

О. Г. СОРОХТИН

ВОЗМОЖНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЯДРА ЗЕМЛИ

(Представлено академиком М. А. Садовским 4 VIII 1970)

Из пяти основных породообразующих элементов Земли O, Si, Mg, Fe и Al только железо относится к переходной группе элементов с незаполненным промежуточным электронным уровнем 3d и полностью заполненным внешним уровнем 4s. В связи с этим для правильного понимания физико-химических процессов, протекающих в центральных частях Земли, большую важность приобретает возможность электронно-фазовых переходов в железе при давлениях, господствующих в ядре Земли (1,4—3,9 Мбар^(*)).

Предположение о большом значении электронно-фазовых переходов в железе для всей эволюции Земли впервые высказал В. А. Магницкий⁽¹⁾, однако дальнейшего развития эта идея не получила. Последнее, по-видимому, связано с тем, что существование электронно-фазовых переходов в железе пока не удалось обнаружить экспериментально с помощью опытов по ударному сжатию образцов, хотя эти опыты сами по себе и не противоречат возможности существования таких переходов в железе^(2, 3).

В настоящее время существование электронно-фазовых переходов экспериментально обнаружено у щелочных, щелочно-земельных, переходных и редкоземельных металлов Ca, Sc, V, Sr, Y, Zr, Nd, Rb, Cs, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Lu⁽³⁾. В большинстве случаев переходы связаны с перемещением s-электронов на d и f уровни, а в некоторых случаях и на p уровни. Во всех случаях экспериментально обнаруживаются только те переходы, при которых орбиталь s полностью освобождается от электронов⁽³⁾.

Железо в нормальном состоянии характеризуется электронной конфигурацией $3d^6 4s^2$, поэтому теоретически у железа под влиянием давления может произойти две электронных перестройки: $3d^6 4s^2 \rightarrow 3d^7 4s^1 \rightarrow 3d^8 4s^0$. Каждая из таких перестроек неизбежно должна сопровождаться изменением химических свойств элемента. В частности, после первой электронной перестройки у железа могут появиться свойства одновалентного металла, связанные с возможностью образования в этом состоянии сильных σ-валентных связей. Высшие валентности железа при этом определяются тремя дополнительными (σ и π)-связями, проявление которых, однако, существенно зависит от конкретного кристаллического поля и свойств лигандов химического соединения.

Таблица 1

Элемент	Электронная конфигурация свободного атома	Конфигурация неспаренных электронов в кристаллическом поле	Тип кристаллической решетки ⁽⁴⁾ (устойчивые фазы при обычной температуре)
β-Sc	$3d^1 4s^2$	$3d^{(2)} 4s(1)$	к. г. ц.
Ti	$3d^2 4s^2$	$3d^{(3)} 4s(1)$	г. п. у.
V	$3d^3 4s^2$	$3d^{(4)} 4s(1)$	к. о. ц.
Cr	$3d^5 4s^1$	$3d^{(5)} 4s(1)$	»
Mn	$3d^5 4s^2$	$3d^{(5)} 4s(0)$	» *
Fe	$3d^6 4s^2$	$3d^{(4)} 4s(0)$	»
Co	$3d^7 4s^2$	$3d^{(3)} 4s(0)$	г. п. у.
Ni	$3d^8 4s^2$	$3d^{(2)} 4s(0)$	к. г. ц.

* Устойчивый при обычной температуре α-марганец обладает решеткой, близкой к к. о. ц., но с атомами, расположенными менее симметрично.

$\rho_2 = 10,9-12,0 \text{ г/см}^3$ на его подошве. Наилучшие совпадения с массой и моментом инерции Земли (с точностью до 0,01%) получаются, если для внешнего ядра принять близкие к средним значения плотности $\rho_1 = 9,8 \text{ г/см}^3$ и $\rho_2 = 11,6 \text{ г/см}^3$, а для внутреннего ядра (без его внешнего слоя F) использовать значения плотности сплава $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$. В этом случае плотность внутреннего ядра на его поверхности и в центре Земли оказывается равной соответственно $\rho_3 = 13,0$ и $\rho_4 = 13,4 \text{ г/см}^3$ * (плотность сплава Fe-Ni рассчитывалась по кривым сжатия железа и никеля, приведенным в (2, 3)).

В связи с молекулярным строением решетки Fe_2O , можно сделать еще один интересный вывод: температура плавления этого вещества не должна быть высокой. Действительно, слабые дипольные и $d\pi$ -взаимодействия, существующие между отдельными молекулами Fe_2O , могут легко разрушаться тепловыми колебаниями молекул. Эта особенность Fe_2O очень хорошо соответствует факту жидкого состояния вещества внешнего ядра Земли.

Приведенные соображения о химии железа $3d^4s^1$ и свойствах его окислов, позволяют с определенной уверенностью высказать предположение, что внешнее ядро Земли состоит из одновалентной окиси железа Fe_2O . Внутреннее ядро при этом естественнее всего представить чисто железным или железо-никелевым (по аналогии с металлическими метеоритами). Не исключено, что во внутреннем ядре железо находится в состоянии $3d^4s^0$. Об этом, в частности, свидетельствует экстраполяция значений давлений вторых электронно-фазовых переходов элементов ряда $K-V$ на элементы группы железа. Для элементов K ($P_{II \text{ теор}} = 0,2 \text{ Мбар}$), Ca ($P_{II \text{ эксп}} = 0,39 \text{ Мбар}$), Sc ($P_{II \text{ эксп}} = 0,91 \text{ Мбар}$) и V ($P_{II \text{ эксп}} = 1,64 \text{ Мбар}$) давление $s-d$ -перехода примерно линейно увеличивается с увеличением порядкового номера элемента, поэтому можно ожидать, что для железа $P_{II} = 2,5-3 \text{ Мбар}$. Полученная оценка давления второго перехода в железе очень неплохо совпадает с давлением на поверхности внутреннего ядра Земли $P_{II} = 3,17 \text{ Мбар}$ (6).

