

# 下地幔矿物研究及其进展

龚自正<sup>1</sup>, 谢鸿森<sup>2</sup>, 费英伟<sup>3</sup>, 张莉<sup>3,1</sup>, 邓力维<sup>1</sup>, 经福谦<sup>4,1</sup>

1. 西南交通大学 高温高压物理研究所,四川 成都 610031
2. 中国科学院 地球化学研究所,贵州 贵阳 550002
3. 华盛顿 卡内基研究院,地球物理实验室,华盛顿 DC 20015
4. 中国工程物理研究院 流体物理研究所 冲击波物理与爆轰物理实验室,四川 绵阳 621900

GONG Zi-zheng<sup>1</sup>, XIE Hong-sen<sup>2</sup>, FEI Ying-wei<sup>3</sup>, ZHANG Li<sup>3,1</sup>, DENG Li-wei<sup>1</sup>,  
JING Fu-qian<sup>4,1</sup>

1. Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China
2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
3. Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC 20015, USA
4. Laboratory for Shock Waves and Detonation Physics Research, Southwest Institute of Fluid Physics, Mianyang 621900, China

GONG Zi-zheng, XIE Hong-sen, FEI Ying-wei, et al. A review of recent advances on the minerals of the Earth's lower mantle.  
*Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 003-022

**Abstract:** We discuss recent advances in the studies of the physical properties of the dominant minerals of the Earth's lower mantle under high temperature and high pressure. We focus on the phase stability of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite, the equation of state, the thermo-elasticity and melting of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and (Mg, Fe)O magnesio-wüstite at lower mantle conditions. The chemical reactions between iron and silicate at core-mantle boundary conditions are reviewed in detail. The possible mineralogical composition of the lower mantle is addressed and the possible mineralogical interpretations of the seismic velocity anomaly in the lower mantle are also discussed. Some parallel research in China is introduced. Current problems are emphasized and the new research trends are indicated.

**Key words:** mineralogy; Earth's lower mantle; high temperature and high pressure; physical properties of minerals; mineralogical composition of the lower mantle

**摘要:**文中综述了 20 世纪 90 年代以来对下地幔矿物高温高压研究的进展,详细评论了下地幔温压下 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的稳定性、(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿和 (Mg, Fe)O 镁方铁矿的高压状态方程和热弹性及高压熔化、核-幔边界温压下铁和硅酸盐的化学反应等几个热点问题;探讨了下地幔的矿物学组成,对下地幔的地震波速异常给出了可能的矿物学解释;介绍了国内同领域的研究工作;展望了下地幔矿物研究的发展方向。

**关键词:**矿物学;下地幔;高温高压;矿物物性;下地幔矿物组成

中图分类号:P578.4<sup>+</sup>91;P588.12 文献标识码:A 文章编号:1005-2321(2005)01-0003-20

## 0 引言

根据初步的地球参考模型(PREM<sup>[1]</sup>),下地幔

位于地球深度 670 km 到 2 900 km 之间,压力范围 24~136 GPa。下地幔占整个地球体积的 82%,质量的 65%。由宇宙化学模式(太阳系元素丰度)和地表岩石数据分析得到的地幔化学成分如表 1 所

收稿日期:2004-12-20;修回日期:2005-01-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10299041;40474033)

作者简介:龚自正(1964—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为高压物理、地球深部物理、冲击动力学。E-mail:zzhgong@switu.edu.cn

表 1 下地幔的化学成分

Table1 The chemical composition of the Earth's lower mantle

| Oxides                         | Pyrolite <sup>[2]</sup> |                                |                                | Cosmic <sup>[3]</sup> |                                |                                | Chondritic <sup>[4]</sup> |                                |                                |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                | w <sub>B</sub> /%       | w <sub>B</sub> <sup>*</sup> /% | x <sub>B</sub> <sup>*</sup> /% | w <sub>B</sub> /%     | w <sub>B</sub> <sup>*</sup> /% | x <sub>B</sub> <sup>*</sup> /% | w <sub>B</sub> /%         | w <sub>B</sub> <sup>*</sup> /% | x <sub>B</sub> <sup>*</sup> /% |
| SiO <sub>2</sub>               | 45.2                    | 49.1                           | 41.2                           | 47.9                  | 53.2                           | 45.4                           | 45.4                      | 54.3                           | 46.0                           |
| MgO                            | 38.9                    | 42.2                           | 52.7                           | 34.1                  | 38.1                           | 48.4                           | 36.4                      | 39.1                           | 49.2                           |
| FeO                            | 8.0                     | 8.7                            | 6.1                            | 8.9                   | 8.7                            | 6.2                            | 8.07                      | 6.6                            | 4.8                            |
| CaO                            | 3.5                     | /                              | /                              | 3.2                   | /                              | /                              | 3.71                      | /                              | /                              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.4                     | /                              | /                              | 3.9                   | /                              | /                              | 4.62                      | /                              | /                              |

\* 指归一化为三种主要成分: SiO<sub>2</sub>、MgO 和 FeO。

示。下地幔的矿物学模型,既要同时满足地震学的 PREM 密度约束、纵波速度约束、体波速度(或绝热体积模量)约束和剪切波速度(或剪切模量)约束,又必须符合地幔化学成分的宇宙化学模式(太阳系元素丰度)和地表岩石数据分析结果,还要为高温高压实验所接受。

高压实验指出在下地幔温度压力条件下可能存在的矿物相为<sup>[5~7]</sup>: (1) 钙钛矿结构(perovskite, Pv)的 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> (Mg-Pv); (2) 方镁铁矿 (Mg, Fe)O (magnesiowüstite, Mw); (3) 斯石英 SiO<sub>2</sub>-St (或超斯石英 post-St); (4) CaSiO<sub>3</sub> 钙钛矿 (Ca-Pv) 和 (5) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。故这 5 种矿物在下地幔条件下的物理、化学性质,包括状态方程和相变;弹性;热膨胀;熔化;各种输运性质(导电性、热传导性质、粘性、流变性质);及可能的化学反应等,便构成下地幔矿物学研究的核心问题。

基于对其状态方程和高压下热弹性的大量研究,现在普遍认为<sup>[8]</sup>: (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv 钙钛矿是下地幔中最主要的候选矿物成分之一,可能占下地幔总质量的 70%~90% 以上。而 (Mg, Fe)O-Mw 镁方铁矿为其次要组分,最大约 20%,同时存在少量组分(质量分数为 3%~7%)CaSiO<sub>3</sub> 钙钛矿 (Ca-Pv) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

1 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿 (Pv)

1.1 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的晶体结构

1974 年, Liu<sup>[9]</sup> 利用金刚石压砧(DAC)技术首次证实顽火辉石 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 的高压相具有钙钛矿 (orthorhombic-perovskite) 结构,之后,人们对钙钛矿结构的 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 在高温高压下的性质和稳定性进行了广泛的实验和理论研究。通过与地震学探测数据的对比, (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite(钙钛矿)被认为是下地幔中最主要的候选矿物成分之一,

可能占下地幔总质量或体积的 70%~90% 以上。

理想的 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿结构为立方晶系 (cubic), 空间群为 *Pm3m*, 其由三维空间对称、共顶角连接的 BO<sub>6</sub> 八面体组成,半径较大的阳离子 A 通常占据八面体所围成的中心部位,其周围分布 12 个氧原子;半径较小的阳离子 B 则位于八面体的中心。大部分钙钛矿晶体极易通过 BO<sub>6</sub> 八面体的旋转或阳离子的相对位移而导致晶格畸变,常常呈现低对称性的四方晶系 (tetragonal, 空间群 *I4/mcm*) 或正交晶系 (orthorhombic, 空间群 *Pbnm*)。随压力增大晶格畸变加剧,在同一压力下晶体密度从大到小依次为:正交、四方、立方晶系,立方晶系的体弹性模量最高。实验显示正交晶系 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿 (orthorhombic-perovskite) 是弹性各向异性的,在 *b* 轴方向上较 *a* 轴和 *c* 轴容易压缩约 25%。高达 20% (摩尔分数) 的铁 (Fe) 和高达 25% (摩尔分数) 的铝 (Al) 可进入正交晶系 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿,使其摩尔体积增大。铁 (Fe) 的进入对其弹性性质影响很小,但由于铁 (Fe) 的开壳特性会显著影响其电导性和其他输运性质<sup>[10]</sup>。

1992 年 Hemley 等<sup>[11]</sup> 对此前关于高温高压下 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的研究作了专门评述,并预言这将成为未来的研究热点,本文将主要涉及 1992 年以来高温高压下 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿研究的新进展。

1.2 下地幔温压下 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的稳定性

近 10 年来,随着高温高压实验技术的进步和研究的逐步深入,关于 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv 钙钛矿在下地幔温压条件 (24~136 GPa, 约 1 800~3 150 K) 下的稳定性存在较大分歧,主要争论表现为在 70~85 GPa 压力附近 (对应下地幔 1 600~1 800 km 深处): (1) 是否会发生由 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿向氧化物 (Mg, Fe)O + SiO<sub>2</sub> 的分解相变; (2) 是否发生 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿晶格结构的畸变。这一问题

的澄清将对于限定下地幔矿物学组成、解释下地幔的地震波速结构产生关键的影响,还将影响到下地幔是分层对流还是整体对流模式等动力学模型的建立。

Knittle 和 Jeanloz<sup>[12]</sup> 利用激光加热的金刚石压砧(LHDAC)和 XRD 研究了(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>, 认为在 100 GPa 压力下(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿是稳定的。Mao 和 Hemley<sup>[13]</sup> 等利用 LHDAC 和同步辐射 X 射线散射法(XRD)在 0~30 GPa、300~900 K 的范围内测定了 3 种钙钛矿——MgSiO<sub>3</sub>、(Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub> 和 (Mg<sub>0.8</sub>, Fe<sub>0.2</sub>)SiO<sub>3</sub> 的晶格参数,发现压力越高,斜方晶系型钙钛矿 MgSiO<sub>3</sub> 偏离理想的立方结构越远。Funamori 等<sup>[14]</sup> 用同样的方法在 20~36 GPa 压力、300~1 900 K 温度范围内, Fiquet 等<sup>[15]</sup> 在 94 GPa、2 500 K 温度内对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿做了 XRD 分析,指出 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿在高压下是稳定的,且呈现斜方晶系结构。Serghiou 等<sup>[16]</sup> 用 LHDAC 在压力高达 100 GPa、温度为 3 000 K 下利用激光 Raman 谱较系统地研究了(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv 的稳定性,结果指出:(1) 化学配比的 MgO+SiO<sub>2</sub> 体系在高温高压下最终生成了晶态(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>; (2) (Mg<sub>0.85</sub>, Fe<sub>0.15</sub>)SiO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + MgSiO<sub>3</sub> 体系在高温高压下只有(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 特征 Raman 谱而无 SiO<sub>2</sub> 特征 Raman 谱;(3) 晶态的(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 在高温高压下是稳定的;(4) 玻璃态的(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 在高温高压下呈晶态(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>; (5) 镁橄榄石 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 在高温高压下呈晶态(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> + MgO 特征 Raman 谱。他们的结论是:在下地幔的温度压力下(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿是稳定的。Shim 等<sup>[17]</sup> 用 LHDAC 在相当于下地幔 2 300 km 深处的温压下对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿结构做了 XRD 分析,发现 MgSiO<sub>3</sub> 无分解相变,但在 85 GPa 压力附近出现了一些新的衍射峰,可能对应于钙钛矿(*Pbnm*)向单斜(monoclinic, *P2<sub>1</sub>/m*)或四方(tetragonal, *P4<sub>2</sub>/nmc*)的微结构相变。

