

地幔过渡带和下地幔组成与深部热源研究进展

杨金豹, 赵志丹

中国地质大学 地球科学与资源学院 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

摘要:受时空不可及性的制约,地质学家在探究地球深部物质组成方面仍显得很被动,尤其是在探究地幔物质组成方面显得更加艰难。目前,科学家们探测地幔物质主要依靠地球物理学和实验矿物学、岩石学方法相结合的手段来进行。结果表明,地幔过渡带主要的矿物组成有瓦士利石、林伍德石、超硅石榴子石以及少量的 CaSiO_3 。下地幔主要矿物组成有钙钛矿(Pv)、后钙钛矿(PPv)和镁方铁矿(Mw)。在讨论过渡带和下地幔物质组成的基础上,归纳总结了地球内部热源的三种来源,分别是放射性元素的衰变热和初始熔融硅酸盐地球长期冷却放出的热、核幔边界在地磁场和高电导率物质的作用下产生的热以及来自地核的热。这些结论对研究地球深部动力学和热力学过程有重要意义。

关键词:过渡带;下地幔;D"层;钙钛矿;后钙钛矿;镁方铁矿;深部热源

中图分类号:P591⁺.2; P314.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2012)03-0275-12

Research Advance in Materials of Transition Zone-Lower Mantle and Deep Heat Sources

YANG Jin-bao, ZHAO Zhi-dan

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources; School of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: It is difficult to explore chemical compositions of the Earth's interiors, especially the mantle, since of their spatial-temporal unreachability. Nowadays, scientists investigate the chemical compositions of the mantle by the approaches of geophysics and experimental mineralogy and petrology. The results obtained by the three methods indicated that the mantle transition zone mainly consists of wadsleyite, Ringwoodite, majorite, and small quantity of CaSiO_3 -perovskite, and that the lower mantle mainly consists of perovskite, post-perovskite, and magnesiowüstite. On the basis of the investigation of compositions of mantle transition zone and lower mantle, heat sources in the Earth's interior are proposed as following: 1) decay of radioactive elements and cooling of the primitive melting silicate Earth, 2) interaction of high electrical conductivity materials and the magnetic field of the Earth, 3) the Earth's core. These conclusions are of great importance in better understanding of geodynamic and thermodynamic processes in the deep interior of the Earth.

Key words: transition zone; lower mantle; D" layer; perovskite; post-perovskite; magnesiowüstite; deep heat sources

20 世纪初开始,科学家们运用地球物理学方法,结合相关的实验岩石学、实验矿物学和地球化学研究来探讨地幔甚至地核的物质组成。在此过程中,查明组成岩石的矿物以及矿物的物理化学特征、元素种类及其赋存状态是研究的重点和难点。火山岩中地幔岩石捕虏体的研究成果进一步支持和完善了 Ringwood 的上地幔岩模型^[1,2]。过渡带和下地幔的物质组成,只能通过高温高压实验模拟或者理论计算来进行讨论^[3~8]。地球深部热循环和演化是一

个复杂的过程,其产生与演化依赖于地球的物质组成。地幔和地核的物质组成对于深部的热源及其演化起着举足轻重的作用。板块构造理论和地幔柱理论是对地球热演化历史中地质现象的解释,也是地球深部热量演化的物质运动表现。深部热量产生和演化的研究有助于将上述两种理论统一起来。

本文综述了 20 世纪 80 年代以来过渡带和下地幔物质组成的研究进展,讨论了地幔过渡带矿物组成、水的含量、波速不连续面的成因以及下地幔(包

收稿日期:2011-03-04 收到,07-07 改回

基金项目:国家自然科学基金项目(40873023);深部探测技术与实验研究专项课题(Sinoprobe-04-02);国土资源部公益性行业科研专项资助项目(201011054)

第一作者简介:杨金豹(1985-),男(蒙古族),硕士研究生,研究方向:岩石学. E-mail:eric.yang19850706@gmail.com.

括 D"层)的矿物组成及其密度、粘度、电导率、热传导率、弹性波速及 Fe 和 Mg 的分异情况,探讨了深部热量上涌与地幔物质组成之间的联系。目前,探究地幔物质组成和深部热量的来源仍存在很大的难度,其涉及到 21 世纪地球科学研究领域的重大科学问题^[9]。

1 地幔结构

到目前为止,地表以下地球圈层结构主要是通过地震波速度在地球深部的异常来划分的。现代地球物理地震层析成像技术的研究表明,地震波速度在 410 km 和 660 km 深度分别发生不连续,35 ~ 410 km 为上地幔,660 ~ 2898 km 为下地幔,410 ~ 660 km 之间称为上、下地幔的过渡带^[10]。上地幔依据岩石的波速和强度,并以软流圈为界划分为岩石圈地幔(35 ~ 70 km)、软流圈地幔(70 ~ 250 km)和软流圈之下的上地幔(250 ~ 410 km),软流圈因 S 波通过时速度明显降低而得名,这被认为是该范围内发生低度部分熔融造成的^[11]。D"层为地幔底部平均厚度约 200 km 的圈层^[12],其地震波速异常深度大概在 2700 km^[13],厚度变化范围约 200 km^[14],称为地幔和地核的过渡带。并且,地震波速在地幔中是随深度的增加而增大,在不同层位有波速的突变^[15]。地幔的体积约占地球体积的 82%,质量约为地球的 65%,几乎组成了地球所有的硅酸盐部分^[13]。

2 地幔物质组成

2.1 原始地幔化学组成

目前,地球深部物质探测研究表明,岩石圈地幔主要是尖晶石相和石榴子石相二辉橄榄岩,在火山

岩中发现的上地幔岩石捕虏体也是如此,而下地幔主要由(Mg, Fe)SiO₃ 钙钛矿组成^[10,16];下地幔岩石主要是钙钛矿化的橄榄岩,过渡带主要是瓦士利石和林伍德石(也就是β相和γ相橄榄岩)^[10,13,17]。

在地幔岩石化学组成方面,Palme 和 O' Neill^[18]基于上地幔岩石组成计算了整个地幔的组成,计算的前提条件是:(1)TFeO 在全球范围内的块状橄榄岩和二辉橄榄岩(在碱性玄武岩中)中是恒定的,且在 MgO 含量小于 42% 的样品中,TFeO 含量不依赖于 MgO 的值而发生变化,TFeO 在低程度部分熔融时($D_{Fe}^{liq/sol} \cong 1$)不受熔体分离的影响,并对实际矿物分离和再混合造成的不同 Ol./Px. 比不敏感;(2)MgO 含量受限于全岩 Mg[#],并不受到实际矿物分凝作用的影响,因为橄榄石和辉石中的 Mg[#]几乎是一样的,在尖晶石二辉橄榄岩中(Mg[#])_{ol}和(Mg[#])_{bulk}是非常接近的;(3)SiO₂ 含量不受熔体分异和实际矿物分凝作用的影响;(4)在原始地幔中,Ni 和 S 不是很重要,用 O、Mg、Al、Si、Ca、Fe 的宇宙化学测定值建立质量守恒等式:MgO + Al₂O₃ + SiO₂ + CaO + TFeO = 98.41%;(5)CaO/Al₂O₃ 比值受限于球粒陨石的比值(0.813)。

根据条件(1),O' Neill 和 Palme^[19]利用 21 个尖晶石二辉橄榄岩数据计算 TFeO 含量为 8.10%,标准偏差的平均值为 0.05;选用样品 TFeO 值、Mg[#](0.890 ± 0.001)和条件(2),得出 MgO 为 36.77 ± 0.44%;根据条件(3),用 SiO₂-MgO 的趋势在 MgO 等于 36.77% 时得到 SiO₂ 为 45.40 ± 0.30%;再根据条件(4)和(5),依次计算出 Al₂O₃ 和 CaO 的值分别为 4.49% 和 3.65%,数据如表 1 所示。

Ringwood^[20]通过玄武岩(来自地幔的部分熔融)与橄榄岩(推测是部分熔融的残余)以适当比例混合重建了上地幔的组成;Jagoutz 等^[21]用 6 个富集的尖晶石二辉橄榄岩的平均成分作为原始地幔代