Выделяющиеся из ядра Земли при распаде железистых силикатов кремнезем и кислород в процессе эволюции Земли должны были существенно изменить минералогический состав пород мантии, а процессы зонной плавки (?), протекающие в астеносфере, привести к изменению распределения порообразующих минералов между верхней и нижней мантией. В частности, благодаря этим процессам нормативный кремнезем, находящийся при больших давлениях в плотнейшей фазе стипперита, и окислы железа могут преимущественно концентрироваться в нижней мантии, а легкие фракции мантийного вещества — магнезиальные силикаты и алюмосиликаты — станут мигрировать в верхнюю мантию.

Расчет химического состава Земли по рассматриваемой модели (с учетом сделанных предположений) приведен в табл. 2. Обращает на себя внимание малое отношение $\text{SiO}_2/\text{MgO} + \text{FeO}$ в первичном веществе Земли. Это показывает, что в первичном веществе основные пироксены (Mg, Fe) SiO_3 , по-видимому, полностью отсутствовали и на 70% оно состояло из оливина ($\text{Mg}_{0,37}, \text{Fe}_{0,63}$) SiO_3 . В составе современной мантии (в сумме по верхней и нижней ее частям) нормативного оливина ($\text{Mg}_{0,8}, \text{Fe}_{0,2}$) SiO_3 только 42,9%, а нормативного гиперстена ($\text{Mg}_{0,8}, \text{Fe}_{0,2}$) SiO_3 45,5%. Отсюда следует, что основные пироксены могли образоваться на планетной стадии развития вещества Земли. Плотность пироксенов, кристаллизующихся при больших давлениях в ильменитовой фазе, примерно на 15% выше плотности оливинов, находящихся в шпинелевой фазе (8). Поэтому можно предположить, что основная масса пироксенов (энстатита) сосредоточена в нижней мантии, а в верхней мантии преобладают оливины.

* Для сравнения приведем соответствующие цифры по общепринятой модели «А» К. Е. Буллена: $\rho_1 = 9,7$; $\rho_2 = 11,9$; $\rho_3 = 12,0$; $\rho_4 = 12,3 \text{ г/см}^3$ (6).

Химический состав Земли

Химические соединения и элементы	Современный состав			Состав первичного вещества	
	оболочка	внешнее ядро	внутреннее ядро	в целом	каменной фракции
SiO ₂	47,04	—	—	32,27	37,76
TiO ₂	0,30	—	—	0,20	0,23
Al ₂ O ₃	3,90	—	—	2,71	3,17
Cr ₂ O ₃	0,30	—	—	0,20	0,23
FeO	13,09	—	—	25,31	29,64
NiO	0,30	—	—	0,20	0,23
MnO	0,20	—	—	0,15	0,17
MgO	31,37	—	—	21,38	25,03
CaO	2,60	—	—	1,80	2,10
Na ₂ O	0,60	—	—	0,42	0,49
K ₂ O	0,20	—	—	0,15	0,17
Fe ₂ O	—	100,0	—	—	—
P ₂ O ₅	0,10	—	—	0,07	0,08
Fe *	—	—	73,0	14,36	—
Ni	—	—	8,0	0,18	—
FeS **	—	—	19,0	0,60	0,70
Ср. ат. вес	22,7	42,5	53,9	29,7	25,2

* Суммарное железо: $34,44\% = 14,36$ (свободное) + $20,08\%$ (связанное).

** Предполагается, что основная масса FeS сосредоточена в слое F внутреннего ядра.

В веществе метеоритов, особенно в металлических фракциях, обычно бывает растворено и небольшое количество водорода (⁹). Водород — наиболее легко поддающийся окислению элемент. Поэтому выделяющийся из ядра кислород еще на ранних стадиях развития Земли (а в это время процессы дифференциации вещества происходили особенно бурно) прежде всего должен был прореагировать именно с водородом. Этим, по-видимому, можно объяснить образование океанов уже в доархейское время.

В последующие геологические эпохи основной объем выделяющегося из ядра Земли кислорода уходил на окисление оставшихся в мантии свободного железа, углерода и некоторых других элементов. Лишь после того, как основная масса этих элементов оказалась окисленной, свободный кислород через рифтовые зоны смог поступать в атмосферу. По-видимому, это важное для жизни на Земле событие произошло в конце протерозоя. В дальнейшем, с каждым новым орогенетическим циклом, поступление кислорода в атмосферу увеличивалось.

По рассмотренной модели, за время существования Земли должно было выделиться $4,8 \cdot 10^{37}$ эрг энергии, из них $2,3 \cdot 10^{37}$ эрг за счет гравитационной дифференциации вещества и $2,5 \cdot 10^{37}$ эрг за счет окисления свободных элементов.

Институт океанологии им. П. П. Ширшова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Магницкий, Основы физики Земли, М., 1953. ² Л. В. Альтшулер, УФН, 85 (2), 197 (1965). ³ Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, УФН, 96 (2), 193 (1968). ⁴ Г. Реми, Курс неорганической химии, 2, М., 1969. ⁵ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, 2, М., 1969. ⁶ К. Е. Буллен, Введение в теоретическую сейсмологию, М., 1966. ⁷ А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, М., 1967. ⁸ А. Э. Рингвуд, А. Мейджор, Превращения в пироксенах при высоком давлении. В сборн. Петрология верхней мантии, М., 1968. ⁹ Е. Л. Кринов, Метеориты, М.-Л., 1948.