

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

水与矿物在地球深部圈层的转化与化学作用

胡清扬*

北京高压科学研究中心, 北京 100094

水、适宜的温度、有机物被认为是孕育生命的三大要素 (Mckay, 2014), 而地球是迄今为止唯一发现有生命存在的星球。地球最显著的特征是其表面的 71% 都覆盖着液态水, 水是有机生命繁衍的必要因素之一, 最初的生命可能就起源于海洋之中。因此, 了解水和有机质在地球各个圈层间的相互作用和循环是地球科学中的一个重要课题。板块运动学说认为俯冲板块可以将水和有机挥发份带入深层地幔, 同时各种火山活动 (例如洋中脊玄武岩 MORB) 可以将它们从地球内部带到地表 (Zheng and Chen, 2016)。数十亿年以来, 地球表面和内部的水以及有机物的总量应该处在一种微妙的动态平衡 (Ni, et al., 2017): 以水为例, 如果在俯冲过程中进入地球内部的水比例更高, 则水会逐渐在地球内部积累, 最终导致地表海洋的消失。如果地幔最初保有大量的原始水, 而火山喷发释放的水占主导地位, 那么整个表面最终将被海洋覆盖。

我们研究以含水矿物为载体的水在地幔深部与主要矿物的相互作用, 含水矿物中的水与铁或铁氧化物能反应生成新的过氧含水相, 这一新相中的氢氧离子相互分离, 其中氧氧之间能够形成浅部环境下不稳

定的过氧根 (Hu, et al., 2016); 而氢原子能在矿物晶格中自由扩散, 形成类似于 Ice X 的超离子态 (Hou, et al., 2021)。我们的实验结果认为含水矿物在地球较深的圈层会发生相变, 造成氢元素的扩散与氧元素的累计。而深部扩散的氢元素中的一小部分可以与碳结合行程水和碳氢化合物, 最终通过火山作用回到地表。水或是含水矿物在地球深部通过各种化学作用推动循环, 从而达到一种相对平衡, 维持着地表的宜居性。

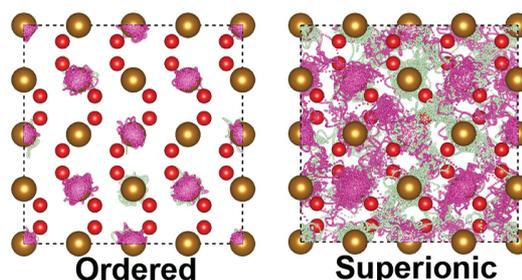


图 1 过氧含水相 FeO_2H_x 的晶体结构示意图。图中黄色球为铁原子, 红色球为氧原子, 紫色和绿色代表氢原子的运动轨迹。低温时 (左图) 氧原子两两互相靠近, 氢原子在晶格内振动; 高温时 (右图), 超离子状态下氢原子在晶格中自由流动

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Partial Melting in the Lithosphere of Ultra-High Pressure Metamorphic Belt Revealed by Experimental Thermal Conductivities of Eclogites

ZHANG Baohua^{*}

Key Laboratory of Geoscience Big Data and Deep Resource of Zhejiang Province, School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

ABSTRACT

The ultrahigh-pressure metamorphic belts in eastern China shows anomalously geophysical observations that has often been attributed to the presence of partial melting. Laboratory-based measurement of thermal diffusivity and thermal conductivity is a powerful tool to probe the thermal state of lithosphere. Since eclogite is the main constituent rock in the lowermost part of thickened continental crust and subducted oceanic crust, it is suggested eclogite plays an important role in determining temperature distribution in turn controlling partial melting of lithosphere. However, the influences of pressure, modal mineralogy and water on thermal diffusivity and thermal conductivity of eclogite remain unknown. Here we simultaneously measured thermal diffusivities and thermal conductivities of a suite of four representative natural eclogites at temperatures up to 873 K and pressures up to

3 GPa in a multi-anvil apparatus using the transient plane-source method. We find that when temperature increases, both thermal diffusivity and thermal conductivity decrease for all samples with the strongest decrease occurring during ~300 – 573 K, followed by a slower decrease at higher temperatures. Pressure exerts a weak but positive influence on thermal transport properties. A positive linear dependence on omphacite content suggests that omphacite are of great importance for eclogites owing to its high thermal properties. Moreover, we show that water can significantly reduce the thermal diffusivity and thermal conductivity of eclogite. Our calculated geotherms reveal an unusual thermal structure of the Dabie-Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belts, which provides a robust evidence to support the partial melting hypothesis in the lithosphere of eastern China.

*第一/通信作者简介: E-mail: zhangbaohua@zju.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

瓦兹利石的超声波速研究: 揭示地幔过渡带的矿物组成和“520 公里”不连续面的成因

孙伟^{1,2,3}, Steeve Gréaux^{2,3}, Tetsuo Irifune^{2,3}, Hideharu Kuwahara²,
Toru Inoue^{2,4}, Yuji Higo⁵

1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室;
2. 日本爱媛大学地球动力学研究中心;
3. 日本东京工业大学地球生命科学所;
4. 日本广岛大学板块汇聚研究所;
5. 日本 SPring-8 同步辐射中心

长期的地震观测积累了大量地球深部的弹性波速数据, 将这些实际观测与高温高压实验研究相结合, 已经发展成为探索固体地球最强有力的研究手段之一。瓦兹利石作为地幔过渡带上部的主要矿物, 现阶段实验室对于其弹性波速的研究都是在低温低压下实施, 因此无法反映地球深部的真实情况。由于缺少可靠的对比数据, 我们对于地幔过渡带矿物组成的认识依然存在很大分歧。另外, SS 前置波观测到“520 公里”不连续面在很多地区发生分裂¹, 对于其产生的机制也一直是未解之谜。

为解决以上问题, 申请人针对不同含铁量的瓦兹利石 Mg_2SiO_4 和 $(\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{SiO}_4$, 结合同步辐

射和超声波干涉技术, 模拟地幔过渡带的温压条件, 高温高压原位厘定了瓦兹利石的弹性波速。对比之前低温低压的结果, 橄榄石-瓦兹利石相变的弹性波速变化降低了 40%~50%。结合地震波观测数据, 我们发现, 地幔过渡带与岩石圈地幔的矿物组成²相同(大约 60%的橄榄石组分, 40%的石榴石组分), 但是地幔过渡带的铁含量更高(橄榄石组分 $X_{\text{Fe}} \approx 14\%$)。受俯冲带影响, 地幔过渡带底部同时积累了大量浅部物质(低铁含量, 橄榄石组分 $X_{\text{Fe}} \approx 9\%$), 地球深部区域性存在两种不同铁含量的组分可以很好的解释“520 公里”不连续面分裂的观测结果。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

秋本石的高温高压弹性性质与地幔过渡带底部的波速结构

吴忠庆, 赵亚婕, 郝尚钦, 王文忠

许多地震不连续面与地球内部的矿物相变密切相关。在 660 km 左右深度全球范围的地震波不连续面(简称为“660”)是全球性的不连续面,并被普遍解释为林伍德石分解为布里奇曼石和铁方镁石的相变(即后尖晶石相变),但部分区域的具体情况有所不同。在一些俯冲板块中,比如环太平洋的中国东北地区、汤加、马里亚纳以及纳兹卡-南美俯冲板块,在 660 km 深度附近出现了两个甚至三个不连续面,在这些较冷的俯冲板块区域,矿物秋本石可以稳定存在。秋本石的相变等和这些不连续面是什么关系?

我们利用基于密度泛函理论的第一性原理计算,得到了高温高压条件下秋本石的状态方程和弹性性质。计算结果与实验数据吻合很好。随着压强的增加,弹性模量和波速随温度的变化显著变小。在压强为 0 GPa 时,温度从 300 K 降低到 2000 K 会使得 V_p 和 V_s 分别降低 7.4% 和 8.8%,而在 25 GPa 时分别降低 3.2% 和 3.5%。在 0 GPa, 300 K 时,含铁秋本石相较于 $MgSiO_3$ 秋本石(Hao et al., 2019) V_p 偏低 3.1%, V_s 偏低 4.6%, 密度偏高 3.5%; 在 25 GPa, 1800 K 时, V_p 偏低 3.8%, V_s 偏低 5.8%, 密度偏高 3.3%。

结合秋本石和其他矿物的弹性数据,我们计算了由秋本石相关的相变引起的 V_p 、 V_s 和密度变化。秋本石到布里奇曼石的相变会导致 V_p 和 V_s 分别增加 4.6% 和 8.3%,仅为超硅石榴石到秋本石相变的二分之一左右。此外,由于超硅石榴石到秋本石以及秋本石到布里奇曼石的相变都具有很宽的相界,所以这两

个相变可能难以解释俯冲带区域 660 km 深度附近的多个不连续面。最近的研究表明,在冷的俯冲板块中,辉石和石榴石转变为超硅石榴石的过程会被强烈抑制。镁铝石榴石会在 660 km 深度以下分解为布里奇曼石和刚玉,并且该相变具有尖锐的相界和很大的波速和密度跳变。因此,对于俯冲板块中 700-750 km 深度处的不连续面,镁铝石榴石的分解是一个更为合理的解释。此外,在低温下 600 km 左右的深度,斜方辉石高压相向秋本石的相变可使 V_p 、 V_s 和密度分别增加 10.1%、14.8% 和 9.9%,这可能可以解释部分俯冲板块在该深度的不连续面。与此同时,在地幔过渡带底部,秋本石的各向异性明显高于其它主要矿物,因此一些俯冲板块在该深度出现的地震波各向异性很可能来自于秋本石的晶格优选定向排列。

根据,沿着正常的地温线,我们计算了 550-660 km 地幔岩(pyrolite)模型的波速和密度。结果表明,在地幔过渡带底部,pyrolite 模型的剪切波波速和密度都明显低于一维地震模型 PREM 和 AK135,这与前人研究结果一致(Irifune et al., 2008; Pamato et al., 2016)。而在地幔过渡带底部比较冷的区域,很可能发生石榴子石到秋本石的相变,这个相变会导致 S 波波速显著增加,可达~15.7%;而 P 波波速增加相对较少,只有~9.5%。因此,秋本石的存在可能会显著提高地幔过渡带底部的地震波波速。结合秋本石和地幔过渡带其他矿物的弹性数据,我们研究了石榴子石-秋本石相变对 pyrolite 波速和密度的影响,并进行讨论。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

菱镁矿在高温高压下的稳定性与热力学状态方程

孙宁宇*, 廖一帆, 毛竹

中国科学技术大学 地球与空间科学学院, 合肥 230026

全球碳循环在地质学尺度上对大气圈中的 CO_2 含量, 以及全球气候有重要的影响 (Dasgupta and Hirschmann, 2010)。大量 CO_2 会随火山与岩浆活动被从地球内部带到地球表面, 而地表的含碳化合物也会随俯冲板片进入地球深内部。根据岩石学与地球化学研究的估计, 地球深部的碳储量可能比地壳、海洋与大气圈中的碳总量更高。然而, 近年来高温高压实验研究表明, 碳在硅酸盐等地幔主要矿物中溶解度非常低, 因此地幔与地核中碳被认为主要储存在含碳流体、金刚石/石墨、碳酸盐, 以及 Fe-C 化合物等几种形式中。碳酸盐被认为不但是地幔中最主要的储碳化合物, 同时也是地表碳随俯冲板片进入下地幔的重要载体。而研究表明, 菱镁矿是唯一可能稳定存在至下地幔深部的碳酸盐, 因此它的

相稳定性与物理性质对我们理解地幔深部碳循环有重要的意义。

理论计算和高压实验结果均显示, 在 100 GPa 左右, 菱镁矿可能相变为菱镁矿 II 相, 但是其准确的相变边界还不能被确定 (Boulard et al., 2011)。而目前存在的针对菱镁矿状态方程的研究的温度和压强范围也非常有限 (Litasov et al., 2008)。本次工作中, 我们利用激光加热的金刚石对顶砧结合同步辐射 X 射线衍射技术, 探究了天然菱镁矿样品在高温高压下的稳定性, 并拟合得到了菱镁矿相的热力学状态方程。同时, 我们建立了菱镁矿在下地幔条件下的速度密度模型, 并模拟了其下地幔其他矿物反应可能带来的速度异常。这对理解下地幔含碳矿物的性质与速度密度模型有重要的意义。

基金项目: 青年科学基金项目 (42002037)

*第一/通讯作者简介: 孙宁宇 (1992-), 博士后, 研究方向: 高温高压矿物物理. E-mail: ningyu@ustc.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

高温高压下斜方辉石的弹性性质: 对地幔楔受含硅熔体交代作用的启示

邓忻, 宋建, 钱旺生, 吴忠庆*

中国科学技术大学, 合肥 230026

俯冲过程中, 板片内携带的大量二氧化硅倾向于进入榴辉岩熔体, 并进一步上涌交代上覆地幔楔。然而, 目前对地幔楔受含硅熔体的交代过程了解尚少。地幔楔中的橄榄岩比较贫硅。因此, 富硅熔体会倾向于和橄榄岩中的橄榄石反应生成斜方辉石。斜方辉石的局部富集也常被用来解释在一些俯冲带地幔楔中观测到的低 V_p/V_s 现象, 并揭示了含硅熔体对该地幔楔的交代作用。但是, 仅在一些俯冲带中观测到的低 V_p/V_s 区域与广泛的地幔楔受含硅熔体交代现象不一致。

本研究利用基于密度泛函理论的第一性原理方

法, 计算了含铁斜方辉石($\text{Mg}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{SiO}_3$) 在高温高压下的弹性性质。斜方辉石的 V_p/V_s 对温度和压力比较敏感, 并仅在低压和高温下表现出较低的 V_p/V_s 。尽管斜方辉石因交代作用的富集现象可能很普遍, 但它只有在合适的温压条件下才能产生可以观测到的低 V_p/V_s 比值。结合上地幔中其他主要矿物的弹性性质, 我们还研究了在地幔楔温压条件下斜方辉石的富集对 V_p/V_s 的影响。结合地震层析成像与温度结构, 我们约束了阿拉斯加俯冲带北侧地幔楔中的矿物成分。斜方辉石富集区域与低 V_p/V_s 区域吻合, 表明该区域含硅熔体对地幔楔强烈的交代作用。

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFA0702703), 国家自然科学基金 (41925017, 41721002)

第一作者简介: 邓忻 (1998-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压矿物物性研究. E-mail: dxzxy@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 吴忠庆 (1974-), 教授, 研究方向: 高温高压矿物物性研究. E-mail: wuzq10@ustc.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

下地壳流体出溶与成矿：硫、金运移的高温高压实验研究

刘星成^{1,2*}, 许婷^{1,2}, 熊小林^{1,2}, 王锦团^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640

