

张志刚, 刘锦, 张毅刚等. 2022. 硅酸盐熔体和液态铁的两相模拟与核幔间的氧交换. 地球物理学报, 65(11):4249-4258, doi: 10.6038/cjg2022Q0749.

Zhang Z G, Liu J, Zhang Y G, et al. 2022. Coexistence simulations of silicate melts and liquid iron and the exchanges of oxygen between the Earth's mantle and core. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 65(11):4249-4258, doi:10.6038/cjg2022Q0749.

# 硅酸盐熔体和液态铁的两相模拟与核幔间的氧交换

张志刚<sup>1,2</sup>, 刘锦<sup>3,4</sup>, 张毅刚<sup>2,1</sup>, 李娟<sup>1,2</sup>

HPSTAR  
1559-2022

1 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院地球与行星物理重点实验室, 北京 100029

2 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

3 北京高压科学研究中心, 北京 100094

4 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640

**摘要** 地球早期经历了很多撞击事件, 其中与地月系统形成相关的大撞击甚至造成深达核幔边界的全球规模的岩浆洋, 在此过程中的核幔分异基本确定了地幔与地核的物质组成, 也决定了地球随后的演化路径. 我们采用基于量子力学理论的第一性原理方法和机器学习技术, 实现了硅酸盐熔体和液态铁的超大体系两相分子动力学模拟, 获得了核幔边界条件下的两相平衡数据, 为超深岩浆洋中的核幔分异过程提供了重要约束. 基于本研究模拟结果和现有的高温高压实验数据, 我们还建立了能够准确预测核幔间元素交换的平衡模型, 利用该模型深入探讨了核幔间的氧交换问题, 并分析了其与地球生长、大撞击和岩浆洋事件、地球早期磁场等争议问题之间的关系.

**关键词** 核幔分异; 硅酸盐熔体; 铁合金; 第一性原理模拟; 深部氧; 机器学习

doi:10.6038/cjg2022Q0749

中图分类号 P541

收稿日期 2022-09-15, 2022-09-29 收修定稿

## Coexistence simulations of silicate melts and liquid iron and the exchanges of oxygen between the Earth's mantle and core

ZHANG ZhiGang<sup>1,2</sup>, LIU Jin<sup>3,4</sup>, ZHANG YiGang<sup>2,1</sup>, LI Juan<sup>1,2</sup>

1 Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2 Key Laboratory of Computational Geodynamics, College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3 Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China

4 CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China

**Abstract** The Earth experienced many catastrophic collisions in its early history, among which the Giant Impact that led to the formation of the Earth-Moon system might have generated a global super-deep magma ocean down to the core-mantle boundary. The accompanying core-mantle differentiations determined the compositions of the mantle and core and set up the subsequent evolution history of the Earth. In this study, we carried out coexistence simulations of silicate melts and liquid iron with unprecedented large systems based on first principles and machine learning techniques. We obtained the equilibrium properties of the two phases under core-mantle boundary conditions, which is important for constraining the super-deep core-mantle

**基金项目** 中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201904), 中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(XDB18000000)和国家自然科学基金重点项目(NSFC42230111)联合资助.

**第一作者简介** 张志刚, 男, 1978年生, 副研究员, 从事计算矿物学研究. E-mail: zgzhang@mail.iggcas.ac.cn

differentiations. Using these new simulation data and literature experimental results, we refined a new equilibrium model that could be more accurate for quantifying the element exchanges between the Earth's mantle and core. With this model we discussed the exchanges of oxygen and the compositions of the core and proposed a new scenario to solve the still disputed problems.

**Keywords** Core-mantle differentiation; Silicate melts; Liquid iron alloy; First principles simulations; Deep oxygen; Machine learning

## 0 引言

和太阳系其他行星一样,地球起源于星际尘埃,通过不断吸积、碰撞,经历星子、星胚等阶段,在大约一亿年时间里逐渐长大成原始地球,而后又很可能遭到火星大小的星球引发的大撞击事件,形成了地月系统,此后逐渐冷却至今(Stevenson, 2008).在此过程中,地幔中许多元素随地球生长而被带入地核,而后又随着地球冷却被缓慢释放回地幔.核幔之间的这种元素交换过程伴随着超长时空尺度的物质和能量流动,是地球成为宜居星球的重要原因(Langmuir and Broecker, 2012).

氧是地幔中丰度最高的元素之一,也是地核中重要的化学组分,因而是解译地球演化历史的关键线索.实际上,氧元素广泛参与了核幔间其他诸多元素的交换,与这些元素在地幔和地核中的分布有很强的相关性(Chidester et al., 2022).氧在核幔间的交换与地幔中的 FeO 含量和氧化还原状态紧密联系,因而是地幔中岩石和地球化学过程的主控因素之一(Wade and Wood, 2005).此外,最近华人科学家提出和主导了“地幔底部富氧假说”(Mao and Mao, 2020),让人们把下地幔底部的地震学观测异常(Garnero et al., 2016; He et al., 2021)与富氧矿物联系起来(Liu et al., 2017),这些富氧矿物与地核间的氧交换也是未来值得研究的重要问题.

氧元素在核幔间交换的底层机制是其在核幔分异过程中的平衡(Wood et al., 2006).为定量刻画这些平衡,在过去的二三十年时间里人们开展了大量的实验和建模工作(Chidester et al., 2022).但已有研究仍然存在数据温压区间有限、模型差别大的问题.本研究我们运用第一性原理计算,构建了能够准确预测硅酸盐熔体和液态铁之间元素交换的方法,基于模拟结果和已有高温高压实验数据建立了新的平衡模型,最后运用这些结果探讨了核幔间的氧交换与地核的氧含量等问题.

## 1 研究方法

### 1.1 模拟温压条件的选择

如图 1 所示,我们将前人所做的近两百个核幔平衡实验点投到温压分布图上(具体数据值和引文详见 Chidester 等(2022)的附录),可以看到大部分数据点集中在 4000 K、80 GPa 以下,目前最高温压的实验是 Fischer 等(2015)提供的,达到 5700 K、100 GPa.

