

我国高压物理领域
唯一专业期刊

高压物理学报

CHINESE JOURNAL OF HIGH
PRESSURE PHYSICS

高压地球科学

2018

中国物理学会 主办
高压物理专业委员会

高压物理学报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2018 年主题专刊

· 高压地球科学 ·

目 次

石榴子石族矿物状态方程研究进展	
..... 范大伟,李 博,陈 伟,许金贵,匡云倩,叶之琳,周文戈,谢鸿森	
月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究	谢梦雨,鹿亚飞,邹心宇,邓力维
高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据	
..... 何运鸿,田 雨,赵慧芳,姜 峰,谭大勇,肖万生	
BiFeO ₃ 高压拉曼光谱研究	韩 茜,吴 也,黄海军
基于岩浆凝固的地壳动力学研究	霍睿智,贺端威
《高压物理学报》2018 年主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部
2018 年“高压地球科学”主题专刊论文引用信息	封 三



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042

石榴子石族矿物状态方程研究进展^{*}

范大伟¹, 李 博^{1,2}, 陈 伟³, 许金贵^{1,2}, 匡云倩^{1,2}, 叶之琳^{1,2}, 周文戈¹, 谢鸿森¹

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

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 贵州建设职业技术学院, 贵州 贵阳 551400)

摘要:石榴子石是重要的造岩矿物,是上地幔、地幔转换带以及(超)高压变质岩中最重要的造岩矿物之一,研究其状态方程对于约束地球内部物质组成和状态、正确理解大洋岩石圈俯冲板块和地幔动力学过程具有重要意义。文中综述了 20 世纪 70 年代以来石榴子石 p - V (压强-晶胞体积)和 p - V - T (压强-晶胞体积-温度)状态方程的研究进展,重点讨论高温高压条件下石榴子石的稳定性以及组分变化和含水对热弹性参数的影响。最后简略概括石榴子石状态方程研究存在的问题,并指出发展方向。

关键词:高温高压;状态方程;石榴子石;上地幔;过渡带

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

地球内部是一个复杂的高温高压系统,不同深度的物质组成及其物理化学性质是当前地球科学研究的主要内容之一,对于进一步揭示地球内部的物质成分、结构和动力学过程至关重要^[1]。比较深部地球物理特性和不同矿物组合的物理化学性质,是限定和估计地球内部状态和成分的最重要方法^[2]。压力和温度作为热力学的两个基本参数,对地球深部物质的存在状态和性质变化具有重要影响。因此,原位高温高压实验研究是了解地球深部物质组成、状态、性质及其演化的不可替代手段^[3]。

石榴子石是上地幔、地幔转换带以及(超)高压变质岩中最重要的造岩矿物之一。这里以上地幔岩石为例予以说明。野外基性岩中地幔橄榄岩包体研究显示,上地幔由上至下可能主要由斜长石二辉橄榄岩、尖晶石二辉橄榄岩和石榴子石二辉橄榄岩组成^[4]。在不同的地温梯度条件下,尖晶石二辉橄榄岩与石榴子石二辉橄榄岩的界线在 80~110 km,因此在上地幔下部厚度超过 300 km 的范围内石榴子石都是重要的组成矿物。另外,已有的高温高压岩石实验也表明,石榴子石是目前公认的两个地幔岩模型(Pyrolite 模型和 Eclogite 模型)的重要组成矿物^[5-10],如图 1 所示。在 Pyrolite 模型中,石榴子石的体积分数随深度的增加而逐渐增大,由上地幔 80~110 km 处约 10%增加到过渡带顶部约 25%。而在 Eclogite 模型中,石榴子石的体积分数更高,并且随着深度的增加,体积分数急剧增大,由上地幔 80~110 km 处约 30%增加到过渡带顶部约 85%。因此,无论是野外还是实验研究都表明石榴子石是上地幔重要的组成矿物。需要指出的是,近年来的研究还发现,在较高的压力(高于 14 GPa)条件下,辉石矿物和石榴子石矿物呈完全固溶体序列,随着压力的增大,辉石矿物将逐步相变为高压相石榴子石矿

^{*} 收稿日期: 2017-06-23; 修回日期: 2017-07-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18010401);国家自然科学基金(41274105,41374107,U1632112);中国科学院“西部之光”人才培养引进计划“西部青年学者”A类项目;中国科学院青年创新促进会专项基金

作者简介: 范大伟(1982—),男,副研究员,硕士生导师,主要从事高温高压矿物物理研究。

E-mail: fandawei@vip.gyig.ac.cn

通信作者: 周文戈(1967—),男,研究员,博士生导师,主要从事高温高压岩石、矿物物性研究。

E-mail: zhouwenge@vip.gyig.ac.cn

物——超硅石榴子石(Majorite, MgSiO_3)^[11], 因此石榴子石也是地幔过渡带的主要组成矿物。

矿物 p - V - T 状态方程反映了高温高压条件下矿物的晶胞体积(V)与温度(T)、压力(p)之间的关系。通过矿物的 p - V - T 状态方程可以了解矿物在高温高压下的结构、弹性、密度等性质^[1]。状态方程结果可以与地球物理测量结果进行对比, 从而对地球深部的结构状态、物质组成和地质作用过程进行限制, 同时也为理论计算提供基础数据。作为常见的造岩矿物, 以及上地幔、地幔转换带和大洋岩石圈俯冲板块的重要组成矿物^[12-15], 石榴子石的 p - V - T 状态方程研究对约束上地幔的状态和成分以及正确理解大洋岩石圈俯冲板块和地幔动力学过程具有重要意义。

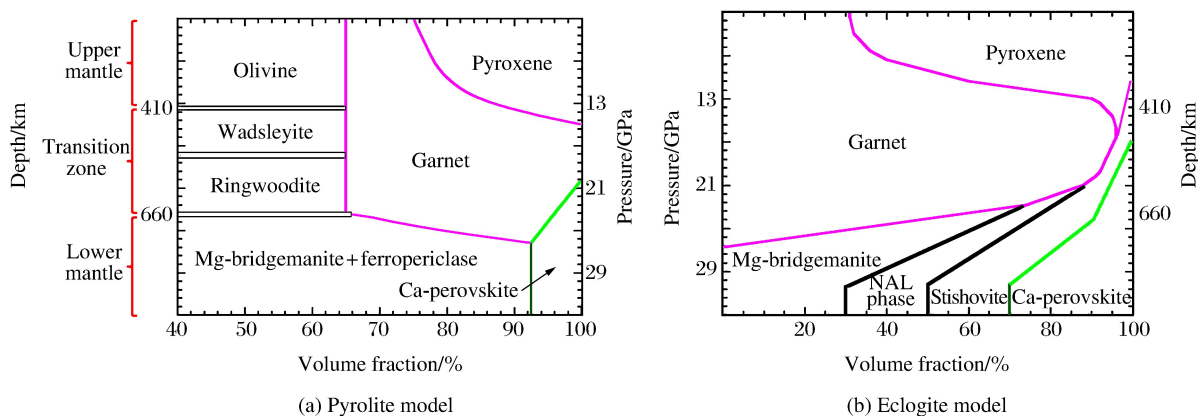


图 1 上地幔和过渡带在地幔岩模型(Pyrolite 模型和 Eclogite 模型)中的矿物组成(根据文献[10]修改)

Fig. 1 Mineral composition of the upper mantle and transition zone in pyrolite models including Pyrolytic model and Eclogite model (modified from Ref. [10])

本文较系统地总结前人对石榴子石系列矿物状态方程的研究成果, 主要包括钙系列和铝系列石榴子石矿物的 p - V / p - V - T 状态方程研究, 分析组分和含水对石榴子石矿物状态方程参数的影响, 总结石榴子石状态方程研究中存在的问题, 并给出研究展望, 以期对今后石榴子石系列矿物状态方程研究有所帮助。需要指出的是, 本文中所归纳总结的研究成果仅针对通过 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)技术获得的石榴子石系列矿物状态方程研究结果, 其他实验方法(如布里渊散射、弹性波速测量等)获得的研究结果不在本文的讨论范围之内。

1 石榴子石的晶体结构及组分特征

石榴子石是一族岛状结构硅酸盐矿物的总称, 它们的晶体结构相似, 化学分子式可写成 $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$, X 位置一般为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等二价阳离子, 而 Y 位置一般为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等三价阳离子, Z 位置一般为 Si^{4+} 等四价阳离子。石榴子石属于等轴晶系, 空间群为 $Ia3d$ 。其结构特征为: 孤立的 $[\text{ZO}_4]$ 四面体在晶体内部呈岛状分布构成骨架, 以三价阳离子为中心离子的 $[\text{YO}_6]$ 八面体连接 $[\text{ZO}_4]$ 四面体, $[\text{ZO}_4]$ 四面体与 $[\text{YO}_6]$ 八面体间形成 $[\text{XO}_8]$ 十二面体空隙, 二价阳离子占据其中, 可将此空隙视为畸变立方体, 具体结构如图 2 所示。另外, 在超硅石榴子石矿物的晶格中, Si^{4+} 同时占据 6 配位的 Y 位置和 4 配位的 Z 位置。

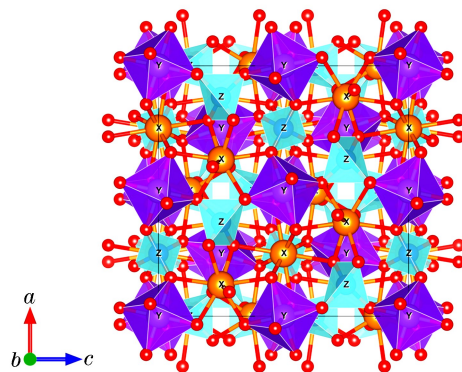


图 2 石榴子石矿物的晶体结构(红球表示氧原子)
Fig. 2 Crystal structure of garnet
(The red sphere is the oxygen atom)

依据 X 位置和 Y 位置阳离子的特征,可将目前已知的石榴子石族矿物分为两类:钙系列石榴子石($\text{Ca}_3[\text{M}]_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \dots$)和铝系列石榴子石($[\text{M}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \dots$)^[16]。这两类石榴子石是自然界中分布非常广泛的石榴子石。天然矿物一般不是纯的端元组分石榴子石,而是不同石榴子石端元组分形成的固溶体矿物。这些固溶体矿物有时会形成一些新的矿物变种,如翠绿色的翠榴石 $\text{Ca}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Demantoid)、水钙铝榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ (Hydrogrossular) 等。石榴子石主要成分的不同造成不同种类石榴子石呈现出丰富多彩的颜色。石榴子石成分发生变化的主要原因是形成石榴子石的温度和压力,特别是压力的差异,造成石榴子石成分在空间上呈现一定的规律性^[17]。在高压环境下,离子半径较小的阳离子(Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+})比离子半径较大的阳离子(Ca^{2+})更易进入晶格,并呈稳定的 8 配位;而在低压环境下,离子半径较大的阳离子进入晶格形成 8 配位时的稳定性远高于离子半径较小的阳离子。因此,对于不同端元组成的石榴子石矿物而言,钙系列石榴子石主要形成于酸性岩浆岩、接触变质岩和热液脉(压力一般小于 0.5 GPa),而铝系列石榴子石则主要形成于低级至中高级区域变质岩及金伯利岩^[17]。

2 石榴子石状态方程研究进展

2.1 p - V 状态方程研究

20 世纪 90 年代以前,受实验技术的限制,石榴子石状态方程研究主要集中于各端元组分及部分二端元石榴子石固溶体的 p - V 状态方程(见表 1)。表 1 中: V_0 为常温常压下的单胞体积; K_0 为体弹模量; K'_0 为体弹模量的压力导数。

20 世纪 70 年代早期,主要侧重于天然成分石榴子石的 p - V 状态方程,代表性工作有 Takahashi 等^[18]对天然镁铝榴石($\text{Prp}_{60}\text{Alm}_{31}$)和天然铁铝榴石($\text{Prp}_{22}\text{Alm}_{72}$)的 p - V 状态方程研究,Duba 等^[19]对天然富镁石榴子石的研究,以及 Weaver 等^[20]对两组天然钙铝榴石(Grs_{90} 和 Grs_{97}) p - V 状态方程的研究。到了 20 世纪 70 年代中后期,开始对人工合成的石榴子石样品进行 p - V 状态方程研究,代表性工作有 Sato 等^[21]、Hazen 等^[22]以及 Levien 等^[23]对合成镁铝榴石(Prp_{100})和合成铁铝榴石(Alm_{100})的 p - V 状态方程研究。20 世纪 90 年代,石榴子石 p - V 状态方程的研究重点转移到人工合成石榴子石的各端元组分,代表性工作有:Leger 等^[24]对合成镁铝榴石(Prp_{100})、锰铝榴石(Spe_{100})、钙铬榴石(Uva_{100}) p - V 状态方程的研究,Zhang 等^[25]对合成镁铝榴石(Prp_{100})、铁铝榴石(Alm_{100})、锰铝榴石(Spe_{100})、钙铝榴石(Grs_{100})、钙铁榴石(And_{100}) p - V 状态方程的研究。21 世纪初,石榴子石 p - V 状态方程的研究重点又转移到石榴子石二端元固溶体系列组分上,代表性工作有:Fan 等^[26]对 3 组不同成分天然钙铝-钙铁榴石($\text{Grs}_{14}\text{And}_{84}$ 、 $\text{Grs}_{34}\text{And}_{64}$ 、 $\text{Grs}_{63}\text{And}_{34}$)固溶体系列 p - V 状态方程的研究,Huang 等^[27]对 3 组不同成分合成镁铝-铁铝榴石($\text{Prp}_{83}\text{Alm}_{17}$ 、 $\text{Prp}_{54}\text{Alm}_{46}$ 、 $\text{Prp}_{30}\text{Alm}_{70}$)固溶体系列 p - V 状态方程的研究,以及 Milani 等^[28]对 3 组不同成分合成镁铝-铁铝榴石(Prp_{100} 、 $\text{Prp}_{60}\text{Alm}_{40}$ 、 Alm_{100})固溶体系列 p - V 状态方程的研究。

截至目前,对于石榴子石 p - V 状态方程的研究主要集中在两大系列石榴子石矿物(钙系列和铝系列石榴子石)上,而对其他组分石榴子石 p - V 状态方程的研究相对较少,代表性研究有 Olijnyk 等^[29]对合成的水钙铝榴石(Kat_{100}) p - V 状态方程的研究,Yagi 等^[30]对合成的超硅石榴子石(Maj_{100}) p - V 状态方程的研究,以及 Hazen 等^[31]对合成的不同组分超硅石榴子石(Na-Maj 、 My-Na Maj 、 Ca-Maj 、 Mg-Maj) p - V 状态方程的研究。

2.2 p - V - T 状态方程研究

20 世纪 90 年代末至 21 世纪初,随着加温实验技术的发展,石榴子石单端元组分及固溶体的 p - V - T 状态方程研究逐渐开展起来,如表 2 所示,其中 α_0 为热膨胀系数。

表 1 常温高压条件下不同组分石榴子石的弹性参数

Table 1 Elastic parameters of garnets with different chemical compositions at room temperature and high pressure

Sample	Composition	V_0/nm^3	K_0/GPa	K'_0	Ref.
Natural Prp			175		[19]
Natural Prp		1.5093(3)	173.7(32)	4.0 ^a	[31]
Natural Prp	Prp ₆₇ Alm ₂₀ Grs ₁₁	1.5377(6)	179(3)	4.0 ^a	[32]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀		171(3)	1.8(7)	[21]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀	1.5034(5)	175(1)	4.5(5)	[23]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀		175 ^a	3.3(10)	[24]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀	1.5029(3)	171(2)	4.4(2)	[25]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀	1.50615(16)	163.7(17)	6.4(4)	[28]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀	1.5027	190(6)	5.45 ^a	[18]
Synthetic Alm	Alm ₁₀₀		175(7)	1.5(16)	[21]
Synthetic Alm	Alm ₁₀₀	1.5286	185(3)	4.2(3)	[25]
Synthetic Alm	Alm ₁₀₀	1.53352(1)	172.6(15)	5.8(5)	[28]
Synthetic Alm	Alm ₁₀₀	1.5336	168(5)	5.45 ^a	[18]
Natural Prp-Alm	Prp ₆₀ Alm ₃₁	1.5292	177(6)	5.45 ^a	[18]
Natural Prp-Alm	Prp ₂₂ Alm ₇₂	1.5300	173(6)	5.45 ^a	[18]
Synthetic Prp-Alm	Prp ₈₃ Alm ₁₇	1.511(1)	172(4)	4.3 ^a	[27]
Synthetic Prp-Alm	Prp ₅₄ Alm ₄₆	1.515(2)	174(2)	4.3 ^a	[27]
Synthetic Prp-Alm	Prp ₃₀ Alm ₇₀	1.526(1)	183(2)	4.3 ^a	[27]
Synthetic Prp-Alm	Prp ₆₀ Alm ₄₀	1.51632(13)	167.2(17)	5.6(5)	[28]
Natural Spe	Spe ₉₃	1.5730	171(1)	5.4(2)	[33]
Synthetic Spe	Spe ₁₀₀		171.8 ^a	7.4(10)	[24]
Synthetic Spe	Spe ₁₀₀	1.5636	183(4)	5.1(6)	[25]
Natural Grs	Grs ₉₀	1.6644	173(2)	4.25 ^a	[20]
Natural Grs	Grs ₉₇	1.6623	175(4)	4.25 ^a	[20]
Synthetic Grs	Grs ₁₀₀		168(25)	6.2(4)	[29]
Synthetic Grs	Grs ₁₀₀	1.6602	170(4)	5.2(6)	[25]
Natural And	And ₁₀₀	1.7476(5)	159(2)	4.0 ^a	[32]
Synthetic And	And ₁₀₀	1.7513	162(5)	4.4(7)	[25]
Natural Grs-And	Grs ₁₄ And ₈₄	1.6848(3)	166(2)	4.0 ^a	[26]
Natural Grs-And	Grs ₃₄ And ₆₄	1.6909(4)	168(3)	4.0 ^a	[26]
Natural Grs-And	Grs ₆₃ And ₃₄	1.6992(5)	173(2)	4.0 ^a	[26]
Natural Uva	Uva ₆₂ Grs ₃₅	1.6975	160(1)	5.8(1)	[33]
Synthetic Uva	Uva ₁₀₀		162 ^a	4.7(7)	[24]
Synthetic Kat	Kat ₁₀₀		66(4)	4.1(5)	[29]
Synthetic Maj	Maj ₁₀₀	1.5131	161.2	4.0 ^a	[30]
Synthetic Maj		1.5470(3)	164.8(34)	4.0 ^a	[31]
Synthetic My-Na Maj		1.5054(2)	175.1(13)	4.0 ^a	[31]
Synthetic Na-Maj		1.4855(3)	191.5(25)	4.0 ^a	[31]
Synthetic Ca-Maj		1.5246(5)	169.3(34)	4.0 ^a	[31]

Note: The superscript "a" represents the value was fixed in the equation of state fitting. Prp, Alm, Spe, Grs, And, Uva, Kat, and Maj stand for pyrope, almandine, spessartine, grossular, andradite, uvarovite, katoite, and majorite, respectively.

Wang 等^[34]通过大腔体压机结合同步辐射装置,在 11 GPa、1 163 K 条件下对 2 种组分的镁铝榴石-超硅石榴子石固溶体样品(Prp₁₀₀、Prp₆₂Maj₃₈)进行了 p - V - T 状态方程研究,获得了 K_0 、 K'_0 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 α_0 等热弹性参数。Zou 等^[35]、Gréaux 等^[36-37]、Dymshits 等^[38]以及 Arimoto 等^[39]也用类似的技术分别对人工合成的钙铝榴石(Gr_{S100})、镁铝榴石(Prp₁₀₀)、锰铝榴石(Spe₁₀₀)、富钠的超硅石榴子石(Na-Maj)和铁铝榴石(Alm₁₀₀)进行了原位高温高压同步辐射 XRD 研究,获得了这几种端元组分石榴子石在实验温度及压力范围内的 K_0 、 K'_0 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 α_0 等热弹性参数。Pavese 等^[40]则采用金刚石压腔电阻外加热方法,结合同步辐射角度色散 XRD 技术,对天然钙铁榴石(And₉₉)和钙铝榴石(Gr_{S97} Alm₃)样品进行了 p - V - T 状态方程研究,获得了两种天然石榴子石样品在实验温度及压力范围内的 K_0 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 α_0 等一系列热弹性参数。随后,Fan 等^[41-44]利用北京同步辐射装置(BSRF)高压实验站(4W2)上的电阻外加热装置,结合同步辐射角度色散 XRD 技术,分别对天然铁铝榴石(Alm₈₆Prp₇Spe₇)、天然锰铝-铁铝榴石固溶体(Spe₃₈ Alm₆₂和 Spe₆₄ Alm₃₆)、合成的钙铬榴石(Uva₁₀₀)以及合成的钙铝-钙铁榴石固溶体(Gr_{S50} And₅₀)进行了原位高温高压 XRD 实验,在获得各自 K_0 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 α_0 等热弹性参数的基础上,初步讨论了在镁铝-锰铝-铁铝榴石固溶体以及钙铝-钙铁-钙铬榴石固溶体中组分变化对热弹性参数的影响。Du 等^[45]也采用金刚石压腔装置结合同步辐射 XRD 技术,在常温高压及常压高温条件下对合成的镁铝-钙铝榴石固溶体进行了研究,进一步讨论了在镁铝-钙铝榴石固溶体中组分变化对其 K_0 、 α_0 的影响;然而他们的 XRD 实验是在常温高压及常压高温条件下完成的,而不是高温高压条件,因此未能获得镁铝-钙铝榴石固溶体的 $(\partial K/\partial T)_p$ 等热弹性参数值。最近,Fan 等^[46]同样利用电阻外加热装置结合同步辐射角度色散 XRD 技术对人工合成的水含量(质量分数)为 0.09% 的镁铝榴石样品(Prp₁₀₀)进行了原位高温高压实验研究,在获得 K_0 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 α_0 等热弹性参数的基础上,初步讨论了含水对镁铝榴石热弹性参数以及上地幔密度模型的影响。

表 2 高温高压下不同组分石榴子石的热弹性参数

Table 2 Thermoelastic parameters of garnets with different chemical compositions at high temperature and high pressure

Sample	Composition	V_0/nm^3	K_0/GPa	K'_0	$(\partial K/\partial T)_p/$ (GPa · K ⁻¹)	$\alpha_0/$ (10 ⁻⁵ K ⁻¹)	Ref.
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀	1.503 1(5)	170(2)	5.0 ^a	-0.020(3)	2.30(20)	[34]
Synthetic Prp	Prp ₁₀₀	1.500 7(19)	164(9)	4.9(12)	-0.024(13)	2.97(45)	[35]
Synthetic Alm	Alm ₁₀₀	1.531 05(7)	179(3)	4.0 ^a	-0.043(14)	2.60(50)	[39]
Natural Alm	Alm ₈₆ Prp ₇ Spe ₇	1.539 6(9)	177(2)	4.0 ^a	-0.032(16)	3.10(70)	[41]
Synthetic Spe	Spe ₁₀₀	1.564 96 ^a	171(4)	5.3(8)	-0.049(7)	2.46(54)	[37]
Natural Spe-Alm	Spe ₃₈ Alm ₆₂	1.544 6(6)	180(4)	4.0(4)	-0.028(5)	3.16(14)	[42]
Natural Spe-Alm	Spe ₆₄ Alm ₃₆	1.557 7(9)	176(4)	4.0(5)	-0.029(5)	3.04(16)	[42]
Synthetic Grs	Grs ₁₀₀	1.663 0(10)	159.7(4.0)	5.10(48)	-0.021(2)	2.77(24)	[36]
Natural Grs	Grs ₉₇ Alm ₃	1.666 08 ^a	168.2(1.7)	4.0 ^a	-0.016(3)	2.78(2)	[40]
Natural And	And ₉₉	1.754 05 ^a	158.0(1.5)	4.0 ^a	-0.020(3)	3.16(2)	[40]
Synthetic Grs-And	Grs ₅₀ And ₅₀	1.706 9(2)	164(2)	4.7(2)	-0.018(2)	2.94(7)	[44]
Synthetic Prp-Grs	Prp ₈₀ Grs ₂₀	1.539 4(2)	159.1(2)	4.4 ^a		2.382(11)	[45]
Synthetic Prp-Grs	Prp ₆₀ Grs ₄₀	1.578 4(2)	161.8(1)	4.4 ^a		2.425(4)	[45]
Synthetic Prp-Grs	Prp ₄₀ Grs ₆₀	1.612 0(2)	160.7(1)	4.4 ^a		2.258(1)	[45]
Synthetic Prp-Grs	Prp ₂₀ Grs ₈₀	1.638 4(2)	158.3(1)	4.4 ^a		2.129(33)	[45]
Synthetic Uva	Uva ₁₀₀	1.736 8(8)	162(3)	4.3(4)	-0.021(4)	2.72(14)	[43]
Synthetic hydrous Prp	Prp ₁₀₀	1.505 4(3)	162(1)	4.9(2)	-0.018(4)	3.20(10)	[46]
Synthetic Na-Maj	Na-Maj	1.475 88	184(4)	3.8(6)	-0.023(5)	3.22(20)	[38]

Note: The superscript "a" represents the value was fixed in the equation of state fitting.