斑岩型矿床是铜和金的重要来源, 这些矿床的形成需要大量的成矿元素从深部源区运移到浅部成矿。斑岩型铜金矿床通常形成于俯冲带富水及氧化环境; 富水的弧玄武质岩浆可以在下地壳形成大岩浆房, 并随着结晶分异过程, 产生流体饱和的富水中酸性岩浆。这些流体与富水岩浆可能在成矿过程中扮演重要角色。然而, 它们运移成矿元素(硫、金)的能力并不清楚。为了厘清不同氧逸度条件下, 下地壳富水中酸性岩浆与出溶流体运移成矿元素的能力, 我们使用活塞圆筒装置开展了系列高温高压实验(实验压力为 1.0 GPa, 温度为 950 °C)。

实验结果表明, 当硫化物和硬石膏同存时, 相比氧逸度, 硅酸盐熔体中硫的溶解度受水含量的影响更

大: 在相同氧逸度条件下, 熔体中的硫溶解度随着熔体中的水含量增加而快速上升。当氧逸度为 FMQ+2, 下地壳流体饱和英安质熔体硫溶解度可高达 8000 ppm。根据本研究获得的流体/熔体间硫分配系数, 我们可以得出: 岩浆富水不仅显著增加了硫溶解度, 而且促进了富硫流体(S>15wt%)的饱和和出溶。因此, 流体饱和的富水英安质岩浆具有极高的运移硫的能力。

同时, 研究表明岩浆中金的溶解度主要受控于岩浆中的挥发份: 岩浆中还原性硫的含量越高, 金溶解度越高。考虑到流体/熔体间较高的金分配系数, 因而在富水及中等氧逸度条件下, 富水岩浆与出溶流体可以运移更多的金与硫。下地壳条件下富水岩浆的流体出溶可能是富金斑岩型矿床重要的成矿过程。

· 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 ·

Electrical conductivity of omphacite and garnet indicates limited deep water recycling by crust subduction

杨晓志*, 刘汉永, 张凯

南京大学 地球与工程科学学院, 南京 210023

很多学者认为俯冲板块中的洋壳能携带水进入深部地幔。但到底有多少水能被传输以及能到达什么深度, 一直以来是地球科学极具争议的问题。其原因在于无法对俯冲洋壳在地球内部的就位水含量直接测量, 而地表出露的与俯冲相关的深部样品(如地体榴辉岩)往往受后期流体作用, 其水含量难以反映地幔源区组成。导电性是对矿物和岩石水含量非常敏感的一个参数, 如果准确测定了俯冲洋壳的电导结构及相关组成物质高温高压下的电导率, 那么就能对俯冲洋壳在深部地球中的水含量进行联合反演。

由于榴辉岩相变质作用, 超过约 30 km 深度俯冲洋壳的主要组成矿物是绿辉石和石榴石。绿泥石等含水相在 100 km 深度内随俯冲深度增加而显著脱水后, 绿辉石和石榴石就成了俯冲洋壳中水的主要载体。实验测定了绿辉石和石榴石的电导率, 初始样品是地体榴辉岩, 实验条件是 1-2.5 GPa 和 200-900°C,

氧缓冲体系是 Ni-NiO。根据实验数据, 量化了温度、压强、水含量、铁含量等影响电导率因素的效应。结果表明, 两种矿物电导率都随水含量、铁含量和温度升高而增加, 对压强不敏感。根据地球物理电磁探测、俯冲洋壳岩石学和矿物物理数据联合反演, 要造成俯冲洋壳在 70-120 km 深度极低的电导率 (10^{-4} - 10^{-3} S/m), 绿辉石和石榴石水含量不超过 400 ppm H₂O。

绿辉石和石榴石极低的水含量, 意味着俯冲洋壳在榴辉岩相峰期变质过程中极度贫水, 且榴辉岩相变质后体系也总体高度贫水。否则, 由于这两种矿物极强的含水性(可达约 3000 ppm H₂O), 其水含量在 70-120 km 深度会很高。这会产生高电导率, 与地球物理探测数据不一致。这表明, 俯冲洋壳在 70-120 km 深度的水含量可能远低于传统认识。这可能与洋壳含水矿物在俯冲过程中大都分解有关, 释放的水导致地幔楔的熔融、交代和成矿作用。因此, 俯冲洋壳向深部地球中输送水的能力可能极其有限。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Sulfide/carbonated melt partitioning of siderophile and chalcophile elements

Shuo Xue¹, Yuan Li^{1,2*}

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Mantle xenoliths, experimental petrology and seismological observations provide robust evidence that carbonated melt (CM) broadly exists in diverse mantle settings. Due to low viscosity and density, carbonated melt extraction and infiltration are thought to play an important role in the deep mantle's geochemical evolution. More evidence shown that carbonated melt could transport and concentrate HSEs in mantle xenoliths, which is contradictory with the high partition coefficients of HSEs between sulfide liquid and carbonated melt ($D_{\text{HSEs}}^{\text{SL/CM}}$ range from 10^3 to 10^6). Here we present experiments in graphite capsules at pressures of 1 – 3 GPa and temperatures of 1300 – 1600 °C to investigate the $D_{\text{HSEs, ChEs}}^{\text{SL/CM}}$ in piston-cylinder.

Newly obtained $D_{\text{ChEs}}^{\text{SL/CM}}$ are consistent with the partition coefficients of ChEs between sulfide and silicate melt, and decrease with increasing FeO_{tot} in the

carbonated melt. We find that $D_{\text{Pt, Pd, Au}}^{\text{SL/CM}}$ increase respectively from 9.5 to 5745, 1.87 to 17687 and 8.42 to 2539, as the Pt, Pd and Au concentration in the sulfide liquid increases respectively from 15 to 850 ppm, 0.29 to 4617 ppm and 24 to 3886. Our measurements of $D_{\text{Pt, Pd, Au}}^{\text{SL/CM}}$ are positively proportional to Pt, Pd, Au concentration in sulfide, which implies non-Henrian behavior of the Pt and Pd partitioning between sulfide liquid and carbonated melt. The low $D_{\text{Au, Pt, Pd}}^{\text{SL/CM}}$ and high $D_{\text{Re, Os}}^{\text{SL/CM}}$ could well explain the Pt, Pd and Au systematics of craton xenolith without disturbing their Re-Os isotope systematics. The sub-continental lithospheric mantle (SCLM) with long-lived carbonated melt metasomatism could be a fertile reservoir for forming giant Pt, Pd and Au deposits.

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (42003045)

第一作者简介: 薛硕 (1993-), 助理研究员, 研究方向: 深部碳循环与亲硫性元素研究. E-mail: xueshuo@gig.ac.cn

*通信作者简介: 李元, 研究员. Email: yuan.li@gig.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

铂氯络合物的热力学性质及其在岩浆-热液中的迁移机制实验研究

严海波^{1,2}, 丁兴¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院 广州地球化学研究所中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640

金属络合物水解机制对金属元素在流体中的溶解、迁移、沉淀以及成矿起着极其重要的作用 (Ding et al., 2018)。近年来, 越来越多地质证据与实验研究表明铂 (Pt) 在流体 (尤其是含氯流体) 中可以迁移 (Mihalik et al., 1974; Harrar and Stephens, 1984; Orlova et al., 1987), 但是这种迁移能力的制约机制知之甚少。因此, 明确 Pt 在含氯流体中的活动性对 Pt 的热液迁移、富集、沉淀以及成矿有积极重要的意义。本研究首次采用 Pt-Cl 络合物 (K_2PtCl_6) 作为反应初始物质, 通过高温高压水解实验法来探讨 Pt(IV) 在含氯流体中的热液活动性。通过设计不同实验时间 (1~60 小时)、温度 (200~600°C)、压力 (50~300 MPa), 本研究对 Pt(IV) 在含氯流体中的热力学性质和流体迁移机制进行探索。时间序列实验表明 K_2PtCl_6 的水解反应在 12 小时内可以达到平衡, 压力的升高在一定程度上可以促进 Pt-Cl 络合物水解反应。此外, 高温对其促进作用极为显著, 会导致大量

Pt 从流体中沉淀出来。基于 HKF 和范德霍夫方程, 我们获得了 K_2PtCl_6 的累积水解平衡常数 (K) 与温度 (T , 开尔文) 之间的线性表达式, 如下:

$$\ln K = (39.87 \pm 3.192) - (48671 \pm 2096)/T$$

其中水解体系的 $\Delta_r H^\ominus m$ 和 $\Delta_r S^\ominus m$ 通过计算可以得出为 $+404.7 \pm 17.43$ kJ/mol 和 $+331.5 \pm 26.54$ J/(mol · K)。再根据吉布斯自由公式, 本研究计算得出实验体系的 $\Delta_r G^\ominus m$ 随着温度从 50°C 升高到 800°C 过程中逐渐从 $+297.55 \pm 8.85$ kJ/mol 降低到 $+48.93 \pm 11.05$ kJ/mol。最后, 再基于获得的实验数据进行模拟计算, 本研究获得了不同 pH、温度、Cl 浓度等流体条件下的 Pt-Cl 络合物迁移制约因素。结果显示 Pt-Cl 络合物在低温强酸性或高温弱酸性流体中适宜迁移, 其中 Cl 浓度对其迁移能力有着决定性作用。此外, 据此结论可以来探讨岩浆-热液过程中 Pt 的溶解、迁移、沉淀机制以及俯冲流体交代地幔过程中 Pt 的亏损富集现象。

基金项目: 中国科学院战略重点研究项目 (XDB42000000) 和国家重点研发项目 (2016YFC0600408)

第一作者简介: 严海波 (1991-), 博士后, 研究方向: 元素地球化学研究. E-mail: yanhaibo@gig.ac.cn

*通信作者简介: 丁兴 (1978-), 副研究员, 研究方向: 元素地球化学, 实验地球化学研究. E-mail: xding@gig.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

含水矿物的形成及其对俯冲板块波速的影响

蔡闹^{1,2*}, 李宝生^{2,3}

1. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049;

2. 石溪大学 矿物物理研究中心, 纽约 10031;

3. 石溪大学 地球与行星科学系, 纽约 10031

在冷的大洋俯冲板块中叶蛇纹石分解后会生成一系列致密的含水镁硅酸盐 (DHMS), 这类含水矿物可将水输送到地球深处。其中 A 相和硅镁石族矿物 (如粒硅镁石和斜硅镁石) 可能是橄榄岩体系中上地幔条件下的主要含水相。迄今为止, 我们关于高压高温下含水矿物弹性性质的大部分知识仅限于从静高压下研究得出的状态方程结果。为了解俯冲过程中这些含水相的声速特性, 需要在高压和高温下进行原

位的声速测量研究。在这里, 我们在大腔体压机中使用超声干涉技术测量了地幔条件下 A 相和粒硅镁石的纵波 (P) 和横波 (S) 波速。结合橄榄石、辉石和石榴石的弹性性质, 我们计算了水合作用对冷俯冲带中方辉橄榄岩波速的影响。我们的计算表明, 水合作用增加了方辉橄榄岩的 P 波和 S 波速度; 在大约 5 wt% 的水化作用下, 方辉橄榄岩的地震可探测性相对于其无水条件下在速度对比方面提高了 1-2%。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

水镁石的原位高温高压光谱学测量： 对氢氧同位素分馏的启示

朱曦¹, 王峥嵘², 叶宇^{1*}

1. 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 431600;
2. 纽约城市大学 地球与大气科学系, 纽约 10031

水镁石, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 作为一种非常重要的高含水矿物, 在矿物物理和高温高压实验中, 常被用作研究高含水相矿物物理化学性质的模型。关于水镁石在高温高压下的性质研究, 目前已有大量的研究报道: 包括晶体化学, 状态方程, 弹性波速测量, 红外/拉曼光谱学测量, 以及高温高压下的脱水以及相变规律。这对我们认识矿物结构水(结构羟基)对地球深部含水矿物性质及动力学过程的影响有着重要的启示意义。另一方面, 在地球化学同位素分馏研究领域, 关于水镁石中氢氧同位素分馏也有着不少的实验和理论研究。水镁石作为含水矿物的典型代表, 对我们探索在地球深部的高温高压条件下, 氢氧同位素在含水矿物(结构水)和熔体(自由水)中的分布规律有着重要的指示。

本次实验采用的样品天然的水镁石样品 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 以及合成的同位素取代样品 $\text{Mg}(\text{OD})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{O}^{18}\text{H})_2$ 。我们分别对三个样品进行了原位的高温

拉曼和高温红外光谱测量。同时也利用金刚石对顶砧技术原位测量了 $\text{Mg}(\text{O}^{18}\text{H})_2$ 在高压下的拉曼与红外光谱。依托原位采集的光谱数据, 我们计算了各振动模式的等压古雷森系数(γ_{iP}), 等温古雷森系数(γ_{iT})以及非谐参数(a_i)。同时讨论了内在非谐效应和同位素效应对水镁石热力学性质(如 C_V)的影响。在 700 K 时, 非谐模型给出的 C_V 比简谐近似高出了约 7%。同时氘化也会使水镁石的 C_V 提高约 3% (700 K)。但 ^{18}O 的取代并不会对 C_V 造成明显的影响。这或许与两种取代对羟基约合质量的影响不同有关。此外, 我们还计算了水镁石-水体系在高温情况下的氢/氧同位素分馏, 并与前人的实验数据和理论计算的结果进行了比较, 我们的计算结果与实验数据非常吻合。本次结果或许可以为我们的计算金属氢氧化物与水之间的同位素分馏(特别是低温情况下)提供一些有用的信息。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

金红石的合成及高温高压下的物性表征

王莎, 叶宇*

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

金红石是超高压变质岩中的重要副矿物, 常见于榴辉岩、角闪岩、片麻岩等超高压-高压变质岩中, 被认为是含水量最高的名义上无水矿物 (nominally anhydrous minerals, NAMs) 之一 (Rossman and Smyth, 1990; 章军锋等, 2000), 一直以来都是矿物学和地学领域广泛研究的一种矿物。其主要成分主要是二氧化钛, 包括一些少量的 5 价高场强元素 (Nb^{5+} 、 Ta^{5+})、3 价金属元素 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等) 和其他 2 价金属元素 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) (Zheng et al., 1990; Banno et al., 2000)。由于其结构简单, 氢和金属杂质很容易进入金红石的晶体结构中, 因此对金红石的系统研究可为其他具有相同晶体结构的矿物提供借鉴意义 (Swope et al., 1995; Pawley et al., 1993; Litasov et al., 2007)。此外, 金红石具备高含水量及高温高压下良好的稳定性, 对其结构水、晶体结构等方面的研究是认识超高压变质中流体活动规律的重要手段。

针对天然金红石颗粒的光谱分析, 观察发现其含水量为 510 ± 120 ppmw, 与纯 TiO_2 的样品相比, 由于掺入了 1.4 mol% Fe, 单元晶胞和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的体积增加了 0.7~0.8%。在 300~1500 K 的温度范围内, 体积热膨胀系数 α_0 被确定为一个线性函数 T (K): $4.95(3) \times 10^{-9}T + 21.54(5) \times 10^{-6}$, 平均热膨胀系数 $\alpha_0 = 30.48(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。随温度升高, 内部的 Ti-O 拉伸 (A_{1g} , B_{2g}) 和 O-Ti-O 弯曲 (E_g) 振动

