

文章编号: 1000-5773(2017)06-0698-09

# 高压下 $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$ 的熔化温度\*

冯 磊, 黄海军, 冷春蔚, 杨 刚

(武汉理工大学理学院, 湖北武汉 430070)

**摘要:** 采用反向碰撞法与光分析技术, 测量了  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  (质量分数比) 在 208 GPa 下的声速, 发现固态  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的纵波声速在 144 GPa 下开始减小, 直到 165 GPa 完全转变为液态体波声速, 表明样品的完全熔化温度为  $(3\,500 \pm 400)\text{K}$ 。将该熔化温度作为参考点, 应用 Lindeman 定律并外推至地球内外核边界可知,  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的熔化温度为  $(5\,000 \pm 400)\text{K}$ 。通过比较 Fe、Fe-O、Fe-S 以及 Fe-O-S 的熔化温度, 发现 O 元素对 Fe 熔化温度的影响很小, S 元素对 Fe 熔化温度的降低与其含量成正比。如果外地核中 S 的质量分数为 2%~6%, 则地球内外核界面温度为 5 000~5 400 K。

**关键词:** Fe-O-S; 声速; 熔化温度; 地球外核

**中图分类号:** O521.2; P3 **文献标志码:** A

**doi:** 10.11858/gywlxb.2017.06.004

## 1 引 言

众所周知, 地核是由固态内核和液态外核组成, 因此地球内外核界面温度等于地核物质在此压强 (330 GPa) 下的熔化温度, 而该温度也是构建地球温度剖面的重要参考温度。根据地震波数据和高压实验结果可知, 外核物质由铁和轻元素 (质量分数约 10%) 组成<sup>[1-4]</sup>, 其中可能的轻元素包括氧 (O)、硫 (S)、硅 (Si)、碳 (C)、氢 (H), 而 O 和 S 被认为是主要的候选轻元素<sup>[5-14]</sup>。因此, 为了构建地核的温度剖面, 十分有必要研究 O 和 S 元素在高压下对 Fe 熔化温度的影响。

对于 Fe-O 体系, 实验研究发现: 在低于 50 GPa 的压强范围内, 共晶点温度比 Fe 的熔化温度低 50~350 K, 并且当 O 的含量小于共晶含量时, Fe-O 体系的液相温度与 Fe 的熔化温度非常接近<sup>[15-19]</sup>, 即 O 对 Fe 熔化温度的影响很小。此外, 通过实验研究还发现: Fe-S 体系的共晶温度比纯 Fe 的熔化温度低 1 000~1 500 K, 并且随着压强的增大, 共晶体成分向 S 减少的方向偏移<sup>[6-9, 20-26]</sup>; 随着 S 含量的增大, Fe-S 体系的液相温度急剧降低。对于 Fe-O-S 三元体系, Urakawa 等<sup>[11]</sup> 和 Tsuno 等<sup>[27]</sup> 使用大腔体压机分别在 15 GPa 和 15~27 GPa 压强下实验研究了 Fe-O-S 体系的熔化行为。Urakawa 等<sup>[11]</sup> 发现 Fe-O-S 共晶体系中存在液体不互溶区, 并且随着压强的增大, 这种不互溶区逐渐消失; 且在 15 GPa 时, Fe-O-S 共析线 (共晶点的连线) 在 Fe-S 轴上的投影与 Fe-S 在 18.5 GPa 下的液相线非常一致<sup>[19]</sup>, 说明 O 元素对 Fe-S 体系液相线温度的影响可以忽略。在更高的压强下, Huang 等<sup>[14]</sup> 利用冲击波压缩技术在低于 230 GPa 的压强范围内研究了富氧体系的 Fe-O-S (Fe、O、S 的质量分数比  $w(\text{Fe}):w(\text{O}):w(\text{S})=$

\* 收稿日期: 2017-05-08; 修回日期: 2017-05-17

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (41322028); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2014CB845904); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2014-VII-006, 2015III035)

作者简介: 冯 磊 (1987-), 男, 硕士, 主要从事固体地球物理研究。E-mail: feng\_lei@whut.edu.cn

通讯作者: 黄海军 (1976-), 男, 博士, 教授, 主要从事高温高压凝聚态物理及固体地球物理研究。

E-mail: hjhuang@whut.edu.cn

90 : 8 : 2) 的熔化行为,其液相线外推到内外核边界的温度为 5 400 K。利用金刚石对顶砧与 X 射线同步辐射技术,Terasaki 等<sup>[28]</sup>在 0~157 GPa 压强范围内测量了富硫体系的  $\text{Fe-O-S}(\omega(\text{Fe}) : \omega(\text{O}) : \omega(\text{S}) = 85 : 2 : 13)$  的固相线和液相线温度,在误差范围内其液相线温度与 Huang 等<sup>[14]</sup>的测量结果非常接近。如果在高压下 O 对 Fe-S 体系液相线的影响非常小,那么由 Huang 等<sup>[14]</sup>和 Terasaki 等<sup>[28]</sup>的研究结果可知高压下 S 的含量对 Fe-S 体系液相线温度的影响将变得很小,与低压下的实验结论<sup>[6-9,20-26]</sup>不同。而此结论是否正确,还需要进行进一步的高压实验。为此,本研究选择富硫体系的 Fe-O-S 样品作为研究对象,利用冲击波压缩技术研究其在高压下的熔化行为。

