

氧化铝对下地幔矿物高温高压化学性质的影响

张莉

北京高压科学研究中心 上海分中心, 上海 201203

摘要: 氧化铝是地幔重要的组分, 玄武岩和地幔岩成分中分别含有大约15%和3%~5%氧化铝。本文聚焦于氧化铝对下地幔矿物高温高压化学性质的影响, 总结了前人的数据, 发现在下地幔压力条件下, 当布里基曼石与金属铁共存时, 布里基曼石中的三价铝离子和三价铁离子含量之间符合 $X_{\text{Fe}^{3+}} = 0.646(24)X_{\text{Al}^{3+}}$ 的线性关系。氧化铝的加入显著增强了下地幔条件下二氧化硅高压相的储水能力, 在下地幔条件下含铝 CaCl_2 型后斯石英相的储水容量可达1%以上, 而在深下地幔冷俯冲板片中, 六方 NiAs 型富铝二氧化硅更稳定, 储水容量比 CaCl_2 型后斯石英相更高。含铝二氧化硅高压相可能是俯冲板片进入下地幔乃至核幔边界的主要储水矿物。在下地幔含水体系中, 氧化铝优先进入含水相使得布里基曼石贫铝, 水和氧化铝共同体影响下地幔主要矿物中的铁价态和铁配分系数。进一步厘清水和氧化铝如何共同影响含水地幔岩和玄武岩体系中布里基曼石的高温高压物理化学性质可为深下地幔波速的横向不均一结构提供约束。未来的实验和理论工作需系统研究氧化铝含量、铁含量以及 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值对布里基曼石弹性和状态方程的影响。

关键词: 下地幔; 高温高压; 氧化铝含量; 布里基曼石; 深部水循环

中图分类号: P589.1 文章编号: 1007-2802(2025)01-0001-09 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240125

The effects of Al_2O_3 on chemical properties of the lower mantle minerals under high-pressure and high-temperature conditions

ZHANG Li

Shanghai Branch, Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China

Abstract: Alumina (Al_2O_3) is an important component in the Earth's mantle. The compositions of basalt and mantle rock contain about 15 % and 3%~5% Al_2O_3 , respectively. This review paper focuses on the effects of Al_2O_3 on the chemical properties of lower mantle minerals under high-pressure and high-temperature conditions. Through analysis of previous relevant experimental results, we conclude that there is a linear relationship between the Al^{3+} and Fe^{3+} contents with $X_{\text{Fe}^{3+}} = 0.646(24)X_{\text{Al}^{3+}}$ in bridgmanite in coexistence with Fe metal. The incorporation of Al_2O_3 greatly enhances the water storage capacity of high-pressure polymorphs of silica. Especially, Al-bearing stishovite with the CaCl_2 -type structure can contain over 1% of water under the lower mantle conditions. In cold subducted slabs of deep lower mantle, however, the Al-rich hexagonal NiAs -type silica phase is stable with a greater water storage capacity compared to the CaCl_2 -type silica. High-pressure polymorphs of Al-bearing silica could be a main water carrier in subducted slab to the core-mantle boundary. In the hydrous system of the lower mantle, Al_2O_3 preferentially partitions into the coexisting hydrous phase, leading to the depletion of Al_2O_3 in bridgmanite. H_2O and Al_2O_3 have a combined effect on the iron valence state and partitioning behavior of main minerals in the lower mantle. Further clarification of the combined effect of H_2O and Al_2O_3 on the physical and chemical properties of bridgmanite will provide constraint on the lateral heterogeneity in the deep lower mantle. Future experimental and theoretical research should be systematically carried out to study the effects of Al_2O_3 content, iron content, and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio on the equations of state and elasticity of bridgmanite.

收稿编号: 2024-0120, 2024-06-21 收到, 2024-09-27 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42150103)

作者简介: 张莉(1980—), 女, 研究员, 研究方向: 高温高压实验矿物学. email: zhangli@hpstar.ac.cn

引用此文:

张莉. 2025. 氧化铝对下地幔矿物高温高压化学性质的影响. 矿物岩石地球化学通报, 44(1): 1-9

Zhang L. 2025. The effects of Al_2O_3 on chemical properties of the lower mantle minerals under high-pressure and high-temperature conditions. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 44(1): 1-9

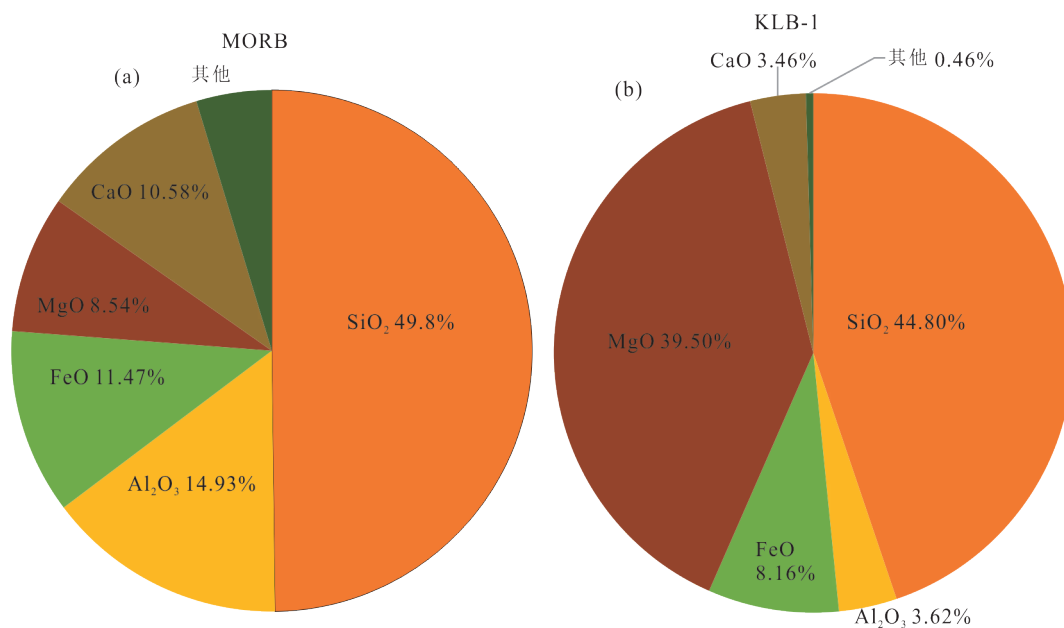
Key words: the lower mantle; high-temperature and high-pressure; Al_2O_3 concentration; bridgmanite; deep water cycling

