается постоянной на уровне 5—6 мас. %, тогда как в Si-содержащих расплавах (0—10 мас. %) растворимость С уменьшается от 5.6 до 1.8 мас. %. Кроме того, установлено, что С сильнее растворяется в силикатном расплаве при низкой f_{O_2} , а также при повышенных концентрациях Н.

Система Fe—Si—O детально исследована во многих работах и уже упоминалась в разделе о MSP (см. рис. 7). Добавление Ni не имеет принципиального влияния на фазовые взаимоотношения в рассмотренных выше двойных и тройных системах. Выделяется система Fe—Ni—C, где при повышенных концентрациях Ni (> 53 мол. %) не образуется промежуточных карбидов, а Fe—Ni расплав или твердая фаза сосуществуют с алмазом при 10 ГПа [Rohrbach et al., 2014].

К исследованию тройных систем можно отнести важные работы по гидрированию соединений Fe при высоких давлениях. В экспериментах при 2—17 ГПа и $T < 1723$ К была показана высокая растворимость Н в FeS (до 0.2—0.4 ат. %) [Shibazaki et al., 2011]. В работе [Terasaki et al., 2011b] исследована растворимость Н в FeSi при 2—17 ГПа и $T < 2000$ К. Она составила 0.07—0.22 ат. %. Растворимость Н в карбиде Fe₃C при давлениях до 15 ГПа и $T < 2000$ К оказалось пренебрежимо малой [Terasaki et al., 2014].

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ПЛОТНОСТЬ И СКОРОСТИ ЗВУКОВЫХ ВОЛН В СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Анализ уравнений состояния (УС) соединений Fe также позволяет дать обоснованную оценку возможных содержаний легких элементов в составе внутреннего ядра на основании сравнения с сейсмологическими данными. Экспериментальные исследования УС жидких сплавов Fe пока ограничены очень низкими давлениями — до 5—7 ГПа. Поэтому сравнение жидких сплавов с сейсмологическими параметрами внешнего ядра Земли возможно провести только на основании термодинамического моделирования или теоретических расчетов из первых принципов.

На рис. 13, 14 показаны соотношения плотности и скоростей звуковых волн (диаграмма Бёрча) для Fe и его соединений. По Fe проведено большое количество экспериментов, и они показывают неоднозначные результаты. В работе [Antonangeli, Ohtani, 2015] предложена линейная зависимость v_p (км/с) = $1.206\rho - 4$ и отсутствие температурной зависимости v_p — ρ для hcp-Fe. Эта линия отклоняется на 3—4 % вверх от параметров внутреннего ядра (см. рис. 13). В работе [Mao et al., 2012] аргументирована степенная зависимость, которая дает более низкие значения v_p . Последние данные [Ohtani et al., 2013; Decremps et al., 2014] свидетельствуют в пользу линейной зависимости. Линия Гюгонио по ударным

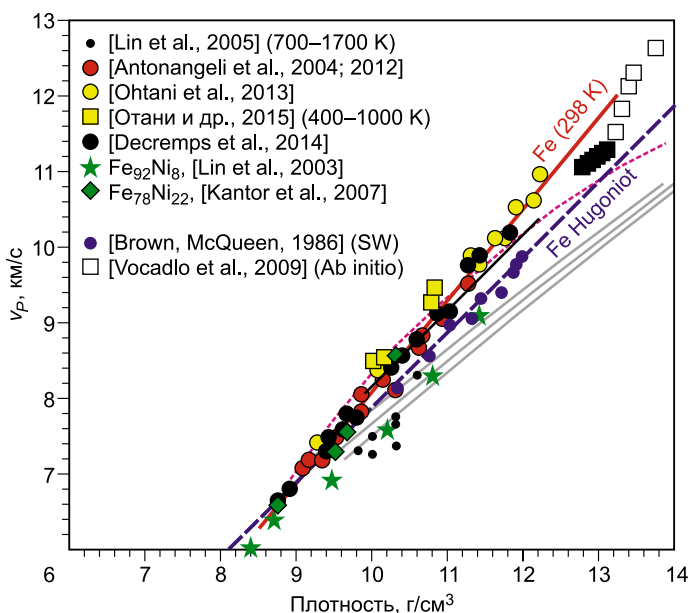


Рис. 13. Соотношение скорости продольных звуковых волн и плотности (диаграмма Бёрча) для hcp-Fe, полученных разными методами при 298 К (если не указана температура).

Показаны выборочные данные по результатам анализу в работе [Antonangeli, Ohtani, 2015] с изменениями. Методы исследования: NRIXS, ядерно-резонансное неупругое рассеяние рентгеновских лучей в алмазной ячейке с лазерным нагревом (LH-DAC) — [Lin et al., 2003, 2005]; IXS и XRD одновременное неупругое рассеяние рентгеновских лучей и рентгеновская дифрактометрия в алмазной ячейке с резистивным нагревом (EH-DAC) — [Antonangeli et al., 2004, 2012; Kantor et al., 2007; Ohtani et al., 2013; Отани и др., 2015]; PAPT, измерение звуковых скоростей на пикосекундном интервале в алмазной ячейке под воздействием импульсного лазера — [Decremps et al., 2014]. Для сравнения показаны данные ударных экспериментов (SW) — [Brown, McQueen, 1986] и квантово-химических расчетов (Ab

initio) — [Vočadlo et al., 2009]. Красной сплошной линией показан усредненный тренд по экспериментам [Antonangeli, Ohtani, 2015], розовым пунктиром — данные работы [Mao et al., 2012] (IXS + XRD), где авторы предлагают степенную зависимость v_p — ρ . Черные квадраты и линии — параметры модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] для внутреннего и внешнего ядра соответственно. Серые линии — изотермы для жидкого Fe при (сверху вниз) 7000, 6000 и 5000 К по данным расчетов методами молекулярной динамики [Ichikawa et al., 2014].

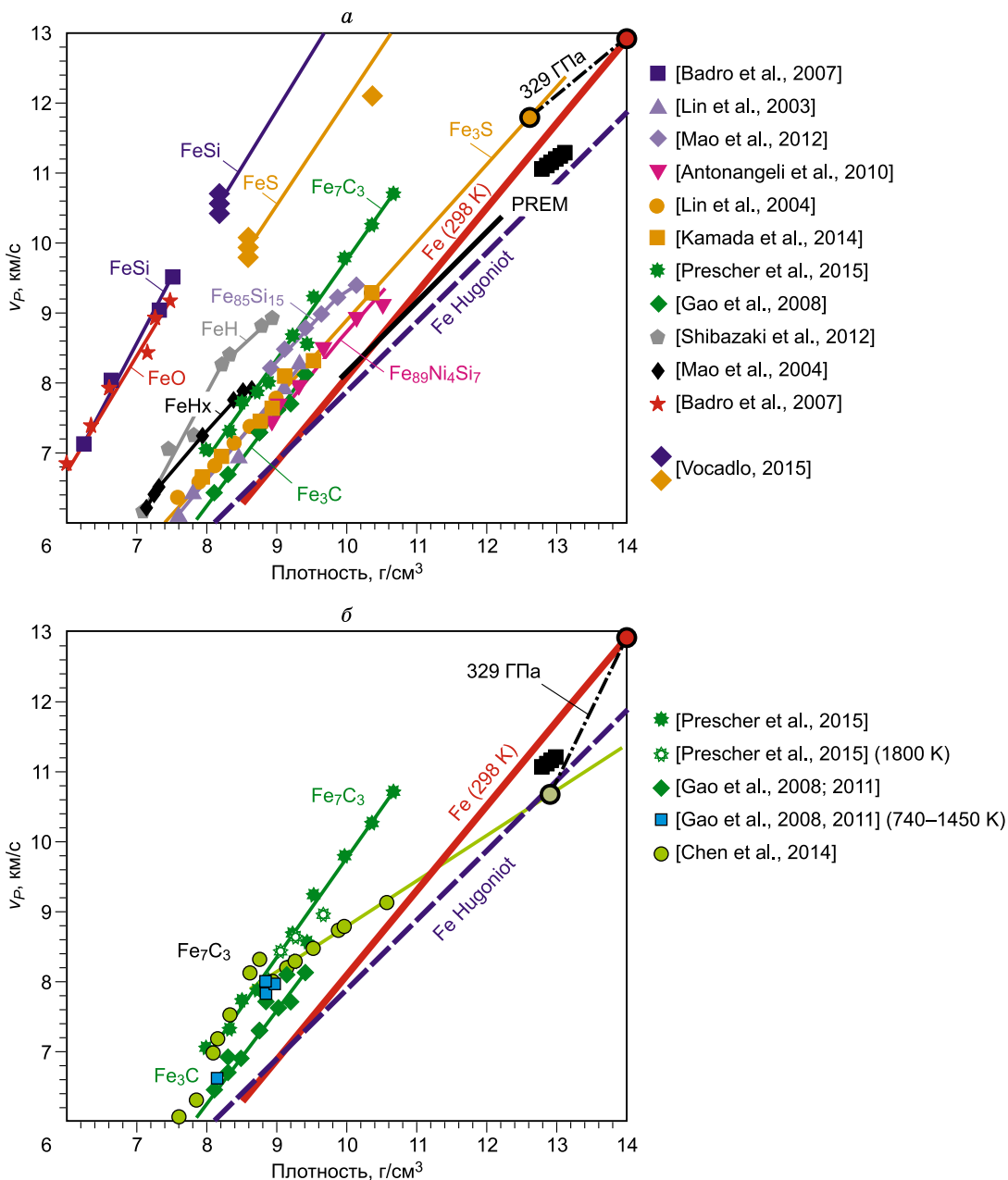


Рис. 14. а — диаграмма Бёрча для соединений Fe при 298 К.

