

## ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ЯДРА ЗЕМЛИ

К.Д. Литасов<sup>1,3</sup>, З.И. Попов<sup>2</sup>, П.Н. Гаврюшкин<sup>1,3</sup>, С.Г. Овчинников<sup>2,4</sup>, А.С. Федоров<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Котляго, 3, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

<sup>4</sup> Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79, Россия

Недавние экспериментальные исследования показали предпочтительную устойчивость  $\text{Fe}_3\text{C}$  при параметрах ядра Земли по отношению к  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Теоретический расчет при 0 К, в свою очередь, показывает возможную стабильность карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  при давлениях ядра Земли. В связи с этим было проведено теоретическое моделирование карбидов железа при давлениях до 500 ГПа. Установлены давления магнитных переходов и энергетически устойчивые фазы при 0 К. Для карбидов  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  параметры магнитных переходов согласуются с предыдущими данными. Фазовый переход в карбиде  $\text{Fe}_2\text{C}$  от пространственной группы Pnmm к Pnma определен при давлении 28 ГПа. Выше давления 100 ГПа у  $\text{Fe}_2\text{C}$  будет наблюдаться исчезновение магнитного момента. При допущении, что углерод является единственным легким элементом в системе, данные первопринципных расчетов показывают содержание углерода 2.7—2.9 и 2.0—2.2 мас. % при 5000 и 7000 К соответственно на границе внутреннего ядра.

*Карбид железа, ядро Земли, первопринципные расчеты (или квантово-химический), плотность, модуль сжатия, магнитный момент.*

## FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF THE STATE EQUATIONS AND RELATIVE STABILITY OF IRON CARBIDES AT THE EARTH'S CORE PRESSURES

K.D. Litasov, Z.I. Popov, P.N. Gavryushkin, S.G. Ovchinnikov, and A.S. Fedorov

Recent experimental studies have demonstrated that  $\text{Fe}_3\text{C}$  is more stable than  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  under *PT*-conditions of the Earth's core. Theoretical calculations at 0 K, in turn, show the possible stability of  $\text{Fe}_2\text{C}$  at the core pressures. Therefore, a theoretical modeling of iron carbides at  $\leq 500$  GPa is carried out. Energetically stable phases and the pressures of magnetic transitions at 0 K are determined. The parameters of magnetic transitions for  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$  are consistent with those determined in the previous papers. The phase transition from Pnmm to Pnma in  $\text{Fe}_2\text{C}$  at 28 GPa is estimated. At  $>100$  GPa,  $\text{Fe}_2\text{C}$  loses its magnetic moment. Assuming carbon to be the only light element in the system, the first-principles calculations yield 2.7–2.9 and 2.0–2.2 wt.% C at the boundary of the inner core at 5000 and 7000 K, respectively.

*Iron carbide, Earth's core, first-principles (or quantum-chemical) calculations, density, bulk modulus, magnetic moment*

### ВВЕДЕНИЕ

Детализация модели 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 [Souriau, 2007]. Возможное выделение водорода и углерода из жидкого ядра совместно с 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 является главным событием ранней истории Земли и актуальной темой для исследований. Согласно геофизическим данным, внешнее жидкое ядро Земли имеет дефицит плотности и сейсмических скоростей 5—12 %, а внутреннее твердое ядро — 3—5 % за счет присутствия одного или нескольких легких элементов [Birch, 1964]. Наиболее вероятными кандидатами на роль легкого элемента являются H, C, O, S и Si [Li, Fei, 2003, 2014]. Проблему легких элементов можно решить с помощью детального термодинамического описания твердых соединений железа и никеля, а также металлических расплавов на основании данных по их уравнениям состояния (УС) и границам фазовых переходов [Zhang, Yin, 2012; Vadro et al., 2014].

© К.Д. Литасов, З.И. Попов, П.Н. Гаврюшкин, С.Г. Овчинников, А.С. Федоров, 2015

DOI: 10.15372/GIG20150110

Система Fe—C — одна из ключевых при рассмотрении вопросов, связанных с составом ядра Земли [Wood, 1993; Wood et al., 2013]. Фазовая диаграмма Fe—C исследована с различной степенью детальности при давлениях от 0 до 15 ГПа [Strong, Chrenko, 1971; Chipman, 1972; Chabot et al., 2008; Nakajima et al., 2009]. При этих давлениях стабильными фазами являются  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . УС карбидов железа при 298 К изучены при давлениях до 180 ГПа [Sata et al., 2010; Nakajima et al., 2011]. Экспериментальные данные с использованием алмазных наковален дают противоречивые результаты о стабильном карбиде железа при параметрах ядра и мантии Земли. Согласно данным работы [Lord, Walter, 2007], стабильным при параметрах мантийной геотермы до 70 ГПа является  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Поэтому для карбида  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  было получено  $P$ — $V$ — $T$  УС при давлениях до 30 ГПа и температурах до 1873 К [Nakajima et al., 2011]. Однако недавние исследования группы Э. Отани [Takahashi et al., 2012] показали устойчивость  $\text{Fe}_3\text{C}$  при параметрах до 250 ГПа и 4100 К.  $P$ — $V$ — $T$  УС  $\text{Fe}_3\text{C}$  было исследовано при давлениях до 30 ГПа и температурах до 1473 К в работах [Litasov et al., 2013; Литасов и др., 2013]. Установленная стабильность карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  при 350 ГПа согласуется с теоретическими оценками в работе [Weerasinghe et al., 2011]. Однако другие теоретические расчеты первопринципными методами показывают минимальную энтальпию образования  $\text{Fe}_2\text{C}$  при 300—400 ГПа и 0 К [Бажанова и др., 2012].