2.3 组分对石榴子石 p - V - T 状态方程参数的影响

表1和表2分别总结了前人获得的常温高压和高温高压条件下石榴子石各端元以及固溶体系列的 p - V 状态方程和 p - V - T 状态方程参数。从表1和表2中可以看出,不同组分石榴子石矿物的 p - V - T 状态方程参数各不相同。

2.3.1 组分对石榴子石体弹模量的影响

(1) 镁铝-铁铝榴石二端元固溶体(Prp-Alm)

Takahashi 等^[18]利用金刚石压腔结合 X 射线单晶衍射技术,在常温高压(最高压力 32.8 GPa)条件下对 4 组不同组分的石榴子石样品进行了 p - V 状态方程研究,通过状态方程拟合,在固定 $K'_0=5.45$ 的情况下,得到其 K_0 分别为 190(6)GPa(Prp₁₀₀)、177(6)GPa(Prp₆₀ Alm₃₁)、173(6)GPa(Prp₂₂ Alm₇₂)、168(5)GPa(Alm₁₀₀),由此推断镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的 K_0 随着铁铝榴石含量的增加而减小。然而,Takahashi 等^[18]在高压实验中未使用垫片,这对实验结果的影响非常大,因此所得结论并不准确。近期,Huang 等^[27]采用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在常温高压(最高压力 21 GPa)下对 3 组不同组分的合成镁铝-铁铝榴石二端元固溶体样品进行了 p - V 状态方程研究,通过状态方程拟合,在固定 $K'_0=5.45$ 的情况下,得到其 K_0 分别为 172(4)GPa(Prp₈₃ Alm₁₇)、174(2)GPa(Prp₅₄ Alm₄₆)、183(2)GPa(Prp₃₀ Alm₇₀),镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的 K_0 随着铁铝榴石含量的增加而增大,并且获得了镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的体弹模量随铁铝榴石组分变化的关系式(见图3),即 $K_0=170.5(2.6)+0.12(4)x_{\text{Alm}}$ (x_{Alm} 为铁铝榴石的摩尔分数)。最近,Milani 等^[28]对另外 3 组不同成分的合成镁铝-铁铝榴石二端元固溶体样品(Prp₁₀₀、Prp₆₀ Alm₄₀、Alm₁₀₀)进行 p - V 状态方程研究后,证实了 Huang 等^[27]的结论。另外,总结表1和表2中前人对镁铝榴石和铁铝榴石端元组分的研究结果可知:镁铝榴石端元组分的 K_0 为 164~175 GPa,而铁铝榴石端元组分的 K_0 为 173~185 GPa。与镁铝榴石相比,铁铝榴石的 K_0 明显更大,与 Huang 等^[27]和 Milani 等^[28]得出的结论一致。

(2) 锰铝-铁铝榴石二端元固溶体(Spe-Alm)

Fan 等^[42]利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在最高温度为 800 K、最高压力达 16.2 GPa 的条件下,对两组不同组分的天然锰铝-铁铝榴石固溶体矿物(Spe₆₄ Alm₃₆和 Spe₃₈ Alm₆₂)进行了 p - V - T 状态方程研究,通过高温三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合,获得了两组矿物的 p - V - T 状态方程参数(见表2)。在总结前人关于锰铝榴石和铁铝榴石端元组分研究成果的基础上,Fan 等^[42]发现:随着铁铝榴石组分的增加,锰铝-铁铝榴石固溶体矿物的 K_0 随之增大,从锰铝榴石端元组分的 172 GPa 增大到铁铝榴石端元组分的 185 GPa;同时计算出锰铝-铁铝榴石固溶体系列矿物的 K_0 随铁铝榴石组分变化的关系式,即 $K_0(\text{GPa})=171.6(1.6)+0.11(3)x_{\text{Alm}}$,如图4所示。

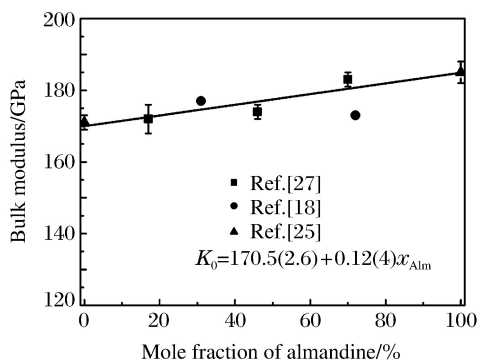


图3 镁铝-铁铝榴石固溶体体弹模量随铁铝榴石摩尔分数的变化^[27]

Fig. 3 Bulk modulus vs. mole fraction of almandine for almandine-pyrope binary system^[27]

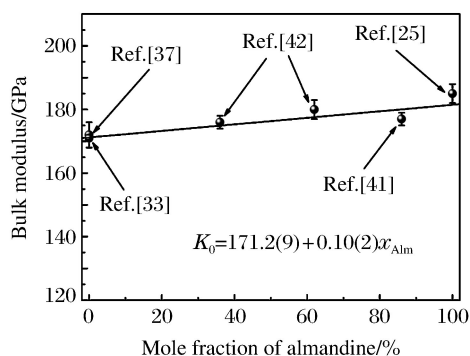


图4 锰铝-铁铝榴石固溶体体弹模量随铁铝榴石摩尔分数的变化^[42]

Fig. 4 Bulk modulus vs. mole fraction of almandine for spessartine-almandine binary system^[42]

(3) 钙铝-钙铁榴石二端元固溶体(Grs-And)

总结表 1 和表 2 中钙铝榴石和钙铁榴石端元组分的研究结果可知:钙铝榴石端元组分的 K_0 为 168~175 GPa,而钙铁榴石端元组分的 K_0 为 159~162 GPa。前人获得的钙铝榴石和钙铁榴石两端元矿物的 K_0 存在较大差别,分析其原因主要是:高压实验中所采用的传压介质不同,有甲醇-乙醇(体积比 4:1),也有氩气,静水压条件的不同将对实验结果产生影响;此外,实验样品组分也有细微差别,有些实验样品是天然矿物,难免含有其他微量元素(如 Mg、Mn 等),而组分上的差别也会对实验结果产生影响。相比于钙铁榴石,钙铝榴石的 K_0 差异总体上明显更大。Fan 等^[26,44]利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,分别在常温高压(约 13.7 GPa)以及高温高压(900 K、22.8 GPa)条件下对 3 组天然钙铝-钙铁榴石固溶体矿物($\text{Grs}_{14}\text{And}_{84}$ 、 $\text{Grs}_{34}\text{And}_{64}$ 和 $\text{Grs}_{63}\text{And}_{37}$)和 1 组合成钙铝-钙铁榴石固溶体矿物($\text{Grs}_{50}\text{And}_{50}$)进行了 p - V 状态方程和 p - V - T 状态方程研究,获得了 4 组钙铝-钙铁榴石固溶体系列矿物的状态方程参数(见表 1 和表 2),结合前人关于钙铝榴石和钙铁榴石端元组分的研究结果,发现随着钙铝榴石组分的增加,钙铝-钙铁榴石固溶体矿物的 K_0 随之增大,并且得出钙铝-钙铁榴石固溶体的 K_0 随钙铝榴石组分变化的关系式,即 $K_0(\text{GPa})=163.7(7)+0.14(2)x_{\text{Grs}}$,其中 x_{Grs} 为钙铝榴石在钙铝-钙铁榴石固溶体系列矿物中的摩尔分数,如图 5 所示。

(4) 镁铝-钙铝榴石二端元固溶体(Prp-Grs)

Du 等^[45]利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在常温高压(约 10 GPa)条件下对合成的镁铝榴石(Prp_{100})和钙铝榴石(Grs_{100})端元组分以及 4 组不同组分的镁铝-钙铝榴石固溶体($\text{Prp}_{80}\text{Grs}_{20}$ 、 $\text{Prp}_{60}\text{Grs}_{40}$ 、 $\text{Prp}_{40}\text{Grs}_{60}$ 、 $\text{Prp}_{20}\text{Grs}_{80}$)进行了 p - V 状态方程研究,获得了不同组分镁铝-钙铝榴石固溶体矿物的状态方程参数(见表 2)。进一步分析发现,4 组不同组分的镁铝-钙铝榴石固溶体样品的 K_0 比两组端元组分样品(镁铝榴石和钙铝榴石)的 K_0 小,但镁铝-钙铝榴石二元固溶体系的 K_0 并未表现出随镁铝榴石或钙铝榴石组分规律性变化的趋势(见图 6)。另外,总结表 1 和表 2 中镁铝榴石和钙铝榴石端元组分的研究结果可知:镁铝榴石端元组分的 K_0 的变化范围为 171~175 GPa,而钙铝榴石端元组分的 K_0 的变化范围为 168~175 GPa,两种端元组分的 K_0 在各自误差范围内比较一致,与 Du 等^[45]的结论一致。

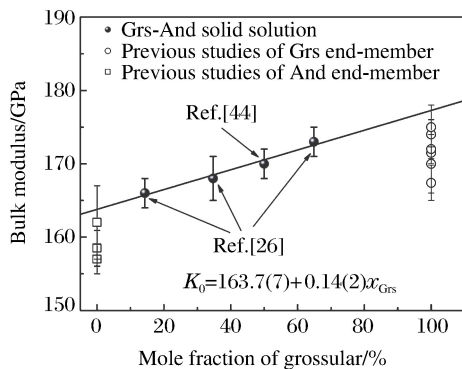


图 5 钙铝-钙铁榴石固溶体体弹模量随钙铝榴石摩尔分数的变化^[44]

Fig. 5 Bulk modulus vs. mole fraction of grossular for grossular-andradite binary system^[44]

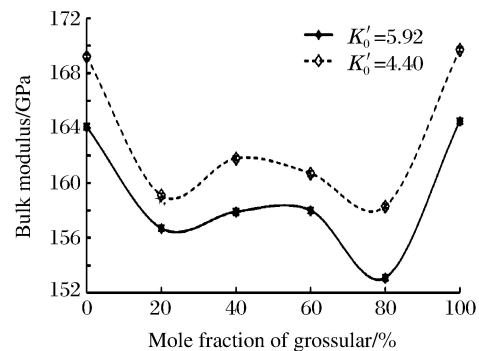


图 6 镁铝-钙铝榴石固溶体体弹模量随钙铝榴石摩尔分数的变化^[45]

Fig. 6 Bulk modulus vs. mole fraction of grossular for pyrope-grossular binary system^[45]

以上总结了镁铝-铁铝榴石二端元固溶体、锰铝-铁铝榴石二端元固溶体、钙铝-钙铁榴石二端元固溶体以及镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的 K_0 与组分变化的关系。目前认为,阳离子位置上原子的有效离子半径和电负性的不同是造成 K_0 与组分关系变化的可能原因^[42-44,47]。阳离子位置上原子的有效离子半径越大,阳离子与阴离子(如: O^{2-})所形成的化学键键长越大,抗压缩能力越小,晶体更容易被压缩;电负性则体现元素原子在分子中对成键电子的吸引能力^[48],且元素的电负性数值越大,原子在形成

化学键时对成键电子的吸引力越强,阳离子与阴离子之间的电子密度越大,晶体具有更高的抗压能力。比如:锰铝-铁铝榴石二端元固溶体矿物中,铁铝榴石中 $\text{Fe}^{2+}(\text{VIII})$ 的有效离子半径为 0.092 nm,小于锰铝榴石中 $\text{Mn}^{2+}(\text{VIII})$ 的有效离子半径(0.096 nm)^[49],造成锰铝榴石中 $\text{Mn}^{2+}(\text{VIII})-\text{O}$ 的平均键长($\text{Mn}-\text{O}(1)$ 和 $\text{Mn}-\text{O}(2)$ 的键长分别为 0.224 1 和 0.242 6 nm)大于铁铝榴石中 $\text{Fe}^{2+}(\text{VIII})-\text{O}$ 的平均键长($\text{Fe}-\text{O}(1)$ 和 $\text{Fe}-\text{O}(2)$ 的键长分别为 0.221 0 和 0.235 7 nm)^[50],因此锰铝榴石中 $\text{Mn}^{2+}(\text{VIII})-\text{O}$ 键的强度比铁铝榴石中 $\text{Fe}^{2+}(\text{VIII})-\text{O}$ 键弱。另外,锰铝榴石中 Mn 原子的电负性(1.55)明显小于铁铝榴石中 Fe 原子的电负性(1.83)^[48]。以上两个因素都使铁铝榴石更难被压缩,最终造成随着铁铝榴石组分的增加,锰铝-铁铝榴石固溶体的 K_0 随之增大。另外,在镁铝-钙铝榴石二端元固溶体矿物中,镁铝榴石中 $\text{Mg}^{2+}(\text{VIII})$ 的有效离子半径为 0.065 nm,小于钙铝榴石中 $\text{Ca}^{2+}(\text{VIII})$ 的有效离子半径(0.099 nm)^[49];镁铝榴石中 Mg 原子的电负性(1.55)明显大于钙铝榴石中 Ca 原子的电负性(1.00)^[48]。然而与其他二端元固溶体不同的是,镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的 K_0 随着钙铝榴石组分增加呈现非单调变化趋势。Du 等^[45]将其归结为镁铝-钙铝榴石二端元固溶体样品存在过量晶胞体积(Positive Excess Volume),导致其更容易被压缩。目前对于镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的相关报道较少,值得深入开展相关研究。

2.3.2 组分对石榴子石热膨胀系数及体弹模量的温度导数的影响

表 2 总结了不同组分石榴子石端元以及固溶体组分的 $(\partial K/\partial T)_p$ 和 α_0 。从表 2 可以发现:对于具有不同组分的石榴子石,除了 Gréaux 等^[37]关于锰铝榴石端元组分以及 Arimoto 等^[39]关于铁铝榴石端元组分的 $(\partial K/\partial T)_p$ 实验结果明显偏大外,其他组分石榴子石(端元组分以及固溶体)的 $(\partial K/\partial T)_p$ 的变化范围为 $-0.032 \sim -0.018$ GPa/K,未表现出随组分的规律性变化。Gréaux 等^[37]认为,锰铝榴石端元组分的 $(\partial K/\partial T)_p$ 相对其他组分偏大的主要原因可能是高温下锰铝榴石的结构发生弛豫,但该分析仍需进一步的实验研究加以确认。从表 2 还可以看出,具有不同组分石榴子石矿物的 α_0 各不相同,呈现出较大的变化范围($2.13 \times 10^{-5} \sim 3.16 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$),同样也未表现出随组分的规律性变化。但必须认识到,针对石榴子石系列矿物的 p - V - T 状态方程研究在最近十几年才逐渐开展,现有的工作仅针对其中少数石榴子石端元和二端元固溶体,实验数据不够充分,数据质量良莠不齐,研究缺乏系统性;此外,高温高压实验比常温高压实验复杂得多,对实验结果的影响因素也更多。因此,对于组分对石榴子石 p - V - T 状态方程参数的具体影响,需要结合最新的实验手段(如同步辐射单晶 XRD 方法),系统研究不同组分石榴子石矿物的 p - V - T 状态方程后,才能获得更合理的结论。

2.3.3 含水对石榴子石 p - V - T 状态方程参数的影响

自从 Griggs 等^[51]首次发现名义无水矿物(NAMs)中可以含水后,人们逐渐认识到 NAMs 中的结构 OH 很可能是深部地球(尤其是上地幔)中水的重要赋存方式,对地球深处许多地质作用过程有显著影响。现在人们已经普遍接受 NAMs 中可以含有一定量的结构水,其中就包括石榴子石。

Olijnyk 等^[29]通过同步辐射能量色散 XRD 技术,在最高压力达 42.3 GPa 的条件下对水钙铝榴石(Katoite, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$)样品进行了 p - V 状态方程研究,得到 $K_0 = 66$ GPa,明显小于钙铝榴石(Grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)端元组分的 K_0 (168~175 GPa)。由此可以看出,钙铝榴石含水,即 $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ 取代钙铝榴石中的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$,将对其 K_0 产生非常明显的影响。特别指出的是, $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ 广泛取代 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 一般只发生在钙铝榴石组分中,在其他石榴子石系列矿物中很少出现^[29]。一般情况下,水以 H 缺陷的形式存在于石榴子石的晶体结构中。比如, Fan 等^[46]利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在最高温度为 900 K、最高压力达 16.8 GPa 的条件下首次对含水量为 0.09% 的镁铝榴石样品进行了 p - V - T 状态方程研究,通过与前人关于无水镁铝榴石样品的状态方程参数进行对比(见表 2),可以发现:含水镁铝榴石样品的 K_0 比无水镁铝榴石的 K_0 小;而相较于前人普遍认为的无水镁铝榴石的 K'_0 ($K'_0 = 4$),含水镁铝榴石的 K'_0 ($K'_0 = 5$) 明显更大;含水镁铝榴石和无水镁铝榴石的 $(\partial K/\partial T)_p$ 和 α_0 在各自的误差范围内较为一致,无明显差异。因此, Fan 等^[46]推断镁铝榴石是否含水可能对 K_0 及 K'_0 产生较明显的影响,而对 $(\partial K/\partial T)_p$ 和 α_0 的影响很小。

3 结论与展望

综上所述,石榴子石状态方程的研究越来越广泛而深入,其发展趋势是:由石榴子石的 p - V 状态方程逐渐向 p - V - T 状态方程发展,实验条件更接近地球内部的温度和压力条件;研究对象从以单端元组分的石榴子石为主逐渐向二端元甚至三端元石榴子石发展,其成分更接近天然石榴子石。

尽管如此,石榴子石的状态方程研究仍然存在许多不足之处。

(1) 石榴子石的 p - V - T 状态方程研究较少,并且相关研究集中在单端元组分的石榴子石上,仅有几例关于二端元石榴子石固溶体(Prp-Alm、Spe-Alm 和 Grs-And) p - V - T 状态方程的研究报道^[41-42,44],不同组分二端元石榴子石固溶体的 p - V - T 状态方程研究仍然非常缺乏。并且,截至目前,对于含水石榴子石 p - V - T 状态方程的相关研究仅见 Fan 等^[46]关于含水镁铝榴石一项工作,具有不同含水量的石榴子石的 p - V - T 状态方程研究尚未引起重视。

(2) 虽然镁铝-铁铝榴石二端元固溶体、锰铝-铁铝榴石二端元固溶体以及钙铝-钙铁榴石二端元固溶体的 K_0 随组分变化呈现出规律性,但是不同研究者获得的结果差别很大(见表 1)。更为异常的是,镁铝-钙铝榴石二端元固溶体表现出与上述二端元固溶体系列不同的行为:随着组分的变化, K_0 并未呈现出规律性变化趋势,并且明显比镁铝榴石和铁铝榴石两端元样品的 K_0 小^[45]。尽管 Du 等^[45]将其归结为镁铝-铁铝榴石二端元固溶体样品存在过量晶胞体积,导致其更容易被压缩,但是与其他钙系列石榴子石固溶体的 K_0 相比,Du 等^[45]获得的镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的 K_0 明显偏低(见表 1),此外镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的状态方程研究仅见此一例,其 K_0 与成分的关系仍需进一步系统研究。

(3) 玄武岩和金伯利岩中的地幔包体、金刚石中的矿物包体以及(超)高压榴辉岩中的石榴子石成分以富集镁铝-铁铝-钙铝(Prp-Alm-Grs)三端元为特征,并且石榴子石的端元组成均显示出较大的组分变化范围,其中镁铝榴石、铁铝榴石和钙铝榴石的摩尔分数(见图 7)分别为 10%~80%、10%~70% 和

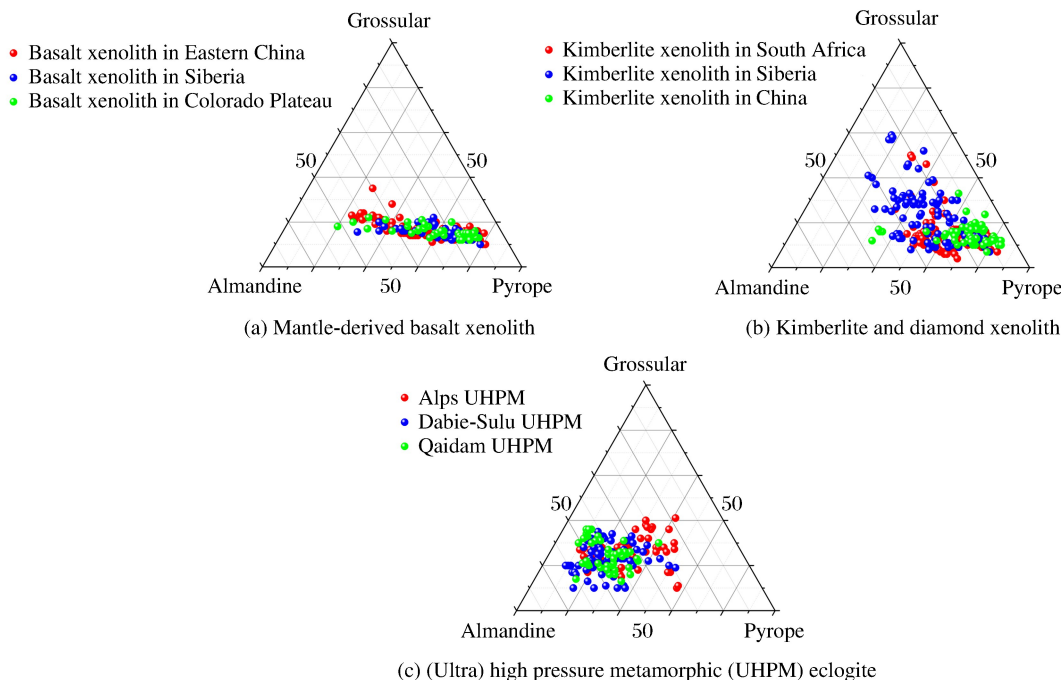


图 7 玄武岩中地幔岩包体(a)、金伯利岩中地幔包体和金刚石包体(b)以及(超)高压变质带榴辉岩(c)中石榴子石的端元组成(涉及的参考文献:[52-55](玄武岩包体)、[56-59](金伯利岩和金刚石包体)、[60-63]((超)高压变质带榴辉岩))

Fig. 7 Composition of garnets from the mantle-derived basalt xenolith (a), kimberlite and diamond xenolith (b) and (ultra) high pressure metamorphic (UHPM) eclogite (c) (Corresponding reference: [52-55] (mantle-derived basalt xenolith), [56-59] (kimberlite and diamond xenolith), [60-63] ((ultra) high pressure metamorphic eclogite).)

10%~60%。目前针对石榴子石的 p - V - T 状态方程研究仍主要集中在单端元及少量二端元组分上,未见关于 Prp-Alm-Grs 等三端元石榴子石固溶体 p - V - T 状态方程的系统研究。因此,现有的地幔岩和榴辉岩的热弹性性质都是依据单端元或二端元石榴子石的热弹性性质获得。以单端元或二端元石榴子石的热弹性性质(K_0 、 K'_0 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 α_0 与组分的变化关系)代替三端元石榴子石固溶体的热弹性性质以讨论地幔岩和榴辉岩的热弹性性质,进一步约束上地幔和俯冲带的状态、性质及地球动力学过程很可能带来较大的偏差。

在高温高压实验技术水平不断进步的今天,同步辐射单晶 XRD 技术已成为物理学、化学、材料科学以及地球科学研究领域的重要技术手段。相对于同步辐射粉晶 XRD 方法,同步辐射单晶 XRD 方法不但能克服衍射数据重叠、样品择优取向等缺陷,而且能够获得更高的数据精度(高信噪比),完成晶体样品的结构解析(如晶胞参数、空间群、原子坐标、原子占位等),甚至电荷密度分布研究,得到更多的有关化学键、电荷分布及其变化等信息^[64]。利用同步辐射单晶 XRD 实验技术,在高温高压条件下对不同含水量、不同组分含量的二端元和三端元石榴子石矿物进行系统的 p - V - T 状态方程研究,将有望成为今后石榴子石状态方程研究的主要方向。

感谢中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 4W2 线站的刘景研究员、李晓东副研究员、李延春副研究员等在同步辐射高温高压 X 射线衍射实验中给予的帮助!

参考文献:

- [1] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 谢鸿森, 侯渭, 周文戈, 等. 地球深部物质科学——在静高压大腔体实验研究方面的某些进展 [J]. 地学前缘, 2000, 7(1): 217-228.
XIE H S, HOU W, ZHOU W G, et al. On material science of the Earth's interior [J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(1): 217-228.
- [3] 杨晓志. 浅谈高温高压实验地球科学: 方法和应用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(3): 509-525.
YANG X Z. A brief introduction of high temperature and high pressure experimental geosciences: methods and advances [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(3): 509-525.
- [4] RINGWOOD A E. Composition and petrology of the Earth's mantle [M]. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [5] ANDERSON D L, BASS J D. Mineralogy and composition of the upper mantle [J]. Geophysical Research Letters, 1984, 11(7): 637-640.
- [6] DUFFY T S, ANDERSON D L. Seismic velocities in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1989, 94(B2): 1895-1912.
- [7] RINGWOOD A E. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(8): 2083-2110.
- [8] ITA J, STIXRUDE L. Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1992, 97(B5): 6849-6866.
- [9] IRIFUNE T, RINGWOOD A E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 117(1/2): 101-110.
- [10] WOOD B J, KISEEVA E S, MATZEN A K. Garnet in the Earth's mantle [J]. Elements, 2013, 9(6): 421-426.
- [11] MURAKAMI M, SINOGEIKIN S V, LITASOV K, et al. Single-crystal elasticity of iron-bearing majorite to 26 GPa: implications for seismic velocity structure of the mantle transition zone [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 274(3/4): 339-345.
- [12] ANDERSON D L. Theory of the Earth [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989.
- [13] IRIFUNE T, SEKINE T, RINGWOOD A E, et al. The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1986, 77(2): 245-256.

