

高压物理学报

下地幔温压条件下碳对(Mg,Fe)SiO₃布里奇曼石的影响

苘廉洁 苑洪胜 秦礼萍 张莉

Effects of Carbon on (Mg,Fe)SiO₃ Bridgmanite under the Lower Mantle Pressure-Temperature Conditions

MAN Lianjie, YUAN Hongsheng, QIN Liping, ZHANG Li

引用本文:

苘廉洁, 苑洪胜, 秦礼萍, 等. 下地幔温压条件下碳对(Mg,Fe)SiO₃布里奇曼石的影响[J]. 高压物理学报, 2019, 33(6):060102.

DOI: 10.11858/gywlb.20190788

MAN Lianjie, YUAN Hongsheng, QIN Liping, et al. Effects of Carbon on (Mg,Fe)SiO₃ Bridgmanite under the Lower Mantle Pressure-Temperature Conditions[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(6):060102. DOI: 10.11858/gywlb.20190788

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190788>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究

Water Diffusion in Olivine under Lunar Mantle Conditions

高压物理学报. 2018, 32(1): 011201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170645>

NaCl-O₂体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据

Raman Evidences of Chemical Reaction of NaCl-O₂ System at High Pressure and High Temperature

高压物理学报. 2017, 31(6): 692 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.06.003>

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First-Principles Simulation

高压物理学报. 2019, 33(6): 060104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190785>

高压下单晶橄榄石的电导率

High-Pressure Electrical Conductivity of Single-Crystal Olivine

高压物理学报. 2019, 33(6): 060103 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190775>

近十年我国在地球内部物质高压物性实验研究方面的主要进展

Recent Progresses in Some Fields of High-Pressure Physics Relevant to Earth Sciences Achieved by Chinese Scientists

高压物理学报. 2017, 31(6): 657 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.06.001>

石榴子石族矿物状态方程研究进展

Research Progress of the Equation of State for Garnet Minerals

高压物理学报. 2018, 32(1): 010101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170597>

下地幔温压条件下碳对 (Mg,Fe)SiO₃ 布里奇曼石的影响

苘廉洁^{1,2}, 苑洪胜², 秦礼萍¹, 张 莉²

(1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026;

2. 北京高压科学研究中心, 北京 100094)

摘要: 利用激光加温金刚石对顶砧技术模拟下地幔温压条件 (36~88 GPa, 1 850~2 800 K), 探索了碳与含铁的 (Mg,Fe)SiO₃ 布里奇曼石的相互作用过程。同步辐射 X 射线衍射实验表明, (Mg,Fe)SiO₃ 布里奇曼石与碳在大于 42 GPa、2 000 K 的温压条件下发生了氧化还原反应, 即 (Mg,Fe)SiO₃ 布里奇曼石中的二价铁 (Fe²⁺) 被单质碳还原成金属铁 (Fe⁰); 而在较低的温压条件下, 布里奇曼石中的 Fe²⁺ 可以稳定存在。该结果表明, 在下地幔深部的温压条件下, CCO 缓冲的氧逸度值比 IW 缓冲更低, 热力学计算结果也证实了这一结果。实验结果为地幔深部氧化还原条件的不均一性和局部极端还原状态的出现提供了解释。

关键词: 布里奇曼石; 深部碳; 下地幔; 氧化还原反应

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

碳作为地质过程中最主要的挥发分组分之一, 其丰度、分布以及存在形式能够影响地球深部的氧化还原条件^[1-3], 同时可能诱发地幔部分熔融以至显著影响岩浆活动^[4-6]。尽管地幔的平均碳含量可能低至 0.002%~0.003%^[7-8], 但富含碳酸盐的俯冲洋壳可以将碳运输到地幔深部, 并造成局部的碳富集^[6,9]。根据不同的氧化还原条件以及铁和碳的相对氧化还原能力, 碳在地幔深处可以以碳酸盐矿物、石墨、金刚石、CO₂、CH₄、SiC、铁碳化合物或铁碳熔体等多种形式存在^[3,6,9-10]。来自地球深部的金刚石包裹体证据也证实了地幔中氧化还原条件的不均一性和碳载体的多样性^[11-14]。

通过高温高压实验模拟, 学者们对上地幔温压范围内碳与地幔组分的相互作用开展了比较详尽的研究。Rohrbach 和 Schmidt^[5] 的实验结果表明, 在上地幔深部 (大于 150 km) 到下地幔顶部的温压条件下, 碳酸盐俯冲洋壳中的碳将还原成金刚石。Stagno 等^[15] 在配备烧结金刚石压砧的多面顶压机中对菱镁矿 (MgCO₃) 在 16~45 GPa、1 500~1 700 °C 温压条件下的氧化还原性质做了系统研究, 结果表明: 在地幔深部的氧逸度条件下, 菱镁矿中的碳被还原成金刚石; 但是, 随着压力的升高, 菱镁矿可以稳定存在的最低氧逸度有接近真实地幔氧化还原条件的趋势。

下地幔深部的高温高压条件可通过激光加温金刚石对顶砧 (Laser-Heated Diamond Anvil Cell, LH-DAC) 技术进行实验模拟。由于金刚石对顶砧 (Diamond Anvil Cell, DAC) 实验中样品直径仅数十微米, 样品的分析测试难度很大, 因此目前使用 DAC 研究含碳下地幔体系的实验工作较少, 且大多数采用简化体系。对于 MgO-SiO₂-CO₂ (MSC) 体系和 CaO-SiO₂-CO₂ (CSC) 体系, Maeda 等^[16] 和 Li 等^[17] 的实验研究表明, 在下地幔温压条件下, 碳酸盐 (MgCO₃ 或 CaCO₃) 会与 SiO₂ 发生反应, 生成钙钛矿结构的 MgSiO₃ (布里奇曼石) 或 CaSiO₃。对于 MgO-FeO-CO₂ (MFC) 体系, Martirosyan 等^[18] 发现单质铁与

* 收稿日期: 2019-06-04; 修回日期: 2019-07-24

基金项目: 国家自然科学基金 (41574080, U1530402); 中国工程物理研究院院长基金 (201402032)

作者简介: 苘廉洁 (1994—), 男, 硕士, 主要从事深部地球科学研究. E-mail: lianjie.man@hpstar.ac.cn

通信作者: 张 莉 (1980—), 女, 博士, 研究员, 主要从事高压物理与深部地球科学研究.