Результаты экспериментов по сжимаемости карбидов подтверждают стабильность структур  $\text{Fe}_3\text{C}$  (Pnma или Pbnm) и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (Pnma или  $\text{P6}_3\text{mc}$ ) при давлениях до 200—250 ГПа. Однако под воздействием давления в карбидах происходят магнитные фазовые переходы второго рода, имеющие незначительное действие на параметры элементарной ячейки, но сильно влияющие на термоупругие характеристики фаз.  $\text{Fe}_3\text{C}$  является ферромагнетиком (ФМ) при 0.1 МПа и 298 К с ярко выраженным инвариантным эффектом с низким коэффициентом теплового расширения  $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Температура Кюри ( $T_C$ ) зафиксирована при 480—485 К [Tsuzuki et al., 1984; Acet et al., 2001; Wood et al., 2004], выше которой  $\text{Fe}_3\text{C}$  переходит в парамагнитную модификацию (ПМ). Влияние давления на переход от ФМ к ПМ фазе является предметом дискуссий. С помощью разных методов получены неоднозначные данные об этом переходе. Давление перехода ФМ—ПМ, установленное методом ядерного резонансного рассеяния, составляет 4.3—6.5 ГПа [Gao et al., 2008], 10 ГПа — методом магнитного кругового дихроизма [Duman et al., 2005] и 25 ГПа — методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии (переход рассматривался как ФМ—НМ) [Lin et al., 2004]. Другие исследования показали смягчение фононных мод при 68 ГПа с помощью метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей [Fiquet et al., 2009] и резкое изменение параметров элементарной ячейки при давлении около 55 ГПа [Ono, Mibe, 2010]. Теоретические расчеты перехода ФМ—ПМ показывают потерю магнитного момента при 60 ГПа [Vocadlo et al., 2002; Mookherjee, 2011] или 55 ГПа [Ono, Mibe, 2010]. В работе [Prescher et al., 2012] магнитные переходы исследовали в монокристалле карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  методом мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Параметры перехода ФМ—ПМ были установлены при 8—10 ГПа, а для ПМ—НМ (НМ — немагнитная фаза) при 22 ГПа. Подобные переходы в карбиде  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  фиксируются при несколько других параметрах.  $T_C$  равна 523 К [Tsuzuki et al., 1984]. При 298 К переход ФМ—ПМ наблюдали при 18 ГПа методом рентгеновской дифрактометрии [Nakajima et al., 2011]. Однако методом мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии переход ФМ—ПМ в монокристалле  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  обнаружен при 5.5—7.5 ГПа [Chen et al., 2012]. Переход ПМ—НМ фиксируется при 53 ГПа при анализе методом рентгеновской дифрактометрии — при этом происходит изменение отношения параметров элементарной ячейки  $a/c$  [Chen et al., 2012]. Первопринципные расчеты показывают давление перехода ФМ—НМ при 67 ГПа [Mookherjee et al., 2011].

Таким образом, существует целый ряд неразрешенных вопросов относительно уравнений состояния и фазовых переходов в карбидах железа, которые необходимо уточнить с помощью экспериментальных и теоретических исследований. В рамках данной работы были исследованы УС различных карбидов железа и проведен анализ структурных и магнитных фазовых переходов при давлениях до 500 ГПа с помощью квантово-химических расчетов из первых принципов (*ab initio*). На основании результатов расчетов и сравнения с экспериментальными данными проведен анализ стабильности и физических свойств карбидов железа в качестве потенциальных компонентов в составе внутреннего ядра Земли. Основными отличиями расчетов карбидов железа от предыдущих работ [Mookherjee et al., 2011; Бажанова и др., 2012] являются большее количество точек расчета по давлению, определение показателей магнитного перехода для всех фаз и параметров сжимаемости для корректной структуры  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все расчеты проводились с помощью квантово-химического моделирования из первых принципов в программном комплексе VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [Kresse, Furthmuller, 1996; Kresse, Joubert, 1999] в рамках метода функционала плотности (DFT) [Hohenberg, Kohn, 1964; Kohn, Sham, 1965] с использованием базы плоских волн и PAW формализма [Blochl, 1994; Kresse, Joubert, 1999]. Для описания обменно-корреляционного функционала применялось обобщенное градиентное

приближение (GGA) с аппроксимацией Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [Perdew et al., 1996]. Энергия обреза плоских волн была равна 700 эВ. Для расчета электронной структуры использовали необходимое (в зависимости от вещества) число  $k$  точек в зоне Бриллюэна по схеме Монкхорста—Пака, равное примерно  $2000/N$ , где  $N$  — число атомов в элементарной ячейке. Расчет проводился для нескольких элементарных ячеек каждого вещества с двумя или четырьмя молекулами на ячейку в зависимости от структуры. Для расчета упругих параметров карбидов железа полученные данные интегрировали по уравнению  $P = -\partial F/\partial V$  и далее аппроксимировали, используя уравнение состояния Винэ [Vinet et al., 1987]:

$$P = 3K_0 \frac{1-x^{1/3}}{x^{2/3}} \exp[\eta(1-x^{1/3})], \quad (1)$$

где  $K_0$  — модуль всестороннего сжатия и его производная по давлению  $K'$ ,  $x = V/V_0$  ( $V_0$  — объем при  $P = 0.1$  МПа),  $\eta = \frac{3}{2(K'_0 - 1)}$ . Первоначально была проведена геометрическая оптимизация  $P6_3mc-Fe_7C_3$

[Mookherjee et al., 2011],  $Pnma-Fe_7C_3$ ,  $Pnma-Fe_3C$  [Fruchart et al., 1984],  $Pnmm-Fe_2C$ ,  $Pnma-Fe_2C$  [Бажанова и др., 2012], а также для сравнения  $P6_3mmc-Fe$  [Ekman et al., 1998] и  $Fd3m-C$  (алмаз) при нулевом давлении и  $T = 0$  К. В последующих расчетах мы изменяли давление от 0 до 500 ГПа и проводили расчет релаксации энергии элементарной ячейки соответствующей фазы.