- [14] IRIFUNEA T, RINGWOOD A E. Phase transformations in primitive MORB and pyrolite compositions to 25 GPa and some geophysical implications [M]//MANGHNANI M, SYONO Y. High-Pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syun-iti Akimoto. Washington D C: American Geophysical Union, 1987: 231-242.
- [15] LIOU J G, ERNST W G, ZHANG R Y, et al. Ultrahigh-pressure minerals and metamorphic terranes — the view from China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2009, 35(3): 199-231.
- [16] MEAGHER E P. Silicate garnet [M]//RABBE P H. Ortho-Silicates: Review in Mineralogy. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1982: 25-66.
- [17] 李胜荣. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [18] TAKAHASHI T, LIU L G. Compression of ferromagnesian garnets and the effect of solid solutions on the bulk modulus [J]. Journal of Geophysical Research, 1970, 75(29): 5757-5766.
- [19] DUBA A, OLINGER B. Compression of garnet to 100 kilobars [J]. Journal of Geophysical Research, 1972, 77(14): 2496-2499.
- [20] WEAVER J S, TAKAHASHI T, BASS J. Isothermal compression of grossular garnets to 250 kbar and the effect of calcium on the bulk modulus [J]. Journal of Geophysical Research, 1976, 81(14): 2475-2482.
- [21] SATO Y, AKAOGI M, AKIMOTO S I. Hydrostatic compression of the synthetic garnets pyrope and almandine [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1978, 83(B1): 335-338.
- [22] HAZEN R M, FINGER L W. Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar [J]. American Mineralogist, 1978, 63(3/4): 297-303.
- [23] LEVIEN L, PREWITT C T, WEIDNER D J. Compression of pyrope [J]. American Mineralogist, 1979, 64(7/8): 805-808.
- [24] LEGER J M, REDON A M, CHATEAU C. Compressions of synthetic pyrope, spessartine and uvarovite garnets up to 25 GPa [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1990, 17(2): 161-167.
- [25] ZHANG L, AHSBAHS H, KUTOGLU A, et al. Single-crystal hydrostatic compression of synthetic pyrope, almandine, spessartine, grossular and andradite garnets at high pressures [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1999, 27(1): 52-58.
- [26] FAN D W, WEI S Y, LIU J, et al. High pressure X-ray diffraction study of a grossular-andradite solid solution and the bulk modulus variation along this solid solution [J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28(7): 076101.
- [27] HUANG S, CHEN J H. Equation of state of pyrope-almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and *in situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 228: 88-91.
- [28] MILANI S, NESTOLA F, ALVARO M, et al. Diamond-garnet geobarometry: the role of garnet compressibility and expansivity [J]. Lithos, 2015, 227: 140-147.
- [29] OLJNYK H, PARIS E, GEIGER C A, et al. Compressional study of katoite $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3]$ and grossular garnet [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1991, 96(B9): 14313-14318.
- [30] YAGI T, UCHIYAMA Y, AKAOGI M, et al. Isothermal compression curve of MgSiO_3 tetragonal garnet [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1992, 74(1/2): 1-7.
- [31] HAZEN R M, DOWNS R T, CONRAD P G, et al. Comparative compressibilities of majorite-type garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1994, 21(5): 344-349.
- [32] HAZEN R M, FINGER L W. High-pressure crystal chemistry of andradite and pyrope: revised procedures for high-pressure diffraction experiments [J]. American Mineralogist, 1989, 74(3/4): 352-359.
- [33] DIELLA V, SANI A, LEVY D, et al. High-pressure synchrotron X-ray diffraction study of spessartine and uvarovite: a comparison between different equation of state models [J]. American Mineralogist, 2004, 89(2/3): 371-376.
- [34] WANG Y B, WEIDNER D J, ZHANG J Z, et al. Thermal equation of state of garnets along the pyrope-majorite join [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1998, 105(1/2): 59-71.
- [35] ZOU Y, GRÉAUX S, IRIFUNE T, et al. Thermal equation of state of $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ pyrope garnet up to 19 GPa and 1700 K [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2012, 39(7): 589-598.
- [36] GRÉAUX S, KONO Y, NISHIYAMA N, et al. *P-V-T* equation of state of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ grossular garnet [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2011, 38(2): 85-94.

- [37] GRÉAUX S, YAMADA A. *P-V-T* equation of state of $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ spessartine garnet [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2014, 41(2): 141-149.
- [38] DYMSHITS A M, LITASOV K D, SHATSKIY A, et al. *P-V-T* equation of state of Na-majorite to 21 GPa and 1673 K [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2014, 227: 68-75.
- [39] ARIMOTO T, GRÉAUX S, IRIFUNE T, et al. Sound velocities of $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ almandine up to 19 GPa and 1700 K [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2015, 246: 1-8.
- [40] PAVESE A, DIELLA V, PISCHEDDA V, et al. Pressure-volume-temperature equation of state of andradite and grossular, by high-pressure and-temperature powder diffraction [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2001, 28(4): 242-248.
- [41] FAN D W, ZHOU W G, LIU C Q, et al. The thermal equation of state of $(\text{Fe}_{0.86}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.07})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ almandine [J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(1): 95-102.
- [42] FAN D W, XU J G, MA M N, et al. *P-V-T* equation of state of spessartine-almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and *in situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42(1): 63-72.
- [43] FAN D W, XU J G, MA M N, et al. *P-V-T* equation of state of $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ uvarovite garnet by using a diamond-anvil cell and *in-situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(2/3): 588-597.
- [44] FAN D W, KUANG Y Q, XU J G, et al. Thermoelastic properties of grossular-andradite solid solution at high pressures and temperatures [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2017, 44(2): 137-147.
- [45] DU W, CLARK S M, WALKER D. Thermo-compression of pyrope-grossular garnet solid solutions: non-linear compositional dependence [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(1): 215-222.
- [46] FAN D W, LU C, XU J G, et al. Effects of water on *P-V-T* equation of state of pyrope [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2017, 267: 9-18.
- [47] LIU X, SHIEH S R, FLEET M E, et al. High-pressure study on lead fluorapatite [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(10): 1581-1584.
- [48] ALLRED A L. Electronegativity values from thermochemical data [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, 17(3/4): 215-221.
- [49] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [50] SANI A, QUARTIERI S, BOSCHERINI F, et al. $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ and $\text{Mn}^{2+}-\text{O}$ bonding and Fe^{2+} - and Mn^{2+} -vibrational properties in synthetic almandine-spessartine solid solutions: an X-ray absorption fine structure study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2004, 16(5): 801-808.
- [51] GRIGGS D T, BLACIC J D. Quartz: anomalous weakness of synthetic crystals [J]. *Science*, 1965, 147(3655): 292-295.
- [52] CHEN S H, O'REILLY S Y, ZHOU X H, et al. Thermal and petrological structure of the lithosphere beneath Hannuoba, Sino-Korean Craton, China: evidence from xenoliths [J]. *Lithos*, 2001, 56(4): 267-301.
- [53] XU W, LIU X, WANG Q, et al. Garnet exsolution in garnet clinopyroxenite and clinopyroxenite xenoliths in early Cretaceous intrusions from the Xuzhou region, eastern China [J]. *Mineralogical Magazine*, 2004, 68(3): 443-453.
- [54] IONOV D A, ASHCHEPKOV I, JAGOUTZ E. The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim, Siberia [J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(1): 41-75.
- [55] HUANG X L, XU Y G, LO C H, et al. Exsolution lamellae in a clinopyroxene megacryst aggregate from Cenozoic basalt, Leizhou Peninsula, South China: petrography and chemical evolution [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154(6): 691-705.
- [56] ZHANG H F, ZHOU M F, SUN M, et al. The origin of Mengyin and Fuxian diamondiferous kimberlites from the North China Craton: implication for Palaeozoic subducted oceanic slab-mantle interaction [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 37(5): 425-437.
- [57] ALIFIROVA T A, POKHILENKO L N, KORSÁKOV A V. Apatite, SiO_2 , rutile and orthopyroxene precipitates

- in minerals of eclogite xenoliths from Yakutian kimberlites, Russia [J]. *Lithos*, 2015, 226:31-49.
- [58] SPETSIUS Z V, BOGUSH I N, KOVALCHUK O E. FTIR mapping of diamond plates of eclogitic and peridotitic xenoliths from the Nyurbinskaya pipe, Yakutia: genetic implications [J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2015, 56(1/2):344-353.
- [59] RICHES A J V, ICKERT R B, PEARSON D G, et al. *In situ* oxygen-isotope, major-, and trace-element constraints on the metasomatic modification and crustal origin of a diamondiferous eclogite from Roberts Victor, Kaapvaal Craton [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 174:345-359.
- [60] RUBATTO D, HERMANN J. Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps): implications for Zr and Hf budget in subduction zones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(12):2173-2187.
- [61] BUCHER K, FAZIS Y, CAPITANI C D, et al. Blueschists, eclogites, and decompression assemblages of the Zermatt-Saas ophiolite: high-pressure metamorphism of subducted Tethys lithosphere [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(5/6):821-835.
- [62] GLODNY J, RING U, KUHN A, et al. Crystallization and very rapid exhumation of the youngest Alpine eclogites (Tauern Window, Eastern Alps) from Rb/Sr mineral assemblage analysis [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 149(6):699-712.
- [63] LIN W, SHI Y H, WANG Q C. Exhumation tectonics of the HP-UHP orogenic belt in Eastern China: new structural-petrological insights from the Tongcheng massif, Eastern Dabieshan [J]. *Lithos*, 2009, 109(3):285-303.
- [64] 李晓东, 李晖, 李鹏善. 同步辐射高压单晶衍射实验技术 [J]. *物理学报*, 2017, 66(3):130-142.
- LI X D, LI H, LI P S. High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(3):130-142.

Research Progress of the Equation of State for Garnet Minerals

FAN Dawei¹, LI Bo^{1,2}, CHEN Wei³, XU Jingui^{1,2}, KUANG Yunqian^{1,2},
YE Zhilin^{1,2}, ZHOU Wenge¹, XIE Hongsen¹

(1. *Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*
3. *Guizhou Polytechnic of Construction, Guiyang 551400, China*)

Abstract: As an important rock-forming mineral of the rocks in the earth, garnet is one of the most important minerals in the upper mantle, transition zone and (ultra) high pressure metamorphic rocks. The study of its equation of state is therefore of great significance in laying a foundation for constraining the state and chemical composition of the earth interiors, and further understanding the geodynamical processes of the subducted oceanic lithosphere plate and Earth's mantle. This article summarized the recent advances in the studies of the p - V (pressure-cell volume) and p - V - T (pressure-cell volume-temperature) equation of state of the garnet, focusing on the phase stability, the effect of component and hydrogen on the thermal elastic parameters of the garnet at high pressure and high temperature. Finally, the existing problems and prospects of the garnet's equation of state studies were also evaluated.

Keywords: high-pressure and high-temperature; equation of state; garnet; upper mantle; transition zone

月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究^{*}

谢梦雨^{1,2}, 鹿亚飞³, 邹心宇^{1,2}, 邓力维^{1,2}

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036)

摘要: 利用高温高压实验技术, 对月幔条件下水在橄榄石中的扩散行为开展实验模拟研究, 考察氧逸度、压力和温度对水沿橄榄石晶体不同晶轴扩散速率的影响。实验结果表明: 在高氧逸度条件下水在橄榄石中的扩散速率比低氧逸度条件下更高; 扩散速率与温度正相关, 与压力负相关; 水沿橄榄石[100]轴的扩散速率较高, 沿[001]轴的扩散速率较低, 且随着压力的升高, 扩散的各向异性减弱。月幔条件下, 即使未完全饱和时橄榄石中的羟基含量仍超过 10^{-4} , 因此橄榄石可成为月球深部水的重要储库。通过对比岩浆上升及喷发速率与水在橄榄石熔体包裹体中的扩散速率可知, 熔体包裹体在岩浆上升过程中不会出现水的丢失, 而在岩浆喷发过程中极有可能由于扩散作用而丢失大量的水。因此, 前人根据橄榄石熔体包裹体所推测的月幔水含量有可能仅是下限值。研究工作为准确推演月球演化历史提供基础科学依据。

关键词: 水; 橄榄石; 扩散; 月幔

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

月球在形成或演化过程中经历了一个或一系列灾难性热事件, 导致大部分挥发分丢失^[1], 其中最轻的元素氢在形成月球的大撞击事件中几乎完全丢失(H_2O 的质量分数 $\leq 10^{-9}$)^[2-3]。然而, 随着原位分析技术(如二次离子探针、傅里叶转换红外光谱等)的分析精度和检出限等能力的提高, 近年来人们在来自月球深部的返回样品(火山玻璃、磷灰石、橄榄石熔体包裹体等)中发现了大量的水(质量分数达 $4 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-3}$)^[4-14]。例如: 采用二次离子探针技术, Saal 等^[4]测得月球火山玻璃中水含量(质量分数)为 $4 \times 10^{-6} \sim 4.6 \times 10^{-5}$, 推测去气作用前原始玄武质岩浆中的水含量约为 7.45×10^{-4} ; Boyce 等^[5]测得月球玄武岩 14053 中磷灰石的水含量为 $0.16\% \sim 0.24\%$, 基于结晶模型推测其母岩浆中的水含量为 $0.01\% \sim 0.02\%$; 采用纳米离子探针技术, Hauri 等^[8]测得橄榄石熔体包裹体中水含量为 $6.15 \times 10^{-4} \sim 1.41 \times 10^{-3}$, 推测原始月幔中水含量为 $7.9 \times 10^{-5} \sim 4.09 \times 10^{-4}$ 。

来自月球深部的返回样品可能经历了复杂的地质过程, 在利用这些样品推算月幔原始岩浆的水含量时需要特别小心。例如, 火山玻璃样品在上升过程中经历了极强烈的脱水过程(95%~98%的水在此期间丢失)^[4], 利用火山玻璃中的水含量反推原始岩浆的水含量时, 严重依赖岩浆来源深度、岩浆上升速率、矿物-熔体之间的配分系数等, 而人们对月球内部岩浆上升模型仍未有准确限定。Saal 等^[4]所建立的模型只考虑了岩浆喷发前的去气作用, 忽略了在玻璃形成和生长阶段的去气作用。月球玄武岩中的

^{*} 收稿日期: 2017-09-21; 修回日期: 2017-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(41374096, 41490632); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18000000); 中国科学院重点部署项目(Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences)(QYZDJ-SSW-DQC001)

作者简介: 谢梦雨(1991—), 女, 硕士, 主要从事活套圆筒压机、高压矿物物理研究。

E-mail: xiemengyu@mail.iggcas.ac.cn

通信作者: 邓力维(1981—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事高压科学与技术、地球深部矿物物理研究。

E-mail: dengliwei@mail.iggcas.ac.cn

磷灰石是岩浆结晶分异的产物,准确估算喷发前玄武质岩浆的水含量需要确定水在磷灰石-硅酸盐熔体之间的配分系数。遗憾的是,由于对月幔熔融硅酸盐组分的约束甚少,Boyce 等^[5]只能采用水在磷灰石-玄武岩熔体之间的配分系数粗略估算深部水含量。

熔体包裹体是被封存在矿物中的原始岩浆珠滴,是反映原始岩浆信息最直接的“见证人”^[15]。由于熔体被其宿主矿物所包裹,人们常认为熔体包裹体是封闭体系。然而事实上橄榄石熔体包裹体极易与围岩岩浆发生物质交换^[16-18],如 Portnyagin 等^[16]将几乎无水的橄榄石熔体包裹体置于富水环境(200 MPa,1 140 ℃)仅两天时,通过橄榄石扩散进入熔体包裹体的水的质量分数高达 2.5%;火星陨石 GRV 020090 中橄榄石熔体包裹体核部水含量(1.7×10^{-4})远低于边部(5.337×10^{-3}),这也是由于水通过橄榄石扩散进入熔体包裹体造成的^[18]。因此,准确限定月幔条件下水在橄榄石中的扩散速率,将有助于更加可靠地通过橄榄石熔体包裹体限定月幔原始岩浆的水含量。

目前,含水橄榄石研究主要集中在橄榄石中水对熔融温度、电导率、板块运动等的影响^[19-21],而对于月幔条件下水在橄榄石中的高压扩散缺乏系统研究。本工作旨在利用高温高压实验技术,开展不同月幔氧逸度、压力和温度条件下水在橄榄石中的扩散研究,为准确理解月球深部水提供热力学基础数据。

1 实验与分析方法

1.1 高温高压扩散实验

实验初始样品为辽宁蛟河橄榄石(内部无明显裂隙或包裹体)。首先,利用中国科学院地质与地球物理研究所的日本电子 JXA-8100 型电子探针对橄榄石的化学成分进行测量(电子束斑直径约 5 μm,加速电压 15 kV,电子束流 20 nA,平均计数时间 20 s),确定橄榄石的化学组成为(Mg_{0.9}Fe_{0.1})₂SiO₄。然后,采用电子背散射衍射(Electron Backscatter Diffraction,EBSD)技术对晶体进行准确定向。该实验在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的场发射扫描电镜(FEI-Quanta650FEG)能谱与电子背散射衍射系统(Oxford-EDS+EBSD)上开展(倾斜角度 70°,工作距离 15~25 mm,加速电压 20 kV,电子束流 5.5 nA),利用 HKL Channel 5 Oxford Instruments 软件对实验数据进行处理。之后使用划片切割机对样品进行定向切割,并用金刚石研磨膏将样品抛光(至表面粗糙度 0.5 μm),抛光后橄榄石的晶体尺寸见表 1。最后,在日本冈山大学气体混合炉 KANHTAL1760 中对样品进行退火处理,以干燥样品,并使晶体结构中的点缺陷浓度接近高温高压实验中的浓度水平^[22]。为了防止高温下 Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺,在密闭的高温炉中通入 Ar+1% H₂ 混合气体,退火温度为 1 200 ℃,退火时间为 12 h。为检验退火后样品中的 Fe²⁺是否被氧化成 Fe³⁺,对样品开展穆斯堡尔谱分析(放射源为⁵⁷Co,强度为 0.925×10⁸ Bq,测试温度为 293 K,用 α-Fe 箔做多普勒速度标定),如图 1 所示。结果显示,样品中的铁为二价,并未发生高温氧化。此外,利用红外光谱仪测得橄榄石样品的初始水含量几乎为零。

表 1 水在橄榄石中扩散的实验条件及样品尺寸
Table 1 Experimental conditions of water diffusion in olivine and crystal sizes of samples

Sample	Pressure/GPa	Temperature/℃	Duration/h	Buffer	Capsule	Size before hydration	Size for FTIR measurement
						[100]×[010]×[001]/ (mm×mm×mm)	[100]×[010]×[001]/ (mm×mm×mm)
Ol-5-3	1.5	900	5	NNO	Ni	2.90×1.80×1.64	2.90×0.30*×1.64
Ol-7-1	2.5	900	5	NNO	Ni	2.44×2.10×2.09	2.44×0.36*×2.09
Ol-7-2	3.0	900	5	NNO	Ni	1.86×2.08×2.41	1.86×0.21*×2.41
No. 1-2	2.5	900	5	IW	Fe	2.42×2.47×1.65	2.42×0.22*×1.65
No. 2-3	2.5	1 050	2/3	IW	Fe	1.87×2.08×2.44	1.87×0.16*×2.44
No. 1-3	2.5	1 200	1/3	IW	Fe	2.31×2.33×1.75	2.31×0.33*×1.75

Note: The asterisk symbols represent sample thickness;NNO and IW stand for nickel-nickel oxide and iron-wüstite, respectively.

扩散实验在中国科学院地质与地球物理研究所高压实验室的 Mavo Press LPC 250-300/50 活塞圆筒压机上开展。实验温度为 900~1 200 ℃,压力为 1.5~3.0 GPa,共完成 6 次实验。实验采用 1/2 英寸样品组装,用 Ni 管或 Fe 管作为样品仓分别模拟氧化和还原环境。样品仓直径为 5 mm,高 10 mm。在样品仓底部铺一层 NiO 或 FeO 粉末,将定向切割的晶体放入样品仓中,周围填满橄榄石粉末(粒度 $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$),并加入过量的蒸馏水(见图 2)。氧逸度(f_{O_2})采用 O'Neill 等^[23-24]的计算公式进行计算(见表 2)。利用 S 型热电偶(Pt_{0.9}Rh_{0.1}-Pt)测温,测温点位于样品仓顶端,样品仓内的最大温差小于 25 ℃^[25]。实验的降温速率为 150~200 ℃/min,快速降温有利于防止羟基缺陷作为流体包裹体析出以及次生含水相形成^[26]。为了降低快速降压对样品完整性的影响,压力在几小时内卸载完成。尽管如此,部分实验样品依然发生破碎。

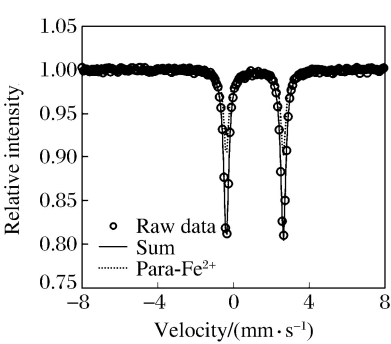


图 1 退火后橄榄石的穆斯堡尔谱(293 K)
Fig. 1 Mössbauer spectrum of olivine recovered from annealing experiment (293 K)

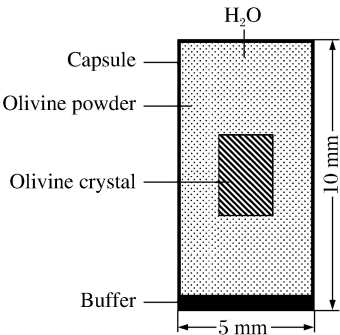


图 2 实验组装示意
Fig. 2 Schematic illustration of experimental assembly

表 2 水沿橄榄石各晶轴的扩散速率

Table 2 Diffusion coefficients of water along each axis in olivines

Sample	Pressure/GPa	Temperature/℃	lg f_{O_2}	Duration/h	$C_0/10^{-5}$	$D_{[100]}/(10^{-12}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$D_{[001]}/(10^{-12}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
Ol-5-3	1.5	900	-12.0	5	2.7	2.15	0.35
Ol-7-1	2.5	900	-12.0	5	6.0	2.35	0.26
Ol-7-2	3.0	900	-12.0	5	7.1	0.70	0.40
No. 1-2	2.5	900	-16.7	5	10.3	0.31	0.16
No. 2-3	2.5	1050	-14.1	2/3	13.1	ND	3.50
No. 1-3	2.5	1200	-11.9	1/3	12.5	8.50	6.75

Note: (1) lg f_{O_2} was calculated using O'Neill's equation^[23] for NNO and O'Neill and Pownceby's equation^[24] for IW;

(2) ND means "not detected", and $D_{[010]}$ in all samples were not detected.

实验结束后将样品仓切开,置于 110 ℃干燥箱中 12 h,质量明显减少(通常有 1~20 mg 的差异),表明实验过程中水是过量的。每个回收样品仓中的氧化还原缓冲对依然存在,保证实验在限定的氧化还原条件下进行。利用金刚石研磨膏对回收的橄榄石晶体进行双面抛光(至表面粗糙度 0.5 μm),将其置于丙酮溶液中浸泡 24 h,彻底清除表面污染。开展傅里叶转换红外(Fourier Transform Infrared, FTIR)光谱测量的橄榄石样品尺寸列于表 1。

1.2 傅里叶转换红外光谱

利用中国科学院地质与地球物理研究所的 Bruker Vertex 70 V 红外光谱仪,在透射模式下对样品中的羟基进行非偏振红外光谱测量。仪器配有 MCT(Mercury Cadmium Telluride)探测器和一台红外显微镜(Bruker Hyperion 2000)。采用硅碳棒光源和 KBr 分束器产生非偏振红外辐射。扩散剖面沿样品中心进行测量,玻璃刀口光栅产生尺寸为 280 $\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ 的矩形光束,步长为 40~50 μm ,扫描次数

为 512 , 分辨率为 8 cm^{-1} , 测量波段为 $3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 每个剖面在测量前都进行一次背景测量, 以扣除背景干扰。所有红外光谱都进行了背景扣除、基线校正以及归一化处理 (1 cm)。对于非偏振红外光谱, 采用 Paterson^[27] 的方法计算水含量 (C_{OH} , 即质量分数), 即

$$C_{\text{OH}} = \frac{\chi_i}{150\xi} \int \frac{k(\nu)}{3780 - \nu} d\nu \quad (1)$$

式中: χ_i 为矿物 i 的密度因子, 对于含铁的橄榄石, $\chi_{\text{OI}} = 2.695 \times 10^{-3}$; ξ 为取向因子; $k(\nu)$ 为厚度归一化后每个波数的吸光度; 积分区域为 $3610 \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ 。对于非偏振红外分析 (未定向样品), $\xi = 1/3$; 对于非偏振光源下定向后的 $[100]$ - $[001]$ 平面, $\xi = 1/2$; 对于偏振光源下定向后的晶体, $\xi = 1$ 。本实验计算所得 C_{OH} 的相对误差约为 15% 。

1.3 扩散分析

扩散速率由水含量和扩散距离计算得到。本研究中所有实验均在水不完全饱和的条件下开展。当样品中心的 C_{OH} 不超过溶解度的 10% 时, 样品的扩散剖面可以利用菲克第二定律计算

$$C_{\text{OH}}(x) = C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} + \operatorname{erfc} \frac{X-x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (2)$$

式中: $C_{\text{OH}}(x)$ 为距样品某边缘 x 处的水含量, x 的单位为 m ; X 为样品宽度, 单位 m ; t 为时间, 单位 s ; $\operatorname{erfc}(x)$ 为余误差函数; C_0 为样品边缘处的水含量, 即最大水含量; D_i 为实验条件下平行于 i ($i = [100]$, $[010]$, $[001]$) 轴的扩散速率, 单位 m^2/s 。在测量扩散剖面时, 应尽量减少不同方向扩散的重叠影响。因此, 当测量某一个方向上的扩散数据时, 通常沿样品中心进行。

计算得到的扩散速率代表化学扩散速率 D_{exch} , 根据 Kohlstedt 等^[28] 的计算公式, 得到氧化还原机制下的化学扩散速率 D_{exch} , 即

$$D_{\text{exch}} = 2D_p D_{\text{H}} / (D_p + D_{\text{H}}) \quad (3)$$

式中: D_p 为极化子扩散速率, D_{H} 为氢离子扩散速率。由于 $D_p \gg D_{\text{H}}$, 则

$$D_{\text{exch}} \approx 2D_{\text{H}} \quad (4)$$

需要指出的是, 前人将水在橄榄石中的扩散机制分为氧化还原机制和空位缺陷机制^[22, 26, 28-30]。本实验条件满足氧化还原机制, 因此本研究仅在氧化还原机制下讨论。