## 2 实 验

初始原料为高纯 Fe、FeS 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末,按质量比 78.15 : 14.53 : 7.32 在玛瑙研钵中研磨 1 h。将干燥后的混合物压制成片,并密封于钨“杯”中,以杜绝 Fe 在高温下被氧化的可能性。将钨“杯”放置在大腔体压机的样品腔中进行烧结,压强约为 2 GPa,温度为 850 °C。X 射线衍射(XRD)分析发现,样品中不存在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相,表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  已经完全还原成 FeO。根据混合物中 Fe、FeS 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的质量比,计算得到样品中 Fe、O、S 的质量分数比  $\omega(\text{Fe}) : \omega(\text{O}) : \omega(\text{S}) = 92.5 : 2.2 : 5.3$ ,以下将样品表示为  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$ 。样品的平均密度为  $6.88(0.02)\text{g}/\text{cm}^3$ ,与理论密度  $6.89\text{g}/\text{cm}^3$  非常接近。

为了判断样品在冲击压缩过程中是否完全熔融,即在冲击加载下纵波声速是否变为体波声速,必须测量样品在冲击加载过程中的声速。尽管 Huang 等<sup>[13]</sup>已经报道了  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  在高压下的声速数据,但是受篇幅限制,对测量方法和数据处理过程只进行了简单介绍,并未详细说明,为此本研究将对此进行详细论述。在测量  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的声速时,本研究采用了反向碰撞技术<sup>[29-30]</sup>和光分析技术<sup>[14]</sup>。反向碰撞技术可以在较低的压强下同时测出纵波声速和体波声速,而光分析技术可在较高的压强下测量样品熔融前的纵波声速和熔融后的体波速度。图 1(a)为反向碰撞技术的原理图。 $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  样品作为飞片,直接高速碰撞镀有铝膜的 LiF 单晶窗口。为了避免前冲气体对测量信号产生影响,在铝膜表面用环氧树脂粘贴一层  $8\ \mu\text{m}$  厚的铝箔。碰撞后,在样品和铝箔中分别产生冲击波  $D_s^L$  和  $D_{Al}^L$  (波速分别为  $D_s^L$  和  $D_{Al}^L$ ),如图 1(b)所示。当铝箔中的冲击波  $D_{Al}^L$  在  $t_0$  时刻到达铝膜/LiF 单晶界面时,全光纤位移干涉仪(Displacement Interferometer System for Any Reflector, DISAR)<sup>[31]</sup>会观测到其粒子速度突然增加,并保持不变。样品中的冲击波  $D_s^L$  传播到样品后表面时,会反射稀疏波  $C_s^L$ 。当铝箔中的稀疏波  $C_{Al}^L$  在  $t_1$  时刻到达铝膜/LiF 窗口界面时,粒子速度会缓慢减小。上述粒子速度的变化过程如图 2 所示。

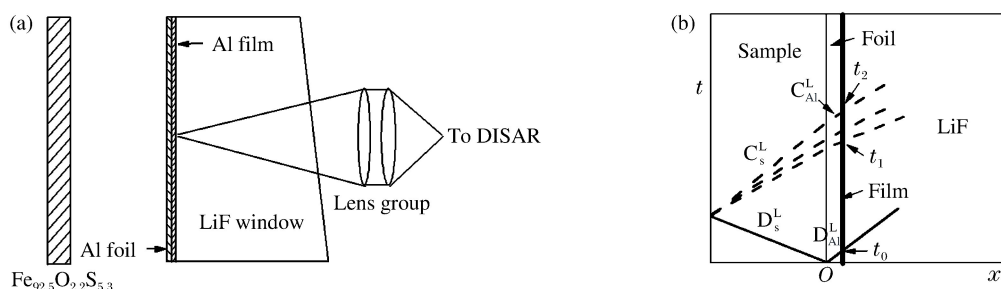


图 1 反向碰撞法实验装置图(a)和反向碰撞法波系作用图(b)

Fig. 1 Sample configuration (a) and wave interaction (b) for sound velocity measurements in the reverse impact method

在拉格朗日坐标系中,样品中的纵波声速  $C_L$  采用如下公式计算

$$C_L = \frac{d_s}{t_1 - t_0 - d_s/D_s^L} \frac{\rho_0}{\rho} \tag{1}$$

式中: $d_s$  为样品厚度, $\rho_0$  和  $\rho$  分别为样品的初始密度和压缩后密度。在卸载过程中,如果可以确定弹性-塑性转变点在  $t_2$  时刻,则体波声速  $C_B$  可由下式确定

$$C_B = \frac{d_s}{t_2 - t_0 - d_s/D_s^L} \frac{\rho_0}{\rho} \tag{2}$$

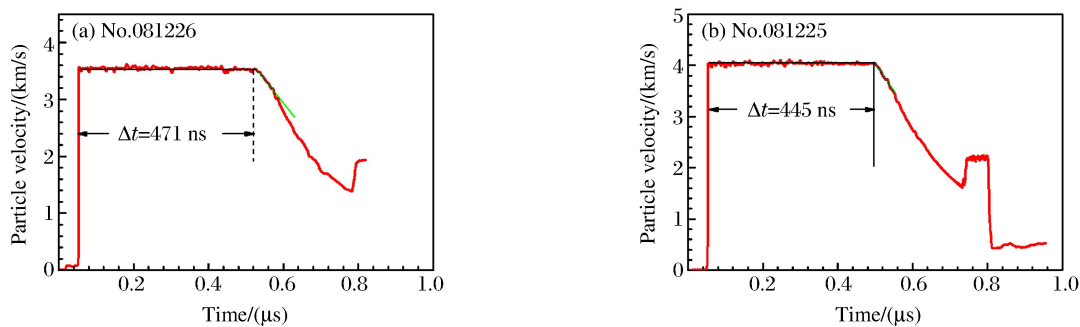


图 2 实验 No.081225 和 No.081226 的界面粒子速度历史

Fig. 2 Particle velocity histories at the impact interface for experiments No. 081225 and No. 081226