Экспериментальные данные для: FeSi, FeO — [Badro et al., 2007]; $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ — [Lin et al., 2003; Mao et al., 2012]; $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_4\text{Si}_9$ — [Antonangeli et al., 2010]; Fe_3S — [Lin et al., 2004; Kamada et al., 2014]; Fe_7C_3 — [Prescher et al., 2015]; Fe_3C — [Gao et al., 2008]; FeH — [Shibazaki et al., 2012]; FeH_x — [Mao et al., 2004]. Показаны данные квантово-химических расчетов для FeSi и FeS [Vočadlo, 2015].

б — диаграмма Бёрча для карбидов Fe при разной температуре.

Дополнительно показаны данные работы [Chen et al., 2014]. Красной сплошной линией показан усредненный тренд по экспериментам [Antonangeli, Ohtani, 2015], синей штриховой — ударная адиабата Гюгонии [Brown, McQueen, 1986]. Черными квадратами и линией показаны параметры модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] для внутреннего и внешнего ядра соответственно.

данным [Brown, McQueen, 1986] также проходит ниже параметров внутреннего ядра (см. рис. 13). Следует признать, что согласия в данных о соотношении плотности и скорости звуковых волн нет даже для hcp-Fe.

Все легкие элементы в той или иной степени понижают плотность Fe и скорости v_p (см. рис. 14). Большинство соединений показывают линейные тренды, которые ложатся левее линии Fe. Это означает, что добавками легких элементов сложно одновременно объяснить и дефицит плотности, и дефицит

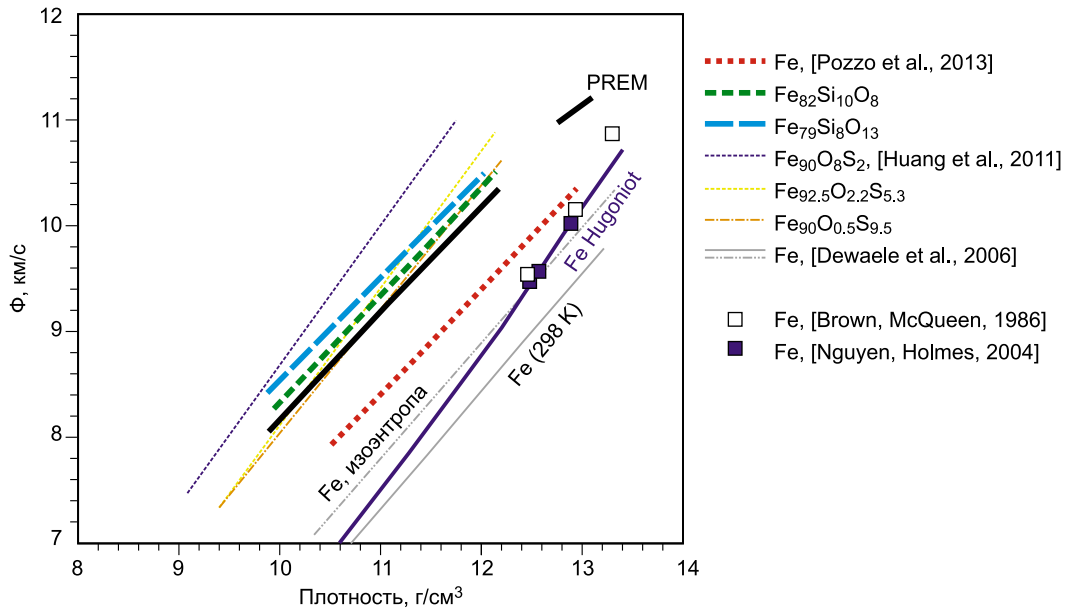


Рис. 15. Соотношение сейсмического параметра Φ и плотности для жидкого Fe и сплавов.

Приведены данные расчетов методами молекулярной динамики при параметрах изокэнтропы ($T_{\text{CMB}} = 4000\text{—}4200$ К, рис. 1 для сплавов с Si и O и $T_{\text{CMB}} = 4600$ К для Fe) [Pozzo et al., 2013]; данные расчетов из ударных экспериментов [Brown, McQueen, 1986; Nguyen, Holmes, 2004; Huang et al., 2011]. Для сравнения показаны данные для hcp-Fe [Dewaele et al., 2006]. Черные квадраты и линия — параметры модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] для внутреннего и внешнего ядра соответственно.

звуковых скоростей. Для того, чтобы параметры соответствовали внутреннему ядру, необходима температурная зависимость трендов $v_p\text{—}\rho$ или должны привлекаться альтернативные варианты, такие же, как для объяснения скоростей v_s (см. выше). На рис. 14, а показан пример для соотношения Fe—Fe₃S при давлении границы внутреннего ядра (329 ГПа). Очевидно, что линия смешения находится в стороне от тренда внутреннего ядра. В целом для большинства сплавов или соединений Fe в разных работах получены согласованные результаты. Это хорошо видно, например, по соответствию между экспериментальными и теоретическими расчетами для FeSi на рис. 14, а. Однако для некоторых сплавов были получены разные зависимости. Так, в уже упоминавшейся работе [Mao et al., 2012] степенная зависимость $v_p\text{—}\rho$ предлагается и для Fe₈₅Si₁₅, тогда как в работе [Lin et al., 2003] для этого сплава получена линейная зависимость $v_p\text{—}\rho$. Важный пример показан на рис. 14, б для карбидов Fe. Зависимости $v_p\text{—}\rho$ для Fe₇C₃, полученные в работах [Chen et al., 2014; Prescher et al., 2015], резко отличаются. В работе [Prescher et al., 2015] получен линейный тренд со слабой температурной зависимостью, тогда как в работе [Chen et al., 2014] показан изгиб тренда после магнитного перехода в Fe₇C₃ при 60 ГПа. Если эти данные верны, то комбинация карбида Fe₇C₃ и Fe практически точно ложится на тренд внутреннего ядра (рис. 14, б).

На диаграмме соотношения сейсмического параметра Φ (bulk sound velocity, $\Phi^2 = K_S/\rho$) и плотности (рис. 15) представлены данные для жидкого Fe и сплавов. Расчетные или экспериментальные тренды для Fe соответствуют параметрам ниже линии PREM. В теоретической работе [Pozzo et al., 2013] показано, что сплавы Fe₈₂Si₁₀O₈ и Fe₇₉Si₈O₁₃ при температурах изокэнтропы ядра близко соответствуют внешнему ядру. Однако данные ударных экспериментов по сплавам с O и S показывают, что O сильно занижает скорости Φ (см. рис. 15). Очевидно, что данных по жидкостям пока недостаточно.

В работе [Vadro et al., 2014] квантово-химическими методами были рассчитаны плотности и скорости звуковых волн для расплавов Fe с Ni, C, O, Si и S для содержаний 8.3 и 16.7 ат. %, а затем проанализированы идеальные смеси между компонентами и проведено сравнение с сейсмологическими данными по составу ядра. Наиболее близкое соответствие с сейсмологической моделью имеет состав с 3.7 мас. % O и 1.9 мас. % Si. Небольшие содержания C и S не противоречат модели, но и не являются лучшим решением. Существенным недостатком этой и многих других работ по квантово-химическому моделированию является то, что авторы не приводят первичные данные по рассчитанным уравнениям состояния и параметрам упругости соединений, что исключает проверку полученных результатов и сравнение с другими работами.

