

地核中的轻元素及其地核动力学意义

黄钰倩¹, 蒋刚¹, 张友君^{1,2*}

1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065; 2. 成都理工大学 行星科学国际研究中心, 成都 610059

摘要: 地核, 作为地球最深处, 分为熔融外核和固态内核。地震学与宇宙化学观测揭示地核主要由铁镍合金和一定量轻元素组成, 比如硫、硅、氧、碳和氢等。这些轻元素的存在有助于解释地核的密度亏损, 为地核的对流提供能量。明确地核中轻元素的种类、含量及铁-轻元素合金的物理性质, 对理解地核对流、内核结晶和各向异性等动力学问题至关重要。本文探讨了高温高压条件下铁-轻元素合金的密度、声速和相图关系, 为地核轻元素的成分和含量提出限定。从地核凝固行为、电-热输运性质和内核各向异性等方面探讨了地核中的轻元素对地核的物理性质和动力学过程的影响, 强调了精确限定地核轻元素组成和分布的重要性。

关键词: 地核轻元素; 高温-高压物性; 内核结晶; 地核动力学

中图分类号: P591+.2 文章编号: 1007-2802(2025)01-0051-21 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240128

Light elements in the Earth's core and implications for core dynamics

HUANG Yu-qian¹, JIANG Gang¹, ZHANG You-jun^{1,2*}

1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. International Center for Planetary Science, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: The Earth's core, as the deepest layer, consists of a liquid outer core and a solid inner core. Seismological and cosmochemical observations revealed that the core is primarily composed of an iron-nickel alloy and a certain amount of light elements including S, Si, O, C and H. The presence of these light elements are helpful to explain the density deficit of the core and to provide energy for the convection in the core. Determining the types and contents of light elements, as well as the physical properties of iron-light element alloys, is crucial for understanding the core dynamics, such as core convection, crystallization, and the anisotropy of the inner core. Here, in order to provide constraints on the content of light elements in the core, we have discussed the density, sound velocity, and phase diagrams of iron-light element alloys under high temperature and high pressure conditions. We have also explored the effects of light elements on the core's physical properties and dynamic processes, including solidification behavior, electrical and thermal transport properties, and the anisotropy of the inner core. Furthermore, we have emphasized the critical importance of accurately determining the composition and distribution of light elements within the core.

Key words: light elements in the core; physical properties under high temperature and high pressure; crystallization of the inner core; dynamics of the Earth's core

0 引言

地核占据了地球总质量的32%, 由液态外核和固

态内核组成, 位于地下约2890 km处(图1)。地核处于极端压力(135~360 GPa)和温度(4000~7000 K)环境。探究地核的物质组成和物理特性是一项充满挑战

收稿编号: 2024-0150, 2024-08-11 收到, 2024-09-30 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42074098)

第一作者简介: 黄钰倩(1997—), 女, 博士研究生, 研究方向: 地球物理. email: 2022326060005@stu.scu.edu.cn

*通信作者简介: 张友君(1986—), 男, 研究员, 研究方向: 高压物理和地球物理. email: zhangyoujun@scu.edu.cn

引用此文:

黄钰倩, 蒋刚, 张友君. 2025. 地核中的轻元素及其地核动力学意义. 矿物岩石地球化学通报, 44(1): 51–71

Huang Y Q, Jiang G, Zhang Y J. 2025. Light elements in the Earth's core and implications for core dynamics. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 44(1): 51–71

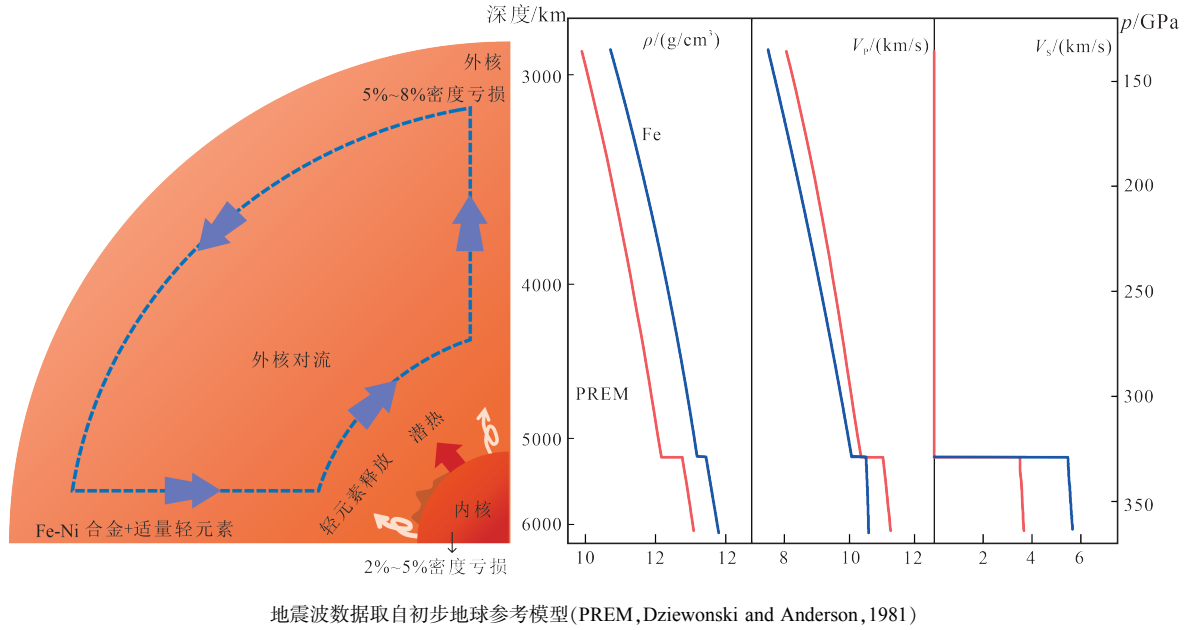


图1 地核结构示意图以及高温高压下纯铁密度和声速与地震波数据的对比

Fig.1 The structure of Earth's core and comparison of densities and sound velocities of pure iron under high temperature and high pressure with seismological observations

的任务。自20世纪50年代以来,地震学观测和陨石学研究揭示了地核主要由铁(镍)合金构成(Birch, 1952, 1960, 1964)。如图1所示,结合关于铁在高温高压下的密度研究(Dziewonski and Anderson, 1981; Vočadlo et al., 2003; Dewaele et al., 2006; Irving et al., 2018; Kuwayama et al., 2020),外核和内核分别存在5%~8%和2%~5%的密度亏损(在同等温压条件下地核的密度相对于纯铁密度的偏差)(Birch, 1952; Poirier, 1994; Anderson and Isaak, 2002; Komabayashi and Fei, 2010)。因此在富铁的地核中还可能有一定量轻元素,这些元素具有较低的原子序数和原子质量。基于宇宙化学、地球化学和矿物物理学研究,碳、氢、氧、硫、硅等元素由于其较强的亲铁性和较高的宇宙丰度,被认为是最可能存在于地核中的候选轻元素(Poirier, 1994; Li and Fei, 2007; Huang et al., 2010; Hirose et al., 2013)。

长期以来,国内外学者对铁-轻元素合金在高温高压条件下的物理特性进行了广泛的研究(Zhang and Yin, 2012; Zhang et al., 2016; Hirose et al., 2021)。研究发现轻元素不仅降低了铁的密度(Morard et al., 2013; Saitoh et al., 2017; Yang et al., 2019; Komabayashi, 2020; Bajgain et al., 2021; Young et al., 2021; Yang et al., 2023b),还在一定程度上降低了纯铁的熔点,影响地核的热结构和内核的演化历程(Seagle et al., 2008; Lord et al., 2009; Morard et al., 2017a; Tagawa et al., 2022b; Hikosaka et al., 2022)。同时,轻元素也

会影响地核条件下铁的声速和泊松比(Huang et al., 2011; Badro et al., 2014; Shimoyama et al., 2016; Nishida et al., 2016),从而揭示内核异常弹性特性的物理机制(图1)。其中,高温高压实验表明碳元素在解释内核的超低剪切波速和高泊松比方面可能发挥了重要作用(Chen et al., 2014; Prescher et al., 2015)。近期的分子动力学计算进一步指出,内核的异常弹性特性还可能与碳、氢和氧在内核条件下以超离子态的存在有关(Wang et al., 2021; He et al., 2022; Yang et al., 2023a);同时,超离子态氢元素被认为可能是导致内核不均匀性和各向异性的原因(Sun et al., 2023)。除此之外,轻元素还显著降低了地核中纯铁的热导率,这为解释“新的地核悖论”提供了可能的途径(de Koker et al., 2012; Seagle et al., 2013; Suehiro et al., 2017; Williams, 2018)。轻元素的含量和赋存形式对地核的动力学过程至关重要。在内核的结晶过程中,轻元素的释放为地核发电机提供了必需的能源;早期熔融核中轻元素的析出还可能对34亿年前古地球发电机的运行做出了重要贡献(Du et al., 2019; Mittal et al., 2020)。因此地核中的轻元素组成对于理解内核的物理特性尤为关键,也为认识地核内部复杂结构提供了重要线索,为地核动力学的研究提供了重要见解。

然而,目前学界对地核中轻元素的具体组成、含量及存在形式尚未达成共识。高温高压下的矿物物理学实验结合地震波观测数据(Dziewonski and Anderson, 1981; Irving et al., 2018),倾向于认为地核是一个

贫氧环境(Huang et al., 2011)。但第一性原理的计算结果暗示地核中可能含有较高比例的氧,这与实验观测存在明显差异(Badro et al., 2014)。宇宙化学研究通过分析地球与富含挥发分的球粒陨石的C/S比(Dreibus and Palme, 1996),提供了地核碳元素含量的估计值(1.1%, 质量分数, 下同; Wood et al., 2013),尽管这些估计与地球化学模型的预测值存在偏差(0.1%~0.7%; Zhang and Yin, 2012; Fischer et al., 2020)。基于地核中铁-轻元素合金的相图关系(Tateno et al., 2018; Yokoo et al., 2019; Tao and Fei, 2021; Hasegawa et al., 2021),轻元素的不确定性使得我们对地核组分的结构缺乏明确的认知。轻元素的赋存形态(固溶体、化学计量化合物或超离子态),还显著地影响了地核组分的弹性、热力学和电-热输运性质。这些性质的差异进一步导致了我们对地核温度梯度、热分层和地核结晶时间等关键特性的认识不足,进而影响了对地核对流和各向异性物理机制的理解。因此,深入研究地核中的轻元素,对于揭示地核的物理状态和动力学过程具有重要的科学意义。

本研究综合分析了高温高压条件下铁-轻元素合金的物理性质,目的在于对地核中轻元素的潜在含量进行更为系统的限定性分析。进一步地,文章探讨了轻元素如何影响地核的结晶过程、对流模式及各向异性等关键动力学行为。尽管在界定地核组分和理解其动力学行为方面存在显著挑战,但克服这些挑战对于解决21世纪地球科学的关键问题具有至关重要的意义。

1 铁-轻元素合金在地核温压下的物性研究

1.1 密度和波速

金刚石压砧和冲击波高温高压实验技术的进步极大地推动了对地核条件下铁和铁-轻元素合金的状态方程和声速的研究(Kuwayama et al., 2020; Miozzi et al., 2020a; Ikuta et al., 2022; Zhang Y J et al., 2023)。表1和表2总结了一些典型的研究成果,与地震学数据相结合,为地核轻元素的存在提供了关键性约束。

如表1所示,在静高压实验中,激光加热金刚石压砧技术(LHDAC)结合同步X射线衍射(XRD)被广泛用于原位测量铁-轻元素合金的结构和晶格参数,进而构建其等温状态方程(Fischer et al., 2014)。从表2中可知,静高压实验中测量铁合金在高温高压下的声速,可以通过皮秒声学测量技术(PA; Edmund et al., 2019)、超声波脉冲回波重叠技术(Terasaki et al., 2019)、核非弹性散射(NIS; Prescher et al., 2015)、非弹性X射线散射(IXS; Nakajima et al., 2015)和高能量

分辨率非弹性X射线散射技术(HERIXS; Mao et al., 2012)以及核共振非弹性X射线散射(NRIXS; Gao et al., 2011)等。动高压实验技术结合电探针测试系统可以直接确定铁合金Hugoniot状态方程(Huang Y Q et al., 2022);同时,全光纤激光干涉测速系统(DISAR)的应用使得在极端条件下可直接测量铁合金的纵波和体波声速(Zhang et al., 2016)。理论计算主要包括第一性原理计算和从头算分子动力学模拟。计算和实验结果对地核条件下铁合金的状态方程和声速性质提供了深入的理解。结合地震学测量模型,我们能够对轻元素的含量范围进行限定,从而为理解地核的物理特性提供了重要的理论基础。

1.1.1 熔融态铁-轻元素体系 在液态外核中,密度和纵波声速是两个关键的观测参数(图2)。然而,液态物质的结构无序性为静态高温高压原位XRD技术进行密度测量带来了挑战,从XRD扩散信号中确定的密度伴随着高达10%的不确定性(Ikuta et al., 2016)。最近研究表明从XRD漫散射信号中确定的密度不确定度可大幅缩小(Kuwayama et al., 2020),从而有望实现对液态铁合金在地核条件下密度的精确测量。纵波声速 V_p 与物质的压缩性和Grüneisen等物理参数密切相关,同时也是构建液态状态方程的关键参量之一。

Badro等(2014)以及Umemoto和Hirose(2020)分别利用从头算分子动力学和第一性原理分子动力学方法,从密度和声速两个关键方面对轻元素含量进行了限定。研究普遍认为,在较高的ICB边界温度下(6000~6300 K),氧(O)是外核中不可或缺的轻元素。早期的LHDAC实验支持了这一结论,表明氧和硅(Si)能够通过液态铁与熔融地幔的高温高压反应进入外核,并且随着压强的增加,这种趋势更加显著(Takafuji et al., 2005)。氧元素由于与固态铁的不相容性,大部分从不断生长的内核中排出,这解释了内核与外核之间存在的密度差异。如图2a所示,Fe_{83.3}O_{16.7}合金(含5.4%的氧含量)可同时满足外核密度和声速要求(Badro et al., 2014)。这一结果与最近第一性原理分子动力学计算一致,状态方程和热力学性质表明外核中的氧含量应低于6.1%(Xie et al., 2024)。此外,当ICB边界温度较低(5400 K)时,理论计算指出氢(H)可能是外核中的主要轻元素(Umemoto and Hirose, 2020)。高温高压计算研究表明,大约1%的氢可满足外核的声速和密度要求(图2; Umemoto and Hirose, 2015)。因此在熔融态下,氢元素对铁密度和声速的影响可能比氧元素更显著,意味着在外核多元组分中,氢元素含量可能明显低于氧元素。

实验研究在液态Fe-轻元素二元合金的密度和声速方面也取得了较大进展,表1和表2的研究成果表明,为

表 1 基于铁-轻元素合金状态方程限定地核轻元素的典型实验和理论研究总结

Table 1 Summary of experimental and theoretical studies on the light elements in the Earth’s core determined by using equations of state of iron-light element alloy