表 1 原始地幔主要物质组成

Table 1 The major compositions of the primitive mantle

组 成	文献[18]	文献[20]	文献[21]	文献[22]	文献[23]	文献[24]	文献[25]	文献[26]
MgO	36.77 ± 0.44	38.1	38.3	36.8	35.5	37.8	37.8	37.77
Al ₂ O ₃	4.49 ± 0.37	3.3	4.0	4.1	4.8	4.06	4.45	4.09
SiO ₂	45.40 ± 0.30	45.1	45.1	45.6	46.2	46.0	45.0	46.12
CaO	3.65 ± 0.31	3.1	3.5	3.5	4.4	3.27	3.55	3.23
TFeO	8.10 ± 0.05	8.0	7.8	7.5	7.7		8.05	7.49
Total	98.41 ± 0.10	97.6	98.7	97.5	98.6		98.85	98.7
(RLE/Mg) _N	1.21 ± 0.10	1.02	1.03 ~ 1.14	1.1 ~ 1.4	1.3 ~ 1.5	1.06 ~ 1.07	1.17	1.05 ~ 1.08
Mg [#]	0.890 ± 0.001	0.895	0.897	0.897	0.891		0.893	0.900

注:Mg[#]为 Mg/(Mg + Fe)摩尔比;(RLE/Mg)为地幔难熔亲石元素对 Mg 标准化值;(RLE/Mg)_N为前者对 CI 球粒陨石(RLE/Mg)标准化值

表,得出 MgO 含量为 38.3%, Al₂O₃ 含量为 3.97%; Wänke 等^[22]利用上地幔岩石中 Al/Ti 和 Sc/Yb 比值随 MgO 的变化估算了原始地幔的 MgO 含量; Palme 和 Nickel^[23]以及 Hart 和 Zindler^[24]也是基于球粒陨石 RLE(难熔亲石元素)的比率进行了估算; McDonough 和 Sun^[25]假定上地幔 MgO 的含量为 37.7%,通过 Al₂O₃、CaO 和 MgO 之间的相关性来计算 RLE; Allègre 等^[26]使用和 Hart 和 Zindler^[24]一样的 Mg/Al 比,并假设一个值为 0.945 的 Mg/Si 比,他们认为该比值代表了地幔中没有差异的样品,并计算了上地幔的化学组成。

所有这些估算都获得了大致相似的原始地幔组成。Palme 和 O'Neill^[18]的计算方法优点在于不直接依赖于任何元素和 MgO 的相关性,并且计算了原始地幔组成的实际偏差, MgO、SiO₂ 和 FeO 的误差限仅约 1%,上表中大多数其他对 MgO 和 FeO 的估算不在本文定义的范围内,而且其估算都有较高的误差。虽然 CaO、Al₂O₃ 和 (RLE/Mg)_N 的最终结果对 Mg[#]特别敏感,但和测试数据相比还是比较合理的。上述学者没有计算 Na₂O 和 K₂O 的含量,而现今地壳是相对富集这两种组分的,故现今地幔应该比原始地幔更加亏损这两种组分,在局部会出现富集。Fe 的含量相对于 MgO 和 SiO₂ 都较小,这应是重力分异作用的结果(形成地核)。

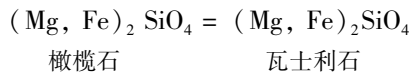
地壳形成之后,壳幔的相互作用使地幔的物质成分发生变化。一些代表性地壳物质,如俯冲洋壳、大洋沉积物、陨石(多数掉入大洋)和挥发份,都可能通过俯冲带加入到地幔当中。这些物质必定会引起地幔不同层位的物质组成发生局部或者全部范围内的变化。另一方面,地幔中温度、压力条件的变化也可能引起地幔成分发生局部改变。

2.2 地幔过渡带

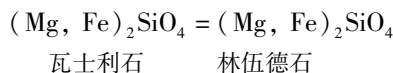
地幔过渡带(mantle transition zone, MTZ)位于 410~660 km 深度范围内。地震波速在全球范围内存在两个较为明显的不连续面,深度约在 410 km 和 660 km^[27,28],局部地区在 520 km 也存在一个地震波不连续面^[29~33]。那么,导致地震波速不连续的因素是成分的变化还是压力增加引起矿物相的变化,或者两个因素综合作用的结果呢?

2.2.1 地幔过渡带的矿物组成 著名晶体化学家 Bernal 首先提出在足够大的压力条件下,橄榄石会发生相变。随后有很多学者用实验证明了橄榄石随着压力增加而发生相变的结论^[34,35],随着压力的增大,橄榄石依次相变为瓦士利石(β尖晶石结构)、林

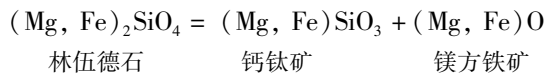
伍德石(γ尖晶石结构)、钙钛矿(后尖晶石结构)和镁方铁矿,反应方程式如下:



$p: 13 \sim 14 \text{ GPa}; \quad h: 410 \text{ km}; \quad t: 600 \sim 800^\circ\text{C}$



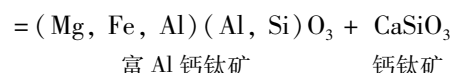
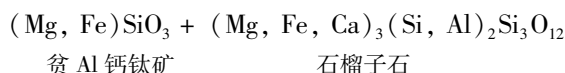
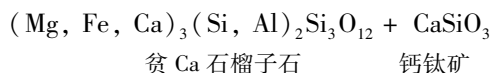
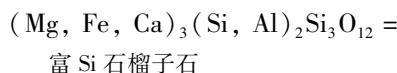
$p: 18 \text{ GPa}; \quad h: 520 \text{ km}; \quad t: 1100^\circ\text{C}$



$p: 23 \text{ GPa}; \quad h: 660 \text{ km}; \quad t: 1600^\circ\text{C}$

可以看出,普通橄榄石向瓦士利石转变的压力所对应的深度大约是 410 km,标志着过渡带的开始;瓦士利石转变为林伍德石所需压力对应的深度为 520 km;林伍德石向钙钛矿和镁方铁矿转变的压力所对应的深度大约是 660 km,标志着下地幔的开始。这刚好和地震波速突然增加的界面是一致的。

除了上述橄榄石在过渡带发生相变以外,上地幔中的辉石和石榴子石随着深度的增加也会发生相变,前人在这方面做了大量的高温高压试验和理论研究^[36~40]。过渡带之上的地幔中主要是富 Mg 的斜方辉石、富 Ca 的单斜辉石和石榴子石,在 350~500 km 范围内,辉石组分会进入石榴子石结构中^[38,41,42],六次配位的 Si、Mg、Fe、Ca 代替了六次配位的 Al 或者 Cr,从而占据了石榴子石的八面体的位置,这就会形成富 Si 贫 Al 的石榴子石(超硅石榴子石),这种石榴石在过渡带的含量仅次于瓦士利石和林伍德石。当深度达到 18 GPa(约 520 km),一些富 Ca 的组分开始从石榴子石中溶出形成 CaSiO₃ 钙钛矿和石榴子石的双矿物组合^[41,42];当压力达到 23~26 GPa(约 660~750 km),石榴子石组分会进入低 Al 钙钛矿内,形成高 Al 钙钛矿和 CaSiO₃ 钙钛矿^[43],反应分别如下:



2.2.2 过渡带的水和熔体 在形成洋壳的过程中,新生玄武岩在洋中脊遭受强烈的热液蚀变,洋壳俯冲会将水间接地带入地幔内。受地温梯度的影响,俯冲带内洋壳脱水的情况也有所不同。当地温梯度

比较低时,硬柱石在 300 km 深度稳定存在,继续俯冲后就会发生脱水(尤其是到了过渡带约 400 km),此时水进入地幔楔,并通过地幔对流到达过渡带;当地温梯度较高时,俯冲洋壳在比较浅的部位(80 km)就会发生部分熔融作用产生熔体^[44]。但是,脱水作用不单纯地受地温梯度控制,同时还会受到俯冲速度的影响。如果俯冲速度足够快,洋壳俯冲到比较深的部位才有可能发生脱水。另一方面,随着俯冲深度的增加,压力有可能抑制着脱水作用的进行。上述 3 种情况说明,俯冲洋壳携带的水有可能到达地幔过渡带。