Скорости v_s во внутреннем ядре существенно ниже, чем у Fe и его сплавов. Однако карбиды Fe отличаются от других соединений и практически соответствуют параметрам внутреннего ядра Земли [Gao et al., 2008; Prescher et al., 2015].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство данных по распределению элементов и изотопных отношений свидетельствуют о субхондритовом составе Земли. Однако по некоторым характеристикам, главные из которых высокие отношения Mg/Si, Sm/Nd, аномальные изотопные отношения O и обеднение сильно летучими элементами, Земля не соответствует хондритам. На протяжении долгого времени была популярна гипотеза о поздней добавке летучих, таких как H, C, N, — после формирования Луны за счет падения кометы или астероида хондритового типа [Albarede, 2009; Marty, 2012]. Однако относительные содержания H, C и N не согласуются с трендами комет или метеоритов. Поэтому фракционирование летучих, вероятнее всего, происходило на стадии магматического океана. Летучие могли либо распределяться в ядро Земли, либо удаляться в пространство за счет воздействия солнечной радиации или диссипации и частичной потери атмосферы в результате импактных процессов. Такой же вывод следует из изучения изотопов ксенона — Земля, включая атмосферу и все породы (а также атмосфера Марса), имеют низкие изотопные отношения $^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ и $^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ по сравнению с метеоритами и Солнцем, что указывает на диссипацию ксенона на ранней стадии развития Земли [Halliday, 2013]. При этом полной потери летучих из гидросферы и атмосферы не происходит даже при ударе крупного объекта, из разряда события MFGI, согласно моделированию в работе [Genda, Abe, 2005]. Относительно отношений C/N и C/H делается тот же вывод — о диссипации летучих. Однако последние данные в работе [Litasov et al., 2015] показывают, что N замещает C при взаимодействии с Fe или карбидами и может присутствовать в ядре в большем количестве, чем предполагалось ранее, поэтому версию о распределении N и, частично, C и H в ядро необходимо разработать более подробно. Вряд ли является совпадением и то, что именно для ксенона, который отличается от других благородных газов по распространенности (рис. 16), предсказаны стабильные высокобарические соединения с Fe [Zhu et al., 2014]. Наряду с проблемами хондритового состава Земли, из-за которых возникают трудности расчета состава мантии, ядра и Земли в целом, существует проблема «скрытого» резервуара, который мог и может существовать в нижней мантии и не вовлекался в процессы в магматическом океане, а также в последующие геодинамические события. Возможность его существования аргументируется в первую очередь на основании данных по изотопии благородных газов [Tolstikhin, Hofmann, 2005]. Очевидно, что решение вопроса о содержании легких элементов в ядре Земли требует дальнейших усилий экспериментаторов и теоретиков, работающих в области высоких давлений. Основные гипотезы о содержании легких элементов в ядре суммированы в табл. 2.

Сера, несмотря на то что некоторые исследователи исключают ее из списка главных кандидатов, является одним из главных элементов, подходящим под состав ядра. Она имеет сильное сродство к Fe,

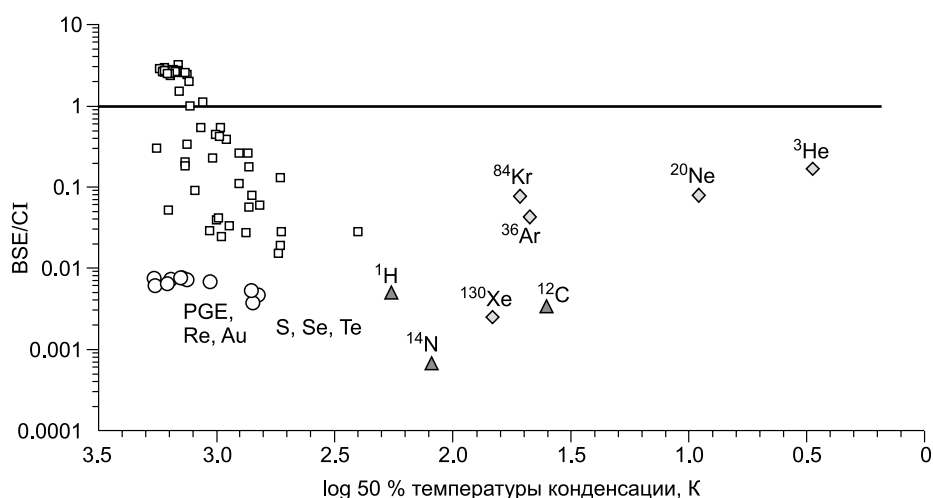


Рис. 16. Относительное содержание летучих элементов в примитивной мантии в зависимости от 50 % температуры конденсации при 10.1 Па.

Данные нормированы по углестому хондриту CI и содержанию Si. Квадратами показан тренд умеренно-летучих элементов (см. рис. 4). Отдельно выделены HSE и элементы группы S, обеднение которых сопоставимо с летучими H, C, N, Xe. Используются данные работ [Lodders, 2003; Halliday, 2013; McDonough, 2014; Palme, O'Neill, 2014].

максимально снижает его температуру плавления, плотность, поверхностное натяжение и скорости звуковых волн. В дополнение к этому можно добавить, что сульфиды являются основным соединением Fe в современной верхней мантии Земли, что может быть остатками после сегрегации ядра (одновременно это свидетельствует в пользу поздней добавки S в результате MFGI). Самым серьезным аргументом против S в ядре является ее недостаточная распространенность в Земле согласно космохимическим моделям летучести элементов (см. рис. 4). Сера вряд ли является основным элементом во внутреннем ядре Земли, так как сульфиды имеют минимальные температуры плавления и эвтектики среди всех элементов. Кроме этого, данные о распределении элементов на границе внутреннего ядра также свидетельствуют, что S не может быть основным элементом, так как содержания в жидком и твердом Fe будут практически одинаковы (по данным теоретических расчетов). Тем не менее космохимическая оценка в 1.9 мас. % S в ядре является непротиворечивой по совокупности всех имеющихся данных.

Кремний является главным кандидатом на роль легкого элемента. Нехондритовые отношения Mg/Si, хорошее соответствие между коэффициентами распределения металл/силикат восстановительным условиям при образовании ядра ($IW - 4...+2$), достаточная взаимная растворимость со всеми легкими элементами, включая O, соответствие данных по УС и звуковым волнам в жидком и твердом ядре, многие факторы свидетельствуют, что Si может быть основным легким элементом в ядре Земли. Для полной оценки недостаточно экспериментальных данных по линии плавления сплавов с Si, что чрезвычайно важно при рассмотрении взаимного влияния легких элементов на кристаллизацию внутреннего ядра. Существующие данные дают слишком широкий температурный интервал плавления, 4500—6700 К при 329 ГПа (см. рис. 10). Против Si свидетельствуют современные ОВ условия в верхней мантии Земли ($IW + 2...+5$), которые, вероятно, не изменялись в последние 3.5 млрд лет [Delano, 2001; Canil, 2002]. Для существенного вхождения Si в состав ядра были необходимы ОВ условия образования Земли на 3—4 лог. ед. ниже буфера IW, т.е. разница составляет не менее 5—6 порядков. Возможные модели окисления мантии после образования ядра включают масштабное диспропорционирование Fe при кристаллизации бриджмэнита, который, кроме того, мог играть роль помпы, окисляющей мантию, на протяжении всей ранней истории, связанной с существованием магматических океанов [Wood et al., 2006; Frost et al., 2008], и окисление поверхностного слоя за счет диссипации H. Вероятный интервал, который не противоречит данным по УС и измерениям звуковых волн, составляет 5—6 мас. % Si в ядре. Содержание Si во внутреннем ядре должно быть минимальным (по той же причине, что и для S), это может свидетельствовать о достаточно низкой температуре плавления сплавов FeSi, вероятно, 5100—5400 К при 329 ГПа (см. рис. 10), так как они не могут быть ликвидусной фазой на границе внутреннего ядра.

Кислород — самый распространенный элемент на Земле и несколько процентов O в ядре не противоречат его планетарному балансу. Теоретические расчеты показывают, что O может быть основным элементом в ядре, в частности, из-за плохой растворимости в твердом Fe, которая хорошо подходит под разное содержание легкого элемента во внешнем и внутреннем ядре. Соотношения плотности и звуковых волн свидетельствуют, что O сильно занижает v_p внешнего ядра, и в работе [Huang et al., 2011] аргументируется, что его содержание не превышает 0.1—1.0 мас. %. Принятая в данной работе модель ядра с высоким содержанием C исключает возможность высоких содержаний O из-за плохой взаимной растворимости C, Si и S с O. Однако в альтернативных моделях содержание O в ядре может быть высоким (см. табл. 2).