然而,根据粒子速度历史(见图 2),很难准确判定  $t_2$  的值。Asay 等<sup>[32]</sup>发现样品在弹塑性卸载过程中,拉格朗日声速与粒子速度呈线性变化,他们将这种线性关系外推到卸载前的粒子速度,由此得到样品在卸载前的体波声速(见图 3)。

光分析技术实验装置如图 4 所示。样品靶由 3 个不同厚度的样品构成,样品后表面为 LiF 单晶窗口,为了避免样品与窗口间的空隙在冲击过程中发出强光对测量信号产生干扰,在 LiF 表面粘贴一层金属钽箔。光分析技术中波系的相互作用见图 5。当飞片与样品高速碰撞时,在飞片与样品中分别产生两个传播方向相反的冲击波( $D_f^L$  和  $D_s^L$ ,波速分别为  $D_f^L$  和  $D_s^L$ ),当样品中的冲击波  $D_s^L$  在  $B_1$  时刻到达样品/LiF 窗口界面时,DISAR 会监测到粒子速度突然增加,同时在界面向样品内部反射一个稀疏波  $C_s^L$ 。飞片中的冲击波  $D_f^L$  传播到飞片后表面时,会反射一个向前传播的稀疏波,它们经过飞片和样品时的速度分别为  $C_f^L$  和  $C_s^L$ 。当稀疏波  $C_s^L$  与来自样品后表面的稀疏波  $C_{s1}^L$  相遇时,其稀疏波速度变为  $C_{s1}^L$ ,并在  $E_1$  时刻到达样品/LiF 窗口界面,此时会观测到界面粒子速度缓慢减小。在其他样品/窗口界面也会观测到类似的现象。由于稀疏波在样品中传播的速度  $C_{s1}^L$  大于冲击波速度  $D_s^L$ ,如果样品足够厚,稀疏波总会在样品中追赶上冲击波,如图 5 中 A 点所示(所对应的厚度  $d$  为追赶厚度)。由于  $\triangle A_1 B_1 E_1 \sim \triangle A_2 B_2 E_2$ ,因此  $\Delta t_1 / \Delta t_2 = (d - d_1) / (d - d_2)$ ,其中  $d_1$  和  $d_2$  分别为样品 1 和样品 2 的厚度。如果在实验中可以布置更多厚度不同的样品,可以发现  $\Delta t_i$  与

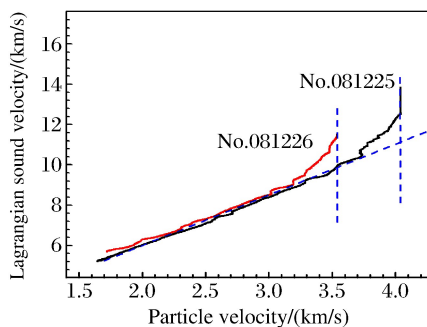


图 3 拉格朗日声速与粒子速度的关系

Fig. 3 Lagrangian sound velocity vs. particle velocity

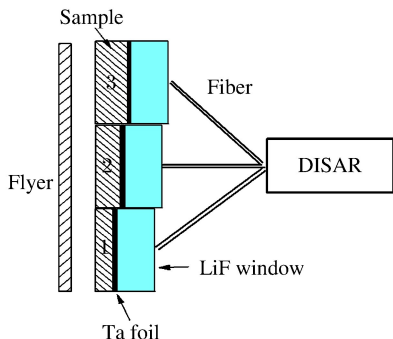


图 4 采用光分析技术测量声速的实验装置

Fig. 4 Experimental configuration for sound velocity measurements using optical analyzer technique

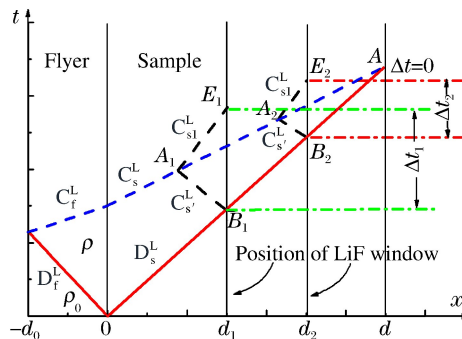


图 5 光分析技术测量声速实验中波的传播

Fig. 5 Wave interaction for sound velocity measurements in optical analyzer technique

厚度  $d_i$  呈线性变化,当  $\Delta t=0$  即可得到追赶厚度。图 6 显示了实验 No. 110505 的粒子速度历史,样品厚度分别为 1.535、2.336 和 3.065 mm,测量的时间间隔分别为 579、536 和 500 ns,通过线性拟合得出样品的追赶厚度  $d=(12.74\pm 0.06)$  mm,如图 7 所示。

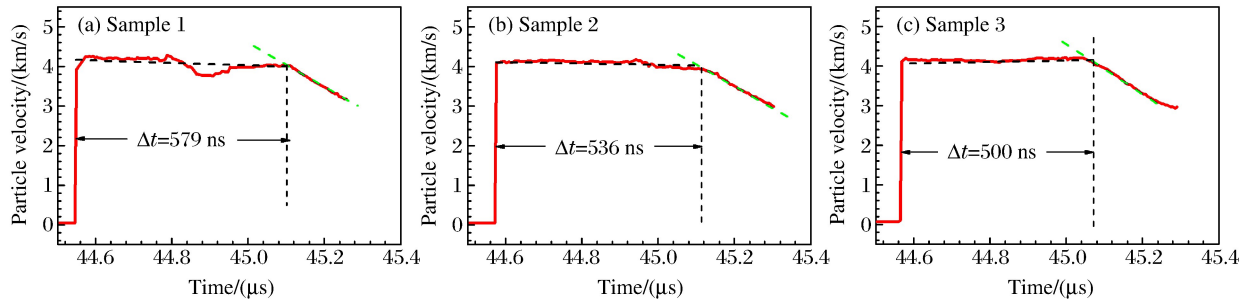


图 6 实验 No. 110505 在 198 GPa 下的粒子速度历史

Fig. 6 Particle velocity history for experiment No. 110505 at 198 GPa

在拉格朗日坐标下声速为

$$\frac{d}{D_s^L} = \frac{d_f}{D_f^L} + \frac{d_f}{C_f^L} + \frac{d}{C_s^L} \quad (3)$$