然而, Meade 等<sup>[18]</sup> 利用 LHDAC 在 38~70 GPa、1 850 K 温度下研究 (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub> (Pv) 钙钛矿的同步辐射 XRD 时发现,在 64 GPa 压力下开始发生从斜方晶系→立方晶系的结构相变,且这一相变是可逆的;在 70 GPa 压力下,钙钛矿开始发生向氧化物(斯石英+方镁石)的分解相变,且分解相变在冷却卸压过程中是不可逆的。Saxena 等<sup>[19]</sup> 利用同样的方法,在 45~100 GPa 的压力和 1 900~

3 200 K 范围内,研究了化学纯的 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的同步辐射 X-ray 能谱,发现在 58 GPa 压力以下 Mg-SiO<sub>3</sub> 钙钛矿是稳定的;在 58~85 GPa 压力之间, MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿开始发生向氧化物(SiO<sub>2</sub>+MgO)的分解相变,这一相变对温度并不敏感且是不可逆的。据此,他们认为钙钛矿结构在下地幔中是不稳定的。Fei 等<sup>[20]</sup> 研究了同一压力(26 GPa),不同温度(最高 2 040 K)下几种钙钛矿 (Mg<sub>x</sub>, Fe<sub>1-x</sub>)SiO<sub>3</sub> ( $x = 0.95, 0.90, 0.87, 0.85, 0.80$ ) 的相稳定性,用穆斯堡尔谱、电子探针和 XRD 对产物进行了分析,结果认为钙钛矿会变成“钙钛矿+方镁石+斯石英”的混合相系,而且,随着 Fe<sup>2+</sup> 含量的增加,转变温度会升高。

最近 Murakami 等人<sup>[21]</sup> 利用 LHDAC 在接近核幔边界的温度和压力条件下进行了 XRD 测量,结果表明 MgSiO<sub>3</sub> 没有分解相变生成氧化物(SiO<sub>2</sub>+MgO),但 MgSiO<sub>3</sub>-Pv 在 125 GPa 压力和 2 500 K 温度以上转变到一种新相:沿 *c* 轴方向在 SiO<sub>6</sub> 八面体顶角位置的氧原子相连接,沿 *a* 轴方向由 SiO<sub>6</sub> 八面体两边相连形成链状连接,这种 SiO<sub>6</sub> 八面体的链沿 *b* 轴形成层状堆积, Mg<sup>2+</sup> 阳离子位于 SiO<sub>6</sub> 八面体的层状堆积之间,其空间群为 *Cmcm*,称为后钙钛矿相(post-perovskite)。由于其 *b* 轴更可压缩,常态下该相的密度比钙钛矿高 1.0%~1.2%。接着, Shim 等<sup>[22]</sup> 利用 LHDAC 在 300~2 900 K、90~118 GPa 和 135~144 GPa 压力内分别对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿结构重新做了角散 XRD 分析,排除了其会发生分解相变。在 90~144 GPa 压力内观察到了位于 2.57~2.62 Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m) 的新的衍射峰,确认了 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿在 88 GPa 下发生了晶格结构畸变(distortion)。在 2 500 K、144 GPa 压力下也观察到了后钙钛矿相的出现。他们认为前人得出的 Mg-SiO<sub>3</sub> 在 80 GPa 左右发生向氧化物的分解相变是由于在试验中因绝热处理不当而导致样品中温度梯度过大造成阳离子扩散而引起的,在他们的实验中,采用绝缘的氩(Ar)做为传压介质,避免了样品中的温度梯度,同时证明结构相变是由压力引起的。

Badro<sup>[23, 24]</sup> 等用同步辐射光的非弹性 X 射线散射技术(inelastic X-ray scattering),在 20~145 GPa 压力区间通过测量 K $\beta$  的 X 射线发射谱来研究 (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> 的自旋磁矩,发现表征铁的高自旋态 3d 磁矩的 K $\beta'$  谱线的强度分别在 70 和 120 GPa 处发生了变化。结果显示在 70 GPa 铁开

始由高自旋态 (high-spin, HS, 顺磁) 向低自旋态 (low-spin, LS, 抗磁) 转变, 在 120 GPa 铁完全进入低自旋态 (LS), 而在 70~120 GPa 压力之间铁处于 HS 与 LS 的混合态。他们在 (Mg, Fe)O 中同样也观察到了铁 3d 电子的自旋配对相变<sup>[25]</sup>。但新近, Li 等<sup>[26]</sup> 人用同样的方法对含铝和不含铝的 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的实验结果显示, 这种自旋配对相变随压力升高是连续地由 HS 向 LS 转变的, 而不是突变, 在 100 GPa 时 Fe<sup>2+</sup> 仍处于高自旋与低自旋的混合态, 同时含铝使得转变压力升高。Lin 等人<sup>[27]</sup> 对 (Mg, Fe)O 同时进行 XRD 和 X 射线发射谱测量的结果支持了 Li 等<sup>[28]</sup> 的观点, 且指出电子的自旋相变引起的体积变化不明显, 很难对地球化学和地球物理信息有明显贡献。Milner 等人<sup>[28]</sup> 则对 Mg/(Mg+Fe)=0.2, 0.5, 和 0.8 的 (Mg<sub>1-x</sub>, Fe<sub>x</sub>)O 同时进行 Mössbauer 谱与 XRD 测量, 发现 HS 向 LS 的转变压力分别为 80、60 和 40 GPa, 即 Mg 含量的增加会降低 HS 向 LS 的转变压力。他们没有发现 HS 向 LS 的转变引起体积和体积模量改变的明显迹象, 因此认为 HS 向 LS 的转变仅仅产生很小的地震学异常。图 1 给出了这一自旋配对相变的示意图。

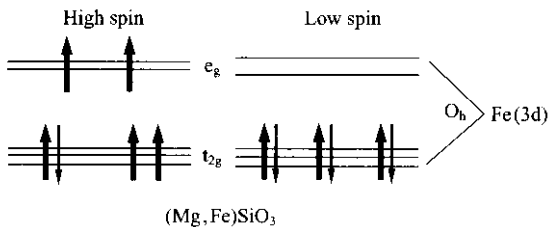


图 1 (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub> 中铁的自旋态变化的示意图

Fig. 1 Sketch of the spin state of iron transform in (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub>

与静高压技术相比, 用冲击压缩技术造成的压力 (1 000 GPa) 和温度 (10 000 K) 可以在更大的热力学状态范围内模拟地球内部的高温高压条件, 且由于它对实验样品的允许尺寸大 (长轴、短轴直径约为 30 和 5 cm, 而金刚石压腔中样品允许尺寸仅约 100 μm) 及与之配套的精密测量技术和系统, 所以, 冲击波动高压技术在研究矿物和岩石的高压状态方程、相变、高压声速和电性等方面独具优势, 已成为固体地球科学研究中的重要手段<sup>[29]</sup>。Trunin 等<sup>[30]</sup> 在 14~240 GPa 冲击压力内对古铜辉石 (En85) 进行了冲击压缩实验, 指出当冲击压力达到 40 GPa

以上时, 古铜辉石转变为一种高密度相矿物。McQueen 等<sup>[31]</sup> 在 12~109 GPa 压力对顽火辉石 (En90) 进行的冲击实验结果与 Trunin 等的结果基本相同。然而, Watt 和 Ahrens<sup>[32]</sup> 在 104~161 GPa 压力对古铜辉石 (En86) 进行的冲击压缩实验发现其  $p$ - $\rho$  Hugoniot 线在 110 GPa 以上出现了两个分支, 他们排除了实验误差引起此现象的可能, 他们认为在 110 GPa 附近可能存在 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv 向 SiO<sub>2</sub> (St) + (Mg, Fe)O (Mw) 的化学分解相变。

龚自正等<sup>[33~37]</sup> 利用二级轻气炮冲击压缩技术和阻抗匹配法在 40~140 GPa 压力内测量了顽火辉石 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)SiO<sub>3</sub> 的状态方程, 用 Mie-Grüneisen 方程对他们的数据进行孔隙度修正后的数据和 McQueen 等人<sup>[31]</sup> 的高压相的数据及 Watt 和 Ahrens<sup>[32]</sup> 的高密度分支的数据取得了很好的一致性。龚自正等由状态方程的叠加原理, 计算得到了 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)O (Mw) 和 SiO<sub>2</sub> (St) 混合物的冲击波速度与粒子速度关系, 发现和实验数据差距甚远。计算得到的 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)O (Mw) 和 SiO<sub>2</sub> (St) 混合物的 Hugoniot 压力-密度曲线数据比实验结果略低。比较的结果清楚表明了实验观测到的 Hugoniot 性质和 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)O (Mw) 和 SiO<sub>2</sub> (St) 混合物的不一致。因此, 在高达 140 GPa 压力下, 在实验可以诊断的误差 (密度误差 < 2%) 内 Hugoniot 实验测量数据不支持 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿分解为 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)O (Mw) 和 SiO<sub>2</sub> (St) 氧化物。Luo 等<sup>[38]</sup> 依据他们在 235 GPa 压力内对斯石英 (SiO<sub>2</sub>-St) 的冲击压缩数据所做的分析也支持 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿比 MgO (Mw) + SiO<sub>2</sub> (St) 氧化物热力学稳定。

但龚自正等<sup>[39]</sup> 利用追赶卸载法和光分析技术进行的冲击压缩下 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)SiO<sub>3</sub> 的声速测量结果显示, 在 66~85 GPa 压力之间 (温度估算为 2 000~3 000 K) 似有声速“软化”迹象。为了进一步确认 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的稳定性, 最近, 他们在声速“软化”的压力区又进行了声速测量, 结果基本可以证实在 70~85 GPa 压力区间发生了声速的“软化”, 其中纵波和剪切波速的负跳跃十分明显, 而体波则无明显的变化 (Gong Zizheng 等)。值得一提的是, 由声速的“软化”估算得到的相变边界大致为  $dT/dp = 66 \sim 92 \text{ K / GPa}$  (Gong Zizheng 等), 这和 Badro 由电子 HS-LS 相变引起体系自由能变化估算得到的相变边界 (70~90 K / GPa) 及数

值模拟结果(见下文)很一致。

70~85 GPa 压力对应的下地幔深度恰好为 1 600~1 800 km, 故可以认为下地幔中部 1 600~1 800 km 区间地震波的径向异常很可能是 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的晶格畸变引起声速“软化”的结果。这是目前对这一地震学现象唯一直接的物理解释。

另外, 张莉、龚自正等人<sup>[40, 41]</sup>还开展了 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 的冲击回收实验, 试图通过对冲击后回收产物的成分和微结构分析, 从另一个角度来判断 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的稳定性。对 60~110 GPa 冲击压力内 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 回收样品的 X-ray 衍射 (XRD) 和红外吸收光谱 (IR) 分析结果表明, 在所有的回收样品中均未观察到氧化物 SiO<sub>2</sub> 和 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) O 的 XRD 和 IR 特征谱线, 在冲击卸载过程中样品发生了由钙钛矿结构向单链状顽火辉石结构的逆转相变, 说明在实验的温度压力范围内, 不可能发生由 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) SiO<sub>3</sub> 向 SiO<sub>2</sub> + (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) O 氧化物的化学分解相变。同时, 发现了与原始顽火辉石样品不同的某些特征谱线, 随冲击压力升高, 这种变化趋于明显。分析认为这种谱线差异可能对应于高压加载或卸载过程引起的某种晶格畸变, 而高压加载导致钙钛矿晶格畸变的可能性更大。

计算机模拟作为一种对实验结果和理论模型进行有效验证与预测的方法, 发挥着“桥梁”的作用。也正因为如此, 计算机模拟也被称为“计算机实验”。就数值模拟而言, 主要有三类方法: 分子动力学方法, 蒙特卡罗方法以及第一性原理的能带计算方法。