图 1 中还给出了橄榄岩成分地幔的固相线和液相线(Fiquet et al., 2010),显然已有实验数据的温度基本位于固相线以上,并且很大一部分落在地幔固液两相区间.这主要是由于现代岩浆洋理论认为:地球早期大型撞击熔融所致的金属铁液滴,与全球尺度的硅酸盐熔体(即所谓岩浆洋)充分混合,在岩浆洋的底部达到化学平衡;如果岩浆洋与原始地核之间有固结的地幔,这些金属铁液滴将在重力作用下快速穿过固体地幔与原始地核融合,所以地核所

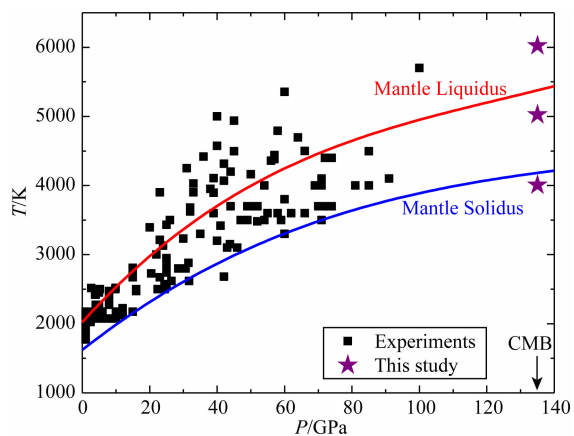


图 1 硅酸盐熔体与铁合金液体元素分配实验的温压范围  
图中蓝线和红线分别为橄榄岩成分地幔的  
固相线和液相线(Fiquet et al., 2010).

Fig. 1  $T$ - $P$  distributions of the existing experimental data on element partitioning

The blue and red curves are the experimentally determined solidus and liquidus respectively for the mantle with a peridotite composition (Fiquet et al., 2010).

能获取的氧和其他元素应当主要决定于岩浆洋底部的平衡(Wade and Wood, 2005)。

最近几年的研究表明,地球早期岩浆洋的深度和温度也许要远超预期。比如,地月系统可能形成于更大力度的星球撞击事件,大撞击所释放出的巨大能量足以将整个地幔全部熔融(Lock et al., 2020)。如此规模的岩浆洋在冷却过程中,也许会首先从地幔中部固结,从而有利于地幔深处更长时间地保留硅酸盐熔体,使得核幔边界处氧的交换得以更有效地进行(Davies et al., 2020)。

为了能够探讨与超深岩浆洋假说相关的核幔氧交换作用,本研究主要考察了 135 GPa 条件下的 4000 K、5000 K 和 6000 K 三个温度点。如图 1 所示,这些温压条件的模拟是对已有实验的有益补充。

## 1.2 模拟及分析方法

本研究我们结合基于密度泛函理论的第一性原理方法与机器学习方法,构建了超大体系的两相共存模拟。根据我们前期的技术积累(Zhang et al., 2022, 2020),这些模拟结果准确与否的关键在于原子间相互作用势能的计算。与传统的势能模型不同,新一代的机器学习模型不再受限于固定的函数形式,能在高维度上实现对第一性原理模拟结果的准确重现和预测,与此同时模拟的效率提高至少三个数量级以上。我们在 Zhang 等(2022)的附录中对此方面相关技术的细节进行了详细阐述,这里不再赘述。

在建立了高质量的机器学习势能模型以后,我们得以进行超过一千个原子的分子动力学模拟。在测试了 2048、4096、8192 个原子体系的有限尺寸效应之后,我们在模拟体系中采用了 4096 个原子。根据 McDonough(2014)提出的地球总体成分模型,模拟盒子中设置了 1968 个氧原子、704 个铁原子、608 个硅原子和 816 个镁原子。为了得到相对规则的两相分布以便于后续分析,借用前人在流体体系的研究经验(Muller et al., 2020),我们将初始铁原子集中于模拟盒子中间(代表地核),其余硅、氧、镁组分都放置于与之共存的硅酸盐熔体相中(代表地幔岩浆洋),在经过大约 100 ps(100000 步)的分子动力学模拟后形成如图 2a 所示的构型,此时监测的能量和结构随模拟时长的波动显示两相已经过充分互溶达到平衡,而后模拟又运行了 200 ps(200000 步)用以统计各热力学参量。为了测试初始构型对结果的影响,我们还另外进行了几组模拟,在保持总体成分一定的情况下改变了两相的初始成分,模拟结果表明,平衡后的统计结果在误差范围内不变。

超大体系的设定使得硅酸盐熔体相和液态铁相的界面较为稳定和平滑,非常有利于对模拟结果的分析。如图 2b 所示,沿着与两相接触面垂直的 Z 轴方向,通过统计局部密度分布,可以很好地区分出硅酸盐相、液态铁相以及介于两者之间的界面区。我们采用下面的函数对密度分布进行拟合(Muller et al., 2020):

$$\rho(z) = \rho_{\text{sil}} - \frac{1}{2}(\rho_{\text{met}} - \rho_{\text{sil}}) \left( \tanh\left(\frac{-z + z_1}{\delta_1}\right) + \tanh\left(\frac{-z + z_2}{\delta_2}\right) \right), \quad (1)$$

该式中  $\rho_{\text{sil}}$  和  $\rho_{\text{met}}$  分别为硅酸盐相和金属铁相的共存密度,  $z_1$  和  $z_2$  为图中左右两个界面的位置,  $\delta_1$  和  $\delta_2$  则为两个界面区的厚度。

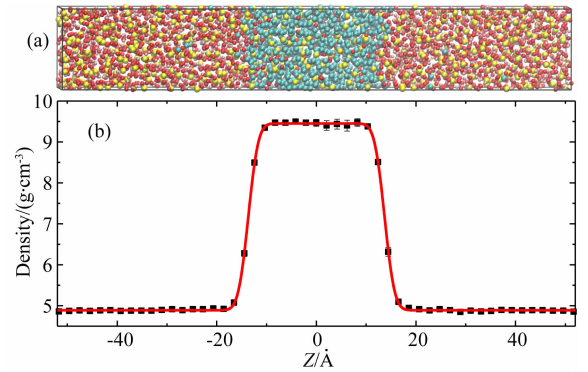


图 2 5000 K、135 GPa 条件下核幔平衡的两相共存模拟 (a) 分子动力学模拟的原子构型,由 4096 个原子组成,其中红色为氧、蓝色为铁、黄色为硅、粉色为镁; (b) 沿两相共存的 Z 方向密度分布统计图。

Fig. 2 Coexistence simulation for the core-mantle chemical equilibrium at 5000 K and 135 GPa

(a) A typical atomic configuration of the molecular dynamics trajectory with 4096 atoms (red: oxygen; blue: iron; yellow: silicon; pink: magnesium); (b) Density profile along the elongated Z direction.