式中: $d_f$  为飞片厚度。在本实验过程中,为了在更高压力下获得声速,飞片材料采用 Ta。在拉格朗日坐标系中,飞片和样品中的冲击波速度可采用以下公式计算

$$D_f^L = C_{0,\text{Ta}} + \lambda_{\text{Ta}}(W - u) \quad (4)$$

$$D_s^L = C_{0,s} + \lambda_s u \quad (5)$$

式中: $C_0$  和  $\lambda$  为 Hugoniot 参数, $W$  为飞片速度, $u$  为粒子速度。对于  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  样品, $C_{0,s}=(3.71\pm 0.12)$  km/s, $\lambda_s=1.61\pm 0.04$ <sup>[13]</sup>;对于 Ta 飞片, $C_{0,\text{Ta}}=3.293$  km/s, $\lambda_{\text{Ta}}=1.307$ <sup>[33]</sup>。粒子速度  $u$  由冲击阻抗匹配法得到,Ta 飞片的  $C_f^L$  取 Brown 等<sup>[34]</sup> 给出的欧拉声速  $C_f$ ,样品的欧拉声速为  $C_s^L$  与  $\rho_0/\rho$  的乘积。

### 3 结果讨论

$\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的纵波声速和体波声速的测量结果如图 8 所示。当冲击压强为 142 GPa 时,反向碰撞法测得的样品卸载信号不理想,根据实验数据计算得到的体波声速有很大误差,因此图 8 中没有给出 142 GPa 下的体波声速。在 144~165 GPa 压强范围内,声速测量值沿 Hugoniot 线出现不连续性;而当压强高于 165 GPa 时,体波声速测量值与理论计算值<sup>[13]</sup>一致,表明样品在 165 GPa 下已经完全熔化,转变为液体。根据能量守恒关系, $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的液相线温度由(6)式和(7)式得到<sup>[35]</sup>

$$E_H = \frac{1}{2}(V_0 - V)p_H + E_0$$

$$= E_x + \int_0^{T_m} c_V dT + T_m \Delta S \quad (6)$$

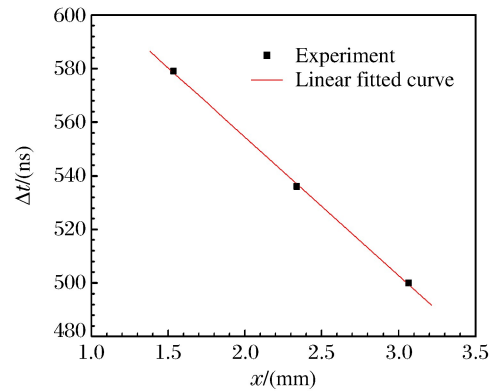


图 7 实验 No. 110505 在 198 GPa 下的时间差  $\Delta t$  与样品厚度的关系

Fig. 7 Time intervals  $\Delta t$  vs. sample thickness for experiment No. 110505 at 198 GPa

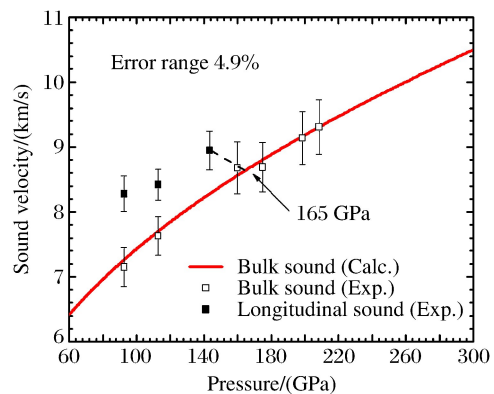


图 8  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的声速与冲击压强的关系

Fig. 8 Sound velocity of  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  vs. shock pressure

$$p_H = \frac{\rho_0 C_0^2 (1 - \rho_0/\rho)}{[1 - \lambda(1 - \rho_0/\rho)]^2} \quad (7)$$

式中:  $E$  为比内能,  $V$  为比容,  $p$  为压强,  $T$  为温度,  $T_m$  为熔化温度; 下标“H”代表沿 Hugoniot 线, “x”代表沿 0 K 等温线, “0”代表室温;  $\Delta S$  为熔融熵,  $\Delta S = 0.19R$ <sup>[36]</sup>, 其中  $R$  为气体常数;  $c_V$  为定容比热容, 包括晶格比热容 ( $c_{Vl}$ ) 和电子比热容 ( $c_{Ve}$ )。Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 的  $c_V$  可根据 Fe、FeO、FeS 的定容比热容, 通过可加性原理得到, 即

$$c_V = \sum_i w_i c_{Vli} + \sum_i w_i \beta_{0i} (\rho_{0i}/\rho_i)^{\kappa_i} T \quad (8)$$

式中:  $w_i$  为组分  $i$  的质量分数;  $\beta_{0i}$  和  $\kappa_i$  为组分  $i$  的电子热参数;  $\rho_{0i}$  和  $\rho_i$  分别为组分  $i$  的初始密度和密度;  $c_{Vli}$  为组分  $i$  的晶格比热容贡献, 在高温下满足 Dulong-Petit 定律, 近似等于  $3R/\mu$  ( $\mu$  为摩尔质量)。组分 Fe、FeO、FeS 的详细参数如表 1 所示。在 (6) 式中, 固态下冷能  $E_x$  的计算方程为

$$E_x = E_H - \int_0^T c_V dT \quad (9)$$

固态样品的冲击温度可由下式给出<sup>[37]</sup>

$$dT = -T \left( \frac{\gamma_{\text{eff}}}{V} \right) dV + \frac{1}{2c_V} [(V_0 - V) dp + (p - p_0) dV] \quad (10)$$