模显示出红移, 而多声子过程在高温下显示出蓝移, $[\text{TiO}_6]$ 八面体的转动模式 (B_{1g}) 对温度变化几乎不敏感。在 1273 K 温度范围内, 通过拉曼光谱和红外光谱测量了 3279、3297 cm^{-1} 的 OH 拉伸谱带, 在较高的温度下, 红外活性和拉曼活性的 OH 伸缩谱带均有规律地向低频方向移动, 并在约 873 K 时脱水 43%, 约 1273 K 时脱水 85%。在 0~12.46 GPa 的高压条件下, 于 9~10.44 GPa 转变为斜锆石相, 斜锆石相于 9.2~6.24 GPa 转变为斜锆石相 α - PbO_2 型 TiO_2 (II), 常温常压下该相不可逆, 其结构水的 OH 吸收峰位于 2986 cm^{-1} 。

此外, 在 3GPa、1000°C 的条件下合成掺杂 3 价金属阳离子的含水金红石, 8 个样品分别为: 1 个纯 TiO_2 样品, 及 7 个掺杂 Al_2O_3 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 的样品。其中, Cr 的溶解度最高。由于阳离子的掺入, 晶胞体积增大, 键长键角发生变化, 致使晶格振动的频率具有差异性。观察样品在 OH 振动频率区间内的光谱变化, 在含有杂质的样品中, H^+ 的赋存机制是与三价金属离子共同取代 Ti^{4+} , 含不同阳离子成分的合成样品, 结构水的红外吸收峰位置不同。

金红石作为重要的名义上无水矿物之一, 完善其高温高压光谱, 有助于建立金红石在极端条件下的矿物模型, 为其它具有金红石结构的矿物提供可参考的数据来源, 并进一步加深对深俯冲热力学、动力学过程及流体环境的理解。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

MgF₂ 的高压弹性性质研究

张馨月*, 毛竹

中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

石英是地壳中最为富集的矿物之一, 在下地幔条件下, 高压状态的 SiO₂ 在洋中脊玄武岩下沉到下地幔后含量可达 20-25 vol.%. 尤其是地震学在下地幔中部约 1000-1600 km 深处发现的地震学不连续面可能与 SiO₂ 从斯石英相(金红石结构, 空间群为 *P4₂/mnm*)到 CaCl₂ 相(空间群为 *Pnmm*)的结构相变有关, 因此研究 SiO₂ 高压相的弹性性质对于理解在下地幔中部观测到的波速异常和散射体的成因至关重要。由于这个相变约发生在 50-60 GPa, 利用高压实验测量这一相变过程带来的弹性和波速变化十分困难, 已有的实验和理论计算对 SiO₂ 高压相的弹性性质结果存在差异, 各项研究中相变前后 P 波、S 波波速变化情况并不一致, 对于相变前速度软化程度、该相变是否会引起波速跃变等问题仍存在争议 (Yang and Wu, 2014; Buchen et al., 2018; Zhang et

al., 2021)。因此在本项研究中, 我们选取了和 SiO₂ 具有同样相变规律的 MgF₂ 进行研究。MgF₂ 在 9 GPa 左右就会经历斯石英相到 CaCl₂ 相的结构相变, 是 SiO₂ 的良好类似物, 可为研究 SiO₂ 的相变及弹性性质提供参照。

在本项研究中, 我们利用金刚石对顶砧结合布里渊散射, 在 300 K、0-20 GPa 的条件下对单晶 MgF₂ 进行了的弹性研究。利用得到的速度信息, 结合克里斯托弗方程可获得其在高压下的弹性常数, 并建立弹性常数随压力的变化关系, 利用得到的弹性常数, 可计算相变前后的波速变化。我们发现, MgF₂ 在经历斯石英相到 CaCl₂ 相的结构相变时, 弹性性质和波速发生剧烈变化。本项研究为明确 SiO₂ 高压相的弹性性质和波速变化提供了关键信息, 对于理解下地幔地震波速度的变化有着重要意义。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

第一性原理计算 K-hollandite I 和 II 相的高温高压性质及对浅部下地幔散射体的启示

段隆宇*, 吴忠庆, 邓忻, 宋建

中国科学技术大学, 合肥 230026

大陆壳由于其较低的密度曾长时间被认为在地球表面重力学稳定, 但是越来越多的地球化学研究和地震学观测似乎暗示着在某些环境下, 陆壳成分能被携带至地球内部。一些高压实验基于上陆壳的成分已经证明, 在 300 km 深度左右发生柯石英相变至斯石英后, 上陆壳成分主要由斯石英, 斜方辉石, 石榴子石和 liebermannite (K-hollandite I) 组成, 并且其密度将大于周围地幔, 进而无法回到地表。其中 liebermannite 作为地幔中主要的储 K 相, 其管道状的结构被认为可以存储一些较大的放射性元素或水, 对我们理解陆壳在地幔的特征, 地球同位素的分布以及

K 循环有着至关重要的意义。本文基于第一性原理计算, 首次给出了 K-hollandite I 和 II 相的高温高压热弹性性质。在沿正常地幔地热线条件下, Liebermannite 的 V_p 对深度不敏感, 而 V_s 则出现对深度负的相关性。并随着深度不断上升, 在压强达至 20GPa 左右, Liebermannite 的 $C_{11}-C_{12}$ 将小于 0, 暗示着晶格的不稳定, 将发生相变至 K-hollandite II 相的相变。由于 Liebermannite 相在相变之前的出现的弹性软化, 其 V_s 将引起相当大的波速跳变, 可以解释浅部下地幔 700-900 km 深度附近的观测到的部分散射体。

*E-mail: dlymail@mail.ustc.edu.cn, wuzq10@ustc.edu.cn
dxzxy@mail.ustc.edu.cn, sj528513@mail.ustc.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Melting behavior of carbonated sediment in subduction zones

陈伟*

中国科学院海洋研究所, 青岛 266071

Subduction zones, where linking the deep and shallow carbon cycles, affect long-term surface habitability by regulating atmospheric CO₂ concentrations. Although sedimentary carbon potentially dominates global input flux, melting behavior of carbonate sediments at subarc depths remains unclear. Here we conducted a series of HT-HP experiments to determine the phase relations of typical carbonate sediments with compositions close to GLOSS. The goal of this study is to experimentally constrain the nature of slab liquids and the transfer mechanism of slab carbon at subarc depths. Subsolidus and melting experiments were performed at 2.5-6.0 GPa and 750-1100°C assuming external water addition (H₂O-saturated melting) from the dehydration of underlying mafic lithology. Silicate melts occur between 750-800°C at 2.5

GPa and between 850-900°C at 4.5 GPa. At 5.0 GPa and above, hydrous carbonatitic melts were produced and the carbonate solidus temperatures are located at between 850-900°C at 5.0 GPa and between 800-850°C at 6.0 GPa. Upon increasing the temperature to 1050°C at 5.0 GPa and 1100°C at 6.0 GPa, massive silicate melts are produced. Compared to pressure-temperature paths of subducting slabs, our results suggest that carbon can migrate out the slab as hydrous carbonatitic melts along the warm to hot geotherms. Therefore, unrealistic high temperatures for subduction zones and An-enriched lithology are not prerequisites to generate carbonatitic melt. In addition to decarbonation and carbonate dissolution, our finding indicate that carbon can transfer as carbonatitic melt for more common carbonate sediments at subarc depths.

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

铂和钯在硫化物熔体和玄武质熔体之间的非亨利分配

张明东^{1,2,3}, 李元^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

铂族元素 (PGE, 包括铂、钯、钨、钌、铑和铱) 是示踪行星增生和核-幔-壳分异过程的关键元素, 同时也被用来示踪铂族元素硫化物矿床的形成过程。然而, 发表的 PGE 在硫化物熔体和玄武质熔体之间的分配系数 ($D_{\text{PGE}}^{\text{SL/SM}}$) 值变化从 $10^2 - 10^9$ 。目前被地球化学和宇宙地球化学学会广泛接受的实验测定的 $D_{\text{PGE}}^{\text{SL/SM}}$ 是大于 10^5 , 在这些实验中约 1wt.% 的铂族元素被加入到硫化物中。这里我们通过活塞圆筒实验测定铂和钯在硫化物熔体和玄武质熔体之间的分配系数 ($D_{\text{Pt,Pd}}^{\text{SL/SM}}$), 实验的压力和温度分别为 1GPa 和 1400°C。通过对实验产物进行原位的 LA-ICP-MS 分

析测定, 我们发现 $D_{\text{Pt,Pd}}^{\text{SL/SM}}$ 增加分别从 $3500-3.5 \times 10^5$, $1800-7 \times 10^5$, 并且这些分配系数分别随铂和钯在硫化物熔体中浓度 (60-21000ppm, 26-7000ppm) 的增加而增加, 这意味着铂和钯在硫化物熔体和玄武质熔体之间是非亨利分配的。当运用这些 $D_{\text{Pt,Pd}}^{\text{SL/SM}}$ 到行星岩浆体系时, 铂和钯的含量必须被考虑, 我们发现当用 2000-6000 的 $D_{\text{Pt,Pd}}^{\text{SL/SM}}$ 能很好的解释地幔橄榄岩和洋中脊中铂和钯的地球化学行为。同时我们的发现也暗示当运用这些分配系数去示踪行星岩浆过程的时候, PGE 的地球化学行为可能需要重新评估。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

合成含氟水镁石的晶体结构及高温高压振动光谱研究

苗云帆, 叶宇*

中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

水镁石作为橄榄岩体系($\text{MgO-SiO}_2\text{-Mg(OH)}_2$)中高密度含水矿物的重要代表, 一直以来都是同位素地球化学和矿物物理研究的热点之一, 例如蛇纹石族矿物, 硅镁石族矿物, 超含水相 B 等(Wunder 1998), 都是地球内部重要的水的携带者。而另一方面氟是地幔中最丰富的卤族元素, 由于其离子半径与氧的离子半径十分接近(Shannon 1976), 导致在含水矿物中会经常发生 $\text{OH}^- = \text{F}^-$ 的替代, 例如蛇纹石, 云母, 硅镁石等(Lin et al. 2000; Liu et al. 2021)。氟的取代可以使俯冲带中的含水矿物在更高的温度下保持稳定。

本研究中我们在 9.5GPa, 1373K 的温压条件下合成了两种含氟水镁石样品 $\text{Mg(OH)}_{1.78}\text{F}_{0.22}$ 和 $\text{Mg(OH)}_{1.16}\text{F}_{0.84}$ 。通过单晶 X 射线衍射实验测得合成样品空间群为 $P3m1$, 分析结构发现氟的取代显著缩

小了水镁石的晶胞体积以及平均 Mg-O(F) 键长, 同时在氟取代的影响下 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键的平均距离变短, H-O-H 夹角明显变小。此外, 相比于天然水镁石样品在 3695 cm^{-1} 处观察到的红外活性羟基振动峰, 合成含氟水镁石样品在 $3660, 3644, 3513\text{ cm}^{-1}$ 处都额外观察到了明显的羟基振动峰。我们通过原位高温高压实验分析总结了含氟水镁石样品在不同温度以及压力下羟基的振动规律, 并与天然水镁石样品进行了对比: 即使在常压下, 合成含氟水镁石的脱水温度比不含氟的水镁石样品提高了大约 100K-150K 左右。由于氟的取代作用形成了新的氢位置, 能量降低, 使得含水矿物可以在更高的温度下保持稳定, 这对含水矿物的热力学性质具有非常重要的影响, 同时对俯冲板块, 地幔转换带(410 - 660 km)以及下地幔(660 km 以下)的水和氟的循环具有十分重要的意义。

基金项目: 国家自然科学基金(42072050)

第一作者简介: 苗云帆, 硕士研究生, 研究方向: 高温高压矿物物理研究. E-mail: miaoyfa@163.com

*通信作者简介: 叶宇, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高温高压矿物物理. E-mail: yeyu@cug.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

弧岩浆结晶分异过程 Pt 和 Re 行为的实验限制

刘志伟, 李元*

中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

高度亲铁元素例如 Pt 和 Re 是地球壳幔分异过程的重要示踪元素。Pt 和 Re 在弧岩浆结晶分异过程中的行为通常被认为分别是由硫化物和磁铁矿控制。然而, Pt 和 Re 在硫化物固溶体 (MSS), 磁铁矿 (magnetite) 和硅酸盐熔体 (silicate melt) 间的分配系数还缺乏或者还存在争议。在这里我们通过高温高压实验测定了弧岩浆结晶分异条件下 Pt 在 MSS 和硅酸盐熔体间的分配系数 ($D_{\text{Pt}}^{\text{MSS/SM}}$), Re 在 MSS 和硅酸盐熔体间的分配系数 ($D_{\text{Re}}^{\text{MSS/SM}}$), 和 Re 在磁铁矿和硅酸盐熔体间的分配系数 ($D_{\text{Re}}^{\text{Mag/SM}}$), 具体实验条件如下: 压力 0.4-0.5GPa, 温度 1020-1100 度, 氧逸度范围 FMQ-1.7 到 FMQ+2.5。结果显示我们测得

的 $D_{\text{Pt}}^{\text{MSS/SM}}$ 从 16 到 4510, 在给定的氧逸度条件下随着 MSS 中的 Pt 含量增加而增加, 这一规律暗示了 $D_{\text{Pt}}^{\text{MSS/SM}}$ 的非亨利定律行为。此外, 我们还发现当 MSS 中的 Pt 含量一定时, $D_{\text{Pt}}^{\text{MSS/SM}}$ 随着氧逸度增加而减少。我们测得的 $D_{\text{Re}}^{\text{MSS/SM}}$ 从 40 到 370, 主要受氧逸度和硅酸盐熔体中氧化亚铁含量的控制。我们测得的 $D_{\text{Re}}^{\text{Mag/SM}}$ 从 0.5 到 2.9, 随着氧逸度的增加而降低, 暗示了 Re 在磁铁矿中随氧逸度增加从相容到不相容行为的转变。最后应用我们获得的 $D_{\text{Pt}}^{\text{MSS/SM}}$ 和 $D_{\text{Re}}^{\text{MSS/SM}}$ 代入弧岩浆结晶分异模型可以很好地解释氧化的弧岩浆和弧后岩浆 Pt、Re 的演化。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Experimental constraint on the partitioning behavior of Sn between Ti-bearing minerals and intermedium-felsic melt.

Huang Fangfang, Wang Jintuan, Xiong Xiaolin*

State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Tin mineralization is related with magmatic and hydrothermal processes in granite magma system. To acquire partitioning coefficient of tin (DSn) between minerals and silicic melts is vital in understanding the mechanism of ore-forming processes during early magma evolution. In order to explore the partitioning behavior of Sn, we conducted a series of fO_2 -buffered ($RuRuO_2 = \sim QFM + 8$) experiments on a piston cylinder apparatus using a synthesized intermedium-felsic granite composition. DSn between Ti-bearing minerals (titanite, Fe-Ti oxides and clinopyroxene) and coexisting melt were investigated experimentally in the temperature

range 850 - 950 ° C at 0.5 GPa. In the investigated P - T - fO_2 conditions, DSn are 32.45-206.45 for titanite, 7.84-73.40 for ilmenite and 5.02-18.09 for clinopyroxene. DSn for titanite, ilmenite and clinopyroxene increases with decreasing temperature. Our experimental results indicated that at oxidized condition ($RuRuO_2$), Sn is compatible in all these Ti-bearing minerals in this study suggesting that high oxygen fugacity environment is beneficial for Sn^{4+} to substitute Ti^{4+} in the structure of crystals. In addition to the temperature, oxygen fugacity is also an important effect factor for the Sn mineralization in intermedium-felsic magma.