Недавние работы по физико-химическим свойствам карбидов Fe [Chen et al., 2014; Prescher et al., 2015] показали, что они могут являться важнейшими фазами во внутреннем ядре Земли, так как только они близко соответствуют всем параметрам внутреннего ядра — плотности, скоростям v_p и v_s без привлечения дополнительных условий неравновесного состояния, а также хорошо согласуются с моделями анизотропии внутреннего ядра. На сегодняшний день гипотеза о высоком содержании C во внутреннем ядре (возможно, до 3—4 мас. %) является наиболее обоснованной. Однако для ее подтверждения необходимо получить еще много данных. Хотя нельзя исключить, что карбид является ликвидусной фазой при кристаллизации внутреннего ядра, температуры плавления карбидов и положения эвтектики в системе Fe—Fe₇C₃ известны на уровне предположений, тем более непонятно соотношение температур плавления сплавов и котектических кривых на границе внутреннего ядра в многокомпонентной системе. Оценки в работе [Fei, Brosh, 2014] показывают, что для кристаллизации карбида в двухкомпонентной системе необходимо около 2 мас. % C во внешнем ядре.

Распространенность H и N в ядре наименее понятна. Пока экспериментальных данных недостаточно для характеристики содержания этих элементов в ядре Земли. Если внутреннее ядро содержит большое количество C, то содержание H в нем ограничено (см. табл. 2), а вот N может легко замещать C, так как имеет большее сродство к Fe. Существенное содержание N в ядре согласуется с его малой распространенностью в мантии Земли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сделан обзор современных представлений о составе и эволюции ядра Земли. По геофизическим и экспериментальным данным, внешнее жидкое ядро имеет однородную структуру и дефицит плотности относительно Fe около 10 %, а внутреннее твердое ядро имеет сильно неоднородную структуру с повышенной анизотропией сейсмических волн и дефицит плотности около 5 %. Оценка температуры на границе ядро—мантия составляет 3800—4200 К, а на границе внутреннего ядра 5200—5700 К. Температура плавления Fe на этих границах соответствует 4000 и 6300 К. Наиболее подходящими кандидатами на роль легкого элемента в жидком ядре являются Si и O — до 5—7 мас. %. Космохимические оценки показывают, что ядро должно содержать около 2 мас. % S, а экспериментальные данные свидетельствуют, что структура внутреннего ядра более всего согласуется со свойствами карбидов Fe. Наиболее аргументированной на сегодняшний день является модель ядра Земли с содержаниями (мас. %): Si = 5—6, O = 0.5—1.0, S = 1.8—1.9, C = 2.0, при этом во внутреннем ядре может преобладать карбид Fe₇C₃. Содержания других важных легких элементов (H, N, P) пока не обоснованы необходимым количеством данных. Но даже космохимическая оценка для H = 0.06 мас. % свидетельствует о его количестве в ядре в 10 000 раз больше, чем в гидросфере Земли.

Исследование короткоживущих изотопных систем показывает, что ядро сформировалось на ранней стадии развития Земли, предположительно не позднее 30—50 млн лет от начала формирования Солнечной системы, t_0 . Однако крупное импактное событие, связанное с образованием Луны, произошедшее не позднее 140 млн лет от t_0 , вероятно, внесло существенные изменения в окончательный состав ядра и мантии Земли. Исследование распределения сидерофильных элементов между силикатным расплавом и расплавом Fe позволяет реконструировать процесс формирования ядра в магматическом океане, глубина которого могла достигать 1000—1500 км при температуре 3000—4000 К. Фугитивность кислорода в магматическом океане менялась от 4—5 до 1—2 лог. ед. ниже буфера Fe-вюстит. С этими параметрами согласуются большинство коэффициентов распределения элементов. Однако данные по Mo, W, S согласуются с добавкой последних 10—15 % окисленного хондритового вещества в результате ударного события, приведшего к образованию Луны.

Теплофизическое моделирование энергетики ядра согласуется с общим тепловым потоком от границы ядро—мантия 7—17 ТВт. Отвод избыточного тепла осуществляется через две крупные зоны пониженных скоростей в основании Африканского и Тихоокеанского суперплюмов. В геологической истории периодичность активности и географическое положение крупных зон пониженных скоростей, вероятно, менялись. Процесс отвода тепла от границы ядро—мантия определяется либо чрезмерным накоплением тепла в ядре, либо инициируется погружением холодных субдукционных плит, но, так или иначе, тесно взаимосвязан с геодинамическими процессами на поверхности и плитной тектоникой. Обмен веществом с мантией был значительным на ранней истории Земли — вплоть до существования базального магматического океана. Однако после остывания мантии обмен веществом не превышал 1—2 % от массы ядра, что, впрочем, достаточно для подпитки термохимических плюмов летучими компонентами, содержащими H, C, S.

Дальнейшие успехи в исследовании ядра Земли могут быть связаны с совершенствованием методов сейсмотомографии, разработкой методик нейтринной геофизики, быстро возрастающей скоростью и точностью квантово-химического моделирования на суперкомпьютерах, создания равновесных условий эксперимента в алмазных наковальнях, а также развития высокоточных наноразмерных методик анализа для характеристики образцов.

Мы благодарны О.Л. Кускову и Л.И. Лобковскому за ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00601), а также в рамках программы Министерства образования и науки РФ (проект № 14.B25.31.0032).

Мы поздравляем одного из наших учителей, Н.Л. Добрецова, с юбилеем и выражаем искреннюю признательность за постоянную поддержку наших исследований в ИГМ СО РАН, а также, хотя и редкие, но всегда горячие и плодотворные научные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

Бажанова З.Г., Оганов А.Р., Джанола О. Системы Fe—C и Fe—H при давлениях внутреннего ядра Земли // Успехи физических наук, 2012, т. 182, с. 521—530.

Добрецов Н.Л. Глобальные петрологические процессы. М., Недра, 1981, 236 с.

Добрецов Н.Л. Периодичность геологических процессов и глубинная геодинамика // Геология и геофизика, 1994, т. 35 (5), с. 3—19.

Добрецов Н.Л. Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (6), с. 761—784.

- Добрецов Н.Л.** Основы тектоники и геодинамики. Новосибирск, Изд-во Новосиб. ун-та, 2011, 492 с.
- Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф.** Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1455—1475.
- Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.** Глубинная геодинамика. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, 408 с.
- Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.** Параметры горячих точек и термохимических плюмов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (6), с. 589—602.
- Добрецов Н.Л., Кулаков И.Ю., Литасов К.Д., Кукарина Е.В.** Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмотомографии для комплексной оценки субдукционных процессов // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 21—55.
- Кусков О.Л., Хитаров Н.И.** Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М., Наука, 1982, 279 с.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Овчинников С.Г., Попов З.И., Пономарев Д.С., Отани Э.** Фазовые превращения нитридов железа Fe_3N - Fe_4N при давлении до 30 ГПа, исследованные методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии // Письма в ЖЭТФ, 2013, т. 98, с. 907—911.
- Литасов К.Д., Попов З.И., Гаврюшкин П.Н., Овчинников С.Г., Федоров А.С.** Первопринципные расчеты уравнений состояния и относительной стабильности карбидов железа при давлениях ядра Земли // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (1—2), с. 214—223.
- Отани Э., Мибе К., Сакамаки Т., Камада С., Такахаси С., Фукуи Х., Цуцуи С., Барон А.К.Р.** Скорости звуковых волн, измеренные методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей при высоких давлениях и температурах в алмазной ячейке с резистивным нагревом // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 247—253.
- Попов З.И., Литасов К.Д., Гаврюшкин П.Н., Овчинников С.Г., Федоров А.С.** Теоретическое исследование нитридов железа γ - Fe_4N и ε - Fe_3N при давлениях до 500 ГПа // Письма в ЖЭТФ, 2015, т. 101, с. 405—409.
- Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д.** Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO , $\text{B}_2\text{-NaCl}$, а также Au , Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (2), с. 237—261.
- Adler J.F., Williams Q.** A high-pressure X-ray diffraction study of iron nitrides: Implications for Earth's core // J. Geophys. Res.-Solid Earth, 2005, v. 110, p. B01203, doi:10.1029/2004jb003103.
- Aitta A.** Iron melting curve with a tricritical point // J. Stat. Mech.: Theory Exp., 2006, v. 12, p. P12015.
- Albarede F.** Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications // Nature, 2009, v. 461, p. 1227—1233.
- Alboussiere T., Deguen R., Melzani M.** Melting-induced stratification above the Earth's inner core due to convective translation // Nature, 2010, v. 466, p. 744—747.
- Alfe D., Gillan M., Vočadlo L., Brodholt J., Price G.** The ab initio simulation of the Earth's core // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2002a, v. 360, p. 1227—1244.
- Alfe D., Gillan M.J., Price G.D.** Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio calculations and seismic data // Earth Planet. Sci. Lett., 2002b, v. 195, p. 91—98.
- Allegre C., Manhès G., Lewin E.** Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics // Earth Planet. Sci. Lett., 2001, v. 185, p. 49—69.
- Amelin Y., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C.H., Ireland T.R., Petaev M., Jacobsen S.B.** U-Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 300, p. 343—350.
- Andrault D., Bolfan-Casanova N., Nigro G.L., Bouhifd M.A., Garbarino G., Mezouar M.** Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history // Earth Planet. Sci. Lett., 2011, v. 304, p. 251—259.
- Antonangeli D., Ohtani E.** Sound velocity of hcp-Fe at high pressure: experimental constraints, extrapolations and comparison with seismic models // Progress in Earth Planet. Sci., 2015, v. 2, p. 1—11.
- Antonangeli D., Occelli F., Requardt H., Badro J., Fiquet G., Krisch M.** Elastic anisotropy in textured hcp-iron to 112 GPa from sound wave propagation measurements // Earth Planet. Sci. Lett., 2004, v. 225, p. 243—251.
- Antonangeli D., Siebert J., Badro J., Farber D.L., Fiquet G., Morard G., Ryerson F.J.** Composition of the Earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in Fe-Ni-Si alloys // Earth Planet. Sci. Lett., 2010, v. 295, p. 292—296.