式中:  $\gamma_{\text{eff}}$  为 Grüneisen 参数, 包括晶格的贡献  $\gamma_l$  和电子的贡献  $\gamma_e$ 。  $\gamma_{\text{eff}}$  的计算公式为

$$\gamma_{\text{eff}} = (c_{Vl}\gamma_l + c_{Ve}\gamma_e)/c_V \quad (11)$$

Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 的晶格参数  $\gamma_l = \gamma_0 (\rho_0/\rho)^q$ , 其中  $\gamma_0$  为常温下的 Grüneisen 参数,  $q$  为参数; 由可加性原理及表 1 中 Fe、FeO、FeS 的晶格参数可计算得到  $\gamma_l$ 。Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 的电子参数  $\gamma_e$  与纯 Fe 的  $\gamma_e$  较为接近,  $\gamma_e = 2$ <sup>[38]</sup>。将以上参数代入 (6) 式中, 计算得出 Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 样品在 165 GPa 压强下的熔化温度为  $(3500 \pm 400)$  K。基于熔化温度的计算值, 应用 Lindeman 原理, 得出 Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 样品的熔化曲线, 如图 9 所示。

$$\Delta T_m = 2T_m \left( \gamma_{\text{eff}} - \frac{1}{3} \right) \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (12)$$

为了研究 O 元素与 S 元素对纯 Fe 熔化温度的影响, 将 Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 的熔化温度与已发表的 Fe、Fe-O-S、Fe-O、Fe-S 体系的熔化温度和液相线温度进行比较, 如图 9 所示。对于 Fe, 最近 Anzellini 等<sup>[39]</sup> 通过快速 XRD 研究了 Fe 在高压下的熔化温度, 在实验误差范围内比 Ma 等<sup>[40]</sup> 和 Shen 等<sup>[41]</sup> 利用 XRD 得到的测量结果以及 Huang 等<sup>[42]</sup> 利用动高压实验得到的计算结果高 300 K。对于 Fe-O 体系, Seagle 等<sup>[18]</sup> 测量的 Fe-FeO 液相线温度非常接近, 说明高压下 O 对 Fe 熔化温度的影响很小。对于 Fe-O-S 体系, 由冲击波实验测得的 Fe<sub>90</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub><sup>[14]</sup> 和 Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 的液相线温度均低于 Fe 的熔化温度, 并且随着 S 含量的增大, Fe-O-S 体系的液相线温度越来越低, 但高于 Fe-FeS 的熔化温度<sup>[21-26]</sup>。在图 9 中, 对于 Fe<sub>85</sub>O<sub>2</sub>S<sub>13</sub>, Terasaki 等<sup>[28]</sup> 用激光加热

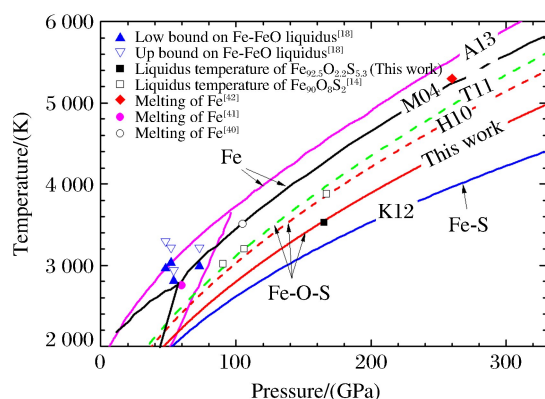


图 9 Fe、Fe-O、Fe-S、Fe-O-S 体系在高压下的熔化温度和液相线温度随压强的变化 (红色实线为本研究得到的 Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> 的熔化温度。Fe: Ma 等<sup>[40]</sup>, 标记为 M04; Anzellini 等<sup>[39]</sup>, 标记为 A13。Fe-O-S 体系: Terasaki 等<sup>[28]</sup>, 标记为 T11; Huang 等<sup>[14]</sup>, 标记为 H10。Fe-S 体系: Kamada 等<sup>[26]</sup>, 标记为 K12。)

Fig. 9 Melting temperature of Fe-O-S system compared with those of Fe, Fe-O and Fe-S (The red solid line shows the melting temperature of Fe<sub>92.5</sub>O<sub>2.2</sub>S<sub>5.3</sub> from this study. The lines labeled as M04 and A13 represent the melting temperatures of Fe from Ref. [40] and Ref. [39] respectively. The dashed lines labeled as H10 and T11 represent the melting temperature of Fe<sub>90</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub><sup>[14]</sup> and the liquidus and solidus temperature of Fe-O-S<sup>[28]</sup>, K12 represent the melting relationships in the Fe-Fe<sub>3</sub>S system up to the outer core conditions<sup>[26]</sup>.)