地幔过渡带的矿物有很强的水溶性,尤其是瓦士利石的晶体结构很适合容纳羟基^[45~47],因此过渡带可能是一个地幔水的储库。过渡带压力条件下,电导率可以估计地幔过渡带水的含量^[48~50],太平洋下部的地幔过渡带的含水量约 0.1%~0.2%,远超过上地幔水含量的临界值^[51],洋壳的俯冲或多或少地将部分水带入到过渡带。Ohtani 等^[52~54]在 800~1600 °C 和 18~27 GPa 的温压条件下研究了过渡带主要组成矿物的含水能力,在过渡带压力条件下瓦士利石和林伍德石在 1000~1200 °C 时为 2.0%,在 1600 °C 时为 0.5%。在过渡带内,如果瓦士利石和林伍德石沿着正常地温线含水达到 0.5%,那么整个过渡带水的质量将是现今海水的两倍(2.12×10^{24} g)^[53]。水在岩石发生部分熔融过程中起着很重要的作用,有利于过渡带内发生部分熔融,进而促进了下地幔的热向上传递。

在高压条件下,随压力的增加,熔体分子间距逐渐减小,化学键被破坏。已有的研究表明,在地球深部 410 km 处的温压条件下,因熔体有较好的压缩性,部分基性硅酸盐熔体的密度要大于其残余固相的密度,这就导致熔体滞留在过渡带顶部^[55~58]。熔体的存在也可能促进地幔过渡带的对流,但也有研究认为水诱发的流变性质控制着对流的进行^[59]。

2.2.3 过渡带地震波速度不连续界面的成因(相变、水和熔体的影响) 由橄榄石在不同的温压条件下的相变可以看出,410 km 波速不连续是由橄榄石相变成瓦士利石形成的;520 km 波速不连续是瓦士利石相变成林伍德石形成的;660 km 波速不连续是林伍德石相变成钙钛矿和镁方铁矿形成的^[34,35]。另外,CaSiO₃ 钙钛矿和石榴子石的共存,以及石榴子石组分进入低 Al 钙钛矿内形成高 Al 钙钛矿和 CaSiO₃ 钙钛矿也会造成波速在 520 km 和 660 km 的不连续^[41~43]。

由于局部温度的升高和降低,410 km 波速不连续面出现了上下波动,地震研究显示 410 km 不连续面要比想象的复杂^[28,60],且在 660 km 附近也发现了不连续面的上下浮动^[61],因而很多学者提出不连续面还应受到水的影响^[62~64]。过渡带内水影响瓦士利石和林伍德石热膨胀系数。研究结果表明在地幔过渡带条件下,含水瓦士利石和林伍德石的热膨胀系数比不含水的高^[65],膨胀系数的增加说明其密度有所降低,这也进一步解释了地震波速在过渡带不连续。此外,²⁹Si 和¹⁸O 的同位素示踪结果表明, Si 和 O 的分异过程使得瓦士利石和林伍德石发生位错蠕变,这可能是地震波速不连续的原因^[66]。但是水作为硅酸盐解网分子也可能使二者发生位错蠕变,上述结果的实验并未考虑到水的影响。另外,熔体在过渡带顶部滞留有可能是造成 410 km 处地震波速突然增加的重要因素^[55~58]。

尽管地幔过渡带中的矿物可能含一定量的水^[45~47],但由于缺乏直接取自过渡带的样品,过渡带是否含很多水仍是一个疑问,这导致地震波速不连续的成因成为较复杂的问题。

2.3 下地幔

下地幔(lower mantle)位于 660 km 以下,一直到核幔边界(CMB)。由于深度太大,研究人员无法直接获得下地幔岩石样品,只能依靠高压矿物学实验和地球物理参数来模拟下地幔物质组成。目前,基于高温高压模拟实验的研究与地震学的观测数据表明,下地幔主要由(Mg, Fe) SiO₃ 钙钛矿(Perovskite)、镁方铁矿(Magnesiowüstite)和后钙钛矿(Postperovskite)组成^[67,68]。认为(Mg, Fe) SiO₃ 钙钛矿是下地幔最主要候选矿物成分之一,可能占下地幔总质量的 70%~90% 以上,而镁方铁矿(铁方镁石)为次要组分,最大含量约 20%,同时还存在少量的 CaSiO₃ 钙钛矿和 Al₂O₃ (质量分数为 3%~7%)。后钙钛矿主要稳定存在于下地幔底部的 D'' 层中。矿物结构的改变和铁的分异影响着下地幔(包括 D'' 层)热结构和组份的变化^[69,70],水对下地幔的影响是极小的,可能对下地幔顶部有较小影响^[44]。

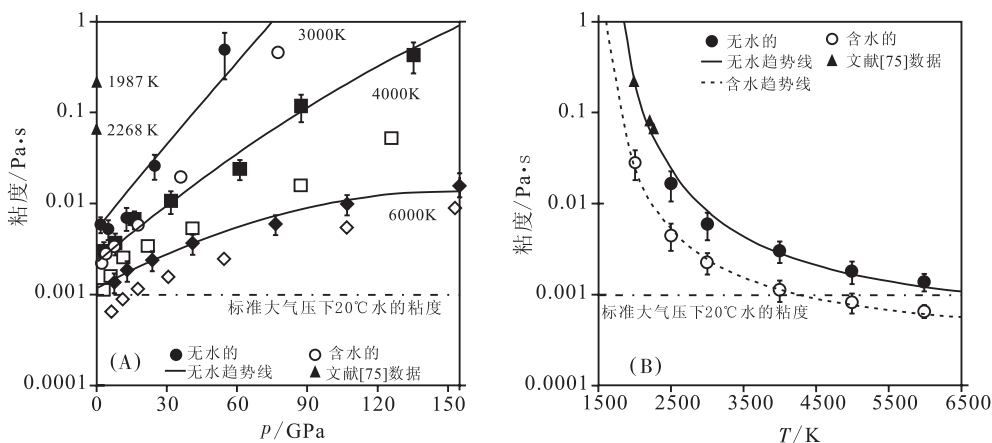
2.3.1 钙钛矿(Pv) 狭义的钙钛矿是组成为 CaO·TiO₂ 的矿物,而广义的钙钛矿则是指具有狭义钙钛矿晶体结构的矿物。林伍德石在 660 km 压力条件下发生分解(吸热)反应,生成(Mg, Fe)SiO₃ 钙钛矿和铁方镁石。

理想的 ABO₃ 型钙钛矿结构为立方晶系,空间群(Space group)为 *Pbnm*^[68],由三维空间对称、共顶

角桥氧相连接的 BO_6 八面体组成,半径较大的阳离子 A 通常占据八个八面体围成的中心,每个阳离子周围分布 12 个桥氧;半径较小的阳离子 B 则占据八面体的中心。钛矿每个 SiO_6 八面体通过一个桥氧相互链接, Si 位于 SiO_6 八面体中心, Mg^{2+} 或者 Fe^{2+} 则充填在 SiO_6 八面体构成的空间格子中心。

影响硅酸盐熔体粘度的因素主要有温度、悬浮晶体和压力,由于水很难到达下地幔,在这里暂且不考虑水的影响。一定温度下,随着温度的升高,熔体的粘度逐渐降低;在等温条件下,粘度随着压力的增加而增加。一定的温度压力条件下,对 MgSiO_3 熔体粘度的研究表明,温度、压力以及是否含有水都制约着熔体粘度的变化^[71]。如图 1 所示,沿着 3000 K、4000 K 和 6000 K 绝热线,随着压力的升高,温度高

的粘度变化率相对较小,并且含水熔体的粘度低于不含水熔体的粘度,尤其是温度在 4000 K;在不考虑压力影响的情况下,单一温度对含水和不含水熔体的粘度产生的差异也很明显,尤其在温度低于 4000 K 的范围内,粘度下降得很快,而高于 4000 K 时,粘度下降速率相对减小。标准大气压下,20℃ 水的粘度约为 $1.01 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (点划线为作者添加)。如果 D' 层有足够高的温度使 MgSiO_3 钙钛矿 (MgSiO_3 -Pv) 发生部分熔融的话,那么产生的熔体将有利于深部的热量向上传递,有研究认为, D' 层有熔体存在^[72-74]。因为向上传递时压力会相对减小,而且在地幔过渡带会有水的加入,这些都是促进部分熔融开始的重要条件。



A-实心的圆圈、方框、菱形和三角形分别表示 3000K、4000K 和 6000K 温度下 MgSiO_3 熔体的粘度在无水条件下与压力的关系,实线为等温线,空心的圆圈、方框和菱形分别表示 3000K、4000K 和 6000K 温度下 MgSiO_3 熔体的粘度在含水条件下压力的变化; B-实心的三角形和圆圈表示无水 MgSiO_3 熔体随温度的变化,实线表示变化趋势,空心的圆圈表示含水 MgSiO_3 熔体随温度的变化,虚线表示变化趋势;点划线表示标准大气压下水的粘度,用来和 MgSiO_3 熔体的粘度进行对比。

A-The solid and hollow circles, squares, diamonds and triangles represent viscosities of anhydrous and hydrous MgSiO_3 melt under different pressures at temperatures of 3000K (circles), 4000K (squares), and 6000K (diamonds), respectively; B-The solid and hollow triangles and circles represent viscosities of anhydrous and hydrous MgSiO_3 melt at the different temperatures, respectively, the solid and dotted lines show the variation tendencies of viscosities; dash-dot lines denote the viscosity of water at 20°C in the normal atmosphere.