E-mail: zhangli@hpstar.ac.cn

MgCO_3 在 70~150 GPa、1 800~2 600 K 条件下发生了氧化还原反应,反应产物为 FeO 、 $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$ 、 Fe_7C_3 和单质碳(金刚石)。对于 CaO-MgO-FeO-CO_2 (CMFC) 体系, Dorfman 等^[19] 发现, 在下地幔温压范围内(51~113 GPa, 1 800~2 500 K) 单质铁可将 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$ 白云石中的 MgCO_3 组分还原, 生成 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 、 Fe_7C_3 和单质碳(金刚石), 而 CaCO_3 组分不与单质铁发生氧化还原反应。为了探索地幔成分中由下地幔深处俯冲洋壳带入的碳与布里奇曼石之间的相互作用, 本研究将聚焦下地幔高温高压条件下碳对 $\text{MgO-FeO-SiO}_2\text{-CO}_2$ (MFSC) 体系的影响。

1 实验方法

初始样品采用含碳的镁铁硅酸盐凝胶, 以保证样品成分的均匀性。使用试剂级硅酸四乙酯 ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)、六水硝酸镁 ($\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和九水硝酸铁 ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 通过溶胶-凝胶法^[20] 制成含碳的 $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})\text{SiO}_3$ 硅酸盐凝胶 (Gel 85)。硅酸盐凝胶制成后, 经历两步处理: 首先在 450 °C 条件下放置 4 h, 以去除样品中全部的氮以及部分的碳和水; 然后在 CO/CO_2 气体混合炉中于 1 000 °C 干燥 1 h, CO 与 CO_2 的流通量之比为 6 : 7, 氧逸度 (f) 控制在略高于 Fe-FeO 氧化还原缓冲 (IW) 的程度, 样品中铁以 Fe^{2+} 形式存在, 同时水被完全去除; $\Delta \lg f_{\text{O}_2[\text{IW}]} = 1.75 (\Delta \lg f_{\text{O}_2[\text{IW}]} = \lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{O}_2[\text{IW}]})$ 。采用扫描电子显微镜中 X 射线能量色散光谱仪 (SEM-EDX) 得到的元素扫描确认了样品化学成分的均匀性, 除 Mg-Fe-Si-O 之外, 样品中还均匀分布着质量分数约 4.5% 的碳。粉末 X 射线衍射实验表明, 初始样品中除了微弱结晶的斜方辉石, 未发现其他结晶相。

本实验使用 Mao-type 对称型 DAC, 压力在 50 GPa 以下的实验选用台面直径为 250 μm 的金刚石压砧, 而压力在 50 GPa 以上的实验选用台面直径为 150~300 μm 的二级金刚石压砧。装入样品腔前, 样品被预先压实并切割成直径为 40~60 μm 、厚度约 10 μm 的薄片。氦气 (Ne) 或不定型态二氧化硅充当样品的传压介质和绝热层, 采用广泛使用的 Ne 或金 (Au) 的状态方程^[21] 用于实验压力标定, 样品组装方式见图 1。DAC 在闭合前, 放置在干燥炉中于 120 °C 保持 8 h 以上, 以去除样品腔中的表面水。激光加温实验在北京高压科学研究中心 (样品 Sa82-1、Sa104-2、Sa104-3) 和美国先进光子源 (APS) 的 16IDB 线站 (样品 Sa104-1) 进行。激光加温系统采用光纤激光器进行双面加热, 聚焦光斑尺寸约 30 μm × 30 μm 。实验温度测量通过使用普朗克辐射方程对灰体辐射的可见光部分进行拟合实现。对样品两侧的温度分别进行了测量, 实验过程中最高温度保持 5~20 min。

高压原位实验和常压 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 实验在 APS 的 16IDB、13IDD 线站以及上海同步辐射光源的 BL15U1 线站进行。其中 16IDB 线站^[22] 的 X 射线波长为 0.344 5 Å, 光斑大小约为 3 μm × 6 μm , 探测器为 Mar165CCD; 13IDB 线站^[23] 的 X 射线波长为 0.334 4 Å, 光斑大小约为 3 μm × 4 μm , 探测器为 Mar165CCD; BL15U1 线站的 X 射线波长为 0.619 9 Å, 光斑大小约为 2.5 μm × 5 μm , 探测器为 Mar165CCD。

2 实验结果

2.1 高压原位 XRD

表 1 列出了实验的温压条件、所采用的传压介质和压标, 以及 XRD 谱中识别出的实验产物。对于压力为 36~88 GPa 的 4 组实验, 在其高压原位 XRD 谱中除了压标和传压介质 (Ne/Au) 的衍射峰外, 识别出的主要共存相为布里奇曼石和二氧化硅; 其中 88 GPa、2 400 K 条件下合成的 Sa104-1 样品中二氧化硅呈现 CaCl_2 型结构, 在其他较低压力下合成的样品中二氧化硅为金红石结构 (斯石英)。卸压至常

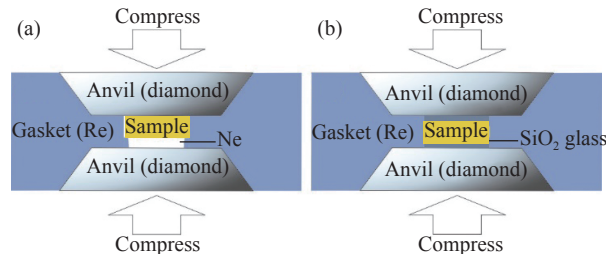


图 1 高压样品的组装方式

Fig. 1 Sample configuration for high pressure experiments

温常压条件下, Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2 样品的衍射谱中, 除了布里奇曼石和二氧化硅外, 识别出体心立方(bcc)结构的金属铁。图 2 和图 3 分别显示了具有代表性的两组实验(Sa104-1、Sa104-3)在高压原位和常温常压下的 XRD 谱, 其中 Bdg 代表布里奇曼石, CS 代表 CaCl₂ 型结构的 SiO₂, Stv 代表斯石英。