Antonangeli D., Komabayashi T., Occelli F., Borissenko E., Walters A.C., Fiquet G., Fei Y. Simultaneous sound velocity and density measurements of hcp iron up to 93 GPa and 1100 K: An experimental test of the Birch's law at high temperature // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 331, p. 210—214.

Anzellini S., Dewaele A., Mezouar M., Loubeyre P., Morard G. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction // *Science*, 2013, v. 340, p. 464—466.

Asahara Y., Kubo T., Kondo T. Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, v. 143—144, p. 421—432.

Asanuma H., Ohtani E., Sakai T., Terasaki H., Kamada S., Hirao N., Sata N., Ohishi Y. Phase relations of Fe-Si alloy up to core conditions: Implications for the Earth inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2008, v. 35, p. L12307, doi: 12310.11029/12008gl033863.

Asanuma H., Ohtani E., Sakai T., Terasaki H., Kamada S., Kondo T., Kikegawa T. Melting of iron—silicon alloy up to the core—mantle boundary pressure: implications to the thermal structure of the Earth's core // *Phys. Chem. Miner.*, 2010, v. 37, p. 353—359.

Asanuma H., Ohtani E., Sakai T., Terasaki H., Kamada S., Hirao N., Ohishi Y. Static compression of $\text{Fe}_{0.83}\text{Ni}_{0.09}\text{Si}_{0.08}$ alloy to 374 GPa and $\text{Fe}_{0.93}\text{Si}_{0.07}$ alloy to 252 GPa: Implications for the Earth's inner core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 310, p. 113—118.

Badro J., Fiquet G., Guyot F., Gregoryanz E., Occelli F., Antonangeli D., d'Astuto M. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: Implications for the composition of Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 254, p. 233—238.

Badro J., Côté A.S., Brodholt J.P. A seismologically consistent compositional model of Earth's core // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, v. 111, p. 7542—7545.

Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core // *Nature*, 2003, v. 424, p. 1032—1034.

Belonoshko A.B., Rosengren A., Burakovskiy L., Preston D.L., Johansson B. Melting of Fe and $\text{Fe}_{0.9375}\text{S}_{0.0625}$ at Earth's core pressures studied using ab initio molecular dynamics // *Phys. Rev. B*, 2009, v. 79, p. 220102.

Bennett N.R., Brenan J.M. Controls on the solubility of rhenium in silicate melt: Implications for the osmium isotopic composition of Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 361, p. 320—332.

Bennett N., Brenan J., Koga K. The solubility of platinum in silicate melt under reducing conditions: Results from experiments without metal inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 133, p. 422—442.

Bergman M.I. Measurements of electric anisotropy due to solidification texturing and the implications for the Earth's inner core // *Nature*, 1997, v. 389, p. 60—63.

Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior // *J. Geophys. Res.*, 1952, v. 57, p. 227—286.

Birch F. Density and composition of mantle and core // *J. Geophys. Res.*, 1964, v. 69, p. 4377—4388.

Bouhifd M.A., Jephcoat A.P. The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids: a diamond-anvil cell study // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 209, p. 245—255.

Bouhifd M.A., Jephcoat A.P. Convergence of Ni and Co metal—silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon—oxygen solubility in iron melts at high pressures // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 307, p. 341—348.

Boujibar A., Andrault D., Bouhifd M.A., Bolfan-Casanova N., Devidal J.-L., Trcera N. Metal—silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 391, p. 42—54.

Brenan J.M., McDonough W.F. Core formation and metal-silicate fractionation of osmium and iridium from gold // *Nat. Geosci.*, 2009, v. 2, p. 798—801.

Brown J.M., McQueen R.G. Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 1986, v. 91, p. 7485—7494.

Buffett B.A., Garner E.J., Jeanloz R. Sediments at the top of Earth's core // *Science*, 2000, v. 290, p. 1338—1342.

Bullen K. Compressibility-pressure hypothesis and the Earth's interior // *Geophysical Supplements to the Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 1949, v. 5, p. 335—368.

Busse F. A model of the geodynamo // *Geophys. J. Intern.*, 1975, v. 42, p. 437—459.

Canil D. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 195, p. 75—90.

Chabot N.L., Agee C.B. Core formation in the Earth and Moon: new experimental constraints from V, Cr, and Mn // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, p. 2077—2091.

Chen B., Li Z., Zhang D., Liu J., Hu M.Y., Zhao J., Bi W., Alp E.E., Xiao Y., Chow P., Li J. Hidden carbon in Earth's inner core revealed by shear softening in dense Fe_7C_3 // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, v. 111, p. 17755—17758.

- Corgne A., Wood B.J., Fei Y.** C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 2409—2416.
- Courtillot V., Davaille A., Besse J., Stock J.** Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 205, p. 295—308.
- de Koker N., Steinle-Neumann G., Vlček V.** Electrical resistivity and thermal conductivity of liquid Fe alloys at high P and T , and heat flux in Earth's core // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, v. 109, p. 4070—4073.
- Decremps F., Antonangeli D., Gauthier M., Ayrinhac S., Morand M., Marchand G.L., Bergame F., Philippe J.** Sound velocity of iron up to 152 GPa by picosecond acoustics in diamond anvil cell // *Geophys. Res. Lett.*, 2014, v. 41, p. 1459—1464.
- Delano J.W.** Redox history of the Earth's interior since 3900 Ma: implications for prebiotic molecules // *Origins Life Evol. Biosphere*, 2001, v. 31, p. 311—341.
- Deuss A.** Heterogeneity and anisotropy of Earth's inner core // *Annual Rev. Earth Planet. Sci.*, 2014, v. 42, p. 103—126.
- Dewaele A., Loubeyre P., Ocelli F., Mezouar M., Dorogokupets P.I., Torrent M.** Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, v. 97, p. 215504.
- Dobretsov N.L., Kirdyashkin A.A., Kirdyashkin A.G., Vernikovskiy V.A., Gladkov I.N.** Modelling of thermochemical plumes and implications for the origin of the Siberian traps // *Lithos*, 2008, v. 100, p. 66—92.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1981, v. 25, p. 297—356.
- Ertel W., Walter M.J., Drake M.J., Sylvester P.J.** Experimental study of platinum solubility in silicate melt to 14 GPa and 2273 K: implications for accretion and core formation in Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 2591—2602.
- Fei Y., Brosh E.** Experimental study and thermodynamic calculations of phase relations in the Fe—C system at high pressure // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 408, p. 155—162.
- Fiquet G., Auzende A., Siebert J., Corgne A., Bureau H., Ozawa H., Garbarino G.** Melting of peridotite to 140 gigapascals // *Science*, 2010, v. 329, p. 1516—1518.
- Fischer R.A., Campbell A.J., Shofner G.A., Lord O.T., Dera P., Prakapenka V.B.** Equation of state and phase diagram of FeO // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 304, p. 496—502.
- Fischer R.A., Campbell A.J., Caracas R., Reaman D.M., Dera P., Prakapenka V.B.** Equation of state and phase diagram of Fe—16Si alloy as a candidate component of Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 357, p. 268—276.
- Fischer R.A., Campbell A.J., Caracas R., Reaman D.M., Heinz D.L., Dera P., Prakapenka V.B.** Equations of state in the Fe—FeSi system at high pressures and temperatures // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2014, v. 119, p. 2810—2827, doi:10.1002/2013JB010898.
- Fischer R.A., Nakajima Y., Campbell A.J., Frost D.J., Harries D., Langenhorst F., Miyajima N., Pollok K., Rubie D.C.** High pressure metal—silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v.167, p. 177—194.
- Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Rubie D.C.** The redox state of the mantle during and just after core formation // *Philos. Trans. R. Soc., Ser. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2008, v. 366, p. 4315—4337.
- Gao L., Chen B., Wang J., Alp E.E., Zhao J., Lerche M., Sturhahn W., Scott H.P., Huang F., Ding Y., Sinogeikin S.V., Lundstrom C.C., Bass J.D., Li J.** Pressure-induced magnetic transition and sound velocities of Fe₃C: Implications for carbon in the Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2008, v. 35, p. L17306, doi:10.11029/12008gl034817.
- Gao L., Chen B., Zhao J., Alp E.E., Sturhahn W., Li J.** Effect of temperature on sound velocities of compressed Fe₃C, a candidate component of the Earth's inner core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 309, p. 213—220.
- Garcia R., Souriau A.** Amplitude of the core—mantle boundary topography estimated by stochastic analysis of core phases // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2000, v. 117, p. 345—359.
- Garnero E.J., Helmlinger D.V.** Seismic detection of a thin laterally varying boundary layer at the base of the mantle beneath the central-Pacific // *Geophys. Res. Lett.*, 1996, v. 23, p. 977—980.
- Genda H., Abe Y.** Enhanced atmospheric loss on protoplanets at the giant impact phase in the presence of oceans // *Nature*, 2005, v. 433, p. 842—844.
- Gessmann C., Wood B.** Potassium in the Earth's core? // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 200, p. 63—78.
- Gessmann C., Wood B., Rubie D., Kilburn M.** Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 184, p. 367—376.