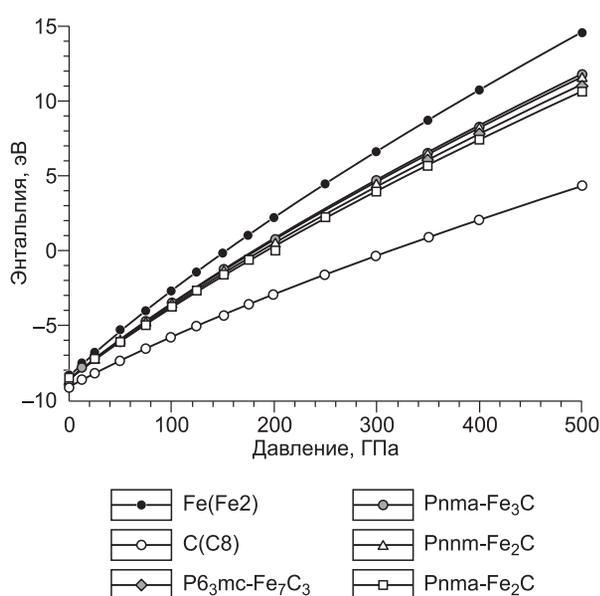
### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты первопринципных расчетов представлены в табл. 1 и на рис. 1—3. По сравнению с предыдущими расчетными данными следует отметить более близкое соответствие наших данных экспериментально измеренным параметрам — нулевому объему и модулям упругости. *Ab initio* расчеты обычно завышают (GGA) или занижают (LDA) значения  $V_0$  для большинства фаз, что существенно затрудняет сравнение термодинамических данных для соединений железа с сейсмическими данными для ядра Земли. При этом рассчитанные параметры упругости при 0 К в большинстве случаев весьма точно соответствуют экспериментальным результатам.

Зависимость энтальпии исследованных веществ от давления показана на рис. 1. Энтальпия образования карбидов располагается между чистым железом и алмазом. Зависимость объемов ячейки от давления для каждого вещества показана на рис. 2 и 3. При высоком давлении для карбида  $Fe_2C$  меньший объем имеет  $Pnma$ -фаза. Точка пересечения между  $Pnmm$ - и  $Pnma$ -фазами  $Fe_2C$  располагается на 28 ГПа.

Для установления относительной стабильности карбидов при высоком давлении был произведен расчет энтальпии этих соединений вплоть до 500 ГПа. Используя формулу

$$E = \frac{E(Fe_xC_y) - xE(Fe) + yE(C)}{x + y}, \quad (2)$$



был выполнен расчет зависимости разности энтальпий карбидов с энтальпиями чистых соединений (рис. 4). Здесь  $E(Fe_xC_y)$  — энергия данного карбида,  $E(Fe)$  — энергия hcp-фазы железа и  $E(C)$  — энергия алмаза. Этот подход отличается от использованных в работе [Mookherjee et al., 2011; Бажанова и др., 2012]. Тем не менее результаты расчетов оказались очень близкими к полученным З.Г. Бажановой с соавторами [2012]. Из рис. 4 видно, что до 150 ГПа стабильной фазой является карбид  $Fe_3C$ , выше этого давления —  $Fe_7C_3$ , а выше 300 ГПа самую высокую разность энтальпий будет иметь карбид  $Pnma-Fe_2C$ . Таким образом, при давлениях внутреннего ядра

Рис. 1. Энтальпия образования на один атом вещества для исследованных карбидов железа, чистого железа и алмаза в зависимости от давления.

Таблица 1. Рассчитанные параметры уравнений состояний и магнитный момент на один атом Fe для исследованных карбидов в сравнении с предыдущими теоретическими и экспериментальными данными

$E_0$ , эВ/атом	$V_0$ , Å <sup>3</sup> /атом	$K_0$ , ГПа	$K'$	$\mu_B$	Литературный источник
Pnma-Fe <sub>3</sub> C					
-8.59	9.47	183	5.9	1.85	[Данная работа] (ФМ)
-8.50	8.92	304	4.9	0	[Данная работа] (НМ)
—	9.58	229	5.4	1.88	[Vocadlo et al., 2002]
—	9.5	212	4.5	—	[Huang et al., 2005] (ФМ)
—	9.0	322	3.7	—	[Huang et al., 2005] (НМ)
-8.59	9.51	223	3.1	1.92	[Mookherjee, 2011] (ФМ)
-8.50	8.96	298	4.6	0	[Mookherjee et al., 2011] (НМ)
—	8.88	326.1	4.31	0	[Бажанова и др., 2012] (НМ)
—	9.66	191	4.68	—	Эксп. [Litasov et al., 2013] (ПМ)
—	9.36	290	3.8	—	Эксп. [Sata et al., 2010] (НМ)
P6 <sub>3</sub> mc-Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>					
-8.60	9.00	227	5.4	1.59	[Данная работа] (ФМ)
-8.52	8.72	290	5.0	0	[Данная работа] (НМ)
-8.60	9.10	231	4.4	1.63	[Mookherjee et al., 2011] (ФМ)
-8.53	8.77	291	4.5	0	[Mookherjee et al., 2011] (НМ)
—	8.68	317.6	4.37	0	[Бажанова и др., 2012] (НМ)
—	9.21	253	3.6	—	Эксп. [Nakajima et al., 2011] (ФМ)
Pnma-Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>					
-8.62	9.08	209	5.7	1.72	[Данная работа] (ФМ)
-8.53	8.68	305	4.9	0	[Данная работа] (НМ)
Pnma-Fe <sub>2</sub> C					
-8.53	8.72	247	5.3	1.35	[Данная работа] (ФМ)
-8.47	8.45	311	4.8	0	[Данная работа] (НМ)
—	8.44	333.9	4.23	0	[Бажанова и др., 2012] (НМ)
Pnmm-Fe <sub>2</sub> C					
-8.64	9.41	219	5.1	1.60	[Данная работа] (ФМ)
P6 <sub>3</sub> mmc-Fe					
-8.36	10.08	305	4.9	0	[Данная работа]
-8.37	10.25	296	4.4	—	[Mookherjee et al., 2011]
—	10.15	305.7	4.3	—	[Бажанова и др., 2012]
—	11.21	165	5.0	—	Эксп. [Dewaele et al., 2006]
Fd3m-C					
-9.06	5.70	429	3.8	0	[Данная работа]
-9.06	5.71	434	3.6	—	[Mookherjee et al., 2011]
—	5.71	431.8	3.62	—	[Бажанова и др., 2012]
—	5.66	446	3.0	—	Эксп. [Ocelli et al., 2003]

Примечание.  $E_0$  — энергия основного состояния при нулевом давлении. ФМ — ферромагнитная фаза, НМ — немагнитная фаза, ПМ — парамагнитная фаза, в расчетах приравнивается к ферромагнитной. Эксп. — экспериментальные данные при 298 К.