表 1 含碳的 Mg_{0.85}Fe_{0.15}SiO_x 凝胶样品合成条件和实验产物

Table 1 Experimental condition and run products of Mg_{0.85}Fe_{0.15}SiO_x gel (carbon bearing)

Sample	<i>p</i> /GPa	<i>T</i> /K	Pressure medium	Pressure marker	Run products	
					<i>In situ</i>	Ambient
Sa104-1	88(1)	2 400(100)	Ne	Ne	Bdg, CS	Bdg, Stv, bcc-Fe
Sa82-1	43(1)	2 800(200)	SiO ₂	Au	Bdg, Stv	Bdg, Stv, bcc-Fe
Sa104-2	42(1)	2 000(100)	SiO ₂	Au	Bdg, Stv	Bdg, Stv, bcc-Fe
Sa104-3	35(1)	1 850(100)	Ne	Ne	Bdg, Stv	Bdg, Stv

Notes: (1) Pressures were determined by the equations of state of Ne or Au^[21] after *T* quench, respectively;

(2) Run products were identified by power XRD under high pressure and ambient conditions, respectively;

(3) Bdg=bridgmanite, CS= silica with CaCl₂-type structure, Stv=stishovite, bcc-Fe=metallic iron with body-centered cubic structure.

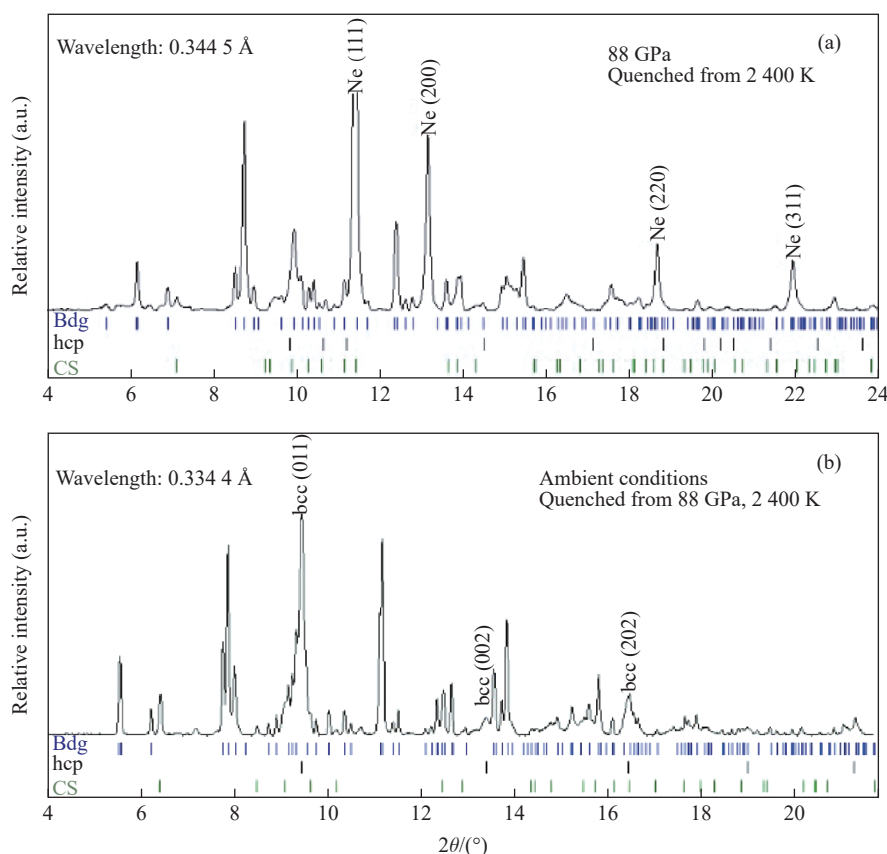


图 2 样品 Sa104-1 在 88 GPa 的高压原位(a)和卸载至常温常压(b)的 XRD 谱 (Bdg、CS、Stv 分别代表布里奇曼石、CaCl₂ 型结构的 SiO₂、斯石英, hcp 和 bcc 分别代表六方密堆积结构和体心立方结构的金属铁。高压下的 XRD 谱中没有发现相应压力下 hcp-Fe^[24] 的衍射峰。)

Fig. 2 XRD patterns of Sa104-1 at 88 GPa (a) and ambient conditions (b), respectively (Bdg=bridgmanite, CS=silica with the CaCl₂-type structure, Stv=stishovite, hcp=iron with the hexagonal close-packed structure, bcc=iron with the body-centered cubic structure. Diffraction peaks of the hcp-Fe^[24] were not observed in the high-pressure XRD pattern.)