轻元素	研究方法	研究对象	对地核轻元素的限定	参考文献
C	理论-从头算分子动力学	固态-Fe ₇ C ₃	必须排除Fe ₇ C ₃ 作为地球内核的主要成分	Li et al., 2016
	实验-静高压	固态-Fe ₇ C ₃	内核碳含量5.1%~7.9%	Chen et al., 2012
	实验-动高压	固态-Fe ₃ C	内核碳含量2.81%	Hu et al., 2019
	实验-静高压	固态-Fe、Fe-0.31C和Fe-1.37C	内核碳含量0.43%~1.3%	Yang et al., 2019
	实验-动高压	固态-Fe-1.5C合金	内核碳含量2.2%	Huang Y Q et al., 2022
	实验-静高压	液态-Fe-1.5C合金	地核碳含量:1.8%~3.7%	Morard et al., 2017b
	实验+理论-静高压+第一性原理分子动力学	液态-Fe ₉₀ Ni ₁₀ -3%C和Fe ₉₀ Ni ₁₀ -5%C	外核碳含量:1.7%~2.5%	Zhu et al., 2021
	理论-第一性原理分子动力学	液态-Fe和Fe ₇ C ₃	Fe ₇ C ₃ 可能不存在于地核中	Yokoo et al., 2024
	理论-第一性原理分子动力学	液态-Fe-4C、Fe-6C和Fe-9C	外核碳含量0.3%~2.0% 外核可能是最大的陆地碳库	Bajgain et al., 2021
H	实验-静高压	固态-非磁性fcc-FeH	内核氢含量0.8%~0.9%	Tagawa et al., 2022a
	理论-从头算分子动力学	固态-FeH _x	内核氢含量0.26%~0.34%	Yang et al., 2023a
	理论-密度泛函理论	固态-Fe-H合金	内核氢含量0.21%~0.92%	Yang et al., 2022
	理论-密度泛函理论	Fe-H二元体系	密度限定外核氢含量0.54%~1.10% 内核氢含量0.10%~0.22%	Yang et al., 2023b
O	实验-动高压	固态-Fe-9O	内核氧含量7.0(1.2) %	Young et al., 2021
	实验-静高压	固态-Fe0.95O	外核氧含量22.5%~23.9%	Sata et al., 2010
	理论-第一性原理分子动力学	液态-Fe-x%O(x=0, 2.8, 6.1, 9.9)	外核氧含量不高于6.1%	Xie et al., 2024
S	实验-静高压	固态-Fe-S	外核硫含量19.3%~19.5%	Sata et al., 2010
	实验-静高压	固态-四方Fe ₃ S	外核硫含量16%	Thompson et al., 2020
	实验-静高压	液态-Fe-5Ni-12S	外核硫含量2.5%~6%	Morard et al., 2013
	实验-沉浮法	液态-Fe-10S	外核硫含量10%	Balog et al., 2003
Si	实验+理论-静高压+从头算	固态-Fe-9Si 固态-FeSi	内核硅含量6%~8% 外核硅含量11%	Fischer et al., 2014
	实验-动高压	固态-Fe-8.6Si	内核硅含量8.6±2.0% 外核硅含量3.8±2.9%	Huang et al., 2019
	实验+理论-静高压+第一性原理	Fe-16Si	外核硅含量11.3±1.5%	Fischer et al., 2012
	实验-静高压	液态- Fe-5Ni-15Si	密度限定外核硅含量2%~5%	Morard et al., 2013
	实验-动高压	液态-Fe-9Ni-10Si	外核硅含量10%	Zhang et al., 2014

了弥补密度亏损,所需的轻元素含量通常高于声速要求,这意味着单一轻元素很难同时满足外核的双重限制。以液态Fe-C体系为例,实验研究显示,尽管外核的密度亏损需要较高的碳含量(1.7%~1.8% C; Morard et al., 2017b; Zhu et al., 2021),但实际上仅需要0.45%-0.9% C就能满足声速的要求(Nakajima et al., 2015; Zhu et al., 2021)。这一发现与理论计算的结果存在显著差异,后者预测需要更高的碳含量(5%~7%或1%~4%)来解释地震波测量数据(Bajgain et al., 2021)。

对液态Fe-Si合金在高压条件下的研究表明,硅元素显著提高了液态铁的声速(图2b、2c),这对外核中硅含量的上限提出了限制。为满足液核声速要求,外推

实验结果表明外核中硅含量的上限为1.9%,但这与密度亏损所需的4%~4.8%硅含量存在明显差距(Nakajima et al., 2020)。通过使用二级轻气炮动高压技术对Fe-9Ni-10Si合金进行的研究进一步指出,在高达280 GPa的压强下,密度和声速的测量结果限定了外核中硅的含量分别约为10%和6%(Zhang et al., 2014, 2016),并提出外核组分可能是Fe-5.4% Ni-6% Si-2.1% S-0.9% O(图2b)。相比于氢和碳元素而言,硅可能是地核中的主要轻元素,若考虑其他轻元素对铁密度和声速的影响,硅元素的含量不应超过10%。

在考虑三元体系时,Fe-0.8% O-5.8% Si和Fe-3.7% O-1.9% Si合金被认为可能是外核的主要成分

表 2 基于铁-轻元素合金高温高压声速限定地核轻元素的典型实验和理论研究总结

Table 2 Summary of experimental and theoretical studies on the light elements in the Earth’s core determined by using sound velocities of iron-light element alloys under high temperature and high pressure

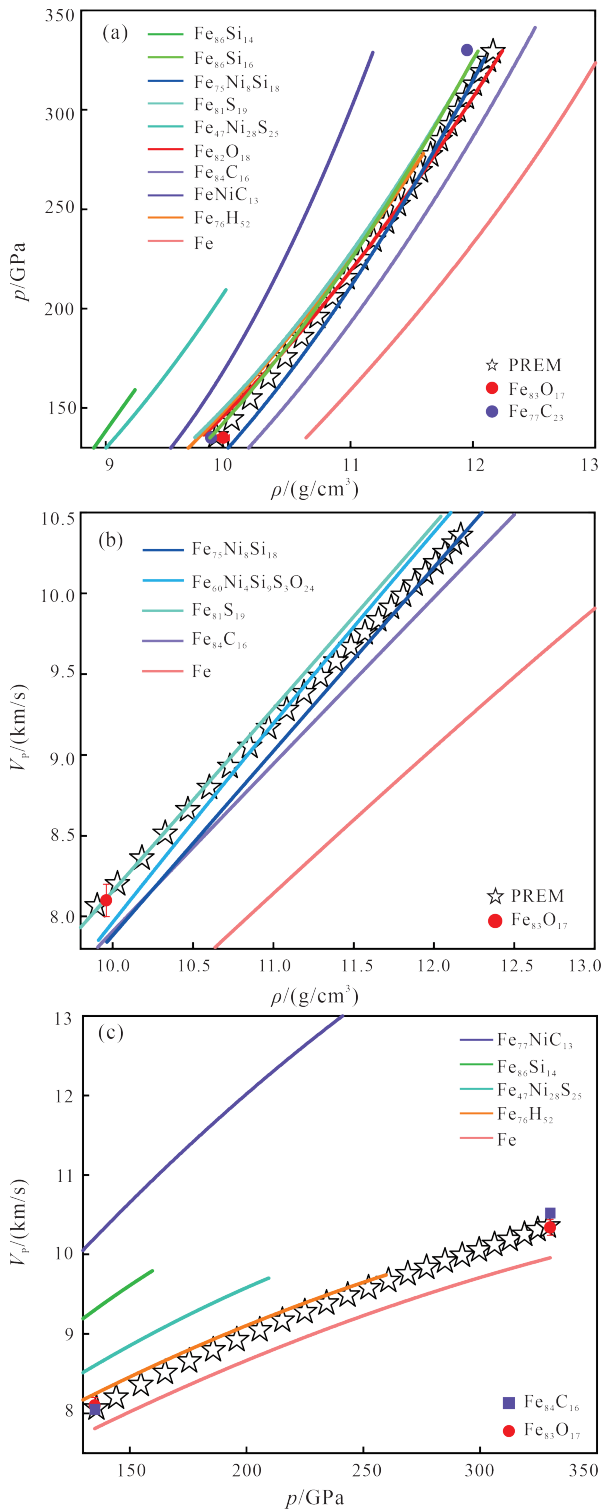
轻元素	研究方法	研究对象	对地核轻元素的限定	参考文献
C	理论-从头算分子动力学	固态-Fe ₇ C ₃	Fe ₇ C ₃ 不是地核中碳元素的主要赋存相	Li et al.,2016
	实验-NIS	固态-正交相Fe ₇ C ₃	碳可以解释内核弹性特性	Prescher et al.,2015
	实验-NRIXS	固态-Fe ₇ C ₃	地核整体碳含量0.3%,内核碳含量8.4%	Chen et al.,2014
	实验-NRIXS	固态-Fe ₃ C	内核成分为富碳铁合金	Chen et al.,2018
	实验-IXS	液态-Fe ₈₄ C ₁₆	外核中碳含量最高1.2%	Nakajima et al.,2015
	实验+理论-静高压+第一性原理分子动力学	液态-Fe90Ni10-3% C和Fe90Ni10-5% C	外核碳含量:0.45%~0.75%	Zhu et al.,2021
H	理论-从头算分子动力学	固态-hcp-Fe ₆₄ H ₄ ,三元Fe ₆₀ Si ₄ H ₄ ,Fe ₆₀ Si ₄ H ₈	内核氢含量0.03%~0.23%	Wang et al.,2021
	理论-第一性原理分子动力学	液态-Fe ₁₀₀ H ₂₈ ,Fe ₈₈ H ₄₀ 和Fe ₇₆ H ₅₂	外核氢含量1.02%	Umemoto and Hirose,2015
	实验-IXS	固态-dhcp-FeH _x (x≈1)	内核氢含量0.23%	Shibazaki et al.,2012
	实验-PA	固态FeH _x	内核中存在氢	Wakamatsu et al.,2022
	实验-NRIXS	固态-FeH _x	内核组分可能为FeH _x	Mao et al.,2004
	实验-NRIXS	固态-FeH _x	外核氢含量0.8%~1.3%	Thompson et al.,2018
S	实验- IXS	液态-Fe ₄₇ Ni ₂₈ S ₂₅ 和Fe ₆₃ Ni ₁₂ S ₂₅	外核硫含量5.8%~7.5%	Kawaguchi et al.,2017
	实验-DISAR	液态-Fe-11.8 % S	外核硫含量6%	Huang et al.,2018
	理论-第一性原理分子动力学	液态-Fe-S合金	外核硫含量最高3.5%	Fu et al.,2020
Si	实验-PA	固态-hcp-Fe-5%Si	硅不是内核中唯一的轻元素	Edmund et al.,2019
	实验-HERIXS	固态-hcp-Fe和hcp-Fe _{0.85} Si _{0.15}	内核硅含量8%	Mao et al.,2012
	实验-IXS	固态-hcp-Fe和hcp-Fe-9Si	内核硅含量最高3±2%	Antonangeli et al.,2018
	实验-HERIXS+NRIXS	固态-hcp-Fe和hcp-Fe _{86.8} Ni _{8.6} Si _{4.6}	硅是地核中的主要轻元素	Liu J et al.,2016
	实验-IXS	固态-hcp-Fe _{0.89} Ni _{0.04} Si _{0.07}	内核硅含量1%~2%	Antonangeli et al.,2010
	理论-从头算分子动力学	固态-hcp-Fe-3.25Si,hcp-Fe-6.7Si	内核组分可能不是hcp-Fe-Si二元合金	Martorell et al.,2016
	实验-IXS	液态-Fe ₈₄ Si ₁₆	硅不是地核主要轻元素	Nakajima et al.,2020
多种二元、三元合金	实验-DISAR	液态-Fe-9Ni-10Si	外核组分可能含6% Si,2% S和1%~2.5% O	Zhang et al.,2016
	理论-从头算分子动力学	固态-hcp-Fe-C,hcp-Fe-S和hcp-Fe-Si; hcp-Fe-Si-C,hcp-Fe-Si-S和hcp-Fe-S-C	内核组分为hcp-Fe ₆₀ Si ₂ C ₂	Li et al.,2018
	理论-从头算分子动力学	固态-FeH _{0.25} ,FeO _{0.0625} 和FeC _{0.0625}	内核中氢、氧和碳元素以超离子态形式赋存	He et al.,2022
	理论-从头算分子动力学	液态-Fe _{1-x} Ni _x ;Fe _{1-x} C _x ; Fe _{1-x} O _x ;Fe _{1-x} Si _x ;Fe _{1-x} S _x (x=8.3和16.7 mol %)	地核主要成分是硅和氧,挥发性元素S和C含量<1%	Badro et al.,2014

(Badro et al.,2014;Komabayashi,2020)。尽管这些估算是基于对地核条件下可能的化学组成的理论分析,但对外核组分提供了可能的限定,并缩小了轻元素的含量范围。同时也表明,硅元素作为主要轻元素存在于外核时,氧元素含量较低,这可能是由于在高温高压的地核条件下,硅和氧在液态铁中的溶解度和分配行为受到限制。

这些研究结果对于理解外核的化学组成至关重要,但同时也揭示了在地核极端条件下对铁合金物性进行准确测量的复杂性。特别是,不同实验方法对轻元素含量的限定结果存在显著差异(表1、表2),这不仅对地核组分的确定提出了挑战,也对地核模型的构建带来了不

确定性。特别是在硫元素含量的研究上,如图2所示,基于Fe-Ni-S体系的密度和声速测量,外核中硫的含量被限定在5.8%~7.5%的范围内(Kawaguchi et al.,2017)。然而,在更高的压强(211 GPa)和温度(6150 K)下,热力学模型预测硫含量的上限可能达到10%(Huang et al.,2018)。第一性原理分子动力学模拟也支持了这一结论(Fu et al.,2020),进一步强调了在地核温压条件下对轻元素含量进行准确限定的必要性。

1.1.2 固态铁-轻元素体系 地震波测量数据揭示了固态内核异常低的剪切波速($V_S=3.6$ km/s)和异常高的泊松比($\nu=0.44$),这些特性指示了内核的独特物理状态。图3总结了铁和铁合金在内核条件下的状态方



数据来源: Dziewonski 和 Anderson(1981); Badro 等(2014); Zhang 等(2014, 2016); Umemoto 和 Hirose(2015); Kawaguchi 等(2017); Huang 等(2018); Huang 等(2019); Kuwayama 等(2020); Nakajima 等(2020); Bajgain 等(2021); Zhu 等(2021); Xie 等(2024)

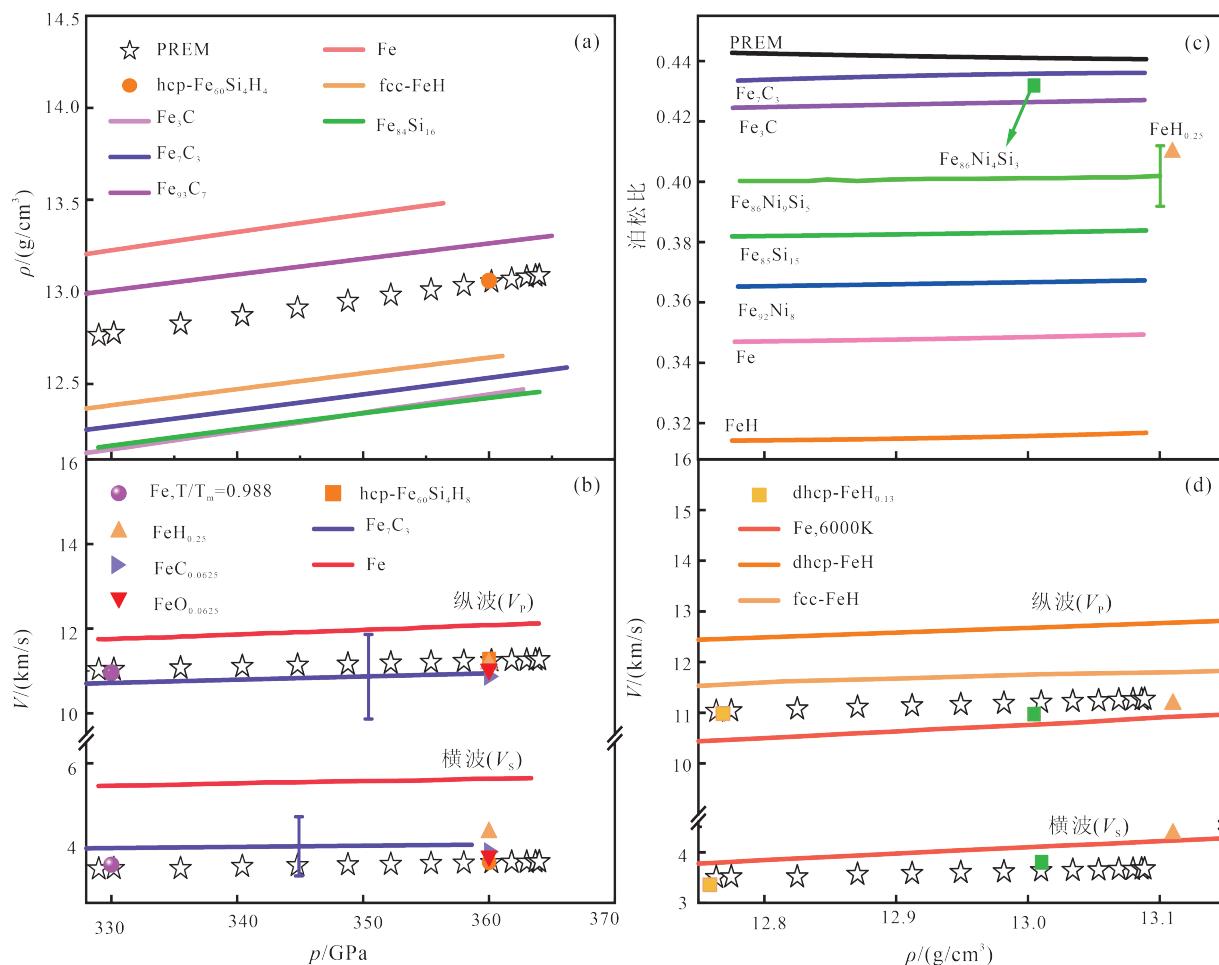
图2 熔融态铁与铁合金在外核条件下的密度和声速与 PREM数据对比

Fig.2 Comparisons of densities and sound velocities of the PREM, liquid iron and iron alloys under the outer core condition