与实验研究的同时, 人们对下地幔温压下 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的稳定性也进行了大量的计算机模拟。Stixrude 等<sup>[42]</sup>用 LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) 方法计算了 0 K 下的斜方、四方和立方晶系的 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的状态方程, 认为在下地幔条件下, 斜方晶系的 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿是最稳定的。Wentzcovitch 等<sup>[43]</sup>、Belonoshko 等<sup>[44, 45]</sup>用从头计算的分子动力学方法也对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿做了计算, 得到了同样的结论。Dubrovinsky 等<sup>[46]</sup>用基于第一性原理的 FPLMTO 方法和晶格动力学在 150 GPa 内计算了 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿和 MgO + SiO<sub>2</sub> (St) 氧化物体系的 Gibbs 自由能, 结果显示 3 000 K 温度下 60 GPa 以上氧化物体系比 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿热力学稳定。Chaplot 等<sup>[47]</sup>用并行算法用 12 000

个原子体系及半经验势函数对 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的高压相变和熔化进行分子动力学模拟, 并且考虑了空穴和杂质 (Fe) 的影响。他们认为地幔条件下斜方晶系钙钛矿保持稳定, 熔化温度随压力升高而升高:  $p=40$  GPa 时,  $T_m=4\ 600$  K;  $p=70$  GPa 时,  $T_m=5\ 400$  K;  $p=135$  GPa 时,  $T_m=6\ 000$  K。Oganov 等<sup>[48]</sup>用含温度的从头算分子动力学方法计算了 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿, 认为在地幔温压下不会发生由斜方晶系钙钛矿向立方和四方钙钛矿的相变。Tsuchiya 等<sup>[49]</sup>用基于第一性原理的 LDA 和 GGA 方法计算给出了斜方晶系钙钛矿 MgSiO<sub>3</sub> 和后钙钛矿两相在 2 750 K 时的 Clapeyron 相边界斜率是  $(7.5 \pm 0.3)$  MPa/K。高温准谐近似给出相变引起体积变化为 1.5%。这一结果与 Murakami 等人<sup>[23]</sup>的实验观察一致。Litaka 等<sup>[50]</sup>用 LDA 和 GGA 方法计算了零温下斜方晶系钙钛矿 MgSiO<sub>3</sub> 和后钙钛矿的晶格结构、稳定性及弹性, 发现在 98 GPa 压力以上后钙钛矿更稳定, 且后钙钛矿的纵波、体波和剪切波都是各向异性的。结合 Murakami 等人<sup>[28]</sup>的实验, 推算两相的 Clapeyron 相边界斜率是 10 MPa/K。Oganov 等<sup>[51]</sup>也做了类似的计算, 它们得到了几乎一致的结论, 其两相的 Clapeyron 相边界斜率是  $8.0 \sim 9.6$  MPa/K。值得一提的是, 所有估算得到的斜方晶系钙钛矿 MgSiO<sub>3</sub> 和后钙钛矿的 Clapeyron 相边界斜率均与根据全球地震层析成像数据基于 D' 区顶部是固-固相变的假设得到的相边界斜率的 6 MPa/K<sup>[52]</sup>接近。

张莉、龚自正等人<sup>[53]</sup>依据  $p$ - $V$ - $T$  状态方程实验数据, 计算了整个下地幔温压范围 (30~150 GPa, 1 000~3 500 K) 内反应  $\text{MgSiO}_3(\text{Pv}) = \text{MgO}(\text{Pe}) + \text{SiO}_2(\text{St})$  中各物相的 Gibbs 自由能和摩尔体积。结果指出在 30 GPa 以上在 1 000~3 500 K 内钙钛矿的 Gibbs 自由能比  $\text{MgO}(\text{Pe}) + \text{SiO}_2(\text{St})$  混合物的要低。同时, 钙钛矿比分解氧化物的摩尔体积要小  $0.1 \sim 0.5$  cm<sup>3</sup>/mol。因此, 在整个下地幔温压条件下, MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿相对  $\text{MgO}(\text{Pe}) + \text{SiO}_2(\text{St})$  混合物在热力学性质上稳定。为了考察所采用的计算方法对参数的敏感性, 他们选用一些分歧比较大的热力学参数来计算该反应各物相的摩尔体积和自由能随温度和压力的变化情况。结果显示, 尽管选用的参数变化较大, 但不影响钙钛矿结构 MgSiO<sub>3</sub> 在下地幔条件下热力学性质稳定的结论。

至此, 通过利用各种不同的高温高压实验技术

和手段及理论计算方法,关于在整个下地幔温压下 (Mg, Fe)  $\text{SiO}_3$  钙钛矿的稳定性研究可以说取得了较完整、统一的认识: (Mg, Fe)  $\text{SiO}_3$  钙钛矿保持矿物学稳定,但在 70~85 GPa(对应深度为 1 600~1 800 km)和 120 GPa(对应深度为 2 700 km)压力区间发生电子自旋态相变,引起晶格畸变,致纵波和剪切波速产生负的跳跃。这就为下地幔矿物学组成的进一步限定提供了更多更详细的物理依据和约束。

### 1.3 (Mg, Fe) $\text{SiO}_3$ 钙钛矿的高压状态方程和热弹性

$p$ - $V$ - $T$  状态方程的数据可以提供密度  $\rho$  和体积模量  $K_S$ (或  $K_T$ ),或体积声速  $v_B = (K_S/\rho)^{1/2}$  与压力的关系,获得弹性模量的温度效应(偏量)及体热膨胀系数  $\alpha$ 。等温体积模量  $K_T$  和等熵体积模量  $K_S$  的联系为:  $K_S = K_T(1 + \alpha\gamma T)$ , 其中,  $\alpha$  是体热膨胀系数,  $\gamma$  是 Grüneisen 参数。这对通过与地震学和地球物理模型的对比来建立地球内部的组成模型具有关键作用。

Knittle 和 Jeanloz<sup>[12]</sup> 利用 LHDAC 和 XRD 在 112 GPa 和室温下测量了 (Mg, Fe)  $\text{SiO}_3$  钙钛矿; Mao 和 Hemley<sup>[13]</sup> 等首次利用同步辐射光源在 LHDAC 中在 0~30 GPa、300~900 K 内测定了  $\text{MgSiO}_3$ 、 $(\text{Mg}_{0.9}, \text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$  和  $(\text{Mg}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})\text{SiO}_3$  三种含  $\text{Fe}^{2+}$  量不同的钙钛矿的压力-比容关系,发现三者并无明显区别,且  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{SiO}_3$  的体积模量与  $x$  无关。因此,高压下  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{SiO}_3$  的密度与  $x$  的关系与零压下的相同。用大腔体静高压装置和同步 XRD 技术 Utsumi 等<sup>[54]</sup> 在 25~900 °C、20 GPa 内、Funamori 等<sup>[14]</sup> 在 21~29 GPa、300~2 000 K 内测量了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的  $p$ - $V$ - $T$  关系。Wang<sup>[55]</sup> 等人则用大腔体静高压装置和超声技术在 0~11 GPa 和 1 300 K 范围内测量了钙钛矿型 (Mg, Fe) $\text{SiO}_3$  的  $p$ - $V$ - $T$  关系。Fiquet 等<sup>[56,15]</sup> 人用 LHDAC 在 94 GPa、57 GPa 和 2 500 K 内测量了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程参数。Saxena 等<sup>[57]</sup> 人用同样的方法在 36~110 GPa 和 1 500 K 内测量了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的  $p$ - $V$ - $T$  关系,特别是研究了体热膨胀系数  $\alpha_T$  随温度和压力的变化,指出同一温度下  $\alpha_T$  随压力上升而下降,在 30 GPa 以上当温度超过 1 000 K 时,同一压力下的  $\alpha_T$  基本不随温度变化而保持为常数。

Yeganeh-Haeri 等<sup>[58]</sup> 由 Brillouin 散射谱测量

得到常温常压下单晶  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的 9 个弹性模量,并通过转换得到了  $K_{0S} = 246(\pm 1)$  GPa,由此换算的  $K_{0T}$  为  $243(\pm 1)$  GPa,  $G = 175(\pm 1)$  GPa。特别值得提及的是最近 Sinogeikin 等<sup>[59]</sup> 所做的常温常压下单晶和多晶  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的 Brillouin 散射谱测量工作,他们证实了单晶和多晶样品的弹性模量高度一致,给出的  $K_{0S} = 253(\pm 3)$  GPa,  $K_{0T} = 251(\pm 3)$  GPa,  $G = 175(\pm 2)$  GPa。这一数据比通常所接受的数值  $K_{0S} = 264$  GPa,  $G = 177$  GPa 分别低 4% 和 1%。

Chopelas<sup>[60]</sup> 则通过测量高压下的 Raman 谱来获得  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的状态方程参数,给出了高温下  $\alpha$  的经验公式  $\alpha = 2.51 + 0.000\ 805(T - 750)$ 。Gillet 等<sup>[61]</sup> 在 10~320 K 和 25 GPa 下测量了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的 Raman 频移,由此得到了  $(\partial K/\partial T)_p = -(0.013 \sim 0.008)$  GPa/K,特别是  $(\partial^2 K_S/\partial p \partial T)_p = (6 \sim 4) \times 10^{-5}$ ,体热膨胀系数  $\alpha_T$  随温度和压力的变化与 Saxena 等<sup>[59]</sup> 人的结果一致。Aizawa 等<sup>[62]</sup> 人则用共振球技术(resonance sphere)在 258~318 K 和常压下测量了多晶  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的弹性,给出的  $(\partial K_S/\partial T)_p = -0.029(2)$  GPa/K,  $(\partial G/\partial T)_p = -0.024(1)$  GPa/K。

龚自正等<sup>[36, 37]</sup> 利用在 40~140 GPa 压力内获得的  $(\text{Mg}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$  冲击压缩数据,通过三阶欧拉有限应变状态方程导出了  $K_{0S} = 260.1(9)$  GPa,  $K'_{0S} = 4.18(4)$ 。并由 Grüneisen 参数的定义  $\gamma(V) = V(\partial p/\partial E)_V$ , 这里  $E$  是内能,结合 McQueen 等人<sup>[31]</sup> 以及 Watt 和 Ahrens<sup>[32]</sup> 的高压相(钙钛矿)冲击压缩数据,计算了 Grüneisen 参数  $\gamma$ , 根据关系式  $\gamma = \gamma_0(\frac{\rho_0}{\rho})^q$  拟合,得到取  $\rho_0 = 4.19$  g/cm<sup>3</sup> 时,  $\gamma_0 = 1.84(2)$ ,  $q = 1.69(3)$ 。这一  $\gamma$  值与前人的结果吻合,这是首次在与下地幔相当的高温同时高压条件下直接由实验数据得到的。

Belonoshko 等<sup>[44, 45]</sup>、Chaplot 等<sup>[47]</sup>、Patel 等<sup>[63]</sup> 及 Hamahata 等<sup>[64]</sup> 用经典分子动力学(MD)方法模拟计算了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的状态方程参数。Hamahata 等<sup>[64]</sup> 还给出了下地幔压力下纵波和剪切波的温度偏导数。Wentzcovitch 等<sup>[43, 65]</sup>、Karki<sup>[66]</sup> 等人从第一性原理出发的密度泛函理论在 0~140 GPa 范围内对单晶钙钛矿型  $\text{MgSiO}_3$  的弹性性质进行了理论研究,发现其理论高压声速与下地幔的 PREM 模型平行,但其理论纵波和横波声速分别比同一压