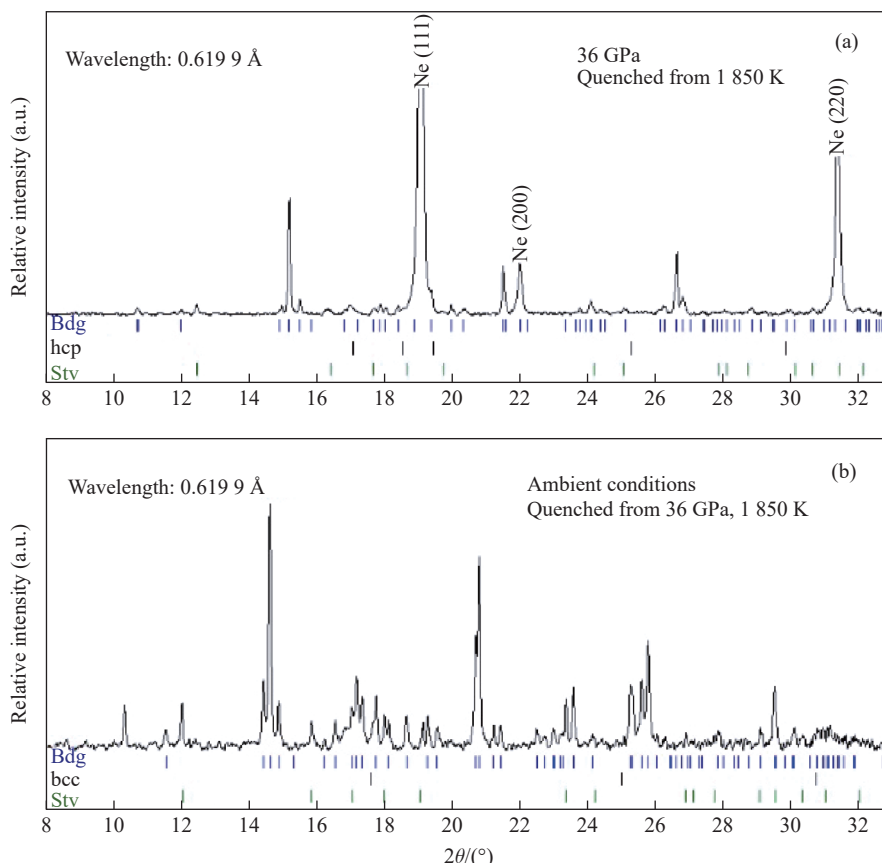


图3 Sa104-3样品在36 GPa高压原位(a)和卸载至常温常压(b)的XRD谱(Bdg代表布里奇曼石, Stv代表斯石英, hcp和bcc分别指代六方密堆积结构和体心立方结构的金属铁。高压下或复原至常温常压后所采集的XRD谱中均没有观测到hcp-Fe或bcc-Fe^[24]的衍射峰。)

Fig. 3 XRD patterns of Sa104-3 at 36 GPa (a) and ambient conditions (b), respectively (Bdg=bridgmanite, CS=silica with the CaCl_2 -type structure, Stv=stishovite, hcp=iron with the hexagonal close-packed structure, bcc=iron with the body-centered cubic structure. Diffraction peaks of either hcp-Fe or bcc-Fe^[24] were not observed in the XRD patterns.)

2.2 布里奇曼石的晶胞参数

表2显示了实验产物中布里奇曼石的晶胞参数在卸压过程中随压力的变化。通过UNITCELL软件^[25]对晶胞参数进行拟合,在每个衍射谱提取10~15条衍射峰的 d 值,用以拟合晶胞参数。图4分别展示了Sa104-1和Sa104-3样品中布里奇曼石的晶胞体积随压力的变化以及与文献资料的比较,两组实验使用了相同的传压介质和压标。

通过比较其他学者用同步辐射单晶XRD方法得到的 MgSO_3 布里奇曼石的状态方程^[26],发现在较高温压条件下合成的布里奇曼石(Sa104-1)的晶胞体积 V 基本落在 MgSO_3 布里奇曼石状态方程的曲线上,而在较低温压条件下合成的布里奇曼石(Sa104-3)的晶胞体积在相应压力下都显著大于 MgSO_3 布里奇曼石的体积。通过进一步比较发现,常压下Sa104-1样品中布里奇曼石的晶胞体积($162.46 \text{ \AA}^3$)与文献中不含铁的布里奇曼石的晶胞体积($162.36 \text{ \AA}^3$)^[26]非常接近(见表2),而Sa104-3样品中布里奇曼石的晶胞体积($163.36 \text{ \AA}^3$)比 MgSO_3 布里奇曼石大0.6%,表明样品中保留了一定量的铁。

3 讨论

3.1 布里奇曼石含铁量的估算

文献数据^[27-30]表明,在常温常压下布里奇曼石中 Fe^{2+} 的含量与其晶胞体积基本呈线性正相关,因此可以根据布里奇曼石在常温常压下的晶胞体积估算其晶格中的含铁量。

表 2 不同条件下合成的布里奇曼石的晶胞参数在卸压中随压力的变化
Table 2 Pressure-dependent unit-cell lattice parameters of bridgmanite synthesized under different pressure-temperature (*p*-*T*) conditions

Sample	<i>p</i> /GPa	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³
Sa104-1	88(1)	4.395(1)	4.624(1)	6.386(2)	129.79(4)
	87(1)	4.404(1)	4.624(1)	6.391(1)	130.13(3)
	82(1)	4.417(1)	4.640(1)	6.410(1)	131.37(3)
	80(1)	4.420(1)	4.646(1)	6.422(2)	131.88(5)
	71(1)	4.446(1)	4.673(1)	6.470(3)	134.38(5)
	Room pressure	4.778(2)	4.929(2)	6.899(3)	162.46(7)
Sa82-1	43(1)	4.557(1)	4.742(1)	6.591(1)	142.42(3)
	Room pressure	4.790(1)	4.922(1)	6.898(4)	162.62(7)
Sa104-2	42(1)	4.530(1)	4.707(1)	6.641(1)	141.59(3)
	Room pressure	4.779(1)	4.932(1)	6.898(1)	162.56(3)
Sa104-3	36(1)	4.597(1)	4.773(1)	6.643(1)	145.73(3)
	33(1)	4.601(1)	4.793(1)	6.653(1)	146.70(4)
	20(1)	4.677(1)	4.836(1)	6.758(2)	152.83(4)
	17(1)	4.747(1)	4.828(1)	6.721(2)	153.72(5)
	14(1)	4.701(1)	4.868(1)	6.779(1)	155.15(3)
	Room pressure	4.789(1)	4.938(1)	6.908(1)	163.36(3)

Note: (1) Pressures were determined by the equations of state of Ne or Au^[21] after *T* quench;
 (2) The data were collected along the decompression path.