程和声速的典型研究结果。早期的理论计算曾提出在地核条件下, hcp-Fe可能表现出强烈的预熔化剪切软化现象(图3b; Martorell et al., 2013), 这被认为是解释内核特征的一种可能机制。轻元素的加入可能会影响 hcp-Fe的预熔化效应(Martorell et al., 2016)。

碳元素在解释内核异常弹性性质方面具有显著作用。在高压和室温条件下, Fe-C化学计量化合物展现出与内核相似的高泊松比(图3c; Gao et al., 2008; Chen et al., 2014; Prescher et al., 2015), 这一发现为碳作为地核中主要轻元素成分的假设提供了有力支持。此外, 理论计算也证实, 在所有符合内核声速和密度要求的候选组分中, 碳元素扮演着不可或缺的角色, 进一步强化了碳在地核轻元素中的重要地位(Li et al., 2018)。研究者们提出了不同的机制来阐述Fe₇C₃化学计量化合物为何展现出与地球内核相似的低剪切波速和高泊松比。一方面, 这可能是由于熔化前的弹性软化; 另一方面, 这与Fe₇C₃中铁的压制自旋配对转变有关, 这一现象在多个铁-轻元素合金实验中已被观察到(Chen et al., 2012, 2018; Yang et al., 2023b)。尽管Fe₇C₃展现出了与内核一致的物理特性, 但由于其在地核条件下的密度较低, 它不太可能成为地核的主要组成成分(Li et al., 2016; Liu J C et al., 2016)。另一方面, 近期高温高压实验提出Fe-C固溶体合金可以满足内核密度要求(Yang et al., 2019; Huang Y Q et al., 2022), 且理论计算表明“间隙碳”可以显著提高铁的泊松比(Huang et al., 2024), 因此, 内核可能是一个含有碳元素的固溶体合金。

氢被认为是地球内核中的关键轻元素之一(Li et al., 2018; Wang et al., 2021)。如表2所示, 目前固态Fe-H合金声速测量主要依赖于静态DAC实验, 这些实验尚未达到地核的压强条件, 最高仅达100 GPa。在这些实验的压强范围内, FeH合金的磁性转变被发现对声速有显著影响。对于hcp-FeH, 0.23(6)%的氢含量能够符合PREM模型预测的内核密度和声速(图3; Shibazaki et al., 2012; Wang et al., 2021)。然而, 对于fcc-FeH, 可能需要更高含量的氢(0.8%~1.3%)来解释地震波观测到的物理特性(Mao et al., 2004; Thompson et al., 2018; Wakamatsu et al., 2022; Yang et al., 2022; Tagawa et al., 2022a)。近期的理论研究发现, 在超过4000 K的高温条件下, 氢原子在铁中表现出高度扩散性, 呈现出类似液体的流动性, 形成了所谓的“超离子态”, 兼具固体和液体特性(Umemoto and Hirose, 2015; Wang et al., 2021; He et al., 2022)。这种状态下的氢原子在固态铁和液态铁中具有相似的局部环境, 能够在Fe的固液相之间自由移动, 随着内核的生长



数据来源: Dziewonski 和 Anderson(1981); Mao 等(2001); Lin 等(2003); Gao 等(2008); Antonangeli 等(2010); Shibasaki 等(2012); Martorell 等(2013); Chen 等(2014); Prescher 等(2015); Liu J 等(2016); Liu J C 等(2016); Fei 等(2016); Hu 等(2019); Yang 等(2019); Wang 等(2021); Huang Y Q 等(2022); Huang H J 等(2022); He 等(2022); Ikuta 等(2022); Wakamatsu 等(2022)

图3 固态铁和铁合金在内核条件下的密度和声速与PREM数据对比

Fig.3 Comparisons of densities and sound velocities of the PREM, solid iron and iron alloys under the inner core condition

进入固态铁中。超离子态氢对铁的声速有显著的软化效果,与晶格氢增加声速的效应截然不同(图3)。基于密度的估计,内核中可能存在0.26%~0.34%的超离子态氢(He et al., 2022; Yang et al., 2023a)。此外,氧和碳元素在内核条件下也可能以超离子态形式存在,这可能对铁的剪切波声速产生显著降低的影响(He et al., 2022)。这样少量的超离子态碳、氢和氧元素可能满足地震波观测模型对内核波速的要求。这些研究为轻元素在内核条件下的赋存形式提供了新的视角,在内核中可能同时存在多种形态的轻元素,且其含量可能远低于我们以往基于单一物质形态下的研究结果。因此,未来还亟须开展相应的高温高压实验研究内核条件下Fe-H/O/C合金的相图关系和弹性性质以验证我们上述的猜测。

多元铁合金的研究也为理解内核的物理性质提供了新的视角。实验研究揭示,在地核压力和室温条件下,hcp-Fe-Ni-Si合金的泊松比与Fe₇C₃相近(图3c),

这一现象归因于硅和镍元素的协同效应:硅元素的加入提高了 V_p (Mao et al., 2012),而镍元素则降低了 V_s ,共同作用导致 V_p/V_s 值和泊松比显著增加(Antonangeli et al., 2010; Liu J et al., 2016)。此外,理论模型也提出,含有氢元素的hcp-Fe-Si合金可能为解释内核地震波观测数据提供了另一种途径(Wang et al., 2021)。进一步的从头算分子动力学计算显示,在Fe-Si-C-S体系中,含有碳元素的三元和四元合金成分能够同时满足内核的密度和声速特性要求(Li et al., 2018)。

实验和理论研究对固态和液态铁-轻元素体系在高温高压下的密度和声速进行了深入探讨,这些结果为地核中轻元素的种类和含量提供了初步的参考框架。然而,铁与轻元素的不同结合方式及其晶体结构的多样性,增加了对地核轻元素含量限定的复杂性。例如,实验上发现若硫以FeS形式存在,内核中的硫含量可能为3.9%;若以Fe₂S形式存在,则含量可能高达9.7%(Badro et al., 2007)。Fe-C体系的高温高压实验

也多次报告了类似的分歧(Chen et al., 2014; Hu et al., 2019; Huang Y Q et al., 2022)。因此,为了更准确地限定外核和内核中的轻元素含量,我们必须综合考虑轻元素在内外核之间的分配行为及其共晶成分。

1.2 相图关系

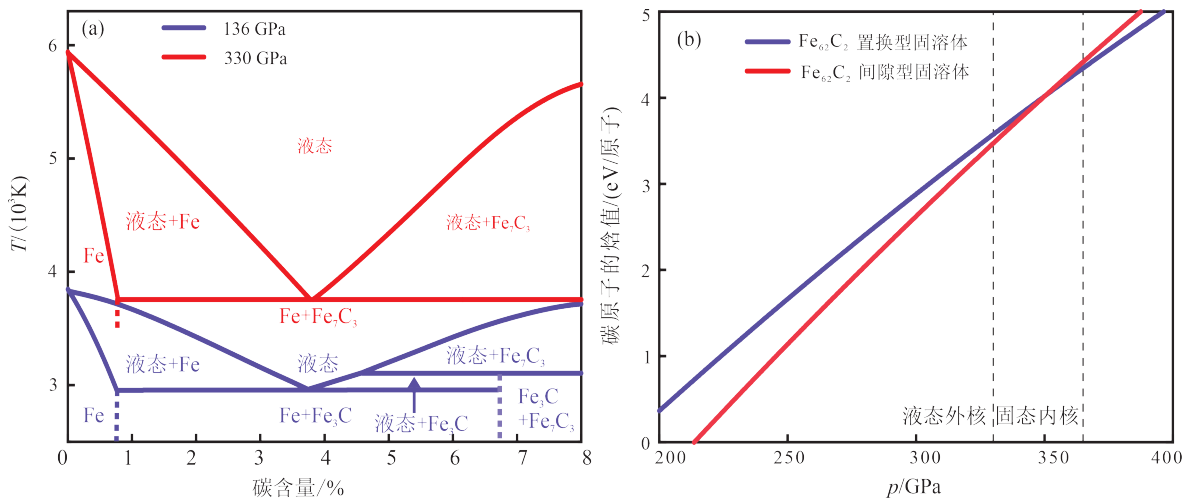
地核的长期冷却过程伴随着液态外核的结晶和固态内核的生长,这一过程受到铁-轻元素体系在内核-外核边界(ICB)条件下共晶行为的严格制约。轻元素在固态和液态铁之间的分配是确定地核成分的关键。在ICB观测到的显著密度跳跃($0.55\sim 0.82\text{ g/cm}^3$)表明,在内核结晶过程中,大量轻元素可能被留在液态外核中。这一现象排除了富轻元素相(例如 Fe_2S 、 FeSi 、 FeO 、 Fe_7C_3 或 FeH)成为内核主要组分的可能性,为地核组分的研究提供了重要的限制条件。

1.2.1 地核条件下铁-轻元素合金的相稳定结构 330 GPa压强下铁合金的固-液相关系是限定内核的物质组成和温度梯度的关键因素之一。结合LHDAC和同步辐射XRD技术,二元铁合金在高压下的相图关系得到了深入研究,并发现压强条件和轻元素含量的变化显著影响着共晶结构的稳定性(Mashino et al., 2019; Yokoo et al., 2024)。在Fe-C体系高温高压熔化实验中,观察到211 GPa时 Fe_3C 稳定存在,直到255 GPa分解成Fe和 Fe_7C_3 (Mashino et al., 2019)。高温高压冲击实验认为 Fe_3C 在245 GPa时仍保持稳定,在此压强条件范围内没有观察到明显的相变或分解现象(Hu et al., 2019)。静高压实验提出 Fe_7C_3 形式的共晶结构在205 GPa和3700 K的条件下显示出正交

晶系结构,这表明其在极端条件下的稳定性(Prescher et al., 2015)。最近的理论计算结果预测了Fe-C体系在330 GPa条件下的相图,从图4a可知,内外核边界处的第一结晶相可能是 Fe_7C_3 (Yokoo et al., 2024)。然而,这对应着较低的内外核边界温度(3760 K)和核幔边界温度(2760 K),远低于136 GPa条件下Fe-C体系的共晶温度(图4a)。看似矛盾的结果可能意味着地核中的碳元素含量较低,无法以Fe-C化学计量化合物的形式结晶。

对于Fe-Si体系,随着压强的增加,其相关系趋于简化。在较低压力下,该体系包含多种固态相。然而,在高压条件下,仅观察到两种固态相。通过激光加热金刚石压砧技术进行的实验研究显示,Fe-Si合金在高温高压环境下以hcp结构稳定存在(Tateno et al., 2015; Komabayashi et al., 2019)。值得注意的是, Ozawa等(2016)提出,在高温条件下hcp-Fe-Si合金可能转变为B2结构。此外,当地核中硅含量较高时,Fe-Si合金在内外核边界凝固时,更倾向于形成密度较低的B2相。这些发现表明,在密度较高的内核中,硅不可能是唯一的轻元素。

相较之下,Fe-S体系在高压下表现出更为复杂的相关系。在低压条件下,Fe-S体系呈现出简单的Fe-FeS二元共晶体系。随着压力的增加, Fe_3S_2 中间相被观察到与Fe或FeS共存(Fei et al., 1997)。随着压力的进一步升高, Fe_3S_2 在约21 GPa时转变为具有四方晶体结构的 Fe_3S ,这一相在高达250 GPa的压力下保持稳定(Fei et al., 2000; Ozawa et al., 2013; Mori et al.,



Fe、 Fe_3C 和 Fe_7C_3 分别表示Fe-C二元体系在不同条件下的结晶相

图4 Fe-C体系在地核条件下的相图以及不同取代机制下碳原子的焓值随压强的变化

(修改自 Yokoo et al., 2024; Pamato et al., 2020)

Fig.4 The phase diagram of Fe-C binary system under the Earth's core condition and the variation of the enthalpies of carbon atoms in the form of different incorporation mechanisms with the pressure (modified from Yokoo et al., 2024; Pamato et al., 2020)

2017)。在更高的压力下, Fe_3S 被正交结构 Fe_2S 相取代, Tateno 等 (2019) 报道该相在 306 GPa 和 3000 K 条件下仍保持稳定。近期的研究进一步揭示, 在超过 120 GPa 的压力下, Fe_3S 可能在高温条件下分解, 形成具有六角结构的新相 Fe_5S_2 (Zurkowski et al., 2022)。这些连续发现的新相表明, 在极端的地核条件下, 可能存在比目前所知更为复杂的硫化化合物。这些发现不仅丰富了对 Fe-S 体系高压相图的认识, 还对内外核中硫元素含量的约束提出了挑战。

有研究认为在地核的高压环境下, 对于 C、H 和 O 等较小原子半径的轻元素, 更倾向于在 hcp-Fe 的间隙位置形成固溶体 (Williamson and Smallman, 1953; Huang et al., 2005)。特别是对于碳, 最新研究指出, 在压力低于 350 GPa 时, 间隙碳的稳定性高于置换碳。然而, 当压力超过 350 GPa 时, 置换碳结构变得稳定, 这意味着在内核压力条件下, 间隙碳和置换碳可能共存 (图 4b; Li et al., 2019; Pamato et al., 2020)。对于 S 和 Si 等元素而言, 其原子半径与铁原子相当, 则更倾向于占据 hcp-Fe 的晶格位置, 在很大的温度-压强和轻元素含量范围内以置换型固溶体形式稳定存在。