图 1 无水和含水条件下 MgSiO_3 熔体粘度随温压变化示意图^[71,75]

Fig. 1 The viscosity profiles of anhydrous and hydrous MgSiO_3 melts versus pressure and temperature^[71,75]

林伍德石在分解形成 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿和镁方铁矿(铁方镁石)时必然会导致 Fe 和 Mg 发生分异。在 0.1 MPa 的压力下, Kesson 等^[76]用 Fo_{90} 的镁橄榄石研究了 Fe 在硅酸盐钙钛矿和镁方铁矿两者之间的分配,结果表明 Fe 在分配过程中压力没有产生任何有效的影。但新的实验研究表明,压力从 20 GPa 增加 40 GPa 时, MgSiO_3 -Pv 中的 Si 和 Mg 的含量逐渐减少而 Fe 和 Al 的含量逐渐增加,在镁方铁矿中, Fe 和 Mg 的含量逐渐下降,这就使得 MgSiO_3 -Pv 和铁方镁矿之间 Fe-Mg 的分配系数 $K_D [D =$

$(\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{MgSiO}_3\text{钙钛矿}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Mg-方铁矿}}$] 从 -0.5 增加到 -0.85; 当压力超过 40 GPa 之后, MgSiO_3 -Pv 中的 Mg 和 Si 的含量逐渐增加而 Fe 和 Al 逐渐下降,在镁方铁矿中, Fe 的含量逐渐上升, Mg 的含量逐渐下降,因此,分配系数 $K_D [D = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{MgSiO}_3\text{钙钛矿}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Mg-方铁矿}}$] 下降到 -0.4; K_D 下降受压力的控制,与下地幔矿物的比例和密度无关,应与压力有关^[77]。有关研究还表明, Fe^{3+} 能够扩大 SiO_6 八面体的体积,从而会诱导八面体发生倾斜,增强了钙钛矿的各向异性,其弹力的变化可用于探测地幔物质组

成^[76]。

在 100 GPa(深度约 2300 km)、3000 K 的条件下,拉曼光谱的观测表明, $\text{MgSiO}_3\text{-Pv}$ 仍然稳定存在,并没有分解成 MgO 和 SiO_2 ^[78,79]。对 $\text{MgSiO}_3\text{-Pv}$ 流变学性质的研究表明,其在 25 GPa 和 1400 °C 条件下持续一个小时之后发生了位错蠕变,这可能是导致下地幔地震学各向异性的原因^[80],这种由晶格缺陷导致的塑性变形后来也得到了进一步验证^[81]。 $\text{MgSiO}_3\text{-Pv}$ 的分子动力学模拟实验表明,下地幔明显是滞弹性的,或者出现高度的成分不均一性^[82],而铁所表现的自旋特征对弹性参数的影响相对较小^[83]。

2.3.2 镁方铁矿 (Mw) $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ 镁方铁矿 (Mw) 是下地幔仅次于 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿的矿物成分之一,最多可能占下地幔总质量的 20%。在地幔岩、地幔岩石组成模式以及所有的下地幔模拟组成中,铁的质量分数都不会超过 20%^[18~26,41,67,76],所以下地幔的 $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ 准确的名称应该是铁方镁石 (Ferropericlae, 简称为 Fp)。在常温常压下 FeO (Wüstite, 方铁矿) 和 MgO (Periclae, 方镁石) 都是立方晶系 (Cubic) 结构,它们的空间群都是 $Fm3m$ 。在下地幔温压条件下 FeO 会经历多个相变,其高压相是 Ni-As 型结构 (B8),而 MgO 至少在 227 GPa 下仍保持 NaCl 型立方晶系结构 (B1) 的稳定^[84~88]。

对 Mw 结构变形的研究表明,在 300 MPa、1073 ~ 1473 K 的条件下, $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{O}$ 晶体发生了强烈的变形,尤其在 3000 km 深度,相对于 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿其表现出强烈的地震学各向异性,这很可能是造成 D" 层地震波速突然降低的原因^[89,90]。在氧逸度和温度恒定的条件下, Fe-Mg 的交换分配系数随着 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 值的增加而增加^[91]。有的研究还说明,当压力超过 70 ~ 80 GPa 时 $K_D^{\text{Pv/Fp}}$ 的下降很可能由 Fp 中 Fe 由高自旋状态向低自旋状态 ($3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0$) 跃迁造成^[92],也就是说压力越高, Fe 越趋于向低自旋态发展。

2.3.3 后钙钛矿 (PPv) 下地幔随着深度的增加,

除了 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿以外还出现了具有 CaIrO_3 结构的 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ 后钙钛矿,其空间群为 $Cm\text{-}cm$ ^[93]。原来钙钛矿结构的 SiO_6 八面体之间在 (100) 面通过同时共用两个桥氧相互链接,在 (010) 面 SiO_6 八面体通过一个桥氧相互链接,在 (001) 面 SiO_6 八面体分离形成层状硅酸盐矿物,并且 SiO_6 八面体相对钙钛矿的结构来说方位发生了倾斜, Mg^{2+} 或者 Fe^{2+} 则与周围的 6 个桥氧形成三棱柱穿插在 SiO_6 八面体片状结构层之间。虽然 Pv 和 PPv 的结构有明显不同,但是二者的桥氧数没有发生变化。

Murakami 等^[94] 在实验过程中利用同步辐射 X 射线衍射,研究了 MgSiO_3 的变化,在常温和 121 GPa 条件下得到其密度为 5.536 g/cm^3 ,比在 300 K 的条件下增加了 1.0% ~ 1.2%; SiO_6 八面体形成片状结构,这种结构的形成使得 $\text{MgSiO}_3\text{-Pv}$ 在垂直 SiO_6 八面体片状结构的方向上具有很强的可压缩性,这就导致纵波速 V_p 沿着 (010) 面传播。 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3\text{-PPv}$ 的出现很可能对 D" 层地震各项异性提供了一个很好的解释和研究方向。Iitaka 等^[95] 在 0 K > 98 GPa 的条件下,利用第一性原理进行了结构、稳定性和弹性的基本计算,发现 $\text{MgSiO}_3\text{-PPv}$ 变得很稳定,虽然忽略了温度和微量元素的影响,但是 V_p 和 V_s 的变化和 D" 层地震数据有很好的 consistency。 $\text{MgSiO}_3\text{-PPv}$ 的弹性参数 (表 2) 和稳定的温度压力范围同样也揭示了 D" 层的地震学特征,这就意味着 D" 层的主要矿物组成应该是 PPv,其化学组成可能与其上面的下地幔相同,但是矿物学的性质肯定不同^[93],在表 2 中, Pv 向 PPv 转化表现出 V_s 的增大和 V_ϕ 的减小,表明这种转化是第一阶段的,在地幔这样的多元体系中,在给定的压力下应该会有两相共存区域。在高压条件下 Fe_2O_3 具有 CaIrO_3 的晶体结构^[96],如果 Fe^{3+} 加入到下地幔的话,就使得 PPv 的稳定性相对于 Pv 增强,相反 PPv 又将 Fe^{3+} 富集起来。

表 2 钙钛矿和后钙钛矿 120 GPa 条件下的弹性参数^[93]

Table 2 Elastic constants of perovskite and post-perovskite at 120 GPa^[93]