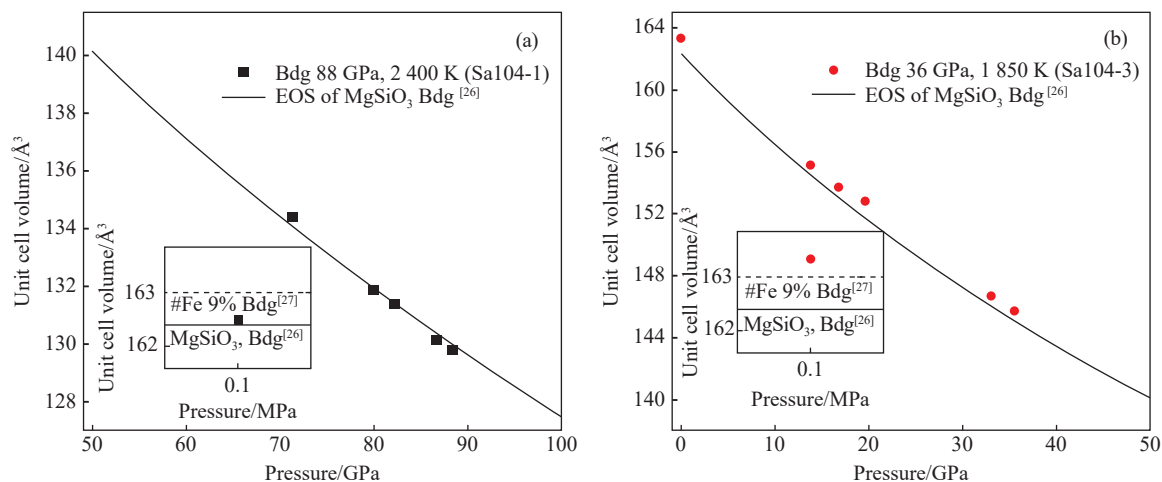


图 4 在两种不同温压条件下合成的布里奇曼石在卸压过程中的 *p*-*V* 关系: (a) 在 88 GPa、2 400 K 温压条件下合成的 Sa104-1 样品; (b) 在 36 GPa、1 850 K 温压条件下合成的 Sa104-3 样品

Fig. 4 *p*-*V* relations on decompression of two bridgmanite samples synthesized under two different *p*-*T* conditions, respectively: (a) sample Sa104-1 synthesized under 88 GPa and 2 400 K; (b) sample Sa104-3 synthesized under 36 GPa and 1 850 K

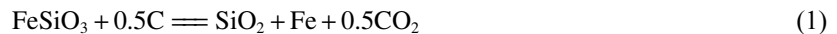
图 5 中统计了文献中 (Mg,Fe)SiO₃ 布里奇曼石中的含铁量 (X_{Fe}) 与常温常压下的晶胞体积 (*V*) 之间的关系^[26-36], 其中 $X_{Fe} = n(Fe) / [n(Fe) + n(Mg)]$ (*n* 为原子数), 在整个数据范围 ($X_{Fe} \leq 38\%$) 内 X_{Fe} -*V* 呈现出很好的线性相关性。线性拟合得到的结果为 $V(\text{\AA}^3) = 162.4(2) + 5.89(3)X_{Fe}$ (见图 5)。据此可以估算得出, 本研究中压力在 42 GPa 以上的条件下合成的布里奇曼石 (Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2) 相对初始样品成分出现了显著的铁亏损, 在最高压力条件下合成的布里奇曼石 (Sa104-1) 的含铁量约 1%, Sa82-1 和 Sa104-2

的含铁量分别为 3(1)% 和 2(2)%; 而在 36 GPa、1 850 K 条件下合成的布里奇曼石的含铁量为 16(2)%, 与初始样品的含铁量相当, 未出现铁亏损。结合 XRD 数据可以发现, 布里奇曼石中的铁亏损(Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2)同时伴随着体系中金属铁的析出。

3.2 实验产物的氧化还原条件

大量实验工作证明, FeSiO_3 组分在布里奇曼石晶体结构中可以稳定存在^[27, 35], 但是本实验表明当压力大于 42 GPa 时, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 初始样品中的大部分 Fe^{2+} 并未进入布里奇曼石晶体结构, 而在体系中以金属铁的形式存在。前人的实验结果表明, 布里奇曼石中的铁可以发生歧化反应, 即 $3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$, 因此部分铁会以金属铁的形式存在^[37], 但是在不含铝的 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石中, Fe^{2+} 仍是铁的主要

存在形式^[38-39]。参照相似含铁量和氧逸度条件下的其他工作, 样品中 Fe^{3+} 在 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 中的原子比小于 10%, 因此认为本研究所观测到的布里奇曼石中的铁几乎完全转化为金属铁的现象并不主要由歧化反应造成。根据初始样品的化学组成和 XRD 分析得到的相关关系, 可以推断 42 GPa 以上合成的样品(Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2)中碳与布里奇曼石中的铁发生了氧化还原反应, 即



(1)式可以分解为



其中 FeSiO_3 为 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石中的端元组分, C 以金刚石的形式存在, SiO_2 为金红石结构(斯石英)或 CaCl_2 型结构, Fe 为金属相, 而 CO_2 则为 V 相 CO_2 ^[40]。在 XRD 谱中未发现 V 相 CO_2 , 可能是由于 CO_2 的含量较低, 衍射信号被背底覆盖。V 相 CO_2 在高温条件下的稳定性存在一定争议: 有实验工作表明, 当压力高于 30 GPa 时, V 相 CO_2 在低于相应地幔地热线的温度条件下分解为金刚石和 O_2 (ϵ 相)^[41-42]; 但是较新的计算^[43-44] 和实验结果^[45] 显示, 在下地幔的温度和压力条件下 V 相 CO_2 的分解反应不会发生, 特别是 Dziubek 等^[45] 在 120 GPa、2 700 K 条件下直接合成了单一相的 V 相 CO_2 , 证明了 V 相 CO_2 在下地幔温压条件下可以稳定存在。由于初始样品中存在过量的碳, 反应后剩余的碳以金刚石的形式存在; 同时实验产物中低含铁量的布里奇曼石和金属铁共存。根据(3)式, 反应体系中的氧逸度可由下式估算

$$\lg f_{\text{O}_2} = -\frac{2\Delta G_r(p, T)}{RT \ln 10} - 2 \lg a_{\text{Fe}}^{\text{Alloy}} + 2 \lg a_{\text{FeSiO}_3}^{\text{Bdg}} \quad (4)$$

$$\Delta G_r(p, T) = \Delta G_r(0.1 \text{ MPa}, T) + \int_{0.1 \text{ MPa}}^p \Delta V dp \quad (5)$$