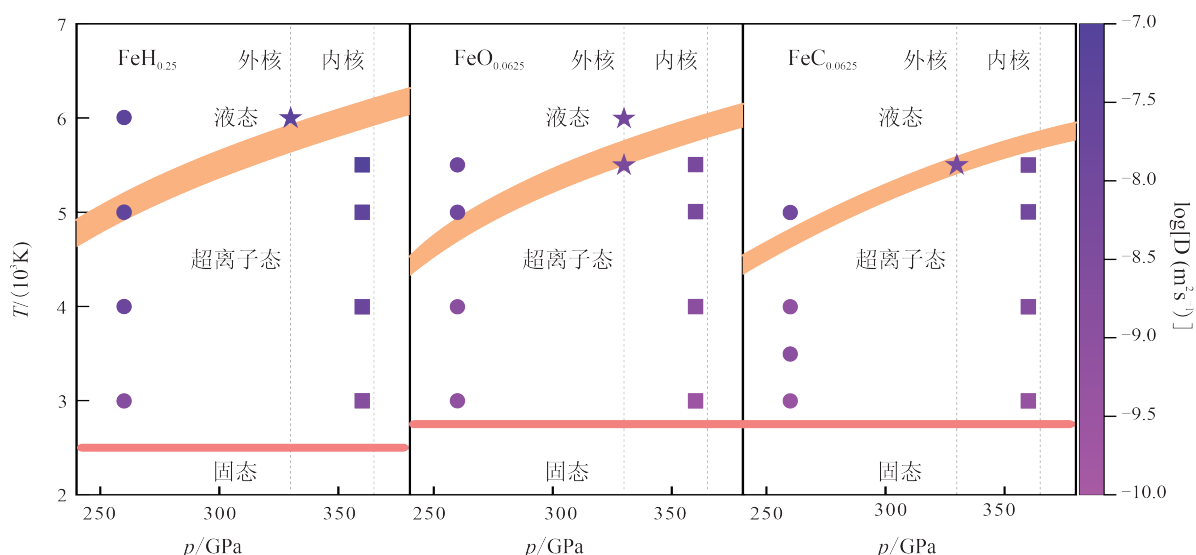
最新研究揭示, 在 ICB 的压力和温度条件下, 固态和液态铁合金中的氢 (H)、氧 (O) 和碳 (C) 具有相近的扩散系数 (图 5)。这一发现表明, 这些元素可能以超离子态的形式稳定存在于地球以及类似海王星和天王星这样的冰巨星内部 (Hou et al., 2021; He et al., 2022),

为理解这些天体内部的物理状态提供了新的视角。地球的内核可以看作是类固体铁和类液体轻元素的混合物, 并且轻元素的对流在其中持续进行。

1.2.2 轻元素在固/液相铁中的分配系数 在 330 GPa 内外核边界压力下, 不同轻元素与铁组成的二元合金体系的共晶液体中, 轻元素的含量呈现出较大的差异。具体来说, Fe-C 体系的共晶液体含碳量约为 3% (Mashino et al., 2019), Fe-Si 体系含硅量约为 1.5% (Ozawa et al., 2016), Fe-S 体系含硫量约为 5% (Mori et al., 2017), 而 Fe-O 体系含氧量则超过 10% (Morard et al., 2017a; Oka et al., 2019)。这些数据为我们提供了外核中轻元素含量可能的上限。

硅和硫由于其在固态/液态铁中的高分配系数 ($D > 0.7$), 被认为是内核中的关键轻元素。最近的理论计算 (Alfè et al., 2002; Zhang Z G et al., 2020) 和实验结果 (Sakai et al., 2023) 一致表明, 随着压力的增加, 硫在固态铁中的分配系数 $D(\text{S})$ 显著提高 (Yokoo et al., 2019), 暗示硫在地核中扮演着重要角色。同样, 硅元素也显示出接近 1 的分配系数 (Morard et al., 2014; Hikosaka et al., 2022), 进一步证实其在内核中的重要性, 突显了 Si 可能是地核中的主要轻元素。

另一方面, 关于氧是否存在于固态铁中这一问题, 目前现有的研究结论不太一致。先前的实验观察几乎未能在固态铁中检测到氧 (Yokoo et al., 2019), 与外核富氧的假设形成鲜明对比, 一个富氧的外核有望



黄色和红色区域分别为固态-超离子态和超离子态-液态的相边界, 实心原点、五角星和方形分别表示 260、330 和 360 GPa 条件下的轻元素 (H、C 和 O) 扩散系数的对数结果

图 5 $\text{FeH}_{0.25}$, $\text{FeO}_{0.0625}$ 和 $\text{FeC}_{0.0625}$ 的高温高压相图及轻元素 (H、C 和 O) 的扩散系数 (修改自 He et al., 2022)

Fig. 5 The phase diagrams of $\text{FeH}_{0.2}$, $\text{FeO}_{0.0625}$ and $\text{FeC}_{0.0625}$ and diffusion coefficients of light elements (H, O and C) under high temperature and high pressure (modified from He et al., 2022)

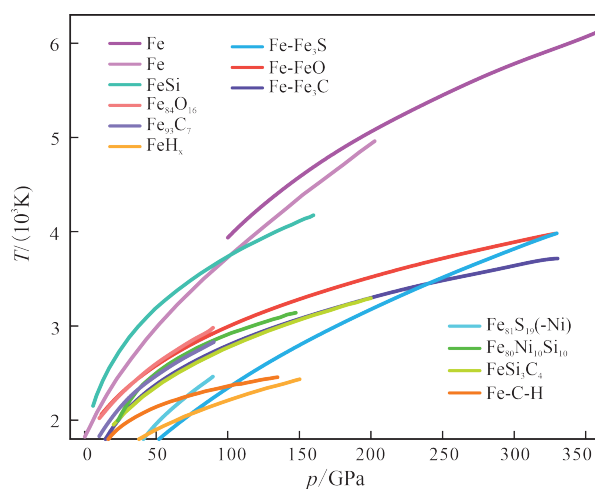
解释ICB处的密度跳跃(Ozawa et al., 2010)。然而,最新的研究却对这一观点提出了挑战,认为在地核高压条件下可能存在富铁的固态FeO层(Liu et al., 2023)。这一发现不仅为氧在内核中的存在提供了一种新的可能,也表明氧在内外核之间的分布可能远比我们先前认识的要复杂。也许氧在内外核的分配并不是我们以往认为的那么强烈。此外,碳元素在固态铁中的低溶解度为富氧外核的必要性提供了另一种替代机制(Li et al., 2019; Mashino et al., 2019)。尽管在固态铁中溶解度较低,但其分配系数 $D(C)$ 为0.2。

氢在固态/液态铁中的分配行为一直是地球科学研究中的一个热点问题。当前,关于Fe-H共晶液体中氢浓度的争议主要集中在两个方面:一是在静高压实验卸压过程中,氢容易从铁晶格中逸出(Iizuka-Oku et al., 2017; Tagawa et al., 2021),这增加了实验的复杂性;二是含氢体系的高压实验对测量技术提出了巨大的挑战(Machida et al., 2014; Ikuta et al., 2019)。早期关于Fe-Ni-H的熔化实验提出,镍的存在可能阻碍了氢在铁中的溶解并导致共晶液体中氢的浓度可能低至1%(Shibazaki et al., 2014)。然而,Pépin等(2014)后续研究提供了高压下氢在铁中含量增加的实验证据,报道了在67 GPa和86 GPa的压力下 FeH_2 和 FeH_3 两种化学计量化合物的稳定存在。这表明Fe-H合金的共晶点可能向富氢一侧移动,从而超过1%(Hikosaka et al., 2022)。近期研究通过结合静高压实验与密度泛函理论计算,进一步证实了液态Fe-Ni合金在高压条件下具有显著的氢储存能力,储氢含量至少比固态铁多80%(Piet et al., 2023)。因此氢元素在固态/液态铁中的分配系数 $D(H)$ 可能为0.50(3)~0.70(3)(Hikosaka et al., 2022; Yuan and Steinle-Neumann, 2023)。

尽管目前关于地核轻元素的许多结论是基于铁-轻元素二元体系的研究,但多元铁合金体系的研究揭示了轻元素间相互作用的复杂性,这对理解地核成分具有重要意义。在Fe-C-H体系中,实验观察到随着氢浓度的增加,碳在液态铁中的溶解度显著降低(Hirose et al., 2019)。这种溶解度的降低可能与固态铁中的情况相似,氢原子由于其较小的尺寸,倾向于占据铁晶格的间隙位置,从而取代碳原子。这一过程可能促成了深部金刚石的形成, $Fe-C-H$ 熔体为地球深处大型金刚石的生长提供了必要的流体环境(Lai et al., 2022)。与此相反,碳在B2-FeSi中具有较高的溶解度,因此在Fe-Si-C三元体系中,首先结晶的是含有Si和C的hcp-Fe(Miozzi et al., 2020b, 2022)。此外,液相中S或C元素的存在被发现能够显著增加Si的分配系数(Sakai et al., 2023)。然而,只有在ICB的压力达到

6500 K时,Fe-Si-C-S共晶液体才可能位于铁的液相区内,这一条件对应于远高于下地幔固相线的核-幔边界(CMB)温度。这表明内核不太可能是由Fe-Si-C-S合金组成,而更可能以氢作为主要的轻元素(Hasegawa et al., 2021)。对于Fe-Si-O三元体系,实验结果显示 SiO_2 结晶相的存在,这意味着液态外核无法同时包含超出 SiO_2 饱和度的硅和氧(Hirose et al., 2017)。这些发现进一步强调了在地核条件下,轻元素相互作用对合金相图和元素分配的深刻影响。

1.2.3 轻元素合金对铁熔化温度的作用 近年来,关于铁高压熔化温度进行了大量的研究,高温高压实验和理论研究结果揭示铁在330 GPa下的熔化温度为5900~6300 K(甘波等, 2021)。最近的X射线吸收光谱实验揭示了轻元素在高压条件下对铁熔化温度的显著影响(Boccatto et al., 2020)。如图6所示,在90 GPa的压力环境中,硫对铁熔化温度的降低作用极为显著,这一发现对于理解地核的热力学状态具有重要意义。此外,氢和碳也被发现能显著降低hcp-Fe的熔化温度,在地核条件下,这一作用对于维持CMB温度低于地幔硅酸盐的固相线至关重要,从而支持了一个相对较低的CMB温度(Hirose et al., 2019; Miozzi et al., 2020b; Lai et al., 2022; Yokoo et al., 2024)。此外,一些研究甚至提出地核可能是一个潜在的氢储库,整体地核中的氢含量高达0.30%~0.60%(Hikosaka et al., 2022; He et al., 2023; Piet et al., 2023)。如果这一假设成立,考虑到氢元素对铁熔化温度的显著影响,即使在相对较低的地核温度下,外核也可能完全熔化,这将支持目前对地核温度相对较低的估计(Hirose et al., 2019)。



数据来源: Lord 等(2010); Anzellini 等(2013); Morard 等(2017a); Mori 等(2017); Hirose 等(2019); Mashino 等(2019); Li 等(2020); Miozzi 等(2020b); Dobrosavljevic 等(2022); Lai 等(2022)

图6 铁与铁合金的高压熔化线

Fig.6 Melting curves of iron and iron alloys under high pressure

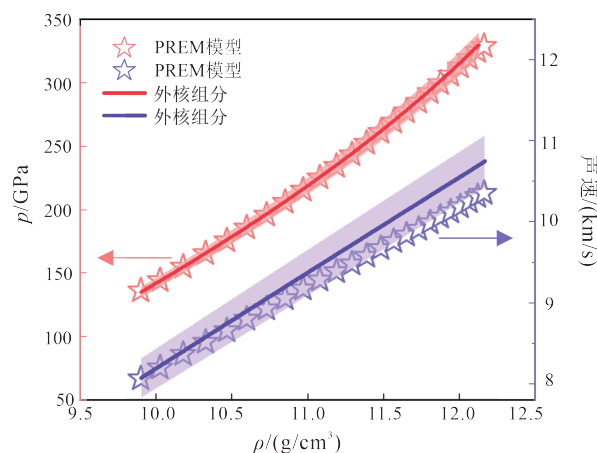
然而,对于Si的影响,研究结果并不一致(图6)。一些研究表明,在90 GPa的压力下,Fe-Si系统的熔化温度与纯铁相比较没有显著差异(Boccatto et al., 2020),甚至在Fe-C合金中,Si对熔化温度的影响也微乎其微(Miozzi et al., 2020b)。然而,基于穆斯堡尔谱和液态弥散X射线散射实验,Dobrosavljevic等(2022)提出在80 GPa的压力下硅显著降低铁合金的熔化温度。对比Lord等(2010)开展的LHDAC熔化实验,前者观察到的铁熔化温度降低现象似乎归因于Ni元素的存在。因此,迫切需要在地球内核的特定条件下,对铁-轻元素多元体系进行深入研究。这将有助于阐明轻元素之间的相互影响,从而为揭示内核轻元素的组成提供至关重要的实验证据。

2 地核中的轻元素组分与含量

基于铁-轻元素合金在地核温压条件下的物性研究,通过密度、声速和相图关系对地核中轻元素的多重限定,我们初步总结了地核轻元素的具体组分与含量。地核的液态外核占据了其总质量的95%,并且地震波测量揭示了ICB处的显著密度跳跃。这一现象指向了一个关键的推断:外核中的轻元素含量显著高于内核。进一步的分析表明,在固态内核的形成过程中,轻元素更倾向于保留在液态外核中。这种分配行为为我们提供了一种方法,即通过外核中轻元素的丰度和它们的固/液分配系数来估算固态内核中轻元素的含量上限。

通过对外核条件下铁-轻元素体系的热力学和弹性性质的分析,利用线性叠加方法,结合地震波测量数据模型(图7),同时结合轻元素对铁熔化温度的影响和相图关系的限制,我们得出了一组外核组分中轻元素质量百分比含量的估计值:0.20% C、0.75% O、0.14% S、6.15% Si以及0.10% H。进一步的研究指出,轻元素在固/液相中的分配系数可能为0.20(C)、0.80(S)、0.9(Si)、0.55(H),而氧在固态铁中的溶解度极低。这些数据帮助我们推算出内核中轻元素的可能上限值,分别为0.04%(C)、0.11%(S)、5.54%(Si)和0.06%(H)。取铁在ICB处的熔化温度为6000 K(Li et al., 2020),则基于此处提出的地核组分,ICB和CMB处对应的温度分别为(5600±100)K(Gan et al., 2022)和4200±100 K,与前人研究结果吻合一致(Hirose et al., 2013)。然而,需要注意的是轻元素之间的相互作用可能导致实际含量与估计值存在偏差。

目前已有的研究中也提出了多种可能的地核组分,典型结果总结在表3中。例如基于矿物物理、宇宙化学和地球化学研究结果,Hirose等(2021)曾报道一个关于



考虑到外核条件下铁-轻元素体系的热力学和弹性性质研究存在的不确定性,本文提出的外核组分的状态方程和声速数据取2%的误差大小,在误差范围内,与PREM模型较吻合(数据来源:Dziewonski and Anderson, 1981)

图7 本文提出的外核组分的状态方程和声速与PREM模型的对比

Fig.7 Comparisons between the equation of state and sound velocity of the outer core composition by this study and those of the PREM model

地核组成的模型,该模型认为外核为Fe+5% Ni+1.7% S+0~4.0% Si+0.8%~5.3% O+0.2% C+0~0.26% H,内核为Fe+5% Ni+0~1.1% S+0~2.3% Si+0~0.1% O+0~1.3% C+0~0.23% H。近期Sakai等(2023)进一步深入探讨了轻元素在固/液铁中的分配行为,为Fe-Si-S-H-O体系构成的地核组分提供了新的见解,通过对比地震波观测的密度和声速数据,他们指出当ICB处温度为5400 K,内、外核可能分别由Fe+Ni+2.5%~2.8% Si+0.69%~0.70% S+0.23%~0.43% H和Fe+Ni+2.7%~3.0% Si+1.7% S+0.32%~0.59% H+0.05%~2.5% O组成。

关于地核组分的研究结果为理解地核的物理性质和动力学行为提供了重要的理论基础。轻元素在地核中的含量和分布不仅影响地核的热力学状态和结晶演化,还可能对地球磁场的维持和演化产生深远影响。未来的研究应当进一步探索轻元素在地核中的确切作用机制,以及它们如何与地核的动力学过程相互作用,从而为揭示地球内部结构和动力学提供更加坚实的科学依据。