我们进一步对 Z 轴方向上各元素的局部摩尔分数进行分析。如图 3a 所示,这些分布图与密度分布类似,可以根据由密度分布所划分的相区分别进行原子比例统计,这使得我们可以排除界面区表面张力的影响,从而更为准确地得到两相共存时的成分。利用统计得到的两相密度和成分,我们还分别对硅酸盐相和液态铁相进行了单相分子动力学模拟,得到了径向分布函数和配位数等微观结构信息,如图 3b 所示。

## 1.3 平衡模型

前人的实验和我们开展的计算模拟,为核幔间氧和其他元素的交换提供了约束,但其涉及的温压

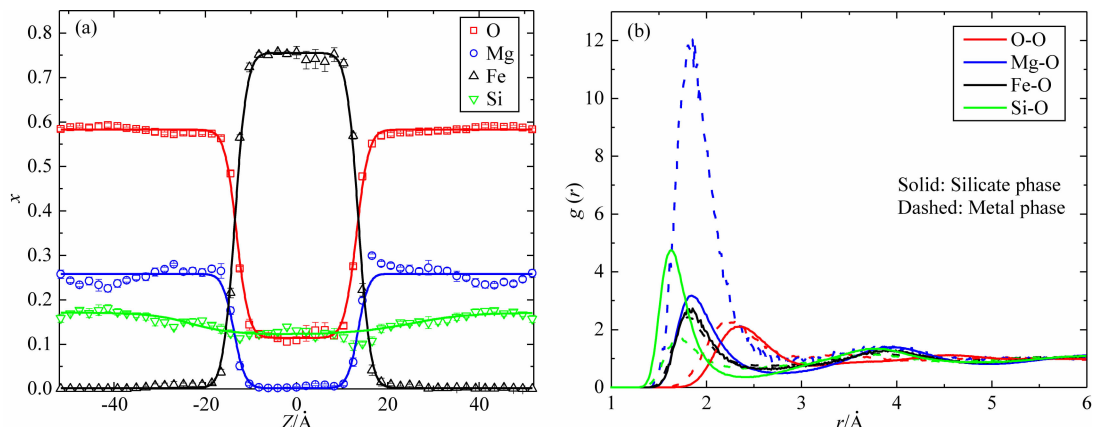
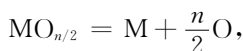


图 3 5000 K、135 GPa 条件下核幔平衡模拟中, (a) 沿两相共存的  $Z$  方向各元素摩尔分数 ( $x$ ) 统计图; (b) 氧元素与其他元素配对的径向 ( $r$ ) 分布函数  $g(r)$  结构分析

Fig. 3 (a) Mole fractions ( $x$ ) of four types of atoms along the  $Z$  direction and (b) radial ( $r$ ) distribution functions  $g(r)$  related with oxygen for the coexisting simulation under 5000 K, 135 GPa

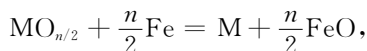
和成分总体还很有限。在实验和模拟数据的基础上发展相关的热力学模型, 不仅能更深入地理解核幔间的平衡, 对于核幔演化的相关讨论也是非常必要的。

地幔中的氧通常以阴离子形式与不同的阳离子结合成硅酸盐或者氧化物, 而地核中的氧则一般与金属铁镍形成零价的合金溶液, 因此氧在核幔间的交换实际上是与阳离子的交换分不开的 (Wade and Wood, 2005)。对于价态为  $+n$  的阳离子  $M$ , 由于地幔中氧的价态一般为  $-2$ , 氧伴随  $M$  进出地核的平衡可以表达成下面的“溶解”平衡 (这里称之为 (R1)):



式中  $M$  和  $O$  表示地核金属铁合金中的组分,  $\text{MO}_{n/2}$  表示地幔中的氧化物组分。

如果将  $\text{FeO}$  的溶解平衡式与其他  $\text{MO}_{n/2}$  氧化物的溶解平衡式联立, 可以得到以下“交换”平衡 (这里称之为 (R2)):



从平衡原理上看, (R1) 和 (R2) 两种表征方法是等价的, 但实际应用时, 基于各种假设和简化, 不同平衡式对实验数据回归的总体符合程度会有所差异 (Badro et al., 2018; Chidester et al., 2022)。我们在本研究中仅采用溶解平衡 (R1)。

上述平衡式将核幔两端的成分联系起来, 矿物学实验研究中通常将各组分的摩尔分数  $x$  进一步联合表达成交换系数  $K_D^M$ 。对于溶解平衡 (R1), 交换系数的对数表达为 (本研究我们采用自然对数, 以

方便与下面的活度系数模型直接联合建模, 免去对数换底操作, 使得表达式更为简洁):

$$\ln K_D^M = \ln x_{M,\text{met}} + \frac{n}{2} \ln x_{O,\text{met}} - \ln x_{\text{MO}_{n/2},\text{sil}}, \quad (2)$$

该式中的下标  $\text{met}$  和  $\text{sil}$  分别表示金属铁相和硅酸盐相。

如果暂时不考虑硅酸盐熔体和液态铁中的非理想性, 则式 (2) 所定义的交换系数就与平衡常数  $K_E^M$  相等。根据质量作用定理

$$\begin{aligned} \ln K_E^M &= -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0}{RT} \\ &= a + \frac{b}{T} + c\frac{P}{T}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $T, P$  为温度和压力,  $\Delta G^0$  为该温度压力下纯氧化物和金属的自由能差, 可以进一步在第二个等号右边近似表达为标准态的焓变  $\Delta H^0$ 、熵变  $\Delta S^0$  和体积变化  $\Delta V^0$  的关系。而根据前人研究,  $\Delta H^0, \Delta S^0$  和  $\Delta V^0$  一般随温压变化较小, 因此可以将与之对应的  $a, b, c$  近似地设为常数 (Wade and Wood, 2005)。

为了进一步提高平衡模型的准确程度, 有必要在交换系数  $K_D^M$  的表达式中加入活度系数, 以表征不同组分的非理想性。对于溶解平衡 (R1),

$$\begin{aligned} \ln K_D^M &= a + \frac{b}{T} + c\frac{P}{T} + \ln \gamma_{\text{MO}_{n/2},\text{sil}} - \frac{n}{2} \ln \gamma_{O,\text{met}} \\ &\quad - \ln \gamma_{M,\text{met}}, \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $\gamma$  为液态铁和硅酸盐熔体中各组分的活度系数。