Земли (329—364 ГПа) стабильной фазой является Pnma-Fe<sub>2</sub>C. Это не согласуется с экспериментальными данными [Takahashi et al., 2012].

Спин-поляризованный расчет показал исчезновение магнитного момента у Pnma-фазы Fe<sub>2</sub>C в районе 100 ГПа (рис. 5). Данные по исчезновению магнитного момента у карбидов Fe<sub>3</sub>C (45 ГПа) и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (60 ГПа) достаточно близко совпадают с предыдущими расчетами в работах [Mookherjee, 2011; Mookherjee et al., 2011] (соответственно Fe<sub>3</sub>C — 60 ГПа и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> — 67 ГПа).

Сравнение плотностей исследованных карбидов с данными предыдущих исследований показано на рис. 6. Теоретически рассчитанные карбиды существенно отличаются по плотности от эксперимен-

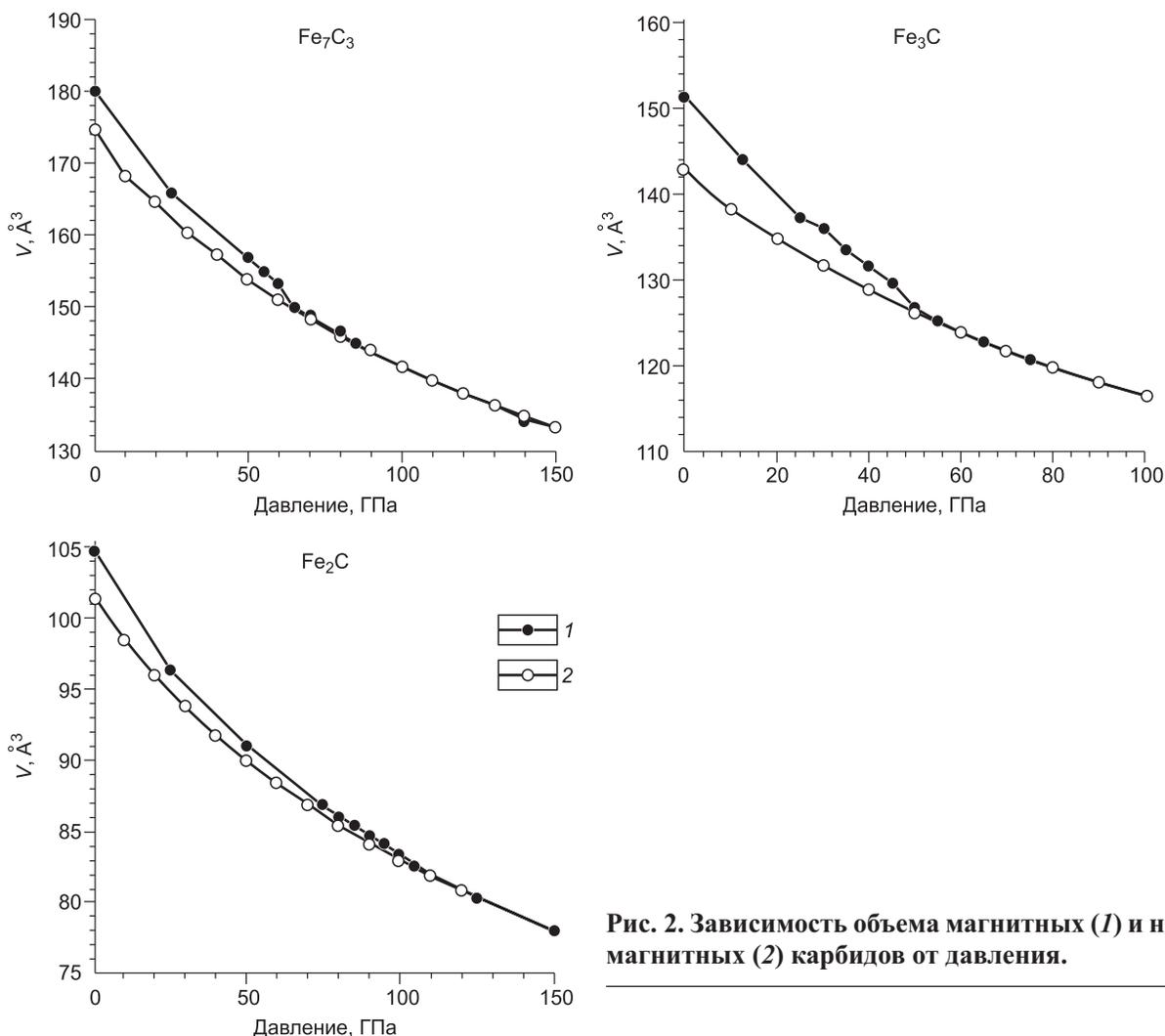
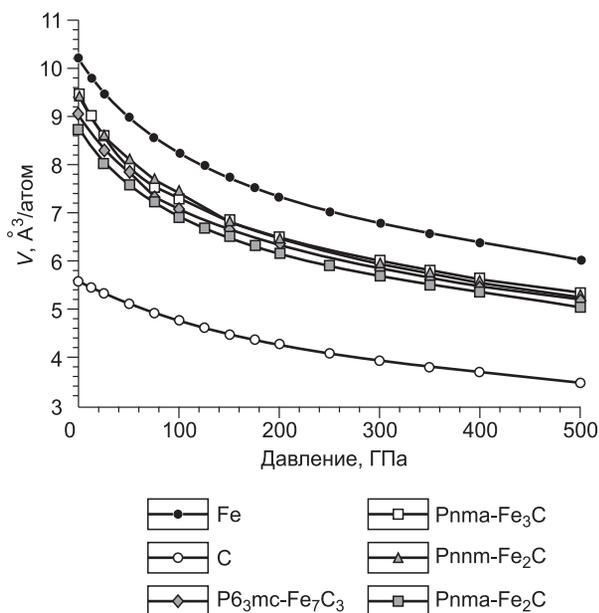


Рис. 2. Зависимость объема магнитных (1) и немагнитных (2) карбидов от давления.