3 地核轻元素对其演化和动力学的影响

地核作为地球内部最深处圈层,其内部的动力学过程对整个地球系统具有深远的影响(Shahar et al., 2019)。地核中的铁-轻元素合金决定着地核的物理性质,是理解地核动力学的关键。其中,轻元素对铁热力学、电-热输运和流变等特性的影响在揭示地核的状态和演化以及地球发动机运行等关键科学问题上具

表 3 地核可能的轻元素组分结果总结
Table 3 Summary of compositions of proposed light elements in the core

限定方法		S/%	Si/%	O/%	C/%	H/%	参考文献
外核	矿物物理学	0.14	6.15	0.75	0.2	0.1	本文
		1.7	0~4	0.8~5.3	0.2	0~0.26	Hirose et al.,2021
		0.6	0.3	2.4		0.64	Umemoto and Hirose,2020
		1.7	2.7~3.0	0.05~2.5		0.32~0.59	Sakai et al.,2023
		2.1	6	0.9			Zhang et al.,2016
			3.5	0.15		0.61	Hikosaka et al.,2022
			1.9	3.7			Badro et al.,2014
			5.8	0.8			Komabayashi,2020
		内核	矿物物理学	0.11	5.54		0.04
0~1.1	0~2.3			0~0.1	0~1.3	0~0.23	Hirose et al.,2021
0.69~0.70	2.5~2.8					0.23~0.43	Sakai et al.,2023
1~2	6			3			Hirose et al.,2013
	1.63				0.70		Li et al.,2018
	3.22				0.12	Wang et al.,2021	
地球化学	1.9		4~5	<1	0.2	0.1	Wood et al.,2006
	1.9		6	3	0.2	0.06	McDonough,2003
	1.21		7	5			Allègre et al.,2001
		8	0.5			Rubie et al.,2011	

有重要启示。例如,地核中轻元素在内外核边界的结晶和释放,并在地球重力场作用下由地球内核表面上浮至地球外核顶部,为驱动地磁场提供了重要的能量来源(Fearn and Loper,1981)。基于前文对地核中轻元素的种类和含量有了初步了解后,本节将讨论轻元素如何通过其在地核中的分布和相互作用,影响地核凝固行为、电-热输运性质和各向异性特征。

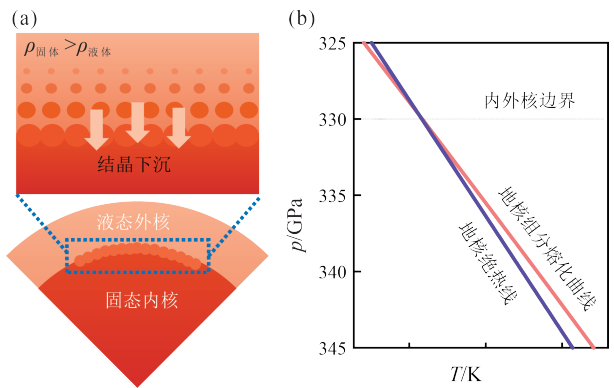
3.1 轻元素对地核凝固行为的影响

行星核心的结晶过程是一个复杂的物理现象,其结晶方式和路径受到多种因素的影响。核心中的轻元素种类和含量,以及核心组分的熔化曲线与绝热温度剖面之间的相对斜率,是决定结晶特性的关键因素(图8)。轻元素的存在显著降低了铁合金的液相线温度,而具体种类则决定了熔化温度的降低幅度。

地核中的轻元素具有不同的固/液分配系数,这导致在结晶过程中共晶相与液相之间存在密度差异,从而 影响内核在不同深度的结晶行为。Miozzi等(2022)通过高温高压下的熔化实验,提出了两种核心结晶模型:一种是类似地球的“自下而上(富铁型)”模型,另一种是类似铁雪花的“自上而下(富轻元素型)”模型。这些模型有助于我们理解轻元素含量的微小变化如何深刻影响地核的结晶类型。地核主要由铁和少量轻元素组成,随着熔融地核的长期冷却,大量轻元素在结晶时保留在液相铁中,导致液相成分的密度远低于固相成分,

这种密度差异导致结晶相下沉并聚集在地核深处,形成 固态内核(图8)。此外,地核组分的熔化曲线斜率必须 比地核绝热剖面的斜率更陡,以确保结晶过程的顺利进 行(Zhang and Lin,2022)。

地核组分在330 GPa条件下的液相线温度(开始 结晶的温度)对应于 T_{ICB} 的大小,一旦确定外核组分, 通过矿物物理的方法即可确定熔化温度曲线和地核绝



(a) 液核中的结晶体在重力作用下下沉并在地核底部积累,结晶面逐渐向 上移动,从而形成由液态外核包围的固态内核(运用CorelDraw软件绘制); (b) “自下而上”的结晶过程要求地核组分熔化曲线比地核绝热线更陡

图8 富铁地核“自下而上”结晶模型示意图
(修改自Miozzi et al.,2022)

Fig. 8 The “bottom to up” crystallization scenario of the iron-rich core in the Earth (modified from Miozzi et al.,2022)

热剖面,这些信息对于推测地核的演化过程和内核的结晶路径至关重要。事实上,从图6可知,轻元素对纯铁熔化温度的影响表现出巨大的差异,在以H和Si作为主要轻元素的外核中尤为明显,这两种轻元素导致的 T_{ICB} 差异可能高达1000 K(Hirose et al.,2019;Miozzi et al.,2020b)。这种差异性表明,轻元素的种类和含量对外核的物理状态和动力学特性有着深远的影响。然而,当前地核中轻元素的不确定性给确定地核的温度剖面带来了显著的挑战。准确的地核温度剖面对于理解地核的热力学状态、对流模式以及地磁场的生成和维持等关键地球物理过程至关重要。因此,对轻元素在地核中的确切作用及其对地核物理性质的影响进行深入研究,是提高我们对地球内部结构和动力学理解的关键。

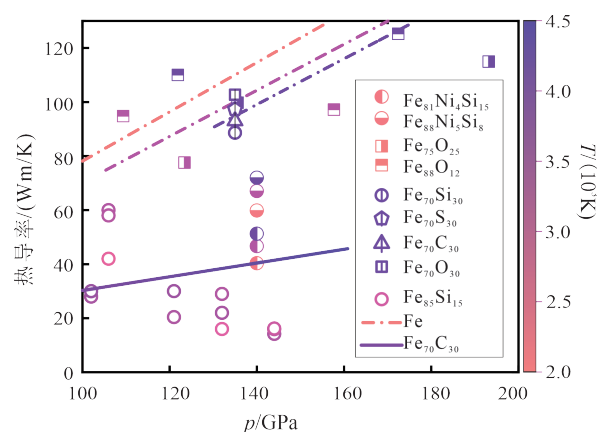
地核的双层结构模型已被广泛接受,并认为地球的内部由固体矿物组成。普遍认为内核中的矿物是不动的并且达到化学平衡;或者部分由流体组成,这些流体是可移动的,在较大区域内促进平衡。然而,超离子态的发现为地核的内部状态提供了一种新的视角,轻元素H、O和C在固态Fe中具有类似在液态环境中的高扩散系数(图5;Wang et al.,2021;He et al.,2022),这使得它们能够在固态内核中保持迁移和循环。在这种情况下,内核不再是传统意义上的普通固体,而是固态铁和轻元素流体的混合物。超离子态的轻元素在地核中的高度扩散和对流可能在地球发电机的产生和维持方面发挥着显著的作用。

3.2 轻元素对地核电-热输运的影响

地球上至少从3.5 Ga开始,甚至可能从4.2 Ga开始就已经存在强磁场,这是地核对流引起的发电机作用的结果(Tarduno et al.,2020)。目前普遍认为地球发电机的驱动机制为内核边界上的潜热和轻元素释放引起的热对流和成分对流;同时,地核的长期冷却或内部加热也促进了热对流的产生。地核的热导率限制了地核向外传导热量的速度,是决定地核中热对流是否稳定存在的重要地球物理学参量,同时也反映了成分对流的强弱,从而影响地球内核的年龄以及地核和地幔的热演化。

热导率可以通过电阻率和Wiedemann-Franz定律得到,近二十年以来,国内外诸多学者通过高温高压实验和理论计算模拟,对铁合金在高温高压条件下的电阻率开展了广泛的广泛研究,包括Si(Gomi et al.,2016;Inoue et al.,2020;Berrada et al.,2021;Zhang et al.,2021,2022),S(Pommier,2018;Manthilake et al.,2019;Littleton et al.,2021a,2021b),C(Zhang et al.,2018)和H(Ohta et al.,2018)。近期Zhang Y J等(2020)结合高温高压实验和

第一性原理分子动力学理论计算,确定了hcp-Fe在CMB处的热导率为 $100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,后续通过对Fe-Ni-Si和Fe-Si体系的进一步研究发现Si杂质散射在总散射强度中占主导作用,因此2%~4% Si元素大大增加了铁的电阻率,从而对地核条件下铁的热导率产生了显著影响(Zhang et al.,2021,2022)。早期第一性原理计算结果曾指出地核电阻率的大小强烈依赖于具体的轻元素种类和浓度(de Koker et al.,2012),这意味着在铁-轻元素合金中,不同轻元素具有不同的杂质散射强度,可以引起不同的合金效应,如图9所示。



数据点的颜色深浅代表温度大小,温度范围为2000~4500 K(数据来源: de Koker et al.,2012;Gomi and Yoshino,2018;Zhang et al.,2018;Hsieh et al.,2020;Zhang et al.,2021;Zhang Y J et al.,2020)

图9 铁和铁合金在地核条件下的热导率

Fig. 9 Thermal transport properties of iron and iron alloys under the Earth's core condition

但目前不同轻元素降低铁合金热导率的程度尚未得出定论。铁-轻元素二元合金在高温高压下的电阻率研究提出H和Si分别具有最小和最大的杂质电阻率效应(Gomi et al.,2016;Ohta et al.,2018;Inoue et al.,2020)。然而在轻元素含量较低的铁合金体系中,C、O和S的杂质电阻率与Si的相当,只有当轻元素原子比例高达30%时,Si展示出最高的杂质电阻率,C元素次之(图9;Gomi and Yoshino,2018)。由此说明,在确定地核电阻率和热导率时,轻元素的含量是不可忽略的重要因素。另一方面,轻元素对铁电阻率的影响似乎与其在铁晶格中的赋存形式紧密相关(Gomi and Yoshino,2018;Ohta et al.,2018;Zidane et al.,2020)。基于hcp-、dhcp-和fcc- FeH_x 合金电阻率的研究,发现H对铁电阻率的影响是轻元素中最小的,然而当H原子以置换型方式取代hcp-Fe晶格格点时,H具有最大的杂质电阻率。在Fe-Si合金中,也发现即使含有相同Si含量,无序固溶体结构比有序合金结构具有更高的电阻率(Secco,2017)。除此之外,电阻率饱和效

应和马蒂森法则在高温高压条件下的适用性也造成了不同铁-轻元素合金电阻率研究结果之间的较大差异和偏差。

诸多理论计算和高温高压电阻率实验研究证据表明,基于电阻率得到的地核热导率在数值上具有显著差异,Wiedemann-Franz定律在高温下的有效性和洛伦兹数的大小是导致目前地核热导率不明确的因素之一(Xu et al., 2018),迫切需要在相关温-压条件下对地核组分铁合金的热导率进行直接测量,以确定地核的热导率并正确描述地核的演化和动力学。常温高压和高温高压下对Fe-Si合金热导率的直接测量实验,证实了轻元素Si对铁热导率的降低作用,显著改变了hcp-Fe热导率关于压强的相关性;同时,由于Si增强了能量传输过程中载流子的散射强度,因此相对于纯铁,Fe-Si合金具有更小的温度相关性(Hsieh et al., 2020)。地核的极端条件对铁合金组分热导率的精确测量提出了巨大挑战,导致实验数据出现较大的分散性。

即使目前对于地核热导率的确切数值还存在争议,但能确定的是地核中轻元素的存在一方面有助于促进成分对流推动地球发电机运行,另一方面可以降低纯铁的热导率,有利于地核中热对流的进行,从而完美解决“新的地核悖论”。

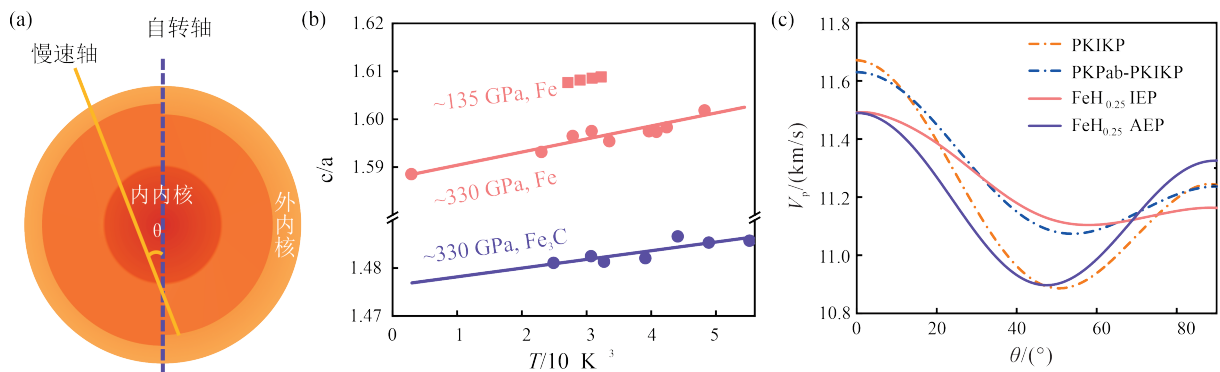
3.3 轻元素对内核各向异性特征的影响

地震波观测数据显示,与液态外核的均一性和各向同性相比,固态内核表现出复杂的不均一性和各向异性特征(Vocadlo and Dobson, 1999)。Poupinet等(1983)和Morelli等(1986)首先提出地震波速度沿地球自转轴方向比沿赤道方向更快,呈现以自转轴为轴的柱对称各向异性。近年来的研究甚至发现内核可以细分为浅部的各向同性区域(外内核)和深部的各向异性区域(内内核)(图10a; Waszek and Deuss, 2011; Wang et al., 2015; Stephenson et al., 2021; Phạm and

Tkalčić, 2023)。在这些研究中,特别指出地震波的慢速传播轴相对于地球自转轴的倾斜角度大约为 50° ,且该方向的波速较自转轴方向降低了近4%。内核的不均一性和各向异性特征在东西半球也存在明显的差异,表现为东西半球各向异性层厚度不同,且西半球各向异性更强($\sim 4\%$),东半球各向异性较弱($\sim 0.7\%$)(Irving and Deuss, 2011; Lythgoe et al., 2014; Brett and Deuss, 2020)。学者们普遍认为,内核的各向异性特征可能源于具有各向异性的hcp-Fe晶体的定向排列(图10b; Stixrude and Cohen, 1995; Gannarelli et al., 2005; Tateno et al., 2010),或非球状液体颗粒的定向排列(Singh et al., 2000)。

此外,有观点认为bcc-Fe解释地核各向异性的一个关键因素。尽管其在地核条件下的稳定性尚存争议,但研究指出S、Si和Ni等轻元素的存在可能增强了bcc-Fe在这些极端条件下的稳定性(Vočadlo et al., 2003)。有证据表明,地核可能由hcp-bcc共存相组成(Mattesini et al., 2013; Zhang B et al., 2023; Ozawa et al., 2013),同时基于两步成核模型,bcc-Fe可能以亚稳态形式存在于内核中(Sun et al., 2022)。早期的研究,基于地震波数据分析和理论模型计算,发现bcc-Fe的[111]轴与地球自转轴平行,这种晶格择优取向可能解释了地震波在不同方向上传播时间的差异(Mattesini et al., 2010),并且与对内内核的地震波观测结果相吻合(Wang et al., 2015)。静高压实验研究也表明,bcc-Fe在高温下表现出显著的纵波速度各向异性和横波速度分裂各向异性(Liu et al., 2014)。最近的理论计算进一步支持了这一观点,即bcc-Fe与hcp-Fe以适当的比例共存,可能同时解释地核的异常软化和各向异性(Cuong and Phan, 2024)。如果将轻元素的影响纳入考虑,我们对地核异常特性的理解将更加深入。