2 实验结果

2.1 红外光谱

由于本扩散实验回收的橄榄石晶体大都平行于 (100) 面破裂, 因此只得到沿 $[100]$ 和 $[001]$ 两个轴扩散的非偏振红外实验数据。图 3 为回收样品的非偏振红外光谱。扩散进入橄榄石中的水以羟基 (质子 H 与硅酸盐骨干中的 O 原子结合) 为主要存在形式 (以下涉及的水代指 H)。羟基的红外吸收峰分为两组: 较高波数的 Group I ($3450 \sim 3620 \text{ cm}^{-1}$) 和较低波数的 Group II ($3200 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$)^[31]。这两组峰对应 4 种主要的 OH 结合机制。(1) Group I: Si 空位 ($[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$), 吸收峰主要位于 $3613, 3580, 3566, 3555$ 和 3480 cm^{-1} ; Ti^{4+} 相关 ($\text{M}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + 2\text{H}^+$), 吸收峰主要位于 3572 和 3525 cm^{-1} 。(2) Group II: M 空位 (M 为橄榄石晶体结构中的阳离子 $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ 等, $\text{M}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$), 吸收峰主要位于 3160 和 3220 cm^{-1} ; Me^{3+} 相关 (Fe^{3+} 、

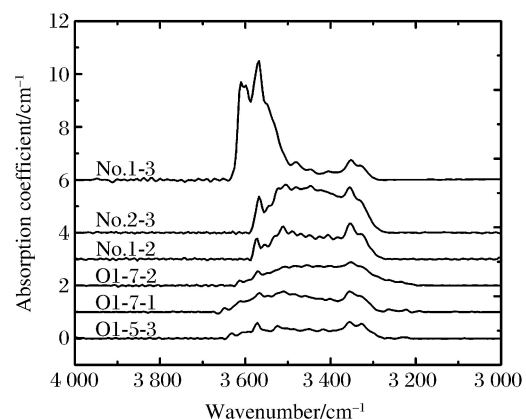


图3 橄榄石 $[100]$ 轴边缘处非偏振红外光谱
(所有光谱都进行了归一化处理)

Fig. 3 Unpolarized IR spectra of olivines (at the rim) along $[100]$ axis (All the spectra are normalized to 1 cm of thickness)

Al³⁺ 等, Me³⁺ + H⁺ ↔ 2Mg²⁺), 吸收峰主要位于 3 300~3 400 cm⁻¹^[29-30, 32-41]。本实验测得羟基的吸收峰主要位于 3 610、3 599、3 572、3 568、3 502、3 444、3 417、3 356 和 3 329 cm⁻¹, 对应的羟基的结合机制如表 3 所示。

表 3 回收橄榄石样品中的红外羟基波数和羟基结合机制
Table 3 Hydroxyl band positions in all recovered olivines and hydroxyl incorporation mechanisms

Hydroxyl band positions/cm ⁻¹						Band assignments
Ol-5-3	Ol-7-1	Ol-7-2	No. 1-2	No. 2-3	No. 1-3	
3 182						M site
3 197	3 224					M site
3 232						M site
3 263	3 263					
3 329			3 329		3 321	Me ³⁺ site
3 356	3 356	3 352	3 352	3 356	3 344	Me ³⁺ site
	3402	3 398	3 390	3 394		Ti ⁴⁺
3 417	3 421	3 425	3 410	3 410		
			3 433			
3 448	3 456	3 452	3 452	3 444		Si site
3 487	3 483		3 475	3 479	3 475	
3 502			3 494	3 506		
	3 510		3 514			
3 525				3 521		Ti ⁴⁺
				3 545		
	3 568	3 568	3 556	3 568	3 560	Si site
3 572			3 575			Ti ⁴⁺
					3 591	
			3 599	3 599	3 602	
				3 610		Si site
3 629						

2.2 扩散剖面

沿橄榄石晶体[100]轴测量的非偏振红外光谱如图 4 所示, 可见羟基在边缘处的红外吸收最强, 向中心逐渐降低。利用扩散定律对橄榄石晶体沿不同轴向的红外数据进行拟合(见图 5), 可以看出绝大部分实验数据能够被扩散定律较好地拟合, 只有边缘位置的少量数据点落在拟合线之外, 可能是淬火导致边缘出现微小裂隙造成的。扩散过程中的活化能由阿伦尼乌斯方程计算得到, 即

$$D_i = D_{i0} \exp(-Q_i/RT)$$
 (5)

式中: D_{i0} 为指前因子; Q_i 为扩散的活化能; R 为摩尔气体常数, $R=8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为温度, 单位 K。根据(5)式计算得到本实验在 2.5 GPa 压力下平行于橄榄石晶体[100]轴的活化能和指前因子分别为 159.45 kJ/mol 和 $10^{-5.12}\text{ m}^2/\text{s}$, 平行于[001]轴的活化能和指前因子分别为 182.94 kJ/mol 和 $10^{-4.22}\text{ m}^2/\text{s}$, 与前人报道的结果(平行[100]轴和平行[001]轴的活化能分别为 145~210 kJ/mol 和 110~258 kJ/mol; 平行[100]轴和平行[001]轴的指前因子分别为 $10^{-1.4}\sim10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ 和 $10^{-3.3}\sim10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$)一致^[22, 26, 28, 42-43]。

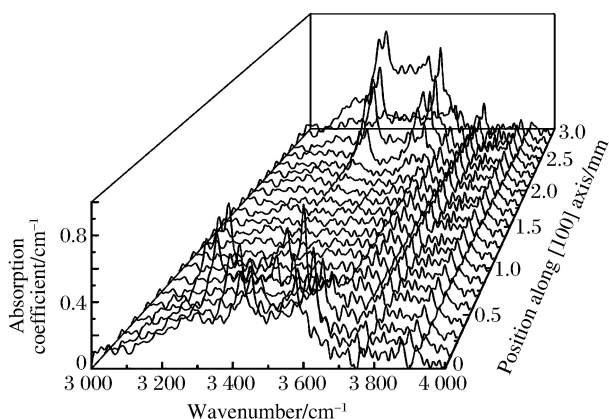


图4 Ol-5-3 橄榄石晶体中平行[100]轴的非偏振红外光谱(900 °C、1.5 GPa、5 h、NNO;主要的羟基峰位于 3 610、3 599、3 572、3 568、3 502、3 444、3 417、3 356 和 3 329 cm^{-1} ;所有光谱都进行了归一化处理)

Fig. 4 Unpolarized infrared spectra as a function of wavenumber and position along the [100] axis in sample Ol-5-3 (900 °C, 1.5 GPa, 5 h, NNO). The major hydroxyl absorption bands are located at 3 610, 3 599, 3 572, 3 568, 3 502, 3 444, 3 417, 3 356 and 3 329 cm^{-1} . All the spectra are normalized to 1 cm of thickness.)

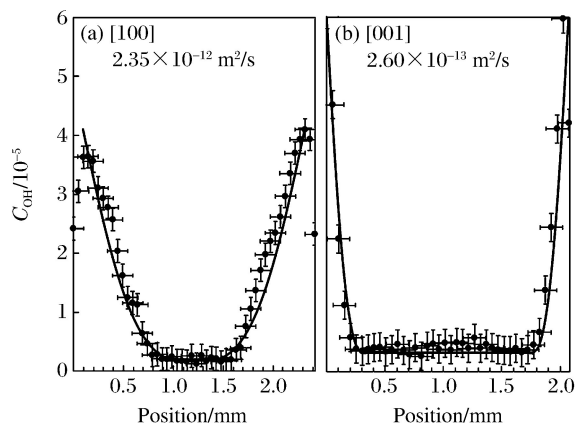


图5 Ol-7-1 橄榄石晶体(2.5 GPa、900 °C、NNO、样品尺寸 2.44 mm×0.36 mm×2.09 mm)中水沿[100]和[001]轴的扩散剖面(相应的化学扩散速率标记在图中,黑色圆点为实验数据,实线为根据扩散定律拟合的扩散剖面)

Fig. 5 Hydroxyl content as a function of position parallel to [100] and [001] crystallographic axes in sample Ol-7-1 (2.5 GPa, 900 °C, 5 h, buffered by NNO, size 2.44 mm×0.36 mm×2.09 mm. Diffusion coefficients are shown in each plot. Black points are IR data, and the solid lines are fitted diffusion profiles.)

3 讨论

3.1 氧逸度对扩散速率的影响

如前所述,月慢(温度、压力、氧逸度)条件下水在橄榄石中的扩散研究极为匮乏,而且现有低压实验数据存在较大争议。Mackwell 等^[26]在 1000 °C、0.3 GPa 条件下分别以 NNO 和 IW 为氧化还原缓冲对得到水沿橄榄石[100]晶向的扩散速率,分别为 $D_{[100](\text{NNO})} = (2 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[100](\text{IW})} = (4 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,表明在高氧逸度条件下水在橄榄石中的扩散比低氧逸度条件下稍慢些。然而, Demouchy 等^[43]利用相同的氧化还原缓冲对在 1000 °C、1.5 GPa 条件下得到水沿[100]晶向的扩散速率,分别为 $D_{[100](\text{NNO})} = (7 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[100](\text{IW})} = (4 \pm 1) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$,沿[010]晶向的扩散速率,分别为 $D_{[010](\text{NNO})} = D_{[010](\text{IW})} = (3 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$,与 Mackwell 等^[26]的结论相反。

本实验选用 NNO 和 IW 两种氧化还原缓冲对对氧逸度加以限制,得到在 2.5 GPa、900 °C 条件下水沿橄榄石[100]和[001]晶向的扩散速率: $D_{[100](\text{NNO})} = 2.35 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[001](\text{NNO})} = 0.26 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{[100](\text{IW})} = 0.305 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[001](\text{IW})} = 0.16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。实验结果表明,氧逸度越高,水在橄榄石中的扩散速率越大,与 Demouchy 等^[43]的结论一致。

3.2 压力对扩散速率的影响

在氧化还原机制下,前人针对水在橄榄石中扩散的研究仅有压力为 0.3 GPa 时的数据^[26,28]。Mackwell 等^[26,28]的数据显示,氧化还原机制下沿[100]轴的扩散速率明显大于[001]轴。本研究结果也支持这一结论。此外,本研究的高压数据表明,随着压力的升高,沿不同晶轴的扩散速率降低,且[100]和[001]两轴的扩散速率差异变小,即水在橄榄石中扩散的各向异性减弱(见图 6)。

3.3 温度对扩散速率的影响

Mackwell 等^[26,28]发现在压力为 0.3 GPa、氧化还原缓冲对为 IW 的条件下温度具有促进扩散的作用,即随着温度升高,沿各晶轴的扩散速率均增大。本实验的高压(2.5 GPa)数据也支持温度促进扩散

这一结论(见图 7)。此外,从图 7 可以看出,除了 Kohlstedt 等^[28]报道的[001]轴扩散速率受温度的影响较小以外,其余数据均有相似的 $\lg D-10^4 T^{-1}$ 斜率。由于压力越高,扩散越慢,因此本实验的高压(2.5 GPa)数据远小于前人在 0.3 GPa 压力条件下得到的数据。

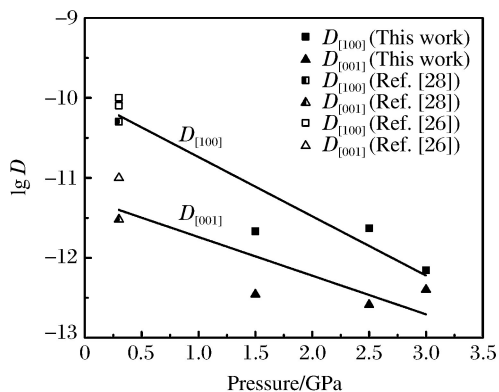


图 6 水沿橄榄石[100]和[001]轴的扩散速率与压力的关系

Fig. 6 Diffusion coefficients along [100] and [001] axes as a function of pressure in olivines

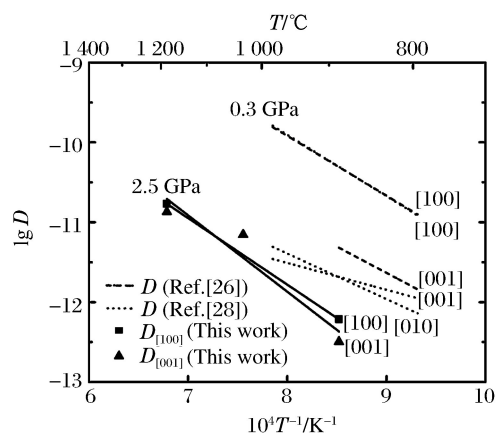


图 7 水沿橄榄石[100]、[010]、[001]轴的扩散速率与温度的关系

Fig. 7 Diffusion coefficients along [100], [010] and [001] axes as a function of temperature in olivines

3.4 月幔深部水的指示意义

月幔占月球绝大部分的体积和质量^[44-46],根据前人所建立的模型,月幔的温度和压力范围为 500~1120 °C、0.4~4.3 GPa^[47-48]。本研究选取的实验条件为 900~1200 °C、1.5~3.0 GPa,基本覆盖月幔的温度和压力变化范围。本研究结果表明,即使在未完全饱和条件下,橄榄石中的水含量也达到 10^{-4} 以上(如 No. 2-3 橄榄石中, $C_0 = 1.31 \times 10^{-4}$)。高温高压模拟实验和遥感数据均证实橄榄石是月幔最主要的组成矿物^[49-55],因此橄榄石可能是月球深部水的重要储库。

熔体包裹体通常被认为是封闭体系,因此人们常利用橄榄石熔体包裹体中的水含量反演行星深部水含量^[8,13]。事实上,包裹体从深部到达月表需要经历岩浆运移和快速喷发两个过程。目前研究认为,月球深部相对还原(IW-1)^[56],包裹体在岩浆房中的移动非常缓慢,蒙伟娟等^[57]通过模拟得到地幔柱上升速度为 0.47~2.75 m/a。地震波数据显示,在月球 500 km 深度存在月震波速不连续面^[58],此深度或许代表了月球岩浆房最深位置。基于以上前提,本实验数据表明,在 500 km 不连续界面的温度压力条件下,水从直径为 0.5~1 mm、含有熔体包裹体的橄榄石晶体^[16]中沿轴向完全扩散出去的时间(在 1200 °C、2.5 GPa 条件下,沿[100]轴为 8~33 h,沿[001]轴为 10~42 h)远远小于岩浆从该处运移至月表的时间(以百万年计)。因此,在岩浆运移过程中,橄榄石熔体包裹体中的水能够与外界熔体达到充分平衡,此时熔体包裹体中的水含量与深部熔体无异。

在岩浆喷发过程中,假设喷发深度为 50 km(月亮厚度),岩浆上升速度为 0.1~6 m/s^[22,59-60],熔体包裹体需要 2 h~6 d 到达月表。熔体中的水在此过程中不断丢失,产生一定的浓度梯度,使得橄榄石熔体包裹体中的水发生扩散。在喷发条件下,水同样从直径为 0.5~1 mm、含有熔体包裹体的橄榄石中沿轴向完全扩散出去的时间极短(在 1000 °C、0.3 GPa 条件下,沿[100]轴为 20~82 min,沿[001]轴为 14~57 h),在此过程中包裹体中的水可能拥有足够时间因扩散作用而丢失。因此,Hauri 等^[8]测得的橄榄石熔体包裹体的水含量($6.15 \times 10^{-4} \sim 1.41 \times 10^{-3}$)很可能是下限值。

4 结 论

在本实验的温度和压力(900~1200 °C, 1.5~3.0 GPa)条件下,得到以下结论:

(1) 水在橄榄石中的扩散行为表现出各向异性,即沿[100]轴的扩散速率较高,沿[001]轴的扩散速

率较低;

(2) 在相同温压条件下,在氧逸度较高的环境下水在橄榄石中的扩散速率相对于氧逸度较低的环境下高;

(3) 水在橄榄石中的扩散速率与压力呈负相关,且随着压力的升高,水在橄榄石中沿不同晶轴的扩散速率差异减小,即各向异性减弱;

(4) 随着温度的升高,水沿着橄榄石各晶轴的扩散速率均增大;

(5) 橄榄石可能是月球深部水的重要储库;

(6) 岩浆喷发过程中,水因扩散作用丢失,由此推测前人根据橄榄石熔体包裹体所测得的水含量很可能仅是下限值。

根据中国探月计划三期,“嫦娥五号”将于2017年底实现月球采样返回,中国将成为世界上第3个能返回月球样品的国家。届时科学家们将对珍贵的月球样品开展多方位的全面分析,尽可能挖掘其中蕴含的宝贵信息。扩散速率等热动力学参数是理解月球深部挥发分演化的物理基础,橄榄石熔体包裹体是携带深部信息的重要载体,然而在根据它限定原始岩浆中水及其他挥发分含量时需要非常谨慎,本研究为准确推演月球演化历史提供基础科学依据。

参考文献:

- [1] CANUP R M. Dynamics of lunar formation [J]. *Annual Review of Astronomy & Astrophysics*, 2004, 42(1): 441-475.
- [2] TAYLOR S R, PIETERS C M, MACPHERSON G J. Earth-moon system, planetary science, and lessons learned [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 60(1): 657-704.
- [3] SHEARER C K, HESS P C, WIECZOREK M A, et al. Thermal and magmatic evolution of the Moon [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 60(1): 365-518.
- [4] SAAL A E, HAURI E H, CASCIO M L, et al. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior [J]. *Nature*, 2008, 454(7201): 192-195.
- [5] BOYCE J W, LIU Y, ROSSMAN G R, et al. Lunar apatite with terrestrial volatile abundances [J]. *Nature*, 2010, 466(7305): 466-469.
- [6] MCCUBBIN F M, STEELE A, HAURI E H, et al. Nominally hydrous magmatism on the Moon [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(25): 11223-11228.
- [7] GREENWOOD J P, ITOH S, SAKAMOTO N, et al. Hydrogen isotope ratios in lunar rocks indicate delivery of cometary water to the Moon [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(2): 79-82.
- [8] HAURI E H, WEINREICH T, SAAL A E, et al. High pre-eruptive water contents preserved in lunar melt inclusions [J]. *Science*, 2011, 333(6039): 213-215.
- [9] BARNES J J, FRANCHI I A, ANAND M, et al. Accurate and precise measurements of the D/H ratio and hydroxyl content in lunar apatites using NanoSIMS [J]. *Chemical Geology*, 2013, 337: 48-55.
- [10] TARTÈSE R, ANAND M, BARNES J J, et al. The abundance, distribution, and isotopic composition of hydrogen in the Moon as revealed by basaltic lunar samples: implications for the volatile inventory of the Moon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 122: 58-74.
- [11] TARTÈSE R, ANAND M. Late delivery of chondritic hydrogen into the lunar mantle: insights from mare basalts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 361: 480-486.
- [12] BARNES J J, TARTÈSE R, ANAND M, et al. The origin of water in the primitive Moon as revealed by the lunar highlands samples [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 390: 244-252.
- [13] CHEN Y, ZHANG Y X, LIU Y, et al. Water, fluorine, and sulfur concentrations in the lunar mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 427: 37-46.

- [14] GOSWAMI J N. Water in the lunar interior [J]. *Current Science*, 2016, 110(8): 1536-1539.
- [15] 李霓, 吴树青. 熔融包裹体及其挥发分研究概况及分析方法简析 [J]. *地球与环境*, 2004, 32(3): 14-20.
LI N, WU S Q. Progress in the study of melt inclusions & their volatiles and analysis methods [J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(3): 14-20.
- [16] PORTNYAGIN M, ALMEEV R, MATVEEV S, et al. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(3): 541-552.
- [17] JOHNSON E R, WALLACE P J, CASHMAN K V, et al. Magmatic volatile contents and degassing-induced crystallization at Volcán Jorullo, Mexico: implications for melt evolution and the plumbing systems of monogenetic volcanoes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(3): 478-487.
- [18] HU S, LIN Y, ZHANG J, et al. NanoSIMS analyses of apatite and melt inclusions in the GRV 020090 Martian meteorite: hydrogen isotope evidence for recent past underground hydrothermal activity on Mars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 321-333.
- [19] GAETANI G A, GROVE T L. The influence of water on melting of mantle peridotite [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, 131(4): 323-346.
- [20] YOSHINO T, MATSUZAKI T, SHATSKIY A, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(1): 291-300.
- [21] REGENAUER-LIEB, KOHL T. Water solubility and diffusivity in olivine: its role in planetary tectonics [J]. *Mineralogical Magazine*, 2003, 67(4): 697-715.
- [22] DEMOUCHEY S, MACKWELL S. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, 33(5): 347-355.
- [23] O'NEILL H S C. Free energies of formation of NiO, CoO, Ni₂SiO₄ and Co₂SiO₄ [J]. *American Mineralogist*, 1987, 72: 280-291.
- [24] O'NEILL H S C, POWNCEBY M I. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. II. the MnO-Mn₃O₄ oxygen buffer, and implications for the thermodynamic properties of MnO and Mn₃O₄ [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 114(3): 315-320.
- [25] BROMILEY G D, KEPPLER H. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147(2): 189-200.
- [26] MACKWELL S J, KOHLSTEDT D L. Diffusion of hydrogen in olivine: implications for water in the mantle [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1990, 95(B4): 5079-5088.
- [27] PATERSON M S. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials [J]. *Bull Mineral*, 1982, 105: 20-29.
- [28] KOHLSTEDT D L, MACKWELL S J. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1998, 207(1/2): 147-162.
- [29] 张培培, 刘佳. 橄榄石中 H 的结合机制及扩散行为 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(5): 708-732.
ZHANG P P, LIU J. The incorporation mechanisms and diffusion kinetics of hydrogen in olivine [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2013, 32(5): 708-732.
- [30] MATVEEV S, O'NEILL H S C, BALLHAUS C, et al. Effect of silica activity on OH⁻ IR spectra of olivine: implications for low-*a*SiO₂ mantle metasomatism [J]. *Journal of Petrology*, 2001, 42(4): 721-729.
- [31] BAI Q, KOHLSTEDT D L. Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 19(7): 460-471.
- [32] LEMAIRE C, KOHN S C, BROOKER R A. The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: a polarised infrared spectroscopic study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147(1): 48-57.
- [33] ZHAO Y H, GINSBERG S B, KOHLSTEDT D L. Solubility of hydrogen in olivine: dependence on temperature and iron content [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147(2): 155-161.
- [34] BERRY A J, HERMANN J, O'NEILL H S C, et al. Fingerprinting the water site in mantle olivine [J]. *Geology*,

- 2005,33(11):869-872.
- [35] MATVEEV S,PORTNYAGIN M,BALLHAUS C,et al. FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magmas [J]. *Journal of Petrology*,2004,46(3):603-614.
- [36] DEMOUCHEY S,JACOBSEN S D,GAILLARD F,et al. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine [J]. *Geology*,2006,34(6):429-432.
- [37] GRANT K J,KOHN S C,BROOKER R A. Solubility and partitioning of water in synthetic forsterite and enstatite in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*,2006,151(6):651-664.
- [38] GRANT K J,BROOKER R A,KOHN S C,et al. The effect of oxygen fugacity on hydroxyl concentrations and speciation in olivine:implications for water solubility in the upper mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,2007,261(1):217-229.
- [39] WALKER A M,HERMANN J,BERRY A J,et al. Three water sites in upper mantle olivine and the role of titanium in the water weakening mechanism [J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*,2007,112(B5):B004620.
- [40] KOVÁCS I,O'NEILL H S C,HERMANN J,et al. Site-specific infrared OH absorption coefficients for water substitution into olivine [J]. *American Mineralogist*,2010,95(2/3):292-299.
- [41] INGRIN J,LIU J,DEPECKER C,et al. Low-temperature evolution of OH bands in synthetic forsterite,implication for the nature of H defects at high pressure [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*,2013,40(6):499-510.
- [42] DEMOUCHEY S,THORAVAL C,BOLFAN-CASANOVA N,et al. Diffusivity of hydrogen in iron-bearing olivine at 3 GPa [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*,2016,260:1-13.
- [43] DEMOUCHEY S,MACKWELL S. Water diffusion in synthetic iron-free forsterite [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*,2003,30(8):486-494.
- [44] SMITH D E,ZUBER M T,NEUMANN G A,et al. Topography of the Moon from the Clementine lidar [J]. *Journal of Geophysical Research:Planets*,1997,102(E1):1591-1611.
- [45] WIECZOREK M A,JOLLIFF B L,KHAN A,et al. The constitution and structure of the lunar interior [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*,2006,60(1):221-364.
- [46] WEBER R C,LIN P Y,GARNERO E J,et al. Seismic detection of the lunar core [J]. *Science*,2011,331(6015):309-312.
- [47] HESS P C,PARMENTIER E M. A model for the thermal and chemical evolution of the Moon's interior:implications for the onset of mare volcanism [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,1995,134(3/4):501-514.
- [48] ZIETHE R,SEIFERLIN K,HIESINGER H. Duration and extent of lunar volcanism:comparison of 3D convection models to mare basalt ages [J]. *Planetary and Space Science*,2009,57(7):784-796.
- [49] TAYLOR S R,JAKES P. The geochemical evolution of the Moon [C]//*Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*,1974,5:1287-1305.
- [50] SNYDER G A,TAYLOR L A,NEAL C R. A chemical model for generating the sources of mare basalts:combined equilibrium and fractional crystallization of the lunar magmasphere [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1992,56(10):3809-3823.
- [51] LONGHI J. A new view of lunar ferroan anorthosites:postmagma ocean petrogenesis [J]. *Journal of Geophysical Research:Planets*,2003,108(E8):5083.
- [52] ELARDO S M,DRAPER D S,SHEARER C K. Lunar Magma Ocean crystallization revisited:bulk composition, early cumulate mineralogy, and the source regions of the highlands Mg-suite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2011,75(11):3024-3045.
- [53] YAMAMOTO S,NAKAMURA R,MATSUNAGA T,et al. Possible mantle origin of olivine around lunar impact basins detected by SELENE [J]. *Nature Geoscience*,2010,3(8):533-536.
- [54] LIN Y H,TRONCHE E J,STEENSTRA E S,et al. Evidence for an early wet Moon from experimental crystallization of the lunar magma ocean [J]. *Nature Geoscience*,2016,10(1):14-18.
- [55] LIN Y,TRONCHE E J,STEENSTRA E S,et al. Experimental constraints on the solidification of a nominally dry lunar magma ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,2017,471:104-116.
- [56] WADHWA M. Redox conditions on small bodies,the Moon and Mars [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*

- try, 2008, 68(1): 493-510.
- [57] 蒙伟娟, 陈祖安, 白武明. 地幔柱与岩石圈相互作用过程的数值模拟 [J]. 地球物理学报, 2015, 58(2): 495-503.
MENG W J, CHEN Z A, BAI W M. Numerical simulation on process of the plume-lithosphere interaction [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2015, 58(2): 495-503.
- [58] WIECZOREK M A. The interior structure of the moon: what does geophysics have to say? [J]. Elements, 2009, 5(1): 35-40.
- [59] SPERA F J. Aspects of magma transport [M]. New Jersey: Princeton University Press, 1980: 265-323.
- [60] SELVERSTONE J, STERN C R. Petrochemistry and recrystallization history of granulite xenoliths from the Pali-Aike volcanic field, Chile [J]. American Mineralogist, 1983, 68(11/12): 1102-1112.