在实际建立式 (4) 的模型时, 可以进一步简化以减少待解参数的数目。比如, 硅酸盐熔体中各氧化物

的活度系数  $\gamma_{\text{MO}_{n/2},\text{sil}}$  严格来说应该是随温压和组成变化而变化的(Mukhopadhyay et al., 1993),但前人研究发现这一项对结果的影响总体较小;另外,液态铁相中铁的活度系数  $\gamma_{\text{Fe},\text{met}}$  总体的变化范围也不大(Fischer et al., 2015; Helffrich et al., 2020; Liu et al., 2020). 所以,可将式(4)中这两部分的影响合并到前面的参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  中去。

对于式(4)平衡模型剩下的液态铁中各元素的活度系数  $\gamma_{\text{M},\text{met}}$  和  $\gamma_{\text{O},\text{met}}$ ,可采用 Ma (2001)提出的模型描述:如果将除铁之外的元素记为  $i$ ,其活度系数为

$$\begin{aligned} \ln\gamma_{i,\text{met}} = & \ln\gamma_{\text{Fe},\text{met}} + \ln\gamma_{i,\text{met}}^0 - \epsilon_i^j \ln(1 - x_i) \\ & - \sum_{j \neq i} \epsilon_i^j x_j \left( 1 + \frac{\ln(1 - x_j)}{x_j} - \frac{1}{1 - x_i} \right) \\ & + \sum_{j \neq i} \epsilon_i^j x_j^2 x_i \left( \frac{1}{1 - x_i} + \frac{1}{1 - x_j} + \frac{x_i}{2(1 - x_i)^2} - 1 \right), \end{aligned} \quad (5)$$

其中,  $x$  为各元素的摩尔分数,  $\epsilon$  为元素间的相互作用参数(具有对称性,即  $\epsilon_i^j = \epsilon_j^i$ ),通常还假设  $\epsilon$  与温度成反比,即

$$\epsilon_i^j(T) = \frac{T_{\text{ref}}}{T} \epsilon_i^j(T_{\text{ref}}), \quad (6)$$

本研究我们取  $T_{\text{ref}} = 1873$  K. 此外,式(5)中  $\gamma_{i,\text{met}}^0$  (逼近纯铁时该元素的活度系数)只与温压有关,我们也将其影响合并入式(4)中的参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  中。

## 2 计算结果

### 2.1 模拟结果

我们对 5000 K、135 GPa 下的两相结构进行了分析. 如图 3b,结果表明四种元素从硅酸盐相到液态铁相的微观结构发生了很大变化,其中 Si-O、Mg-O 的径向分布函数变化最为明显. 由于两相中的元素成分差异大(图 3a),各元素周围的氧配位数也发生较大变化:在硅酸盐相中,O、Mg、Fe、Si 周围的氧配位数分别为 10.5、8.0、5.7 和 6.0;而在液态铁相中,这些氧配位数分别为 1.9、4.2、1.1 和 0.7. 这些结果与前人对下地幔硅酸盐熔体和地核铁合金微观结构分析结果基本一致(Alfè et al., 1999; de Koker et al., 2013).

图 4 为三个温度下两相模拟所得到的平衡成分. 从中可以看出,氧、硅、镁在地核中的含量随温度快速增加,6000 K 时氧和硅大量进入地核,可以分别达到 26.2 mol% 和 17.5 mol%,即使是高度亲石的镁在地核中也可以达到 4.1 mol%. 前人对地月

系统形成过程的数值模拟表明,大撞击导致的核幔温度甚至可以超过 7000 K(Canup, 2012; Lock et al., 2020),因此地球早期进入地核的元素含量在特定阶段很可能超过图 4a 中的估计. Wahl 和 Militzer (2015)通过估算 Fe-O-Mg 体系的自由能,提出在核幔边界压力下、大约 7000 K 就足以使得地幔与地核物质完全混溶,我们的结果虽然在趋势上一致,但要达到 Fe-O-Si-Mg 体系的完全混溶温度显然需要比 7000 K 高很多。

随着核幔边界温度降低至 5000 K,地核中氧和镁的含量迅速降低至 12.4 mol% 和 0.6 mol%,而硅的含量则稳步下降至 12.6 mol%;而到 4000 K 时,仅有 2.8 mol% 的氧和 0.1 mol% 的镁还留在地核,此时地核中主要的轻元素为硅,含量仍可达到 9.0 mol%。

与地核成分随温度快速变化不同,图 4b 显示平衡时地幔的成分总体变化不大,FeO、SiO<sub>2</sub> 和 MgO 端元的浓度大致为 2.3 mol%、38.0 mol% 和 59.7 mol% 左右。

我们在图 4 中还示意了前人综合地球物理观测、地球化学分析和矿物物理计算所估计的现今地核与地幔成分(Badro et al., 2014; Workman and Hart, 2005). 由于地幔完全固结会在很大程度上阻碍元素在核幔的交换平衡(Davies et al., 2018),因此如果地球早期岩浆洋深达核幔边界,现今地核与地幔的成分应当在核幔边界温度降至固相线和液相线(根据图 1 中(Fiquet et al., 2010)的实验分别为 4180 K、5375 K)对应的温度区间时保留下来. 将这些成分估计分别画在图 4a 和 4b 中,可以看出我们模拟所采用的 McDonough(2014)地球总体成分模型将形成一个贫氧的地核和一个更为还原的地幔. 如果要与现今地核与地幔的成分吻合,整个地球体系中需要加入更多的氧,我们将在后文结合平衡模型做进一步讨论。

为了与图 1 中涉及到的实验数据进行比较,我们在图 5 中给出了用式(2)计算得到的三种氧化物端元溶解平衡的交换系数. 可以看到尽管实验数据分布较散,在 2500 K 以上的数据呈现出随温度升高而增大的趋势. 我们的模拟结果与此相符,并基本落在实验结果的分布范围内,MgO 的交换系数落在实验数据分布的边缘,表明模拟可能在一定程度上低估了地核中镁的含量。