基金项目: 国家自然科学基金委青年基金项目 (42003046)

第一作者简介: 黄芳芳 (1989-), 博士后, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: huangfangfang@gig.ac.cn

*通信作者简介: 熊小林 (1962-), 研究员, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: xiongxsl@gig.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

堇青石高温高压拉曼光谱研究及其弹性温压计的应用

胡艳诚, 叶宇*

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

堇青石是一种重要的变质成因铝硅酸盐矿物, 广泛分布于各种变泥质岩中, 常出现在多种高温低压的矿物组合中, 在片岩中与石榴石共生尤为常见。堇青石化学式通常可以表述为 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot (n\text{CO}_2, m\text{H}_2\text{O})$, 斜方晶系, 空间群为 *Cccm*。在堇青石的晶体结构中, $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 四面体形成的六元环沿 *c* 轴方向堆叠形成通道, 通道内可以储存金属阳离子(如 Na^+ , K^+) 和小分子(如 CO_2 , H_2O), $\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}_6$ 八面体则散布在各通道之间。由于堇青石的化学成分对温压变化的敏感性, 因此堇青石被广泛地应用于地质温压计, 如 Fe-Mg 交换的堇青石-石榴子石温度计、Na 含量的堇青石温度计。区别于以往建立的堇青石化学成分温压计, 鉴于堇青石具有较小的热膨胀系数和体积模量, 同时基于状态方程和高压拉曼的研究, 为建立一种新的堇青石弹性温压计提供了思路。

本次研究的对象为来自加拿大的天然堇青石样品, 利用原位 X 射线粉晶衍射在 300 - 1500 K 的温

范围测得平均热膨胀系数为 $7.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。同时对堇青石进行了原位的高温 and 高压拉曼光谱的测试, 研究了温压对于堇青石拉曼光谱峰位变化的影响。

在中上地壳的温压条件下, 堇青石可以和石榴子石稳定共存, 并且由于堇青石和石榴石族矿物的热膨胀系数之间存在显著的差异, 这就为石榴石中的堇青石包裹体成为一种基于拉曼光谱测试技术的弹性温度计提供了可能。由于寄主矿物和包裹体矿物之间状态方程存在差异, 在堇青石被捕获之后的冷却和减压的过程中, 堇青石的体积收缩效应会明显小于石榴石, 因此在石榴石和堇青石之间会形成一种残余应力, 而在常温常压的条件下, 石榴石内部被包裹的堇青石的围压可以通过原位拉曼光谱较为精准地测量出来。通过堇青石的残余应力可以反演出被捕获时的温度, 但由于堇青石化学成分和成因机制的不同, 导致本次与其他研究的热膨胀系数差异一般在 $\pm 10\%$ 以内, 从而计算导致的系统误差应在 $\pm 50^\circ\text{C}$ 以内。

第一作者简介: 胡艳诚 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物物理. E-mail: huyancheng@cug.edu.cn

*通信作者简介: 叶宇

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

矿物的冲击压缩响应以及物理与化学性质

张友君*

四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065

冲击加载作为一种重要的实验手段, 可以用于表征矿物在高温高压下的物理和化学等性质 (Asimov, 2015; Duffy and Smith, 2019)。高速碰撞还可以模拟自然界行星的形成和演化过程以及陨石撞击效应等。利用一、二级轻气炮或激光加载, 结合实时光电测量、X 射线衍射或回收分析, 可以有效得获得矿物在深部地球的温度和压力条件下的状态方程、相变、化学反应以及物理性质等。通过研究矿物在冲击加载下的响应以及物理化学性质, 可以揭示地球深部的结构、状态和动力学特征, 还可反推地球早期陨石撞击构造和变质、大气的演化以及地震诱因等地质过程。

近年来, 本课题组与国内外研究人员对多种矿

物, 比如硅酸盐、氧化物和含水矿物等, 进行了系列冲击实验并进一步研究了地幔的状态与动力学过程。其中, 新的研究发现了动、静高温高压下由于应变维度、应变率以及压缩时间等差异会引起矿物的状态方程、结构、稳定性以及物性等的差异。本报告将以部分矿物的冲击响应特性出发, 简述冲击压缩手段在地球与行星科学中的应用以及本课题组目前的一些研究结果。例如, 我们使用单次或多次冲击压缩产生高温高压条件, 研究了含水矿物在高温高压下的脱挥发反应以及地幔条件下的热力学状态方程与声速性质等 (Zhang et al. 2014; Gan et al. 2021)。这些矿物的性质对于限定地幔的状态以及了解地表环境的演化起到了关键作用。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

灰岩的俯冲作用导致了大量的碳储存在汇聚板块边缘

陈春飞^{1,2*}, 刘勇胜^{2*}, Stephen Foley¹, 王娟²

1. Department of Earth and Environmental Sciences and ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems, Macquarie University, North Ryde, New South Wales 2109, Australia;
2. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

全球气候变暖(和碳中和)已成为 21 世纪人们生活中最关注的科学问题之一,对于地质学家最感兴趣的科学问题是地质历史时期地球气候的演化规律、宜居地球是如何形成的以及预测未来地球气候的变化。地质学家普遍认为板片构造作用通过控制地表碳在俯冲带进入地幔的通量和岛弧火山作用向大气释放深部碳的通量,从而驱动了地质历史时期地球气候的演化。于是在 2008-2018 年全球地质学家联合开展了十年的“深部碳观测计划”,旨在了解板片构造作用中碳在地球不同储库中的储存、迁移和释放及其对全球气候的影响。

大气中的 CO_2 可以通过硅酸盐风化作用最终以碳酸盐的形式储存大洋中或者通过植物光合作用最终以有机物的形式埋藏在大洋沉积物中。俯冲带可以携带大洋中的碳酸盐化洋壳、含碳沉积物和灰岩进入地球深部,运输的碳通量为 $68 - 96 \text{ Mt Cy}^{-1}$ (百万吨碳每年),其中 25%的碳是在俯冲灰岩中($\sim 21.4 \text{ Mt Cy}^{-1}$)。前人研究表明,只有灰岩在广泛的流体渗透和变质作用过程中可以幸存下来即被俯冲到岛弧深度,其他岩石中的碳大部分在弧前被释放。因此,灰岩很可能是碳俯冲到岛弧深度的主要储库。我们对

灰岩-橄榄岩开展高温高压反应实验岩石学研究,结合浮力动力学模拟计算约束这些灰岩在俯冲带的命运。高温高压实验结果表明在俯冲带灰岩不会发生熔融。密度和粘度计算发现,相对于地幔楔橄榄岩,灰岩具有极低的密度和粘度,这意味着这些灰岩很可能发生底劈作用。于是我们收集了全球俯冲带含灰岩的沉积岩岩层厚度数据,结合密度和粘度以及俯冲带温压条件,开展浮力动力学模拟计算,结果发现大部分灰岩在 72 - 105 km 深度发生底劈作用。有意思的是,高温高压实验结果还表明这些灰岩底劈体在地幔楔也不会发生大规模的熔融作用,大部分以固态的形式保存在岛弧岩石圈。

结合俯冲带灰岩的碳通量($\sim 21.4 \text{ Mt Cy}^{-1}$),灰岩的俯冲和底劈作用会导致大量的碳储存在汇聚板块边缘,形成一个非常重要的、在前人研究中被忽略的碳储库。在板片构造作用活跃的时期,由于大量的岛弧岩浆发育及其在上升过程中同化混染储存在汇聚板块边缘的灰岩(大理岩),储存在汇聚板块边缘的碳储库会被重新活化并释放进入大气,从而影响地质历史时期大气 CO_2 浓度和地球的气候。这项研究为板片构造作用如何控制地质历史时期气候变化提供新的视角。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

地幔深部氢的储存

陈华伟

中国地质大学(武汉), 武汉 430074

The transport of hydrogen to the Earth's deep interior remains uncertain. The upper mantle minerals have a very low hydrogen solubilities (hundreds of ppm). The hydrogen storage capability in the transition zone minerals (2 wt%) is high compared to those of the upper mantle. The hydrogen storage in the lower mantle is not well known. The main minerals in the lower mantle bridgmanite and ferropericlase have very low hydrogen storage capacities (less than 20 ppm).

In order to further understand the hydrogen storage in the lower mantle, a series of experiments had been conducted to simulate the environment similar to the Earth's lower mantle.

The experiments with hydrous Mg_2SiO_4 ringwoodite (Rw) show that it converts to crystalline dense hydrous silica, stishovite (Stv) or $CaCl_2$ -type SiO_2 (mStv), containing ~1 wt% H_2O together with bridgmanite (Brd) and MgO at the pressure - temperature conditions expected for lower-mantle depths between approximately 660 to 1600 km. Brd would break down partially to dense hydrous silica (6 - 25 mol%) and (Mg, Fe)O in mid-mantle regions

with 0.05 - 0.27 wt% H_2O .

The hydrous stishovite has a $CaCl_2$ structure, which is common among hydrous minerals in the lower mantle. Based on this observation, I hypothesize the existence of hydrous phases in the lower mantle. The experiments found a new hexagonal iron hydroxide (η - $Fe_{12}O_{18+x/2}H_x$, $x \approx 2$) between the stability fields of the ϵ - and pyrite-type $FeOOH$ at 60 - 80 GPa and high temperature. The new phase contains less H_2O , limiting the H_2O transport from the shallow to the deep mantle in the Fe - O - H system.

Possible hydrogen storage in Ca-pervoskite was studied. CaPv could contain 0.5 - 1 wt% water and the water in CaPv could distort the crystal structure of CaPv from cubic to tetragonal structure.

In conclusion, hydrogen can be stored in hydrous stishovite in the shallower depth

lower mantle. At a greater depth, the new η phase and pyrite-type phase would take over the hydrogen storage. The role of CaPv in deep water storage need to be considered in future studies.

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

硅或镁过量条件下水和压力对橄榄石电导率的影响 及其对太平洋上地幔电导率异常的指示意义

赵乘乘^{1,2*}, 芳野亟², 张宝华¹

1. 浙江大学 地球科学学院, 杭州 310058, 中国;

2. 冈山大学 行星物质研究所, 鸟取, 682-0193, 日本

通常认为, 含水橄榄石的氢的晶格扩散以及由其主导的橄榄石中的质子导电与镁位相关的水的联系最紧密。但是近年来, 越来越多的研究者指出橄榄石中与镁位相关的水的含量非常低 (Ingrin et al., 2013; Xue et al., 2017), 而且橄榄石中氢在镁位和硅位的扩散速率不一样 (Padron-Navarta et al., 2014)。这些新的发现对于前人用总的水含量来衡量水对电导率的贡献提出了质疑。为了研究橄榄石中不同位置上的水各自对橄榄石电导率的影响以及建立新的水对电导率影响的量化关系, 我们测量了镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 在不同缓冲剂下(硅或镁过量)、不同水含量下的电导率。

首先, 我们用多面砧在 4 - 8 GPa, 1373 K 条件下合成硅或镁过量的不同含水量的镁橄榄石, 然后用红外光谱或者 SIMS 测量样品中的水含量并结合前人研究结果把不同的红外峰归类为和硅位有关或者镁位有关的水, 接下来我们在相同的压力条件下, 500 - 800 K 条件下测量样品的电导率并量化研究了不同缓冲剂在不同压力下对含水镁橄榄石电导率的影响。

红外和 SIMS 研究表明 1) 在 4 GPa 下, 镁过量的样品通常表现出高波数处 ($> 3500 \text{ cm}^{-1}$) 特别强烈的吸收峰, 其中的水主要与硅位相关; 而硅过量的样

品的吸收峰在研究的红外区间 ($3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$) 均匀分布, 其中的水主要与镁位相关; 2) 在 8 GPa 下, 硅过量 and 镁过量的样品都表现出高波数处强烈的吸收峰, 说明随着压力升高, 橄榄石中的水倾向于进入硅位; 3) 吸收峰均匀分布的橄榄石, SIMS 测出来的水含量和红外的接近, 而高波数处吸收峰强烈的样品用 SIMS 测量出来的水含量都是红外测量出来的三倍。电导率研究表明: 1) 在 4 GPa 下, 相同水含量下, 硅过量的橄榄石的电导率高于镁过量的; 2) 在 4 GPa 下, 前者活化能为 1.23 eV, 高于后者的 0.61 - 0.79 eV; 在 8 GPa 下, 后者的活化能增加, 为 0.91-0.98 eV。

我们的研究发现, 橄榄石中的水对电导率的贡献不仅跟样品中硅或镁的含量有关, 还跟压力引起的水的占位变化有关。地幔条件下的含水橄榄石的电导率行为跟我们实验中硅过量的橄榄石的行为一致。从低压 ($\leq 4 \text{ GPa}$) 到高压 ($\leq 8 \text{ GPa}$), 其电导率由在镁位的水转变为由在硅位的水控制。在水的占位机制发生变化的深度 (4 - 5 GPa), 地幔的电导率将有一个突然的下降。该发现将为解释太平洋上地幔 120 km 深度处 (3 - 4 GPa) 观测到的高电导率异常提供一个新的视角。

*第一/通讯作者简介: 赵乘乘 (1988-), 博士后, 研究方向: 高温高压实验地球物理研究. E-mail: chengzhao@zju.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

高温高压条件下黝帘石热弹性及稳定性研究

黄仕杰^{1,2,*}, 范大伟^{1,*}, 许金贵³, 叶之琳^{1,2}, 陈伟^{1,2}, 匡云倩^{1,2}, 周文戈¹

1. 中国科学院 地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. Hawaii Institute of Geophysics and Planetology, School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii at Manoa

含水矿物是俯冲板块的重要组成矿物之一,其高温高压稳定性及脱水作用对于正确理解板片俯冲作用动力学过程具有重要意义。黝帘石是俯冲带中重要的含水矿物之一,其含水量可达 2 wt. %,且黝帘石具有宽广的 P - T 稳定域。因此,在高温高压条件下研究黝帘石的热弹性及结构稳定性是对于了解地球深部水循环及板片俯冲作用动力学过程的至关重要。虽然前人对黝帘石的状态方程进行了一些研究工作,但前人获得的黝帘石的零压体弹模量值 (K_0) 却并不一致,最大差别可达~20%。另外,关于黝帘石的高温高压稳定性,前人的研究也基本上集中于相对高温 (>1000 K) 低压条件下,而对于相对低温 (<1000 K) 高压条件下黝帘石的热稳定性研究则仍非常缺乏。这不仅阻碍人们对于黝帘石 P - T 相图的全面细致的了