	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	K	G
Pv	907	1157	1104	513	406	431	364	271	333	648.0	310.9
PPv	1252	929	1233	414	325	478	277	266	408	647.2	327.5

表格给出了广义梯度近似值。

Pv 声速 (m/s): $V_p = 14118$; $V_s = 7636$; $V_\phi = 11026$

PPv 声速 (m/s): $V_p = 14158$; $V_s = 7783$; $V_\phi = 10940$

Sidorin 等^[97]假定 D''层波速的不连续由固-固相变造成,提出 Clapeyron 斜率为 6 MPa/K 的相转换边界。Oganov 等^[95]也给出了 8 ~ 9.6 MPa/K 的 Clapeyron 斜率。在 MgSiO₃ 温压相图上, Clapeyron 斜率作为下地幔矿物相变的界限的确很明显(图 2)。如果整个初始地球为大于 4000 ~ 4500 K 的岩浆海,那么随着岩浆的逐渐冷却,从地表到地核有一个降温的过程,则 Clapeyron 斜率会渐渐增大,冷却过程可能是 PPv 慢慢在 D''层富集的主要途径。这说明 D''层的矿物组成主要为 PPv。

D''层是下地幔和外核的边界层,外核是熔融的富铁区域,那么在核幔边界条件下,就很可能造成下地幔底部的硅酸盐与外核的 Fe 发生反应。Mao 等^[70]认为 PPv 能够富集大量的 Fe 导致自身密度增加到 6.08 g/cm³,使得 FeSiO₃-PPv 在 D''层富集。这就在很大程度上造成了 D''层和其上部的下地幔存在很大的密度差异,而且温度差异也是存在的,这满足双扩散对流发生的条件,所以核幔过渡区域应该是热量上涌的重要源区。对 Pv 向 PPv 相变过程中 Fe 的化合价和自旋状态的实验研究表明,Fe²⁺发生歧化反应,生成 Fe³⁺和金属铁(3Fe²⁺ → 2Fe³⁺ + Fe⁰),该反应是放热反应^[99,100],这和前面提到的值下降^[93]达成共识,并且该过程能为地核的分异生

MgSiO₃ at the bottom of the lower mantle^[93,95,98]

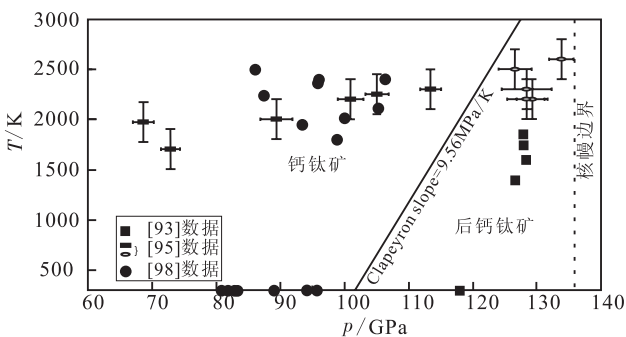
长及核幔的化学平衡提供了良好机制^[100]。如果组成瑞利数和热瑞利数都达到某一超临界状态的话,该放热反应会增强对流混合的过程,这也利于地核以及核幔过渡带热量的上涌。

对于 PPv 的粘度问题,Čadek 等^[101]提出 D''层不同区域粘度不同,而地表热点分布的地区,其下面的 D''层的粘度是相对较高的,例如中美洲下面的粘度约 5 × 10²¹ Pa · s,而印度洋下面的粘度约 8 × 10²⁴ Pa · s。后来 Čížková 等^[102]进一步证明了在 D''层内下降的、冷的 PPv 的粘度低于热的 Pv 的粘度,并且 PPv 集合体的形态和 D''层的动力学机制不是更多地依赖于 Pv 的流变学性质。前面提到,Pv 相变成 PPv 是一个放热反应,这和所谓的冷的、低粘度的 PPv 存在于 D''层的说法是吻合的。此时,粘度差异应该不是核幔边界热量上涌的影响因素,应该取决于密度差和温度差的变化,这也进一步约束了双扩散对流为核幔边界热量上涌的动力机制。

3 深部热源与热量上涌

热的演化控制着地球自身的动力学过程,这些过程包括板块漂移和俯冲、溢流玄武岩的形成,以及热点和地幔柱的起源。板块的俯冲和碰撞是一个比较理想的内摩擦生热过程。它们可以简单地解释俯冲带以及碰撞带产生岩浆的事件,但是对于解释深源热量则不是很理想。自从 Wilson^[103]在他的文章中用“Plume”一词来描述夏威夷火山链之后,关于地球内部热源的研究相继展开。基于前文的理解,下面讨论三种地球内部热源的情况:

第一种解释是放射性元素的衰变热和初始熔融硅酸盐地球长期冷却放出的热。橄榄岩熔融相之间的关系以及元素的分异表明,熔体可以使得一些不相容元素在地幔底部富集^[73]。如果初始熔融硅酸盐地球模型成立,那么在重力分异作用的影响下^[104],U、Th、Pb 等不相容放射性元素随着冷却,应该趋向于保存在熔体内。也就是说在相对热的地球深部有一个生热元素的储层^[105]。随着初始熔融硅酸盐地球的冷却,其放热是一个漫长的过程,其中一部分热源很有可能是放射性元素衰变生成的热量提供的。Gréaux 等^[106]的实验表明,U 可以进入含铝的 CaSiO₃ 晶格内,非自由铝在 U 富集于钙钛矿的过程中发挥了很重要的作用,U 的扩散使得其原子数达到 4%。当压力大于 26 GPa (>720 km)时,石榴



1-上方的实心圆圈表示立方钙钛矿的温压范围,实心方框表示后钙钛矿的温压范围;2-落在横坐标上的实心圆圈表示四方 Ca-钙钛矿的温压范围;3-实心矩形和椭圆分别表示后钙钛矿和钙钛矿的温压范围;4-实线为 Clapeyron 斜率,表示钙钛矿向后钙钛矿过渡的界限

1-Solid circles and squares represent the *p-t* conditions where cubic perovskite and post-perovskite were observed respectively; 2-Solid circles on the abscissa axis are the data points where tetragonal Ca-perovskite was observed; 3-Solid rectangles and ellipses represent the *p-t* conditions where perovskite and post-perovskite were observed respectively; 4-Solid line of Clapeyron divide the *p-t* area of perovskite and post-perovskite
图 2 下地幔条件下 MgSiO₃ 温度-压力相图^[93,95,98]

Fig. 2 Pressure-temperature phase diagram of

子石完全转变成钙钛矿结构, Al_2O_3 主要分布在 Mg-SiO_3 钙钛矿内, 没有出现含铝相的分异^[17], 该观点也支持了非自由 Al 在 U 富集过程中起到的作用。但是, $\text{CaSiO}_3\text{-Pv}$ 和 Al_2O_3 的质量分数仅占下地幔总质量的 3% ~ 7%^[67]。

第二种解释是在地磁场和高电导率物质的作用下, 地球内部会产生大量热, 这种解释主要基于法拉第电磁感应定律。如果在地球深部存在连续、电导率良好的导电层, 则在强度变化的地磁场不发生倒转的情况下, 极有可能产生大量热。并且, 太阳磁暴也有可能改变地磁场的强度。研究表明, 地幔过渡带的电导率强烈依赖于水的含量, 随着水含量的增加而增加, 而对温度的依赖性则很弱^[51]。对于干的地幔过渡带, 矿物的电导率按橄榄石、瓦士利石、林伍德石、钙钛矿的顺序是依次增加的^[107, 108]。但是, 上述研究的电导率都很低, 最大不超过 0.5 s/m, 这不利于在短时间内产生大量热, 但是从地球历史的时间尺度考虑仍有可能积累大量的热。对于下地幔一直到核幔边界, Velínsky^[109] 最新研究显示, 下地幔的电导率低于 2 s/m, 在 D" 层会上升到 10 s/m, 而到地核会超过 10^5 s/m。表明在下地幔到外核范围内, 尤其是 D" 层附近, 相同深度层位的电导率极有可能是不同的, 这有利于在电导率相对低的区域发生热量积累。古地磁的研究表明, 在 118 ~ 83 Ma 之间(中晚白垩世)地磁场从未发生过倒转^[110], 在大的时间尺度上就意味着高电导率连续体的磁通量变化是很大的。若磁极频繁地发生倒转, 磁通量的变化则趋近于零。所以, 该解释为研究新生代以来全球大规模岩浆活动的热源提供了一个可能的切入点。