表 1 Fe、FeO、FeS 和 Fe-O-S 体系参数  
Table 1 Parameters for Fe, FeO, FeS and Fe-O-S system

Material	$\rho_0 / (\text{g}/\text{cm}^3)$	$C_0 / (\text{km}/\text{s})$	$\lambda$	$\gamma_0$	$q$	$\beta_0 / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	$\kappa$	$E_0 / (\text{kJ})$
$\alpha$ -Fe	7.85 <sup>[43]</sup>	3.935 <sup>[43]</sup>	1.578 <sup>[43]</sup>					
$\epsilon$ -Fe	8.298 <sup>[44]</sup>	4.720*	1.523*	1.76*	0.76*	0.091 <sup>[45]</sup>	1.34 <sup>[45]</sup>	76.2684 <sup>[44]</sup>
FeO(B1)	5.71 <sup>[46]</sup>	5.83*	0.99*					57.7967 <sup>[47]</sup>
FeO(B8)	6.05 <sup>[46,48]</sup>	4.486*	1.699*	1.8 <sup>[48]</sup>	1 <sup>[48]</sup>	0 <sup>[49]</sup>	0 <sup>[49]</sup>	
FeS	4.602 <sup>[50]</sup>	2.947 <sup>[50]</sup>	1.578 <sup>[50]</sup>	1.54 <sup>[50]</sup>	1 <sup>[50]</sup>	0.25 <sup>[51]</sup>	1.34 <sup>[51]</sup>	33.7075 <sup>[52]</sup>
$\text{Fe}_{90}\text{O}_8\text{S}_2$	6.69 <sup>[14]</sup>	3.97 <sup>[14]</sup>	1.58 <sup>[14]</sup>	1.85 <sup>[14]</sup>	0.87 <sup>[14]</sup>	0.075 <sup>[14]</sup>	1.39 <sup>[14]</sup>	67.315
$\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$	6.88	3.71	1.61	1.82	0.85	0.119	1.407	68.258

Note: The asterisk \* represents the fitted results from the Hugoniot data.

金刚石压砧和原位 XRD 技术测得的液相线温度比较高, 由于其 S 含量超过共晶点 S 的含量, 因此所测结果有可能是  $\text{Fe}_3\text{S}$  在高压下的液相线温度。以上仅定性分析了 O 和 S 在高压下对 Fe 熔化温度的影响。为了进一步说明 O 和 S 对 Fe 熔化温度的影响, 将 Fe-O-S 的液相线温度投影到 Fe-S 相图上, 如图 10 所示。Fe-O-S 在 15 GPa 下的液相线<sup>[11]</sup>与 Fe-S 在 18.5 GPa 下的液相线<sup>[19]</sup>非常一致, 说明 O 元素对 Fe-S 液相线的影响很小。Kamada 等<sup>[26]</sup>测量了 123 GPa 下 Fe- $\text{Fe}_3\text{S}$  的共晶点温度和液相温度, 发现  $\text{Fe}_{90}\text{O}_8\text{S}_2$ 、 $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的液相线温度恰好在 Fe 的熔化温度与 Fe- $\text{Fe}_3\text{S}$  的共晶点温度连线之间, 并低于 Fe- $\text{Fe}_3\text{S}$  在液相区的温度。在 330 GPa 下,  $\text{Fe}_{90}\text{O}_8\text{S}_2$  和  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的液相温度低于 Fe 的熔化温度, 并高于 Kamada 等<sup>[26]</sup>依据实验数据估算的  $\text{Fe}_{92}\text{S}_8$  (质量分数比) 的熔化温度。综合图 10 所示相图可知, Fe-O-S 与 Fe-S 的液相线在高压下基本一致; O 对 Fe 熔化温度的影响很小, 而 S 对 Fe 熔化温度的降低与其含量成正比。如果外地核是 Fe-O-S 体系, 根据地球化学估算, 地核中 S 的质量分数在 2%~6% 之间<sup>[53-54]</sup>, 则内外核边界温度为 5 000~5 400 K, 与根据核幔边界所推算的温度 5 200~5 700 K<sup>[55]</sup> 在误差范围内非常接近。

### 4 结 论

测量了  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  在 208 GPa 压强下的声速, 发现其纵波声速在 144 GPa 下开始逐渐减小, 到 165 GPa 时完全转变为液态体波声速。通过计算得到样品完全熔化温度为  $(3\,500 \pm 400)\text{K}$ 。将该熔化温度作为参考点, 应用 Lindeman 定律并外推至地球内外核边界可知,  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  的熔化温度为  $(5\,000 \pm 400)\text{K}$ 。通过比较 Fe、Fe-O、Fe-S 以及 Fe-O-S 的熔化温度发现, Fe-O-S 体系与 Fe-S 体系的液相线温度非常接近, 说明 O 元素对 Fe 熔化温度的影响很小, 而 S 元素对 Fe 熔化温度的降低与其含量成正比。如果外地核中 S 元素的质量分数在 2%~6% 之间, 则内外核界面温度为 5 000~5 400 K。

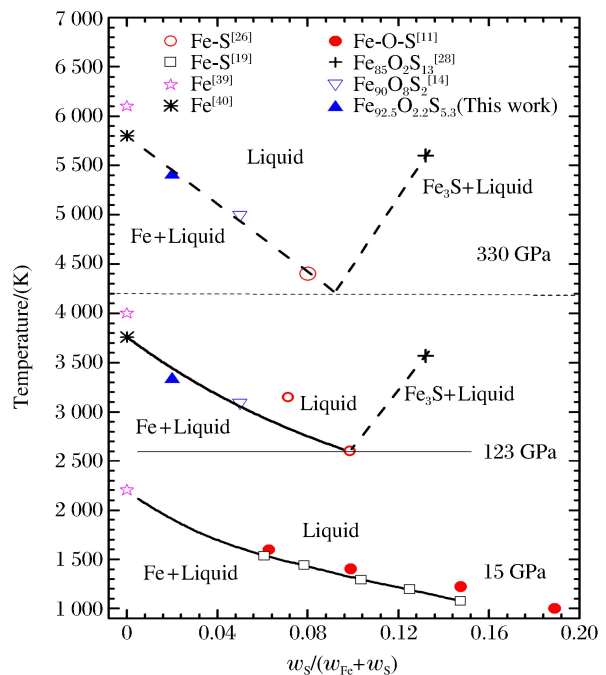


图 10 高压下 Fe-S 与 Fe-O-S 体系液相线温度的比较  
Fig. 10 Comparison of liquid-phase temperature between Fe-S and Fe-O-S system under high pressure