Water Diffusion in Olivine under Lunar Mantle Conditions

XIE Mengyu^{1,2}, LU Yafei³, ZOU Xinyu^{1,2}, DENG Liwei^{1,2}

(1. *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;*

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China)

Abstract: High-pressure water diffusion experiments in olivine crystal were conducted in a piston-cylinder press in the present work to investigate systematically the diffusion coefficients of water in view of changes of pressure, temperature and oxygen fugacity. It was found that diffusion coefficients increase with elevated temperatures and decreased pressures, and become relatively larger at high oxygen fugacity. The rate of the diffusion along [100] axis is faster than that along [001] axis and the anisotropy becomes weaker with the increase of the pressure. The measured hydroxyl concentrations in the olivine under lunar mantle conditions are higher than 10^{-4} , thus indicating that the olivine could be a major water reservoir in the deep lunar mantle. By comparing the diffusion rate of the water in the olivine melt inclusions with the magma ascent and the eruption rates, we found that the water in the melt inclusions in the olivine xenocrysts will be well maintained during the magma ascent, whereas water will diffuse out of the xenocrysts during the magma eruption process. The estimated water concentration in the lunar mantle based on the melt inclusion data could be the lower limit. Our work provides significant thermodynamic parameters for exploring the moon evolution history.

Keywords: water; olivine; diffusion; lunar mantle

高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据^{*}

何运鸿^{1,2,3}, 田雨^{1,2,3}, 赵慧芳^{1,2,3}, 姜峰^{1,2,3}, 谭大勇^{1,2}, 肖万生^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:利用金刚石压腔高压装置,在0~20 GPa压力范围对高氯酸钠(NaClO_4)开展室温高压原位拉曼光谱测试,结合密度函数理论,计算 NaClO_4 几种可能结构的拉曼光谱,研究 NaClO_4 的压致相变现象,并确定其高压相晶体结构。实验结果显示:常温下硬石膏型结构的 NaClO_4 在约4 GPa时开始相变,在低压相 ClO_4^- 四面体内模振动 $\nu_1(\text{A}_g)$ 拉曼峰的低波数侧出现新峰,并在 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 波数区出现多个新峰,反映高压相仍保持 ClO_4^- 四面体配位特征;如同 NaClO_4 低压相,高压相也未观察到离子间的晶格振动峰;相变在6.1 GPa时转变完全,直到最高实验压力19.5 GPa,也没有观察到进一步的相变现象。卸压过程中,于3.1 GPa开始从高压相转变成低压硬石膏相,1.7 GPa时相变完成。对比8.8 GPa实验观察的 NaClO_4 高压相拉曼光谱和理论计算的8.0 GPa时3种可能高压相(AgMnO_4 型、重晶石型和独居石型)的拉曼光谱发现,实验观测结果与计算的独居石型结构基本一致,而与 AgMnO_4 型结构和重晶石型结构有明显差别。由此确定实验观察的 NaClO_4 高压相为独居石型结构,与相同结构的典型矿物硬石膏(CaSO_4)于2 GPa转变成独居石结构相一致。上述实验现象表明, NaClO_4 在4 GPa左右发生可逆的重构型相变,与文献报道的 NaClO_4 于2 GPa左右转变成 AgMnO_4 型结构、于3 GPa左右进一步转变成重晶石型结构不一致,推测可能与他们的样品中含有少量水有关,或与高温高压实验环境有关,高压同时高温也许导致 NaClO_4 更复杂的变化。研究结果对于理解火星上广泛存在的高氯酸盐是否与火星内部火山作用相关,以及地球内部氯元素在板块俯冲、地幔柱等物质循环过程中的可能变化和作用有所助益。

关键词:高氯酸钠;高压;拉曼光谱;结构相变;独居石型结构

中图分类号: O521.2;P311.9

文献标识码: A

氯是地球和行星中重要的挥发性元素^[1],通常以氯阴离子形式溶解于水或形成盐类矿物,或以类质同象替代形式进入磷灰石、云母、角闪石、蛇纹石等含羟基矿物^[2],并在板块俯冲、岩浆喷发等地质过程中发挥作用^[3-6]。探测结果表明高氯酸根(ClO_4^-)广泛存在于火星和火星陨石^[7-9];对Na-Cl体系的高温高压实验和理论研究表明,存在非1:1化学配比的碱金属氯化物,如 NaCl_3 和 Na_3Cl 等^[10];在地球深部温压条件下, NaCl 与 O_2 反应生成 NaClO_4 ^[11];反映出氯在自然界不同环境下可能存在不同的形式。因此,为更好地理解地球和行星内部氯元素的存在方式及其可能发挥的作用,需要了解不同形式氯的物理化学性质和行为。本研究以高氯酸钠(NaClO_4)为样品,对其开展高压相变研究。

常温常压下 NaClO_4 为硬石膏型结构(空间群 Cmcm ,晶胞中分子个数 $z=4$)^[12],于308℃转变成类似 NaCl 型的无序立方结构(空间群 $\text{Fm}3m$, $z=4$)^[13-15],进一步升温至485℃时开始熔融,随后发生分

^{*} 收稿日期: 2018-04-23; 修回日期: 2018-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(41572030);中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18010403)

作者简介: 何运鸿(1992-),女,硕士研究生,主要从事高压矿物学研究. E-mail: heyunhong@gig.ac.cn

通信作者: 肖万生(1968-),男,博士,研究员,主要从事高压矿物物理研究. E-mail: wsxiao@gig.ac.cn

解反应,即 $\text{NaClO}_4 \longrightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$ [16]。 NaClO_4 及其他碱金属高氯酸盐在高温下发生分解反应释放出氧气的这一性质,使其常作为氧化剂运用于某些含变价元素的新材料高温高压合成中 [17]。虽然如此,迄今为止对 NaClO_4 的高压(高温)行为研究甚少。Bridgman [18] 以体积随压力变化不连续作为相变判据,在压力 0~3.3 GPa、温度 20~160 °C 范围内对 NaClO_4 的高温高压相变行为进行研究,发现在 2 GPa 附近 NaClO_4 的体积变化很小,疑似从硬石膏型结构转变成 AgMnO_4 型结构(空间群 $P2_1/n$, $z=4$),约 3 GPa 时进一步转变成重晶石型结构(空间群 $Pnma$, $z=4$)。Pistorius 等 [19] 在 0~4 GPa、常温至 600 °C 范围对 NaClO_4 开展高温高压热分析实验研究,并根据 Bridgman 给出的高温高压相图对热分析数据所反映的可能相变进行阐述。

NaClO_4 是 ABX_4 型化合物。学者们总结了大量 ABX_4 型化合物的结构及相变特征 [20-24],并根据 A、B、X 离子半径关系,从晶体化学角度阐述了该类化合物的相变规律。常压下 NaClO_4 与 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 CrVO_4 等同属硬石膏型结构,结构中 BX_4 阴离子团为四面体配位,A 阳离子与 BX_4 阴离子团为离子键结合。高压下,硬石膏型结构有转变成锆石型结构、独居石型结构和重晶石型结构的可能性。Crichton 等 [25] 在 0~21 GPa、常温到 1450 K 的温压范围对硬石膏(CaSO_4)的高温高压相变行为开展了实验研究,结果表明:常温下 CaSO_4 在约 2 GPa 转变成独居石型结构;进一步加压到 21.4 GPa 并加热至 1450 K 时, CaSO_4 从独居石型结构转变成重晶石型结构,并在降温过程中畸变成 AgMnO_4 型结构($P2_1/n$, $z=4$),该结构也疑似出现在 NaClO_4 的高压相变序列中;卸压到常压时,从 AgMnO_4 型结构变回硬石膏型结构。Fujii 等 [26] 在 0~90 GPa、300~2300 K 的温压范围对 CaSO_4 的相关系进行了详细的实验研究,除获得与 Crichton 等基本一致的结果外,还发现在高温且压力高于 55 GPa 的条件下 CaSO_4 仍为重晶石型结构,但降温时转变成另一种与 AgMnO_4 型结构不同的畸变结构。

在上述相变序列涉及的结构类型中,独居石型结构和 AgMnO_4 型结构具有相同的空间群($P2_1/n$),且 A、B、X 原子占据相同的 Wyckoff 位置,特征差别在于晶格常数中的 β 角,显示两种结构的原子排布存在剪切的拓扑关系 [24-25]。这说明两种相似结构之间转变的活化能应该较低,然而在 CaSO_4 的相变关系中并未观察到这一现象 [25]。另外,Crichton 等 [25] 认为 AgMnO_4 型结构是重晶石型结构在降温过程中由于结构畸变而形成的;但 Boonstra [27] 认为,虽然两者之间的原子排布具有相似性,但是它们的氧四面体朝向不同,不能把 AgMnO_4 型结构看作是重晶石型结构轻微畸变的结果。由此看来,硬石膏型化合物的高压相变序列中是否出现 AgMnO_4 型结构仍是一个有待厘清的问题。

在物质结构研究中,拉曼光谱可以很好地表征原子尺度的微观结构特征,可与 X 射线衍射(XRD)技术很好地相互补充,在高压相变研究中广泛应用。相对于其他硬石膏型结构化合物,如 CaSO_4 、 CrVO_4 等, NaClO_4 具有更典型的离子化合物特征,观察到的拉曼谱带主要由 ClO_4^- 阴离子团引起。因此,在高压环境中 NaClO_4 发生相变,其对称性、Cl—O 键长、O—Cl—O 键角所发生的变化都能通过 ClO_4^- 四面体的振动光谱变化灵敏地表现出来。另外,高氯酸盐经强的同步辐射 X 射线照射会发生分解反应 [28],因此 XRD 技术可能不是高氯酸盐高压相变研究的可靠方法。本研究在开展 NaClO_4 高压拉曼光谱实验研究的同时,还利用密度函数理论对不同压力下 NaClO_4 的可能结构进行拉曼光谱计算,将两者相结合对 NaClO_4 的高压相变行为进行确认。

1 实验测试及计算方法

实验样品为 AR 级无水高氯酸钠,经过 100 °C 干燥 2 h 后密封保存。高压实验设备为 Mao-Bell 型金刚石压腔(Diamond Anvil Cell,DAC)装置,台面直径为 400 μm 。预压 T301 不锈钢片至 95 μm 厚作为样品封垫,样品腔孔径为 130 μm 。往样品腔中迅速填满 NaClO_4 样品,并在压砧中心放置直径约 5 μm 的红宝石微粒作为压标 [29],将稍微顶开的 DAC 装置放入烘箱中于 120 °C 干燥 2 h,将样品室密封并取出 DAC 冷却,拉曼光谱检测显示样品不含水。另一对照实验采用与前述实验类似的装样方法,但未放在烘箱中干燥,拉曼光谱检测显示样品中含有少量水。本研究中,样品室中均不加入传压介质,一方面为了避免样品吸潮,另一方面 NaClO_4 是一种较软的物质,它自身具有传压介质的性质。利用

Renishaw 2000 型显微拉曼光谱仪进行常压和高压拉曼光谱测试,激发光波长 532 nm,长焦物镜放大倍数为 20,分辨率为 1 cm^{-1} ,光斑大小为 $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$,样品产生的拉曼信号经 1800 l/mm 光栅分光,并由热电制冷的 CCD 采集,测试波数范围为 $100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$,采谱时间为 200 s 。

利用 Materials Studio 程序的 CASTEP 模块,对不同压力下 NaClO_4 可能的 4 种多形(硬石膏型、独居石型、 AgMnO_4 型、重晶石型)进行拉曼光谱理论计算。几何优化利用 GGA-PBE 函数,采用 Norm-Conserving 赝势,截断能量为 830 eV ,布里渊区 Monkhorst-Pack 格子 k 点取样间隔为 0.4 nm^{-1} 。拉曼光谱计算采用线性响应方法。

2 结果和讨论

2.1 高氯酸钠常压拉曼光谱

常压下 NaClO_4 为硬石膏型结构,群论预测其有 18 个拉曼模,如表 1 所示,其中 9 个为 ClO_4^- 四面体内模。图 1 为常压下 NaClO_4 的拉曼光谱,作为对比,图中还给出了 $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的拉曼谱。实验观察到 NaClO_4 的 9 个拉曼峰,分别位于 4 个区域,且均为 ClO_4^- 的内模振动,波数大于 400 cm^{-1} ;没有观察到离子间的晶格振动峰。表 2 给出了实验观察和理论计算的 NaClO_4 拉曼峰位及其归属,同时显示 Lutz 等^[30]和 Toupry-Krauzman 等^[31]的实验结果。从表 2 可以看出,本实验结果与 Lutz 等的实验结果一致,但与 Toupry-Krauzman 等的实验结果有所不同。理论计算的拉曼峰位置比实验观察结果普遍低 20 cm^{-1} ($13\sim 28\text{ cm}^{-1}$),主要是由于计算的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长比实验值^[12]稍长所致。 NaClO_4 极易吸水形成不同含水量的 $\text{NaClO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$,常温常压下 $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 较稳定,其拉曼光谱与无水 NaClO_4 有较明显差异,所测量的拉曼频率与已有报道结果^[32]一致。

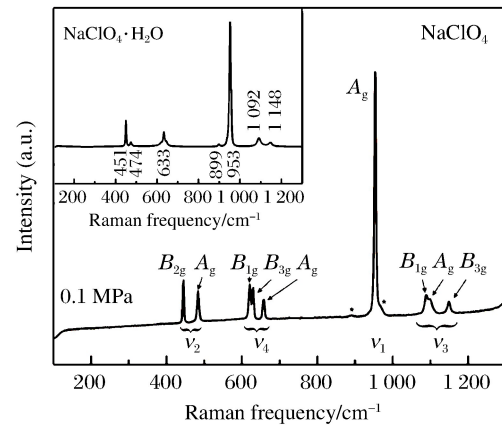


图 1 NaClO_4 和 $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 常压拉曼光谱(星号标记的 885 和 960 cm^{-1} 峰为 ClO_4^- 四面体内模 ν_2 振动的倍频峰)
Fig. 1 Raman spectra of anhydrite-type NaClO_4 and $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ at ambient conditions (Asterisks indicate overtones of the ClO_4^- tetrahedra internal modes of ν_2 located at 885 and 960 cm^{-1})

表 1 群论预测 NaClO_4 硬石膏相、独居石相、 AgMnO_4 相和重晶石相的拉曼振动模

Table 1 Group theory prediction of Raman modes of anhydrite-type, monazite-type, AgMnO_4 -type, and barite-type NaClO_4

Internal vibrational modes	Symmetry classification			
	Anhydrite-type	Monazite-type	AgMnO_4 -type	Barite-type
ν_1	A_g	$A_g + B_g$	$A_g + B_g$	$A_g + B_{2g}$
ν_2	$A_g + B_{2g}$	$2A_g + 2B_g$	$2A_g + 2B_g$	$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$
ν_3	$A_g + B_{1g} + B_{3g}$	$3A_g + 3B_g$	$3A_g + 3B_g$	$2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$
ν_4	$A_g + B_{1g} + B_{3g}$	$3A_g + 3B_g$	$3A_g + 3B_g$	$2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$
Total	$6A_g + 5B_{1g} + 2B_{2g} + 5B_{3g}$	$18A_g + 18B_g$	$18A_g + 18B_g$	$11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g}$

2.2 高氯酸钠高压拉曼光谱

图 2 显示了 $0\sim 20\text{ GPa}$ 压力范围内在加压和卸压过程中 NaClO_4 的代表性拉曼光谱,图 3 和表 3 给出了实验观察的各拉曼峰频率随压力的变化。可以看出,在 $0\sim 4.1\text{ GPa}$ 压力范围,谱图各峰均随压力的升高向高波数移动,部分峰的相对强度有所变化,除此之外,并没有观察到拉曼峰增加和消失现象,表明在这一压力范围 NaClO_4 没有发生结构变化,仍为硬石膏相。当压力增加至 4.1 GPa 时,拉曼光谱

表 2 实验观察(0.1 MPa)及理论计算(1.5 GPa)的硬石膏型 NaClO₄ 拉曼频率及其归属

Table 2 Raman modes assignment and frequencies of anhydrite-type NaClO₄ observed at 0.1 MPa and calculated at 1.5 GPa

Internal vibrational modes	Symmetry classification	Raman frequency/cm ⁻¹			
		Exp.	Calc.	Ref. [30]	Ref. [31]
ν_2	B_{2g}	444	424	444	444
	A_g	481	466	484	483
ν_4	B_{1g}	620	593	620	629
	B_{3g}	628	600	629	620
	A_g	655	635	654	629
ν_1	A_g	952	932	953	953
ν_3	B_{1g}	1 089	1 069	1 088	1 148
	A_g	1 098	1 085	1 097	1 145
	B_{3g}	1 146	1 132	1 148	1 087

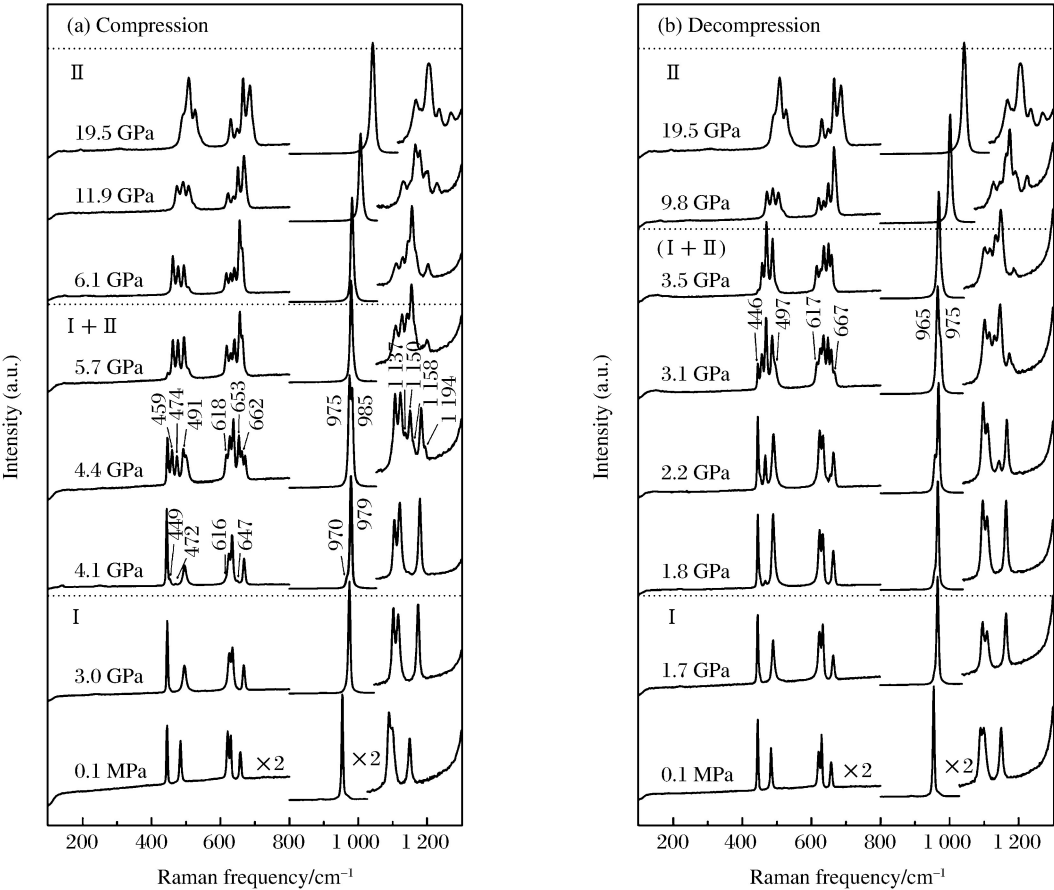


图 2 加压和卸压过程中 NaClO₄ 的代表性拉曼光谱(图 2(a)显示加压过程,其中 4.1 GPa 曲线指示 NaClO₄ 开始相变;图 2(b)表示卸压过程,3.5 GPa 曲线表示相变开始。箭头及对应数字指示相变过程中出现的新峰。I 和 II 分别代表硬石膏相和独居石相, I + II 和 (I + II) 分别代表加压和卸压过程中两相共存。 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 振动区间纵坐标放大 1 倍)
Fig. 2 Several representative Raman spectra of NaClO₄ observed at various pressures (The Fig. 2(a) shows Raman spectra collected in the compressing process, in which the 4.1 GPa profile indicates the beginning of phase transition. The Fig. 2(b) displays Raman spectra observed in the decompressing process, in which the 3.5 GPa spectrum manifests the phase transition occurring. The arrows and its corresponding numbers denote the emerging new peaks. I, II, I + II, and (I + II) correspond to anhydrite-type, monazite-type and two-phase coexistence of NaClO₄ in compression and decompression, respectively. In the graphics, the vertical axis of the ν_2 , ν_3 and ν_4 sections are doubled.)

表 3 NaClO₄ 硬石膏相和独居石相的拉曼频率随压力的变化

Table 3 Pressure coefficients of observed Raman bands for anhydrite-type and monazite-type NaClO₄

Anhydrite-type				Monazite-type			
Internal vibrational modes	Symmetry classification	ω/cm^{-1} ($p=3.0\text{ GPa}$)	$(\text{d}\omega/\text{d}p)/$ ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$)	Internal vibrational modes	Symmetry classification	ω/cm^{-1} ($p=7.0\text{ GPa}$)	$(\text{d}\omega/\text{d}p)/$ ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$)
ν_2	B_{2g}	446	0.5(2)	ν_2	B_g	465	2.2(1)
	A_g	496	4.1(2)		A_g	480	2.4(0)
ν_4	B_{1g}	625	1.5(1)		A_g	497	2.4(1)
	B_{3g}	635	2.0(2)		B_g	510	2.6(1)
	A_g	668	3.3(4)	A_g	619	0.8(1)	
ν_1	A_g	974	6.8(3)	B_g	631	1.4(1)	
ν_3	B_{1g}	1102	3.9(1)	ν_4	A_g	643	1.8(1)
	A_g	1116	5.3(1)		B_g	659	2.3(1)
	B_{3g}	1174	7.8(7)		A_g	667	1.8(1)
					ν_1	A_g	986
				ν_3	A_g	1113	3.9(1)
					A_g	1132	4.1(1)
					A_g	1148	4.3(1)
					B_g	1160	3.9(1)
					B_g	1172	5.0(1)
					B_g	1208	5.3(2)

Note: Numbers in parentheses indicate standard deviation.

开始发生变化,4.4 GPa 时变化显著,低压相最强峰($985\text{ cm}^{-1},A_g$)的低波数侧出现 975 cm^{-1} 新峰,同时在 ClO_4^- 四面体内模 ν_2,ν_3,ν_4 振动区分别出现多个新峰,反映此压力下 NaClO_4 发生相变,且高、低压相两相共存。当压力增加到 6.1 GPa 时,属于低压相的拉曼信号完全消失,实验观察到的 16 个拉曼峰均为高压相的拉曼谱带,且均分布于低压相的 ClO_4^- 内模各波数区间附近,反映高压相结构仍保持 ClO_4^- 四面体特征, ν_2,ν_3,ν_4 振动区拉曼谱带数增加反映出高压相对称性降低导致 ClO_4^- 四面体发生位置群和因子群的进一步分裂。当压力继续增加到本实验的最高压力 19.5 GPa,如图 2、图 3 和表 3 所示,各拉曼峰均可追溯,且波数 ω 随压力 p 的增加而增大,只是相对强度有所变化,并且因各峰频率随压力变化有所不同以及高压下拉曼峰稍有展宽而导致某些峰出现重叠现象。卸压至 3.5 GPa 时,拉曼峰频率随着压力的降低而降低,某些峰强有所变化,除此之外没有其他明显变化,显示仍为 NaClO_4 高压相。当压力进一步降到 3.1 GPa 时, ClO_4^- 四面体 4 个内模振动频率区间均出现新峰,反映高压相开始转变成低压相,直到 1.7 GPa 相变完成。卸压至常压时,其拉曼光谱与 NaClO_4 常压样品完全

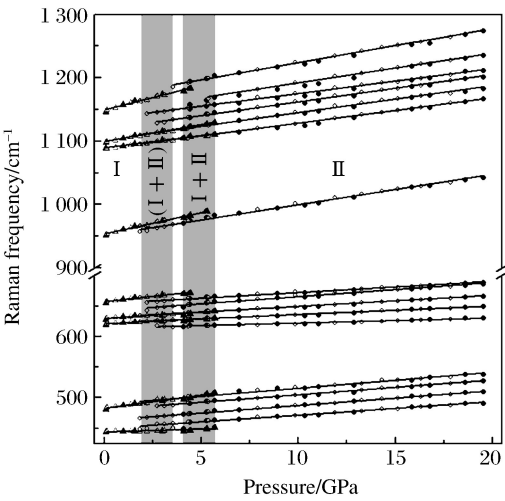


图 3 NaClO₄ 拉曼频率随压力的变化关系(I 和 II 分别代表硬石膏相和独居石相,I+II和(I+II)分别代表加压和卸压过程中两相共存;三角形和圆形分别表示硬石膏相和独居石相,实心和空心分别代表加压过程和卸压过程)

Fig. 3 Pressure dependence of Raman vibrational modes of NaClO₄ (The Roman letters of I,II,I+II,(I+II) correspond to anhydrite-type,monazite-type and two-phase coexistence of NaClO₄ on compression and decompression, respectively. The triangles and cycles denote the anhydrite-type and monazite type NaClO₄, of which solid and open symbols indicate the compressing and decompressing process, respectively.)