力下的 PREM 值高 6% 和 8%。Kiefer 和 Stixrude 等<sup>[67]</sup>从第一性原理出发计算了  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  的弹性, 发现增加 25% (摩尔分数) 的  $\text{FeSiO}_3$  将对零压和核-幔边界压力下的剪切模量分别降低 6% 和 8%, 剪切波速则分别降低 6% 和 7%。 $\text{FeSiO}_3$  将对体弹模量的影响很小, 零压下和核-幔边界压力下的体弹模量分别增加 2% 和 1%。纵波速度降低 4%, 且降低与压力无关。在 136 GPa, 由 Fe 成分引起的剪切波对纵波的相对变化  $R = (\partial \ln v_s / \partial \ln v_p) = 1.6$ , 剪切波对体波的相对变化  $\xi = (\partial \ln v_s / \partial \ln v_b) = 2.6$ 。Marton 等<sup>[68, 69]</sup>也从第一性原理出发计算了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程参数。Oganov 等<sup>[51]</sup>用含温度的从头计算分子动力学方法计算了  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿, 得到  $K_{0T} = 267$  GPa,  $K'_0 = 4.1$ ,  $\gamma_0 = 1.51$ ,  $q = 1.27(26)$ ,  $\alpha = 1.86 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。这是迄今与实验值符合最好的数值模拟结果。Karki 等<sup>[70]</sup>则评述了基于第一性原理对下地幔物质弹性进行计算机模拟的理论、方法和结果。Anderson 等<sup>[71, 72]</sup>、Stacey 等<sup>[73]</sup>、Jackson 和 Rigden<sup>[74, 75]</sup>及 Shim 等<sup>[76]</sup>用热力学和晶格动力学理论对大量存在的实验和计算机模拟数据进行了综合与分析。表 2 给出了对  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  钙钛矿  $p$ - $V$ - $T$  状态方程的绝大部分数据的综合。

#### 1.4 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿的高压熔化

熔化在地球及类地行星的化学分异中起着重要的作用。一般认为地球的早期化学分异是不同熔点和密度的物质在重力作用下运动的结果<sup>[5, 78]</sup>, 根据高压熔化温度可了解地球深部的粘性和对流, 限定深部地热线等。因此, 地球物质的高压熔化对认识地球及类地行星的化学组成、内部对流和热演化等具有重要意义。特别是,  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  钙钛矿的高压熔化温度为下地幔的温度提供了上限。

1987 年 Heinz 和 Jeanloz<sup>[79]</sup>最早报道了用 LHDAC 在 60 GPa 压力内对  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  钙钛矿高压熔化线的测量结果, 并推断当压力高于 30 GPa 以上时熔化温度 ( $T_m$  保持为 3 000 K) 与压力无关。Heinz 和 Jeanloz<sup>[78]</sup>的熔化线明显低于 Poririer 等<sup>[80]</sup>低压下实验结果的经验外推, 但得到了 Basset 等<sup>[81]</sup>的实验结果的支持。Knittle 和 Jeanloz<sup>[82]</sup>后来用 LHDAC 在 96 GPa 压力下的  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  钙钛矿实验结果又显示当压力高于 50 GPa 以上时熔化温度随压力有缓慢上升, 他们认为这是 50 GPa

以上时熔体结构的变化所致。1993 年 Sweeney 和 Heinz<sup>[83]</sup>报道了用 LHDAC (Nd-YAG 激光器) 在 30~94 GPa 压力内对  $(\text{Mg}_{0.86}, \text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$  钙钛矿高压熔化线的测量结果, 60 GPa 时熔化温度为 3 000 K, 外推到核幔边界 (CMB) 压力处的熔化温度为  $(4\,500 \pm 500) \text{ K}$ , 这与以前的研究结果基本相符。但 Zerr 和 Boehler<sup>[84]</sup>用 LHDAC ( $\text{CO}_2$  激光器) 对  $\text{MgSiO}_3$  和  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  钙钛矿熔化温度的测量却得到了与<sup>[79]</sup>、<sup>[82]</sup>及<sup>[83]</sup>完全不同的结果 (见图 2), 在 62.5 GPa 时熔化温度为  $(5\,000 \pm 200) \text{ K}$ , 外推到核幔边界 (CMB) 压力处得到的熔化温度为 7 000~8 500 K。随着大功率激光器的出现和双面加热技术的发明<sup>[77]</sup>, LHDAC 技术测量的高压熔化数据趋于一致。1995 年 Shen 和 Lazor<sup>[85]</sup>用金属铼 (rhenium) 圆片垫衬在样品底下来吸收 Nd-YAG 激光器的激光束来加热样品, 通过检测激光器输出功率-样品温度变化, 及从对卸压冷却后样品出现玻璃态来判断样品熔化。结果显示熔化温度随压力升高而上升, 在 42.5 GPa 时  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿熔化温度为  $(4\,050 \pm 300) \text{ K}$ , 考虑 Zerr 和 Boehler<sup>[84]</sup>的实验误差, 他们的实验结果与 Zerr 和 Boehler<sup>[83]</sup>的一致, 且与 Sweeney 和 Heinz<sup>[86]</sup>的新结果符合很好。Shen 和 Lazor<sup>[85]</sup>还测量了斯石英 ( $\text{SiO}_2$ )、三氧化二铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、透辉石 ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) 和钙钛矿  $\text{CaSiO}_3$  及  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{SiO}_3\text{O}_{12}$  的熔化温度, 认为  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{SiO}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{CaSiO}_3$  钙钛矿的熔化温度和熔化斜率比  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿要低一些, 指出掺杂 Al、Ca 会降低  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿的熔化温度。Shen 和 Heinz<sup>[87]</sup>详细评述了 1999 年以前关于下地幔和地核物质高压熔化的研究进展。

由于受技术的限制, 一方面, 目前 100 GPa 以上的 LHDAC 熔化温度测量数据极少; 另一方面, LHDAC 测量结果无论是熔化温度还是其斜率, 及其外推结果之间均存在很大的偏差。比如, 外推得到在 CMB 处  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  钙钛矿的熔化温度从 4 500 K 到 8 000 K。

1999 年龚自正<sup>[33]</sup>利用二级轻气炮产生的冲击压缩在 40~140 GPa 压力内用高灵敏度瞬态辐射光学高温计测量了顽火辉石 ( $\text{Mg}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$  的冲击温度。结果 (灰体假设) 显示冲击温度由 60 GPa 时的  $(2\,000 \pm 160) \text{ K}$  连续地升高至 140 GPa 时的  $(7\,500 \pm 420) \text{ K}$ 。实测的  $(\text{Mg}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$  的  $p$ - $T$

表 2 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的状态方程参数  
Table 2 Equation of state of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite

| $V_0$                   | $K_{0T}$<br>/GPa | $K'_{0T}$ | $(\partial K/\partial T)_p$<br>/(GPa · K <sup>-1</sup> ) | $\gamma_0$ | $q$     | $\delta T_0$ | $\alpha_0$<br>/(10 <sup>-5</sup> · K <sup>-1</sup> ) | $\alpha_1$<br>/(10 <sup>-8</sup> K <sup>2</sup> ) | $\Theta_D$<br>/K | References | Comments                            |
|-------------------------|------------------|-----------|--|------------|---------|--------------|--|---|------------------|------------|-------------------------------------|
| 261(±4)                 | 4                |           | -6.3 ± 0.30  |            |         |              |  |   |                  | [13]       | DAC, 30 GPa, 900 K                  |
| 266(±6)                 | 3.9(±4)          |           |  |            |         |              |  |   |                  | [12]       | DAC, 300 K, 112 GPa                 |
| 261                     | 4                |           |  |            |         |              |  |   |                  | [58]       | Brillouin scattering                |
| 261                     | 4                |           | -0.023(11)   | 1.3        | 1       | 4.3          | 1.64(19)   | 0.86(34)  |                  | [55]       | Direct measurement Multi-anvil      |
| 24.46                   | 263              | 3.9       |  | 1.5        |         | 5.0          |  |   | 1 060            | [71]       |                                     |
| 261                     | 4                |           | -0.028(17)   |            |         |              | 1.98(7)  | 0.82  |                  | [14]       | Multi-anvil 29 GPa, 2 000 K         |
|                         |                  |           |  | 1.43(7)    |         | 3.4 (2)      | 1.8  |   |                  | [60]       | Raman spectroscopy in DAC           |
| 261                     | 4                |           | -0.026(1)  |            |         |              | 1.17(1)  | 1.51(20)  |                  | [56]       | LHDAC 57 GPa, 2 500 K               |
| 162.3 (Å <sup>3</sup> ) | 261              | 4         | -0.02  | 1.4        | 1.45(5) |              | 2.0  | 0.8   | 1 100            | [15]       | LHDAC 94 GPa, 2 500 K               |
| 262.4                   | 4                |           | -0.021   | 1.33       | 1       |              | 1.57   | 4.9   | 1 000            | [74]       |                                     |
| 261                     | 4                |           | -0.013 ~ 0.008   |            |         |              | 1.75   |   |                  | [61]       | Raman spectroscopy 10~320 K, 25 GPa |
| 263                     | 4                |           | -0.030   | 1.52       | 0.82    |              | 1.6  |   |                  | [72]       |                                     |
| 261                     | 4                |           | -0.027   |            |         |              | 1.1  |   |                  | [57]       | 36~110 GPa, 1 500 K, LHDAC          |
| 264                     | 4                |           |  | 1.31       | 1       |              |  |   | 1 000            | [75]       |                                     |
| 373                     | 3.86             |           | -0.025   | 1.33       | 1.03    |              |  |   |                  | [68, 69]   | MD                                  |
| 261(5)                  |                  |           | -0.028(7)  | 1.42(4)    | 2.0(3)  |              | 1.7(3)   |   |                  | [77]       |                                     |
| 263                     | 4                |           |  | 1.97       |         | 7            |  |   |                  | [63]       | MD                                  |
| 162.4 (Å <sup>3</sup> ) | 267              | 4.10      | -0.021   | 1.51       | 1.27    |              | 1.86   |   |                  | [48]       | MD                                  |
| 260.1(9)                | 4.18(4)          |           |  | 1.84(2)    | 1.69(3) |              |  |   |                  | [36, 37]   | Shock compression                   |

表中 1 Å=10<sup>-10</sup> m。

Hugoniot 线始终位于前人由静高压测定的高压熔化线之下,说明在本实验的压力范围内 (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿未发生熔化或分解相变(声速测量结果<sup>[39]</sup>也支持未发生熔化),并推测在 CMB 处 (Mg<sub>0.90</sub>, Fe<sub>0.10</sub>)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的熔点不低于(7 000 ± 400)K。

2004 年 Luo 等<sup>[88]</sup>用同样的实验方法在 117~183 GPa 压力测量了初始样品分别为玻璃态和晶体 MgSiO<sub>3</sub> 的冲击温度,并用他们新发展的不需要灰体假设的数据处理方法来分析实验数据,结合 Akins<sup>[89]</sup>的冲击波状态方程数据,得到了 200 GPa 内 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的熔化线。结果指出在 CMB 处 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿的熔化温度为(6 000 ± 500)K,并认为伴随着熔化 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿熔体的密度将增加。若考虑到初始样品成分差异及空隙度的区别,把龚自正等<sup>[33]</sup>的数据用 Luo 等<sup>[88]</sup>的新的数据处理方法来分析,则二者数据可互相支持。Akins 等<sup>[90]</sup>依据对初始样品分别为玻璃态和晶体 MgSiO<sub>3</sub> 新的冲击波实验数据的分析,认为两种样品均发生了由 Mg-

SiO<sub>3</sub> 钙钛矿向一种更致密相的相变,相变压力分别为 117 GPa 和 170 GPa,相变产生的密度跳跃达 5%,这不能用 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛矿向后钙钛矿相变来解释,因为