矿物物理学研究表明,轻元素的加入显著改变了



(a) 内核各向异性结构示意图; (b) Fe和Fe₃C在高温高压下的各向异性大小(数据来源: Tateno et al., 2010); (c) 超离子态FeH_{0.25}的地震波各向异性

图10 内核各向异性及其可能的物理机制(修改自Sun et al., 2023)

Fig.10 The anisotropic characteristics of the Earth's inner core and their possible physical mechanisms (modified from Sun et al., 2023)

铁合金在地核条件下的各向异性(图10b)。特别地,第一性原理计算指出,hcp-Fe中掺杂碳原子可以增强铁合金的地震波各向异性,并有助于解释内核的地震波观测现象(Caracas, 2017)。近期从头算分子动力学模拟进一步认为,碳、氢、氧元素在内核中可能以超离子态相与固态铁共存,表现出高度扩散性(He et al., 2022)。基于Yoshida等(1996)提出的内核弛豫模型,超离子态轻元素极可能在地核中不均匀分布,在赤道面方向的富集程度大于其他方向,并可能形成向两极的流动,从而产生内核各向异性特征。此外,超离子态轻元素的富集还可能增强地震波的衰减(Tkalčić and Pham, 2018)。Sun等(2023)进一步研究提出hcp-Fe-H合金波速具有显著各向异性(图10c),氢离子表现出各向异性的扩散行为,沿c轴的能垒最低;氢元素含量的增加甚至可能导致波速快轴的逆转。这些发现为地磁场驱动下的氢离子扩散导致晶体定向排布提供了理论基础,这可以解释内核中赤道面和自转轴方向的地震波各向异性以及随深度的变化,但这需要内核中含有较高比例的氢元素(约0.44%)(Sun et al., 2023)。

尽管过去三十年来多种动力学模型被提出,以解释内核复杂的各向异性特征,但地核组分的高度不确定性限制了我们对于地核的状态、对流和热学驱动作用的深入理解,导致目前的模型均无法完全解释内核的结构特征。因此对地核轻元素的研究和限定可以进一步提高人们对内核各向异性特征动力学驱动机制的认识能力。

4 结语

地核动力学揭示了地球内部演化过程,是地核对流和地球磁场的内在驱动力。轻元素的种类和含量决定着地核的物理性质和热力学状态,是理解地核动力学的关键,也是认识内核复杂结构的基础。地核中轻元素在内、外核中的迁移和分布,为驱动地磁场提供了最为重要的能量来源。尽管我们通过地震波观测数据与高温高压实验和第一性原理计算方法对铁合金在地核条件下的密度、声速和电-热导率等物理性质开展了大量的研究并取得了一定的进展,但目前轻元素在地核中的含量与赋存形式的初步限定仍不足以让我们深刻理解地核动力学过程和地震波观测现象。因此未来需要继续提升已有的实验测量技术精度和分辨率,减小实验数据的误差;同时,进一步提高理论计算模拟的性能,促进理论和实验的结合,为确定地核组分提供更具一致性的矿物学证据。对于铁合金组分在地核极端条件下的电热运输性质和粘度等的精确测量技术亟须进一步发展,在考虑温度影响的基础上,需要进一步考虑多种轻元素存在时的共同作用。

值得注意的是,在地球早期吸积和核幔分离的过程中,还有些挥发性元素会在高压条件下从亲石性转变为亲铁性,同样被保留在地核内部。近期第一性原理计算发现,这些挥发性元素中如硒(Se)和溴(Br)重元素可通过与铁形成置换型合金被稳定储存在地核中,并对地核的弹性性质产生影响,如引起横波声速的降低(Tian et al., 2024)。这些发现提醒我们,地核中的挥发分可能比以往认为的更丰富,也说明地核的化学组成可能远比我们目前理解的更复杂。因此,未来的研究中我们应该综合考虑这些含挥发分铁-轻元素合金体系在极端条件下,重元素与轻元素之间的相互作用以及对地核内部元素分布与循环过程的影响,以更全面地理解地核的组成、结构和动力学。

作者贡献声明: 黄钰倩,内容构思、文献调研和数据整理,稿件撰写和图件制作;蒋刚,文章修改与讨论;张友君,内容构思、文章修订与讨论。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References):

- Alfè D, Gillan M J, Price G D. 2002. *Ab initio* chemical potentials of solid and liquid solutions and the chemistry of the Earth's core. The Journal of Chemical Physics, 116(16): 7127–7136
- Allègre C, Manhès G, Lewin É. 2001. Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. Earth and Planetary Science Letters, 185(1–2): 49–69
- Anderson O L, Isaak D G. 2002. Another look at the core density deficit of Earth's outer core. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 131(1): 19–27
- Antonangeli D, Morard G, Paolasini L, Garbarino G, Murphy C A, Edmund E, Decremps F, Fiquet G, Bosak A, Mezouar M, Fei Y W. 2018. Sound velocities and density measurements of solid hcp-Fe and hcp-Fe-Si(9%) alloy at high pressure: Constraints on the Si abundance in the Earth's inner core. Earth and Planetary Science Letters, 482: 446–453
- Antonangeli D, Siebert J, Badro J, Farber D L, Fiquet G, Morard G, Ryerson F J. 2010. Composition of the Earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in Fe-Ni-Si alloys. Earth and Planetary Science Letters, 295(1–2): 292–296
- Anzellini S, Dewaele A, Mezouar M, Loubeyre P, Morard G. 2013. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction. Science, 340(6131): 464–466
- Badro J, Côté A S, Brodholt J P. 2014. A seismologically consistent compositional model of Earth's core. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 111(21): 7542–7545
- Badro J, Fiquet G, Guyot F, Gregoryanz E, Occelli F, Antonangeli D, d'Astuto M. 2007. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: Implications for the composition of Earth's core. Earth and Planetary Science Letters, 254(1–2): 233–238
- Bajgain S K, Mookherjee M, Dasgupta R. 2021. Earth's core could be the

- largest terrestrial carbon reservoir. *Communications Earth & Environment*, 2: 165
- Balog P S, Secco R A, Rubie D C, Frost D J. 2003. Equation of state of liquid Fe-10 wt% S: Implications for the metallic cores of planetary bodies. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B2): 2124
- Berrada M, Secco R A, Yong W. 2021. Adiabatic heat flow in Mercury's core from electrical resistivity measurements of liquid Fe-8.5%Si to 24 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 568: 117053
- Birch F. 1952. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2): 227–286
- Birch F. 1960. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 1. *Journal of Geophysical Research*, 65(4): 1083–1102
- Birch F. 1964. Density and composition of mantle and core. *Journal of Geophysical Research*, 69(20): 4377–4388
- Boccato S, Torchio R, Anzellini S, Boulard E, Guyot F, Irifune T, Harmand M, Kantor I, Miozzi F, Parisiades P, Rosa A D, Antonangeli D, Morard G. 2020. Melting properties by X-ray absorption spectroscopy: Common signatures in binary Fe-C, Fe-O, Fe-S and Fe-Si systems. *Scientific Reports*, 10(1): 11663
- Brett H, Deuss A. 2020. Inner core anisotropy measured using new ultra-polar PKIKP paths. *Geophysical Journal International*, 223(2): 1230–1246
- Caracas R. 2017. The influence of carbon on the seismic properties of solid iron. *Geophysical Research Letters*, 44(1): 128–134
- Chen B, Gao L L, Lavina B, Dera P, Alp E E, Zhao J Y, Li J. 2012. Magneto-elastic coupling in compressed Fe₇C₃ supports carbon in Earth's inner core. *Geophysical Research Letters*, 39(18): 301
- Chen B, Lai X J, Li J, Liu J C, Zhao J Y, Bi W L, Ercan Alp E, Hu M Y, Xiao Y M. 2018. Experimental constraints on the sound velocities of cementite Fe₃C to core pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 494: 164–171
- Chen B, Li Z Y, Zhang D Z, Liu J C, Hu M Y, Zhao J Y, Bi W L, Alp E E, Xiao Y M, Chow P, Li J. 2014. Hidden carbon in Earth's inner core revealed by shear softening in dense Fe₇C₃. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(50): 17755–17758
- Cuong T D, Phan A D. 2024. Effects of cooperative diffusion on rheological and mechanical behavior of bcc Fe: A combined approach using elastically collective nonlinear Langevin equation theory and statistical moment method. *Physical Review B*, 109(5): 054112
- de Koker N, Steinle-Neumann G, Vlček V. 2012. 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 of the United States of America*, 109(11): 4070–4073
- Dewaele A, Loubeyre P, Occelli F, Mezouar M, Dorogokupets P I, Torrent M. 2006. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Physical Review Letters*, 97(21): 215504
- Dobrosavljevic V, Zhang D Z, Sturhahn W, Zhao J Y, Toellner T, Chariton S, Prakapenka V, Pardo O, Jackson J M. 2022. Melting and phase relations of Fe-Ni-Si determined by a multi-technique approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 584: 117358
- Dreibus G, Palme H. 1996. Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(7): 1125–1130
- Du Z X, Boujibar A, Driscoll P, Fei Y W. 2019. Experimental constraints on an MgO exsolution-driven geodynamo. *Geophysical Research Letters*, 46(13): 7379–7385
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4): 297–356
- Edmund E, Antonangeli D, Decremps F, Miozzi F, Morard G, Boulard E, Clark A N, Ayrinhac S, Gauthier M, Morand M, Mezouar M. 2019. Velocity-density systematics of Fe-5wt%Si: Constraints on Si content in the earth's inner core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(4): 3436–3447
- Fearn D R, Loper D E. 1981. Compositional convection and stratification of Earth's core. *Nature*, 289: 393–394
- Fei Y W, Murphy C, Shibazaki Y, Shahar A, Huang H J. 2016. Thermal equation of state of hcp-iron: Constraint on the density deficit of Earth's solid inner core. *Geophysical Research Letters*, 43(13): 6837–6843
- Fei Y, Bertka C M, Finger L W. 1997. High-Pressure Iron-Sulfur Compound, Fe₃S₂, and Melting Relations in the Fe-FeS System. *Science*, 275(5306): 1621–1623
- Fei Y, Li J, Bertka C M, Prewitt C T. 2000. Structure type and bulk modulus of Fe₃S₂, a new iron-sulfur compound. *American Mineralogist*, 85(11–12): 1830–1833
- Fischer R A, Campbell A J, Caracas R, Reaman D M, Dera P, Prakapenka V B. 2012. Equation of state and phase diagram of Fe–16Si alloy as a candidate component of Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 357–358: 268–276
- Fischer R A, Campbell A J, Caracas R, Reaman D M, Heinz D L, Dera P, Prakapenka V B. 2014. Equations of state in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures. *Journal of Geophysical Research (Solid Earth)*, 119(4): 2810–2827
- Fischer R A, Cottrell E, Hauri E, Lee K K M, Le Voyer M. 2020. The carbon content of Earth and its core. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(16): 8743–8749
- Fu J, Cao L Z, Duan X M, Belonoshko A B. 2020. Density and sound velocity of liquid Fe-S alloys at Earth's outer core P-T conditions. *American Mineralogist*, 105(9): 1349–1354
- 甘波, 李俊, 蒋刚, 张友君. 2021. Fe高压熔化线的实验研究进展. *高压物理学报*, 35(6): 060101 [Gan B, Li J, Jiang G, Zhang Y J. 2021. A Review of the Experimental Determination of the Melting Curve of Iron at Ultrahigh Pressures. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 35(6): 060101]
- Gan B, Li J, Wu Q, Jiang G, Geng H Y, Tan Y, Zhou X M, Sekine T, Gao Z P, Zhang Y J. 2022. Shock temperatures and melting curve of an Fe–Ni–Cr alloy up to 304 GPa. *Journal of Applied Physics*, 131(4): 5901
- Gannarelli C M S, Alfè D, Gillan M J. 2005. The axial ratio of hcp iron at the conditions of the Earth's inner core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 152(1–2): 67–77
- Gao L L, Chen B, Wang J Y, Alp E E, Zhao J Y, Lerche M, Sturhahn W, Scott H P, Huang F, Ding Y, Sinogeikin S V, Lundstrom C C, Bass J D, Li J. 2008. Pressure-induced magnetic transition and sound velocities of Fe₃Si: Implications for carbon in the Earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1–2): 117–126
- Gao L L, Chen B, Zhao J Y, Alp E E, Sturhahn W, Li J. 2011. Effect of temperature on sound velocities of compressed Fe₃C, a candidate component of the Earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(3–4): 213–220
- Gomi H, Hirose K, Akai H, Fei Y W. 2016. Electrical resistivity of substitutionally disordered hcp Fe–Si and Fe–Ni alloys: Chemically-