0 引言

地球成分模型指示Fe/Al摩尔比大概在20左右,相比大部分铁进入地核,铝以氧化铝的形式进入矿物相储存于地幔,属于耐火亲石元素(McDonough and Sun, 1995)。玄武岩和地幔岩中分别含有大约15% (Ohta et al., 2008; 图1) 和3%~5%氧化铝(Takahashi, 1986)。以玄武岩和地幔岩成分为初始材料的高温高压实验已经证实了两者之间矿物集合体的显著差异(Hirose et al., 1999; Ohta et al., 2008; Ricolleau et al., 2009)。俯冲板片可进入下地幔,其中一些能穿过整个地幔直到核幔边界(Zhao, 2004),被认为是下地幔化学不均一性的主要来源之一,因此氧化铝在下地幔的分布也可能是非常不均一的。研究俯冲板片在高温高压条件下的性质演化和波速特征,包括氧化铝在矿物之间的配分及其性质,可为下地幔的化学不均一性提供解释。此外,下地幔是重要的潜在储水库,尽管下地幔中水的含量和分布有非常大的不确定性(Peslier et al., 2017),地球化学证据显示下地幔可能局部富含水(Sobolev et al., 2016; Liu et al., 2017),其来源可能是俯冲板片(Ni et al., 2017)以及原始储库(Hallis et al., 2015)。如何通过俯冲板片把水传输到地幔深部以及效应得到了广泛研究(Ohtani, 2020; Walter,

2021)。在下地幔体系中,水的存在显著影响了氧化铝在矿物之间的分配行为,比如,当布里基曼石和含水相共存时,氧化铝优先进入含水相使得布里基曼石贫铝(Ohira et al., 2014; Walter et al., 2015; Yuan et al., 2019; Ishii et al., 2022a; Liu et al., 2022)。因此,研究水和氧化铝对矿物高温高压性质的共同影响对限定下地幔结构和组成至关重要,并且可能为下地幔深部的波速不均一结构提供约束。

目前,科研团队主要在大腔体压机或激光加热金刚石压砧中开展下地幔高温高压条件的实验模拟。大腔体压机可以达到上地幔顶部对应的温压条件。大腔体压机具有较大的样品体积和稳定的电阻加热,科学家们应用大腔体压机对下地幔矿物的高温高压性质尤其是回收样品中矿物相的化学性质等开展了广泛研究(Bertka and Fei, 1997)。对应下地幔深部更高温度压力条件下的实验则可在金刚石压砧中开展(Mao, 1978),激光加温金刚石压砧可覆盖整个下地幔的温度压力条件,而且金刚石作为样品窗使得一系列高压原位物性测试成为可能(Shen and Mao, 2017)。本综述涉及的数据中,在下地幔顶部对应压力条件的数据来自在大腔体压机中完成的实验,其它下地幔深部的数据都来自激光加热金刚石压砧实验。本综述主要从以下3个方面展开:①氧化铝对布里基曼石铁价态的影



(a) 俯冲板片MORB成分, 包含大约15%氧化铝(Ohta et al., 2008); (b) 代表地幔岩模型的KBL-1成分, 包含大约3.6%氧化铝(Takahashi, 1986)

图1 典型玄武岩和地幔岩成分的化学组成

Fig.1 Representative compositions of mid-oceanic ridge basalt (MORB) and pyrolite

响;②氧化铝对下地幔矿物含水量的影响;③氧化铝和水对布里基曼石化学性质的影响。

1 氧化铝对布里基曼石铁价态的影响

相比广为接受的上地幔的地幔岩模型,下地幔的化学模型仍然存在较大争议。通过对比所观测到的地震波波速和密度数据与相关矿物在高温高压条件下的物理性质,为地球深部的结构和组成提供约束,为地球演化过程提供依据。在高温高压实验中,首要解决的任务是确定高温高压条件下地幔主要元素在矿物相之间的配分。在地幔岩模型中,布里基曼石是下地幔的主要组成矿物,约占总体积的75%。在高温高压条件下布里基曼石中的铝含量、铁含量以及铁价态很大程度上决定了布里基曼石的物理化学性质。研究发现,布里基曼石中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 含量呈现出近乎线性的正相关关系,表明 $\text{Mg}^{2+}+\text{Si}^{4+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\text{Al}^{3+}$ 的耦合取代机制发挥了主导作用(McCammon, 1997; Lauterbach et al., 2000; Frost et al., 2004)。在无铁布里基曼石中, Al^{3+} 的取代机制随压力增加有显著变化,逐步从氧空位向电荷耦合取代机制转变,即 $\text{Mg}^{2+}+\text{Si}^{4+}\rightarrow\text{Al}^{3+}+\text{Al}^{3+}$ (Liu et al., 2017)。然而,在下地幔深部对应的温压条件下,含铁布里基曼石中的铁含量及其 Fe^{3+} 占比仍然存在较大争议。尽管 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 与压力之间的关联得到了广泛研究(Sinmyo et al., 2011; Prescher et al., 2014; Piet et al., 2016; Shim et al., 2017),但仍无定论。

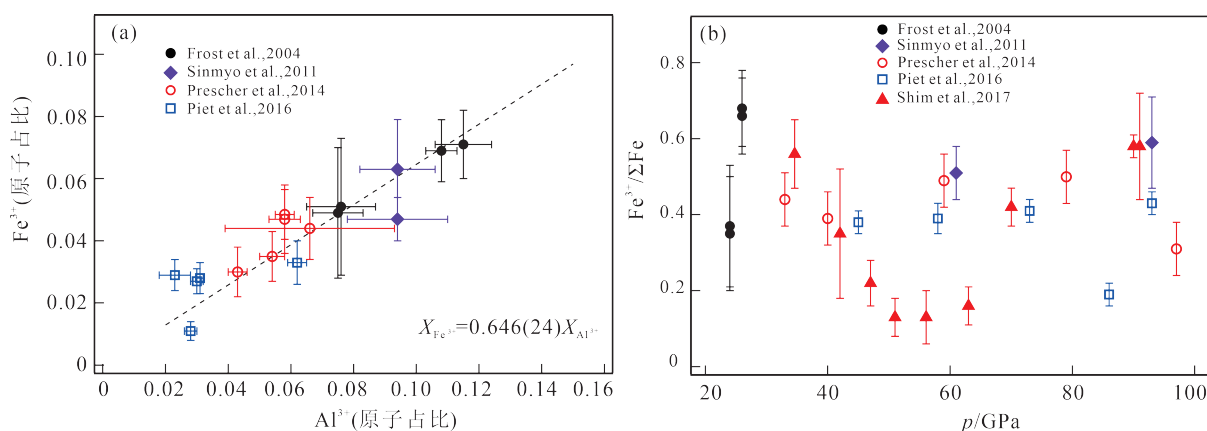
本文聚焦于分析地幔岩模型中与镁方铁矿(Mg, Fe)O共存的含铝布里基曼石的化学性质。参考大部分下地幔模型,选取了原子比 $\text{Fe}/\text{Al}>1$ 的相关数据,拟合30~100 GPa之间的实验结果(Frost et al., 2004;