式中: $\Delta G_r(p, T)$ 为给定温度和压力条件下反应(3)的吉布斯自由能变化, R 为气体常数, 其中常压下吉布斯自由能变化 $\Delta G_r(p_0, T)$ 可由热力学数据库^[46] 中给出的参数计算得到(p_0 为常压); $\int_{0.1 \text{ MPa}}^p \Delta V dp$ 表示压力对吉布斯自由能变化的影响, ΔV 为反应前后的体积变化, 可由相应矿物的热状态方程导出, 热状态方程参数的选择见表 3^[42, 47-48]; $a_{\text{Fe}}^{\text{Alloy}}$ 代表铁碳合金中 Fe 的活度, 这里近似为 1; $a_{\text{FeSiO}_3}^{\text{Bdg}}$ 为 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石中 FeSiO_3 组分的活度。

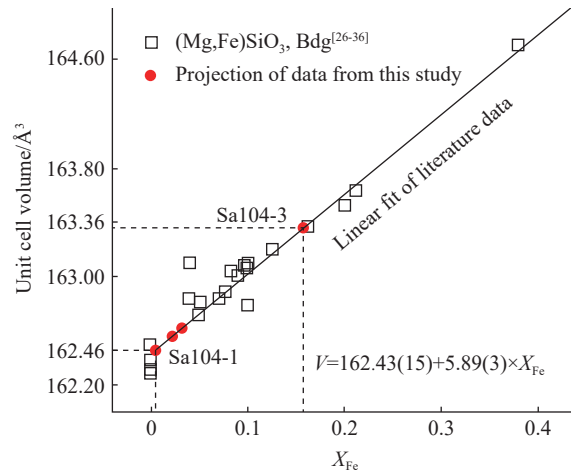


图5 在常温常压下 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石的晶胞体积与含铁量的关系

Fig. 5 Unit-cell volumes of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ bridgmanite as a function of iron content under ambient conditions

$$a_{\text{FeSiO}_3}^{\text{Bdg}} = \gamma X_{\text{FeSiO}_3} \quad (6)$$

$$\ln \gamma = W_G(1 - X_{\text{FeSiO}_3})^2 / RT \quad (7)$$

式中: γ 为活度系数; X_{FeSiO_3} 为 FeSiO_3 在 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石中的摩尔分数, 由布里奇曼石在常压下的晶格常数估算; W_G 为 Margules 相互作用系数, 这里 W_G 取 Nakajima 等^[49] 通过实验估算得到的值 (-4.9 kJ/mol)。

表 3 热状态方程参数

Table 3 Parameters for thermal equation of state

Material	$V_0/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	K_0/GPa	K'_0	γ_0	q	θ/K	Ref.
$\text{FeSiO}_3(\text{Bdg})$	25.400	272	4.1	1.44	1.4	765	[47]
$\text{FeO}(\text{B1})$	12.256	146.9	4.0	1.42	1.3	380	[42]
$\text{SiO}_2(\text{Stv})$	14.017	302	5.24	1.71	1.0	1 109	[48]
$\text{SiO}_2(\text{CS})$	14.017	341	3.2	2.14	1.0	1 109	[48]

Note: (1) V_0 —volume at ambient conditions, K_0 —bulk modulus, K'_0 —pressure derivative of K_0 , γ_0 —Grüneisen parameter at ambient conditions, q —logarithmic volume derivative of the Grüneisen parameter, θ —Debye temperature;

(2) K_0 and K'_0 are parameters for Birch-Murnaghan equation of state, and γ_0 , q_0 and θ are parameters used for Mie-Grüneisen relation.

通过计算可得, Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2 样品的实验产物中, 以 IW 缓冲为参照值, 氧逸度值 $\Delta \lg f_{\text{O}_2[\text{IW}]}$ 分别为 -4.1 、 -2.7 和 -2.4 。本研究在较高压力下得到的实验结果与前人通过实验测量得到的较低压力条件 (小于 10 GPa) 下 CCO 缓冲所控制的氧逸度值有很大差异, 如 Frost 和 Wood^[50] 测量的 3.5~7.7 GPa、1 198~1 923 K 条件下 CCO 缓冲所控制的氧逸度值显著高于 IW 缓冲的氧逸度值。下地幔条件下稳定的高熔点、高硬度的 V 相 CO_2 聚合物^[40, 44] 与上地幔条件下稳定的 CO_2 熔体之间的理化性质差异可能是造成其氧化还原能力不同的原因。

3.3 对下地幔氧化还原不均匀性的启示

已有实验^[1, 37] 证据显示, 平均氧逸度 $\Delta \lg f_{\text{O}_2[\text{IW}]}$ 被限定在 $-1.5 \sim 0$ 之间的狭窄范围。然而, 来自地幔深部的金刚石包裹体证据表明^[13-14, 51-52], 地球内部存在局部极端还原环境, 可以使莫桑石 (SiC)、 CH_4 、 H_2 等组分稳定存在, 氧逸度值 $\Delta \lg f_{\text{O}_2[\text{IW}]}$ 可以低至 -6 。本实验表明, 在下地幔的温度压力条件下, 含碳挥发分的存在可能是使下地幔还原能力更强的原因。

地震学和矿物物理学的证据表明, 部分俯冲板块可以到达下地幔甚至核幔边界的深度^[53]。在板块向下俯冲的过程中, 在上地幔深部 (大于 150 km) 的氧逸度条件下洋壳中的碳酸盐将被还原成金刚石而稳定存在^[5, 54]。板块继续向下俯冲至下地幔, 玄武质成分的俯冲洋壳将主要由质量分数为 27% 的布里奇曼石、23% 的 CaSiO_3 (钙钛矿结构)、22% 的 SiO_2 (金红石结构、 CaCl_2 结构或 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构) 以及 25% 的铁酸钙结构或六方结构的含铝相构成^[55-56]; 同时, 在这样的 SiO_2 饱和体系中, CaCO_3 和 MgCO_3 无法与 SiO_2 共存^[16-17]。根据本研究结果, 继续向下俯冲至下地幔深度的洋壳富碳组分 (金刚石) 可与俯冲洋壳中玄武质成分中的 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石发生相互作用, 在将布里奇曼石中的部分 Fe^{2+} 还原成金属铁的同时, 显著降低周围地幔环境的氧逸度; 依赖于温压条件和碳的丰度, 可能形成局部极端还原条件, 达到莫桑石、 CH_4 、 H_2 等组分稳定存在的氧逸度区间。