解,而且也会影响人们对于冷俯冲特别是超冷俯冲条件下黝帘石等含水矿物的稳定性及其对俯冲作用动力学影响的认识。因此,本文利用原位同步辐射 X 射线衍射和拉曼光谱实验技术,在~25 GPa 和 700 K 条件下研究了黝帘石的热弹性及稳定性。研究发现,黝帘石在本文最高温度和压力 (~25 GPa 和 700 K) 范围内仍保持其结构稳定性,并没有发生结构相变。此外,根据本文及前人关于黝帘石状态方程参数的实验结果,讨论了造成黝帘石状态方程参数值变化的可能原因。最后,根据绘制的黝帘石 P - T 相图,探讨了黝帘石在不同地温梯度条件下的稳定性。发现在冷俯冲特别是超冷俯冲条件下,黝帘石的最大稳定深度可达到~780 公里,可能是冷俯冲带中挥发份的重要载体,能将挥发份元素带入地幔深部进而影响地幔的地球化学行为。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U2032118, 41802043, 42172048); 中国科学院“西部之光”人才培养引进计划“西部青年学者”项目 (2019); 中国科学院青年创新促进会专项基金 (2018434); 贵州省科技计划基础研究重点项目 (黔科合基础-ZK[2021]重点 042)

*第一作者简介: 黄仕杰 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压矿物学。E-mail: roberthuang1996@126.com

*通讯作者简介: 范大伟 (1982-), 研究员, 研究方向: 高压矿物学。E-mail: fandawei@vip.gyig.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

水对顽火辉石流变性影响之研究

梅升华

地幔对流和大模板块运动在很大程度上取决于岩石圈-软流圈边界的性质,从而取决于地球上地幔的粘度结构,而上地幔的粘度结构由其组成矿物的流变特性所决定。为了深入探索上地幔中主要组分之一的顽火辉石的流变学行为,我们在高压(3.8 - 6.3 GPa)和高温(1323 - 1573 K)下,对细粒顽火辉石样品开展了三轴压缩蠕变实验。研究结果建立了顽火辉石变

形的流动定律,该流动定律描述了变形速率与差应力、水逸度、温度和压力等热力学变量之间的函数关系。实验结果表明,顽火辉石的水弱化效应对于水逸度(浓度)有强烈的依赖性,呈水逸度指数为 $r \approx 0.7$ 指数关系。含辉石地幔的粘度随地质赋存的不同而变化,很大程度上取决于其中水的分布。这项研究的结果为模拟地球内部动力学过程提供了必要的实验约束。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

多相集合体中的颗粒边界离子导电

韩奎^{1,2}, 郭新转^{3,4*}, 章军锋⁴, Simon Martin Clark²

1. 成都理工大学 地球勘探与信息技术教育部重点实验室, 成都 610059;

2. Macquarie University, ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems & Dept. of Earth and Environmental Sciences, Sydney, NSW 2109, Australia;

3. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压中国科学院重点实验室, 贵阳 550000;

4. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

高温高压下岩石、矿物的电导率特性是为探索地球深部结构提供了重要依据。多相矿物岩石的电导率通常利用混合模型将其组成矿物的电导率进行模拟, 但并不能考虑颗粒边界的电导率。为了探索颗粒边界的离子对电导率的作用, 分别在高温常压和 1GPa 条件下测试了石英、钠长石、钾长石等单相矿物集合体以及他们的混合多项集合体的电导率。发现多相矿物集合体的电导率比所有单相矿物集合体高 1 个数量

级, 但活化能明显较后者低。电导率与颗粒粒径的相关性明显存在于多相矿物集合体中, 但在单相矿物中并不明显。观察到的多相矿物集合体中长石之间的互扩散可能引起碱金属离子在颗粒边界的堆积和快速运移, 从而增强颗粒边界离子导电。这种颗粒边界离子导电即使在矿物颗粒粒径较大时 ($>100 \mu\text{m}$) 也对岩石电导率有重要作用, 因此可能是解释剪切带中的高电导率异常的重要机制。

第一作者简介: 韩奎 (1989-), 讲师, 研究方向: 高温高压矿物及岩石电导率. E-mail: hankui@cdut.edu.cn

*通信作者简介: 郭新转, 研究员, 研究方向: 地球物理学、矿物学矿床学岩石学 (高压矿物物理). E-mail: gxzhuan@mail.gyig.ac.cn

· 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 ·

熔岩反应对洋岛玄武岩 (OIB) 成分不均一性的影响: 实验约束

臧春娟^{1*}, 王明梁¹, 唐红峰², 何汉齐²

1. 宿州学院 资源与土木工程学院, 宿州 234000;

2. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081

洋岛玄武岩 (OIB) 的化学组成非常不均一, 现有关于 OIB 成分不均一性的解释主要关注地幔源区的多样性, 然而越来越多的研究显示岩浆上升过程中的熔体-岩石反应也可能是造成 OIB 成分多变的重要原因, 为了研究围岩的交代作用在 OIB 岩浆上升过程中对其成分的影响, 我们在多面顶压机上开展了 3.0-4.5GPa/1300-1450℃ 条件下玄武质熔体与斜方辉石岩的反应实验[玄武质熔体成分接近夏威夷 OIB 的平均成分, 斜方辉石岩用斜方辉石 (Opx) 代替]。结果显示: (1) 反应在 >1350℃ 主要形成单斜辉石

(Cpx)、≤1350℃ 形成单斜辉石 (Cpx) + 石榴子石 (Grt) 两种反应矿物组合, 将两种矿物 Cpx 和 Grt 的微量元素组成和稀土元素配分模式与夏威夷玄武岩中地幔捕虏体中的对应矿物进行对比发现二者在主微量元素含量和稀土配分模式上都非常吻合; (2) 将反应后残留的玄武质熔体的主微量元素组成与夏威夷地区典型的 OIB 进行对比发现, 残留熔体的主微量元素组成与 High-SiO₂ OIB 的变化范围高度吻合, 以上研究表明岩浆演化过程中的熔体-岩石反应可能是造成 OIB 化学成分多样性的另一个重要原因。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Recycled carbonates elevate the regime's electrical conductivity in earth's interior

Chenxin Jing^{1,2}, Haiying Hu^{1*}, Lidong Dai¹, Wenqing Sun¹,
Mengqi Wang^{1,2}, Ziming Hu^{1,2}

1. Key Laboratory for High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Recycled carbonates following undergoing plate to enter into deep earth are an essential part of the carbon cycle in the earth's interior. From geological investigations, most recycled carbonates host in some subducted carbonated rocks (e.g., carbonated eclogite), which by exhumated provide crucial evidence for deep carbon cycling. The carbonation of rocks in the subduction zone may significantly contribute to the carbonate-silicate interaction and impact the regime's chemical and physical properties. In this study, we choose the eclogite as a carrier of carbonates (dolomite, calcite, and magnesite) to explore the electrical conductivity of carbonated eclogite during deep carbon subduction, especially the effect of the carbonation extent of eclogite on its conductivity. Experimental results show that the electrical conductivity of eclogite was notably elevated by the participation of carbonate in the system. The carbonate-silicate cation exchange (Ca-Fe or Mg-Fe) is indispensable to this promotion. Many clues from

geochemical investigation and experimental simulations imply that the carbonate-silicate cation exchange widely appears in many carbonation rocks (e.g., eclogite), so recycled carbonates may sweep to increase its hosted rock's electrical conductivity. Typically, the carbonated eclogite and other carbonated rocks have been revealed in the Dabie-Sulu UH-PM belts of eastern China, the Southwestern Tianshan UHP belt of northwest China, and the Eastern Alps UH-PM belts, which may be conducive to high conductivity anomalies deciphered by Magnetotellurics (MT) and electromagnetics in these areas. On the other hand, the path and flux of deep carbon cycling are still many controversies. Thus, the content and stability of carbonate in eclogite under the subduction zone condition should be confirmed more clearly. Maybe, this will be constrained by associating the electrical conductivity of eclogite bearing different content and types of carbonates with the MT results of the subduction zone.

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

铁铝置换对绿帘石族矿物含水稳定性影响的研究

郑晓敏², 李林^{1,2*}, 李胜荣^{1,2}

1. 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京), 北京 100083

各种形式的水对地球内部热交换, 地球动力学的影响非常重要。且不同的含水物质乃至吸水脱水过程对深源地震的出现也是不可忽视的因素。而绿帘石不仅是最常见的造岩矿物之一, 其绿帘石族矿物的不同端元作为矿物生成所在环境的也直观指示矿物不仅仅对地球环境还原非常重要。作为狭义绿帘石矿物本身也是也是俯冲带中常见的含水硅酸盐矿物, 作为将分子水带入地球深部的稳定载体和介质, 前人利用高温或高压手段对其进行了大量研究。而作为地球中最为普遍的变价元素, 铁对绿帘石的含水能力存在不可忽视的影响, 但铁铝置换在高温高压双因素耦合下对含水稳定性的影响却少有讨论。本研究深入讨论了铁铝置换对绿帘石的结构影响以及其结构水稳定性的影响。

为此, 本文选用铁铝置换含量不同的三种绿帘石族矿物(含合成矿物)样品, 利用电子探针、变温单晶和粉晶 X 射线衍射、变温单晶激光拉曼、热重分析以及高温高压激光拉曼等方法, 获得以下初步认识: 1、对黝帘石(X_{Fe}^0)、黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)以及绿帘石($X_{Fe}^{0.68}$)进行变温常压单晶 X 射线衍射实验(100K-500K), 结果表明: ①绿帘石族矿物的晶

胞参数在升温的过程中均呈现出非严格线性升高的趋势, 它们的体积热膨胀系数分别为 $3.63 \times 10^{-5}/K^{-1}$, $2.76 \times 10^{-5}/K^{-1}$, $2.11 \times 10^{-5}/K^{-1}$ 。②绿帘石族矿物中含铁量增加与升温都使得 M3 八面体中的 O1-Al3-O2 平面延伸, O4-Al3-O8 键角减小。③含铁量越高, Si2O7 基团中的 O7-O9-O8 键角越大; 在升温过程中 Si2O7 基团发生旋转, 含铁量高的绿帘石($X_{Fe}^{0.68}$)沿着 O7-O9-O8 键角减小的方向、含铁量少的黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)以及黝帘石(X_{Fe}^0)沿着 O7-O9-O8 键角增加的方向发生旋转。2、对绿帘石($X_{Fe}^{0.68}$)、黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)进行热重实验, 结果显示绿帘石($X_{Fe}^{0.68}$)在 1170K 温度附近发生脱水反应, 黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)在 1198K 附近发生脱水反应。3、对样品绿帘石($X_{Fe}^{0.68}$)、黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)进行变温粉晶 X 射线衍射实验, 结果显示绿帘石(h)在 1323-1373K 范围内发生分解反应, 分解产物中有钙长石, 黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)在 1473K 之前没有发生分解反应。4、利用外加热金刚石压砧结合原位激光拉曼实验装置对黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)进行了高温高压激光拉曼实验(温度压力最高达到 1293K、8.69GPa), 结果表明黝帘石($X_{Fe}^{0.1}$)在 1130K/6.88GPa 的条件下产生相变, 并且这种相变可逆。

基金项目: “碳-水-稀土”组合深循环可能途径: 羟基稀土碳酸盐高压实验模拟研究(91962101)

第一作者简介: 郑晓敏(1995-), 硕士研究生, 研究方向: 含水矿物物理研究. E-mail: 2101180053@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 李林(1984-), 副教授, 研究方向: 高压矿物物理, E-mail: clark.li@cugb.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Compositional Defects and Phase Mixing in the Lower Mantle: Pyrolite is not so simple

Joshua Muir, 张飞武*

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

The lower mantle is generally thought to consist of primarily three phases- magnesium silicate perovskite (MgSiO_3) in the form of bridgmanite, calcium silicate perovskite (CaSiO_3) and ferropericlasite. Of these the two perovskite structures have near identical chemical and crystal structures and thus at some point must form a single phase ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). The formation of such a phase could have profound effects on the seismic, rheological and conductive properties of the lower mantle.

By using *ab-initio* calculations we determine that this is unlikely to happen for pure CaSiO_3 and MgSiO_3 except in hot regions of the deep mantle. The introduction of other elements can change this story considerably however. Ferrous iron and Ti both can induce the creation of phase mixtures while Al and ferric iron suppress it. Mixing of these phases appears

to be very fast compared to the timescales of diffusion meaning that the source, history and partitioning of defect elements introduced to the lower mantle are all important in determining its phase structure. Thus complex histories need to be considered to determine the phase structure of the lower mantle. Ti has a particularly strong effect and phase mixing provides a mechanism to segregate Ti into Ti-rich regions that will then phase mix. Such an effect is not seen for ferrous iron as very large quantities of iron ($>\sim 20\%$) start to decrease the favourability of phase mixing.