Sinmyo et al., 2011; Prescher et al., 2014; Piet et al., 2016),得到如下线性关系: $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Fe}}=0.646(24)X_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Al}}$,如图2a所示, $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Fe}}$ 和 $X_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Al}}$ 分别代表 ABO_3 化学式中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的原子占比。只拟合Frost等(2004)在24~26 GPa之间的大压机数据,得到类似的线性关系 $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Fe}}=0.638X_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Al}}$ 。注意到部分低铝含量的样品其 $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Fe}}/X_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Al}}$ 明显高于均值(Piet et al., 2016),其初始样品是含氧化铝2%的合成橄榄石,造成这一分歧的具体原因有待进一步研究。

布里基曼石中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 之间的线性关系表明,在同样的温压条件下,氧化铝含量越高, Fe^{3+} 含量越高,而铁含量越高,其 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值越低。以往的文献中考察了布里基曼石中的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值随压力变化的规律,如图2b所示,却忽略了不同研究中采用了不同的地幔成分模型,特别是铁含量和氧化铝含量的不同,因而得出了数据存在巨大分歧,无法达成共识的结论。通过考察这些数据,我发现,在下地幔高温高压条件下,布里基曼石中的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值与压力无特定关联。需要说明的是,图2所包括的数据来自于布里基曼石与金属铁共存的实验,没有考虑氧逸度变化对 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值的影响。Huang等(2021)在25 GPa压力下系统地研究了氧化铝含量和氧逸度变化对布里基曼石铁价态的影响,发现 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值随氧化铝含量和氧逸度的增加而增加,而随铁含量和温度的增加而降低。

2 氧化铝对下地幔矿物含水量的影响

下地幔主要组成矿物—布里基曼石和镁方铁矿—都近乎干燥(Bolfan-Casanova et al., 2003; Ishii et al., 2022a),那么下地幔的水应该存储于其它的矿物相中。致密含水镁硅酸盐(DHMS),被广泛认为是下



(a) 布里基曼石中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 原子占比之间的线性关系。拟合前人在30~100 GPa之间的数据(Frost et al., 2004; Sinmyo et al., 2011; Prescher et al., 2014; Piet et al., 2016),在原子比 $\text{Fe}/\text{Al}>1$ 的布里基曼石样品中,其 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 符合如下线性关系, $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Fe}} = 0.646(24)X_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Al}}$,其中 $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Fe}}$ 和 $X_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Al}}$ 分别代表包含 ABO_3 化学式中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的原子占比; (b) 布里基曼石中的三价铁占比 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 与压力之间的关联

图2 下地幔条件下布里基曼石中的三价铁含量

Fig.2 Ferric iron concentrations in bridgmanite under the lower mantle conditions

地幔潜在的主要储水相,其中相D[$\text{MgSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$] (Liu, 1987)和相H[$\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$] (Nishi et al., 2014)在下地幔压力下稳定。然而,标准地热线温度条件下,纯镁端元的相D和相H会发生分解而失去其储水功能。相对于DHMS纯镁端元,其铝端元含水相表现出较高的热稳定性。相D的铝端元($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$)在远超过地热线的温度下稳定(Pamato et al., 2015)。另外,Egg相(AlSiO_4H)在金刚石包裹体中被发现(Wirth et al., 2007),表明铝端元含水相可能在地幔储水中充当重要的角色。Egg相在23 GPa 和1473 K的温压范围内保持稳定,研究进一步表明在14 GPa左右相Egg发生了氢键变化引起的结构相变(Liu et al., 2021)。在下地幔温压条件下,Egg相分解生成斯石英和 δ - AlOOH (Sano et al., 2004),其分解产物 δ - AlOOH 是相H的铝端元,实验研究发现 δ - AlOOH 在整个下地幔的温压条件下稳定(Duan et al., 2018; Sano et al., 2008)。总而言之,富铝含水相因其出色的热稳定性,可能在下地幔温压条件下的储水中发挥了重要作用。

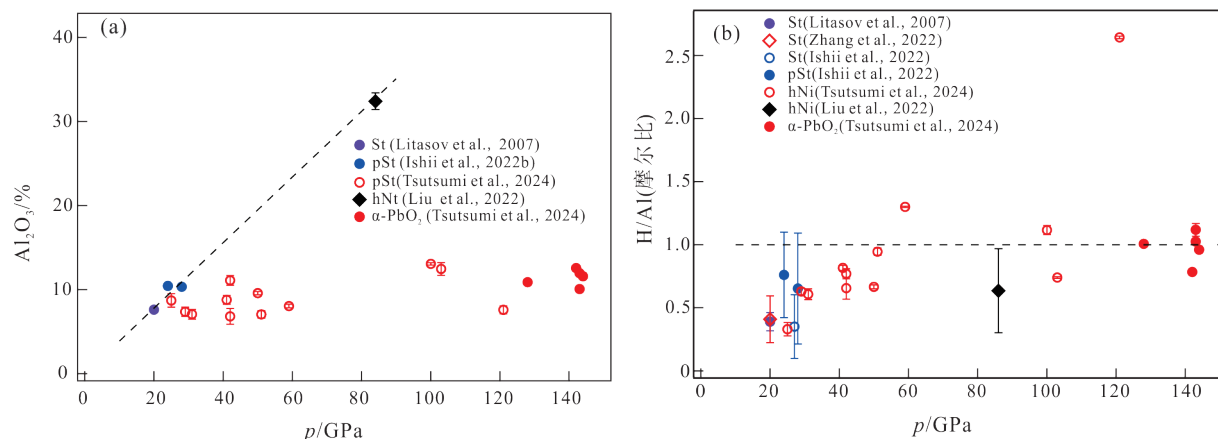
高温高压实验技术的进步使得探索整个下地幔温压范围内的储水成为可能。激光加热金刚石压砧可以支撑更高压力并同时达到高温,其封闭的样品环境也适合开展含水多组分体系的研究。采用高压原位同步辐射X射线衍射和回收样品化学分析相结合的方法,近年来多个团队研究了有限水含量对深下地幔多组分体系的影响(Ohira et al., 2014; Walter et al., 2015; Yuan et al., 2019; Liu et al., 2022)。在下地幔温压条件下,氧化铝的加入显著增强了含水矿物的热稳定性,而水的存在影响了氧化铝在布里基曼石和含水矿物之间的分配行为。红外光谱被广泛用于测定矿物和玻璃样品中的含水量(Rossman, 2006)。对某些不可回收的高压矿物样品,高压原位红外光谱可用于限定高压相的含水量。二次离子质谱也可用于测量含水量(Hauri et al., 2002),空间分辨率可达亚微米级别,但是对样品制备有更严格的要求。