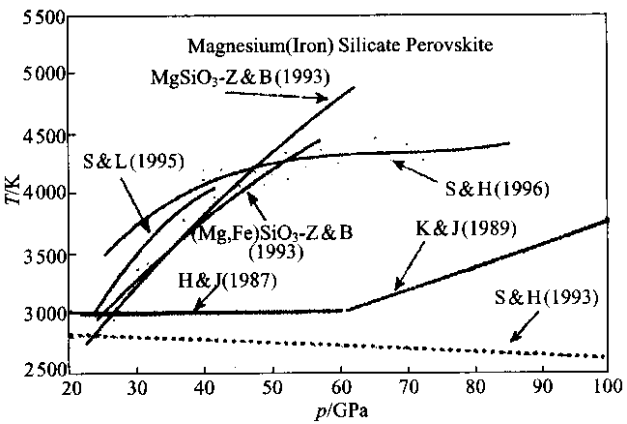


图 2 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的高压熔化线<sup>[87]</sup>  
Fig. 2 Melting of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite<sup>[87]</sup>

后者产生的密度跳跃小于 2%<sup>[51]</sup>。结合 Luo 等<sup>[88]</sup>的冲击温度数据,Akins 等认为这是熔化相变,且是向高密度液体的相变。但在 3.4 GPa 低压下 MgSiO<sub>3</sub> 钙钛



矿的熔化却导致了密度下降, 因此, 他们认为  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿熔体中的 Si 在低压下可能是四配位的, 而在高压下可能是六配位的。在 CMB 处  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿熔体是中性浮体(neutrally buoyant)。

## 2 (Mg,Fe)O 镁方铁矿(Mw)

### 2.1 (Mg,Fe)O 镁方铁矿的晶体结构和稳定性

(Mg, Fe)O 镁方铁矿(magnesiowüstite, Mw)是下地幔中仅次于(Mg, Fe) $\text{SiO}_3$ -Pv 钙钛矿的候选矿物成分之一, 可能最多占下地幔总质量的约 20%。在常温常压下 FeO(wüstite, 方铁矿)和 MgO(periclase, 方镁石)都是立方晶系结构。在下地幔温压下 FeO 会经历多个相变, 其高压相是 Ni-As 型结构(B8), 而 MgO 至少在 227 GPa 下仍保持 NaCl 型立方晶系结构(B1)稳定<sup>[91~94]</sup>。正如 Pre-witt 等<sup>[95]</sup>所指出的那样, 因为在所有关于下地幔的组成模型中铁的质量分数都不会超过 20%, 故凡涉及下地幔的 (Mg, Fe)O, 实际上严格地、准确地讲应该称为铁方镁石(ferropericlase)。只是人们一开始把在下地幔存在的  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}$  称为镁方铁矿(Mw), 出于习惯, 下地幔中的  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}$  至今一直被沿称为镁方铁矿。

### 2.2 (Mg,Fe)O 镁方铁矿的高压状态方程和热弹性

由于其对地球科学的重要性及结构简单, MgO 及 (Mg, Fe)O 镁方铁矿常常被当作研究的原型而广泛研究。迄今, 人们用各种不同的高压实验技术和理论计算方法对 MgO 及 (Mg, Fe)O 镁方铁矿的状态方程、弹性、热膨胀、高压熔化和各种输运性质(导电性、热传导性质、粘性、流变性质)进行了大量研究。

静高压方面, 1992 年 Fei 等<sup>[96, 97]</sup>则最先利用同步辐射光源和外部加热的 DAC 在 1 100 K 和 125 GPa 下对 MgO 和  $(\text{Mg}_{0.6}, \text{Fe}_{0.4})\text{O}$ ; Dewaele 等<sup>[98]</sup>用 DAC 技术和 XRD 测量在 2 500 K 和 53 GPa 下对 MgO; Speziale 等<sup>[99]</sup>用 DAC 技术和 XRD 测量在 2 500 K 和 52 GPa 下对 MgO; Fiquet 等<sup>[100]</sup>用 DAC 技术和 XRD 测量在室温和 18 GPa 下对 MgO; Lin 等<sup>[101]</sup>用 DAC 技术和 XRD 测量在 2 500 K 和 108 GPa 下对  $(\text{Mg}_{0.39}, \text{Fe}_{0.61})\text{O}$  和  $(\text{Mg}_{0.25}, \text{Fe}_{0.75})\text{O}$ ; Utsumi 等<sup>[102]</sup>用大腔体技术和 XRD 测量在 1 700 K 和 10 GPa 下对 MgO; Zhang

等<sup>[103, 104]</sup>用大腔体技术和 XRD 测量在 300~1 273 K 和 10 GPa 下对 MgO 和  $(\text{Mg}_{0.6}, \text{Fe}_{0.4})\text{O}$ ; Chen 等<sup>[105]</sup>用大腔体技术和超声波技术在 1 600 K 和 8 GPa 下对 MgO; Kung 等<sup>[106]</sup>用大腔体技术和超声波技术结合 XRD 测量在 300~1 273 K 和 10 GPa 下对  $(\text{Mg}_{0.83}, \text{Fe}_{0.17})\text{O}$ ; Reichmann 等<sup>[107]</sup>用 DAC 技术和超声波技术结合 XRD 测量在 300 K 和

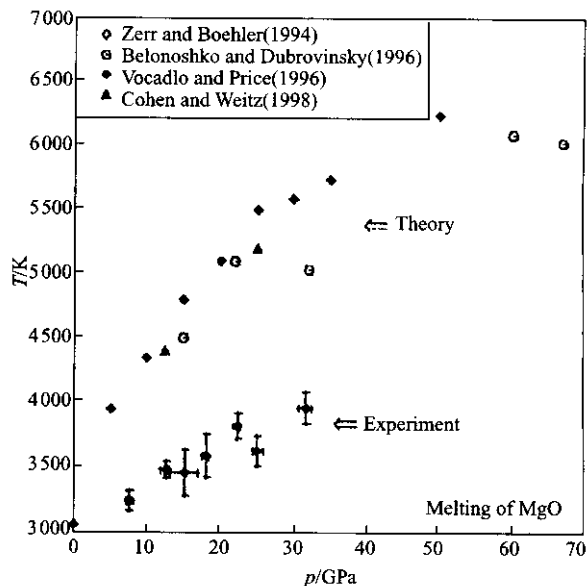


图3 MgO 的高压熔化线<sup>[87]</sup>

Fig. 3 Melting line of MgO under high pressure<sup>[87]</sup>

6 GPa 下对 MgO; Jacobsen 等<sup>[108, 109]</sup>用 DAC 技术和超声波技术在 300 K 和 10 GPa 下对  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}$  (其中  $x = 0.06, 0.15, 0.24, 0.27, 0.37, 0.53, 0.56, 0.75, 0.79$ ); Zha 等<sup>[110]</sup>和 Sinogeikin 等<sup>[111]</sup>用 DAC 技术和 Brillouin 散射技术在 20 GPa 及 300 K 下对 MgO; Badro 等<sup>[25]</sup>和 Lin 等<sup>[27]</sup>用 DAC 技术和 X 射线发射谱对  $(\text{Mg}_{0.83}, \text{Fe}_{0.17})\text{O}$  中  $\text{Fe}^{2+}$  的电子自旋相变, 等等, 进行了实验测量。大量实验显示,  $x=0\sim0.4$  的  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}$  中 Fe 的含量  $x$  不会影响其  $K_{0T}$  和  $K'_{0T}$ , 这种影响在实验的误差范围内。换句话说,  $K_{0T}$  和  $K'_{0T}$  对  $x$  不敏感。但  $x$  对  $G_0$  和  $G'_0$  有显著影响, 比如,  $x=0.17$  时,  $G_0$  和  $G'_0$  分别下降 14% 和 24%。Fei 等<sup>[97]</sup>和 Jacobsen 等<sup>[109]</sup>给出了  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}$  体积模量和剪切模量与 Fe 的摩尔分数比  $x=x(\text{Fe})/x(\text{Fe}+\text{Mg})$  的关系表达式:  $K_{0S}=[161(1)+21(10)x]$  GPa,  $G_0=[130(2)-134(18)x+78(42)x^2-27(25)x^3]$  GPa。

利用冲击波动高压技术, Vassiliou 和 Ahr-

ens<sup>[91, 112]</sup>、Svendsen 和 Ahrens<sup>[113]</sup>、Duffy 和 Ahrens<sup>[114]</sup>等在 200 GPa 下对 MgO 的进行了实验研究。Mehl 等<sup>[92]</sup>、Inbar 等<sup>[115]</sup>、Karki 等<sup>[116, 117]</sup>、Matsui 等<sup>[118]</sup>则从第一性原理出发对 MgO 进行了计算机模拟。Karki 等<sup>[70]</sup>则评述了基于第一性原理对下地幔物质弹性进行计算机模拟的理论、方法和结果。表 3 给出了对 (Mg, Fe)O-Mw 镁方铁矿  $p$ - $V$ - $T$  状态方程典型数据的综合。

### 2.3 (Mg, Fe)O 镁方铁矿的高压熔化

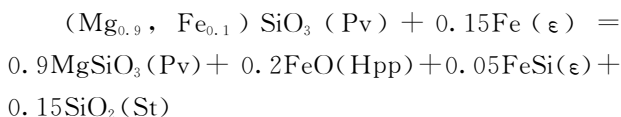
正如 Shen 等<sup>[85]</sup>及 Boehler<sup>[119]</sup>所指出的那样, 对 (Mg, Fe)O 镁方铁矿的高压熔化行为, 人们做了不少理论研究, 如 Cohen 等<sup>[120]</sup>、Belonoshko 等<sup>[121]</sup>、Vocadlo 等<sup>[122]</sup>。但能找到的实验研究报道只有 Zerr 和 Boehler<sup>[123]</sup>在 1994 年在 32 GPa 压力下对 MgO 的工作。实验得到的熔化线与理论计算的平行, 比理论计算值低约 1 000 K, 见图 3。加入 Fe 会轻微降低 MgO 的熔化温度, (Mg<sub>0.85</sub>, Fe<sub>0.15</sub>)O 的熔化温度符合 MgO 和 FeO 固熔体系的值<sup>[123]</sup>。

## 3 核幔边界(CMB)条件下硅酸盐和铁的反应

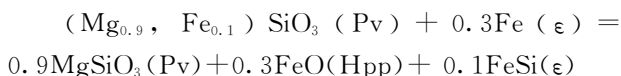
地球的核-幔边界(CMB)是地球内重要的物理及化学分界面之一, 是地球热动力及化学演化的基本场所, 是驱动地幔对流及板块运动的动力源。核-幔边界下的液核物质运动产生了地球磁场, 位于下地幔最底部 2 700~2 900 km 之间的区域称为 D' 区<sup>[124~126]</sup>, 它是金属外核和硅酸盐地幔之间的分界面, 是地球内部化学、热和地震波速不连续最明显的区域, 平均厚度在 200~300 km。利用特殊的地震震相, 发现了紧靠核-幔边界的下地幔一侧存在着超低速层(ULVZ), 厚度约 20~40 km, P 波速降低达 10%, 而 S 波速降低达 30%。ULVZ 主要分布在太平洋中南部之下, 它与热点及超级上升热柱的位置相符合。Song 等<sup>[127]</sup>发现用来度量横向相对不均匀度的  $\text{dln}v_s/v_p$  在 D' 区内上升到 3。因此, 研究 CMB 条件下铁和硅酸盐可能的化学反应, 是理解地幔底部 D' 层的物质成分和性质、解释 D' 层中地震波速异常的原因, 进而认识地球演化、建立地球动力学模型的重要基础之一。Knittle 和 Jeanloz<sup>[128]</sup>采用 X 射线衍射技术和 LHDAC 技术, 在压力为 20~70 GPa、温度为 2 700~3 700 K 下观察到 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿与液态铁发生了化学反应。淬火冷却后