- induced resistivity saturation in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 451: 51–61
- Gomi H, Yoshino T. 2018. Impurity resistivity of fcc and hcp Fe-based alloys: Thermal stratification at the top of the core of super-Earths. *Frontiers in Earth Science*, 6: 217
- Hasegawa M, Hirose K, Oka K, Ohishi Y. 2021. Liquidus phase relations and solid-liquid partitioning in the Fe-Si-C system under core pressures. *Geophysical Research Letters*, 48(13): e92681
- He Y, Kim D Y, Struzhkin V V, Geballe Z M, Prakapenka V, Mao H K. 2023. The stability of FeH_x and hydrogen transport at Earth's core mantle boundary. *Science Bulletin*, 68(14): 1567–1573
- He Y, Sun S C, Kim D Y, Jang B G, Li H P, Mao H K. 2022. Superionic iron alloys and their seismic velocities in Earth's inner core. *Nature*, 602(7896): 258–262
- Hikosaka K, Tagawa S, Hirose K, Okuda Y, Oka K, Umemoto K, Ohishi Y. 2022. Melting phase relations in Fe-Si-H at high pressure and implications for Earth's inner core crystallization. *Scientific Reports*, 12(1): 10000
- Hirose K, Labrosse S, Hernlund J. 2013. Composition and state of the core. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 41: 657–691
- Hirose K, Morard G, Sinmyo R, Umemoto K, Hernlund J, Helffrich G, Labrosse S. 2017. Crystallization of silicon dioxide and compositional evolution of the Earth's core. *Nature*, 543(7643): 99–102
- Hirose K, Tagawa S, Kuwayama Y, Sinmyo R, Morard G, Ohishi Y, Genda H. 2019. Hydrogen limits carbon in liquid iron. *Geophysical Research Letters*, 46(10): 5190–5197
- Hirose K, Wood B, Vočadlo L. 2021. Light elements in the Earth's core. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2: 645–658
- Hou M Q, He Y, Jang B G, Sun S C, Zhuang Y K, Deng L W, Tang R L, Chen J H, Ke F, Meng Y, Prakapenka V B, Chen B, Shim J H, Liu J, Kim D Y, Hu Q Y, Pickard C J, Needs R J, Mao H K. 2021. Superionic iron oxide-hydroxide in Earth's deep mantle. *Nature Geoscience*, 14: 174–178
- Hsieh W P, Goncharov A F, Labrosse S, Holtgrewe N, Lobanov S S, Chuvashova I, Deschamps F, Lin J F. 2020. Low thermal conductivity of iron-silicon alloys at Earth's core conditions with implications for the geodynamo. *Nature Communications*, 11(1): 3332
- Hu X J, Fei Y W, Yang J, Cai Y, Ye S J, Qi M L, Liu F S, Zhang M J. 2019. Phase stability and thermal equation of state of iron carbide Fe₃C to 245 GPa. *Geophysical Research Letters*, 46(20): 11018–11024
- Huang H J, Fan L L, Liu X, Xu F, Wu Y, Yang G, Leng C W, Wang Q S, Weng J D, Wang X, Cai L C, Fei Y W. 2022. Inner core composition paradox revealed by sound velocities of Fe and Fe-Si alloy. *Nature Communications*, 13(1): 616
- Huang H J, Fei Y W, Cai L C, Jing F Q, Hu X J, Xie H S, Zhang L M, Gong Z Z. 2011. Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the Earth. *Nature*, 479(7374): 513–516
- Huang H J, Hu X J, Jing F Q, Cai L C, Shen Q, Gong Z Z, Liu H. 2010. Melting behavior of Fe-O-S at high pressure: A discussion on the melting depression induced by O and S. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B5): 207.
- Huang H J, Leng C W, Wang Q S, Young G, Liu X, Wu Y, Xu F, Fei Y W. 2019. Equation of state for shocked Fe-8.6 wt% Si up to 240 GPa and 4, 670 K. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(8): 8300–8312
- Huang H, Leng C, Wang Q, Yang G, Hu X, Wu Y, Liu X, Fei Y. 2018. Measurements of sound velocity of liquid Fe-11.8wt%Si up to 211.4GPa and 6, 150K. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(6): 4730–4739
- Huang L, Skorodumova N V, Belonoshko A B, Johansson B, Ahuja R. 2005. Carbon in iron phases under high pressure. *Geophysical Research Letters*, 32(21): 2005GL024187
- Huang Y Q, Hou M Q, Gan B, Li X H, He D W, Jiang G, Zhang Y J, Liu Y. 2022. Iron-carbon alloy under shock compression: Implications for the carbon concentration in earth's inner core. *Journal of Geophysical Research(Solid Earth)*, 127(4): e2021JB023645
- Huang Y Q, Niu Z W, Tang M. 2024. First principles calculation of elastic properties of Fe-C alloys: Effect of interstitial and substitutional carbon element. *Solid State Communications*, 383: 115482
- Iizuka-Oku R, Yagi T, Gotou H, Okuchi T, Hattori T, Sano-Furukawa A. 2017. Hydrogenation of iron in the early stage of Earth's evolution. *Nature Communications*, 8: 14096
- Ikuta D, Kono Y, Shen G Y. 2016. Structural analysis of liquid aluminum at high pressure and high temperature using the hard sphere model. *Journal of Applied Physics*, 120: 135901
- Ikuta D, Ohtani E, Fukui H, Sakai T, Ishikawa D, Baron A Q R. 2022. Sound velocity of hexagonal close-packed iron to the Earth's inner core pressure. *Nature Communications*, 13(1): 7211
- Ikuta D, Ohtani E, Sano-Furukawa A, Shibazaki Y, Terasaki H, Yuan L, Hattori T. 2019. Interstitial hydrogen atoms in face-centered cubic iron in the Earth's core. *Scientific Reports*, 9(1): 7108
- Inoue H, Suehiro S, Ohta K, Hirose K, Ohishi Y. 2020. Resistivity saturation of hcp Fe-Si alloys in an internally heated diamond anvil cell: A key to assessing the Earth's core conductivity. *Earth and Planetary Science Letters*, 543: 116357
- Irving J C E, Cottaar S, Lekić V. 2018. Seismically determined elastic parameters for Earth's outer core. *Science Advances*, 4(6): eaar2538
- Irving J C E, Deuss A. 2011. Hemispherical structure in inner core velocity anisotropy. *Journal of Geophysical Research*, 116(B4): B04307
- Kawaguchi S I, Nakajima Y, Hirose K, Komabayashi T, Ozawa H, Tateno S, Kuwayama Y, Tsutsui S, Baron A Q R. 2017. Sound velocity of liquid Fe-Ni-S at high pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(5): 3624–3634
- Komabayashi T, Fei Y W. 2010. Internally consistent thermodynamic database for iron to the Earth's core conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B3): 2009JB006442
- Komabayashi T, Pesce G, Sinmyo R, Kawazoe T, Breton H, Shimoyama Y, Glazyrin K, Konôpková Z, Mezouar M. 2019. Phase relations in the system Fe-Ni-Si to 200 GPa and 3900 K and implications for Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 512: 83–88
- Komabayashi T. 2020. Thermodynamics of the system Fe-Si-O under high pressure and temperature and its implications for Earth's core. *Physics and Chemistry of Minerals*, 47(7): 32
- Kuwayama Y, Morard G, Nakajima Y, Hirose K, Baron A Q R, Kawaguchi S I, Tsuchiya T, Ishikawa D, Hirao N, Ohishi Y. 2020. Equation of state of liquid iron under extreme conditions. *Physical Review Letters*, 124(16): 165701
- Lai X J, Zhu F, Gao J, Greenberg E, Prakapenka V B, Meng Y, Chen B. 2022.

- Melting of the Fe-C-H system and earth's deep carbon-hydrogen cycle. *Geophysical Research Letters*, 49(13): e98919
- Li J, Fei Y. 2007. Experimental constraints on core composition. In: *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier: 1–31
- Li J, Wu Q, Li J B, Xue T, Tan Y, Zhou X M, Zhang Y J, Xiong Z W, Gao Z P, Sekine T. 2020. Shock melting curve of iron: A consensus on the temperature at the earth's inner core boundary. *Geophysical Research Letters*, 47(15): e87758
- Li Y G, Vočadlo L, Alfè D, Brodholt J. 2019. Carbon partitioning between the earth's inner and outer core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(12): 12812–12824
- Li Y G, Vočadlo L, Brodholt J P. 2018. The elastic properties of hcp-Fe alloys under the conditions of the Earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 493: 118–127
- Li Y, Vočadlo L, Brodholt J, Wood I G. 2016. Thermoelasticity of Fe₇C₃ under inner core conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(8): 5828–5837
- Lin J F, Struzhkin V V, Sturhahn W, Huang E, Zhao J Y, Hu M Y, Alp E E, Mao H K, Bector N, Hemley R J. 2003. Sound velocities of iron-nickel and iron-silicon alloys at high pressures. *Geophysical Research Letters*, 30: 2112
- Littleton J A H, Secco R A, Yong W J. 2021a. Electrical resistivity of FeS at high pressures and temperatures: Implications of thermal transport in the core of Ganymede. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 126: e2020JE006793
- Littleton J A H, Secco R A, Yong W J. 2021b. Thermal convection in the core of Ganymede inferred from liquid eutectic Fe-FeS electrical resistivity at high pressures. *Crystals*, 11(8): 875
- Liu J C, Li J, Ikuta D. 2016. Elastic softening in Fe₇C₃ with implications for Earth's deep carbon reservoirs. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(3): 1514–1524
- Liu J, Lin J F, Alatas A, Bi W. 2014. Sound velocities of bcc-Fe and Fe_{0.85}Si_{0.15} alloy at high pressure and temperature. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 233: 24–32
- Liu J, Lin J F, Alatas A, Hu M Y, Zhao J Y, Dubrovinsky L. 2016. Seismic parameters of hcp-Fe alloyed with Ni and Si in the Earth's inner core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(2): 610–623
- Liu J, Sun Y, Lv C, Zhang F, Fu S, Prakapenka V B, Wang C, Ho K, Lin J, Wentzcovitch R M. 2023. Iron-rich Fe-O compounds at Earth's core pressures. *The Innovation*, 4(1): 100354
- Lord O T, Walter M J, Dasgupta R, Walker D, Clark S M. 2009. Melting in the Fe-C system to 70 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(1–2): 157–167
- Lord O T, Walter M J, Dobson D P, Armstrong L, Clark S M, Klepe A. 2010. The FeSi phase diagram to 150 GPa. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115: B06208
- Lythgoe K H, Deuss A, Rudge J F, Neufeld J A. 2014. Earth's inner core: Innermost inner core or hemispherical variations? *Earth and Planetary Science Letters*, 385: 181–189
- Machida A, Saitoh H, Sugimoto H, Hattori T, Sano-Furukawa A, Endo N, Katayama Y, Iizuka R, Sato T, Matsuo M, Orimo S I, Aoki K. 2014. Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron. *Nature Communications*, 5: 5063
- Manthilake G, Chantel J, Monteux J, Andrault D, Bouhifd M A, Bolfan Casanova N, Boulard E, Guignot N, King A, Itie J P. 2019. Thermal conductivity of FeS and its implications for mercury's long-sustaining magnetic field. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 124(9): 2359–2368
- Mao H K, Xu J, Struzhkin V V, Shu J, Hemley R J, Sturhahn W, Hu M Y, Alp E E, Vocadlo L, Alfè D, Price G D, Gillan M J, Schwoerer-Böhning M, Häusermann D, Eng P, Shen G, Giefers H, Lübberts R, Wortmann G. 2001. Phonon density of states of iron up to 153 gigapascals. *Science*, 292(5518): 914–916
- Mao W L, Sturhahn W, Heinz D L, Mao H K, Shu J F, Hemley R J. 2004. Nuclear resonant X-ray scattering of iron hydride at high pressure. *Geophysical Research Letters*, 31: L15618
- Mao Z, Lin J F, Liu J, Alatas A, Gao L L, Zhao J Y, Mao H K. 2012. Sound velocities of Fe and Fe-Si alloy in the Earth's core. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(26): 10239–10244
- Martorell B, Vocadlo L, Brodholt J, Wood I G. 2013. Strong premelting effect in the elastic properties of hcp-Fe under inner-core conditions. *Science*, 342(6157): 466–468
- Martorell B, Wood I G, Brodholt J, Vočadlo L. 2016. The elastic properties of hcp-Fe_{1-x}Si_x at Earth's inner-core conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 451: 89–96
- Mashino I, Miozzi F, Hirose K, Morard G, Sinmyo R. 2019. Melting experiments on the Fe-C binary system up to 255 GPa: Constraints on the carbon content in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 515: 135–144
- Mattesini M, Belonoshko A B, Bufoern E, Ramirez M, Simak S I, Udias A, Mao H K, Ahuja R. 2010. Hemispherical anisotropic patterns of the Earth's inner core. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(21): 9507–9512
- Mattesini M, Belonoshko A B, Tkalcic H, Bufoern E, Udias A, Ahuja R. 2013. Candy Wrapper for the Earth's Inner Core. *Scientific Reports*, 3(1): 2096
- McDonough W F. 2003. Compositional model for the earth's core. In: *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier: 547–568
- Miozzi F, Matas J, Guignot N, Badro J, Siebert J, Fiquet G. 2020a. A new reference for the thermal equation of state of iron. *Minerals*, 10(2): 100
- Miozzi F, Morard G, Antonangeli D, Baron M A, Boccato S, Pakhomova A, Garbarino G, Mezouar M, Fiquet G. 2020b. Eutectic melting of Fe-3 at% Si-4 at% C up to 200 GPa and implications for the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 544: 116382
- Miozzi F, Morard G, Antonangeli D, Baron M A, Pakhomova A, Clark A N, Mezouar M, Fiquet G. 2022. The Fe-Si-C system at extreme P-T conditions: A possible core crystallization pathway for reduced planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 322: 129–142
- Mittal T, Knezek N, Arveson S M, McGuire C P, Williams C D, Jones T D, Li J. 2020. Precipitation of multiple light elements to power Earth's early dynamo. *Earth and Planetary Science Letters*, 532: 116030
- Morard G, Andrault D, Antonangeli D, Bouchet J. 2014. Properties of iron alloys under the Earth's core conditions. *Comptes Rendus Geoscience*, 346(5–6): 130–139
- Morard G, Andrault D, Antonangeli D, Nakajima Y, Auzende A L, Boulard E, Cervera S, Clark A, Lord O T, Siebert J, Svitlyk V, Garbarino G, Mezouar

- M. 2017a. Fe-FeO and Fe-Fe₃C melting relations at Earth's core-mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core. *Earth and Planetary Science Letters*, 473: 94–103
- Morard G, Nakajima Y, Andrault D, Antonangeli D, Auzende A L, Boulard E, Cervera S, Clark A N, Lord O T, Siebert J, Svitlyk V, Garbarino G, Mezouar M. 2017b. Structure and Density of Fe - C Liquid Alloys Under High Pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(10): 7813–7823
- Morard G, Siebert J, Andrault D, Guignot N, Garbarino G, Guyot F, Antonangeli D. 2013. The Earth's core composition from high pressure density measurements of liquid iron alloys. *Earth and Planetary Science Letters*, 373: 169–178
- Morelli A, Dziewonski A M, Woodhouse J H. 1986. Anisotropy of the inner core inferred from *PKIKP* travel times. *Geophysical Research Letters*, 13 (13): 1545–1548
- Mori Y, Ozawa H, Hirose K, Sinmyo R, Tateno S, Morard G, Ohishi Y. 2017. Melting experiments on Fe-Fe₃S system to 254 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 464: 135–141
- Nakajima Y, Imada S, Hirose K, Komabayashi T, Ozawa H, Tateno S, Tsutsui S, Kuwayama Y, Baron A Q R. 2015. Carbon-depleted outer core revealed by sound velocity measurements of liquid iron-carbon alloy. *Nature Communications*, 6: 8942
- Nakajima Y, Kawaguchi S I, Hirose K, Tateno S, Kuwayama Y, Sinmyo R, Ozawa H, Tsutsui S, Uchiyama H, Baron A Q R. 2020. Silicon-depleted present-day earth's outer core revealed by sound velocity measurements of liquid Fe-Si alloy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125: e2020JB019399
- Nishida K, Suzuki A, Terasaki H, Shibazaki Y, Higo Y, Kuwabara S, Shimoyama Y, Sakurai M, Ushioda M, Takahashi E, Kikegawa T, Wakabayashi D, Funamori N. 2016. Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe-S system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 257: 230–239
- Ohta K, Suehiro S, Hirose K, Ohishi Y. 2018. Electrical resistivity of fcc phase iron hydrides at high pressures and temperatures. *Comptes Rendus Géoscience*, 351(2–3): 147–153
- Oka K, Hirose K, Tagawa S, Kidokoro Y, Nakajima Y, Kuwayama Y, Morard G, Coudurier N, Fiquet G. 2019. Melting in the Fe-FeO system to 204 GPa: Implications for oxygen in Earth's core. *American Mineralogist*, 104 (11): 1603–1607
- Ozawa H, Hirose K, Suzuki T, Ohishi Y, Hirao N. 2013. Decomposition of Fe₃S above 250 GPa. *Geophysical Research Letters*, 40(18): 4845–4849
- Ozawa H, Hirose K, Tateno S, Sata N, Ohishi Y. 2010. Phase transition boundary between B1 and B8 structures of FeO up to 210GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 179(3): 157–163
- Ozawa H, Hirose K, Yonemitsu K, Ohishi Y. 2016. High-pressure melting experiments on Fe-Si alloys and implications for silicon as a light element in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 456: 47–54
- Pamato M G, Li Y, Antonangeli D, Miozzi F, Morard G, Wood I G, Vočadlo L, Brodholt J P, Mezouar M. 2020. Equation of state of *hcp* Fe-C-Si alloys and the effect of C incorporation mechanism on the density of *hcp* Fe alloys at 300K. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125: e2020JB020159
- Pépin C M, Dewaele A, Geneste G, Loubeyre P, Mezouar M. 2014. New iron hydrides under high pressure. *Physical Review Letters*, 113(26): 265504
- Phạm T S, Tkalcic H. 2023. Up-to-fivefold reverberating waves through the Earth's center and distinctly anisotropic innermost inner core. *Nature Communications*, 14(1): 754
- Piet H, Chizmeshya A, Chen B, Chariton S, Greenberg E, Prakapenka V, Buseck P, Shim S H. 2023. Superstoichiometric alloying of H and close-packed Fe-Ni metal under high pressures: Implications for hydrogen storage in planetary core. *Geophysical Research Letters*, 50: e2022GL101155
- Poirier J P. 1994. Light elements in the Earth's outer core: A critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85(3–4): 319–337
- Pommier A. 2018. Influence of sulfur on the electrical resistivity of a crystallizing core in small terrestrial bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 496: 37–46
- Poupinet G, Pillet R, Souriau A. 1983. Possible heterogeneity of the Earth's core deduced from *PKIKP* travel times. *Nature*, 305: 204–206
- Prescher C, Dubrovinsky L, Bykova E, Kuppenko I, Glazyrin K, Kantor A, McCammon C, Mookherjee M, Nakajima Y, Miyajima N, Sinmyo R, Cerantola V, Dubrovinskaia N, Prakapenka V, Rüffer R, Chumakov A, Hanfland M. 2015. High Poisson's ratio of Earth's inner core explained by carbon alloying. *Nature Geoscience*, 8: 220–223
- Rubie D C, Frost D J, Mann U, Asahara Y, Nimmo F, Tsuno K, Kegler P, Holzheid A, Palme H. 2011. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1–2): 31–42
- Saitoh H, Machida A, Sugimoto H, Yagi T, Aoki K. 2017. P-V-T relation of the Fe-H system under hydrogen pressure of several gigapascals. *Journal of Alloys and Compounds*, 706: 520–525
- Sakai F, Hirose K, Morard G. 2023. Partitioning of silicon and sulfur between solid and liquid iron under core pressures: Constraints on Earth's core composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 624: 118449
- Sata N, Hirose K, Shen G Y, Nakajima Y, Ohishi Y, Hirao N. 2010. Compression of FeSi, Fe₃C, Fe_{0.95}O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B9): 2009JB006975
- Seagle C T, Cottrell E, Fei Y W, Hummer D R, Prakapenka V B. 2013. Electrical and thermal transport properties of iron and iron-silicon alloy at high pressure. *Geophysical Research Letters*, 40(20): 5377–5381
- Seagle C T, Heinz D L, Campbell A J, Prakapenka V B, Wanless S T. 2008. Melting and thermal expansion in the Fe-FeO system at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3–4): 655–665
- Secco R A. 2017. Thermal conductivity and Seebeck coefficient of Fe and Fe-Si alloys: Implications for variable Lorenz number. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 265: 23–34
- Shahar A, Driscoll P, Weinberger A, Cody G. 2019. What makes a planet habitable? *Science*, 364(6439): 434–435
- Shibazaki Y, Ohtani E, Fukui H, Sakai T, Kamada S, Ishikawa D, Tsutsui S, Baron A Q R, Nishitani N, Hirao N, Takemura K. 2012. 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 and Planetary Science Letters*, 313–314: 79–85
- Shibazaki Y, Terasaki H, Ohtani E, Tateyama R, Nishida K, Funakoshi K I, Higo Y. 2014. High-pressure and high-temperature phase diagram for Fe_{0.9}