由式(4)可知,交换系数的数值不仅与温压有关,还与成分有很大的关联,这是造成图 5 中交换系

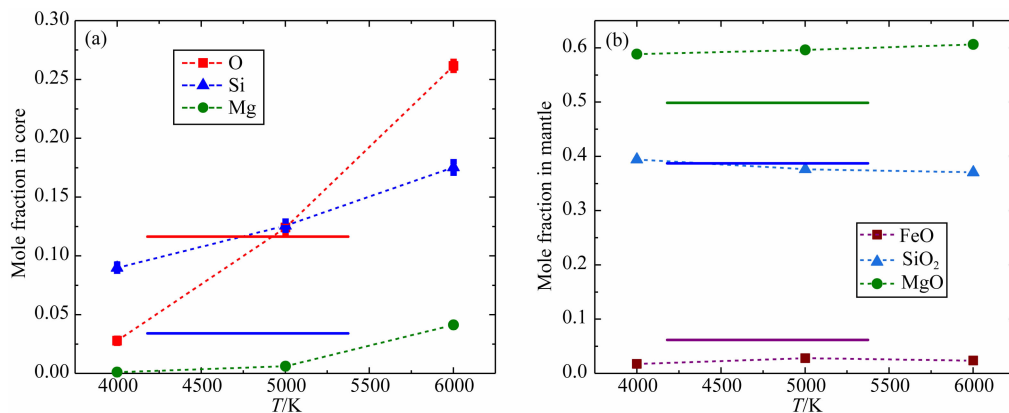


图 4 两相共存模拟得到的 135 GPa 和不同温度下液态铁相中的 (a) O、Si、Mg 摩尔分数和 (b) 硅酸盐熔体相中的 FeO、SiO<sub>2</sub>、MgO 摩尔分数. 图中颜色与图例相对应的几条水平线代表现今地核与地幔的估计成分 (Badro et al., 2014; Workman and Hart, 2005)

Fig. 4 Mole fractions of O, Si and Mg in the iron phase (a) and FeO, SiO<sub>2</sub> and MgO mole fractions in the silicate melts (b) from the coexisting simulations under 135 GPa and three temperatures. The horizontal lines with colors noted in the legends are the estimated compositions of current core and mantle by previous studies (Badro et al., 2014; Workman and Hart, 2005)

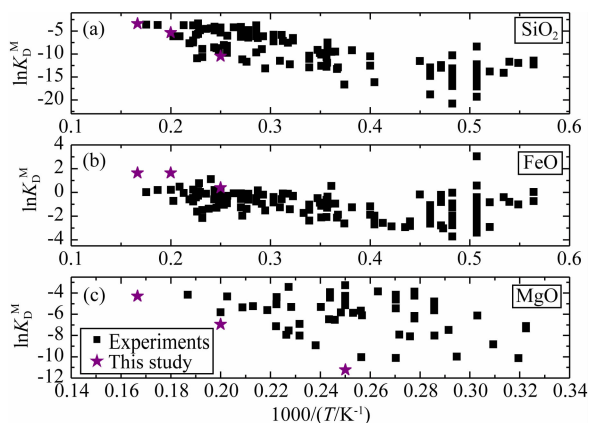


图 5 实验和计算模拟得到的氧化物溶解平衡交换系数  
Fig. 5 Exchange coefficients for dissolving reactions of oxides from experiments and simulations

数分散的重要原因. 利用我们下面建立的平衡模型, 可以进一步考察实验结果与模拟结果的异同.

## 2.2 平衡模型

我们将 Fe-O-Si-Mg 体系两相共存模拟表达成 FeO、SiO<sub>2</sub> 和 MgO 的三个独立平衡式 (如表 1 所列), 这三个平衡分别有 3 个与温压有关的参数, 而液态铁中轻元素的相互作用参数另有 6 个独立参数, 因此总共有 15 个待解参数.

图 1 和图 5 中的实验数据点大多数都有非常复杂的组分, 其中不少实验的硫、碳含量甚至超过 40%, 这些组分可能对本研究关注的氧、硅、镁的交换有比较重要的影响 (Fischer et al., 2015). 另外, 根据前人的研究, 核幔分异时决定核幔成分的岩浆洋底部压力至少在 35 GPa 以上 (Badro et al., 2015;

Fischer et al., 2015). 因此, 我们在建模时只采用 30 GPa 以上、并且硫、碳含量不超过 5% 的数据点用于参数拟合. 这样筛选后, 三个平衡共有 73 个数据点可用于拟合.

平衡模型的参数可以通过线性最小二乘法拟合得到, 此过程中我们对拟合参数进行了统计学显著性 F 检验, 在  $P$  值 0.05 水平进一步剔除了 6 个统计意义不明显的参数, 最终得到 9 个独立参数的拟合值 (见表 1). 如图 6, 尽管该模型做了很多简化, 三个平衡交换系数的模型计算值与测量值总体较为符合; 拟合的  $R^2$  值为 0.98, 最大偏差约为 1.9 个自然对数单位 (相当于 0.82 个以 10 为底的对数单位), 95% 置信区间的均方根误差为 0.63 个自然对数单位 (相当于 0.27 个以 10 为底的对数单位), 与实验的误差相当 (Chidester et al., 2022; Du et al., 2019;

表 1 Fe-O-Si-Mg 核幔平衡模型的参数拟合值  
Table 1 Regressed parameters for the core-mantle reaction equilibria of Fe-O-Si-Mg systems

	FeO=Fe+O	SiO <sub>2</sub> =Si+2O	MgO=Mg+O
$a$	$-1.84 \pm 0.40$	0	$-6.28 \pm 1.13$
$b (10^3)$	0	$-21.30 \pm 1.25$	$-6.98 \pm 4.58$
$c$	$65.81 \pm 22.40$	$-108.03 \pm 17.83$	0
	O	Si	Mg
$\epsilon_{\text{O}}^i$	$-4.80 \pm 1.18$	$-3.78 \pm 1.03$	$-16.43 \pm 3.40$
$\epsilon_{\text{Si}}^i$	$-3.78 \pm 1.03$	0	0
$\epsilon_{\text{Mg}}^i$	$-16.43 \pm 3.40$	0	0

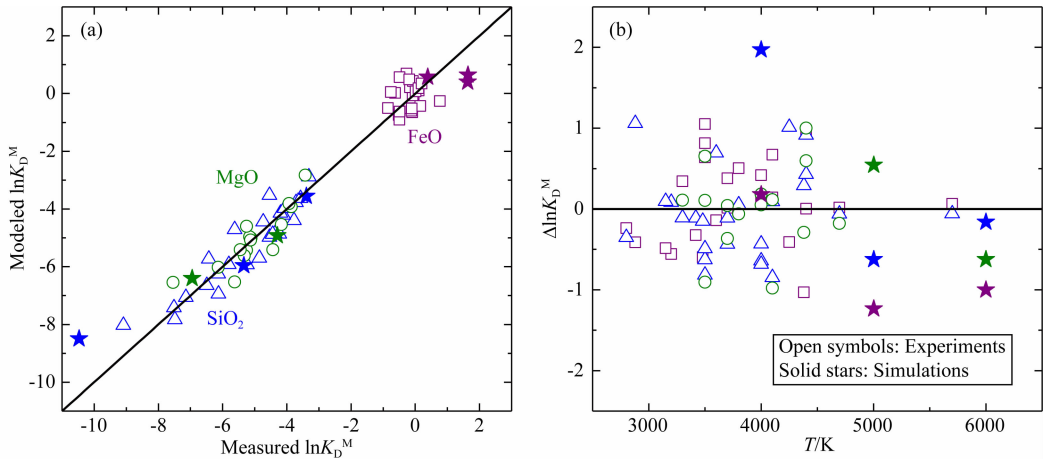


图 6 交换系数自然对数的测量值与模型预测值的对比

该图仅采用了图 1 和图 5 中压力大于 30 GPa, 并且硫和碳摩尔分数小于 0.05 的数据点.