在地幔岩模型中, δ - AlOOH 和phase H都具有 CaCl_2 型结构,它们可形成同构固溶体 $\text{AlOOH-MgSiO}_2(\text{OH})_2$,简称其为 δ -phase,在下地幔标准地热线条件下可与布里基曼石共存(Ohira et al., 2014; Walter et al., 2015; Yuan et al., 2019)。另一方面,在下地幔条件下玄武岩成分中存在体积占比大约20%的游离态二氧化硅相。高温高压实验研究表明二氧化硅高压相可充当下地幔中重要的储水相(Nisr et al., 2020; Lin et al., 2022)。二氧化硅经历高压相变,在压力50 GPa左右从斯石英相(stishovite, St)的四方晶系(空间群: $P4_2/mnm$)变形到后斯石英相(poststishovite, pSt)的 CaCl_2

型正交晶系(空间群: $Pnmm$)。氧化铝的加入显著降低了从斯石英相到后斯石英相的相变压力(Lakshtanov et al., 2007; Bolfan-Casanova et al., 2009; Ishii et al., 2022b)。在干燥体系中,以二氧化硅玻璃为初始样品的实验中,发现了在1000 K左右,25 GPa以上NiAs型二氧化硅相以亚稳态存在,与二氧化硅斯石英相共存(Liu et al., 1978)。研究进一步确认了在30~60 GPa的压力范围内,NiAs型二氧化硅可在1100~1300 K这一较窄的温度范围内以亚稳态存在(Prakapenka et al., 2004)。在下地幔深部温压条件下的含水玄武岩体系中,六方结构NiAs型含铝二氧化硅则是稳定相(Liu et al., 2022)。值得注意的是,在同等温压条件下的干燥体系中, CaCl_2 型后斯石英相是稳定相(Ohta et al., 2008),该对比结果表明体系中的水稳定了NiAs型含铝二氧化硅相。

本文聚焦于讨论下地幔条件下氧化铝对二氧化硅高压相中含水量的影响。首先,高压使二氧化硅发生相变的同时,氧化铝在其高压相中的最高溶解度也随压力的增加而显著提高。我们选取斯石英相(Litasov et al., 2007)、后斯石英相(Ishii et al., 2022b)以及六方NiAs型二氧化硅相(Liu et al., 2022)中最高的含铝量,得到如下近似线性关系: $\text{Al}_{\max}(\%) = 0.387(8)P$ (GPa),如图3a所示。在20 GPa以及高温条件下,富铝二氧化硅(4.4% Al_2O_3)中的最高含水量达到0.3% (Litasov et al., 2007)。如图3b所示,在斯石英结构中,其H/Al摩尔比随温度变化,在0.1~0.4之间,根据 $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ 耦合取代机制,氢最高只占据大约40%空位。在更高压下的大腔体压机实验中,Ishii等(2022b)发现氧化铝的加入显著降低了斯石英到 CaCl_2 型后斯石英相的转变压力,其水含量显著增加,在28 GPa达到了1.1% H_2O ,其H/Al摩尔比也得到了相应提高,后斯石英相中的H/Al摩尔比最高可达0.8,表明高压相变增强了二氧化硅中 $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 耦合取代机制的效率。

最新实验结果表明,随着压力和温度的增加,MORB成分中 CaCl_2 型含铝后斯石英相成为下地幔主要的储水相,在核幔边界温压条件下 CaCl_2 型二氧化硅发生相变, α - PbO_2 型含铝二氧化硅成为储水相(Tsutsumi et al., 2024; 图3)。值得注意的是, CaCl_2 型二氧化硅中氧化铝含量随压力的增加没有显著变化,表明六方NiAs型结构而非高压显著增强了二氧化硅中氧化铝的溶解度。Tsutsumi等(2024)的研究用二次离子质谱测量了回收样品中的含水量,在121 GPa和3450 K条件下, CaCl_2 型后斯石英相中的含水量达到3.6% H_2O (图3b),这一个数据点的H/Al值达到了2.6



(a) 二氧化硅高压相斯石英(St)(Litasov et al., 2007; Zhang et al., 2022)、CaCl₂型后斯石英(pSt) (Ishii et al., 2022b; Tsutsumi et al., 2024)、六方 NiAs型二氧化硅(hNt)(Liu et al., 2022) 以及α-PbO₂型二氧化硅(α-PbO₂)(Tsutsumi et al., 2024)在高压下的最高含铝量。
(b) 二氧化硅高压相中H/Al摩尔比随压力变化的关系,图中虚线代表摩尔比H /Al =1

图3 下地幔温压条件下二氧化硅高压相的含铝量和含水量之间的关联

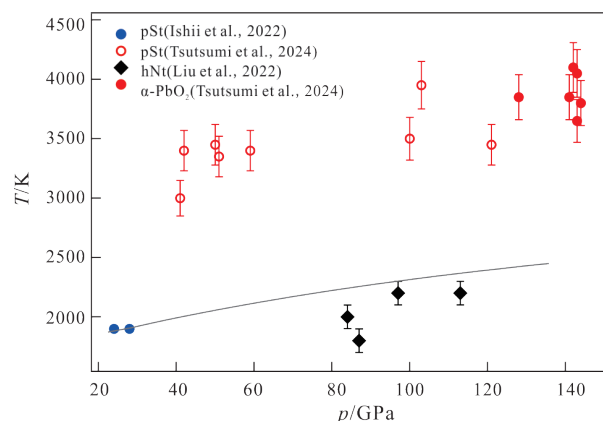
Fig.3 The relationship between water solubility and alumina content in high-pressure polymorphs of silica under the pressure-temperature conditions of the lower mantle