- Ni_{0.1}-H alloy. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228: 192–201
- Shimoyama Y, Terasaki H, Urakawa S, Takubo Y, Kuwabara S, Kishimoto S, Watanuki T, Machida A, Katayama Y, Kondo T. 2016. Thermoelastic properties of liquid Fe-C revealed by sound velocity and density measurements at high pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(11): 7984–7995
- Singh S C, Taylor M A J, Montagner J P. 2000. On the presence of liquid in earth's inner core. *Science*, 287(5462): 2471–2474
- Stephenson J, Tkalcic H, Sambridge M. 2021. Evidence for the innermost inner core: Robust parameter search for radially varying anisotropy using the neighborhood algorithm. *Journal of Geophysical Research(Solid Earth)*, 126(1): e2020JB020545
- Stixrude L, Cohen R E. 1995. High-pressure elasticity of iron and anisotropy of earth's inner core. *Science*, 267(5206): 1972–1975
- Suehiro S, Ohta K, Hirose K, Morard G, Ohishi Y. 2017. The influence of sulfur on the electrical resistivity of hcp iron: Implications for the core conductivity of Mars and Earth. *Geophysical Research Letters*, 44(16): 8254–8259
- Sun S C, He Y, Yang J Y, Lin Y F, Li J F, Kim D Y, Li H P, Mao H K. 2023. Superionic effect and anisotropic texture in Earth's inner core driven by geomagnetic field. *Nature Communications*, 14(1): 1656
- Sun Y, Zhang F, Mendelev M I, Wentzcovitch R M, Ho K M. 2022. Two-step nucleation of the Earth's inner core. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(2): e2113059119
- Tagawa S, Gomi H, Hirose K, Ohishi Y. 2022a. High-temperature equation of state of FeH: Implications for hydrogen in earth's inner core. *Geophysical Research Letters*, 49(5): e2021GL096260
- Tagawa S, Helffrich G, Hirose K, Ohishi Y. 2022b. High-pressure melting curve of FeH: Implications for eutectic melting between Fe and non-magnetic FeH. *Journal of Geophysical Research(Solid Earth)*, 127(6): e2022JB024365
- Tagawa S, Sakamoto N, Hirose K, Yokoo S, Herlund J, Ohishi Y, Yurimoto H. 2021. Experimental evidence for hydrogen incorporation into Earth's core. *Nature Communications*, 12(1): 2588
- Takafuji N, Hirose K, Mitome M, Bando Y. 2005. Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with(Mg, Fe)SiO₃ perovskite and the light elements in the core. *Geophysical Research Letters*, 32(6): 2005GL022773
- Tao R B, Fei Y W. 2021. High-pressure experimental constraints of partitioning behavior of Si and S at the Mercury's inner core boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 562: 116849
- Tarduno J A, Cottrell R D, Bono R K, Oda H, Davis W J, Fayek M, van 't Erve O, Nimmo F, Huang W T, Thern E R, Fearn S, Mitra G, Smirnov A V, Blackman E G. 2020. Paleomagnetism indicates that primary magnetite in zircon records a strong Hadean geodynamo. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(5): 2309–2318
- Tateno S, Hirose K, Ohishi Y, Tatsumi Y. 2010. The structure of iron in Earth's inner core. *Science*, 330(6002): 359–361
- Tateno S, Hirose K, Sinmyo R, Morard G, Hirao N, Ohishi Y. 2018. Melting experiments on Fe–Si–S alloys to core pressures: Silicon in the core? *American Mineralogist*, 103(5): 742–748
- Tateno S, Kuwayama Y, Hirose K, Ohishi Y. 2015. The structure of Fe–Si alloy in Earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 418: 11–19
- Tateno S, Ozawa H, Hirose K, Suzuki T, I - Kawaguchi S, Hirao N. 2019. Fe₂S: The Most Fe - Rich Iron Sulfide at the Earth's Inner Core Pressures. *Geophysical Research Letters*, 46(21): 11944–11949
- Terasaki H, Rivoldini A, Shimoyama Y, Nishida K, Urakawa S, Maki M, Kurokawa F, Takubo Y, Shibasaki Y, Sakamaki T, Machida A, Higo Y, Uesugi K, Takeuchi A, Watanuki T, Kondo T. 2019. Pressure and composition effects on sound velocity and density of core-forming liquids: Implication to core compositions of terrestrial planets. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 124(8): 2272–2293
- Thompson E C, Davis A H, Bi W, Zhao J, Alp E E, Zhang D, Greenberg E, Prakapenka V B, Campbell A J. 2018. High-pressure geophysical properties of *Fcc* phase FeH_x. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(1): 305–314
- Thompson S, Komabayashi T, Breton H, Suehiro S, Glazyrin K, Pakhomova A, Ohishi Y. 2020. Compression experiments to 126 GPa and 2500 K and thermal equation of state of Fe3S: Implications for sulphur in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 534: 116080
- Tian Y, Zhang P, Zhang W, Feng X, Redfern S A T, Liu H. 2024. Iron alloys of volatile elements in the deep Earth's interior. *Nature Communications*, 15(1): 3320
- Tkalcic H, Pham T S. 2018. Shear properties of Earth's inner core constrained by a detection of *J* waves in global correlation wavefield. *Science*, 362(6412): 329–332
- Umemoto K, Hirose K. 2015. Liquid iron-hydrogen alloys at outer core conditions by first-principles calculations. *Geophysical Research Letters*, 42(18): 7513–7520
- Umemoto K, Hirose K. 2020. Chemical compositions of the outer core examined by first principles calculations. *Earth and Planetary Science Letters*, 531: 116009
- Vočadlo L, Alfè D, Gillan M J, Price G D. 2003. The properties of iron under core conditions from first principles calculations. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 140(1–3): 101–125
- Vočadlo L, Alfè D, Gillan M J, Wood I G, Brodholt J P, Price G D. 2003. Possible thermal and chemical stabilization of body-centred-cubic iron in the Earth's core. *Nature*, 424(6948): 536–539
- Vocadlo L, Dobson D. 1999. The Earth's deep interior: Advances in theory and experiment. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1763): 3335–3357
- Wakamatsu T, Ohta K, Tagawa S, Yagi T, Hirose K, Ohishi Y. 2022. Compressional wave velocity for iron hydrides to 100 gigapascals via picosecond acoustics. *Physics and Chemistry of Minerals*, 49(5): 17
- Wang T, Song X D, Xia H H. 2015. Equatorial anisotropy in the inner part of Earth's inner core from autocorrelation of earthquake coda. *Nature Geoscience*, 8: 224–227
- Wang W Z, Li Y G, Brodholt J P, Vočadlo L, Walter M J, Wu Z Q. 2021. Strong shear softening induced by superionic hydrogen in Earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 568: 117014
- Waszek L, Deuss A. 2011. Distinct layering in the hemispherical seismic velocity structure of Earth's upper inner core. *Journal of Geophysical Research*, 116(B12): B12313
- Williams Q. 2018. The thermal conductivity of earth's core: A key geophysical parameter's constraints and uncertainties. *Annual Review of Earth and*

- Planetary Sciences, 46: 47–66
- Williamson G K, Smallman R E. 1953. X-ray evidence for the interstitial position of carbon in α -iron. *Acta Crystallographica*, 6(4): 361–362
- Wood B J, Li J, Shahar A. 2013. Carbon in the core: Its influence on the properties of core and mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 231–250
- Wood B J, Walter M J, Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441: 825–833
- Xie M X, Fu J, Belonoshko A B. 2024. Equation of state and thermodynamic properties of liquid Fe-O in the Earth's outer core. *Geoscience Frontiers*, 101847
- Xu J Q, Zhang P, Haule K, Minar J, Wimmer S, Ebert H, Cohen R. 2018. Thermal conductivity and electrical resistivity of solid iron at earth's core conditions from first principles. *Physical Review Letters*, 121(9): 096601
- Yang H, Dou P X, Xiao T T, Li Y G, Muir J M R, Zhang F W. 2023a. The geophysical properties of FeH_x phases under inner core conditions. *Geophysical Research Letters*, 50(22): e2023GL104493
- Yang H, Muir J M R, Zhang F W. 2022. Iron hydride in the earth's inner core and its geophysical implications. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23(12): e2022GC010620
- Yang H, Muir J M R, Zhang F W. 2023b. Volumes and spin states of FeH_x: Implication for the density and temperature of the Earth's core. *American Mineralogist*, 108(4): 667–674
- Yang J, Fei Y W, Hu X J, Greenberg E, Prakapenka V B. 2019. Effect of carbon on the volume of solid iron at high pressure: Implications for carbon substitution in iron structures and carbon content in the earth's inner core. *Minerals*, 9(12): 720
- Yokoo S, Hirose K, Sinmyo R, Tagawa S. 2019. Melting experiments on liquidus phase relations in the Fe-S-O ternary system under core pressures. *Geophysical Research Letters*, 46(10): 5137–5145
- Yokoo S, Umemoto K, Hirose K. 2024. Equation of state of liquid Fe₇C₃ and thermodynamic modeling of the liquidus phase relations in the Fe-C system. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 129(3): e2023JB028116
- Yoshida S, Sumita I, Kumazawa M. 1996. Growth model of the inner core coupled with the outer core dynamics and the resulting elastic anisotropy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 101(B12): 28085–28103
- Young G, Fan L L, Zhao B, Chen X, Liu X, Huang H J. 2021. Equation of state for Fe-9.0 wt% O up to 246GPa: Implications for oxygen in the earth's outer core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126(2): e2020JB021056
- Yuan L, Steinle-Neumann G. 2023. Hydrogen distribution between the Earth's inner and outer core. *Earth and Planetary Science Letters*, 609: 118084
- Zhang B, Ni S, Wu W, Shen Z, Wang W, Sun D, Wu Z. 2023. Small-scale layered structures at the inner core boundary. *Nature Communications*, 14(1): 6362
- Zhang C, Lin J F, Liu Y, Feng S, Jin C, Hou M, Yoshino T. 2018. Electrical Resistivity of Fe-C Alloy at High Pressure: Effects of Carbon as a Light Element on the Thermal Conductivity of the Earth's Core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(5): 3564–3577
- Zhang Y G, Yin Q Z. 2012. 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*, 109(48): 19579–19583
- Zhang Y J, Hou M Q, Driscoll P, Salke N P, Liu J, Greenberg E, Prakapenka V B, Lin J F. 2021. Transport properties of Fe-Ni-Si alloys at Earth's core conditions: Insight into the viability of thermal and compositional convection. *Earth and Planetary Science Letters*, 553: 116614
- Zhang Y J, Hou M Q, Liu G T, Zhang C W, Prakapenka V B, Greenberg E, Fei Y W, Cohen R E, Lin J F. 2020. Reconciliation of experiments and theory on transport properties of iron and the geodynamo. *Physical Review Letters*, 125(7): 078501
- Zhang Y J, Lin J F. 2022. Molten iron in Earth-like exoplanet cores. *Science*, 375(6577): 146–147
- Zhang Y J, Luo K, Hou M Q, Driscoll P, Salke N P, Minár J, Prakapenka V B, Greenberg E, Hemley R J, Cohen R E, Lin J F. 2022. Thermal conductivity of Fe-Si alloys and thermal stratification in Earth's core. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 119(1): e2119001119
- Zhang Y J, Sekine T, He H L, Yu Y, Liu F S, Zhang M J. 2014. Shock compression of Fe-Ni-Si system to 280 GPa: Implications for the composition of the Earth's outer core. *Geophysical Research Letters*, 41(13): 4554–4559
- Zhang Y J, Sekine T, He H L, Yu Y, Liu F S, Zhang M J. 2016. Experimental constraints on light elements in the Earth's outer core. *Scientific Reports*, 6: 22473
- Zhang Y J, Wang Y, Huang Y Q, Wang J J, Liang Z X, Hao L, Gao Z P, Li J, Wu Q, Zhang H, Liu Y, Sun J, Lin J F. 2023. Collective motion in hcp-Fe at Earth's inner core conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 120(41): e2309952120
- Zhang Z G, Csányi G, Alfè D. 2020. Partitioning of sulfur between solid and liquid iron under Earth's core conditions: Constraints from atomistic simulations with machine learning potentials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 291: 5–18
- Zhu F, Lai X J, Wang J W, Amulele G, Kono Y, Shen G Y, Jing Z C, Manghnani M H, Williams Q, Chen B. 2021. Density of Fe-Ni-C liquids at high pressures and implications for liquid cores of earth and the moon. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126(3): e2020JB021089
- Zidane M, Salmani E M, Majumdar A, Ez-Zahraouy H, Benyoussef A, Ahuja R. 2020. Electrical and thermal transport properties of Fe-Ni based ternary alloys in the earth's inner core: An ab initio study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 301: 106465
- Zurkowski C C, Lavina B, Case A, Swadba K, Chariton S, Prakapenka V, Campbell A J. 2022. Fe₅S₂ identified as a host of sulfur in Earth and planetary cores. *Earth and Planetary Science Letters*, 593: 11765

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)