Fig. 6 Natural logarithm values of exchange coefficients from measurements and model predictions

Here we only used subset of data points at pressures higher than 30 GPa in Fig. 1 and 5 with mole fractions of sulfur and carbon less than 0.05.

Fischer et al., 2015).

上述平衡模型能较为准确地同时重现高温高压实验和本研究的计算模拟结果,在一定程度上也反映了我们构建的两相共存模拟可以比较准确地预测核幔间的元素交换. 尽管如此,我们也注意到 4000 K 时  $\text{SiO}_2$  溶解平衡的交换系数仍有可观的偏差. 由图 1 我们可以看到,该温度略低于地幔的固相线温度 (4180 K),因此也许需要更长时间的模拟以使得系统达到真正的平衡.

### 3 讨论与启示

现今地核中的氧含量有多少? 又是如何通过核幔间的氧交换演化至今的? 这两个相互关联的问题一直是地球深部领域富有争议的重要研究方向. 我们在前期的论文中对此有过初步的分析和讨论 (Zhang et al., 2022). 借助本研究新建立的核幔平衡模型,我们将做更进一步的讨论.

传统的地球生长模型认为,地球初始成分非常还原,随着地球的吸积、碰撞长大变得越来越氧化,最终达到现今地幔与地核的状态 (Wood et al., 2006). 由于地幔的成分相对明确,人们往往通过地幔中 FeO 含量以及 Ni、Co、Cr、V 等元素在地幔中的丰度来判别生长路径的成功与否. 可想而知,由于每种生长路径都涉及到很多不确定参数,导致人们对本节开头提出的两个问题有很多不同的解答.

我们认为将今论古是约束上述问题的更为有效

的途径. 首先,现今地核中究竟有多少氧,虽然仍存在争议,但从地球物理观测和矿物物理学等诸多研究来看,似乎地核应该相对富氧,并且这些氧主要富集在液态外核之中. 这方面代表性的工作有:英国伦敦大学学院的 Dario Alfe 等通过研究氧、硅、硫在内外核的分配系数,发现氧是造成内外核密度差、驱动地球磁场的主要原因,其含量可以达到 13.0 mol% ( $\sim 4.3$  wt%) (Alfe et al., 2002, 2000). 法国巴黎地球物理学院的 James Badro 联合英国伦敦大学学院的 John Brodholt 等,基于二元体系和理想混合规则,得到了内外核边界和核幔边界处 (Fe-Ni)-C-O-Si-S 液体合金的密度和波速,通过与地球物理观测数据进行比对,他们发现氧是外核中不可或缺的轻元素,其含量的最优解大约为 3.7 wt%,最高可达到 5.8 wt% (Badro et al., 2015, 2014). 最近,Umamoto 和 Hirose (2020) 将这种思路拓展到 (Fe-Ni)-C-O-Si-S-H 液体合金体系,发现地核中氧的可能含量还与地核中的氢以及地核温度相关联:相对高温的地核中 (内外核边界温度为 6000 K) 氧含量可以达到 6.6 wt%. 我们在图 7 中将上述研究确定的氧和硅含量范围用阴影区表示出来. 其中的黑色五角星是 Badro 等 (2014) 所得到的地核成分“最优解”.

地核又是如何获得相对高的氧含量呢? 这同样可以以终为始往前推论:如前所述,地核的成分决定于岩浆洋底部温压条件下的核幔平衡,因为如果地幔开始结晶至最后完全固结,核幔间元素交换的效率会越来越低;如果假设与地核共存的

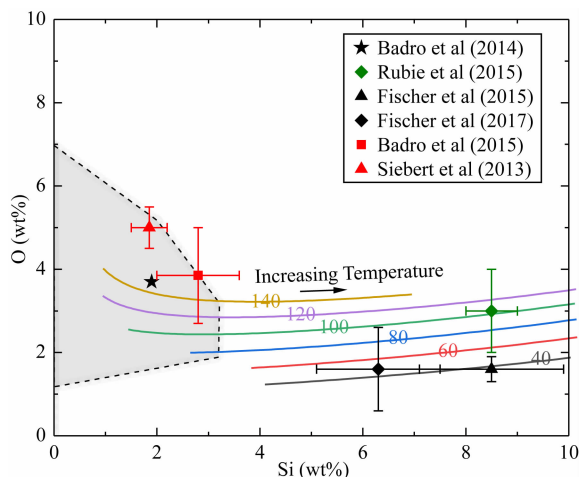


图7 地核中的氧和硅含量

图中实线为本研究得到的岩浆洋底部不同压力下与地幔岩成分共存时地核中氧和硅的含量,每条实线上的数字代表相应的压力(单位为 GPa),沿着箭头的方向从固相线温度升高到液相线温度。左边阴影区代表地球物理观测和矿物物理约束的地核可能的氧和硅的含量区间,阴影区中间的五角星代表地核成分的最优解。图中其余数据点代表前人用不同地球生长演化路径得到的地核成分。

Fig. 7 Contents of oxygen and silicon in the Earth's core

The solid curves are those coexisting with the pyrolite composition silicate melt under different temperatures and pressures. The pressure of each curve (in GPa) is denoted with a number on it and the temperature is increasing from the solvus to the liquidus temperature along the curve with the direction noted by the arrow. The shadowed regime is the most probable range of oxygen and silicon in the current core as determined by the seismic observations and mineral physics, within it the star would be the best solution. The other points in the figure are the compositions estimated by various studies with different accretion paths.