样品的 X-ray 衍射分析表明在 Fe 和硅酸盐之间产生的反应产物是斯石英相 SiO<sub>2</sub> (St) 和铁合金 (Fe, Mg)<sub>x</sub>O (或 Fe<sub>0.9</sub>O) 和 Fe<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>。据此指出在 D' 区可能产生一个包含丰硅酸盐和丰铁合金的化学不均匀区域。Knittle 和 Jeanloz<sup>[129]</sup>在 1991 年报道的实验结果表明在核幔边界对应的压力 140 GPa 下, (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv 和液态 Fe 发生反应生成了金属合金 (FeO 和 FeSi) 和非金属硅酸盐 (斯石英相 SiO<sub>2</sub> 和 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿)。据此他们推测地幔底部的 D' 区可能是由于硅酸盐地幔和地核的液态铁合金反应引起的极度不均匀区域。这个反应导致 D' 层成为一个热的、化学的、导电的混合层。

Goarant 等人<sup>[130]</sup>报道了在 LHDAC 内在 70 GPa 和 130 GPa 压力下进行的: Fe + 镁橄榄石 (forsterite); Fe + (Mg<sub>0.89</sub>, Fe<sub>0.11</sub>)SiO<sub>3</sub> 顽火辉石 (enstatite); Fe + (Mg<sub>0.89</sub>, Fe<sub>0.11</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 铁-镁橄榄石 (Olivine); Fe + FeS + (Mg<sub>0.83</sub>, Fe<sub>0.17</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 铁-镁橄榄石 (Olivine); FeS + (Mg<sub>0.83</sub>, Fe<sub>0.17</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 铁-镁橄榄石 (Olivine) 的反应结果。对回收样品进行了透射电镜 (TEM) 研究, 观察到最主要的现象是铁和氧从氧化物中溶解到金属相中。当 FeO 存在矿物混合体时 (比如存在于钙钛矿 (Pv) 或方镁铁矿 (Mw)), 反应的主要效应表现在铁从混合体中耗尽; 如果 FeO 没有直接存在 (比如在纯的钙钛矿 (Pv) 中), 硅酸盐 FeSiO<sub>3</sub> 中的 FeO 溶解到金属相中, 而留下 SiO<sub>2</sub>; 而如果 FeO 完全没有存在 (比如镁橄榄石 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), 则 SiO<sub>2</sub> 溶到金属相中。之后, Song 和 Ahrens<sup>[127]</sup>通过计算反应 Gibbs 自由能的方法来研究了外核液态铁和地幔硅酸盐可能发生的反应, 支持了 Knittle 和 Jeanloz 提出的反应<sup>[129]</sup>:



在 3 500 K 温度下可以发生的最低压力为 30 GPa, 或者在 130 GPa 压力下可以发生的最低温度为 900 K。同时, 他们还提出了一个可能的核-幔边界条件下的修正反应如下:



Ito 和 Morooka<sup>[131]</sup>通过纯铁和硅酸盐 (以体积比为 1Fe + 3MgSiO<sub>3</sub> 顽火辉石和 1Fe + 3 (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 橄榄石) 为初始样品的高温高压实验 (10~26 GPa 和 2 500 K), 发现大约 2% 的硅 (Si) 从熔

表 3 (Mg, Fe)O-Mw 镁方铁矿的状态方程参数  
Table 3 Equation of state of (Mg, Fe)O-Magnesiowüstite

| $V_0$  | $K_{0T}$<br>/GPa               | $K'_{0T}$                     | $(\partial K/\partial T)_p$<br>/(GPa·K <sup>-1</sup> ) | $\gamma_0$    | $q$  | $\delta T_0$ | $\alpha_0/$<br>(10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> ) | $\Theta_D$<br>/K | Refer-<br>ences | Comments  |
|--|--------------------------------|-------------------------------|--|---------------|--|--------------|--|------------------|-----------------|---|
| 11.657/<br>(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) | 157                            | 4                             | -0.027(3)  | 1.50<br>(5)   | 1.1<br>(5)   | 4.3<br>(5)   |  | 500(±20)         | [96]            | (Mg <sub>0.6</sub> , Fe <sub>0.4</sub> )O, DAC,<br>XRD 30 GPa, 800 K                                    |
| 74.78 Å <sup>3</sup>                             | 160(2)<br>161-15x              | 4.15<br>4                     | -0.030(3)  |               |  |              |  |                  | [97]            | DAC, XRD, 1 100 K, 125<br>HGa MgO, (Mg <sub>1-x</sub> , Fe <sub>x</sub> )O                              |
| 74.71 Å <sup>3</sup>                             | 161                            | 3.94<br>(±0.2)                | -0.022(3)  | 1.45          | 0.8±<br>0.5  |              | 3.0  | 800              | [98]            | MgO, DAC, XRD<br>2 500 K, 53 GPa  |
|  | 160.2                          | 4.09                          |  | 1.54          | 1  |              | 3.12   |                  | [107]           | MgO, DAC, XRD,<br>Ultrasonic, 6 GPa, 300 K  |
|  | 158.4<br>155.8<br>151.3        | 5.5<br>5.5<br>5.6             |  |               |  |              |  |                  | [108]           | (Mg <sub>1-x</sub> , Fe <sub>x</sub> )O,<br>x=0.27, 0.56, 0.75,<br>DAC, XRD Ultrasonic,<br>300 K, 9 GPa |
| (74.71±<br>0.01) Å <sup>3</sup>                  | 160.2                          | 3.99±<br>0.01                 |  | 1.49<br>±0.03 | $q=q_0 \cdot$<br>$(V/V_0)^{q_1}$<br>$q_0=1.65$<br>$q_1=11.8$ |              | 1.41~1.63<br>773(200 GPa)                          |                  | [99]            | MgO, DAC, XRD,<br>2 500 K, 52 GPa   |
|  | 162                            | 4                             |  |               |  |              |  |                  | [100]           | MgO, DAC, XRD,<br>300 K, 18 GPa   |
| 74.71 Å <sup>3</sup>                             | 153                            | 4.1                           |  |               |  |              |  |                  | [102]           | MgO, Multi-anvil,<br>XRD 1 700 K, 10 GPa  |
|  | 165.5<br>G <sub>0</sub> =112.4 | 4.17<br>G' <sub>0</sub> =1.89 |  |               |  |              |  |                  | [105]           | Mg( <sub>0.83</sub> , e <sub>0.17</sub> )O Multi-anvil,<br>XRD Ultrasonic, 9 GPa, 300 K                 |
|  | 158                            | 4                             | -0.029(3)  |               |  |              | 3.45   |                  | [104]           | (Mg <sub>0.6</sub> , Fe <sub>0.4</sub> )O Multi-anvil,<br>XRD, 10 GPa, 1 273 K                          |
|  | 155                            | 4                             | -0.025(3)  |               |  |              | 4.09(1)  |                  | [103]           | MgO, Multi-anvil, XRD<br>Ultrasonic, 8 GPa, 1 073 K   |
|  | 163.2<br>G <sub>0</sub> =130.2 | 3.96<br>G' <sub>0</sub> =2.35 |  |               |  |              |  |                  | [111]           | MgO, DAC, Brillouin<br>scattering, 20 GPa, 300 K  |
|  | 162.7                          | 4.27<br>(0.24)                |  |               |  |              |  |                  | [112]           | MgO, 200 GPa,<br>Shock compression  |
|  | 162.5<br>G <sub>0</sub> =130.8 | 4.09<br>2.5                   |  | 1.33          | 1  |              | 1.57   |                  | [114]           | MgO, 133 GPa<br>Shock compression   |

化的硅酸盐中溶解到熔融铁中,而且,溶解度随压力的升高而增大。在实验条件下氧(O)也溶解到熔化铁中,而没有发现镁(Mg)的溶解。这项研究表明:如果核幔分离在深部岩浆海洋内发生,那么硅和氧就是地核内主要的轻元素。Dubrovinsky 等人<sup>[132]</sup>研究了铁和氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在 70 GPa 压力及温度超过 2 000 K 条件下的反应,结果表明反应生成了铁氧化物和一种铁-铝合金,证明了在 CMB 条件下铁可以还原氧化物中的铝,从而为地核的轻元素增加了一个来源。最近, Dubrovinsky 等人<sup>[133, 134]</sup>又用电加热及激光加热的金刚石压砧在压力高达 140 GPa 以及温度超过 3 800 K 条件下,研究了铁和二氧化硅的反应。结果表明压力低于 55~60 GPa 和高温下,铁与二氧化硅反应生成铁的氧化物(FeO)和铁硅合金(FeSi)(硅的质量占 5%);然而在压力在 85~140 GPa,铁和二氧化硅没有发生反应,而且铁-硅合金分解成几乎是纯铁和一种 CsCl 结构(B2)的 FeSi 混合物。说明在 CMB 处可以产生金属性的富硅 B2 相,且二氧化硅和熔融铁可以共存,并在

CMB 层聚集下来。这为 CMB 区域异常高的电导率提供了一个可能的解释。陈修芳、龚自正等<sup>①</sup>在 80 GPa 冲击压力以上(温度估算大于 3 500 K)研究了铁和(Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub>(En)的化学反应,初步分析证实, (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub> 中的铁全部消失,并生成了 FeO 和 FeSi。

尽管对 CMB 高温高压下铁和硅酸盐可能的化学反应已经开展了一定研究,取得了很有价值的认识,但受实验技术的限制,在真正 CMB 高温高压下对铁和(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>(Pv)的反应研究目前还很少,还未取得系统和深入的认识,还不足以对 D'的组成和性质给予能普遍认同的解释。

4 下地幔矿物学模型

4.1 下地幔可能的矿物学组成

将实验室获得的各种候选矿物及其集合高温高

① 陈修芳,龚自正,张莉,等. 100 GPa 冲击压力下铁和(Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)SiO<sub>3</sub> 钙钛矿的化学反应. 2005,未发表.

压物性数据与地球的地震学模型(如 PREM)的密度和声速( $v_p$ ,  $v_s$ 或地震参数  $\Phi$ )剖面做对比,是目前人们限定地球深部径向全球平均的矿物学组成的主要方法。与 PREM 模型的对比一般采用两种方法:一种方法是“绝热卸压”法,即依据地幔是均匀而绝热的假设,将下地幔的物性数据内推至零压,与各种候选矿物集合零压下的数值进行比较;另一种方法是将各种候选矿物集合的物性数据外推至地幔温压条件下,与地幔的物性数据进行比较。因为对声速的压力温度依赖性了解很少,故目前主要用第一种方法去对比。