第三种解释是来自地核的热。地核的温度约为 4000 ~ 6000°C, 并在核幔边界(CMB)出现相变, 地震波速的结果表明内核为液态, 下地幔为固态。PPv 相对于 Pv 有较大的吸收系数, 所以有更好的导热性能($> 12 \text{ W/m K}$)^[111], 而后钙钛矿的密度 ρ_{ppv} 大于钙钛矿的密度 ρ_{pv} ^[94], 这就会造成 Pv 在核幔边界发生局部堆积, 局部堆积体可能有利于地核的热向上传递, 此外, 前文提到的双扩散对流也有利于热量通过 Pv 向上传递。向上传递的热量积累到一定程度时, 就会使得下地幔矿物发生部分熔融, 产生的熔体也有利于热量的向上运移。由于板块俯冲会带入一定量的水到上地幔甚至过渡带, 这会造成太平洋上地幔以及过渡带比没有板块俯冲的大西洋上地幔及过渡带要湿, 这有利于下部的热将过渡带和上

地幔的矿物熔融, 使得产生的岩浆达到地表, 如一直在喷发的夏威夷火山。而相对干的上地幔和过渡带, 底部上升的热很难将其熔融, 所以会在下地幔顶部聚集, 热量积累到一定程度后会导致过渡带和上地幔的岩石发生部分熔融, 最终形成张裂的洋中脊, 如大西洋洋中脊。

地球早期岩浆海阶段的热源主要是放射性元素的衰变热; 岩浆海时期到地表开始结晶冷却阶段的热源主要是初始熔融硅酸盐地球深部长期冷却放出的热; 板块构造运动开始到现在的热源主要应该是 D" 层及地核的热。过渡带及下地幔的物质组成与深部热量上涌的关系主要体现在板块运动开始之后, 主要表现为钙钛矿和后钙钛矿具有较高的电导率、热传导率, 以及两种矿物之间的密度差、温度差和 Fe^{2+} 的歧化反应对热量向上传递所产生的积极影响。

对于地球深部热量来说, 流体(尤其是水的参与)在热量上涌过程中起着至关重要的作用。D" 层 MgSiO_3 熔体的粘度小于 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 同样小于甘油的粘度($1.499 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) (图 1)。而在上地幔, 要考虑水的影响, 尤其是上地幔软流圈, 它是一个很好的热量中转部位。其次, 地幔物质组成限制着流体的形成, 同时也控制着深部热量的转移, 这些因素包括矿物组成的密度、粘度、相变以及流变学性质。但是, 维持外核熔融的热量来源还不是很清楚, 有可能是外核自身在提供热量, 这很可能依赖于外核良好的导电性和地磁场的相互作用。

板块构造理论从大的时空范围内描述了地球热的演化, 但是地幔对流和板块漂移的因果关系尚有争论; 地幔柱理论的提出似乎解释了板块构造理论不能解释的问题, 但二者之间的关系以及地幔对流、洋底扩张及大陆漂移和地幔柱的关系到目前还没有澄清。从本质上看, 板块构造理论和地幔柱理论都是对地球热演化历史过程中形成的地质现象的解释。

4 总结与展望

地幔的物质组成随着深度的增加发生了矿物相的变化, 在过渡带和下地幔表现得尤为明显。其中, 地震波速随着深度的增加主要体现在单一矿物相的密度随之增加, 而在不同的分界面发生波速的突变则体现了地幔矿物相转变。无论从元素(微观)的角度还是从矿物(宏观)的角度考虑, 在地球演化过程中, 地幔的物质组成在时间和空间上都有一定的继承性和依赖性, 且随着地球深部的热状态而变化。

对于上地幔,新的岩石和矿物组成研究成果较少,主要还是依赖于前人提出的模式。目前,关于过渡带和下地幔物质组成的研究几乎都是在某一特定的温度压力条件下针对某种矿物的性质进行的,虽然 Fujino 等^[112]又发现 MnSiO_3 钙钛矿可以出现在地幔温压条件下,但多数成果只讨论了常见的硅酸盐矿物,对于能够以类质同相和多次配位进入矿物晶格的元素来说,其研究成果还不够显著。这由当前科学技术很难满足所需实验条件造成。所以,良好的高温高压实验设备和实验过程中先进的测量手段则是在今后的研究中必不可少的。Rawlinson^[113]指出,现代地球物理地震层析成像技术仍然是了解地球深部的主要途径,大约十年之后,全波地震层析成像将会面世,其可作为强有力的工具在局部、区域以及全球规模上给地球成像。如果这项技术成熟应用,并结合相关的模拟实验,相信在不久的将来,人类对地幔物质组成及深部热量起源和演化的研究将会迈上一个新台阶。

致 谢:感谢张招崇教授对稿件提出建议;感谢张亮亮和殷娜在行文过程中给予的帮助。

参考文献 (References):

- [1] Ringwood A E. A model for the upper Mantle[J]. *J. Geophys. Res.*, 1962, 67: 857 - 867.
- [2] Ringwood A E. A model for the upper Mantle 2[J]. *J. Geophys. Res.*, 1962, 67: 4473 - 4477.
- [3] Hama J, Suito K. Thermoelastic properties of periclase and magnesiowüstite under high pressure and high temperature[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1999, 114: 165 - 179.
- [4] Chen J, Weidner D J, Vaughan M T. The strength of $\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_3$ perovskite at high pressure and temperature [J]. *Nature*, 2002, 419: 824 - 826.
- [5] Asahara Y, Frost D J, Rubie D C. Partitioning of FeO between magnesiowüstite and liquid iron at high pressures and temperatures: Implications for the composition of the Earth's outer core [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 257: 435 - 449.
- [6] Okada T, Narita T, Nagai T, Yamanaka T. Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type MgSiO_3 (akimotoite), Mg-GeO_3 , and MgTiO_3 (geikielite) at high temperatures and high pressures[J]. *American Mineralogist*, 2008, 93: 39 - 47.
- [7] Carrez P, Cordier P. Modeling dislocations and plasticity of deep earth materials [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2010, 71: 225 - 251.
- [8] Oganov A R, Ma Y, Lyakhov A O, Valle M, Gatti C. Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2010, 71: 271 - 298.
- [9] NSF Directorate for Geosciences. NSF Geosciences Beyond 2000;

- Understanding and Predicting Earth's Environment and Habitability[R]. Washington D C, 2000.
- [10] Davies G F. *Dynamic Earth: Plates, plumes and mantle convection*[M]. Cambridge UK: Cambridge University Press, 1999: 89 - 95.
 - [11] Philpotts A R, Ague J J. *Principles of igneous and metamorphic petrology*[M]. 2nd Edition. Cambridge University Press, 2009.
 - [12] Bullen K E. Compressibility-pressure hypothesis and the Earth's interior[J]. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 1949, 5(9): 355 - 368.
 - [13] Helffrich G R, Wood B J. The Earth's mantle[J]. *Nature*, 2001, 412: 501 - 507.
 - [14] Cleary J R. The D'' region [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1974, 19: 13 - 27.
 - [15] Winter J D. *Principles of igneous and metamorphic petrology* [M]. 2nd Edition. New Jersey: Pearson Education Inc. and Prentice Hall, 2010: 2 - 6.
 - [16] Ringwood A E. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1991, 55, 2083 - 2110. Davies G F. *Dynamic Earth: Plates, Plumes and Mantle Convection*[M]. UK: Cambridge University Press, 1999: 89 - 121.
 - [17] Ringwood A E, Major A. High-pressure transformations in pyroxenes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1966, 1: 241 - 245.
 - [18] Liu L. The post-spinel phase of forsterite [J]. *Nature*, 1976, 262: 770 - 772.
 - [19] Ito E, Takahashi E. Post-spinel transformations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ and some geophysical implications [J]. *J. Geophys. Res.*, 1989, 94: 10637 - 10646.
 - [20] Irifune T. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle[J]. *Nature*, 1994, 370: 131 - 133.
 - [21] Palme H, O'Neill H St C. Cosmochemical estimates of mantle composition[A]. Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*[C]. Elsevier Science, 2004, vol. 2: 1 - 38.
 - [22] O'Neill H St C, Palme H. Composition of the silicate Earth; Implications for accretion and core formation[A]. Jackson I. *The Earth's mantle: Composition, structure, and evolution* [C]. Cambridge University Press, 1998: 3 - 126.
 - [23] Palme H, Nickel K G. Ca/Al ratio and composition of the Earth's upper mantle [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1985, 49: 2123 - 2132.
 - [24] Hart S R, Zindler A. In search of a bulk-earth composition[J]. *Chem. Geol.*, 1986, 57: 247 - 267.
 - [25] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chem. Geol.*, 1995, 120: 223 - 253.
 - [26] Allègre C J, Poirier J P, Humler E, Hofmann A W. The chemical composition of the Earth [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, 134: 515 - 526.
 - [27] Anderson D L. The upper mantle transition region: eclogite? [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, 6: 433 - 436.
 - [28] Hofmann A W. Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism[J]. *Nature*, 1997, 385: 219 - 229.
 - [29] Rudnick R L, Barth M, Horn I, McDonough W F. Rutile-bearing