地幔成分固定为现今的地幔岩模型成分( $\text{FeO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{MgO}$  分别大约为 6.2 mol%、38.7 mol% 和 49.9 mol% (Workman and Hart, 2005)), 我们可以利用本研究得到的模型(表 1)计算出不同温度和压力下地核的成分。如图 7 所示,我们发现地核中氧的含量会随着压力升高而升高,并且总体来说硅含量都要大于氧的含量,这与前人采用复杂的地核生长模拟得到的结果是一致的(Fischer et al., 2017, 2015; Rubie et al., 2015),表明地核的成分确实主要是由最后一次岩浆洋事件决定的。

如果将图 7 的实线和圈定的地核氧、硅含量区间放到一起,可以看到只有压力大于 80 GPa 以上、并且相对低温(接近相应压力的固相线温度)的岩浆洋底部才能形成与观测相符的现今地核。这恰恰是

前人困扰和争议的地方,因为用地幔中 Ni、Co、Cr、V 的含量做判据,地核生长模型认为岩浆洋底部比较合理的压力在 40~75 GPa 范围(Badro et al., 2015; Fischer et al., 2015)。

为了解决以地幔成分为判据所得到的地核成分与观测不相符的问题,Siebert 等(2013)和 Badro 等(2015)设计与传统地球生长模型不同的从氧化到还原的路径。从图 7 以及原文列出的数据我们看到,此路径下可以在相对低压的条件下实现地核氧的富集。其原因在于:这些研究认为岩浆洋最深只到 1700 km 左右,意味着地幔底部还有很大的已经固结区域;地核中的氧原本要随着体系还原而降低含量,但受限于固结地幔使得其仍然被“锁定”在地核之中。尽管从氧化到还原的生长路径看似可以解决目前的矛盾,但又带来了新的问题:地球为什么从高度氧化的初始状态逐渐还原至今?这方面仍然没有合理的解释,相反的论证却经常可以看到,比如 Rubie 等(2015)的系统研究就认为早期地球因为靠近太阳,应该是高度还原的。

如果地球的生长确实更应该遵循着从还原到氧化的演化路径,也就是说地核中的氧含量随地球生长而递增,从图 7 可知,最后一次几乎深达核幔边界的超深岩浆洋事件看来是不可避免的。按照前人研究,过深的岩浆洋会导致地幔中 Ni、Co、Cr、V 等元素的含量与观测不符。虽然这个问题暂时还没有答案,但最近的地月系统模拟似乎给出了新的思路:Lock 和 Stewart(2019)提出,如果大撞击发生在高速旋转的原始地球,则当时地球内部的压力会比现在小一半左右,即撞击后已经融合成现今大小的地球核幔边界的压力大约只有 60~70 GPa 左右,这正好与前人用现今地幔成分判据约束的岩浆洋底部压力大致相符。

最后,值得注意的是,图 7 中与五角星代表的“最优解”接近的岩浆洋应该在核幔边界温度为 4560 K 左右的时候,此温度略高于岩浆洋的 60% 结晶温度(Monteux et al., 2016)。按照前人提出的地核热演化模型(Liu et al., 2020; O'Rourke et al., 2017),这似乎表明地核在 42 亿年以前就已经通过核幔平衡获得了现今的成分,此时地核中的镁含量仅为 0.3 wt% 左右。因此,前人提出的通过硅析出或者镁析出来解释 35 亿年以前的地球早期磁场就存在疑问了(Hirose et al., 2017; O'Rourke and Stevenson, 2016),此时地核中生热元素(U、Th、K 等)的作用似乎又需要重新加以考虑(Chidester et



al., 2022).

## 4 结语

核幔间的氧交换和地核中的氧含量是解释地球演化历史的关键线索,其底层物理化学机制在于核幔间元素的平衡.我们利用第一性原理模拟与机器学习技术,构建了超大尺度的两相共存模拟,得到了核幔边界压力下硅酸盐熔体和液态铁平衡后的两相组成,并结合实验数据建立了新的平衡模型,这使得核幔间元素交换的研究可以更可靠地推至现今核幔边界压力.

运用本研究提出的平衡模型,我们深入探讨了与核幔氧交换有关的热点问题.我们发现只有在岩浆洋底部压力达到 80 GPa 以上时,核幔平衡才能造就与观测相符的现今地幔与地核主要元素的组成,因此大撞击和超深岩浆洋事件对于解决核幔氧交换过程的争议非常重要.

核幔元素交换问题非常复杂,本研究对约束此问题所做的努力显然仍然不足.在模拟技术方面,我们虽然实现了超大体系的第一性原理分子动力学模拟,该方法仍有很多技术难题值得探索,比如地幔深处的含铁硅酸盐、氧化物矿物和熔体存在自旋转变效应,这在我们的模拟中还没有考虑,由于核幔元素交换实际上是各元素在不同相中化学势的微小差别造成的,这些效应或许会显著改变核幔间的平衡和元素分配.在平衡模型方面,我们目前的模型有多处做了简化处理,比如平衡常数随温压的近似变化关系、暂时未考虑硅酸盐相中各组分的活度系数、阴阳离子价态变化、以及地核中其他更多元素的相互作用参数等.这些问题都将是今后研究的主要改进方向.

**致谢** 感谢中国科学院地质与地球物理研究所超级计算中心、国家计算网格广州中心以及北京超级云计算中心提供的支持与服务.感谢两位审稿人和编辑对本文提出的宝贵意见.

## References

Alfè D, Price G D, Gillan M J. 1999. Oxygen in the Earth's core: a first-principles study. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 110(3-4): 191-210, doi: 10.1016/S0031-9201(98)00134-4.

Alfè D, Gillan M J, Price G D. 2000. Constraints on the composition of the Earth's core from *ab initio* calculations. *Nature*, 405(6783): 172-175, doi: 10.1038/35012056.

Alfè D, Gillan M J, Price G D. 2002. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining *ab initio* calculations and seismic data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 195(1-2): 91-98, doi: 10.1016/S0012-821X(01)00568-4.

Badro J, Côté A S, Brodholt J P. 2014. A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 111(21): 7542-7545, doi: 10.1073/pnas.1316708111.

Badro J, Brodholt J P, Piet H, et al. 2015. Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112(40): 12310-12314.

Badro J, Aubert J, Hirose K, et al. 2018. Magnesium partitioning between Earth's mantle and core and its potential to drive an early exsolution geodynamo. *Geophys. Res. Lett.*, 45(24): 13240-13248, doi: 10.1029/2018GL080405.

Canup R M. 2012. Forming a moon with an earth-like composition via a giant impact. *Science*, 338(6110): 1052-1055, doi: 10.1126/science.1226073.

Chidester B A, Lock S J, Swadba K E, et al. 2022. The lithophile element budget of Earth's core. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 23(2): e2021GC009986, doi: 10.1029/2021GC009986.

Davies C J, Pozzo M, Gubbins D, et al. 2018. Partitioning of oxygen between ferropericlase and Earth's liquid core. *Geophys. Res. Lett.*, 45(12): 6042-6050, doi: 10.1029/2018GL077758.