现在,人们已经建立了很多下地幔矿物学模型,有代表性的主要有两个:一个是由 Ringwood 于 1962 年提出的地幔岩(或橄榄岩, pyrolite)模型<sup>[135]</sup>,认为下地幔是富橄榄石的(体积比约 61%),上、下地幔在化学上是均匀的。另一个是 Bass 和 Anderson<sup>[136]</sup>以及 Anderson 和 Bass<sup>[137]</sup>提出的苦橄质榴辉岩(piclogite)地幔模型,认为下地幔是球粒陨石或富含斜方辉石的,下地幔是由一种富单斜辉石-石榴石含橄榄石的岩石组成,橄榄石体积含量低于 50%,即主要由  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{SiO}_3$  组成,而仅含少量的  $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{O}$ ,上、下地幔在化学上是非均匀的。通过将地幔矿物中的地震波速度与地震波数据相对照,1989 年, Duffy 和 Anderson<sup>[138]</sup>提出 piclogite 模型中橄榄石含量 40%,单斜辉石 37%,石榴石 10%和约 10%的斜方辉石。后来大量的研究,如参考文献[7]、[55,56]、[65~70]、[72~75]等结果显示,无论是 pyrolite 模型还是 piclogite 模型,均不能同时高质量匹配 PREM 的密度和声速( $v_p$ ,  $v_s$ 或地震参数  $\Phi$ )剖面。比如,最近 Lee 等人<sup>[139]</sup>以上地幔的主要矿物——橄榄岩( $\text{Mg}=0.89, 45\%$  橄榄石, 25%正辉石, 15%斜方辉石, 15%石榴石)为初始样品,利用 LHDAC 和 XRD 技术,发现当  $p>24$  GPa,  $T=2\,000$  K, 橄榄岩转变为新组分集合:  $64(\pm 2)\text{ mol}\%-\text{Mg-Pv}$ ,  $31(\pm 2)\text{ mol}\%-\text{Mw}$ ,  $5(\pm 1)\text{ mol}\%-\text{Ca-Pv}$ ,并在  $0\sim 120$  GPa,  $T=300$  K 的范围内由实验分别得出了  $\text{Mg-Pv}$ ,  $\text{Mw}$ ,  $\text{Ca-Pv}$  集合的  $p$ - $\rho$  曲线,与由物态方程计算的  $p$ - $\rho$  的曲线符合得较好,再次证明橄榄岩在下地幔条件下分解产物为  $\text{Mg-Pv}$ ,  $\text{Mw}$ ,  $\text{Ca-Pv}$  的集合。但是,在温度接近于下地幔的条件下( $T=2\,000\sim 3\,000$  K),  $\text{Mg-Pv}$ ,  $\text{Mw}$ ,  $\text{Ca-Pv}$  集合的密度比 PREM 的密度小  $1\%\sim 4\%$ 。绝热体积模量  $K_s$  比 PREM 模型高出 3%。因此上、

下地幔在成分上是不均匀的。他们认为可以通过提高下地幔中铁的含量来消除以上的差别。同时,由于下地幔中铁的含量的增多,必然导致下地幔的温度的提高。他们认为上下地幔的组分分界处的温度为  $2\,500\sim 3\,000(\pm 500)\text{ K}$ 。但 Ono 等人<sup>[140]</sup>采用 LHDAC 和 XRD 技术,得到了 80 GPa 下类似地幔岩的尖晶石二辉橄榄岩(KLB-1)的高压物态方程。用热弹性参数计算的  $T=2\,000$  K,  $p=25\sim 50$  GPa 范围内 KLB-1 的密度比 PREM 的密度小 4%。他们认为该误差在实验分析误差范围内。因此,橄榄岩是下地幔上半部的主要成分。

我们认为这些差异是由于缺乏真正下地幔温压下的声速( $v_p$ ,  $v_s$ )数据同 PREM 的对比,由高温高压物性数据外推引起的不确定因素和下地幔成分与温度之间的折衷调和所引起,且前者的影响要大于后者。

龚自正、谢鸿森等<sup>[31, 33, 35, 36, 37, 39]</sup>利用在 40~140 GPa 冲击压力内获得的原始样品的化学成分(质量分数)为:  $\text{SiO}_2$  (54.72%),  $\text{MgO}$  (31.09%),  $\text{FeO}$  (5.00%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2.44%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4.02%),  $\text{CaO}$  (1.70%), 表征为  $(\text{Mg}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$  的状态方程数据和高压声速数据,不经外推与 PREM 的密度和声速( $v_p$ ,  $v_s$ 或地震参数  $\Phi$ )剖面做对比,建立了能同时满足地震学的 PREM(密度、波速)约束的全新的下地幔矿物学模型(图 4): (1) 钙钛矿

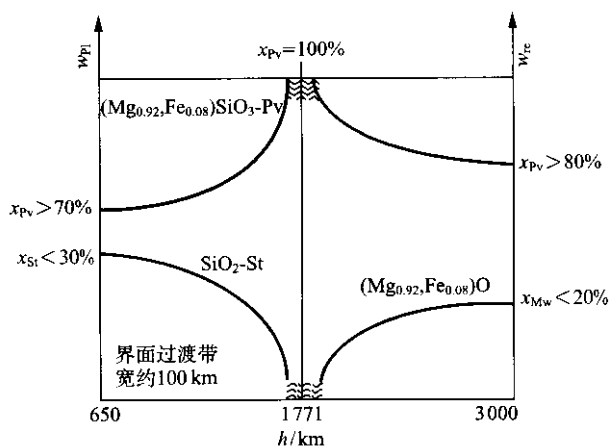


图 4 新的下地幔矿物学模型

Fig. 4 A fully new mineralogy model of the lower mantle

$(\text{Mg}_{0.92}, \text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3-\text{Pv}$  是主要成分(不低于 70%)。(2)在下地幔中部约  $(1\,771\pm 100)$  km 深处,存在一个化学分界面。在该分界面以上,斯石英  $\text{SiO}_2$  (St)是主要的少量成分,在下地幔顶部含量最高( $<30\%$ ),且含量随深度增加而逐渐减少,在约

1 771 km深处降为最低(不排除零含量)。在该分界面以下,方镁铁矿( $\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ (Mw))是主要的少量成分,在约1 771 km深处方镁铁矿(Mw)的含量为最低(不排除零含量),然后含量随深度增加而逐渐增加,在下地幔底部含量最高( $<20\%$ )。这和地球化学提供的可能的地幔动力学模型中的深部原始层模型一致<sup>[141]</sup>,也接近 Sinelnikov 等<sup>[142]</sup>根据在 8 GPa 和 800 K 下对  $\text{MgSiO}_3$ -Pv 剪切波速的测量分析认为的下地幔组分处于地幔岩和 C1 碳质球粒陨石之间的看法。这完全是依据在整个下地幔温度压力下的密度和声速实验结果的推断,这一全新的下地幔矿物学模型不仅可以包容以往的模型,而且比以往的模型更具有合理性,特别是关于在下地幔中部约 1 771 km 深处存在一个化学界面的大胆构想和推断,被后来很多地球物理和地球化学观测证据所支持(见下文)。当然,这个模型还是初步的,需要进一步完善和细化,这方面的工作正在继续。

由于  $\text{CaSiO}_3$ -Pv 的密度比  $\text{Mg}$ -Pv 高约 3%,体弹模量比  $\text{Mg}$ -Pv 低约 14%,故下地幔中也可以含有一定的  $\text{CaSiO}_3$ -Pv。计算表明,加入 7%(mol)的  $\text{CaSiO}_3$ -Pv 将引起密度上升 0.2%,使零压下的地震参数(即体波的平方)降低 1%。加入 6%(mol)的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 将引起密度下降 0.3%,使体积模量降低 0.4%。而  $\text{CaSiO}_3$ -Pv 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  共同加入将引起密度下降 0.1%,将引起地震参数降低 1%。

#### 4.2 下地幔地震波速的径向不连续界面的矿物学解释

地震层析成像分析结果显示在下地幔(670~2 900 km)存在 3 个主要的地震波速径向间断面:670 km、1 600~1 800 km 和 D''区。地震波速径向间断面是由当地化学组成的变化、矿物物理相变或这二者的共存所引起。

(1)670 km 的地震波速度不连续界面。这是一个全球性的地震波速度不连续界面,界面深度大约有 100 km 的变化。其成因与矿物相变和化学组分的不连续变化有关。Li 等<sup>[143]</sup>根据在 7 GPa 和 873 K 下对  $\beta$  相橄榄石(Wadsleyite)纵波和剪切波速的测量,认为在上地幔 2 00 km 至 410 km 之间,地幔岩(Pyrrhite)模型可以很好满足 PREM 的波速,但在 410 km 处地幔岩模型比 PREM 的波速有较大的跳跃,而在 410 km 至 670 km 之间的过渡带地幔岩模型比 PREM 有较小的波速梯度,这样在 670 km 处地幔岩模型又与 PREM 吻合。反映到组分上,在

PREM 的波速约束下上地幔须含橄榄石 38%~39%方可满足 410 km 处的不连续界面,过渡带则应含橄榄石 55%~60%。这意味着单一的矿物相变不能很好地符合 410~670 km 之间过渡带的精细波速结构,还需要化学组分的变化。因此,我们认为过渡带既是一个矿物相变界面,同时也是一个化学组分的不连续界面。而我们的下地幔上半部矿物学模型正好符合了 Li 等<sup>[143]</sup>这一实验结果对化学组分的要求。

(2)1 600~1 800 km 的地震波速度不连续界面。早在 1952 年,Birch 根据当时的地震学数据分析认为下地幔在化学组成上是整体均匀的。40 多年来,地震学探测结果一直未否定这一推测。但是,近年来地震学探测数据的海量积累,特别是地震层析成像技术的长足进步使人们对地球内部地震波速的三维精细结构有了较清晰的认识。最近的结果显示下地幔无论是在径向还是横向上都是很不均匀的。越来越多的地震学和地球物理探测结果显示<sup>[1, 126, 144, 145]</sup>,在下地幔中部约 1 600~1 800 km 深处,压力约 70~85 GPa 存在一个地震波速的径向不连续界面。如何解释地震波速的这一间断?

因为在 70~85 GPa 压力之间(温度估算为 2 000~3 000 K)( $\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{SiO}_3$ -Pv)的晶格畸变引起声速“软化”,其中纵波和剪切波速的负跳跃十分明显,而体波则无明显的变化(Gong Zizheng 等)。而 70~85 GPa 压力对应的下地幔深度恰好为 1 600~1 800 km,故可以认为下地幔中部 1 600~1 800 km 区间地震波速的径向异常很可能是这一声速“软化”所致。当然,该处化学组分变化也会对波速异常产生影响。但由于( $\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{SiO}_3$ -Pv)在组成上的主导地位,化学组分变化的影响是次要的。另外,铁 3d 电子自旋配对相变将引起  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  化学键性质的改变;降低铁的磁化率;缩短 Fe—O 之间的键长;二价铁吸收带的消失使铁对近红外波长透明,可对近红外波辐射导热等等。这些物性的改变将会对下地幔的物理性质产生相应的影响。比如,将会使地幔中铁在( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )O 和( $\text{Mg}, \text{Fe}$ ) $\text{SiO}_3$  钙钛矿之间的配分系数(partitioning coefficient)增大两个数量级,这使得在 1 700 km 深度以下,下地幔( $\text{Mg}, \text{Fe}$ ) $\text{SiO}_3$  钙钛矿中的铁将可能全部进入( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )O 中。因此,在下地幔 1 700~2 700 km 深度中将可能是纯镁硅酸盐钙钛矿  $\text{MgSiO}_3$ ,而不是镁-铁硅酸盐钙钛矿( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )

SiO<sub>3</sub>。这也将导致在 1 700 km 深处将可能存在一个化学界面。因此, 1 600~1 800 km 的地震波速度不连续界面既是一个矿物相变界面, 同时也是一个化学组分的不连续界面。