- ing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle[J]. *Science*, 2000, 287: 278–281.
- [30] Anderson D L. A statistical test of the two reservoir model for helium isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, 193: 77–82.
- [31] Hwang S L, Yui T F, Chu H T, Shen P, Iizuka Y, Yang H Y, Yang J, Xu Z. Hematite and magnetite precipitates in olivine from the Sulu peridotite: A result of dehydrogenation-oxidation reaction of mantle olivine[J]. *Am. Mineral.*, 2008, 93: 1051–1060.
- [32] Watenphul A, Wunder B, Heinrich W. High-pressure ammonium-bearing silicates: Implications for nitrogen and hydrogen storage in the Earth's mantle[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94: 283–292.
- [33] Hushur A, Manghnani M H, Smyth J R, Nestola F, Frost D J. Crystal chemistry of hydrous forsterite and its vibrational properties up to 41 GPa[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94: 751–760.
- [34] Dziewonski A M, Anderson D L. Preliminary reference Earth model[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1981, 25: 297–356.
- [35] Flanagan M P, Shearer P M. Global mapping of topography on transition zone velocity discontinuities by stacking SS precursors[J]. *J. Geophys. Res.*, 1998, 103: 2673–2692.
- [36] Hirose K, Fei Y, Ono S, Yagi T, Funakoshi K. In situ measurements of the phase transition boundary in $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$: Implications for the nature of the seismic discontinuities in the Earth's mantle[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, 184: 567–573.
- [37] Gasparik T. Transformation of enstatite-diopside-jadeite pyroxenes to garnet[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1989, 102: 389–405.
- [38] Akaogi M, Akimoto S. Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ and $Fe_4Si_4O_{12}$ - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ at high pressures and temperatures[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1977, 15: 90–106.
- [39] Gasparik T. Melting experiments on the enstatite-pyroxene join at 80-152 kbar[J]. *J. Geophys. Res.*, 1992, 97: 15181–15188.
- [40] Irifune T, Koizumi T, Ando J. An experimental study of the garnet-perovskite transformation in the system $MgSiO_3$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1996, 96: 147–157.
- [41] Ringwood A E. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1991, 55: 2083–2110. Davies G F. *Dynamic Earth: Plates, plumes and mantle convection*[M]. Cambridge UK: Cambridge University Press, 1999: 97–99.
- [42] Ita J, Stixrude L. Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone[J]. *J. Geophys. Res.*, 1992, 97: 6849–6866.
- [43] Wood B J. Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, 174: 341–354.
- [44] Maruyama S, Okamoto K. Water transportation from the subducting slab into the mantle transition zone[J]. *Gondwana Research*, 2007, 11: 148–165.
- [45] Smyth J R. β - Mg_2SiO_4 : A potential host for water in the mantle?[J]. *Am. Mineral.*, 1987, 72: 1051–1055.
- [46] Kawamoto T, Hervig R L, Holloway J R. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, 142: 587–592. (abstract)
- [47] Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. The solubility of water in a, b and g phases of $(Mg, Fe)_2SiO_4$ [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1996, 123: 345–357. (abstract)
- [48] Huang X, Xu Y, Karato S. A wet mantle conductor[J]. *Nature*, 2006, 439: E3.
- [49] Tonegawa T, Hirahara K, Shibutani T, Iwamori H, Kanamori H, Shiomi K. Water flow to the mantle transition zone inferred from a receiver function image of the Pacific slab[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, 274: 346–354.
- [50] Kelbert A, Schultz A, Egbert G. Global electromagnetic induction constraints on transition-zone water content variations[J]. *Nature*, 2009, 460: 1003–1007.
- [51] Huang X, Xu Y, Karato S. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite[J]. *Nature*, 2005, 434: 746–749.
- [52] Ohtani E, Mizobata H, Yurimoto H. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems Mg_2SiO_4 - H_2O and $MgSiO_3$ - H_2O at pressures up to 27 GPa[J]. *Phys. Chem. Miner.*, 2000, 27: 533–544.
- [53] Ohtani E, Toma M, Litasov K, Kubo T, Suzuki A. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2001, 124: 105–117.
- [54] Ohtani E, Litasov K, Hosoya T, Kubo T, Kondo T. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, 143-144: 255–269.
- [55] Sakamaki T, Suzuki A, Ohtani E. Stability of hydrous melt at the base of the Earth's upper mantle[J]. *Nature*, 2006, 439: 192–194.
- [56] Yoshino T, Nishihara Y, Karato S. Complete wetting of olivine grain boundaries by a hydrous melt near the mantle transition zone[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 256: 466–472.
- [57] Youngs B A R, Bercovici D. Stability of a compressible hydrous melt layer above the transition zone[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 278: 78–86.
- [58] Hier-Majumder S, Courtier A. Seismic signature of small melt fraction atop the transition zone[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, doi: 10.1016/j.epsl.2011.05.055.
- [59] Richard G C, Bercovici D. Water-induced convection in the Earth's mantle transition zone[J]. *J. Geophys. Res.*, 2009, 114, B01205, doi: 10.1029/2008JB005734.
- [60] Flanagan M P, Shearer P M. Topography on the 410km seismic velocity discontinuity near subduction zone from stacking of sS, sP, and pP precursors[J]. *J. Geophys. Res.*, 1998, 103: 21165–21182.