We also predict that perovskite phase mixing should be seismically visible with similar signals as have been observed in Large Low Velocity Shear Provinces (LLSVPs). Thus we predict the possibility of strong seismic heterogeneity in hot or Ti-rich areas of the mantle or areas with unusual histories.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41773057, 42050410319)

第一作者简介: Joshua Muir (1985-), 博士后, 研究方向: 理论地球化学和计算矿物物理. E-mail: j.m.r.muir@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

俯冲带蛇纹岩脱水和部分熔融实验模拟

黄瑞芳¹, 赵予生¹, 孙卫东², 丁兴³, 商修齐²

1. 南方科技大学 前沿与交叉科学研究院, 深圳 518055;

2. 中国科学院 海洋研究所深海研究中心, 青岛 266071;

3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640

蛇纹石化反应广泛分布于地球上多种构造环境中, 如俯冲带、洋底和洋中脊, 以及火星等类地行星上。蛇纹石化改变了大洋岩石圈和俯冲带地幔楔的物理和化学性质。实验研究表明, 即使是低程度的蛇纹石化 (例如, 5%), 也会大幅度地降低橄榄石的强度。蛇纹石为富水矿物, 含有高达 13.5 wt% H₂O, 并且蛇纹石富集 B、Cs、As 和 Cl 等不相容元素。热力学计算和高温高压实验表明, 蛇纹石可以在深度超过 150 km 时仍然保持稳定。因此, 蛇纹石是俯冲带重要的“化学储库”之一。蛇纹石化反应将海水以及俯冲板片脱水产生流体中的 Cl、Sr 和 B 等元素带入岩石圈或者更深处, 这会促进元素的再循环。当温度超过 600 °C 时, 蛇纹石脱水产生富 H₂O、Cl、Sr 和 B 等元素的流体, 流体可能会交代地幔楔橄榄岩, 造成橄榄岩部分熔融形成岛弧岩浆。研究表明, 蛇纹岩的多个不相容元素的配分模式与岛弧岩浆一致, 这表明蛇纹岩在岛弧岩浆的形成中可能起着重要的作用。

蛇纹石化影响俯冲带的氧逸度。氧逸度是一个重要的参数, 通过影响变价元素例如过渡金属元素 (V、

Cr、Mn、Fe 等) 和挥发份元素 (例如 C、N 和 S 等) 的价态, 进而影响元素的分配和扩散, 因此受到广泛关注。板块俯冲过程中, 俯冲洋壳和地幔楔橄榄岩发生蛇纹石化生成氢气和烷烃 (例如甲烷、乙烷和丙烷等), 这会降低俯冲带的氧逸度。水热实验表明, 300 °C、500 bar 时橄榄石蛇纹石化产生~160 mmol/kg H₂, 通过计算得到体系的氧逸度 ($\log f_{O_2}$) 为 $\Delta FMQ-5.9$, FMQ 为铁橄榄石-磁铁矿-石英缓冲对。这与俯冲带地幔楔橄榄岩中发现的 CH₄ + C + H₂ 包裹体以及俯冲带榴辉岩和泥质片岩中有石墨等低氧逸度证据一致。相反地, 蛇纹石化橄榄岩的 Fe³⁺ 含量随着蚀变程度的增加显著升高, 300 °C、500 bar 时, 当橄榄岩的蛇纹石化程度为 90% 时, 其 Fe³⁺ / (Fe³⁺+Fe²⁺) 比值为 0.66。因此, 蛇纹石化反应使得俯冲带更加氧化, 这种看似矛盾的两方面是蛇纹石化反应的特别之处。该报告将讲述通过高温高压实验研究蛇纹岩脱水和部分熔融过程中铁的地球化学行为, 从而对板块俯冲过程中氧逸度和岩浆形成进行制约。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

无水相 B 在地幔条件下的弹性及热力学稳定性

宋建, 吴忠庆*

中国科学技术大学, 合肥 230026

无水相 B ($Mg_{14}Si_5O_{24}$) 是一种致密的无水镁硅酸盐矿物。高压实验表明在相对富 Mg 贫 Si 的条件下, 橄榄石可以与方镁石反应形成无水相 B, 并被认为与 X 不连续面的形成有关。然而, 无水相 B 在地幔条件下的弹性性质还没有被测定, 大大限制了我们对可能造成的地震学信号的定量认识。此外, 基于经验参数的热力学计算预测在较冷条件下, 瓦兹利石会转变成无水相 B 与斯石英, 可能会为地震学结果带来新的解释。由于经验参数的精度有限, 以及相平衡实验往往在高温下进行, 关于上地幔最主要的矿物——橄榄石在低温下的相图还了解得并不十分清楚。因此, 为了检验这一重要猜测, 有必要精确获得包含了无水相 B+斯石英的 Mg_2SiO_4 的相图。

本研究利用基于密度泛函理论的第一性原理计

算了无水相 B 在高温高压条件下的热力学性质与弹性性质, 与已有的低温下的实验数据符合的很好。在 300km 深度, 橄榄石与方镁石反应生成无水相 B 会伴随 ~3%, ~7%, ~10% 的密度、P 波和 S 波波速的跳变。为了造成波阻抗差为 2%-8% 的 X 不连续面, 需要 3-12 vol% 方镁石。而方镁石主要通过两种途径实现富集: 含水橄榄岩的不一致熔融与俯冲碳酸盐的还原, 意味着无水相 B 的形成可以为俯冲区域内的 X 不连续面提供解释。基于准谐近似, 我们也得到了各个相的吉布斯自由能, 并利用吉布斯自由能最小化获得了 Mg_2SiO_4 的相图。结果表明即使在低温条件下, 也不会出现无水相 B+斯石英的稳定相, 相变顺序依旧为高温下的橄榄石-瓦兹利石-林伍德石。因此, 不需要对 Mg_2SiO_4 的相图进行更新。

第一作者简介: 宋建 (1997-), 男, 博士研究生, 研究方向: 计算矿物物理. E-mail: sj528513@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 吴忠庆 (1974-), 男, 教授, 研究方向: 计算矿物物理. Email: wuzq10@ustc.edu.cn

· 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 ·

利用第一性原理计算白云石的弹性性质

赵亚婕¹, 邓忻¹, 陈凌², 吴忠庆^{1*},

1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026;

2. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029

许多地震研究表明, 克拉通大陆内部普遍存在波速显著降低的岩石圈中部不连续面 (MLD)。来自地震学、岩石学和地球化学的观测证据表明 MLD 中存在明显的成分异常。由于克拉通构造背景复杂, 在岩石圈的形成和演化过程中, 俯冲过程和地幔柱会引入大量的富挥发分熔体。因此, MLD 代表化学成分异常层的观点被广泛接受。含水矿物和碳酸盐岩通常具有较低的波速, 可能导致克拉通地区 MLD 的形成。含水矿物一般具有较高的电导率, 它们的富集会导致克拉通岩石圈地幔存在高导异常。但是在之前的研究中, 大部分克拉通地区岩石圈地幔并没有探测到电导率异常。相比之下, 碳酸盐岩表现出和橄榄石相似的电导率。高压实验研究表明, 由于“脱碳前缘”和“氧化还原冻结锋”的存在, 碳酸盐岩熔体会被困在

~80-100 km 的深度。随着岩石圈的冷却, 被困住的碳酸盐岩熔体将与地幔岩石圈中的辉石和橄榄石发生反应, 在原地产生大量的白云石。因此, 白云石的弹性对于理解 MLD 的形成机制十分重要。

我们利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 得到了地幔条件下 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 白云石的弹性性质随温度和压强的变化规律。计算结果与实验数据吻合得较好。我们的结果表明白云石的弹性模量和地震波速度随温度和压强呈非线性变化。与岩石圈地幔中其他主要矿物相比, 白云石具有最低的速度。因此, 白云石的富集可能会导致 MLD 处波速降的产生。我们的模型也对构造活动板块岩石圈-软流圈边界 (LAB) 和稳定克拉通内部 MLD 的相似深度给出了合理的解释。

第一作者简介: 赵亚婕 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压下矿物弹性的第一性原理计算. E-mail: zhaoyj97@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 吴忠庆 (1974-), 教授, 研究方向: 矿物的晶格动力学和热力学性质; 矿物的热弹性性质和声速; 相变、杂志对矿物性质的影响; 平衡同位素分馏系数. E-mail: wuzq10@ustc.edu.cn

· 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 ·

方柱石的高压振动光谱研究: CO_3^{2-} 对架状硅酸盐的意义

钱呈¹, 巫翔^{1*}, 刘云贵², 李想³

1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 河北地质大学宝石与材料学院, 石家庄 510640;

3. 欧洲同步辐射光源, 格勒诺布尔 38100, 法国

方柱石是具有开放式骨架结构的硅酸盐矿物, 可携带 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等挥发分稳定存在于下地壳。作为碳组分在硅酸盐矿物中的一种重要赋存形式, 方柱石中的 CO_3^{2-} 的高温高压行为有利于理解碳在深部的赋存及效应。选取天然单晶方柱石 $\text{Na}_{2.25}\text{Ca}_{1.43}\text{K}_{0.30}\text{Fe}_{0.02}[\text{Al}_{4.23}\text{Si}_{7.77}\text{O}_{24}]\text{Cl}_{0.72}(\text{SO}_4)_{0.1}(\text{CO}_3)_{0.18}$ 为研究对象, 采用同步辐射单晶 X 射线衍射、红外吸收光谱和拉曼光谱结合金刚石压砧技术, 原位地开展了压力达 19.7 GPa 的实验研究。结果表明, 方柱石在 10.7 GPa 时发生从四方晶系到三斜晶系的结构相变, 伴随晶胞体积约 4.2% 的坍塌, 其相变机制是基于两个四面体

绕其共有的氧原子发生旋转导致。低压四方相的状态方程参数为: $V_0=1102.6(8) \text{ \AA}^3$, $K_0=70.3(9) \text{ GPa}$; 高压三斜相的参数为 $V_0=1188.2(16) \text{ \AA}^3$, $K_0=33.0(3) \text{ GPa}$ 。实验结果揭示了高压下方柱石中阴离子基团的平均半径变大似乎会引起方柱石轴压缩性各向异性增强。 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动数据表明, 随压力增加, 方柱石结构中的 CO_3^{2-} 被挤压和拉伸, 导致其对称性在~6.2 GPa 开始变低。方柱石作为极少数的含碳硅酸盐, 在下地壳至上地幔范围内稳定存在, 暗示架状硅酸盐可能是碳在地球内部的一种赋存形式。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41827802)

第一作者简介: 钱呈(1996-), 博士研究生, 研究方向: 高压矿物物理研究. E-mail: qianc@cug.edu.cn

*通信作者简介: 巫翔(1978-), 教授, 研究方向: 地球深部物质的组成、状态和物性研究. E-mail: wuxiang@cug.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Impact of carbonate-silicate cations exchange on the electrical conductivity of deeply subducting carbonated eclogite

Chenxin Jing^{1,2}, Haiying Hu^{1*}, Lidong Dai¹, Wenqing Sun¹,
Mengqi Wang^{1,2}, Ziming Hu^{1,2}

1. Key Laboratory for High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Recycled carbonates following undergoing plate into deep earth are essential process of the carbon cycle in the earth's interior. From geological investigations, recycled carbonates host in the subducted carbonated rocks (e.g., carbonated eclogite) as usual, which by exhumation provide crucial evidence for deep carbon cycling. The carbonation of rocks in the subduction zone may significantly contribute to the carbonate-silicate interaction and affect its chemical and physical properties. In this study, we choose the eclogite as a carrier of carbonates (dolomite, calcite, and magnesite) to explore the electrical conductivity of carbonated eclogite in the subduction zones, especially the effect of the carbonation extent of eclogite on its conductivity. Experimental results show that the electrical conductivity of eclogite was notably elevated by the participation of carbonate in the system. The carbonate-silicate cation exchange (Ca-Fe or Mg-Fe) is indispensable to the increase. Many clues from geochemical investigation and

experimental simulations imply that the carbonate-silicate cation exchange widely appears in many carbonation rocks (e.g., eclogite), so recycled carbonates may enhance its hosted rock electrical conductivity commonly. Typically, the carbonated eclogite have been revealed in the Dabie-Sulu UH-PM belts of eastern China, the Southwestern Tianshan UHP belt of northwest China, and the Eastern Alps UH-PM belts, which may be conducive to high conductivity anomalies deciphered by magnetotellurics and electromagnetics in these areas. On the other hand, the path and flux of deep carbon cycling are still many controversies. Thus, properties (e.g., content and stability) of carbonate in the eclogite under the subduction zone condition should be confirmed more clearly. The electrical conductivity of carbonated eclogite at high pressure and temperature may be useful to constrain the carbonate capacity in the deeply subducted slab via comparing with magnetotelluric and our experimental results.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 41772042, 41774099, 42072055), 中科院青促会项目 (批准号: 2019390), 中国科学院“西部之光”A类项目

第一作者简介: 景称心 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 地球内部高温高压矿物、岩石物性研究. E-mail: jingchenxin@mail.gyig.ac.cn.

*通信作者简介: 胡海英 (1983-), 女, 副研究员/博士, 研究方向: 地球内部高温高压矿物、岩石物性研究. E-mail: huhaiying@vip.gyig.ac.cn.

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

S 型小行星的热演化及月球的热结构: 高压实验约束

郭新转^{1,2*}, 冯博^{1,2}

1.中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2.中国科学院大学, 北京 100049

斜方辉石是 S 型小行星及月球的重要组成矿物, 其热导率在 S 型小行星及月球的热演化中扮演着重要的角色。本研究利用瞬态平面热源法测量了具有不同铁含量的斜方辉石在 1-3 GPa 及 293-873 K 条件下的热导率 (κ) 及热扩散系数 (D)。实验结果表明, 斜方辉石的 κ 和 D 值随温度和压力的升高而降低。随着铁含量的增大, κ 和 D 值开始时迅速降低, 然后变化幅度逐渐减小。斜方辉石的热容与压力无关, 但受控于近常数的热膨胀系数。基于实验数据, 我们模拟了具有不同矿物组合相的 S 型小行星从 1500 K

开始的冷却过程。在此过程中铁含量及行星大小具有重要影响。由 En_{89} 组成的 S(VII) 小行星的完全冷却比由 En_{100} 组成的慢了近 10 Ma, 由富钙透辉石组成的 S(V) 小行星比由橄榄石组成的 S(I) 小行星冷却要快得多。具有 272 km 半径的 Eunomia (S(III)) 小行星比具有 111 km 半径的 Harmonia (S(VII)) 小行星完全冷却要慢 200 Ma。利用已有的月面的地表热流值、月球的辐射生热率, 我们构建了从月表到月球核-幔边界 1400 km 深度的地温曲线。前人估算的核-幔边界温度 (1883 K) 被重新厘定为 1754 K (图 1)。

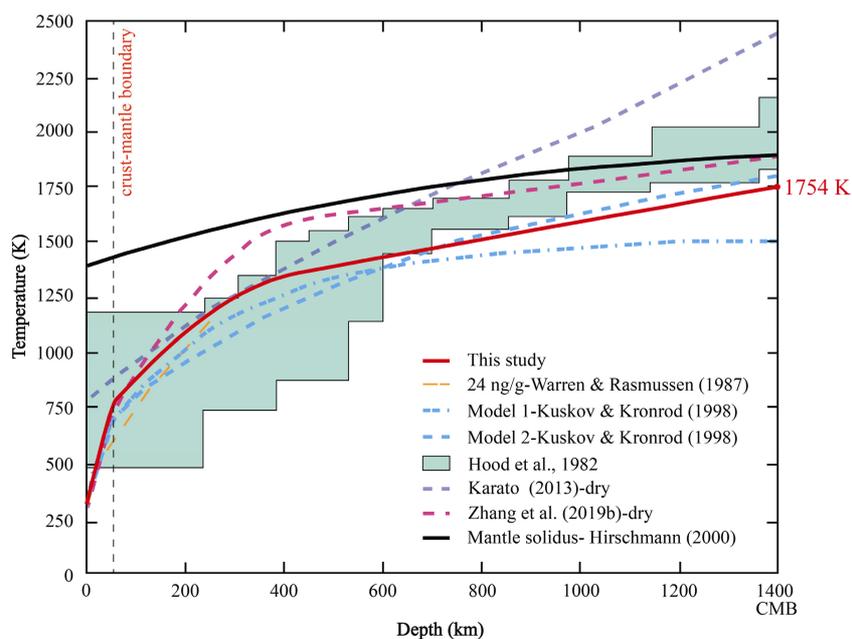


图 1 月球的温度曲线

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Evidence for amorphous calcium carbonate originated mid-lithospheric discontinuities

Mingqiang Hou¹, Jin Liu²

1. State Key Laboratory of Geodesy and Earth's Dynamics, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430077, China

2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100193, China

Cratonic lithosphere is a vast host for deep recycled carbon, trapping up to several weight percent CO₂ among its compositions at depths overlapping the seismic mid-lithospheric discontinuities (MLDs). However, the role of carbonates, especially for the latest discovered amorphous calcium carbonate (CaCO₃), is underestimated in forming MLDs. Using the pulse-echo-overlap method in a Paris-Edinburgh press coupled with X-ray diffraction, we explored the acoustic velocities of CaCO₃ under high pressure-temperature (*P-T*) conditions relevant to the cratonic lithosphere. Two anomalous velocity drops were observed associated with the phase transition from aragonite to amorphous phase as well as with pressure-

induced velocity drop in amorphous phase around 3 GPa, respectively. Both drops are comparable with approximately 35% and 52% reductions for compressional (V_P) and shear (V_S) wave velocities, respectively. The V_P and V_S values of the amorphous CaCO₃ above 3 GPa are about 1/2 and 1/3 of those of the major upper-mantle minerals, respectively, and they are the same with aragonite below 3 GPa. These velocity reduction by the presence of CaCO₃ would readily cause MLDs at depths of 70–120 km dependent on the geotherm even if only 1–2 vol.% CaCO₃ presents in the cratonic lithosphere. The CaCO₃-originated MLDs is weak so as to be expected to influence the stability, rifting, and delamination of the craton.