Davies C J, Pozzo M, Gubbins D, et al. 2020. Transfer of oxygen to Earth's core from a long-lived magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 538: 116208, doi: 10.1016/j.epsl.2020.116208.

deKoker N, Karki B B, Stixrude L. 2013. Thermodynamics of the MgO-SiO<sub>2</sub> liquid system in Earth's lowermost mantle from first principles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 361: 58-63, doi: 10.1016/j.epsl.2012.11.026.

Du Z X, Boujibar A, Driscoll P, et al. 2019. Experimental constraints on an MgO Exsolution-driven geodynamo. *Geophys. Res. Lett.*, 46(13): 7379-7385, doi: 10.1029/2019GL083017.

Fiquet G, Auzende A L, Siebert J, et al. 2010. Melting of peridotite to 140 gigapascals. *Science*, 329(5998): 1516-1518, doi: 10.1126/science.1192448.

Fischer R A, Nakajima Y, Campbell A J, et al. 2015. High pressure metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 167: 177-194, doi: 10.1016/j.gca.2015.06.026.

Fischer R A, Campbell A J, Ciesla F J. 2017. Sensitivities of Earth's core and mantle compositions to accretion and differentiation processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 458: 252-262, doi: 10.1016/j.epsl.2016.10.025.

Garnero E J, McNamara A K, Shim S H. 2016. Continent-sized anomalous zones with low seismic velocity at the base of Earth's mantle. *Nature Geosci.*, 9: 481-489, doi: 10.1038/ngeo2733.

He Y, Wen L, Capdeville Y. 2021. Morphology and possible origins of the Perm anomaly in the lowermost mantle of Earth. *Earth Planet. Phys.*, 5: 1-12, doi: 10.26464/epp2021009.

Helffrich G, Hirose K, Nomura R. 2020. Thermodynamical modeling of liquid Fe-Si-Mg-O: Molten magnesium silicate release from the core. *Geophys. Res. Lett.*, 47(21): e2020GL089218, doi: 10.1029/

- 2020GL089218.
- Hirose K, Morard G, Sinmyo R, et al. 2017. Crystallization of silicon dioxide and compositional evolution of the Earth's core. *Nature*, 543 (7643): 99-102, doi: 10.1038/nature21367.
- Langmuir C H, Broecker W. 2012. How to Build a Habitable Planet: the Story of Earth from the Big Bang to Humankind. Princeton, N. J. : Princeton University Press.
- Liu J, Hu Q, Young Kim D, et al. 2017. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones. *Nature*, 551, 494-497, doi: 10.1038/nature24461.
- Liu W Y, Zhang Y G, Yin Q Z, et al. 2020. Magnesium partitioning between silicate melt and liquid iron using first-principles molecular dynamics: Implications for the early thermal history of the Earth's core. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 531: 115934, doi: 10.1016/j.epsl.2019.115934.
- Lock S J, Stewart S T. 2019. Giant impacts stochastically change the internal pressures of terrestrial planets. *Sci. Adv.*, 5(9): eaav3746, doi: 10.1126/sciadv.aav3746.
- Lock S J, Stewart S T, Cuk M. 2020. The energy budget and figure of Earth during recovery from the Moon-forming giant impact. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 530: 115885, doi: 10.1016/j.epsl.2019.115885.
- Ma Z T. 2001. Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metall. Mater. Trans. B*, 32(1): 87-103, doi: 10.1007/s11663-001-0011-0.
- Mao H K, Mao W L. 2020. Key problems of the four-dimensional Earth system. *Matter Radiat. Extrem.*, 5(3): 038102, doi: 10.1063/1.5139023.
- McDonough W F. 2014. Compositional model for the Earth's core. //Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 3: 559-577, doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00215-1.
- Monteux J, Andraut D, Samuel H. 2016. On the cooling of a deep terrestrial magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 448: 140-149, doi: 10.1016/j.epsl.2016.05.010.
- Mukhopadhyay B, Basu S, Holdaway M J. 1993. A discussion of Margules-type formulations for multicomponent solutions with a generalized approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57(2): 277-283, doi: 10.1016/0016-7037(93)90430-5.
- Muller E A, Ervik Å, Mejía A. 2020. A Guide to Computing Interfacial Properties of Fluids from Molecular Simulations [Article v1.0] living. *J. Comput. Mol. Sci.*, 2(1): 21385, doi: 10.33011/livecoms.2.1.21385.
- O'Rourke J G, Stevenson D J. 2016. Powering Earth's dynamo with magnesium precipitation from the core. *Nature*, 529 (7586): 387-389, doi: 10.1038/nature16495.
- O'Rourke J G, Korenaga J, Stevenson D J. 2017. Thermal evolution of Earth with magnesium precipitation in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 458: 263-272, doi: 10.1016/j.epsl.2016.10.057.
- Rubie D C, Jacobson S A, Morbidelli A, et al. 2015. Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water. *Icarus*, 248: 89-108, doi: 10.1016/j.icarus.2014.10.015.
- Siebert J, Badro J, Antonangeli D, et al. 2013. Terrestrial accretion under oxidizing conditions. *Science*, 339 (6124): 1194-1197, doi: 10.1126/science.1227923.
- Stevenson D J. 2008. A planetary perspective on the deep Earth. *Nature*, 451(7176): 261-265, doi: 10.1038/nature06582.
- Umamoto K, Hirose K. 2020. Chemical compositions of the outer core examined by first principles calculations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 531: 116009, doi: 10.1016/j.epsl.2019.116009.
- Wade J, Wood B J. 2005. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 236(1-2): 78-95, doi: 10.1016/j.epsl.2005.05.017.
- Wahl S M, Militzer B. 2015. High-temperature miscibility of iron and rock during terrestrial planet formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 410: 25-33, doi: 10.1016/j.epsl.2014.11.014.
- Wood B J, Walter M J, Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441(7095): 825-833, doi: 10.1038/nature04763.
- Workman R K, Hart S R. 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 231 (1-2): 53-72, doi: 10.1016/j.epsl.2004.12.005.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 291: 5-18, doi: 10.1016/j.gca.2020.03.028.
- Zhang Z G, Csányi G, Alfè D, et al. 2022. Free Energies of Fe-O-Si ternary liquids at high temperatures and pressures: Implications for the evolution of the Earth's core composition. *Geophys. Res. Lett.*, 49: e2021GL096749, doi: 10.1029/2021GL096749.

(本文编辑 胡素芳)