一致,表明 NaClO_4 的这一压致相变是可逆的。从图3可以看到,加压及卸压过程中 NaClO_4 的相变压力不一致,且均有两相共存压力区间,这种相变滞后和相变中两相共存现象反映其重构型相变特征。

如前所述,实验观察 NaClO_4 高压相的 ClO_4^- 四面体内模出现16个拉曼峰,据此判断高压相的对称性比常压时的硬石膏相有所降低。硬石膏型结构化合物可能的高压相包括 AgMnO_4 型、重晶石型和独居石型。根据群论预测这3种结构及其 ClO_4^- 四面体内模的拉曼振动如表1所示。据此可知,上述3种可能结构均满足实验观察的拉曼峰数量及其在 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 波数区分布的约束。进一步的鉴定需要结合拉曼光谱理论计算结果进行最终认定。

上述 NaClO_4 的常温高压(0~20 GPa)拉曼光谱测试数据清楚地显示出在4 GPa左右 NaClO_4 发生了可逆的压致相变。显然,这与 Bridgman^[18] 和 Pistorius 等^[19] 认为 NaClO_4 在0~4 GPa 压力范围发生两次相变的研究结果不一致。为厘清这一差别,本研究开展了含少量水的 NaClO_4 样品(用 $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 表示)的高压拉曼测量,图4显示了0~12.3 GPa 压力范围实验采集的几条代表性拉曼谱线。比较 $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 样品的常压拉曼谱和图1中无水 NaClO_4 和 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品的拉曼谱,可以看出, $\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 样品更接近无水 NaClO_4 ,在 450 cm^{-1} 处出现属于 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的弱峰,表明样品的含水量非常有限。随着压力的增加,约2 GPa 处出现新的拉曼峰,反映样品结构发生变化;4.2 GPa 压力下的拉曼光谱与无水 NaClO_4 样品在4.4 GPa 时的拉曼光谱基本一致,为 NaClO_4 高、低压相两相共存状态,并在5.9 GPa 时相变完全,直到12.3 GPa 保持相同的结构。 NaClO_4 样品极易吸水,吸附少量水即可降低 NaClO_4 开始相变压力,但对最终高压相结构没有影响。

2.3 高氯酸钠可能结构的拉曼光谱理论计算

Wartchow 等^[12] 给出了常温常压下 NaClO_4 晶体的结构参数,包括空间群($Cmcm$, $z=4$)、晶格常数($a=0.7085\text{ nm}$, $b=0.6526\text{ nm}$, $c=0.7048\text{ nm}$, $V=0.3259\text{ nm}^3$)、键长($\langle\text{Cl}-\text{O}\rangle=0.1435\text{ nm}$)、键角和原子坐标等。据此构建 NaClO_4 硬石膏相的理论计算模型。压力 $p=0\text{ GPa}$ 时,晶格优化体积比实验值高约6.6%,与GGA方法计算值普遍偏大有关; $p=1.5\text{ GPa}$ 时,晶胞体积计算值($V=0.3253\text{ nm}^3$)与实验值相当。由于晶格振动频率与晶胞体积密切相关,这里用1.5 GPa 压力下的理论计算结果与常压实验结果进行对比。计算得到的 NaClO_4 硬石膏相的拉曼光谱如图5所示,其拉曼模频率及归属见表2。理论计算的拉曼峰波数比实验观测值普遍偏低,主要由于计算的 $\text{Cl}-\text{O}$ 平均键长(0.1455 nm)比实验值^[12]长 0.002 nm 所致。总体上看,本研究中的计算方法能较好地模拟实验结果。

采用相同的方法,对 NaClO_4 的3种可能高压结构(AgMnO_4 型、重晶石型、独居石型)进行拉曼光谱计算,计算压力为8.0 GPa,结果如图5所示,图中还显示出实验测量的 NaClO_4 在常压和8.8 GPa 时的拉曼谱。对比计算的3种可能高压相拉曼光谱与8.8 GPa 实验测量的拉曼光谱可知:独居石型结构的拉曼光谱与实验观测基本一致,只是各拉曼峰频率比实验值稍低,与计算的 NaClO_4 低压硬石膏相一致;重晶石型结构在 ClO_4^- 四面体内模 ν_2 波数区($400\sim500\text{ cm}^{-1}$)与实验结果有显著差别,据此可确认

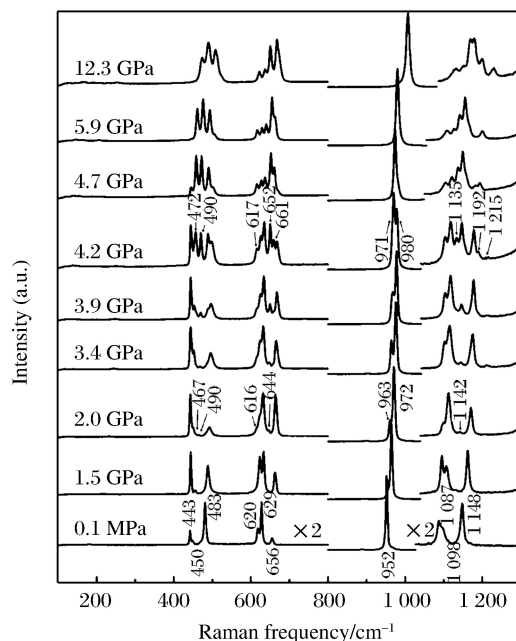


图4 含少量水的 NaClO_4 在加压过程中的代表性拉曼光谱(2.0 GPa 曲线表示开始相变,4.2 GPa 曲线表示两相共存。图中 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 的振动区间纵坐标放大1倍)

Fig. 4 Representative Raman spectra of NaClO_4 with minor water at various pressures observed in compression process (The 2.0 GPa spectrum suggests the beginning of phase transition, indicated by the new Raman frequency bands. The 4.2 GPa spectrum reflects coexistence of the high-pressure phase and low-pressure phase of NaClO_4 . The vertical axis of the ν_2 , ν_3 , ν_4 sections are doubled.)

实验观察的 NaClO_4 高压相不是重晶石型结构; AgMnO_4 型结构的拉曼光谱与实验结果的主要区别在于计算所得的 ClO_4^- 四面体内模 ν_3 波数区 ($1\,000 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$) 各谱带分布范围较宽, 且强度分布与实验差别较大。另外, 从能量角度上看, 在 5 和 8 GPa 时 NaClO_4 的 AgMnO_4 相能量比硬石膏相高 (焓差 $\Delta H = H_{\text{AgMnO}_4} - H_{\text{Anhydrite}}$ 分别为 0.02 和 0.01 eV/formula), 而独居石相能量在 $p > 5\text{ GPa}$ 时比硬石膏相低 (8.0 GPa 时 $\Delta H = H_{\text{Monazite}} - H_{\text{Anhydrite}} = -0.01\text{ eV/formula}$), 与实验观察到的 NaClO_4 在 4 GPa 开始相变的结果一致。据此可以认定, 实验观测的 NaClO_4 高压相应为独居石型结构。对比 5 GPa 时几何优化结果, 独居石相晶胞体积比硬石膏相晶胞体积 ($0.0737\text{ nm}^3/\text{formula}$) 减小约 4%。

Clavier 等^[24]对 ABX_4 化合物的独居石型结构及与之相关的硬石膏型、重晶石型和 AgMnO_4 型结构之间的晶体结构关系进行了详细描述。硬石膏型与独居石型结构的晶轴变换关系为: $a_A \rightarrow c_M$, $b_A \rightarrow b_M$, $c_A \rightarrow a_M$ (A 表示硬石膏相, M 表示独居石相)。它们之间的转变主要涉及 BX_4 四面体旋转和原子位移以及晶胞的剪切变形, 其机制类似于马氏体相变。这种相变的能垒较低, 在常温高压下即可发生。

3 结 论

常压结构为硬石膏型的 NaClO_4 在室温加压过程中于 4.1~5.7 GPa 压力范围相变成独居石型结构, 直到 19.5 GPa 不再发生相变, 而卸压过程中于 1.7~3.1 GPa 压力范围从独居石型结构相变成硬石膏型结构, 且该压致相变为重构型可逆相变。实验观测的 NaClO_4 高压相为独居石型结构, 得到密度函数理论计算结果的确认。比较 8.8 GPa 时实验观测的拉曼光谱和 8.0 GPa 时计算的 3 种可能高压相的拉曼光谱发现, 实验观测结果与独居石型结构基本一致, 而与重晶石型和 AgMnO_4 型存在明显差异。常温高压实验和理论研究表明, NaClO_4 在 0~20 GPa 压力范围仅发生硬石膏型结构与独居石型结构之间的可逆重构型相变, 与 Bridgman 和 Pistorius 等认为硬石膏型 NaClO_4 在约 2 GPa 相变成 AgMnO_4 型结构, 在约 3 GPa 进一步相变成重晶石结构不同。由于 NaClO_4 样品极易吸水, 含少量水的 NaClO_4 样品会明显降低相变开始压力。本研究结果与前人不一致的原因可能与前人实验使用的 NaClO_4 样品含有少量水有关, 或者与高压同时高温的实验条件相关。高温高压条件是否会导致 NaClO_4 更复杂的变化还有待进一步研究。这方面的研究进展对于理解火星上广泛存在的高氯酸盐是否与火星内部火山作用相关, 以及地球内部氯元素在板块俯冲、地幔柱等物质循环过程中的可能变化和作用有所助益。

参考文献:

- [1] MCDONOUGH W F, SUN S S. The composition of the Earth [J]. Chemical Geology, 1995, 120(3/4): 223-253.
- [2] AIUPPA A, BAKER D R, WEBSTER J D. Halogens in volcanic systems [J]. Chemical Geology, 2009, 263(1): 1-18.

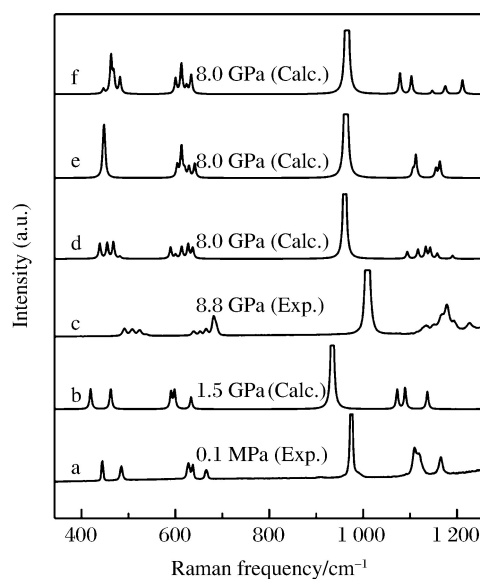


图 5 实验观察和理论计算的 NaClO_4 拉曼光谱 (曲线 a 和曲线 c 分别为常压和 8.8 GPa 时实验观测的拉曼光谱, 曲线 b 为理论计算的 1.5 GPa 时 NaClO_4 硬石膏相的拉曼光谱, 曲线 d、e、f 分别为理论计算的 8.0 GPa 时独居石相、重晶石相和 AgMnO_4 相 NaClO_4 的拉曼光谱)
Fig. 5 Calculated Raman spectra of anhydrite-type, monazite-type, barite-type, and AgMnO_4 -type NaClO_4 and experimental spectra (Experimental spectra collected at 0.1 MPa and 8.8 GPa are shown as a and c curves. The b spectrum is the calculated Raman spectrum at 1.5 GPa with anhydrite-type structure. The d, e, f curves are the calculated Raman spectra at 8.0 GPa with monazite-type, barite-type, and AgMnO_4 -type structure, respectively.)

- [3] KENDRICK M A, SCAMBELLURI M, HONDA M, et al. High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(11): 807.
- [4] PHILIPPOT P, AGRINIER P, SCAMBELLURI M. Chlorine cycling during subduction of altered oceanic crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 161(1): 33-44.
- [5] ROBERGE M, BUREAU H, BOLFAN-CASANOVA N, et al. Chlorine in wadsleyite and ringwoodite: an experimental study [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 467: 99-107.
- [6] FILIBERTO J, TREIMAN A H. Martian magmas contained abundant chlorine, but little water [J]. *Geology*, 2009, 37(12): 1087-1090.
- [7] HECHT M H, KOUNAVES S P, QUINN R C, et al. Detection of perchlorate and the soluble chemistry of martian soil at the Phoenix lander site [J]. *Science*, 2009, 325(5936): 64-67.
- [8] KOUNAVES S P, CARRIER B L, O'NEIL G D, et al. Evidence of martian perchlorate, chlorate, and nitrate in Mars meteorite EETA79001: implications for oxidants and organics [J]. *Icarus*, 2014, 229: 206-213.
- [9] CHEVRIER V F, HANLEY J, ALTHEIDE T S. Stability of perchlorate hydrates and their liquid solutions at the Phoenix landing site, Mars [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(10): L10202.
- [10] ZHANG W, OGANOV A R, GONCHAROV A F, et al. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides [J]. *Science*, 2013, 342(6165): 1502-1505.
- [11] 田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 等. NaCl-O₂ 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(6): 692-697.
- TIAN Y, LIU X T, HE Y H, et al. Raman evidences of chemical reaction of NaCl-O₂ system at high pressure and high temperature [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(6): 692-697.
- [12] WARTCHOW R, BERTHOLD H J. Verfeinerung der kristallstruktur des natriumperchlorats NaClO₄ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1978, 147(1/2/3/4): 307-318.
- [13] YAMAMOTO S, SHINAKA Y. X-ray study of phase transition in NaClO₄ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1983, 52(9): 3080-3084.
- [14] LIU J, DUAN C, MEI W N, et al. Order-disorder structural phase transitions in alkali perchlorates [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 163(1): 294-299.
- [15] BERTHOLD H J, KRUSKA B G, WARTCHOW R. The crystal structure of the orientationally disordered, cubic high-temperature phase of sodium perchlorate NaClO₄ [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1979, 34(3): 522-523.
- [16] SHIMADA S. Acoustic emission in the process of dehydration and thermal decomposition of NaClO₄ · H₂O [J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 196(2): 237-246.
- [17] KOHSAKA Y, AZUMA M, YAMADA I, et al. Growth of Na-doped Ca₂CuO₂Cl₂ single crystals under high pressures of several GPa [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(41): 12275-12278.
- [18] BRIDGMAN P W. Polymorphic transitions of 35 substances to 50 000 kg/cm² [C]//*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. American Academy of Arts & Sciences*, 1937, 72(2): 45-136.
- [19] PISTORIUS C, BOEYENS J C A, CLARK J B. Phase diagrams of NaBF₄ and NaClO₄ to 40 kbar and the crystal-chemical relationship between structures of CaSO₄, AgMnO₄, BaSO₄ and high-NaClO₄ [J]. *High Temperatures High Pressures*, 1969, 1: 41-52.
- [20] FUKUNAGA O, YAMAOKA S. Phase transformations in ABO₄ type compounds under high pressure [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, 5(2): 167-177.
- [21] BASTIDE J P. Systématique simplifiée des composés ABX₄ (X=O²⁻, F⁻) et evolution possible de leurs structures cristallines sous pression [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1987, 71(1): 115-120.
- [22] BARAN E J. Materials belonging to the CrVO₄ structure type: preparation, crystal chemistry and physicochemical properties [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(10): 2479-2497.
- [23] ERRANDONEA D, MANJON F J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals [J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(4): 711-773.
- [24] CLAVIER N, PODOR R, DACHEUX N. Crystal chemistry of the monazite structure [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(6): 941-976.
- [25] CRICHTON W A, PARISE J B, ANTÃO S M, et al. Evidence for monazite-, barite-, and AgMnO₄ (distorted barite)-type structures of CaSO₄ at high pressure and temperature [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 22-27.
- [26] FUJII T, OHFUJI H, INOUE T. Phase relation of CaSO₄ at high pressure and temperature up to 90 GPa and 2 300 K [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43(5): 353-361.

- [27] BOONSTRA E G. The crystal structure of silver permanganate [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1968, 24(8): 1053-1062.
- [28] PRAVICA M, WANG Y, SNEED D, et al. High pressure studies of potassium perchlorate [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 660: 37-42.
- [29] MAO H K, BELL P M, SHANER J W, et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(6): 3276-3283.
- [30] LUTZ H D, BECKER R A, KRUSKA B G, et al. Raman-, IR- und FIR-messungen an wasserfreiem natriumperchlorat NaClO_4 im temperaturbereich zwischen 90 und 600 K [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1979, 35(7): 797-806.
- [31] TOUPRY-KRAUZMAN N, POULET H. Temperature dependence of the Raman spectra of NaClO_4 in relation to the 581 K phase transition [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1978, 7(1): 1-6.
- [32] MILLER A G, MACKLIN J W. Vibrational spectroscopic studies of sodium perchlorate contact ion pair formation in aqueous solution [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1985, 89(7): 1193-1201.

Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure

HE Yunhong^{1,2,3}, TIAN Yu^{1,2,3}, ZHAO Huifang^{1,2,3}, JIANG Feng^{1,2,3},
TAN Dayong^{1,2}, XIAO Wansheng^{1,2}

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

2. Key Lab of Guangdong Province for Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Using a diamond anvil cell apparatus, we investigated the sodium perchlorate (NaClO_4) by Raman spectroscopy at pressure up to 20 GPa, and calculated the Raman spectra of anhydrite- ($Cmcm$), monazite- ($P2_1/n$), AgMnO_4 - ($P2_1/n$), and barite-type ($Pnma$) structures of NaClO_4 by density function theory. The experimental data show that anhydrite-type NaClO_4 undergoes a structural transition at about 4 GPa. A new peak at lower Raman frequencies (975 cm^{-1}) than that of the ClO_4^- internal mode $\nu_1(A_g)$ of the NaClO_4 ambient phase was obviously observed at 4.4 GPa. At the same time, several peaks at the corresponding wave numbers of the ClO_4^- internal modes (ν_2, ν_3, ν_4) arise. The phase transition is completed at about 6.1 GPa, and remains stable up to 19.5 GPa. The high pressure structure can be recovered at about 3.1 GPa in decompression. By comparison with the calculated Raman spectral profiles (at 8.0 GPa) of three potential high pressure structures, we infer that the high pressure phase has a monoclinic monazite-type structure. The pressure-induced phase transition of NaClO_4 is consistent with the anhydrite-monazite phase transition found in CaSO_4 at about 2 GPa. However, our finding appears inconsistency with the previous observations that the anhydrite-type NaClO_4 transforms to AgMnO_4 -type at about 2 GPa and furthermore to the barite-type structure at around 3 GPa. The previous results could probably be influenced by the moisture of the sample combining with the high temperature and high pressure conditions. It may bring more complicated changes by simultaneous high pressure and high temperature environments. The research progress contributes to the understanding of not only the relationship between volcanic activity and the widespread distribution of perchlorate on Mars, but also the changes and functions of chlorine element during the recycles of subduction and mantle plume in the Earth's deep interior.

Keywords: NaClO_4 ; high pressure; Raman spectrum; phase transition; Monazite-type structure

BiFeO₃ 高压拉曼光谱研究^{*}

韩茜, 吴也, 黄海军

(武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: BiFeO₃ 是少数在室温下同时具有铁电有序和铁磁有序的多铁材料之一。BiFeO₃ 在室温下呈扭曲的三方钙钛矿结构, 满足 $R3c$ 空间群。通过六面顶大压机在高温高压下合成纯的 BiFeO₃ 粉晶, 并结合高压拉曼光谱测试技术, 得到了 0~44 GPa 压强下 BiFeO₃ 的拉曼光谱。结果表明: 随着压强的增加, 低波数的拉曼峰逐渐向高波数迁移并展宽, 位于 145、177 和 231 cm⁻¹ 的拉曼峰强度逐渐减弱。第一次相变发生在 5 GPa 左右, 位于 145 cm⁻¹ 左右的拉曼峰消失, 与此同时在 217 cm⁻¹ 左右出现新的拉曼峰。当压强增加到 11 GPa 时, 明显观察到位于 340 cm⁻¹ 左右的拉曼峰出现, 而低波数 (<200 cm⁻¹) 的拉曼峰则全部消失, 标志 BiFeO₃ 发生第二次相变, 转为正交晶系的 $Pnma$ 结构。压强增加到 38 GPa 时, BiFeO₃ 发生第三次相变, 位于 340 cm⁻¹ 左右的拉曼峰消失, 谱线上不存在明显的拉曼峰, BiFeO₃ 可能由正交晶系的 $Pnma$ 结构转变为 $Pnmm$ 结构或高对称的立方晶系结构。

关键词: BiFeO₃; 高压; 拉曼光谱; 相变

中图分类号: O521.23

文献标识码: A

多铁材料是指在一定温度范围内同时具有两种或两种以上铁性体特征的材料, 铁性体特征包括铁电性(反铁电性)、铁磁性(反铁磁性)、铁弹性(反铁弹性)等^[1-4]。BiFeO₃ 是少数在室温下同时具有铁电性和铁磁性的单相多铁材料之一。BiFeO₃ 的铁电居里转变温度为 1104 K, 反铁磁尼尔转变温度为 643 K。BiFeO₃ 在室温下为扭曲的三方钙钛矿结构, 空间群为 $R3c$ 。自从 20 世纪 60 年代 BiFeO₃ 被发现以来, 其结构和性质已有广泛的研究。高压下 BiFeO₃ 晶体结构变化一直是研究的热点。2006 年, Ravindran 等^[5]通过第一性原理计算预测, 当压强升高到 13 GPa 时, BiFeO₃ 将从 $R3c$ 结构转变为正交相 $Pnma$ 结构。Haumont 等^[6]和 Guennou 等^[7]的研究也证实了这一点。但是 Haumont 等^[6]认为在 BiFeO₃ 从 $R3c$ 结构转变为正交相 $Pnma$ 的过程中, 还存在一个不确定的过渡相; 随后他们采用 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试确定了过渡相为单斜晶系 $C2/m$ ^[8]。而 Guennou 等^[7]则认为在 $R3c$ 和 $Pnma$ 之间还存在 3 种过渡的正交相。至今在 0~20 GPa 压强范围内, BiFeO₃ 晶体结构的变化一直存在争议。

图 1 列出了 2006 年以来关于 BiFeO₃ 在高压下结构变化的部分研究结果。由图 1 可以看出, BiFeO₃ 从 $R3c$ 结构完全转变为正交相 $Pnma$ 发生在 10 GPa 左右。在 40 GPa 以上的高压区, BiFeO₃ 的结构变化依旧存在一定争议。随着压强的升高, 正交相 $Pnma$ 可能转变为正交相 $Pnmm$, 也可能转变为更高对称性的立方晶系。

原位 XRD 测试和拉曼光谱测试是获得高压下结构转变行为最主要的两种测试方法。本研究利用原位拉曼光谱和金刚石压腔(Diamond Anvil Cell, DAC)技术, 测量 0~44 GPa 下 BiFeO₃ 的拉曼光谱。

^{*} 收稿日期: 2017-12-26; 修回日期: 2018-02-25

基金项目: 973 项目(2014CB845904); 国家自然科学基金(41322028); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2015Ⅲ035, 2014Ⅶ006)

作者简介: 韩茜(1993—), 女, 硕士, 主要从事高压下钙钛矿结构测试研究. E-mail: hanxi@whut.edu.cn

通信作者: 黄海军(1976—), 男, 教授, 主要从事高压物理与固体地球物理研究. E-mail: hjhuang@whut.edu.cn

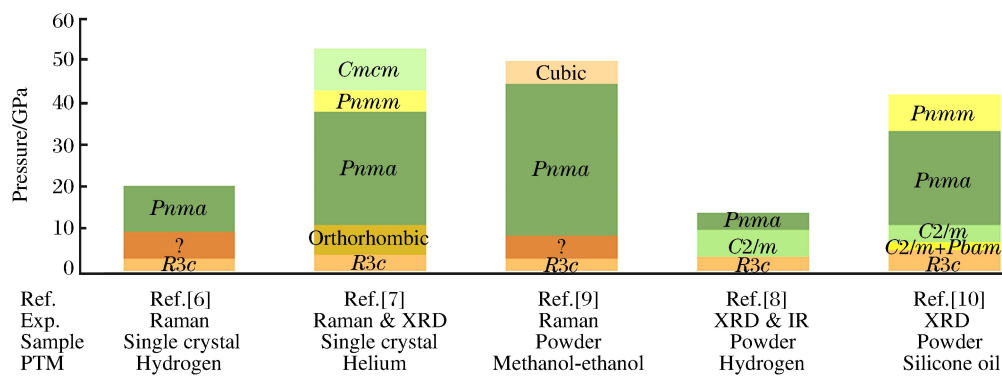


图 1 BiFeO₃ 的高压拉曼光谱测试实验结果总结(其中 PTM 代表传压介质)

Fig. 1 Schematic summary of Raman of BiFeO₃ (Where PTM denotes pressure transmitting medium)