Gomi H., Ohta K., Hirose K., Labrosse S., Caracas R., Verstraete M.J., Hernlund J.W. The high conductivity of iron and thermal evolution of the Earth's core // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2013, v. 224, p. 88—103.

Gu T., Fei Y., Wu X., Qin S. High-pressure behavior of Fe₃P and the role of phosphorus in planetary cores // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 390, p. 296—303.

Halliday A.N. The origins of volatiles in the terrestrial planets // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 105, p. 146—171.

Halliday A.N., Wood B.J., The composition and major reservoirs of the Earth around the time of the Moon-forming giant impact / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 9, p. 11—42.

Halliday A., Stirling C., Freedman P., Oberli F., Reynolds B., Georg R. High precision isotope ratio measurements using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Encyclopedia of Mass Spectrometry*, 2010, v. 5, p. 242—260.

Helffrich G., Kaneshima S. Outer-core compositional stratification from observed core wave speed profiles // *Nature*, 2010, v. 468, p. 807—810.

Herndon J.M. Substructure of the inner core of the Earth // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1996, v. 93, p. 646—648.

Hernlund J.W., McNamara A.K. The core—mantle boundary region / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 7, p. 461—519.

Hernlund J.W., Thomas C., Tackley P.J. A doubling of the post-perovskite phase boundary and structure of the Earth's lowermost mantle // *Nature*, 2005, v. 434, p. 882—886.

Hirao N., Kondo T., Ohtani E., Takemura K., Kikegawa T. Compression of iron hydride to 80 GPa and hydrogen in the Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2004, v. 31, p. L06616, doi:10.1029/2003GL019380.

Hirose K., Labrosse S., Hernlund J. Composition and state of the core // *Annual Rev. Earth Planet. Sci.*, 2013, v. 41, p. 657—691.

Huang H., Hu X., Jing F., Cai L., Shen Q., Gong Z., Liu H. Melting behavior of Fe-O-S at high pressure: A discussion on the melting depression induced by O and S // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2010, v. 115, p. B05207, doi:10.1029/2009JB006514.

Huang H., Fei Y., Cai L., Jing F., Hu X., Xie H., Zhang L., Gong Z. Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the Earth // *Nature*, 2011, v. 479, p. 513—516.

Ichikawa H., Tsuchiya T., Tange Y. The *P-V-T* equation of state and thermodynamic properties of liquid iron // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2014, v. 119, p. 240—252.

Jacobsen B., Yin Q.-Z., Moynier F., Amelin Y., Krot A.N., Nagashima K., Hutcheon I.D., Palme H. ²⁶Al—²⁶Mg and ²⁰⁷Pb—²⁰⁶Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial ²⁶Al/²⁷Al ratio reinstated // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 272, p. 353—364.

Jones C.A. Thermal and compositional convection in the outer core / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 8, p. 115—159.

Kamada S., Ohtani E., Terasaki H., Sakai T., Miyahara M., Ohishi Y., Hirao N. Melting relationships in the Fe—Fe₃S system up to the outer core conditions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 359, p. 26—33.

Kamada S., Ohtani E., Fukui H., Sakai T., Terasaki H., Takahashi S., Shibasaki Y., Tsutsui S., Baron A.Q., Hirao N. The sound velocity measurements of Fe₃S // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99, p. 98—101.

Kanda R.V.S., Stevenson D.J. Suction mechanism for iron entrainment into the lower mantle // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, p. L02310, doi:10.1029/2005GL025009.

Kantor A.P., Kantor I.Y., Kurnosov A.V., Kuznetsov A.Y., Dubrovinskaia N.A., Krisch M., Bossak A.A., Dmitriev V.P., Urusov V.S., Dubrovinsky L.S. Sound wave velocities of fcc Fe—Ni alloy at high pressure and temperature by mean of inelastic X-ray scattering // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2007, v. 164, p. 83—89.

Katsura T., Yoneda A., Yamazaki D., Yoshino T., Ito E. Adiabatic temperature profile in the mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, v. 183, p. 212—218.

Kawazoe T., Ohtani E. Reaction between liquid iron and (Mg,Fe)SiO₃-perovskite and solubilities of Si and O in molten iron at 27 GPa // *Phys. Chem. Miner.*, 2006, v. 33, p. 227—234.

Kleine T., Rudge J.F. Chronometry of meteorites and the formation of the Earth and Moon // *Elements*, 2011, v. 7, p. 41—46.

Kleine T., Münker C., Mezger K., Palme H. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry // *Nature*, 2002, v. 418, p. 952—955.

Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen S.B., Yin Q.-Z., Halliday A.N. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 5150—5188.

Komabayashi T. Thermodynamics of melting relations in the system Fe—FeO at high pressure: Implications for oxygen in the Earth's core // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2014, v. 119, p. 4164—4177.

Koot L., Dumberry M. Viscosity of the Earth's inner core: Constraints from nutation observations // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 308, p. 343—349.

Kuwayama Y., Sawai T., Hirose K., Sata N., Ohishi Y. Phase relations of iron—silicon alloys at high pressure and high temperature // *Phys. Chem. Miner.*, 2009, v. 36, p. 511—518.

Labrosse S. Thermal and compositional stratification of the inner core // *Comptes Rendus Geoscience*, 2014, v. 346, p. 119—129.

Labrosse S. Thermal evolution of the core with a high thermal conductivity // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2015, v. 247, p. 36—55.

Labrosse S., Hernlund J., Coltice N. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle // *Nature*, 2007, v. 450, p. 866—869.

Lay T. Deep Earth structure: lower mantle and D'' / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 1, p. 683—723.

Lay T., Hernlund J., Garnero E.J., Thorne M.S. A post-perovskite lens and D'' heat flux beneath the Central Pacific // *Science*, 2006, v. 314, p. 1272—1276.

Leng W., Zhong S. Controls on plume heat flux and plume excess temperature // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2008, v. 113, p. B04408, doi:10.1029/2007JB005155.

Li J., Agee C. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: Implications for the Earth's core formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 65, p. 1821—1832.

Li J., Fei Y. Experimental constraints on core composition / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry* (second edition). Elsevier, Oxford, 2014, v. 3, p. 527—557.

Li J., Fei Y., Mao H., Hirose K., Shieh S. Sulfur in the Earth's inner core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 193, p. 509—514.

Li Y., Dasgupta R., Tsuno K. The effects of sulfur, silicon, water, and oxygen fugacity on carbon solubility and partitioning in Fe-rich alloy and silicate melt systems at 3 GPa and 1600 °C: Implications for core—mantle differentiation and degassing of magma oceans and reduced planetary mantles // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2015, v. 415, p. 54—66.

Lin J.-F., Struzhkin V.V., Sturhahn W., Huang E., Zhao J., Hu M.Y., Alp E.E., Mao H.-k., Boctor N., Hemley R.J. Sound velocities of iron-nickel and iron-silicon alloys at high pressures // *Geophys. Res. Lett.*, 2003, v. 30, p. 2112, doi:10.1029/2003GL018405.

Lin J.-F., Fei Y., Sturhahn W., Zhao J., Mao H.K., Hemley R.J. Magnetic transition and sound velocities of Fe₃S at high pressure: implications for Earth and planetary cores // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 226, p. 33—40.

Lin J.F., Sturhahn W., Zhao J.Y., Shen G.Y., Mao H.K., Hemley R.J. Sound velocities of hot dense iron: Birch's law revisited // *Science*, 2005, v. 308, p. 1892—1894.

Lin J.F., Scott H.P., Fischer R.A., Chang Y.Y., Kantor I., Prakapenka V.B. Phase relations of Fe-Si alloy in Earth's core // *Geophys. Res. Lett.*, 2009, v. 36, p. doi: 10.1029/2008GL036990.