左,其含水量有待进一步的实验验证。总的来说,相比无铝二氧化硅在类似温压条件下较低的含水量(Lin et al., 2022),在下地幔温压范围内CaCl₂型二氧化硅中H/Al可接近于1(图3b),表明含铝体系中Al³⁺+H⁺→Si⁴⁺耦合取代机制起到了主导作用。

在下地幔条件,随着压力的增加,富铝含水二氧化硅高压相的热稳定性显著提高。在斯石英相的稳定区间20~25 GPa,其含水量在1673 K达到最大值,之后随温度的增加含水量反而降低(Litasov et al., 2007)。在CaCl₂型和α-PbO₂型二氧化硅的稳定区间,25~144 GPa和2900~4100 K的温压条件下,俯冲板片中的大部分水可储存于富铝二氧化硅高压相中(Tsutsumi et al., 2024)。

在深下地幔的冷俯冲板片中,Liu等(2022)的实验研究表明,六方NiAs型富铝二氧化硅是稳定相,其氧化铝含量高达32.4(1.0)%,高压红外测试结果证实了该六方相含有量级的H₂O。NiAs型二氧化硅,卸压到常压下不稳定,因此测定该样品的含水量只能采用高压原位红外光谱测试,其测量结果仍存在较大误差,因而可能会影响我们对深下地幔条件下NiAs型富铝二氧化硅相中含水量的测定(Liu et al., 2022)。如图3b所示,假如下地幔深部条件下NiAs型二氧化硅中的H/Al摩尔比接近1,则NiAs型富铝二氧化硅最高可容纳4.6% H₂O。将来的理论计算可为NiAs型二氧化硅的含水机理提供进一步的解释以及验证。图4中列出了已报道的研究中含水量超过1%的含铝二氧化硅,相对于正常地幔地热线(Brown and Shankland, 1981)的稳定性。

近年来高温高压实验在研究下地幔水循环研究中取得了较大的进展。氧化铝的加入显著降低了从斯石英相到CaCl₂型后斯石英相的相变压力,增加了其储水容量到1%的范围(Ishii et al., 2022b),随着压力的增加,CaCl₂型和α-PbO₂型富铝二氧化硅的储水容量和热稳定性均有显著提高,可在核幔边界条件下把俯冲板片中的水留在二氧化硅高压相中(Tsutsumi et al., 2024)。在深下地幔冷俯冲板块中,NiAs型富铝二氧化硅稳定,其储水容量可能比CaCl₂型后斯石英相更高(Liu et al., 2022)。由图4可见,冷俯冲板块在深下地



实验中合成含水量超过1%的CaCl₂型后斯石英(pSt)(Ishii et al., 2022b; Tsutsumi et al., 2024)、六方 NiAs型二氧化硅(hNt)(Liu et al., 2022) 以及α-PbO₂型二氧化硅(α-PbO₂)(Tsutsumi et al., 2024)的温度压力范围。灰色实线代表正常下地幔地热线(Brown and Shankland, 1981)

图4 含水量超过1%的含铝二氧化硅高压相对地幔地热线的热稳定性

Fig.4 Thermal stability of the high-pressure polymorphs of Al-bearing silica containing over 1% of water

幔升温过程中,穿过地热线温度的储水相变化及其效应有待进一步研究。

3 氧化铝和水对布里基曼石化学性质的影响

在下地幔含水体系中确定布里基曼石的物理化学性质对限定下地幔化学模型和矿物模型至关重要,并可为深下地幔横向波速不均一性的成因提供线索。布里基曼石中的铁含量及其三价铁比例($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$)是影响下地幔物理化学性质的重要因素。布里基曼石中二价铁发生歧化反应可产生金属铁并与富含 Fe^{3+} 的布里基曼石共存(Frost et al., 2004),表明高压改变了传统的地幔氧化还原的定义(paradox of the mantle redox) (McCammon, 2005)。在下地幔顶部的温压条件下含铁布里基曼石中 Al_2O_3 含量可高达8.9%(Wood and Rubie, 1996)。然而,当布里基曼石和含水相共存时,氧化铝优先进入含水相使得布里基曼石贫铝(Ohira et al., 2014; Walter et al., 2015; Yuan et al., 2019; Ishii et al., 2022a; Liu et al., 2022)。由于布里基曼石中的 Fe^{3+} 含量与其氧化铝含量存在线性相关(图2a),因此由水导致的布里基曼石贫铝可影响布里基曼石中的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值。

铁在布里基曼石和镁方铁矿(Mg,Fe)O之间的配分关系对下地幔矿物集合体的密度和弹性参数有重要影响。由于镁方铁矿(Mg,Fe)O中的二价铁在下地幔中部大约70 GPa压力下发生从高自旋态到低自旋态的转变(Badro et al., 2003),镁方铁矿因此产生了显著的体积坍塌(Lin et al., 2005; Fei et al., 2007)。由于低自旋态的二价铁优先进入镁方铁矿而导致铁在布里基曼石和镁方铁矿(Mg,Fe)O之间的配分系数在70 GPa以上发生变化(Piet et al., 2016)。相比无铝体系中的铁配分系数在70 GPa以上逐渐下降,而含铝体系中的铁配分系数在70 GPa以上随压力的增加而降低,在86 GPa达到最低点之后陡峭上升,该现象被解释为由布里基曼石中 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值随压力的变化而引起的(Piet et al., 2016),综合图2b其他数据,现有的实验结果还不足以导出这一结论,分散的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 数据也可由样品中的铁含量和氧化铝含量不同来解释。未来研究可在铁含量和氧化铝含量相同的体系中进一步考察下地幔条件下铁的自旋态转变对布里基曼石和镁方铁矿之间配分关系的影响。关于压力、温度和铝含量如何影响布里基曼石中的铁含量和 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值仍有待进一步澄清。