1 实 验

BiFeO₃ 粉晶采用六面顶大压机在高温高压下合成^[11]。将高纯金属氧化物 Bi₂O₃ (纯度≥99.9%) 和 Fe₂O₃ (纯度≥99.9%) 粉末按化学计量比混合, 研磨均匀后利用模具压制成片。样品置于钼样品腔中, 采用叶蜡石为传压介质, 石墨管加热。将立方体组装块放入六面顶大压机中, 在 3 GPa 压强下升温至 800 °C, 保温 15 min 后降低加热功率使样品温度降至室温, 然后缓慢卸压。合成的样品通过充分研磨后进行铜靶 X 射线衍射测试, 对样品进行结构分析。

高压拉曼光谱实验中使用对称型金刚石压腔对 BiFeO₃ 粉晶进行加压, 金刚石对顶砧台面直径为 300 μm。采用厚度为 250 μm 的金属铼作为垫片, 垫片预压厚度约为 40 μm, 样品孔直径约为 120 μm。BiFeO₃ 样品经充分研磨后被压成薄片放入样品腔内, 充入氖气作为传压介质, 在靠近样品的位置放一颗红宝石, 通过红宝石的荧光峰计算压强^[12]。原位拉曼光谱测试在型号为 Omni-λ500 的国产三光栅拉曼光谱仪上完成, 激发光源为 532 nm 激光, 测量波数范围为 0~500 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

常压下 BiFeO₃ 粉晶样品的 X 射线衍射谱如图 2 所示。仪器型号为德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8 Advance X 射线衍射仪, 扫描步长为 0.02°, 扫描范围为 10°~80°。

从图 2 中可以看出, BiFeO₃ 样品 XRD 图谱的每个衍射峰均能指标化为 R3c 结构, 无多余的衍射峰。这说明所合成的 BiFeO₃ 粉晶样品为纯相结构, 没有其他杂相。相比于传统的固相烧结法, 高压下合成 BiFeO₃ 纯相具有加热时间短、化学反应彻底的优势。

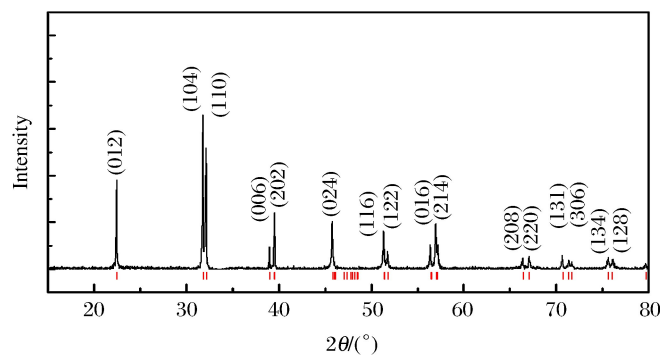


图 2 常温常压下 BiFeO₃ 粉晶样品的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of BiFeO₃ powder at ambient conditions

2.2 微结构表征

图 3 为 BiFeO₃ 粉晶粉末样品的扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 二次电子像。仪器型号为 JSM-IT300, 放大倍数为 500 倍, 加速电压为 20 kV。

由图 3 中可以看出, BiFeO₃ 晶粒比较均匀, 晶粒边缘清晰, 粒径(直径)约为 10 μm。图 4 为 BiFeO₃ 粉末样品经过镀碳处理后测得的元素能谱图 (Energy Dispersive Spectrum, EDS)。元素 Bi 和 Fe 的摩尔比约为 1 : 1。

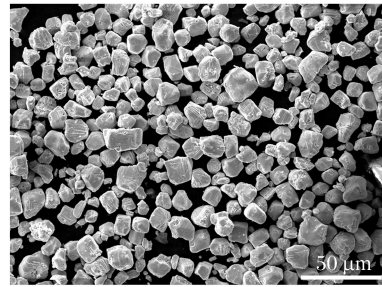


图 3 BiFeO₃ 样品 SEM 像
Fig. 3 SEM image of BiFeO₃ sample

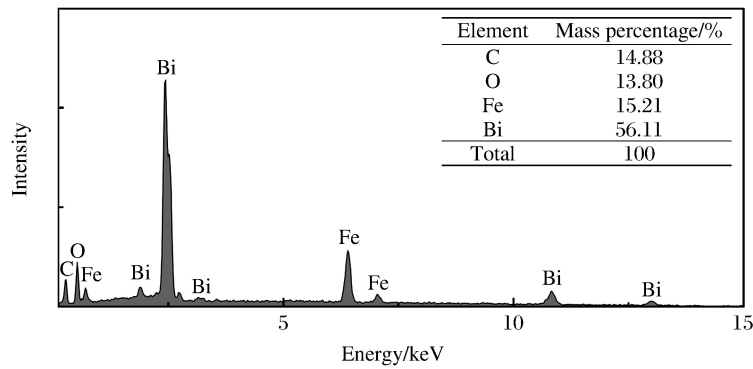


图 4 BiFeO₃ 样品的元素能谱图
Fig. 4 EDS spectrum of BiFeO₃ sample

2.3 高压拉曼光谱分析

图 5 为 BiFeO₃ 粉晶在不同压强下的拉曼光谱。在室温下, BiFeO₃ 样品为扭曲的三方钙钛矿结构, 空间群为 $R3c$ 。根据群论分析, $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_1 + 9E$, 其中只有 A_1 模式位于 100 cm^{-1} 以下。从图 5 可以看出, 随着压强的升高, 低波数的拉曼峰开始向右迁移并变宽。位于 145 、 177 和 231 cm^{-1} 的拉曼峰逐渐减弱, 表明 BiFeO₃ 晶体结构开始发生变化。直到压强升至 5 GPa 左右, 位于 145 cm^{-1} 的拉曼峰消失, 与此同时在 217 cm^{-1} 处出现新的拉曼峰, 标志着 BiFeO₃ 发生第 1 次相变。由 BiFeO₃ 拉曼振动模式随压强的变化(见图 6)可以看出, 大约 5 GPa 时, 177 cm^{-1} 处的拉曼峰突然向高波数偏移, 与 Yang 等^[9] 的实验结果一致。第 2 次相变发生在 11 GPa 左右, 位于 340 cm^{-1} 处的拉曼峰显现, 与此同时低波数 ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) 拉曼峰消失, 谱线上只剩下两个明显的拉曼振动峰。Buhot 等^[13] 的实验显示: 在 BiFeO₃ 转变为 $Pnma$ 结构时, 整条谱线上仅有两个明显的拉曼峰; 并且随着压强的增大, 高波数的拉曼峰向右偏移, 而低波数的拉曼峰向左偏移。这说明在 13.3 GPa 时, BiFeO₃ 已经完全转变为正交晶系 $Pnma$ 结构。Guennou 等^[7] 和 Haumont 等^[8] 的实验显示, BiFeO₃ 从 $R3c$ 结构转变为 $Pnma$ 结

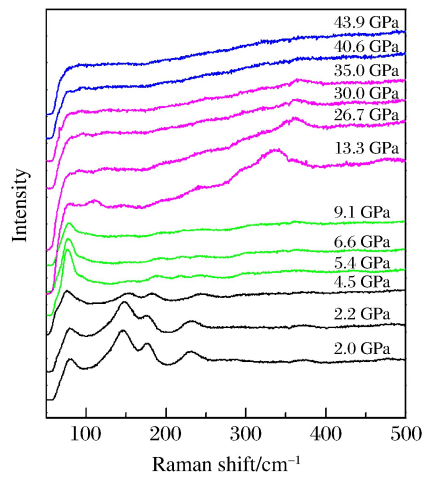


图 5 不同压强下 BiFeO₃ 的拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectra of BiFeO₃
under different pressures

构的过程中存在一个过渡相,可能为正交晶系或者单斜晶系 $C2/m$ 。由此可以暂时推论, BiFeO_3 在 5~11 GPa 的压强区间内,可能处于从 $R3c$ 结构向正交晶系 $Pnma$ 结构转变的过渡结构,确定其空间群还需要进一步的 XRD 实验。随着压强的继续增加,位于 340 cm^{-1} 处、属于正交晶系 $Pnma$ 结构的拉曼峰强度逐渐减弱,并在压强达到 40.6 GPa 之后消失。此时谱线上并无任何明显的拉曼振动峰,说明 BiFeO_3 在 38 GPa 左右处发生了第 3 次结构相变。根据前人研究结果, BiFeO_3 在 40 GPa 附近可能会由 $Pnma$ 结构转变为 $Pnmm$ 或更高对称性的立方晶系结构,拉曼光谱无法给出高压相的晶体结构,还需通过高压下的原位 XRD 实验确定。

3 结 论

通过六面顶大压机在高温高压下合成了纯的 BiFeO_3 粉晶样品,并结合金刚石压腔和拉曼光谱测试,得到了 BiFeO_3 粉晶在高压下拉曼光谱的变化。结果表明, BiFeO_3 粉晶在 0~44 GPa 的压强变化过程中发生了 3 次结构相变:(1) 在 5 GPa 左右, BiFeO_3 由常压下扭曲的 $R3c$ 结构可能转变为单斜晶系 $C2/m$ 或者特征峰不明显的正交晶系;(2) 在 11 GPa 左右, BiFeO_3 进一步转变为正交晶系 $Pnma$ 结构;(3) 在 38 GPa 附近, BiFeO_3 发生第 3 次结构转变,可能由正交晶系 $Pnma$ 结构转变为 $Pnmm$ 结构或更高对称的立方晶系。整体相变过程与 Yang 等^[9]的实验结果类似,在 5~11 GPa 的过渡区间和 38 GPa 以上的压强区间不能确定晶体结构。 BiFeO_3 高压相的具体晶体结构将在之后的研究中结合原位高压 XRD 实验确定。

参考文献:

- [1] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures [J]. Science, 2003, 299(5613): 1719-1722.
- [2] GUENNOU M, VIRET M, KREISEL J. Bismuth-based perovskites as multiferroics [J]. Comptes Rendus-Physique, 2015, 16(2): 182-192.
- [3] GILIOLI E, EHM L. High pressure and multiferroics materials; a happy marriage [J]. IUCrJ, 2014, 1(6): 590-603.
- [4] CHEONG S W, MOSTOVOY M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity [J]. Nature Materials, 2007, 6(1): 13-20.
- [5] RAVINDRAN P, VIDYA R, KJEKSHUS A, et al. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO_3 [J]. Physical Review B, 2006, 74(22): 4070-4079.
- [6] HAUMONT R, BOUVIER P. Raman scattering of the model multiferroic oxide BiFeO_3 : effect of temperature, pressure and stress [J]. Phase Transitions, 2006, 79(12): 1043-1064.
- [7] GUENNOU M, BOUVIER P, CHEN G S, et al. Multiple high-pressure phase transitions in BiFeO_3 [J]. Physical Review B, 2011, 84(17): 4327-4331.
- [8] HAUMONT R, BOUVIER P, PASHKIN A, et al. Effect of high pressure on multiferroic BiFeO_3 [J]. Physical Review B, 2009, 79(18): 1-10.
- [9] YANG Y, BAI L G, ZHU K, et al. High pressure Raman investigations of multiferroic BiFeO_3 [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(38): 1-5.

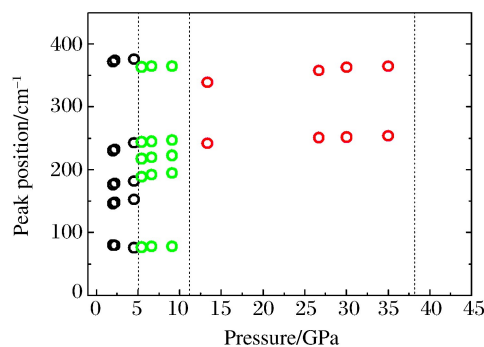


图6 不同压强下 BiFeO_3 的振动模式

Fig. 6 Pressure dependence of all the vibrational modes of BiFeO_3 sample

- [10] ZHANG X L, WU Y, ZHANG Q, et al. Pressure-induced phase transitions of multiferroic BiFeO₃ [J]. Chinese Physics C, 2013, 37(12): 109-113.
- [11] 鄂元龙, 贾洪声, 马根龙, 等. BiFeO₃ 的高压合成及其结构和形貌研究 [J]. 通化师范学院学报, 2015, 36(12): 32-35.
- E Y L, JIA H S, MA G L, et al. High pressure synthesis of BiFeO₃ and the studies of its structure and morphology [J]. Journal of TongHua Normal University, 2015, 36(12): 32-35.
- [12] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673-4676.
- [13] BUHOT J, TOULOUSE C, GALLAIS Y, et al. Driving spin excitations by hydrostatic pressure in BiFeO₃ [J]. Physical Review Letters, 2015, 115(26): 1-5.

High Pressure Raman Investigation of BiFeO₃

HAN Xi, WU Ye, HUANG Haijun

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

Abstract: BiFeO₃ is one of the most promising multiferroics that exhibits both magnetic and ferroelectric properties above room temperature. The room-temperature structure of BiFeO₃ is a highly rhombohedrally distorted perovskite with space group $R3c$. In this study, we prepared BiFeO₃ powder under high temperature and high pressure using multi-anvils, and investigated the phase transition of BiFeO₃ in the 0–44 GPa range combining with Raman spectrum. Upon compression, the low-frequency Raman modes of BiFeO₃ shift to higher angles and become broadening, and the vibrational modes at 145, 177 and 231 cm⁻¹ begin to decrease. The first phase transition takes place at the pressure of about 5 GPa, shown by the disappearance of the mode at 145 cm⁻¹ and the emergence of the mode at 217 cm⁻¹. The second phase transition is indicated by the emergence of the mode at 340 cm⁻¹ and the disappearance of the mode below 200 cm⁻¹ at 11 GPa. After this phase transition, the structure of BiFeO₃ transfers to orthorhombic phase $Pnma$. The third phase transition takes place at the pressure of 38 GPa, all the Raman modes including the mode at 340 cm⁻¹ disappear, and the structure of BiFeO₃ may transfer to cubic or higher symmetry orthorhombic crystals.

Keywords: BiFeO₃; high-pressure; Raman spectrum; phase transition

基于岩浆凝固的地壳动力学研究^{*}

霍睿智^{1,2}, 贺端威^{1,2}

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;

2. 四川大学高能量密度物理教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:地球在形成之初处于熔融状态, 随着时间的推移, 地球表面的岩浆不断冷却、凝固, 发展成现在的圈层结构, 并且地球物质的冷却及液-固转变依然在持续。通过对地震发生后地球日长变化进行统计分析, 发现总体上地震后地球自转速率加快。分析认为, 这一现象是由于地幔部分岩浆冷却凝固使地壳岩石圈下部体积塌缩所致。由此, 建立了一个地壳动力学模型, 以解释地壳各板块间的相互作用和相对运动, 并且认为地震等地质活动的动力学成因主要是地球内部熔体持续凝固所导致的地壳下部体积收缩、压力减小, 在重力作用下, 构成地壳的各板块之间的相互作用加剧, 原有力学结构失稳, 发生大规模岩层错位、断裂, 从而引起地震、火山爆发等剧烈的地质活动。通过建立热学模型和力学模型, 验证了上述观点。

关键词:地壳动力学; 岩浆凝固; 地震机制; 日长

中图分类号: P65; P553 **文献标识码:** A

作为太阳系的一个重要组成部分, 地球自冥古宙^[1-2]因尘埃与气体的聚集作用形成以来, 一直经历着长时间的复杂演变, 该演变过程实际上是一个持续冷却过程。冥古宙初期, 地球上没有任何岩石, 到处都是沸腾的岩浆, 到现在成为具有圈层分异的球体, 期间经历了包含地核、地幔、地壳以及大气圈与海洋的复杂分异和演变过程。

自20世纪60年代以来, 由于多学科相互渗透和融合, 地球动力学不断得到新的发展。地球动力学概念框架的构建和内容的充实过程经过了大陆漂移^[3]、海底扩张^[4-6]和板块构造^[7-9]3个阶段。海底扩张的提出是以海洋地球物理和海洋地质为基础, 认为: 当地幔对流从洋中脊升起时, 产生了新的洋壳, 并向洋脊两边移动扩散; 当地幔对流在大陆下方升起时, 大陆将“被动”地裂开并向两侧移动, 在分开的两块大陆的中间形成新的洋底^[4]。板块概念是以全球地震活动的成带性作为根据, 于是地震活动成为板块构造的主要研究内容。此外, 地震活动、地壳运动、火山喷发、地下资源等的预测和预报逐步发展起来, 开启了地球动力学的新内容——地壳动力学。

板块构造学派大多以地幔对流^[10]作为驱动力, 认为地球内部放射性物质衰变发热所导致的地热变化会引起重力的差异, 形成地壳岩层内部应力集中的不稳定状态, 发生地震等物质的大规模运动, 当能量释放后, 又恢复到相对平衡状态。然而, 地震等地壳运动的力源依然存在争议。

本研究通过收集、统计和分析全球近几十年来的大地震数据, 探索地球内部和地壳运动现象的内在联系, 建立新的模型, 以解释地震发生机制及板块构造运动的驱动力和物理机制。

1 模型的设计原理

天文观测表明, 地球自转速度是有变化的, 并且有长期变化、季节变化和不规则的加速度变化

^{*} 收稿日期: 2018-07-14; 修回日期: 2018-07-16

基金项目: 中国工程物理院中子物理学重点实验室课题(2014AB01); 国家自然科学基金(51472171, 11427810)

作者简介: 霍睿智(1993—), 女, 硕士, 主要从事地壳动力学研究. E-mail: 2323155992@qq.com

通信作者: 贺端威(1969—), 男, 博士, 教授, 主要从事大腔体静高压技术、超硬材料及高压下的弹塑性研究.

E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

等^[11-12]。而一次里氏震级 $M_s=8$ 的地震,所释放的地震波能量约为 6.3×10^{16} J;一次 $M_s=8.8$ 级地震,所释放的地震波能量约为 10^{18} J。一次大震的发生可以波及大半个地球,从而对地球自转速率产生明显的影响。Stoyko 等^[13]早在 1969 年就发现在全球范围内,中、深源地震能量的释放与地球自转速率的变化存在高相关性。Chao 等^[14]根据地球的标准模型理论(1066B)以及对地震源的质心距张量解,计算了 9 000 多个地震对地球自转和重力场低阶带谐系数的影响,分析结果表明:地震对地球自转和重力场变化的影响有较强的非随机性,地震会加速地球自转。2004 年 12 月 30 日发表在《Nature》上的一篇新闻报道称:“2004 年 12 月 26 日发生在苏门答腊的地震使地球自转加快了约 $3 \mu\text{s}$ ^[15]。”在美国宇航局(NASA)上的新闻报道称:2010 年 2 月 27 日发生在智利的 8.8 级地震可能使地球日长(Length of Day, LOD)缩短了 $1.26 \mu\text{s}$ ^[16];2011 年 3 月 11 日发生在日本的 9.0 级地震可能将地球 LOD 缩短了 $1.8 \mu\text{s}$ ^[17]。那么,事实是否如新闻报道那般,大地震会导致地球自转速率加快呢?

本研究对 1963~2016 年这 54 年间全球发生的 7.5 级以上地震数据及地震后地球半个月内的 LOD 变化进行了统计分析(地震数据来自美国地震台网(USGS);地球自转变化数据源自国际地球自转服务中心(IERS)的地球定向参数,取自 EOP(IERS) 08 C04 的 LOD 时间序列),发现:54 年间全球发生 7.5 级以上地震 232 次,其中地震后地球自转即时加快发生 97 次,地震后 1~2 d 地球自转加快的次数为 27,地震后地球自转在一周内减慢但随后加快的次数为 80,地震后半个月内地球自转速率未超过地震当天的次数为 28。也就是说,地震后地球自转处于加快状态的比例居多,约为 90%。

那么,是什么原因导致地震后地球自转加快呢?从地质或宇宙发展的时间尺度上看,地球自转是趋势性减慢,但在短时间内地球的角动量仍可认为是守恒的。根据角动量守恒定律

$$L_e = \frac{d}{dt}(m_e r_e^2 \omega_e) \quad (1)$$

式中: L_e 为角动量, m_e 为物体质量, r_e 为旋转半径, ω_e 为旋转角速度。大地震后地球自转加速必然是地球半径减小的结果。

本研究认为,导致地球半径变小的原因如下:由于地幔部分的岩浆持续冷却凝固,造成地壳下部的体积塌缩、压力降低,在重力作用下地壳岩石圈层所承受的载荷增大,当应力局部集中超过地壳岩石强度时,将导致大规模岩石断裂、错位,以地震的形式释放应力,在宏观上表现为地球体积收缩。因此,地震在总体上会引起地球半径变小,进而导致地球的自转速率增加。至于地震发生后出现的地球自转速率先减小后增大的现象,我们认为其原因在于:岩浆在凝固过程中会释放凝固潜热,这些热量通过固-液界面向周围散发,在短时间内释放的潜热可能超过体系向外散失的热量,造成局部热量积聚和升温(类似于金属熔体凝固时的“再辉”现象),从而导致地壳下部部分物质膨胀,体积增加,进而引起地球半径增大,地球自转减慢;随后,热量通过多种形式散失,总体上造成地壳下部体积塌缩,地球半径变小,最终引起地球自转速度增大。

概括来说,之所以会发生地震,是由于地幔部分的岩浆持续冷却凝固,造成地壳下部体积塌缩,压力减小;在重力作用下,构成地壳各板块间的相互作用加剧,原有力学结构失稳,发生大规模岩层断裂、错位,从而引起地震的发生。这一过程在总体上会造成地球半径变小,进而导致地震后地球自转速率增加。

2 模型建立

2.1 热学模型的建立

因为地球物质的液-固转变可以近似为等温过程,我们认为地球向外太空的散热量主要来自于岩浆(包括液态外核)持续冷却凝固所释放的潜热。岩浆凝固会伴随体积收缩,并导致固态岩石圈-液态岩浆界面处压力降低,在重力作用下地壳各板块间的相互作用加剧,在宏观上主要表现为挤压加剧。由于地壳构成与力学性能的非均匀性,以及压力波动所导致的岩浆液-固相变界面振荡,局部会出现剪切、拉伸应力的变化。这些相互作用的变化所积聚的能量将通过突发的岩层断裂、错位等地质活动释放,此为地

震的主要成因。因此,岩浆持续冷却凝固会引起地壳下部压力减小,地壳主要以地震的方式进行自我调整,达到力学平衡,其过程在总体上会引起地球体积收缩及自转加快。

本研究将根据地震引起的 LOD 变化计算地球体积的年收缩率,然后根据地球体积年收缩量等于岩浆凝固所导致的体积收缩量,计算地球每年的岩浆凝固量及散热量,再将其与地球每年向外太空的散热量进行比对,建立热学模型。具体过程如下。

(1) 根据地震后地球自转加快计算地球体积年收缩量

O’Connell 等^[18]计算了 1900~1964 年 30 次大震引起的地球 LOD 变化,发现有 24 次造成地球 LOD 减小,且地震引起的 LOD 缩短率约为 6 μs/yr。本研究统计了不同学者对几次突出强震引起的地球 LOD 变化(Δ*t*)的计算结果^[19-21](见表 1),得到平均每次强震会使地球自转加快约 1.3 μs。根据通过 USGS 获取的地震数据,统计 1963~2016 年 7.5 级以上地震,共计 232 次,平均每年发生 4 次大震,即大震对地球 LOD 变化的累积效应约为 5.2 μs/yr。由此计算得到地球体积年收缩量约为 390 km³。

表 1 6 次大地震及其对 LOD 变化的影响

Table 1 The influences of six great earthquakes on the changes in length-of-day (ΔLOD)

No.	Aera	Date	Latitude/(°)	Longitude/(°)	Depth/km	Moment magnitude	ΔLOD	Ref.
1	Bio-Bio, Chile	1960-05-22	-38.143	-73.407	25	9.5	-8.4	[14]
2	Southern Alaska	1964-03-28	60.908	147.339	25	9.2	6.8	[14]
3	Offshore Valparaiso, Chile	1985-03-03	-33.135	71.871	33	8.0	-0.1	[19]
4	Michoacan, Mexico	1985-09-19	18.190	102.533	27.9	8.0	-0.085	[14]
5	Off the west coast of northern Sumatra	2004-12-26	3.295	-95.982	30	9.1	-0.48	[20]
6	Near the east coast of Honshu, Japan	2011-03-11	38.296	142.373	29	9.1	-5.81	[21]
Average							-1.3	This work

(2) 地球上每年岩浆凝固量计算

设定岩石圈平均厚度为 100 km^[22-24],岩石圈底部温度为 1 200 °C^[25]、压力为 3.1 GPa^[24]。不同学者采用热电偶、光学高温计、红外辐射测量法等测试手段,测得全球不同地区的岩浆温度均在 1 000~1 200 °C,故设定岩石圈底部软流圈上部的岩浆温度为 1 200 °C^[26-31]。本研究收集了世界各地不同类型岩浆岩的主要矿物成分及其质量分数^[32-46](见表 2),通过分析得到构成岩浆的主要矿物及其质量分数。

根据地震后地球自转加快的时间所计算的地球体积年收缩量等于岩浆凝固所导致的体积收缩量 Δ*V*,有

$$\frac{m}{\rho_0} - \frac{m}{\rho} = \Delta V$$

(2)

式中:*m* 为发生凝固的岩浆质量,ρ₀和 ρ 分别为岩浆凝固前、后的密度。

本研究收集了不同熔融岩浆在高温高压下的密度^[47-49](见表 3),发现不同熔融岩浆在 3.1 GPa、不同温度下的密度差别不大,也就是说温度对熔融岩浆密度的影响不是很大。选定 2.88 g/cm³ 作为熔融岩浆的密度是因为洋中脊玄武岩的主要化学成分及其含量(质量分数)与本研究设定的岩浆成分接近。

本研究还收集了不同固态岩浆岩在 3.1 GPa、1 000 °C 下的密度^[50](见表 4),发现如果两种岩浆岩按体积比 1:1 混合,其主要化学成分的质量分数同本研究设定的岩浆成分接近,故将 3.3 g/cm³ 设为岩浆凝固后的密度。因此岩浆凝固过程中密度变化 14.6%,而根据 Ohtani 等^[48]绘制的熔融玄武岩在高温高压下的压缩曲线估算得到岩浆在 3.1 GPa 等温恒压凝固时的密度变化约为 13%,与本研究结果差别不大,从而认为本研究所取数据是基本合理的。