4 结 论

通过 LH-DAC 技术, 模拟了下地幔温压条件下碳与 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石的相互作用。同步辐射 XRD 实验结果表明: 在大于 42 GPa、2 000 K 的条件下碳将体系中的大部分 Fe^{2+} 还原成金属铁, 故布里奇曼石相对于初始样品显著贫铁; 而在较低的温压条件下, 该氧化还原反应没有发生, 布里奇曼石中的含铁量与初始样品相当。CCO 氧化还原缓冲在下地幔深部的温压条件下呈现出显著低于 IW 缓冲

的氧逸度值。下地幔中含碳组分的局部富集及其与 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 布里奇曼石之间的氧化还原反应,可能是形成地幔深部局部极端还原环境的原因。

本研究的主要实验在上海同步辐射光源(SSRF)的15U1线站完成,部分实验在美国阿贡国家实验室先进光子源(APS)的HPCAT(sector-16)线站完成,在此表示特别感谢!

参考文献:

- [1] FROST D J, MCCAMMON C A. The redox state of Earth's mantle [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2008, 36(1): 389–420.
- [2] STAGNO V, FROST D J. Carbon speciation in the asthenosphere: experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300(1/2): 72–84.
- [3] LITASOV K D, SHATSKIY A. Carbon-bearing magmas in the Earth's deep interior [M]//*Magmas Under Pressure*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 43–82.
- [4] DASGUPTA R, HIRSCHMANN M M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide [J]. *Nature*, 2015, 440(7084): 659–662.
- [5] ROHRBACH A, SCHMIDT M W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling [J]. *Nature*, 2011, 472(7342): 209–212.
- [6] DASGUPTA R, HIRSCHMANN M M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2010, 298(1/2): 1–13.
- [7] SAAL A E, HAURI E H, LANGMUIR C H, et al. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle [J]. *Nature*, 2002, 419(6906): 451–455.
- [8] HIRSCHMANN M M, DASGUPTA R. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles [J]. *Chemical Geology*, 2009, 262(1/2): 4–16.
- [9] DASGUPTA R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2013, 75(1): 183–229.
- [10] HAZEN R M, DOWNS R T, JONES A P, et al. Carbon mineralogy and crystal chemistry [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2013, 75(1): 7–46.
- [11] LEUNG I S. Silicon carbide cluster entrapped in a diamond from Fuxian, China [J]. *American Mineralogist*, 1990, 75(9/10): 1110–1119.
- [12] SCHRAUDER M, NAVON O. Solid carbon dioxide in a natural diamond [J]. *Nature*, 1993, 365(6441): 42–44.
- [13] KAMINSKY F. Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond [J]. *Earth-Science Review*, 2012, 110(1/2/3/4): 127–147.
- [14] SMITH E M, SHIREY S B, NESTOLA F, et al. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle [J]. *Science*, 2016, 354(6318): 1403.
- [15] STAGNO V, TANGE Y, MIYAJIMA N, et al. The stability of magnesite in the transition zone and the lower mantle as function of oxygen fugacity [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(19): 570–583.
- [16] MAEDA F, OHTANI E, KAMADA S, et al. Diamond formation in the deep lower mantle: a high-pressure reaction of MgCO_3 and SiO_2 [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40602.
- [17] LI X, ZHANG Z, LIN J F, et al. New high pressure phase of CaCO_3 at the topmost lower mantle: Implication for the deep mantle carbon transportation [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45: 1355–1360.
- [18] MARTIROSYAN N S, LITASOV K D, LOBANOV S S, et al. The Mg-carbonate-Fe interaction: implication for the fate of subducted carbonates and formation of diamond in the lower mantle [J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1449–1458.
- [19] DORFMAN S M, BADRO J, NABIEI F, et al. Carbonate stability in the reduced lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 489: 84–91.
- [20] HAMILTON D L. The preparation of silicate compositions by a gelling method [J]. *Mineralogical Magazine*, 1968, 36(282): 832–838.