- [61] Ohtani E, Litasov K. The effect of water on mantle phase transitions[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2006, 62: 397–420.
- [62] Wood B J. The effect of H₂O on the 410 kilometer seismic discontinuity[J]. *Science*, 1995, 268: 74–76.
- [63] Kawamoto T. Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H₂O-saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2004, 143-144: 387–395.
- [64] Chen J, Inoue T, Yurimoto H, Weidner D J. Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the (Mg, Fe) SiO₄ system [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2002, 29: 10.1029/2001GL014429.
- [65] Ye Y, Schwering R A, Smyth J R. Effects of hydration on thermal expansion of forsterite, wadsleyite and ringwoodite at ambient pressure[J]. *Am. Minera.*, 2009, 94: 899–904.
- [66] Shimojuku A, Kubo T, Ohtani E, Nakamura T, Okazaki R, Dohmen R, Chakraborty S. Si and O diffusion in (Mg, Fe)₂SiO₄ wadsleyite and ringwoodite and its implications for the rheology of the mantle transition zone[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 284: 103–112.
- [67] Merkel S. The mantle deformed[J]. *Nature*, 2004, 428: 812–813.
- [68] Trønnes R G. Structure, mineralogy and dynamics of the lowermost mantle [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2009, DOI: 10.1007/s00710-009-0068-z.
- [69] Catali K, Shim S H, Prakapenka V B, Zhao J, Sturhahn W, Chow P, Xiao Y, Liu H, Cynn H, Evans W J. Spin state of ferric iron in MgSiO₃ perovskite and its effect on elastic properties [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, 289: 68–75.
- [70] Mao W L, Mao H, Sturhahn W, Zhao J, Prakapenka V B, Meng Y, Shu J, Fei Y, Hemley R J. Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow-velocity zones[J]. *Science*, 2006, 312: 564–565.
- [71] Karki B B, Stixrude L P. Viscosity of MgSiO₃ liquid at Earth's mantle conditions: Implications for an early magma ocean[J]. *Science*, 2010, 328: 740–742.
- [72] Asanuma H, Ohtani E, Sakai T, Terasaki H, Kamada S, Kondo T, Takumi K. Melting of iron-silicon alloy up to the core-mantle boundary pressure: Implications to the thermal structure of the Earth's core[J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2009, doi: 10.1007/s00269-009-0338-7.
- [73] Fiquet Fiquet G, Auzende A L, Siebert J, Corgne A, Bureau H, Ozawa H, Garbarino G. Melting of peridotite to 140 Gigapascals [J]. *Science*, 2010, 329: 1516–1518.
- [74] Nomura R, Ozawa H, Tateno S, Hirose K, Hemlund J, Muto S, Ishii H, Hiraoka N. Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's mantle[J]. *Nature*, 2011, 473: 199–203.
- [75] Urbain G, Bottinga Y, Richet P. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1982, 46: 1061–1072. Karki B B, Stixrude L P. Viscosity of MgSiO₃ liquid at Earth's mantle conditions: Implications for an early magma ocean[J]. *Science*, 2010, 328: 740–742.
- [76] Kesson S E, Gerald J D F, O'Neill H St C, Shelley J M G. Partitioning of iron between magnesian silicate perovskite and magnesiowüstite at about 1 Mbar[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2002, 131: 295–310.
- [77] Irifune T, Shinmei T, McCammon C A, Miyajima N, Rubie D C, Frost D J. Iron partitioning and density changes of pyrolite in Earth's lower Mantle[J]. *Science*, 2010, 327: 193–195.
- [78] Serghiu G, Zerr A, Boehler R. (Mg, Fe)SiO₃-perovskite stability under lower mantle conditions[J]. *Science*, 1998, 280: 2093–2095.
- [79] Shim S, Duffy T S, Shen G. Stability and structure of MgSiO₃ perovskite to 2300 kilometer depth in Earth's mantle[J]. *Science*, 2001, 2437–2440.
- [80] Cordier P, Ungár T, Zsoldos L, Tichy G. Dislocation creep in MgSiO₃ perovskite at conditions of the Earth's uppermost lower mantle[J]. *Nature*, 2004, 428: 837–840.
- [81] Carrez P, Ferré D, Cordier P. Implications for plastic flow in the deep mantle from modelling dislocations in MgSiO₃ minerals[J]. *Nature*, 2007, 446: 68–70.
- [82] Oganov A, Brodholt J P, Price G D. The elastic constants of MgSiO₃ perovskite at pressures and temperatures of the Earth's mantle[J]. *Nature*, 2001, 411: 934–937.
- [83] Li L, Brodholt J P, Stackhouse S, Weidner D J, Alfredsson M, Price G D. Elasticity of (Mg, Fe)(Si, Al)O₃-perovskite at high pressure[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 240: 529–536.
- [84] Vassiliou M S, Ahrens T J. Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1981, 8: 729–732.
- [85] Mehl M J, Cohen R E, Krakauer H. Linearized plane wave electronic structure calculations for MgO and CaO[J]. *J. Geophys. Res.*, 1988, 93: 8009–8022.
- [86] Duffy T S, Hemley R J, Mao H K. Equation of state and shear strength at multi-megabar pressures: Magnesium oxide to 227 GPa[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74: 1371–1374.
- [87] Mao H, Shu J, Fei Y, Hu J, Hemley R J. The wüstite enigma [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1996, 96: 135–145.
- [88] Oganov A R, Gillan M J, Price G D. Ab initio lattice dynamics and structural stability of MgO[J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118: 10174–10182.
- [89] Yamazaki D, Karato S. Fabric development in (Mg, Fe)O during large strain, shear deformation: implications for seismic anisotropy in Earth's lower mantle[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2002, 131: 251–267.
- [90] Karato S. Seismic anisotropy in the deep mantle and the geometry of mantle convection[J]. *Pure Appl. Geophys.*, 1998, 151: 565–587.
- [91] Mackwell S, Bystricky M, Sproni C. Fe-Mg interdiffusion in (Mg, Fe)O[J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2005, 32: 418–425.
- [92] Auzende A L, Badro J, Ryerson F J, Weber P K, Fallon S J, Addad A, Siebert J, Fiquet G. Element partitioning between magnesium silicate and ferropericlase: New insights into bulk lower-mantle geochemistry[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, 269: 164–174.

- [93] Oganov A R, Ono S. Theoretical and experimental evidence for a post-Perovskite phase of MgSiO_3 in Earth's D" layer[J]. *Nature*, 2004, 430: 445–448.
- [94] Murakami M, Hirose K, Kawamura K, Sata N, Ohishi Y. Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO_3 [J]. *Science*, 2004, 304: 855–858.
- [95] Itaka T, Hirose K, Kawamura K, Murakami M. The elasticity of the MgSiO_3 post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle[J]. *Nature*, 2004, 430: 442–445.
- [96] Ono S, Ohishi Y. In situ x-ray observation of phase transformation in Fe_2O_3 at high pressures and high temperatures[J]. *J. Phys. Chem. Solid.*, 2005, 66: 1714–1720.
- [97] Sidorin I, Gurnis M, Helmberger D V. Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle [J]. *Science*, 1999, 286: 1326–1331.
- [98] Ono S, Ohishi Y, Mibe K. Phase transition of Ca-perovskite and stability of Al-bearing Mg-perovskite in the lower mantle [J]. *Am. Mineral.*, 2004, 89: 1480–1485.
- [99] Peltier W R. Mantle dynamics and D" Layer: Impacts of the Post-Perovskite Phase[A]. Hirose K., Brodholt J., Lay T., Yuen D.. Post-Perovskite: The Last Mantle Phase Transition [C]. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 2007: 217–227.
- [100] Zhang F, Oganov A R. Valence state and spin transitions of iron in Earth's mantle silicates[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, 249: 436–443.
- [101] Čadek O, Fleitout L. Effect of lateral viscosity variations in the core-mantle boundary region on predictions of the long-wavelength geoid[J]. *Stud. Geophys. Geod.*, 2006, 50: 217–232.
- [102] Čížková H, Čadek O, Matyska C, Yuen D. Implications of post-perovskite transport properties for core-mantle dynamics [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, 180: 235–243.
- [103] Wilson J T. Evidence from Ocean islands suggesting movements in the Earth [J]. *Roy. Soc. London, Phil. Trans Ser. A*, 1965, 258: 145–167.
- [104] Labrosse S, Hernlund J W, Coltice N. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle[J]. *Nature*, 2007, 450: 866–869.
- [105] Boyet M, Carlson R W. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate earth [J]. *Science*, 2010, 309: 576–581.
- [106] Gréaux S, Gautron L, Andraut D, Bolfan-Casanova N, Guignot N, Bouhifd M A. Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in Al-rich CaSiO_3 perovskite[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, 174: 254–263.
- [107] Yoshino T, Manthilake G, Matsuzaki T, Katsura T. Dry mantle transition zone inferred from the conductivity of wadsleyite and ringwoodite[J]. *Nature*, 2008, 451: 326–329.
- [108] Yoshino T. Laboratory electrical conductivity measurement of mantle minerals[J]. *Surv. Geophys.*, 2010, 31: 163–206.
- [109] Věšmický J. Electrical conductivity in the lower mantle: Constraints from CHAMP satellite data by time-domain EM induction modelling[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, doi: 10.1016/j.pepi.2010.02.007.
- [110] Merrill R T, McElhinny M W, McFadden P L. The magnetic field of the Earth [M]. California USA: Academic Press, 1996: 175–185.
- [111] Goncharov A F, Struzhkin V V, Montoya J A, Kharlamova S, Kundargi R, Siebert J, Badro J, Antonangeli D, Ryerson F J, Mao W. Effect of composition, structure, and spin state on the thermal conductivity of the Earth's lower mantle [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, doi:10.1016/j.pepi.2010.02.002.
- [112] Fujino K, Hamane D, Suzuki K, Izumi H, Seto Y, Nagai T. Stability of the perovskite structure and possibility of the transition to the post-perovskite structure in CaSiO_3 , FeSiO_3 , MnSiO_3 and CoSiO_3 [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, 177: 147–151.
- [113] Rawlinson N, Pozgaya S, Fishwick S. Seismic tomography: A window into deep Earth [J]. *Phys. Earth. Planet. Inter.*, 2010, 178: 101–135.