## References:

- [1] BIRCH F. Density and composition of mantle and core [J]. *J Geophys Res*, 1964, 69(20): 4377-4388.
- [2] POIRIER J P. Light elements in the Earth's outer core: a critical review [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1994, 85(3/4): 319-337.
- [3] HILLEGREN V J, GESSMANN C K, LI J. Origin of the Earth and Moon [M]. New York: Springer, 2000: 245-263.
- [4] HOLLAND H D, TUREKIAN K. Treatise on geochemistry [M]. Oxford: Elsevier, 2003: 527-557.
- [5] MURTHY V R, HALL H T. The chemical composition of the Earth's core: possibility of sulphur in the core [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1970, 2(4): 276-282.
- [6] USSELMAN T M. Experimental approach to the state of the core; Part I, the liquidus relations of the Fe-rich portion of the Fe-Ni-S system from 30 to 100 kb [J]. *Am J Sci*, 1975, 275(3): 278-290.
- [7] FEI Y W, BERTKA C M, FINGER L W. High-pressure iron-sulfur compound,  $\text{Fe}_3\text{S}_2$ , and melting relations in the Fe-FeS system [J]. *Science*, 1997, 275(5306): 1621-1623.
- [8] FEI Y W, LI J, BERTKA C M, et al. Structure type and bulk modulus of  $\text{Fe}_3\text{S}$ , a new iron-sulfur compound [J]. *Am Mineral*, 2000, 85(11/12): 1830-1833.
- [9] LI J, FEI Y W, MAO H K, et al. Sulfur in the Earth's inner core [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 193(3): 509-514.
- [10] RINGWOOD A E. Composition of the core and implications for origin of the Earth [J]. *Geochem J*, 1977, 11(3): 111-135.
- [11] URAKAWA S, KATO M, KUMAZAWA M. Experimental study on the phase relations in the system Fe-Ni-O-S up to 15 GPa [J]. *High-Pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syun-iti Akimoto*, 1987: 95-111.
- [12] HELFFRICH G, KANESHIMA S. Seismological constraints on core composition from Fe-O-S liquid immiscibility [J]. *Science*, 2004, 306(5705): 2239-2242.
- [13] HUANG H J, FEI Y W, CAI L C, et al. Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the Earth [J]. *Nature*, 2011, 479(7374): 513-516.
- [14] HUANG H J, HU X J, JING F Q, et al. Melting behavior of Fe-O-S at high pressure: a discussion on the melting depression induced by O and S [J]. *J Geophys Res*, 2010, 115(B5).
- [15] OHTANI E, RINGWOOD A E, HIBBERSON W. Composition of the core, II. effect of high pressure on solubility of FeO in molten iron [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 71(1): 94-103.
- [16] KATO T, RINGWOOD A E. Melting relationships in the system Fe-FeO at high pressures: implications for the composition and formation of the Earth's core [J]. *Phys Chem Miner*, 1989, 16(6): 524-538.
- [17] RINGWOOD A E, HIBBERSON W. The system Fe-FeO revisited [J]. *Phys Chem Miner*, 1990, 17(4): 313-319.
- [18] SEAGLE C T, HEINZ D L, CAMPBELL A J, et al. Melting and thermal expansion in the Fe-FeO system at high pressure [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 265(3/4): 655-665.
- [19] ANDRAULT D, BOLFAN-CASANOVA N, OHTAKA O, et al. Melting diagrams of Fe-rich alloys determined from synchrotron *in situ* measurements in the 15-23 GPa pressure range [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2009, 174(1): 181-191.
- [20] WILLIAMS Q, JEANLOZ R. Melting relations in the iron-sulfur system at ultra-high pressures: implications for the thermal state of the Earth [J]. *J Geophys Res B*, 1990, 95(12): 19299-19310.
- [21] BOEHLER R. Fe-FeS eutectic temperatures to 620 kbar [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1996, 96(2): 181-186.
- [22] CHUDINOVSKIKH L, BOEHLER R. Eutectic melting in the system Fe-S to 44 GPa [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2007, 257(1/2): 97-103.
- [23] CAMPBELL A J, SEAGLE C T, HEINZ D L, et al. Partial melting in the iron-sulfur system at high pressure: a synchrotron X-ray diffraction study [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2007, 162(1): 119-128.
- [24] MORARD G, ANDRAULT D, GUIGNOT N, et al. *In situ* determination of Fe- $\text{Fe}_3\text{S}$  phase diagram and liquid structural properties up to 65 GPa [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 272(3): 620-626.
- [25] KAMADA S, TERASAKI H, OHTANI E, et al. Phase relationships of the Fe-FeS system in conditions up to the