тальных (см. рис. 6, а, б), однако следует отметить, что последние сильно экстраполированы в область высоких давлений и также могут быть ненадежными. Наши расчеты дают несколько более низкие плотности по сравнению с предыдущими оценками [Mookherjee et al., 2011; Бажанова и др., 2012], однако они все равно находятся в пределах 1.5—2.0 % ошибки (при 400 ГПа).

Расчет упругих параметров для  $\text{P6}_3\text{mc}$ - и  $\text{Pnma}$ -структур  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  дает близкие результаты, практически не отличимые на интервале давлений до 200 ГПа. Однако при более высоких давлениях разница в объеме достигает 1 % (при 400 ГПа) (см. рис. 6).



### КАРБИДЫ ЖЕЛЕЗА И СОСТАВ ВНУТРЕННЕГО ЯДРА ЗЕМЛИ

Данные по термодинамике и УС твердых фаз соединений железа с легкими элементами возможно сравнить с оценками плотности и прохождения сей-

Рис. 3. Зависимость объема исследованных карбидов от давления, нормированного на один атом элементарной ячейки, в сравнении с hcp-Fe и алмазом.

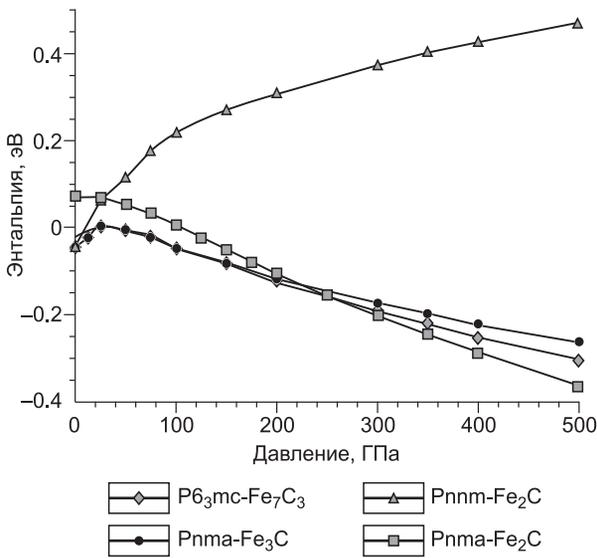


Рис. 4. Разность энтальпий карбидов и свободных соединений, рассчитанная по формуле (2).

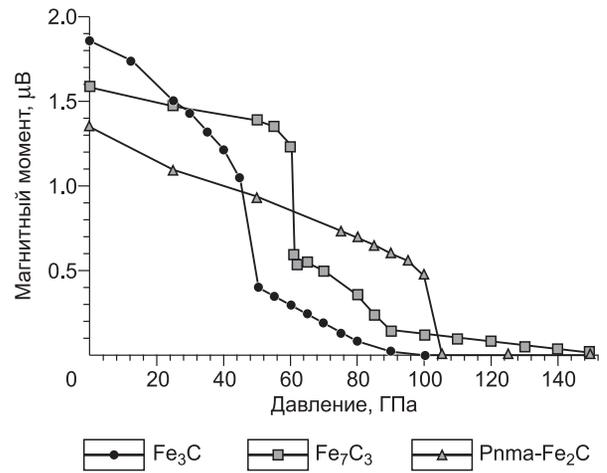


Рис. 5. Зависимость магнитного момента ( $\mu\text{B}$ ) карбидов железа от давления.

смических волн через твердое внутреннее ядро. Однако термодинамический анализ немагнитных фаз карбидов железа при параметрах ядра Земли затруднен отсутствием данных при высоких температурах, поэтому корректная экстраполяция данных на параметры внешнего ядра вряд ли возможна. Коэффициенты теплового расширения измерены для ПМ-фаз  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в работах [Nakajima et al., 2011; Litasov