Litasov K.D., Sharygin I.S., Dorogokupets P.I., Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sokolova T.S., Ohtani E., Li J., Funakoshi K. Thermal equation of state and thermodynamic properties of iron carbide Fe₃C to 31 GPa and 1473 K // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2013, v. 118, p. 5274—5284.

Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. Hydrogenation of Fe-bearing compounds at 6—20 GPa // *Abst. Vol. of Int. Symp. «Advances in High Pressure Research II»* // Eds. K.D. Litasov., E. Ohtani. Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, 2015, p. 11.

Lobanov S.S., Chen P.-N., Chen X.-J., Zha C.-S., Litasov K.D., Mao H.-K., Goncharov A.F. Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors // *Nature Communications*, 2013, v. 4, doi:10.1038/ncomms3446.

Lodders K. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements // *Astrophys. J.*, 2003, v. 591, p. 1220—1247.

Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M. Melting in the Fe—C system to 70 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 284, p. 157—167.

Lord O., Walter M., Dobson D., Armstrong L., Clark S., Kleppe A. The FeSi phase diagram to 150 GPa // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2010, v. 115, p. B06208, doi:10.1029/2009JB006528.

Mann U., Frost D.J., Rubie D.C. Evidence for high-pressure core-mantle differentiation from the metal—silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 7360—7386.

Mann U., Frost D.J., Rubie D.C., Becker H., Audéat A. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures — Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 84, p. 593—613.

Manthilake G.M., de Koker N., Frost D.J., McCammon C.A. Lattice thermal conductivity of lower mantle minerals and heat flux from Earth's core // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, v. 108, p. 17901—17904.

Mao W.L., Sturhahn W., Heinz D.L., Mao H.-K., Shu J., Hemley R.J. Nuclear resonant x-ray scattering of iron hydride at high pressure // *Geophys. Res. Lett.*, 2004, v. 31, p. L15618, doi: 10.11029/12004GL020541.

Mao Z., Lin J.-F., Liu J., Alatas A., Gao L., Zhao J., Mao H.-K. Sound velocities of Fe and Fe-Si alloy in the Earth's core // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, v. 109, p. 10239—10244.

Martorell B., Vočadlo L., Brodholt J., Wood I.G. Strong remelting effect in the elastic properties of hcp-Fe under inner-core conditions // *Science*, 2013, v. 342, p. 466—468.

Marty B. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 313, p. 56—66.

Masters G., Gubbins D. On the resolution of density within the Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2003, v. 140, p. 159—167.

Mattesini M., Belonoshko A., Tkalčić H., Buforn E., Udías A., Ahuja R. Candy wrapper for the Earth's inner core // *Sci. Reports*, 2013, v. 3, p. 2096, doi: 10.1038/srep02096.

McDonough W.F. Compositional model for the Earth's core / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry* (second edition). Elsevier, Oxford, 2014, v. 3, p. 559—577.

Minobe S., Nakajima Y., Hirose K., Ohishi Y. Stability and compressibility of a new iron-nitride β -Fe₇N₃ to core pressures // *Geophys. Res. Lett.*, 2015, v. 42, p. 5206—5211.

Monnereau M., Calvet M., Margerin L., Souriau A. Lopsided growth of Earth's inner core // *Science*, 2010, v. 328, p. 1014—1017.

Morard G., Katsura T. Pressure—temperature cartography of Fe—S—Si immiscible system // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 3659—3667.

Morard G., Andraut D., Guignot N., Siebert J., Garbarino G., Antonangeli D. Melting of Fe—Ni—Si and Fe—Ni—S alloys at megabar pressures: implications for the core—mantle boundary temperature // *Phys. Chem. Miner.*, 2011, v. 38, p. 767—776.

Morard G., Andraut D., Antonangeli D., Bouchet J. Properties of iron alloys under the Earth's core conditions // *Comptes Rendus Geoscience*, 2014, v. 346, p. 130—139.

Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y. Post-perovskite phase transition in MgSiO₃ // *Science*, 2004, v. 304, p. 855—858.

Narygina O., Dubrovinsky L.S., McCammon C.A., Kurnosov A., Kantor I.Y., Prakapenka V.B., Dubrovinskaia N.A. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 307, p. 409—414.

Nguyen J.H., Holmes N.C. Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core // *Nature*, 2004, v. 427, p. 339—342.

Nimmo F. *Energetics of the core* / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015a, v. 8, p. 27—55.

Nimmo F. *Thermal and compositional evolution of the core* / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015b, v. 9, p. 201—219.

Ohta K., Cohen R.E., Hirose K., Haule K., Shimizu K., Ohishi Y. Experimental and theoretical evidence for pressure-induced metallization in FeO with rocksalt-type structure // *Phys. Rev. Lett.*, 2012, v. 108, p. 026403.

Ohtani E. *Chemical and physical properties and thermal state of the core* / Ed. S. Karato // *Physics and chemistry of the deep Earth*. Wiley — Blackwell, Oxford, UK, 2013. v. p. 244—270.

Ohtani E., Shibasaki Y., Sakai T., Mibe K., Fukui H., Kamada S., Sakamaki T., Seto Y., Tsutsui S., Baron A.Q. Sound velocity of hexagonal close-packed iron up to core pressures // *Geophys. Res. Lett.*, 2013, v. 40, p. 5089—5094.

Okuchi T. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implications for Earth's core // *Science*, 1997, v. 278, p. 1781—1784.

- Ozawa H., Hirose K., Mitome M., Bando Y., Sata N., Ohishi Y.** Experimental study of reaction between perovskite and molten iron to 146 GPa and implications for chemically distinct buoyant layer at the top of the core // *Phys. Chem. Miner.*, 2009, v. 36, p. 355—363.
- Ozawa H., Hirose K., Tateno S., Sata N., Ohishi Y.** Phase transition boundary between B1 and B8 structures of FeO up to 210 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, v. 179, p. 157—163.
- Ozawa H., Hirose K., Ohta K., Ishii H., Hiraoka N., Ohishi Y., Seto Y.** Spin crossover, structural change, and metallization in NiAs-type FeO at high pressure // *Phys. Rev. B*, 2011a, v. 84, p. 134417.
- Ozawa H., Takahashi F., Hirose K., Ohishi Y., Hirao N.** Phase transition of FeO and stratification in Earth's outer core // *Science*, 2011b, v. 334, p. 792—794.
- Ozawa H., Hirose K., Suzuki T., Ohishi Y., Hirao N.** Decomposition of Fe₃S above 250 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 2013, v. 40, p. 4845—4849.
- Palme H., O'Neill H.S.C.** Cosmochemical estimates of mantle composition / Eds. K.K. Turekian, H.D. Holland // *Treatise on geochemistry* (second edition). Elsevier, Oxford, 2014, v. 3, p. 1—39.
- Poirier J.P.** Light elements in the Earth's outer core: a critical review // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1994, v. 85, p. 319—337.
- Pozzo M., Davies C., Gubbins D., Alfè D.** Thermal and electrical conductivity of iron at Earth's core conditions // *Nature*, 2012, v. 485, p. 355—358.
- Pozzo M., Davies C., Gubbins D., Alfè D.** Transport properties for liquid silicon-oxygen-iron mixtures at Earth's core conditions // *Phys. Rev. B*, 2013, v. 87, p. 014110.
- Prescher C., Dubrovinsky L., Bykova E., Kuppenko I., Glazyrin K., Kantor A., McCammon C., Mookherjee M., Nakajima Y., Miyajima N.** High Poisson's ratio of Earth's inner core explained by carbon alloying // *Nature Geosci.*, 2015, v. 8, p. 220—223.
- Ricolleau A., Fei Y., Corgne A., Siebert J., Badro J.** Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal—silicate partitioning experiments // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 310, p. 409—421.
- Righter K.** Prediction of metal—silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal—silicate equilibrium during accretion of the Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 304, p. 158—167.
- Righter K.** Modeling siderophile elements during core formation and accretion, and the role of the deep mantle and volatiles // *Amer. Miner.*, 2015, v. 100, p. 1098—1109.
- Righter K., Danielson L., Drake M.J., Domanik K.** Partition coefficients at high pressure and temperature / Eds. K.K. Turekian, H.D. Holland // *Treatise on geochemistry* (second edition). Elsevier, Oxford, 2014, v. 3, p. 449—477.
- Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans C.H., Klemme S.** The stability of Fe—Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe—Ni—C melt fraction in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 388, p. 211—221.
- Rost S., Revenaugh J.** Seismic detection of rigid zones at the top of the core // *Science*, 2001, v. 294, p. 1911—1914.
- Rubie D.C., Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Nimmo F., Tsuno K., Kegler P., Holzheid A., Palme H.** Heterogeneous accretion, composition and core—mantle differentiation of the Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 301, p. 31—42.
- Rubie D.C., Nimmo F., Melosh H.J.** Formation of the Earth's core / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 9, p. 43—79.
- Sakai T., Kondo T., Ohtani E., Terasaki H., Endo N., Kuba T., Suzuki T., Kikegawa T.** Interaction between iron and post-perovskite at core-mantle boundary and core signature in plume source region // *Geophys. Res. Lett.*, 2006, v. 33, p. L15317, doi:10.11029/12006GL026868.
- Sakamaki K., Takahashi E., Nakajima Y., Nishihara Y., Funakoshi K., Suzuki T., Fukai Y.** Melting phase relation of FeH_x up to 20 GPa: Implication for the temperature of the Earth's core // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 174, p. 192—201.
- San-Martin A., Manchester F.** The Fe-H (iron-hydrogen) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1990, v. 11, p. 173—184.
- Savage P.S., Arnytage R.M., Georg R.B., Halliday A.N.** High temperature silicon isotope geochemistry // *Lithos*, 2014, v. 190, p. 500—519.
- Seagle C.T., Cottrell E., Fei Y., Hummer D.R., Prakapenka V.B.** Electrical and thermal transport properties of iron and iron-silicon alloy at high pressure // *Geophys. Res. Lett.*, 2013, v. 40, p. 5377—5381.
- Shahar A., Hillgren V.J., Young E.D., Fei Y., Macris C.A., Deng L.** High-temperature Si isotope fractionation between iron metal and silicate // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, p. 7688—7697.