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

矿物的冲击压缩响应以及在冲击高温高压下的物性

张友君*

四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065

冲击加载作为一种重要的实验手段,可以用于表征矿物在高温高压下的物理和化学等性质 (e.g., Asimov, 2015; Duffy and Smith, 2019)。高速碰撞还可以模拟自然界行星的形成和演化过程以及陨石撞击效应等。利用一、二级轻气炮或激光加载,结合实时光电测量、X 射线衍射或回收分析,可以有效得获得矿物在深部地球的温度和压力条件下的状态方程、相变、化学反应以及物理性质等。通过研究矿物在冲击加载下的响应以及物理化学性质,可以揭示地球深部的结构、状态和动力学特征,还可反推地球早期陨石撞击构造和变质、大气的演化以及地震诱因等地质过程。

近年来,本课题组与国内外研究人员对多种矿物,比如硅酸盐、氧化物和含水矿物等,进行了系列

冲击实验并进一步研究了地幔的状态与动力学过程。其中,新的研究发现了动、静高温高压下由于应变维度、应变率以及压缩时间等差异会引起矿物的状态方程、结构、稳定性以及物性等的差异。本报告将以部分矿物的冲击响应特性出发,简述冲击压缩手段在地球与行星科学中的应用以及本课题组目前的一些研究结果。例如,我们使用单次或多次冲击压缩产生高温高压条件,研究了含水矿物在高温高压下的脱挥发反应以及地幔条件下的热力学状态方程与声速性质等 (e.g., Zhang et al. 2014a,b; Gan et al. 2021; Zhuang et al. 2022; Gan et al. 2023; Zhou et al. 2023)。这些矿物的高温高压稳定性和物理力学等性质对于进一步揭示地幔组成、状态以及了解地表环境的演化起到了关键作用。

*第一/通讯作者简介: 张友君 (1986-), 男, 研究员, 研究方向: 高压矿物物理与高压物理. E-mail: zhangyoujun@scu.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

赛石英的形成, 归因于动力学大于热力学稳定性

曹徐岩¹, 韩松松¹, 李俊威¹, 朱升财², 胡清扬^{1*}

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094;

2. 中山大学深圳校区 材料学院, 深圳 518107

在低于赛石英热力学稳定区域的压力条件下, 我们研究了相变到赛石英的路径。我们利用高维神经网络势构建了不同压力下二氧化硅的势能面。除了在兆帕压力附近, 找到了从斯石英到赛石英的传统相变路径外, 我们还发现了在 25 GPa 以上从方石英到赛石英的相变路径, 这与以前别人的实验结果是一致的。特别的, 其中一条方石英相变为赛石英路径的动力学势垒甚至

比方石英相变为斯石英路径的动力学势垒更低, 并且这条相变路径穿过一些低对称结构群组成的非晶态区域。

我们的研究揭示了长期存在的“赛石英之谜”, 将陨石赛石英的撞击压力降低到大约 25 GPa。我们认为, 在陨石赛石英周围出现的击变玻璃结构是缓慢重构相变的结果。在中等压力下, 赛石英动力学稳定, 因此它可以在低温的冲击压力下出现。

第一作者简介: 曹徐岩 (1996-), 学生, 研究方向: 材料科学与工程. E-mail: xuyan.cao@hpstar.ac.cn

*通信作者简介: 胡清扬 (1987-), 副研究员, 研究方向: 高温高压岩石学. E-mail: qingyang.hu@hpstar.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

SiC 和 TiC 在高温高压下的弹性性质及其地学意义

李静茹, 邓忻, 吴忠庆, 王冬, 张瑜

中国科学技术大学, 合肥 230026

近几十年中, 有关在地球中发现了天然碳硅石 (SiC) 的报道层出不穷, 这坚定的证明了天然碳化硅是一种不常见但广泛存在于地幔中的副矿物。碳化硅的成因可分为几种类型, 其中一种是高温高压环境, 如上、下地幔和过渡带甚至是核幔边界。SiC 仅在极低氧逸度的还原性环境中才能稳定存在, 被来自地球深部的包裹体捕获的, 需要极低氧逸度环境的晶体还包括 TiC 等。来自深部地幔的 SiC 和 TiC 的发现, 为核幔边界的不均匀构造提供了一种可能的解释。充分了解 SiC 和 TiC 在高温高压下的密度和地震波速, 对确定该不均匀构造的来源非常重要。对碳化物的研究也对理解碳循环、地壳-地幔相互作用以及氧化还原条件等具有重要意义。

我们利用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计

算, 得到了高达 4000K、150GPa 的高温高压条件下的 SiC 和 TiC 的状态方程和弹性性质。计算结果与已有的实验和理论计算结果有很好的 consistency, 并且填补了高温高压下的弹性性质的研究空白。随着压强的增大, SiC 由 zinc-blende 结构的 B3 相转变为与 TiC 同为 rock-salt 结构的 B1 相。相同结构的 SiC 和 TiC 组成的聚合体的波速随着 SiC 含量的增多而增大, SiC 含量为 20%-60% 的 SiC-TiC 聚合体在核幔边界处可以产生 3%-18% 的剪切波高速异常。我们的计算结果为地球核幔边界的超高速结构提供了一个可能的解释。此外, 也有研究显示, 很多富碳行星的地幔不是硅酸岩地幔, 而是以 C 和 SiC 为主的地幔, 所以对 SiC 在高温高压下性质的研究还有助于加深对富碳行星内部的认识。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

含水碳酸岩熔体是将碳从俯冲板片搬运至弧下地幔的常规介质

陈伟¹, 张国良¹, Shantanu Keshav², 李元³

1. 中国科学院海洋研究所 深海极端环境与生命过程研究中心, 青岛 266071;
2. Thapar Institute of Engineering and Technology Patiala, Punjab, 147004;
3. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素国家重点实验室, 广州 510640

Carbonatitic liquids, as a medium for transferring carbon from the slab to the mantle at subarc depths, are thought to be restricted either to the hottest conditions or to be the hydrous melting of calcium-rich lithologies (i.e., carbonated gabbro and limestone rocks) in subduction zones. In this study, high-pressure experiments on carbonated hydrous pelites demonstrate that while silicate melts are produced at 2.5–4 GPa, hydrous carbonatitic liquids clearly dominate at 5–6 GPa. The

stability of Ca-rich carbonate is strongly depressed by water at pressures exceeding ~4 GPa, promoting the formation of hydrous carbonatitic liquids at temperatures as low as ~850–900 °C; these temperatures correspond to intermediate thermal regimes at depths of 150–180 km. Hence, carbonatite production beneath arcs is more pervasive than previously thought, and the carbon cycle is most likely confined to depths of less than 200 km for many subduction zones.

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

布里奇曼石颗粒生长速率及下地幔流变性质研究

费宏展

浙江大学地球科学学院, 杭州 310058

由地球重力场探测得知, 在下地幔 800–1200 公里深度范围内的黏度上升了两个数量级。这一黏度上升主导了地幔演化、板块俯冲、上下地幔物质混合等一系列地质过程, 因此受到深部动力学研究者的广泛关注, 然而关于它的成因却一直没有得到合理的解释。我们知道, 岩石与矿物的流变性质很大程度上取决于其颗粒尺寸大小, 因为实验条件限制以及天然样品的难以获取, 我们对下地幔矿物颗粒尺寸的了解非常有限, 从而限制了对下地幔流变

性质的研究。借助最新的大腔体压机超高压实验技术, 我们在 1400–2400 K、24–50 GPa 的温压条件下系统测定了下地幔主要矿物布里奇曼石的颗粒生长速率与温度、压力、成分等的关系, 并通过颗粒生长速率模拟了下地幔颗粒尺寸及黏度, 结果表明在 800–1200 公里范围内布里奇曼石颗粒尺寸上升了 0.5–1 个数量级, 由此导致黏度上升 1–2 个数量级, 从而用颗粒尺寸模型很好地解释了 800–1200 公里的黏度上升。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

地核条件下铁的形核相变研究

孙阳^{1,2}, Renata M. Wentzcovitch², Kai-Ming Ho³

1. 厦门大学 物理系 361005;

2. 哥伦比亚大学 地球与环境科学系/应用物理系/Lamont-Doherty 地球观测站 纽约 10964;

3. 爱荷华州立大学 物理系 Ames 50010

铁是地球地核中的主要元素。极端高温高压下铁的结构与物性是理解内核结构、形成与演变的基础。传统的地球内核形成模型忽略了外核熔体的结晶过程。近期,人们估算内核下铁的结晶率后发现温度需降至约 1000 K 的深过冷温区才会结晶形成六方密排固态结构。以地核 10 度/亿年的冷却速度,这一过程至少需要 100 亿年,与地球约 46 亿年的年龄矛盾,被称为“地球内核形核悖论”。为了解该悖论,

我们利用分子动力学模拟了地核下铁熔体的形核过程,发现处于亚稳态的体心立方结构相对于密排六方相具有更高的成核速率。因此,地核熔体可能先形成体心立方相,再转变为稳定的六方密排结构。这样的两步形核过程极大地降低了地核铁熔体成核结晶所需的临界过度冷却,可能是解决内核形核悖论的关键因素。内核的两步成核机制为我们认识理解现在的内核结构提供了新视角。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

下地幔条件下后尖晶石相的变形

徐放^{1*}, Daisuke Yamazaki², David Dobson³

1. 浙江大学地球科学学院, 杭州 310058;

2. Institute for Planetary Materials, Okayama University, Misasa 682-0193, Japan;

3. Department of Earth Sciences, University College London, London WC1E 6BT, UK

下地幔是地球内部体积最大的圈层 (660-2890 km), 约占地球总体积的 55%, 在地幔动力学中扮演着重要角色。下地幔的主要矿物是布里奇曼石 (~77 vol.%)、铁方镁石(Mg,Fe)O (~16 vol.%) 和少量的毛钙硅石 (~8 vol.%)。这些组成矿物与岩石的流变学性质是控制下地幔动力学过程的主要因素。理论研究表明, 对于一个由强相 (高黏度的布里奇曼石) 和弱相 (低黏度的铁方镁石与可能具有低黏度的毛钙硅石) 组成的体系, 其全岩黏度与弱相是否相互连接密切相关。一旦地幔对流 (变形) 使得弱相连通, 则全岩黏度将取决于弱相; 反之, 则强相主导全岩黏度。由于下地幔变形实验难度大, 对于下地幔的流变学性质究竟由哪种矿物主导, 目前还存在很大争议。因此, 为了增加对下地幔流变学性质的了解, 本研究在下地幔顶部压力下对布里奇曼石和后尖晶石相 (布里奇曼石和铁方镁石) 的相对黏度进行了高温高压变形实验

研究。

我们利用新开发的 D111 流变仪在 ~25 GPa, 1773 K 下对布里奇曼石和后尖晶石相的双层样品进行了单轴压缩变形实验。我们发现直到形变量为 0.25 ± 0.05 , 布里奇曼石和后尖晶石样品的形变量都在误差范围内相等。由于两样品的差异应力相等, 所以形变量相等表明布里奇曼石和后尖晶石相的黏度几乎相同。相比纯布里奇曼石样品, 铁方镁石并没有降低后尖晶石相的黏度。我们对铁方镁石颗粒形状的进一步分析也表明铁方镁石颗粒的变形量和后尖晶石相样品整体的变形量相等, 并未发生应变集中。综上所述, 我们的研究表明, 在形变量有限的下地幔主体区域, 后尖晶石相的黏度与布里奇曼石相等, 铁方镁石并未连通和影响后尖晶石相的黏度 (Xu et al., 2022), 这为下地幔主体的流变学性质主要由布里奇曼石主导提供了直接实验证据。

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

单晶硬柱石在高温高压下的相变及其对汤加俯冲板片中部地震带成因的意义

李新阳^{1, 2, 3*}, Sergio Speziale³, Monika Koch-Müller³, Hanns-Peter Liermann²

1. 吉林大学物理学院超硬材料国家重点实验室, 长春 130012

2. Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany

3. GFZ German Research Centre for Geosciences, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany

近年来,在深度为 30 到 300 km 的俯冲板块中,许多中深部地震被观测到。这些地震与俯冲板块的成分和温度演化密切相关。含水矿物的脱水导致的矿物脆化被认为是一种合理的中深源地震成因。相比热的俯冲板块,冷的俯冲板块中的地震带更深,可达 160-280 km。由于汤加俯冲板块是目前最冷的俯冲板块,其含水矿物应俯冲到更深的位置。硬柱石是俯冲洋壳中的主要含水矿物,在蓝片岩或榴辉岩中的含量可高达 27 wt. %。因此,了解其热力学

稳定性有助于我们理解地球内部的水循环以及地震带的成因。

本研究使用电阻加热的金刚石对顶砧结合同步辐射 X-射线衍射,在 19 GPa 和 1134 K 的条件下研究了单晶硬柱石的相结构。结果表明,正交晶系的硬柱石在 700 K 以上的温度范围内稳定存在,而单斜晶系的硬柱石是一种低温相,在 700 K 以下存在。结合前人的地震学和矿物学形变研究,我们认为,硬柱石的相变可以解释汤加俯冲板块中地震带的成因。

*第一/通讯作者简介: 李新阳 (1992-), 讲师, 研究方向: 高温高压矿物物理. E-mail: lixinyang@jlu.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

含水斯石英在地幔高温高压下的弹性波速研究

韩松松^{1,2}, 孙和平^{1,2}, 侯明强^{1*}, 胡清扬^{3*}

1. 中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 武汉 430077;

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100083;

3. 北京高压科学研究中心, 北京 100094

最近的实验发现二氧化硅的一种高压相——斯石英——具有相当大的储水能力(~3.5 wt%)。或许能将水从上地幔通过俯冲板块带入下地幔中。此外地震研究表明, 在下地幔中部的俯冲带附近存在地震散射体和地震各向异性。因此, 为了研究水对斯石英弹性性质的影响以及是否能在此区域引起地震波速度结构异常, 通过第一性原理计算, 我们得到了其在地