深下地幔最显著的结构特征是位于非洲板块和太平洋板块之下的大型低剪切波速省(large low-

shearvelocity provinces, LLSVPs)(Su et al., 1994; Ni et al., 2002; Garnero and McNamara, 2008),对下地幔矿物的波速计算结果表明富铁布里基曼石主导的矿物学模型符合大型低剪切波速省的特征(Deschamps et al., 2012; Wang et al., 2021; Deng et al., 2023)。深部岩浆海的结晶分异过程可导致深下地幔波速异常体的形成,并为深下地幔存在原始化学储库提供了合理解释(Labrosse et al., 2007; Mukhopadhyay, 2012)。最新的实验结果表明(Zhang et al., 2024),在深下地幔2300 km以下,与含水相共存的布里基曼石中二价铁稳定,其三价铁含量则与氧化铝含量正相关。因此与含水相共存的布里基曼石贫铝而导致 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值降低,相比干燥布里基曼石由于歧化反应而贫铁(Zhang et al., 2014),含水体系中布里基曼石中二价铁稳定而富铁,从矿物高压性质的角度为大型低剪切波速省的成因提供合理解释(Zhang et al., 2024),与深部岩浆海假说并无冲突。

4 总结与展望

氧化铝是地幔的重要组分,在本综述中从以下几个方面做了一些探索:

(1)总结了前人的数据,在下地幔条件下当干燥布里基曼石与金属铁共存,发现其氧化铝和三价铁含量之间符合线性关系, $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Al}}=0.646(24)X_{\text{Al}}^{\text{Fe}}$,高温高压下布里基曼石中的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值与其含铁量和含铝量均相关。

(2)氧化铝显著增强了下地幔条件下二氧化硅高压相的储水能力,在下地幔顶部条件下 CaCl_2 型后斯石英相的储水容量可达~1%(Ishii et al., 2022b),随压力的增加,其储水容量和热稳定性均有显著提高,可在核幔边界条件下把俯冲板片中的水留在二氧化硅高压相中(Tsutsumi et al., 2024)。在深下地幔冷俯冲板块中,六方NiAs型富铝二氧化硅稳定,其氧化铝含量高达32.4(1.0)%,其储水容量相比 CaCl_2 型后斯石英相更高(Liu et al., 2022)。

(3)在下地幔条件下,当布里基曼石和含水相共存时,氧化铝优先进入含水相使得布里基曼石贫铝。共存的含水相稳定了布里基曼石中的二价铁(Zhang et al., 2024)。下地幔条件下氧化铝如何影响铁在布里基曼石和镁方铁矿(Mg,Fe)O之间的配分关系尚无定论。

进一步厘清水和氧化铝如何共同影响含水地幔岩和玄武岩体系中布里基曼石在深下地幔条件下的物理化学性质可为横向不均一波速结构提供有效约束。未来的实验和理论工作需系统研究氧化铝含量、铁含

量以及 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值对布里基曼石弹性和状态方程的影响。随着高精度亚微米甚至纳米级表征技术的快速发展,在下地幔条件开展多组分体系的高温高压实验研究的技术条件已经具备,与理论研究相结合,可揭示深下地幔过程的物理化学特性,为地球深部结构、组成及其演化过程提供约束。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References):

- Badro J, Fiquet G, Guyot F, Rueff J P, Struzhkin V V, Vankó G, Monaco G. 2003. Iron partitioning in earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science*, 300(5620): 789–791
- Bertka C M, Fei Y W. 1997. Mineralogy of the Martian interior up to core-mantle boundary pressures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 102(B3): 5251–5264
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. 2003. Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite. *Geophysical Research Letters*, 30(17): 1905
- Bolfan-Casanova N, Andrault D, Amiguet E, Guignot N. 2009. Equation of state and post-stishovite transformation of Al-bearing silica up to 100GPa and 3000K. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174(1–4): 70–77
- Brown J M, Shankland T J. 1981. Thermodynamic parameters in the Earth as determined from seismic profiles. *Geophysical Journal International*, 66 (3): 579–596
- Deng X, Xu Y H, Hao S Q, Ruan Y Y, Zhao Y J, Wang W Z, Ni S D, Wu Z Q. 2023. Compositional and thermal state of the lower mantle from joint 3D inversion with seismic tomography and mineral elasticity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 120 (26): e2220178120
- Deschamps F, Cobden L, Tackley P J. 2012. The primitive nature of large low shear-wave velocity provinces. *Earth and Planetary Science Letters*, 349: 198–208
- Duan Y F, Sun N Y, Wang S H, Li X Y, Guo X, Ni H W, Prakapenka V B, Mao Z. 2018. Phase stability and thermal equation of state of $\delta\text{-AlOOH}$: Implication for water transportation to the deep lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 494: 92–98
- Fei Y W, Zhang L, Corgne A, Watson H, Ricolleau A, Meng Y, Prakapenka V. 2007. Spin transition and equations of state of (Mg, Fe)O solid solutions. *Geophysical Research Letters*, 34(17): 307
- Frost D J, Liebske C, Langenhorst F, McCammon C A, Trønnes R G, Rubie D C. 2004. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature*, 428: 409–412
- Garnero E J, McNamara A K. 2008. Structure and dynamics of Earth's lower mantle. *Science*, 320(5876): 626–628
- Hallis L J, Huss G R, Nagashima K, Taylor G J, Halldórsson S A, Hilton D R, Mottl M J, Meech K J. 2015. Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science*, 350(6262): 795–797
- Hirose K, Fei Y W, Ma Y Z, Mao H K. 1999. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, 397: 53–56
- Hauri E, Wang J H, Dixon J E, King P L, Mandeville C, Newman S. 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses 1. Calibration, matrix effects and comparisons with FTIR. *Chemical Geology*, 183(1–4): 99–114
- Huang R, Boffa Ballaran T, McCammon C A, Miyajima N, Dolejš D, Frost D J. 2021. The composition and redox state of bridgmanite in the lower mantle as a function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 303: 110–136
- Ishii T, Ohtani E, Shatskiy A. 2022a. Aluminum and hydrogen partitioning between bridgmanite and high-pressure hydrous phases: Implications for water storage in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 583: 117441
- Ishii T, Criniti G, Ohtani E, Purevjav N, Fei H Z, Katsura T, Mao H K. 2022b. Superhydrous aluminous silica phases as major water hosts in high-temperature lower mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 119(44): e2211243119
- Labrosse S, Hemlund J W, Coltice N. 2007. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature*, 450(7171): 866–869
- Lakshtanov D L, Sinogeikin S V, Litasov K D, Prakapenka V B, Hellwig H, Wang J Y, Sanches-Valle C, Perrillat J P, Chen B, Somayazulu M, Li J, Ohtani E, Bass J D. 2007. The post-stishovite phase transition in hydrous alumina-bearing SiO_2 in the lower mantle of the earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(34): 13588–13590
- Lauterbach S, McCammon C A, van Aken P, Langenhorst F, Seifert F. 2000. Mössbauer and ELNES spectroscopy of (Mg, Fe)(Si, Al) O_3 perovskite: A highly oxidised component of the lower mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138(1): 17–26
- Lin J F, Struzhkin V V, Jacobsen S D, Hu M Y, Chow P, Kung J, Liu H Z, Mao H K, Hemley R J. 2005. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle. *Nature*, 436(7049): 377–380
- Lin Y H, Hu Q Y, Walter M J, Yang J, Meng Y, Feng X L, Zhuang Y K, Cohen R E, Mao H K. 2022. Hydrous SiO_2 in subducted oceanic crust and H_2O transport to the core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 594: 117708
- Litasov K D, Kagi H, Shatskiy A, Ohtani E, Lakshtanov D L, Bass J D, Ito E. 2007. High hydrogen solubility in Al-rich stishovite and water transport in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3–4): 620–634
- Liu J, Xia Q K, Kuritani T, Hanski E, Yu H R. 2017. Mantle hydration and the role of water in the generation of large igneous provinces. *Nature Communications*, 8(1): 1824
- Liu L, Yuan H S, Yao Y, Yang Z Q, Gorelli F A, Giordano N, He L X, Ohtani E, Zhang L. 2022. Formation of an Al-rich niccolite-type silica in subducted oceanic crust: Implications for water transport to the deep lower mantle. *Geophysical Research Letters*, 49(15): e2021GL097178
- Liu L G. 1987. Effects of H_2O on the phase behaviour of the forsterite-enstatite system at high pressures and temperatures and implications for the Earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 49(1–2): 142–167
- Liu L G, Bassett W A, Sharry J. 1978. New high-pressure modifications of GeO_2 and SiO_2 . *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 83(B5): 2301–2305
- Liu Y G, Huang R, Wu Y, Zhang D Z, Zhang J F, Wu X. 2021. Thermal equation of state of phase egg (AlSiO_3OH): Implications for hydrous