- Earth's outer core [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 294(1): 94-100.
- [26] KAMADA S, OHTANI E, TERASAKI H, et al. Melting relationships in the Fe-Fe<sub>3</sub>S system up to the outer core conditions [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 359: 26-33.
- [27] TSUNO K, OHTANI E. Eutectic temperatures and melting relations in the Fe-O-S system at high pressures and temperatures [J]. *Phys Chem Miner*, 2008, 36(1): 9-17.
- [28] TERASAKI H, KAMADA S, SAKAI T, et al. Liquidus and solidus temperatures of a Fe-O-S alloy up to the pressures of the outer core: implication for the thermal structure of the Earth's core [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 304(3): 559-564.
- [29] DUFFY T S, AHRENS T J. Compressional sound velocity, equation of state, and constitutive response of shock-compressed magnesium oxide [J]. *J Geophys Res B*, 1995, 100(1): 529-542.
- [30] HU J B, ZHOU X M, TAN H, et al. Successive phase transitions of tin under shock compression [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(11): 111905.
- [31] WENG J D, TAN H, WANG X, et al. Optical-fiber interferometer for velocity measurements with picosecond resolution [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(11): 111101.
- [32] ASAY J R, CHHABILDAS L C. Determination of the shear strength of shock compressed 6061-T6 aluminum [M]//*Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals*. Springer, 1981: 417-431.
- [33] MITCHELL A C, NELLIS W J. Shock compression of aluminum, copper, and tantalum [J]. *J Appl Phys*, 1981, 52(5): 3363-3374.
- [34] BROWN J M, SHANER J W. Rarefaction velocities in shocked tantalum and the high pressure melting point [M]//*Shock Waves in Condensed Matter-1983*. North Holland; Springer Science & Business Media, 1984: 91-94.
- [35] HUANG H J, JING F Q, CAI L C, et al. Grüneisen parameter along Hugoniot and melting temperature of  $\epsilon$ -iron: a result from thermodynamic calculations [J]. *Chin Phys Lett*, 2005, 22(4): 836-838.
- [36] WALLACE D C. Melting of elements [J]. *Proc Roy Soc A*, 1991, 433(1889): 631-661.
- [37] BROWN J M, MCQUEEN R G. Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa [J]. *J Geophys Res B*, 1986, 91(7): 7485-7494.
- [38] ANDERSON O L. The power balance at the core-mantle boundary [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2002, 131(1): 1-17.
- [39] ANZELLINI S, DEWAELE A, MEZOUAR M, et al. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction [J]. *Science*, 2013, 340(6131): 464-466.
- [40] MA Y, SOMAYAZULU M, SHEN G, et al. *In situ* X-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2004, 143(1): 455-467.
- [41] SHEN G, MAO H K, HEMLEY R J, et al. Melting and crystal structure of iron at high pressures and temperatures [J]. *Geophys Res Lett*, 1998, 25(3): 373-376.
- [42] HUANG H J, JING F Q, CAI L C. Grüneisen parameter along Hugoniot and melting temperature of iron: a thermodynamic computational method [J]. *Chin Phys Lett*, 2005, 22(4): 836-838.
- [43] BROWN J M, FRITZ J N, HIXSON R S. Hugoniot data for iron [J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(9): 5496-5498.
- [44] ANDERSON O L, DUBROVINSKY L, SAXENA S K, et al. Experimental vibrational Grüneisen ratio values for  $\epsilon$ -iron up to 330 GPa at 300 K [J]. *Geophys Res Lett*, 2001, 28(2): 399-402.
- [45] BONESS D A, BROWN J M, MCMAHAN A K. The electronic thermodynamics of iron under Earth core conditions [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1986, 42(4): 227-240.
- [46] JACKSON I, KHANNA S K, REVCOLEVSCHI A, et al. Elasticity, shear-mode softening and high-pressure polymorphism of wüstite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) [J]. *J Geophys Res B*, 1990, 95(13): 21671-21685.
- [47] ANDERSON O L. The Grüneisen parameter for iron at outer core conditions and the resulting conductive heat and power in the core [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1998, 109(3): 179-197.
- [48] JEANLOZ R, AHRENS T J. Equations of state of FeO and CaO [J]. *Geophys J Int*, 1980, 62(3): 505-528.
- [49] STIXRUDE L, WASSERMAN E, COHEN R E. Composition and temperature of Earth's inner core [J]. *J Geophys Res B*, 1997, 102(11): 24729-24739.



- [50] BROWN J M, AHRENS T J, SHAMPINE D L. Hugoniot data for pyrrhotite and the Earth's core [J]. *J Geophys Res B*, 1984, 89(7): 6041-6048.
- [51] ANDERSON W W, AHRENS T J. Shock temperature and melting in iron sulfides at core pressures [J]. *J Geophys Res B*, 1996, 101(3): 5627-5642.
- [52] STEVENSON D J. Models of the Earth's core [J]. *Science*, 1981, 214(4521): 611-619.
- [53] DREIBUS G, PALME H. Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(7): 1125-1130.
- [54] MAHAN B, SIEBERT J, PRINGLE E A, et al. Elemental partitioning and isotopic fractionation of Zn between metal and silicate and geochemical estimation of the S content of the Earth's core [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 196: 252-270.
- [55] HIROSE K, LABROSSE S, HERNLUND J. Composition and state of the core [J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2013, 41(1): 657-691.

## Melting Temperatures of $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$ under High Pressure

FENG Lei, HUANG Hai-Jun, LENG Chun-Wei, YANG Gang

(*School of Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

**Abstract:** In the present work we determined the sound velocities of shocked  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  (in weight percent) under pressures up to 208 GPa using the reverse-impact method and the optical analyzer technique. We found that the longitudinal sound velocities of the solid  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  began to decrease at 144 GPa and completely transformed to bulk sound velocity of liquid at 165 GPa, indicating that the completely melting temperature of the sample is about  $(3\,500 \pm 400)\text{K}$  based on the energy conservation relation. With respect to this point as reference, the melting temperature of  $\text{Fe}_{92.5}\text{O}_{2.2}\text{S}_{5.3}$  is about  $(5\,000 \pm 400)\text{K}$  when extrapolated to the boundary of the inner/outer core using the Lindeman Law. Compared with the already measured melting temperatures of Fe, Fe-O, Fe-S and Fe-O-S, it shows that the oxygen has little effect on the melting of iron, and the melting depression of iron increases with sulfur content in the sample. If the mass fraction of the sulfur in the outer core is 2%–6%, the temperature is about 5 000–5 400 K at the inner core/outer core boundary of the Earth.

**Key words:** Fe-O-S; sound velocity; melting temperature; Earth's outer core