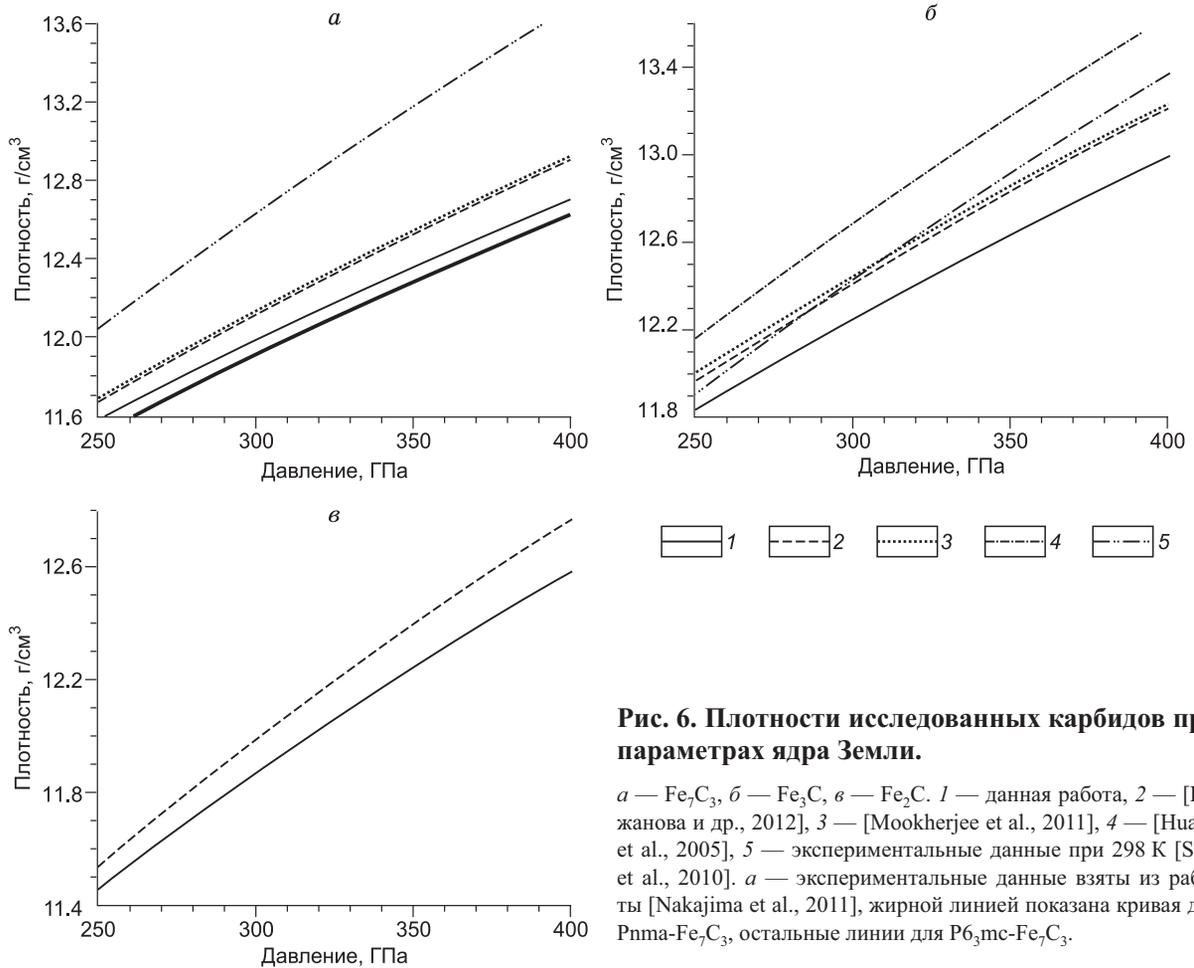
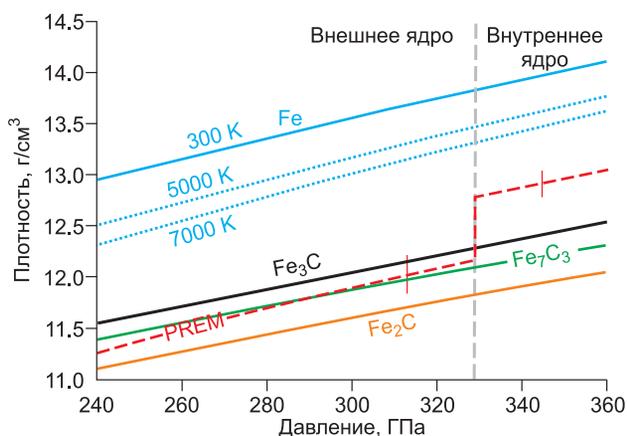


Рис. 6. Плотности исследованных карбидов при параметрах ядра Земли.

*a* —  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , *б* —  $\text{Fe}_3\text{C}$ , *в* —  $\text{Fe}_2\text{C}$ . 1 — данная работа, 2 — [Бажанова и др., 2012], 3 — [Mookherjee et al., 2011], 4 — [Huang et al., 2005], 5 — экспериментальные данные при 298 К [Sata et al., 2010]. *a* — экспериментальные данные взяты из работы [Nakajima et al., 2011], жирной линией показана кривая для  $\text{Pnma-Fe}_7\text{C}_3$ , остальные линии для  $\text{P63mc-Fe}_7\text{C}_3$ .



**Рис. 7. Рассчитанная плотность НМ-фаз карбидов железа при параметрах ядра Земли.**

Данные для карбидов показаны для 5000 К (см. текст). Данные для железа, по [Seagle et al., 2006], показаны синими линиями, красной штриховой линией — профиль плотности, согласно модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981]. Вертикальные штрихи — интервал неопределенности для PREM.

возможностей определить соотношение карбида и железа во внутреннем ядре состоит в экстраполяции термических констант ПМ-фаз на НМ-фазы [Nakajima et al., 2011; Chen et al., 2012; Litasov et al., 2013]. Для предварительных оценок физических свойств карбидов при параметрах ядра можно использовать эти параметры, однако в будущем необходимо провести либо расчеты методами *ab initio* молекулярной динамики, либо экспериментальные исследования *P-V-T* УС карбидов при параметрах ядра.

На рис. 7 показано сравнение плотностей карбидов железа и hcp-Fe с плотностью ядра по модели PREM, предложенной в работе [Dziewonski, Anderson, 1981]. Рассчитанные плотности для немагнитных фаз при 1 атм составляют ( $\text{г/см}^3$ ): 8.36 для  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 8.17 для  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и 8.10 для  $\text{Fe}_2\text{C}$ . На границе внутреннего ядра плотности при 0 К составляют ( $\text{г/см}^3$ ): 13.76 для hcp-Fe, 12.50 для  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 12.13 для  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и 12.09 для  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Высокотемпературные изотермы 5000 и 7000 К для карбидов железа были рассчитаны по термическому расширению ПМ- $\text{Fe}_3\text{C}$  [Litasov et al., 2013]. Изотермы 5000 К показаны на рис. 7. Расчет максимального содержания С при давлении 329 ГПа, соответствующем границе внешнего и внутреннего ядра, по этим изотермам составляет 3.8 мас. % для  $\text{Fe}_3\text{C}$  и 4.0 мас. % для  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Эти оценки,  $6.5 \pm 2.0$  мас. % С, несколько меньше приведенных в работах [Nakajima et al., 2011; Chen et al., 2012] и совпадают с оценками в [Litasov et al., 2013] —  $3.3 \pm 0.9$  мас. % С.