幔的高压高温条件下的热弹性性质。结果表明, 在下地幔中部(800-1250 km)的俯冲带温压条件下, 水会降低斯石英的纵波速度, 但对于其剪切波速的影响是更复杂的。而且斯石英的各向异性随着水含量的增加而明显降低, 但是仍然要高于下地幔的主要矿物, 这说明斯石英不但可以将水携带至下地幔而且可能造成较大的地震各向异性。

第一作者简介: 韩松松, 博士, 研究方向: 高温高压矿物岩石物理. E-mail: hansongsong20@mails.ucas.ac.cn

*通信作者简介: 侯明强, 研究员, 研究方向: 高温高压矿物岩石物理. E-mail: houmq@apm.ac.cn

*通信作者简介: 胡清扬, 研究员, 研究方向: 高温高压矿物岩石物理. E-mail: Qingyang.hu@hpstar.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

高温高压实验过程中汞的地球化学行为研究

陈笛^{1,2}, 任东升³, 邓昌州¹, 田振东¹, 尹润生^{1*}

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国地震局地质研究所, 北京 100029

汞是备受全球关注的重金属污染物, 且是自然界中唯一存在显著同位素质量分馏(Hg-MDF)和非质量分馏(Hg-MIF)的金属元素。近年来, 随着高精度汞同位素测试技术的发展, 汞同位素测试精度得到不断提高, 极大的推动了汞同位素在地球科学中的应用。但当前对汞同位素分馏机制的研究中, 多以自然界样品为主, 高温高压模拟实验研究相对较为薄弱, 制约了我们对汞同位素地球化学的认识。随着对地球深部汞循环研究的深入, 地球内部高温高压条件下的汞同位素分馏机制研究显得尤为重要。针对深部汞同位素地球化学研究存在的薄弱环节, 作者选择新元古代黑色页岩和国家标准物质作为实验材料, 利用中科院地化所 6*1400 吨铰链式大腔体压机开展高温高压模拟实验, 完成了不同温度压力梯度实验。研究结果显示, 两类样品汞含量随温度的升高均呈现降低的趋势, 而随着压力的增加, 呈现升高的趋势。随着温度的升高, 合成样品中的

$\delta^{202}\text{Hg}$ 值均呈现升高的趋势, 表明轻汞同位素优先从样品中损失, 指示温度是控制质量分馏的重要因素。随着压力的增加, $\delta^{202}\text{Hg}$ 值略微呈现降低的趋势, 表明压力的增加可能抑制轻汞同位素的逃逸。整个实验过程中并未观察到明显的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 的变化, 表明高温高压实验过程中不会出现明显的汞同位素非质量分馏。实验表明, 高温高压过程中会导致汞含量和 Hg-MDF 的变化, 但不会影响 Hg-MIF。因此, Hg-MIF 可以作为示踪成矿物质来源和地球深部汞循环的地球化学指标。

参考文献

- [1] Chen, Di, Ren Dongsheng, Deng Changzhou, Tian Zhendong, Yin Runsheng. Mercury loss and isotope fractionation during high-pressure and high-temperature processing of sediments: Implication for the behaviors of mercury during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022,334: 231-240.

基金项目: 地球化学 (41873047)

第一作者简介: 陈笛 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 环境工程. E-mail: chendi@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 尹润生 (1982-), 研究员, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: yinrunsheng@mail.gyig.ac.cn

· 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 ·

超临界 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ 流体结构和输运性质的压力依赖性研究

龙子腾, 孙义程*

河海大学 海洋学院, 南京 210024

超临界流体具备很强的元素迁移能力, 是将元素从俯冲板片运移到上覆地幔楔的优质载体。了解超临界流体的结构和输运性质, 对认识超临界流体的形成和演化, 以及关键金属元素在其中的迁移机制有着重要意义。我们此前的研究揭示了超临界的典型结构特征, 它含有大量易于流动的低聚合度质子化硅酸盐单元。该结构特征使得超临界流体在富集硅酸盐的同时保持了较低的黏度, 从而具备了迁移那些在富水流体和含水硅酸盐熔体中难被迁移的元素的潜力。然而, 目前对超临界流体结构和输运性质的压力依赖性仍

然缺乏了解。因此, 本研究以含水量为 50 wt% 的 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ 体系为研究对象, 采用第一性原理方法研究该体系在 1200 K 和 3–9 GPa 下的结构、黏度和元素自扩散系数。初步结果显示, 在所考虑的压力范围内, 压力对 Q^n 种型的分布以及聚合度的影响并不明显, 黏度和元素自扩散系数随压力的增加分别增大和减小。当超临界流体由地球深部往浅部迁移时, 压力的降低能增强超临界流体的迁移速率, 但对它的成矿元素携带能力可能影响不大, 超临界流体携带成矿元素的能力仍需进一步的研究。

第一作者简介: 龙子腾 (1999–), 硕士研究生, 研究方向: 计算地球化学与计算矿物学. E-mail: lzt2365982278@163.com

*通信作者简介: 孙义程 (1987–), 副教授, 研究方向: 计算地球化学与计算矿物学. E-mail: sunyicheng@hhu.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

Tholeiite-harzburgite interaction under 2-3 GPa and 1400-1500 °C: experimental constrains on the petrogenesis of plume setting lava

侯永胜^{1,2,3}, 李洪颜^{1,2*}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

How eclogite-derived melts evolve in hot and buoyant plume head is still poorly understood. Here we conduct reactional experiments between tholeiitic melts and harzburgite under 2-3 GPa, 1400-1500 °C and 2-24 hours run duration conditions, that the basaltic materials are totally fused while harzburgite remains in solid state. Our results show that the reacted melts have relatively lower SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO and total alkali contents, higher Ni, MgO and Mg#, and almost constant CaO/Al₂O₃ and Na₂O/TiO₂ ratios relative to the starting melts. The chemistries of the reacted melts are controlled by several factors, i.e., melt/harzburgite ratio, experimental temperature and run duration. Decreasing melt/rock ratio or increasing temperature lead to greater changes of the melts, evolving from tholeiitic into picritic. We simulated the reaction process from disequilibrated conditions to locally equilibrated conditions via changing the run duration time from 2 to 24 hours. Oxides in reacted melts show that reacted

melts have higher SiO₂, FeO, MgO and Ni but lower CaO, Al₂O₃ and Na₂O under shorter duration conditions (2 hours) relative to longer duration conditions (24 hours). We infer that both interface reaction (olivine dissolution and orthopyroxene precipitation) and diffusion exist during the whole reaction process, while the compositions of reacted melts are largely buffered by interface reaction besides chemical diffusion at the earlier stage (2 hours), followed by dominantly chemical diffusion between melts and refertilized harzburgite at later stage (24 hours). According to our experiments, we propose a two-stages model as an alternative petrogenetic explanation for Hawaii's shield stage parental magmas. Eclogite-derived tholeiitic melts firstly react with the harzburgite with varying melt/rock ratio to generate the reacted melts in plume head. The reacted melts then mix with plume peridotite-derived melts with various proportions at shallow depth to form the chemical diversity of Hawaii's shield stage lavas.

· 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 ·

高压下 CaC_2O_5 的结构与弹性的第一性原理研究

王翰宇¹, 刘雷^{2*}, 毛世德¹

1. 中国地质大学(北京), 资源与地球科学学院, 北京 100083;

2. 中国地震局地震预测研究所 短临室, 北京 100036

基于地震层析成像研究,前人在地幔中发现了两个圆球状结构体,直径可达上千公里,横向和径向长度不等,但面积很大,高度则在 700 至 1000 公里之间,因为其剪切波波速普遍低于地幔平均水平,被命名为低剪切波波速速度体 (large low shear velocity provinces, LLSVPs)。但有关于 LLSVPs 的成因和演化过程仍然存在着许多争议,不过基于前人研究发现,该区域内剪切波波速在边界处梯度变化很大,同时密度较高于周围的地幔环境,同时也表明了该区域可能含有更多种多样的化学成分。

CaC_2O_5 是一种新发现的可能存在于下地幔的矿物,很多基本物性还并未被研究,我们通过第一性原理模拟计算,得到了 CaC_2O_5 在 30-100 GPa 压力范围下的

基本结构、电性、弹性、波速和各向异性,发现 CaC_2O_5 在压力小于 34 GPa 时结构不稳定,可能会产生分解反应,在 34 GPa-100 GPa 的高压下,都具有良好的结构稳定性,探明了该矿物的基本电学性质和键性。同时通过弹性和波速计算,发现该矿物表现出了低波速,高各向异性的特点,符合 LLSVPs 中矿物的低波速表现,结合之前我们对 CaO_3 物性的计算,可假设该类非含水相矿物可能是 LLSVPs 中的重要组成部分之一,同时也可能是下地幔地震波速各向异性的一个重要来源。

这些研究结果对于了解 LLSVPs 和下地幔的物质组成、地幔内部反应及对地震波波速的影响有着重要意义,可能为 LLSVPs 和下地幔研究领域的各种现象带来新的证据和观点。

基金项目: 国家自然科学基金 (42174115)

第一作者简介: 杨龙星 (1994-), 博士, 研究方向: 矿物表面气体吸附. E-mail: 3001200067@email.cugb.edu.cn

*通信作者简介: 刘雷 (1980-), 研究员, 研究方向: 高压下矿物物性的第一性原理及气体吸附特征. E-mail: liulei@ief.ac.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

下地幔最难熔矿物的新认识

尹坤^{1,2*}

1. 成都理工大学 地球科学学院 行星科学国际研究中心, 成都 610059;
2. 成都理工大学 国家超级计算成都中心 行星科学与超算联合实验室 成都, 610059

根据地震波和矿物物理研究, 立方钙钛矿结构的硅酸钙在 Pyrolite 型地幔岩中的体积含量约为 5%, 仅次于布里奇曼石和铁方镁石, 是地球下地幔的第三大矿物。最近在金刚石包裹体中发现了天然的立方硅酸钙矿物, 研究者以毛河光先生的名字将其命名为毛钙硅石。毛钙硅石在俯冲的洋壳玄武岩中的体积含量更是高达 25%, 因此获取毛钙硅石的物理化学性质对于研究下地幔的结构和组成、解析地震波传播数据、理解地幔不均一的起源和模拟地球动力学演化等问题都具有重要意义。毛钙硅石在常温常压条件下不稳定, 实验合成的毛钙硅石退火后会发生退相变。另外, 毛钙硅石在高温下还表现出很强的非简谐效应, 不能用准简谐近似理论进行计算。这些实验和计算困难使得毛钙硅石的研究相

比布里奇曼石和铁方镁石更稀缺。本研究通过机器学习的方法获得了毛钙硅石矿物和熔体的力场模型, 并将其应用到模拟固液两相共存, 从而确定了毛钙硅石的熔化曲线。我们发现毛钙硅石的熔化曲线斜率很大, 因此其熔化温度随着压力升高迅速上升, 结合布里奇曼石和铁方镁石的熔化数据, 我们认为毛钙硅石是地球下地幔中最难熔的矿物。这意味着前人的实验和计算严重低估了毛钙硅石的熔点。我们利用新的熔点数据和同系温度关系估计了下地幔的流变性质, 结果发现毛钙硅石在整个下地幔平均地温梯度下的强度都远远低于布里奇曼石, 是下地幔粘度的主控矿物。我们还结合多组分相平衡关系估计了毛钙硅石和布里奇曼石的熔融相图, 从而得到了一些关于下地幔部分熔融的新认识。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41972036)

*通信作者简介: 尹坤 (1982-), 副研究员, 研究方向: 行星物质热力学计算与分子模拟. E-mail: yinkun@cdut.edu.cn

• 专题 12: 地幔物质组成、性质和演化与高温高压研究 •

新四方相铁铝-镁铝榴石 (TAPP) 的热状态方程及其地质意义

秦霏^{1*}, 王霏², Joseph R. Smyth³, 张东舟⁴, 许金贵⁵,
Steven D. Jacobsen⁶

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100080;
2. 德国拜罗伊特大学 地球科学研究中心, 广州 510640;
3. 美国科罗拉多大学博尔德分校 地球科学学院, 博尔德 80309;
4. 美国夏威夷大学 地球与海洋科学技术学院, 夏威夷 96817;
5. 中国科学院 贵阳地球化学研究所, 贵阳 550081;
6. 美国西北大学 地球与行星科学学院, 埃文斯顿 60201

近年来,超深金刚石的发现为深入研究深部地幔的物质组成和物理化学环境提供了新的契机,不同的超深金刚石包裹体特征及其组合类型对深入探索深部地幔组成及壳幔物质循环也具有重要意义。目前,由于来自超深金刚石及其包裹体的样本依旧过于稀少,因此也限制了对于深部地幔环境的进一步认识^[1]。

四方相铁铝-镁铝榴石 (Tetragonal Almandine-pyrope phase, 简称 TAPP), 是近年来新发现的超深金刚石指示矿物质之一^[2], 也被认为是地幔过渡态或者下地幔环境潜在的富铁矿物相^[3]。研究发现, 富铁的 TAPP 在不超过 13 GPa 条件稳定, 不含钛的 TAPP 相可稳定存在于 23 GPa、1300°C 条件, 说明不含钛的 TAPP 可能是金刚石超深起源的可靠标志之一^[3]。最近, Smyth 等^[4]首次合成了富含 Fe³⁺ 的 TAPP 相, 且其可以在过渡带的温度压力环境存在 (15 GPa、1200°C)。原位高压单晶衍射结果表明, Fe-TAPP 可以在 300 K 室温环境下, 在压力高达~29 GPa 时仍保持四方相结构^[5]。2023 年, Nestola 等^[6]通过热力学计算得到有关 Mg-TAPP 相的热力学参数, 并得出其只可能在上地幔环境, 即 2–4 GPa、500–800°C 条件下存在。

因此, 本研究利用 BX90 型金刚石压腔对顶砧装

置(DAC)和同步辐射单晶 X 射线单晶衍射(SCXRD)技术, 对合成的 Fe-TAPP 进行了系统的热状态方程研究, 实验的最高温度压力为 750 K 和 33.4 GPa。结果显示, 富含 Fe³⁺ 的 TAPP 相可以稳定至下地幔温度压力环境, 并且得到了 191(2) GPa 的弹性模量, 接近前人的研究结果。实验首次获得了 TAPP 相的热膨胀系数, 同时计算了 Isomeke 曲线。

以上结果可进一步明确含 TAPP 相的金刚石包裹体被捕获时的准确温压条件, 并对超深金刚石稳定的深度和环境进行约束。

参考文献

- [1] Kaminsky, F., 2011. *The Canadian Mineralogist* 49: 555–572.
- [2] Harte, B., Harris, J.W., Hutchison, M.T., et al., 1999. *Mantle Petrology* 6: 125–153.
- [3] Armstrong, L.S., Walter, M.J., et al., 2012. *European Journal of Mineralogy* 24: 587–597.
- [4] Smyth, J.R., Wang, F., Alp, E.E., et al., 2022. *Journal of Earth and Planetary Materials* 107: 405–412.
- [5] Wang, F., Thompson, E. C., Zhang, D., et al., 2021. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 176: 1–13.
- [6] Nestola, F., Prencipe, M., Belmonte, D., 2023. *Scientific Reports* 13: 1–10.