Shibazaki Y., Ohtani E., Terasaki H., Tateyama R., Sakamaki T., Tsuchiya T., Funakoshi K. Effect of hydrogen on the melting temperature of FeS at high pressure: Implications for the core of Ganymede // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 301, p. 153—158.

Shibazaki Y., Ohtani E., Fukui H., Sakai T., Kamada S., Ishikawa D., Tsutsui S., Baron A.Q., Nishitani N., Hirao N. Sound velocity measurements in dhcp-FeH up to 70 GPa with inelastic X-ray scattering: Implications for the composition of the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 313, p. 79—85.

Sidorin I., Gurnis M., Helmlinger D.V. Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle // *Science*, 1999, v. 286, p. 1326—1331.

Siebert J., Badro J., Antonangeli D., Ryerson F.J. Metal—silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 321—322, p. 189—197.

Siebert J., Badro J., Antonangeli D., Ryerson F.J. Terrestrial accretion under oxidizing conditions // *Science*, 2013, v. 339, p. 1194—1197.

Singh S., Taylor M., Montagner J. On the presence of liquid in Earth's inner core // *Science*, 2000, v. 287, p. 2471—2474.

Song X., Helmlinger D.V. Anisotropy of Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 1993, v. 20, p. 2591—2594.

Song X., Helmlinger D.V. A *P* wave velocity model of Earth's core // *J. Geophys. Res. B*, 1995, v. 100, p. 9817—9830.

Souriau A., Calvet M. Deep earth structure: The Earth's cores / Ed. G. Schubert // *Treatise on geophysics* (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 1, p. 725—757.

Stacey F.D., Anderson O.L. Electrical and thermal conductivities of Fe—Ni—Si alloy under core conditions // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2001, v. 124, p. 153—162.

Stewart A.J., Schmidt M.W., van Westrenen W., Liebske C. Mars: A new core-crystallization regime // *Science*, 2007, v. 316, p. 1323—1325.

Tackley P.J. Dynamics and evolution of the deep mantle resulting from thermal, chemical, phase and melting effects // *Earth Sci. Rev.*, 2012, v. 110, p. 1—25.

Takafuji N., Hirose K., Mitome M., Bando Y. Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with (Mg,Fe)SiO₃ perovskite and the light elements in the core // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, p. L06313, doi:10.1029/2005GL022773.

Takahashi S., Ohtani E., Sakai T., Mashino I., Kamada S., Miyahara M., Sakamaki T., Hirao N., Ohishi Y. Stability and melting relations of Fe₃C up to 3 Mbar: Implication for the carbon in the Earth's inner core // *Abst. American Geophysical Union Fall Meeting*, 2013, MR11B-05.

Tateno S., Hirose K., Ohishi Y., Tatsumi Y. The structure of iron in Earth's inner core // *Science*, 2010, v. 330, p. 359—361.

Tateno S., Kuwayama Y., Hirose K., Ohishi Y. The structure of Fe—Si alloy in Earth's inner core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2015, v. 418, p. 11—19.

Terasaki H., Kamada S., Sakai T., Ohtani E., Hirao N., Ohishi Y. Liquidus and solidus temperatures of a Fe—O—S alloy up to the pressures of the outer core: Implication for the thermal structure of the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011a, v. 304, p. 559—564.

Terasaki H., Shibazaki Y., Sakamaki T., Tateyama R., Ohtani E., Funakoshi K., Higo Y. Hydrogenation of FeSi under high pressure // *Amer. Miner.*, 2011b, v. 96, p. 93—99.

Terasaki H., Ohtani E., Sakai T., Kamada S., Asanuma H., Shibazaki Y., Hirao N., Sata N., Ohishi Y., Sakamaki T. Stability of Fe—Ni hydride after the reaction between Fe—Ni alloy and hydrous phase (δ -AlOOH) up to 1.2 Mbar: Possibility of H contribution to the core density deficit // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2012, v. 194, p. 18—24.

Terasaki H., Shibazaki Y., Nishida K., Tateyama R., Takahashi S., Ishii M., Shimoyama Y., Ohtani E., Funakoshi K., Higo Y. Repulsive nature for hydrogen incorporation to Fe₃C up to 14 GPa // *ISIJ International*, 2014, v. 54, p. 2637—2642.

Tolstikhin I., Hofmann A.W. Early crust on top of the Earth's core // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2005, v. 148, p. 109—130.

Treatise on geophysics / Ed. G. Schubert. Elsevier, 11 volumes, 2015.

Tsuno K., Ohtani E. Eutectic temperatures and melting relations in the Fe—O—S system at high pressures and temperatures // *Phys. Chem. Miner.*, 2009, v. 36, p. 9—17.

Tsuno K., Frost D.J., Rubie D.C. Simultaneous partitioning of silicon and oxygen into the Earth's core during early Earth differentiation // *Geophys. Res. Lett.*, 2013, v. 40, p. 66—71.

- Vočadlo L.** Earth's core: iron and iron alloys / Ed. G. Schubert // Treatise on geophysics (second edition). Elsevier, Oxford, 2015, v. 2, p. 117—147.
- Vočadlo L., Dobson D.P., Wood I.G.** Ab initio calculations of the elasticity of hcp-Fe as a function of temperature at inner-core pressure // Earth Planet. Sci. Lett., 2009, v. 288, p. 534—538.
- Wade J., Wood B.J., Tuff J.** Metal—silicate partitioning of Mo and W at high pressures and temperatures: Evidence for late accretion of sulphur to the Earth // Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, v. 85, p. 58—74.
- Wang T., Song X., Xia H.H.** Equatorial anisotropy in the inner part of Earth's inner core from autocorrelation of earthquake coda // Nature Geosci., 2015, v. 8, p. 224—227.
- Wood B.J., Halliday A.N.** The lead isotopic age of the Earth can be explained by core formation alone // Nature, 2010, v. 465, p. 767—770.
- Wood B.J., Walter M.J., Wade J.** Accretion of the Earth and segregation of its core // Nature, 2006, v. 441, p. 825—833.
- Wood B.J., Wade J., Kilburn M.R.** Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning // Geochim. Cosmochim. Acta, 2008, v. 72, p. 1415—1426.
- Wood B.J., Kiseeva E.S., Mirole F.J.** Accretion and core formation: The effects of sulfur on metal—silicate partition coefficients // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014, v. 145, p. 248—267.
- Yin Q., Jacobsen S., Yamashita K., Blichert-Toft J., Télouk P., Albarede F.** A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites // Nature, 2002, v. 418, p. 949—952.
- Yoshida S., Sumita I., Kumazawa M.** Growth model of the inner core coupled with the outer core dynamics and the resulting elastic anisotropy // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1996, v. 101, p. 28085—28103.
- Zhang W.-J., Liu Z.-Y., Liu Z.-L., Cai L.-C.** Melting curves and entropy of melting of iron under Earth's core conditions // Phys. Earth Planet. Inter., 2015, v. 244, p. 69—77.
- Zhang Y., Yin Q.-Z.** Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, v. 109, p. 19579—19583.
- Zhu L., Liu H., Pickard C.J., Zou G., Ma Y.** Reactions of xenon with iron and nickel are predicted in the Earth's inner core // Nature Chemistry, 2014, v. 6, p. 644—648.

*Поступила в редакцию
6 августа 2015 г.*