Несколько меньшие оценки дает подход, предложенный З.Г. Бажановой с соавторами [2012]. Концентрация углерода в смеси железо-карбид может быть определена как концентрация, при которой плотность смеси совпадает с сейсмологическими данными по плотности внутреннего ядра:

$$\rho_{IC} = \rho_{\text{Fe}}^T + \frac{\partial \rho}{\partial x} x \rightarrow \rho_{IC} - \rho_{\text{Fe}}^T = \frac{\rho_{\text{FeC}}^0 - \rho_{\text{Fe}}^0}{F} x, \quad (3)$$

где  $\rho_{IC}$  — плотность внутреннего ядра на заданной глубине, определенная по модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981],  $\rho_{\text{Fe}}^T$  — плотность железа при температуре  $T$ ,  $\rho_{\text{FeC}}^0$  и  $\rho_{\text{Fe}}^0$  — рассчитанные плотности карбида и железа при  $T = 0$  К,  $F$  — мольная доля углерода в карбиде (например, 0.33 в  $\text{Fe}_2\text{C}$ ). Рассчитанные по этой формуле концентрации углерода для температур 5000 и 7000 К при 329 ГПа приведены в табл. 2. Полученные значения близко соответствуют значению средней атомной массы для внутреннего ядра ( $\bar{M} = 49$ ), определенному из закона Берча [Poirier, 2000] (см. табл. 2). Следует отметить, что эти данные хорошо согласуются с оценками в оригинальной работе, которые составляют 2.6—3.7 мас. % углерода [Бажанова et al., 2012].

Таблица 2. Оценка содержания углерода и средней атомной массы на границе с внутренним ядром (329 ГПа) для hcp-Fe

Фаза	5000 К		7000 К	
	С, мас. %	$\bar{M}$ , а.е.м.	С, мас. %	$\bar{M}$ , а.е.м.
$\text{Fe}_2\text{C}$	2.8	50.0	2.2	51.4
$\text{P6}_3\text{mc-Fe}_7\text{C}_3$	2.8	50.2	2.1	51.5
$\text{Pnma-Fe}_7\text{C}_3$	2.7	50.4	2.0	51.7
$\text{Fe}_3\text{C}$	2.9	50.0	2.2	51.4

Примечание.  $\bar{M}$  — средняя атомная масса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Недавние экспериментальные исследования показали предпочтительную устойчивость  $\text{Fe}_3\text{C}$  при параметрах ядра Земли по отношению к  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Теоретический расчет при 0 К показывает возможную стабильность карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  при давлениях ядра Земли. В связи с этим было проведено теоретическое моделирование карбидов железа при давлениях ядра Земли. Установлены давления магнитных переходов и энергетически устойчивые фазы при 0 К и давлениях ядра Земли. Было обнаружено, что карбид железа  $\text{Fe}_2\text{C}$  с пространственной группой  $\text{Pnma}$  и  $\text{Pnnm}$  при давлении 28 ГПа будет иметь одинаковое значение рассчитанной энтальпии, а при повышении давления более низкая энтальпия будет у карбида с симметрией  $\text{Pnma}$ . Выше давления 100 ГПа у  $\text{Pnma-Fe}_2\text{C}$  будет наблюдаться исчезновение магнитного момента. При допущении, что углерод является единственным легким элементом в системе, данные первопринципных расчетов показывают содержания углерода 2.7—2.9 и 2.0—2.2 мас. % при 5000 и 7000 К соответственно на границе внутреннего ядра.

Авторы благодарны редакторам номера и рецензентам за ценные советы и замечания к статье. Все расчеты проводились с использованием кластера Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант 14-17-00601), гранта Президента РФ для молодых ученых MD-500.2013.5 и проводилось в рамках проекта Министерства образования и науки РФ (№ 14.B25.31.0032). Работа З. Попова и С. Овчинникова частично поддержана грантом научных школ (№ НШ-2886.2014.2).

## 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., 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.

**Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Гаврюшкин П.Н., Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Отани Э., Дымшиц А.М., Алифинова Т.А.** *P-V-T*-уравнения состояния карбидов железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и их соотношения в условиях мантии и ядра Земли // *ДАН*, 2013, т. 453, № 6, с. 666—670.

**Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д.** Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{-NaCl}$ , а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // *Геология и геофизика*, 2013, т. 54 (2), с. 237—261.

**Acet M., Herper H., Entel P., Wassermann E.F.** The phase stability of  $\epsilon$ -Fe alloys // *J. De Physique IV*, 2001, v. 11, p. 229—234.

**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.

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

**Bloch P.E.** Projector augmented-wave method // *Phys. Rev.*, 1994, v. B 50, p. 17953—17979.

**Chabot N.L., Campbell A.J., McDonough W.F., Draper D.S., Agee C.B., Humayun M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow S.A.** The Fe—C system at 5 GPa and implications for Earth's core // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 4146—4158.

**Chen B., Gao L., Lavina B., Dera P., Alp E.E., Zhao J., Li J.** Magneto-elastic coupling in compressed  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  supports carbon in Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2012, v. 39, L18301, doi: 18310.11029/12012gl052875.

**Chipman J.** Thermodynamics and phase diagram of the Fe—C system // *Metall. Mater. Trans.*, 1972, v. 3, p. 55—64.

**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.

**Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Itie J.P., Baudalet F., Mathon O., Pascarelli S.** Magnetic instabilities in  $\text{Fe}_3\text{C}$  cementite particles observed with FeK-edge X-ray circular dichroism under pressure // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, v. 94, p. 075502, doi: 075510.071103/PhysRevLett.075594.075502.

**Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // *Phys. Earth Planet. Int.*, 1981, v. 25, p. 297—356.

**Ekman M., Sadigh B., Einarsdotter K., Blaha P.** Ab initio study of the martensitic bcc-hcp transformation in iron // *Phys. Rev.*, 1998, v. B 58, p. 5296—5304.

**Fiquet G., Badro J., Gregoryanz E., Fei Y., Ocelli F.** Sound velocity in iron carbide ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) at high pressure: Implications for the carbon content of the Earth's inner core // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2009, v. 172, p. 125—129.

**Fruchart D., Chaudouet P., Fruchart R., Rouault A., Senateur J.** Etudes structurales de composés de type cementite: Effet de l'hydrogène sur  $\text{Fe}_3\text{C}$  suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mossbauer sur  $\text{FeCo}_2\text{B}$  et  $\text{Co}_3\text{B}$  dopés au  $^{57}\text{Fe}$  // *J. Solid State Chem.*, 1984, v. 51, p. 246—252 (in French).