- phases in the deep earth. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176 (1): 8
- Liu Z, Ishii T, Katsura T. 2017. Rapid decrease of MgAlO_2 component in bridgmanite with pressure. *Geochemical Perspectives Letters*, 12–18
- Mao H K. 1978. High-pressure physics: Sustained static generation of 1.36 to 1.72 megabars. *Science*, 200(4346): 1145–1147
- McCammon C. 1997. Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature*, 387: 694–696
- McCammon C. 2005. The paradox of mantle redox. *Science*, 308(5723): 807–808
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Mukhopadhyay S. 2012. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, 486(7401): 101–104
- Ni H W, Zheng Y F, Mao Z, Wang Q, Chen R X, Zhang L. 2017. Distribution, cycling and impact of water in the Earth's interior. *National Science Review*, 4(6): 879–891
- Ni S D, Tan E, Gurnis M, Helmberger D. 2002. Sharp sides to the African superplume. *Science*, 296(5574): 1850–1852
- Nishi M, Irifune T, Tsuchiya J, Tange Y, Nishihara Y, Fujino K, Higo Y. 2014. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nature Geoscience*, 7: 224–227
- Nisr C, Chen H W, Leinenweber K, Chizmeshya A, Prakapenka V B, Prescher C, Tkachev S N, Meng Y, Liu Z X, Shim S H. 2020. Large H_2O solubility in dense silica and its implications for the interiors of water-rich planets. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(18): 9747–9754
- Ohira I, Ohtani E, Sakai T, Miyahara M, Hirao N, Ohishi Y, Nishijima M. 2014. Stability of a hydrous δ -phase, $\text{AlOOH-MgSiO}_2(\text{OH})_2$, and a mechanism for water transport into the base of lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 401: 12–17
- Ohta K, Hirose K, Lay T, Sata N, Ohishi Y. 2008. Phase transitions in pyrolite and MORB at lowermost mantle conditions: Implications for a MORB-rich pile above the core–mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 267(1–2): 107–117
- Ohtani E. 2020. The role of water in Earth's mantle. *National Science Review*, 7(1): 224–232
- Pamato M G, Myhill R, Boffa Ballaran T, Frost D J, Heidelbach F, Miyajima N. 2015. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. *Nature Geoscience*, 8: 75–79
- Peslier A H, Schönbächler M, Busemann H, Karato S I. 2017. Water in the earth's interior: Distribution and origin. *Space Science Reviews*, 212(1): 743–810
- Piet H, Badro J, Nabiei F, Dennenwaldt T, Shim S H, Cantoni M, Hébert C, Gillet P. 2016. Spin and valence dependence of iron partitioning in Earth's deep mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(40): 11127–11130
- Prakapenka V P, Shen G Y, Dubrovinsky L S, Rivers M L, Sutton S R. 2004. High pressure induced phase transformation of SiO_2 and GeO_2 : Difference and similarity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(8–9): 1537–1545
- Prescher C, Langenhorst F, Dubrovinsky L S, Prakapenka V B, Miyajima N. 2014. The effect of Fe spin crossovers on its partitioning behavior and oxidation state in a pyrolitic Earth's lower mantle system. *Earth and Planetary Science Letters*, 399: 86–91
- Ricolleau A, Fei Y W, Cottrell E, Watson H, Deng L W, Zhang L, Fiquet G, Auzende A L, Roskosz M, Morard G, Prakapenka V. 2009. Density profile of pyrolite under the lower mantle conditions. *Geophysical Research Letters*, 36(6): L06302
- Rossman G R. 2006. Analytical methods for measuring water in nominally anhydrous minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62(1): 1–28
- Sano A, Ohtani E, Kubo T, Funakoshi K I. 2004. *In situ* X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate AlSiO_3OH and aluminum oxide hydroxide $\delta\text{-AlOOH}$ at high pressure and temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(8–9): 1547–1554
- Sano A, Ohtani E, Kondo T, Hirao N, Sakai T, Sata N, Ohishi Y, Kikegawa T. 2008. Aluminous hydrous mineral $\delta\text{-AlOOH}$ as a carrier of hydrogen into the core-mantle boundary. *Geophysical Research Letters*, 35(3): L03303
- Shen G, Mao H K. 2017. High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells. *Reports on Progress in Physics Physical Society (Great Britain)*, 80(1): 016101
- Shim S H, Grocholski B, Ye Y, Alp E E, Xu S, Morgan D, Meng Y, Prakapenka V B. 2017. Stability of ferrous-iron-rich bridgmanite under reducing midmantle conditions. *PNAS* 114(25): 6468–6473
- Sinmyo R, Hirose K, Muto S, Ohishi Y, Yasuhara A. 2011. The valence state and partitioning of iron in the Earth's lowermost mantle. *Journal of Geophysical Research*, 116(B7): B07205
- Sobolev A V, Asaflov E V, Gurenko A A, Arndt N T, Batanova V G, Portnyagin M V, Garbe-Schönberg D, Krashenninnikov S P. 2016. Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature*, 531: 628–632
- Su W J, Woodward R L, Dziewonski A M. 1994. Degree 12 model of shear velocity heterogeneity in the mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B4): 6945–6980
- Takahashi E. 1986. Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B9): 9367–9382
- Tsutsumi Y, Sakamoto N, Hirose K, Tagawa S, Umamoto K, Ohishi Y, Yurimoto H. 2024. Retention of water in subducted slabs under core–mantle boundary conditions. *Nature Geoscience*, 17: 697–704
- Walter M J. 2021. Water transport to the core-mantle boundary. *National Science Review*, 8(4): nwab007
- Walter M J, Thomson A R, Wang W, Lord O T, Ross J, McMahon S C, Baron M A, Melekhova E, Klepe A K, Kohn S C. 2015. The stability of hydrous silicates in earth's lower mantle: Experimental constraints from the systems $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Chemical Geology*, 418: 16–29
- Wang W Z, Liu J C, Zhu F, Li M M, Dorfman S M, Li J, Wu Z Q. 2021. Formation of large low shear velocity provinces through the decomposition of oxidized mantle. *Nature Communications*, 12(1): 1911
- Wirth R, Vollmer C, Brenker F, Matsyuk S, Kaminsky F. 2007. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate “Phase Egg” in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3–4): 384–399