- [21] YINGWEI F, ANGELE R, MARK F, et al. Toward an internally consistent pressure scale [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(22): 9182–9186.
- [22] CAMPBELL A J, DANIELSON L, RIGHTER K, et al. High pressure effects on the iron-iron oxide and nickel-nickel oxide oxygen fugacity buffers [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286(3/4): 556–564.
- [23] MENG Y, HRUBIAK R, ROD E, et al. New developments in laser-heated diamond anvil cell with *in situ* synchrotron X-ray diffraction at High Pressure Collaborative Access Team [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(7): 072201.
- [24] PRAKAPENKA V B, KUBO A, KUZNETSOV A, et al. Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium [J]. *High Pressure Research*, 2008, 28(3): 225–235.
- [25] HOLLAND T J B, REDFERN S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics [J]. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61(404): 65–77.
- [26] BOFFA-BALLARAN T, KURNOSOV A, GLAZYRIN K, et al. Effect of chemistry on the compressibility of silicate perovskite in the lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 333/334: 181–190.
- [27] DORFMAN S M, MENG Y, PRAKAPENKA V B, et al. Effects of Fe-enrichment on the equation of state and stability of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 361(1): 249–257.
- [28] KUDOH Y, PREWITT C T, FINGER L W, et al. Effect of iron on the crystal structure of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite [J]. *Geophysical Research Letters*, 1990, 17(10): 1481–1484.
- [29] FEI Y, WANG Y, FINGER L W. Maximum solubility of FeO in (Mg, Fe)SiO₃-perovskite as a function of temperature at 26 GPa: implication for FeO content in the lower mantle [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1996, 101(B5): 11525–11530.
- [30] LUNDIN S, CATALLI K, J. SANTILLÁN, et al. Effect of Fe on the equation of state of mantle silicate perovskite over 1 Mbar [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2008, 168(1): 97–102.
- [31] ITO E, YAMADA H. Stability relations of silicate spinels, ilmenites, and perovskites [M]/High Pressure Research in Geophysics. Tokyo: Center for Publication, 1982: 405–419.
- [32] MAO H K, HEMLEY R J, FEI Y, et al. Effect of pressure, temperature, and composition on lattice parameters and density of (Fe,Mg)SiO₃-perovskites to 30 GPa [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1991, 96(B5).
- [33] WANG Y, WEIDENER D J, LIEBERMANN R C, et al. *P-V-T* equation of state of (Mg, Fe)SiO₃ perovskite: constraints on composition of the lower mantle [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1996, 83(1): 13–40.
- [34] FIQUET G, ANDRAULT D, DEWAELE A, et al. *P-V-T*, equation of state of MgSiO₃, perovskite [J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 1998, 105(1/2): 21–31.
- [35] TANGE Y, TAKAHASHI E, NISHIHARA Y, et al. Phase relations in the system MgO-FeO-SiO₂ to 50 GPa and 2 000 °C: an application of experimental techniques using multianvil apparatus with sintered diamond anvils [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 2009, 114(B2): 1–14.
- [36] ANDRAULT D, BOLFAN-CASANOVA N, GUIGNOT N. Equation of state of lower mantle (Al,Fe)-MgSiO₃ perovskite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193(3/4): 501–508.
- [37] FROST D J, LIEBSKE C, LANGENHORST F, et al. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle [J]. *Nature*, 2004, 428(6981): 409–412.
- [38] MCCAMMON C A. The crystal chemistry of ferric iron in Fe_{0.05}Mg_{0.95}SiO₃ perovskite as determined by Mössbauer spectroscopy in the temperature range 80–293 K [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1998, 25(4): 292–300.
- [39] MCCAMMON C A, LAUTERBACH S, SEIFERT F, et al. Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages: I. empirical relations derived from high-pressure experiments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(2): 435–449.
- [40] IOTA V, YOO C S, CYNN H. Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures [J]. *Science*, 1999, 283(5407): 1510–1513.
- [41] TSCHAUNER O, MAO H K, HEMLEY R J. New Transformations of CO₂ at high pressures and temperatures [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(7): 075701.
- [42] LITASOV K D, GONCHAROV A F, HEMLEY R J. Crossover from melting to dissociation of CO₂ under pressure: implications for the lower mantle [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2011, 309(3/4): 318–323.
- [43] BOATES B, TEWELDEBERHAN A M, BONEV S A. Stability of dense liquid carbon dioxide [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(37): 14808–14812.

- [44] TEWELDEBERHAN A M, BOATES B, BONEV S A. CO₂ in the mantle: melting and solid–solid phase boundaries [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 373: 228–232.
- [45] DZIUBEK K F, MARTIN E, DEMETRIO S, et al. Crystalline polymeric carbon dioxide stable at megabar pressures [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3148.
- [46] HOLLAND T J B, POWELL R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2011, 29: 333–383.
- [47] XU W, LITHGOW-BERTELLONI C, STIXRUDE L, et al. The effect of bulk composition and temperature on mantle seismic structure [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 275(1/2): 70–79.
- [48] FISCHER R A, CAMPBELL A J, CHIDESTER B A, et al. Equations of state and phase boundary for stishovite and CaCl₂-type SiO₂ [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(5): 792–802.
- [49] NAKAJIMA Y, FROST D J, RUBIE D C. Ferrous iron partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase and the composition of perovskite in the Earth's lower mantle [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 2012, 117: B08201.
- [50] FROST D J, WOOD B J. Experimental measurements of the fugacity of CO₂ and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1 650 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8): 1565–1574.
- [51] WILDING M C, HARTE B, HARRIS J W. Evidence for a deep origin for Sao Luiz diamonds [C]//Fifth International Kimberlite Conference, 1991.
- [52] KLEIN-BENDAVID O, WIRTH R, NAVON O. Micrometer-scale cavities in fibrous and cloudy diamonds: a glance into diamond dissolution events [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 264(1/2): 89–103.
- [53] VAN DER HILST R D, WIDIYANTORO S, ENGDAHL E R. Evidence for deep mantle circulation from global tomography [J]. *Nature*, 1997, 386(6625): 578–584.
- [54] STAGNO V, OJWANG D O, MCCAMMON C A, et al. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior [J]. *Nature*, 2013, 493(7430): 84–88.
- [55] HIROSE K, TAKAFUJI N, SATA N, et al. Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(1/2): 239–251.
- [56] HIROSE K, FEI Y, MA Y, et al. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle [J]. *Nature*, 1999, 397(397): 53–56.

Effects of Carbon on (Mg,Fe)SiO₃ Bridgmanite under the Lower Mantle Pressure-Temperature Conditions

MAN Lianjie^{1,2}, YUAN Hongsheng², QIN Liping¹, ZHANG Li²

(1. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Beijing 100094, China)

Abstract: In this study we investigated the interaction of carbon with iron in the (Mg,Fe)SiO₃ bridgmanite under the conditions corresponding to the Earth's lower mantle (36–88 GPa, 1 850–2 800 K) using a laser-heated diamond anvil cell. Synchrotron X-ray diffraction measurements of the run products showed that Fe²⁺ in bridgmanite can be reduced to metallic Fe by carbon under the pressure and temperature conditions higher than 42 GPa and 2 000 K. The coexisting metallic Fe and Fe-depleted bridgmanite in the run products suggests that the CCO buffer produces lower oxygen fugacity than the of Fe-FeO (IW) buffer, which is further confirmed by the thermodynamic calculation. The experimental results in this study could provide a potential explanation for the presence of redox heterogeneities and highly reducing regions in the deep mantle.

Keywords: bridgmanite; deep carbon; lower mantle; redox reaction