**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  $\text{Fe}_3\text{C}$ : Implications for carbon in the Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2008, v. 35, L17306, doi:17310.11029/12008gl034817.

**Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.*, 1964, v. 136, p. B864—B871.

**Huang L., Skorodumova N.V., Belonoshko A.B., Johansson B., Ahuja R.** Carbon in iron phases under high pressure // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32, L21314.

**Kohn W., Sham L.J.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.*, 1965, v. 140, p. A1133—A1138.

**Kresse G., Furthmüller J.** Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev.*, 1996, v. B 54, p. 11169—11186.

**Kresse G., Joubert D.** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev.*, 1999, v. B 59, p. 1758—1775.

**Li J., Fei Y.** Experimental constraints on core composition // *Treatise on geochemistry* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford, Elsevier, Pergamon, 2003, p. 521—546.

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

**Lin J.F., Struzhkin V.V., Mao H.K., Hemley R.J., Chow P., Hu M.Y., Li J.** Magnetic transition in compressed  $\text{Fe}_3\text{C}$  from X-ray emission spectroscopy // *Phys. Rev.*, 2004, v. B 70, p. 212405, doi: 212410.211103/PhysRevB.212470.212405.

**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  $\text{Fe}_3\text{C}$  to 31 GPa and 1473 K // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2013, v. 118, p. 5274—5284, doi: 10.1002/2013JB010270.

**Lord O.T., Walter M.J.** The melting curve of  $\text{Fe}_3\text{C}$  to 73 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. A596—A596.

**Mookherjee M.** Elasticity and anisotropy of  $\text{Fe}_3\text{C}$  at high pressures // *Amer. Miner.*, 2011, v. 96, p. 1530—1536.

**Mookherjee M., Nakajima Y., Steinle-Neumann G., Glazyrin K., Wu X., Dubrovinsky L., McCammon C., Chumakov A.** High-pressure behavior of iron carbide ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ) at inner core conditions // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2011, v. 116, B04201, doi:04210.01029/02010jb007819.

**Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K.** «Carbon in the core» revisited // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2009, v. 174, p. 202—211.

**Nakajima Y., Takahashi E., Sata N., Nishihara Y., Hirose K., Funakoshi K., Ohishi Y.** Thermoelastic property and high-pressure stability of  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ : Implication for iron-carbide in the Earth's core // *Amer. Miner.*, 2011, v. 96, p. 1158—1165.

**Occelli F., Loubeyre P., LeToullec R.** Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa // *Nat. Mater.*, 2003, v. 2, p. 151—154.

**Ono S., Mibe K.** Magnetic transition of iron carbide at high pressures // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2010, v. 180, p. 1—6.

**Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 77, p. 3865—3868.

**Poirier J.P.** Introduction to the physics of the Earth's interior. 2nd ed. Cambridge, UK, Cambridge Univ. Press, 2000, 312 p.

**Prescher C., Dubrovinsky L., McCammon C., Glazyrin K., Nakajima Y., Kantor A., Merlini M., Hanfland M.** Structurally hidden magnetic transitions in  $\text{Fe}_3\text{C}$  at high pressures // *Phys. Rev.*, 2012, v. B 85, p. 140402, doi: 140410.141103/PhysRevB.140485.140402.

**Sata N., Hirose K., Shen G., Nakajima Y., Ohishi Y., Hirao N.** Compression of  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ , and  $\text{FeS}$  under the core pressures and implication for light element in the Earth's core // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 2010, v. 115, B09204, doi: 09210.01029/02009jb006975.

**Seagle C.T., Campbell A.J., Heinz D.L., Shen G., Prakapenka V.B.** Thermal equation of state of  $\text{Fe}_3\text{S}$  and implications for sulfur in Earth's core // *J. Geophys. Res.*, 2006, v. 111 (B6), B06209, doi:10.1029/2005jb004091.

**Souriau A.** Deep Earth structure — The Earth's cores // *Treatise on geophysics* / Ed. G. Schubert. Amsterdam, Elsevier, 2007, p. 655—693.

**Strong H.M., Chrenko R.M.** Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamonds // *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 1838—1843.

**Takahashi S., Ohtani E., Sakai T., Hirao N., Ohishi Y.** Determination of stability and melting relations of  $\text{Fe}_3\text{C}$  by in situ X-ray diffraction experiments: Implication for the carbon in the Earth's core // *Abst. G-COE symposium «Achievements of G-COE program for Earth and planetary dynamics»*, Sendai, Japan, 2012, p. 166.

**Tsuzuki A., Sago S., Hirano S.I.** High-temperature and pressure preparation and properties of iron carbides  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{C}$  // *J. Mater. Sci.*, 1984, v. 19, 2513—2518.

**Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R.** Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.*, 1987, v. 92, p. 9319—9325.

**Vocadlo L., Brodholt J., Dobson D.P., Knight K.S., Marshall W.G., Price G.D., Wood I.G.** The effect of ferromagnetism on the equation of state of  $\text{Fe}_3\text{C}$  studied by first-principles calculations // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 203, p. 567—575.

**Weerasinghe G.L., Needs R.J., Pickard C.J.** Computational searches for iron carbide in the Earth's inner core // *Phys. Rev.*, 2011, B 84, p. 174110, doi: 174110.171103/PhysRevB.174184.174110.

**Wood B.J.** Carbon in the core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 117, p. 593—607.

**Wood B.J., Li J., Shahar A.** Carbon in the core: Its influence on the properties of core and mantle // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 231—250.

**Wood I.G., Vocadlo L., Knight K.S., Dobson D.P., Marshall W.G., Price G.D., Brodholt J.** Thermal expansion and crystal structure of cementite,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction // *J. Appl. Crystallogr.*, 2004, v. 37, p. 82—90.

**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 of the United States of America*, 2012, v. 109, p. 19579—19583.

*Поступила в редакцию  
17 июля 2014 г.*