将相关数据代入(2)式,计算得到岩浆发生凝固的质量 *m* 约为 8.8×10¹⁵ kg。

表 2 全球不同类型岩浆岩的主要化学成分
Table 2 Main chemical compositions for different types of magmatic rocks on Earth

Type of rock	Mass fraciton/%								Ref.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Sum	
Alkali olivine basalts	46.7	15.1	11.7	7.7	9.9			98.2	[32]
Tholeiitic basalt (tholeiites and olivine Tholeiites) of the Hawaiian Islands	49.36	13.94	8.53	8.44	10.3			99.03	[33]
Alkalic basalt	46.46	14.64	9.11	8.19	10.33			99.71	[33]
Picrite basalt of oceanite type	46.41	8.53	9.82	20.81	7.38			100.1	[33]
Hawaiite ('andesine andesite')	48.6	16.49	9.11	8.19	10.33			99.23	[33]
Primary tholeiite of the Izu-Hakone region	48.73	16.53	8.44	8.24	12.25			100.02	[34]
Olivine basalt of Niuafo'au	50.37	14.65	9.24	7.13	11.74			99.8	[35]
Tholeiitic picrite-basalt	46.4	8.5	9.8	20.8	7.4			99.7	[36]
Ankaramite	44.1	12.1	9.6	11.5	13			99.3	[36]
K-poor alkali olivine basalt	45.4	14.7	9.2	7.8	10.5			99.3	[36]
Hawaiite	47.9	15.9	7.6	4.8	8			99.1	[36]
Nephelinite	39.7	11.4	8.2	12.1	12.8			98.4	[36]
Olivine tholeiite	49.16	13.33	9.71	10.41	10.93			100.12	[37]
Tholeiite	53.8	13.9	9.3	4.1	7.9			100.7	[38]
Tholeiite andesite	59.31	13.77	6.48	2.27	5.58	3.91		97.97	[39]
Icelandite	61.76	15.36	5.84	1.76	5.04	4.37		100.0	[40]
High-alumina basalt	49.15	17.73	7.2	6.91	9.91			99.18	[38]
High-alumina andesite	58.65	17.43	3.48	3.28	6.26	3.82		99.1	[39]
Dacite	69.68	15.21	1.9	0.91	2.7	4.47		99.46	[40]
Rhyolite	73.23	14.03	1.7	0.35	1.32	3.94	4.08	99.56	[40]
Pantellerite	69.8	7.4	6.15	0.05	0.45	6.7	4.3	98.19	[41]
Commendite	75.23	11.99	1.25	0.02	0.27	4.79	4.67	99.42	[41]
Alkalic picrite-basalt	46.57	8.2	9.75	19.65	9.43			99.79	[42]
K-rich alkali olivine basalt	42.43	14.15	8.48	6.71	11.91			99.18	[43]
Trachybasalt	46.48	16.68	7.3	4.65	9.4			99.68	[43]
Trachyte	60.7	20.5	0.4	0.2	1.4	6.2	6.7	99.13	[43]
Tristanite	55.85	18.98	3.11	2.04	4.51	5.16		98.63	[44]
Benmorite	55.64	16.38	4.91	1.06	2.9	6.07	3.49	95.23	[44]
Phonolite	60.64	18.29	1.18	0.09	0.83	8.93	5.1	98.08	[45]
Wyomingite	54.09	9.94	1.48	6.99	4.71		11.38	97.3	[46]
Average	53.41	14.19	6.67	6.30	7.31			99.087	

(3) 将每年地球岩浆凝固散发热量与地球年散热量进行比较,验证猜想。
岩浆凝固散发的热量 Q 为

$$Q=Lm \tag{3}$$

式中: L 为岩浆的凝固潜热。岩浆的凝固潜热为 $500\text{ J/g}^{[51-53]}$,代入(3)式得到每年地球岩浆凝固释放的热量 Q 约为 $4.4\times10^{21}\text{ J}$ 。对于地球年散热量的估算,有的学者通过对地球不同圈层物质的相关性质进行计算得到^[54],有的学者通过在全球不同地点进行热流量测定然后对全球散热量进行估算^[55-56],也有学者通过建立模型进行计算^[57],所得地球年散热量的数量级均为 10^{21} J 。本研究计算得到的地球每年岩浆凝固放热量与其他学者估算的地球年散热量为同一数量级,从而验证了我们的猜想是正确的。

表 3 不同熔融岩浆的化学成分及其在高温高压下的密度

Table 3 Chemical compositions of different molten magmas and their densities at high temperature and high pressure

Type of molten magma	Mass fraciton/%						Density/(g · cm ⁻³)	Ref.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Sum		
Magma *	53.41	14.19	6.67	6.3	7.31	99.1	2.88	This work
PHN1611	45.1	2.8	10.4	38.4	3.4	100	2.87 ^a , 2.94 ^b	[47]
Mid-ocean ridge basalt	51.81	15.95	9.97	7.86	11.69	100	2.88 ^c	[48]
Hydrous peridotite magma	45.9	3.8	8.5	32.5	3.6	99.2	2.77 ^d , 2.8 ^e , 2.83 ^f	[49]

Note: (1) The asterisk “*” represents the main chemical compositions of magma in this paper.
(2) The letter “a” and “b” represent the values come from compression curves of PHN1611 melt at 31 kPa/2 360 °C and 31 kPa/2 030 °C respectively.
(3) The letter “c” represents the value comes from compression curves of basaltic melts at 31 kPa/2 200 °C.
(4) The letter “d”, “e” and “f” represent the values come from isothermal compression curves of the peridotite melt at 31 kPa/1 973 K, 31 kPa/1 873 K and 31 kPa/1 773 K respectively.

表 4 不同固态岩浆岩的化学成分及其在高温高压下的密度

Table 4 Chemical compositions of different solid magmatic rocks and their densities at high temperature and pressure

Type of magmatic rock	Mass fraciton/%						Density/(g · cm ⁻³)	Ref.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Sum		
Average sediment	62.77	13.12	4.28	3	8.76	100	3.16 ^c	[50]
Mid-ocean ridge basalt	49.67	16.1	7.3	11.42	7.66	100	3.5 ^d	[50]
Hypothetical magmatic rock ^a	56.22	14.61	5.79	7.21	8.21	100	3.3 ^e	This work
Magma ^b	53.41	14.19	6.67	6.3	7.31	99.1	3.3 ^e	This work

Note: (1) The letter “a” represents an hypothetical magmatic rock which is a mixture of average sediment and mid-ocean ridge basalt in a ratio of one to one.
(2) The letter “b” represents the main mineral composition content of the magma which is set in this paper.
(3) The letters “c” and “d” represent the values come from density chart for average sediment and MORB at 3.1 GPa/1 000 °C respectively.
(4) The letter “e” represents the value is the average of c and d.

2.2 力学模型的建立

岩浆凝固导致地壳下部压力减小,在重力作用下,若压力减小量超过壳层岩石所能承受的最大荷载,则可引发地壳岩石层的大规模断裂、错位,出现地震。

将地球简化为一个简单的球壳模型,计算球壳能够承受的临界弹性屈曲荷载,则可模拟由于岩浆凝固所导致的压力减少是否会引起球壳的坍塌,从而建立力学模型。具体过程如下。

(1) 将地球简化为一个简单的球壳模型

将地球看作一个理想的简单球壳,壳层下部看作力学承受面。壳层的主要成分定为花岗岩。壳层厚度定为 33 km,其原因是:将 1963~2016 年全球 7.5 级以上地震震深做频次分布图(见图 1),可以发现,震源深度在 20~40 km 的地震频次最多,故将 33 km 处看作等效力学中心面。

对于一个理想球壳,它在外压下所能承受的临界弹性屈曲荷载 p 可由下式^[58]求得

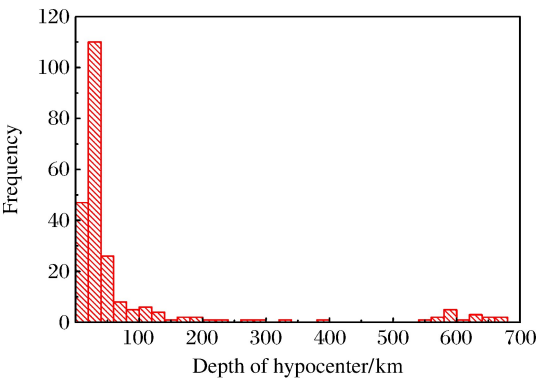


图 1 1963~2016 年 7.5 级以上地震的震源深度分布
Fig. 1 Focal depth distribution of earthquakes above magnitude 7.5 from 1963 to 2016

$$p = \frac{2E}{\sqrt{3(1-\mu^2)}} \left(\frac{t}{R} \right)^2 \quad (4)$$

式中: E 为杨氏模量, t 为壳层厚度, R 为球体半径, μ 为泊松比。花岗岩的杨氏模量可由下式^[59]计算得到

$$E(T) = 1.289 + 207.229 \exp(-T/11.911) + 12.019 \exp(-T/871.270) \quad (R=0.98271) \quad (5)$$

由温度梯度可知, 距离地表 33 km 处的温度约为 412.75 °C, 计算得到花岗岩杨氏模量约为 8.77 GPa。花岗岩的泊松比 μ 定为 0.2, 球体半径即为地球半径 6370 km。将相关参数代入(4)式, 即可求得壳层所能承受的最大屈曲荷载 p , 约为 0.26 MPa。

(2) 计算因岩浆凝固所导致的岩石圈底部压力减少量

对岩石圈底部(100 km 深)进行受力分析: 岩浆未发生凝固前, 固-液界面力学平衡; 当岩浆持续冷却发生凝固后, 固-液界面处由于部分岩浆凝固成固体, 使得界面处所受重力增加, 浮力减小, 力学平衡被打破, 压力的减少量 Δp 为

$$\Delta p = \frac{2mg}{S} \quad (6)$$

式中: g 为重力加速度, S 为平均每年重灾区面积。根据 1964~2016 年间地震数据统计, 大约每年有一次 8 级以上地震发生。震级与最大烈度^[60]有如下关系

$$M = 0.62I_0 + 1.68 \lg h - 0.95 \quad (7)$$

式中: M 为震级, I_0 为最大烈度, h 为震源深度。取震源深度为 33 km, 计算得到 8 级地震对应的最大烈度 I_0 为 10 级。当烈度达到 7 级时, 钢筋混凝土框架房屋有轻微损坏, 我们认为属于重灾区范围。重灾区半径 r 与烈度之间有如下关系^[61]

$$I_0 - I = 3 \lg \left(\frac{r^2 + h^2}{h^2} \right) \quad (8)$$

式中: I_0 为最大烈度, I 是距离震源中心为 r 时的烈度。当烈度为 7 级时, 距离震源中心的半径为 99 km, 则重灾区面积约为 $1.23 \times 10^{11} \text{ m}^2$ 。将重灾区面积代入(6)式, 得到由于岩浆凝固导致岩石圈底部压力的减少量为 1.4 MPa。

(3) 建立力学模型, 验证猜想。

100 km 处的压力为 3.1 GPa, 33 km 处的压力为 0.9 GPa^[24], 据此可以得到一个压力梯度变化。根据前面的计算, 得到岩浆凝固导致压力减小, 由此可以计算减小的压力传递到 33 km 处的量为 0.4 MPa, 超过壳层所能承受的最大屈服荷载 0.26 MPa, 力学结构失稳, 力学模型建立。

3 结 论

总体上, 地球向外太空散热, 地球物质的冷却、液-固转变依然持续。地球内部岩浆的持续冷却凝固伴随着体积收缩, 引起地壳岩层底部压力降低, 在重力作用下地壳板块之间的相互作用加剧, 力学结构失稳, 地球通过地震等地质活动释放应力, 进行自我调整, 达到新的力学平衡。本研究通过对地震后地球自转速率变化数据的分析, 逆推得到每年的岩浆凝固量, 计算得到这部分岩浆凝固所释放的热量与地球每年散热量在数量级上一致。此外, 由于岩浆凝固导致地壳下部体积塌缩, 压力减小, 计算发现: 压力的减小量大于壳层所能承受的最大荷载, 也就是说, 在重力作用下板块间的相互作用力加剧, 壳层力学结构失稳, 从而引发地震等地质活动。热学和力学模型的建立将地球内部岩浆的液-固转变行为与板块运动的力源机制联系起来, 提出了基于岩浆凝固的地壳动力学观点, 希望为地震的预测与预报提供新的思路。

感谢四川大学原子与分子物理研究所张友君老师的有益讨论!

参考文献:

- [1] CLOUD P. A working model of the primitive Earth [J]. American Journal of Science, 1972, 272(6): 537-548.
- [2] VAN KRANENDONK M J, ALTERMANN W, BEARD B L, et al. A chronostratigraphic division of the Precambrian: possibilities and challenges [M]//The Geologic Time Scale, Elsevier, 2012: 299-392.
- [3] WEGENER A. Die entstehung der kontinente [J]. Geologische Rundschau, 1912, 3(4): 276-292.
- [4] HESS H H. History of ocean basins [J]. Petrologic Studies, 1962: 599-620.
- [5] DIETZ R S. Continent and ocean basin evolution by spreading of the sea floor [J]. Nature, 1961, 190(4779): 854-857.
- [6] BACKUS G E. Magnetic anomalies over oceanic ridges [J]. Nature, 1964, 201(4919): 591-592.
- [7] WILSON J T. A new class of faults and their bearing on continental drift [J]. Nature, 1965, 207(4995): 343.
- [8] MORGAN W J. Rises, trenches, great faults, and crustal blocks [J]. Journal of Geophysical Research, 1968, 73(6): 1959-1982.
- [9] MCKENZIE D P, PARKER R L. The North Pacific: an example of tectonics on a sphere [J]. Nature, 1967, 216(5122): 1276-1280.
- [10] HOLMES A. Radioactivity and earth movements [J]. Nature, 1931, 128(3229): 496.
- [11] MOORE J C. A new concept of stability, M_0 -stability [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 1985 (1): 1-13.
- [12] HARDY G H, LITTLEWOOD J E, PÓLYA G. Inequalities [J]. Cambridge at the University Press, 1964(3): 115-138.
- [13] STOYKO A, STOYKO N. Rotation de la terre, phénomènes géophysiques et activité du soleil [J]. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, 1969, 5(55): 279-285.
- [14] CHAO B F, GROSS R S. Changes in the Earth's rotation and low-degree gravitational field induced by earthquakes [J]. Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society, 1987, 91(3): 569-596.
- [15] HOPKIN M. Sumatran quake sped up Earth's rotation [J/OL]. Nature, 2004-12-30. <https://www.nature.com/news/2004/041229/full/news041229-6.html>.
- [16] BUIS A. Chilean quake may have shortened Earth days [N/OL]. NASA, 2010-03-01. <https://www.jpl.nasa.gov/news/news.php?release=2010-071>.
- [17] BUIS A. Japan quake may have shortened earth days, moved axis [N/OL]. NASA, 2011-03-14. <https://www.nasa.gov/topics/earth/features/japanquake/earth20110314.html>.
- [18] O'CONNELL R J, DZIEWONSKI A M. Excitation of the Chandler wobble by large earthquakes [J]. Nature, 1976, 262(5566): 259-262.
- [19] CHAO B F, GROSS R S. Changes in the Earth's rotational energy induced by earthquakes [J]. Geophysical Journal International, 1995, 122(3): 776-783.
- [20] XU C, SUN W, ZHOU X. Effects of huge earthquakes on Earth rotation and the length of day [J]. Terrestrial Atmospheric & Oceanic Sciences, 2013, 24(41): 649-656.
- [21] XU C, SUN W, CHAO B F. Formulation of coseismic changes in Earth rotation and low-degree gravity field based on the spherical Earth dislocation theory [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2014, 119(12): 9031-9041.
- [22] OLIVER J. Contributions of seismology to plate tectonics [J]. AAPG Bulletin, 1972, 56(2): 214-225.
- [23] JACKSON E D, WRIGHT T L. Xenoliths in the Honolulu volcanic series, Hawaii [J]. Journal of Petrology, 1970, 11(2): 405-433.
- [24] 周瑶琪. 地球动力学系统及演化 [M]. 北京: 科学出版社, 2013: 34-40, 340-341.
- [25] JEANLOZ R, MORRIS S. Temperature distribution in the crust and mantle [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1986, 14(1): 377-415.
- [26] HUNTINGDON A T, BECK M S. Oxygen and sulphur fugacities of magmatic gases directly measured in active vents of Mount Etna: discussion [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 1973,

- 274(1238):137-146.
- [27] WRIGHT T L, KINOSHITA W T, PECK D L. March 1965 eruption of Kilauea volcano and the formation of Maopuhi lava lake [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1968, 73(10):3181-3205.
- [28] FLYNN L P, MOUGINIS-MARK P J. Temperature of an active lava channel from spectral measurements, Kilauea Volcano, Hawaii [J]. *Bulletin of Volcanology*, 1994, 56(4):297-301.
- [29] RICHTER D H, AULT W U, EATON J P, et al. The 1961 eruption of Kilauea volcano, Hawaii [M]//US Geological Survey Professional Paper. US Department of the Interior, US Geological Survey, 1964.
- [30] RAWSON D E. Drilling into molten lava in the Kilauea Iki volcanic crater, Hawaii [J]. *Nature*, 1960, 188(4754):930-931.
- [31] BURGI P Y, CAILLET M, HAEFELI S. Field temperature measurements at Erta'Ale lava lake, Ethiopia [J]. *Bulletin of Volcanology*, 2002, 64(7):472-485.
- [32] SCHWARZER R R, ROGERS J J W. A worldwide comparison of alkali olivine basalts and their differentiation trends [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1974, 23(3):286-296.
- [33] MACDONALD G A, KATSURA T. Chemical composition of Hawaiian lavas [J]. *Journal of Petrology*, 1964, 5(1):82-133.
- [34] KUNO H. Lateral variation of basalt magma type across continental margins and island arcs [J]. *Bulletin Volcanologique*, 1966, 29(1):195-222.
- [35] MACDONALD G A. Notes on Niuafo'ou [J]. *American Journal of Science*, 1948, 246(2):65-77.
- [36] MACDONALD G A. Composition and origin of Hawaiian lavas [J]. *Studies in volcanology: a memoir in honor of Howel Williams*, 1968, 116:477-522.
- [37] YODER H S JR, TILLEY C E. Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems [J]. *Journal of Petrology*, 1962, 3(3):342-532.
- [38] WATERS A C. Basalt magma types and their tectonic associations: Pacific Northwest of the United States [M]//The Crust of the Pacific Basin. American Geophysical Union, 2013:158-170.
- [39] MCBIRNEY A R. Andesitic and rhyolitic volcanism of orogenic belts [J]. *The Earth's Crust and Upper Mantle*, 1969:501-507.
- [40] CARMICHAEL I S E. The petrology of Thingmuli, a tertiary volcano in eastern Iceland [J]. *Journal of Petrology*, 1964, 5(3):435-460.
- [41] NOBLE D C. Systematic variation of major elements in comendite and pantellerite glasses [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1968, 4(2):167-172.
- [42] LE MAITRE R W. Petrology of volcanic rocks, Gough Island, south Atlantic [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1962, 73(11):1309-1340.
- [43] BAKER P E, GASS I G, HARRIS P G, et al. The volcanological report of the Royal Society Expedition to Tristan da Cunha, 1962 [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 1964, 256(1075):439-575.
- [44] TILLEY C E, MUIR I D. Intermediate members of the oceanic basalt-trachyte association [J]. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 1964, 85(4):436-444.
- [45] BAKER I. Petrology of the volcanic rocks of Saint Helena Island, South Atlantic [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1969, 80(7):1283-1310.
- [46] CARMICHAEL I S E. The mineralogy and petrology of the volcanic rocks from the Leucite Hills, Wyoming [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1967, 15(1):24-66.
- [47] SUZUKI A, OHTANI E. Density of peridotite melts at high pressure [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, 30(8):449-456.
- [48] OHTANI E, MAEDA M. Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193(1/2):69-75.
- [49] SAKAMAKI T, OHTANI E, URAKAWA S, et al. Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287(3/4):293-297.
- [50] MASSONNE H J, WILLNER A P, GERYA T. Densities of metapelitic rocks at high to ultrahigh pressure condi-

- tions; what are the geodynamic consequences? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256(1/2): 12-27.
- [51] FUKUYAMA H. Heat of fusion of basaltic magma [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1985, 73(2/3/4): 407-414.
- [52] SPARKS R S J. The role of crustal contamination in magma evolution through geological time [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 78(2/3): 211-223.
- [53] MAGDE L S, SPARKS D W. Three-dimensional mantle upwelling, melt generation, and melt migration beneath segment slow spreading ridges [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1997, 102(B9): 20571-20583.
- [54] JAUPART C, LABROSSE S, LUCAZEAU F, et al. 7. 06-temperatures, heat and energy in the mantle of the earth [J]. *Treatise on Geophysics*, 2007, 7: 223-270.
- [55] DAVIES J H, DAVIES D R. Earth's surface heat flux [J]. *Solid Earth*, 2010, 1(1): 5-24.
- [56] SCLATER J G, JAUPART C, GALSON D. The heat flow through oceanic and continental crust and the heat loss of the Earth [J]. *Reviews of Geophysics*, 1980, 18(1): 269-311.
- [57] NAKAGAWA T, TACKLEY P J. Influence of magmatism on mantle cooling, surface heat flow and Urey ratio [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 329: 1-10.
- [58] PAN B, CUI W. An overview of buckling and ultimate strength of spherical pressure hull under external pressure [J]. *Marine Structures*, 2010, 23(3): 227-240.
- [59] XU X L, GAO F. Experimental study on the strength and deformation quality of granite with effect of high temperature [C]// *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications, 2012, 226: 1275-1278.
- [60] BÅTH M. Seismicity of the Tanzania region [J]. *Tectonophysics*, 1975, 27(4): 353-379.
- [61] BÅTH M. Introduction to seismology [M]. Basel: Birkhauser Verlag, 1973: 127.

Crustal Dynamics Based on Magma Solidification

HUO Ruizhi^{1,2}, HE Duanwei^{1,2}

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*;
2. *Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: The earth was in a molten state at the beginning of its formation. Over time, the magma on the earth's surface began to cool down and solidify, and the earth has gradually become such a trap structure. However, the cooling and liquid-solid transformation process of the earth materials continues until today. This paper presents a statistical analysis of the change of earth's length-of-day after earthquakes, and it is found that the earth's rotation speed is generally accelerated after great earthquakes. We believe that this phenomenon is caused by the cooling and solidification of the magma in the part of the mantle, which causes significant volume collapse of the lower crustal lithosphere. Thus, we set up a crustal dynamic model to explain the interaction and relative motion of tectonic plates. We believe that the dynamic genesis of earthquake and other geological activities are due to the continuous solidification of the melt in the interior of the earth which could lead to a volume shrinkage and pressure drop in the lower part of the earth's crust. The effect of gravity enhances the interaction among tectonic plates, the original mechanical structure becomes unstable, and eventually the massive rock fracture occurs, which can cause severe geological events such as earthquakes, and volcanic eruptions. This conclusion has been further validated based on the thermal and mechanical model proposed in this paper.

Keywords: crustal dynamics; magma solidification; earthquake mechanism; length of day



《高压物理学报》2018 年主题专刊名录

- ❖ 氢
- ❖ 高压物性实验研究
- ❖ 高压物性第一性原理计算
- ❖ 高压合成新材料
- ❖ 高压地球科学
- ❖ 静高压实验技术
- ❖ 动高压实验技术
- ❖ SHPB 实验技术
- ❖ 高压下材料和结构的力学性能和动态响应
- ❖ 界面不稳定性
- ❖ 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- ❖ 高压科学应用——水下爆炸
- ❖ 高压科学应用——侵彻与防护
- ❖ 高压科学应用——破片
- ❖ 高压科学应用——爆燃及燃烧
- ❖ 高压科学应用——高压食品科学

★ 获取地址：<http://www.gywlxb.cn/topics>

2018 年“高压地球科学”主题专刊论文引用信息

- ☆ 范大伟,李博,陈伟,等. 石榴子石族矿物状态方程研究进展 [J]. 高压物理学报,2018,32(1):010101
FAN D W,LI B,CHEN W,et al. Research progress of the equation of state for garnet minerals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(1):010101.
- ☆ 谢梦雨,鹿亚飞,邹心宇,等. 月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究 [J]. 高压物理学报,2018,32(1):011201.
XIE M Y,LU Y F,ZOU X Y,et al. Water diffusion in olivine under lunar mantle conditions [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(1):011201.
- ☆ 何运鸿,田雨,赵慧芳,等. 高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据 [J]. 高压物理学报,2018,32(4):041201.
HE Y H,TIAN Y,ZHAO H F,et al. Raman evidences for phase transition of sodium perchlorate at high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(4):041201.
- ☆ 韩茜,吴也,黄海军. BiFeO_3 高压拉曼光谱研究 [J]. 高压物理学报,2018,32(5):051202.
HAN X,WU Y,HUANG H J. High pressure raman investigation of BiFeO_3 [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(5):051202.
- ☆ 霍睿智,贺端威. 基于岩浆凝固的地壳动力学研究 [J]. 高压物理学报,2018,32(5):051201.
HUO R Z,HE D W. Crustal dynamics based on magma solidification [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(5):051201.

征 稿 简 则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物。征稿内容包括：动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力、热、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程，高压地学，材料动态断裂，冲击和爆轰现象等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

自1987年创刊以来，《高压物理学报》取得了较大成就。2001年，《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统Scopus、JSTChina、CA长期收录《高压物理学报》发表的文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续七版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在1个月甚至更短时间内刊出。欢迎广大专家学者向《高压物理学报》投稿！



官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042