- Wood B J, Rubie D C. 1996. The effect of alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments. *Science*, 273(5281): 1522–1524
- Yuan H S, Zhang L, Ohtani E, Meng Y, Greenberg E, Prakapenka V B. 2019. Stability of Fe-bearing hydrous phases and element partitioning in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in Earth's lowermost mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 524: 115714
- Zhang L, Chen Y J, Yang Z Q, Liu L, Yang Y P, Dalladay-Simpson P, Wang J Y, Mao H K. 2024. Pressure stabilizes ferrous iron in bridgmanite under hydrous deep lower mantle conditions. *Nature Communications*, 15(1): 4333
- Zhang L, Meng Y, Yang W G, Wang L, Mao W L, Zeng Q S, Jeong J S, Wagner A J, Mkhoyan K A, Liu W J, Xu R Q, Mao H K. 2014. Disproportionation of (Mg, Fe) SiO_3 perovskite in Earth's deep lower mantle. *Science*, 344(6186): 877–882
- Zhang Y Y, Fu S Y, Karato S I, Okuchi T, Chariton S, Prakapenka V B, Lin J F. 2022. Elasticity of hydrated Al-bearing stishovite and post-stishovite: Implications for understanding regional seismic V_S anomalies along subducting slabs in the lower mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 127(4): e2021JB023170
- Zhao D P. 2004. Global tomographic images of mantle plumes and subducting slabs: Insight into deep earth dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146(1–2): 3–34
- (本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

·亮点速读·

金星Ishtar Terra高原的形成机制

地球是太阳系唯一拥有板块构造机制的星球,活跃的板块构造是地球宜居性产生的重要原因。尽管板块构造早在太古代就已经存在,但由于地球早期构造的痕迹已消失殆尽,人们对于板块构造的形成过程仍不清楚。金星是太阳系中的类地行星之一,与地球同处宜居带内。金星具有类似于早期地球的炙热岩石圈,并可能有类似早期地球大陆的形成过程。固体地幔对流是地球在数十亿年里热量逸散,以及岩浆活动和地表运动的主要驱动机制,也是理解地球构造演化的理想窗口。这些机制在其它岩态行星上很常见,而且可以通过计算来模拟。前往金星的空间飞行器发回的照片显示,金星表面布满了高度变形的高原。这些高原被称为“块体”(tesserae),其中最大的Ishtar Terra高原比青藏高原还要高,比澳大利亚还要宽。地球上的这类高原一般是由板块构造形成的,然而金星本身并不具有板块构造,其如何形成

上述地形仍然是个谜。围绕这一问题,以澳洲Monash大学Fabio A. Capitanio为首的一个研究小组使用热-化学-机械三维数值方法对类似金星的行星进行了模拟,以揭示行星的地幔对流对地表变形和地貌的影响。在模拟中,研究者考虑了金星表面比地球更热的事实,并检验了一系列与该行星地球动力学相适应的岩石圈强度。模拟得到了地形、地壳厚度和重力等结果,然后再用麦哲伦号探测器所获金星的相关数据进行对照验证。这些数据同时限定了目标行星的表面和深层结构,例如从深处转移到表面的岩浆数量,以及岩浆就位导致崎岖地形所需的耦合压缩程度等信息。模拟结果表明,高初始水含量或高表面温度将导致岩石圈弱化,促进地幔的对流减薄和减压熔融,有利于厚岩浆地壳在深部残余的亏损地幔之上就位。同时,较硬的残余地幔根部使地幔流向外偏转,导致在较轻的岩石圈周围形成褶皱带,在使岩石圈进

一步抬升成高原的同时,也避免了受后期变形作用的破坏。模拟获得的地形、地壳厚度和重力数据与Ishtar Terra高原的观测结果相吻合。研究结果表明,金星上高原的形成可能类似于板块构造开始之前炙热的地球早期克拉通的形成过程,这一认识对于理解类地行星的演化,板块构造的形成机制以及支撑生命活动的地形和大气环境的形成具有重要意义。

(以上成果发表在国际著名期刊*Nature Geoscience*上;Capitanio F A, Kerr M, Stegman D R, Smrekar S E. 2024. Ishtar Terra highlands on Venus raised by craton-like formation mechanisms. *Nature Geoscience*, 17: 740–746. <https://doi.org/10.1038/s41561-024-01485-3>)

(袁超 编译)