因为纯硅酸盐钙钛矿 (MgSiO<sub>3</sub>) 的粘性要高于

化学分层, 这使下地幔上、下两半部分层对流成为可能。这和 van der Hilst<sup>[146]</sup> 最近的分析一致。

(3) D' 区。由于 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 后钙钛矿相的可压缩性比钙钛矿相大, 而所有估算得到的 Mg-SiO<sub>3</sub> 钙钛矿和后钙钛矿的 Clapeyron 相边界斜率均与根据全球地震层析成像数据基于 D' 区顶部是固-固相变的假设得到的相边界斜率 6 MPa/K<sup>[53]</sup> 接近。因此由 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 钙钛矿相向后钙钛矿相的相变显然应该是 D' 区顶部波速间断的主要原因之一, 并且后钙钛矿相大的弹性各向异性及在 D' 区内部 (深度 2 700~2 900 km) 剪切流影响下大的晶体取向性可以导致强烈的地震波各向异性。由于核-幔之间铁和下地幔硅酸盐发生化学反应不可避免, 这会引起 D' 区化学成分不均匀, 同时地幔早期分异或板块消减作用也可能对这一化学不均匀区有贡献, 因此, D' 区化学成分不均匀是该区域强烈的地震波各向异性的另一原因。由于热流从金属核 (高热传导区) 进入下地幔 (低热传导区), 所以 D' 区是地幔的热边界区。地核候选组分在高压下熔化温度的实验测量表明 CMB 地核一侧的温度可能超过 4 500 K, 这支持核-幔边界是热边界层的推断, 并且地幔底部的热边界层可能不得不承受 1 000 K 的径向温度梯度<sup>[7, 125]</sup>。热边界区和化学不均匀可能导致下地幔底部物质的部分熔融, 这可能是紧靠下地幔一侧存在着超低速层 (ULVZ) 的主要原因。

因此, D' 区地震波速的剧烈异常是该区域后钙钛矿相的出现、化学不均匀和下地幔底部物质的部分熔融 (热不均匀) 共同作用的结果。

## 5 结束语

随着高压技术的突飞猛进, 人们对下地幔候选矿物 (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> 钙钛矿、(Mg, Fe) O-Mw、Ca-SiO<sub>3</sub> 钙钛矿等高温高压下物理和化学性质进行了大量研究, 使我们下地幔的物质组成、结构、性质和状态等的认识有了长足进步, 为统一下地幔的矿物学、地球化学和地震学模型提供了坚实的基础。这些成就的取得归功于地球化学、地球物理学、矿物物理学、地震学等多门学科的交叉融和及不同学科科学家的协同攻关。

但是, 下地幔条件下这些矿物完善的精确的物理化学性质还未完全获得。比如, 目前对高压声速的温度依赖性了解很少, 这为与地震学波速剖面的

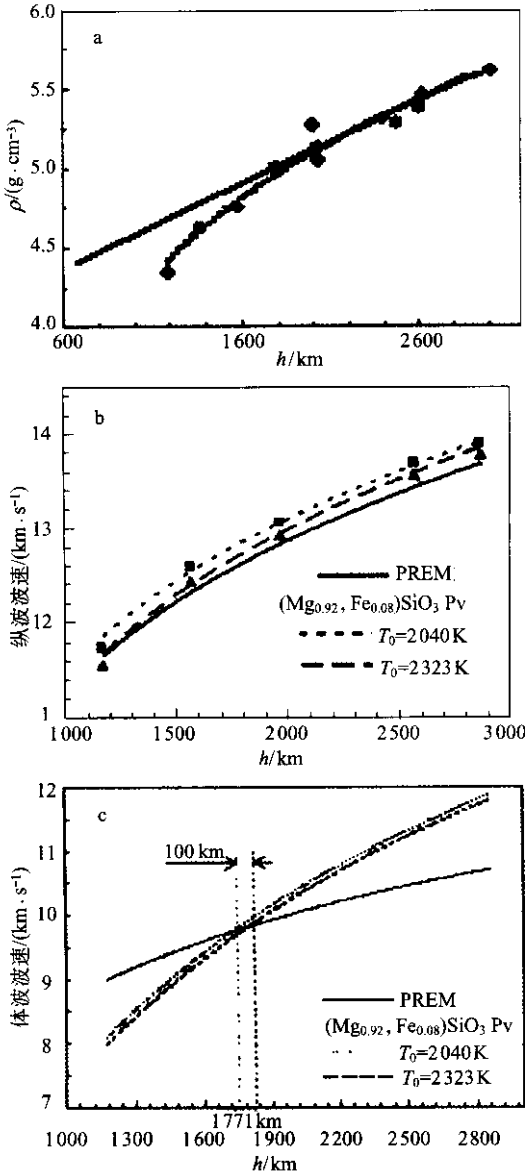


图 5 (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-Pv 的密度(a)、纵波(b)、体波(c)声速与下地幔 PREM 密度、声速剖面对比

Fig. 5 Comparison of the density, compressional sound velocity, and bulk sound velocity versus depth profile of PREM with present experimental data after corrected for temperature

含铁的钙钛矿, 进而影响下地幔下半部的流变性质。铁磁化率的降低将影响下地幔的磁性。铁对近红外波长透明而对近红外波辐射导热, 这将对下地幔底部的对流模式产生影响。加之下地幔上下两半部的

对比带来困难。对高温高压下输运性质的研究也不多。输运性质如电导性、热传导性质、粘性及流变性质等的研究,对建立地球的内部对流、热演化及地磁场模型等有重要意义。限于篇幅,本文没有涉及这些方面的研究。对核-幔边界高温高压下铁和地下地幔硅酸盐可能的化学反应的研究还不充分,等等。

由下地幔候选矿物高温高压下的状态方程、弹性、流变性质、元素配分、输运性质等来限定下地幔的物质组成,解释在下地幔中部及核-幔边界地震波速的不连续和横向不均匀性,探讨上、下地幔是否化学分层和对流分层,及下地幔是否化学分层和对流分层,仍然是下地幔物质科学高压研究的主流和前沿。与以往不同的是,现在的研究对象越来越清晰,越来越集中。另一个显著特点是,实验测量向高精度方向发展,测量技术越来越多,比如正在发展中的在 DAC 中声速和流变性质测量技术,中子散射技术等等,将会引发一系列认识上的重大变化。高温高压下输运性质的研究将为限定下地幔矿物学提供另一个重要约束。可以预见,人们对下地幔的物质组成、结构、性质和状态等的认识将很快会取得突破性进展,地球内部这个“地下王国”的神秘面纱将会很快被揭开。而中国无论是在研究队伍、经费投入、实验技术方面,还是在研究成果方面均与国际上有很大差距,希望不久的将来人们在分享地球物质科学研究的丰硕果实时,国内学者不要有缺席之憾。上述情况希望能引起有识之士的高度关注。

## References:

[1] DZIEWONSKI A M, ANDERSON D L. Preliminary reference earth model[J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1981, 25: 297-356.

[2] GREEN D H, FALLOON T J. Pyrolite: A ringwood concept and its current expression [A]. JACKSON I. *The Earth's Mantle: Composition, Structure, and Evolution* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998: 311-378.

[3] XIE Hongsen. *Introduction to the Material Sciences of the Earth's Interior* [M]. Beijing: Science Press, 1997: 57-64 (in Chinese).

[4] O'NEILL H S C, PALME H. Composition of the silicate earth: Implications for accretion and core formation [A]. JACKSON I. *The Earth's Mantle: Composition, Structure, and Evolution* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998: 3-126.

[5] XIE Hongsen. *Introduction to the Material Sciences of the*

*Earth's Interior* [M]. Beijing: Science Press, 1997: 147-154 (in Chinese).

[6] KESSON S E, GERALD J D F, SHELLEY J M. Mineralogy and dynamics of a pyrolite lower mantle [J]. *Nature*, 1998, 393: 252-255.

[7] FEI Yingwei, BERTKA C M. Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy [A]. FEI Y, BERTKA C M, MYSEN B O. *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation: A Tribute to F. R. Boyd* [M]. Huston: Geochemical Society of Am., 1999, Special Publication No. 6: 189-207.

[8] JACKSON I, RIGDEN S M. Composition and temperature of the Earth's mantle: Seismological models interpreted through experimental studies of Earth materials [A]. JACKSON I. *The Earth's Mantle: Composition, Structure, and Evolution* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998: 405-460.

[9] LIU L G. Silicate perovskite from phase transformation of pyrope-garnet at high pressures and temperatures [J]. *Geophys Res Lett*, 1974, 1: 277-280.

[10] WRIGHT K, PRICE G D. Computer simulation of the iron in magnesium silicate perovskite [J]. *Geophys Res Lett*, 1989, 16: 1399-1402.

[11] HEMLEY R J, COHEN R E. Silicate perovskite [J]. *Rev Earth Planet Sci*, 1992, 20: 553-600.

[12] KNITTLE E, JEANLOZ R. Synthesis and equation of state of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite over 100 giga-pascals [J]. *Science*, 1987, 235: 668-670.

[13] MAO H K, HEMLEY R J, FEI Y, et al. Effect of pressure, temperature, and composition on lattice parameters and density of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite to 30 GPa [J]. *J Geophys Res*, 1991, 96: 8069-8079.

[14] FUNAMORI N, YAGI T. Thermoelastic properties of Mg-SiO<sub>3</sub> perovskite determined by in-situ X-ray observations to 30 GPa and 2 000 K [J]. *J Geophys Res*, 1996, 101 (B4): 8257-8269.

[15] FIQUET G, DEWAELE A D. Thermoelastic properties and crystal structure of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions [J]. *Geophys Res Lett*, 2000, 27: 21-24.

[16] SERGHIOU G, ZERR A, BOEHLER R. (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite stability under lower mantle conditions [J]. *Science*, 1998, 280: 2093-2095.

[17] SHIM S H, DUFFY T S, SHEN G. Stability and structure of MgSiO<sub>3</sub> perovskite to 2 300-km depth conditions [J]. *Science*, 2001, 293: 2437-2440.

[18] MEADE C, MAO H K, HU J. High-temperature phase transition and dissociation of (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle pressures [J]. *Science*, 1995, 268: 1743-1745.

[19] SAXENA S K, DUBROVINSKY L S, LAZOR P Y, et al. Stability of perovskite (MgSiO<sub>3</sub>) in the Earth's mantle [J].

- Science*, 1996, 274: 1357-1359.
- [20] FEI Yingwei, WANG Yanbin. Maximum solubility of FeO in (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite as a function of temperature at 26 GPa: Implication for FeO content in the lower Mantle[J]. *J Geophys Res*, 1996, 101(B5):11525-11530.
- [21] MURAKAMI M, HIROSE K, KAWAMURA K, et al. Post-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub> [J]. *Science*, 2004, 304: 855-858.
- [22] SHIM S H, DUFFY T S, SHEN G. Stability and crystal structure of MgSiO<sub>3</sub> perovskite to the core-mantle boundary [J]. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L10603, doi:10.1029/2004GL019639.
- [23] BADRO J, STRUZHIN V V, SHU J, et al. Magnetism in FeO at megabar pressures from X-ray emission spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4101-4104.
- [24] BADRO J, RUEFF J P, VANKÓ G. Electronic transitions in perovskite: Possible nonconvecting layers in the lower mantle [J]. *Science*, 2004, 305:383-386.
- [25] BADRO J, FIQUET G, GUYOT F, et al. Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity [J]. *Science*, 2003, 300:789-791.
- [26] LI Jie, STRUZHIN V V, MAO H K, et al. Electronic spin state of iron in lower mantle perovskite [J]. *Proc National Acad Sci USA*, 2004, 101(39):14027-14030.
- [27] LIN J, STRUZHIN V V, JACOBSEN S, et al. In situ X-ray diffraction and X-ray emission study of magnesio-wüstite in Earth's lower mantle conditions: Implications to the geophysics and geochemistry of the lower mantle[J]. *EOS Trans AGU*, 2004, 85(47): Abstract MR14A-06.
- [28] MILNER A, PASTERNAK M, LEE V E, et al. Spin transition in Earth's lower mantle: (Mg<sub>x</sub>, Fe<sub>1-x</sub>)O magnesio-wüstite at high pressures[J]. *EOS Trans AGU*, 2004, 85(47):Abstract MR14A-05.
- [29] GONG Zizheng, JING FUqian, XIE Hongsen. Some recent progress of shock wave physics applied to the study of the solid Earth's science in China[J]. *Progress in Nature Sciences*, 2000, 10(9): 783-791(in Chinese).
- [30] TRUNIN R F, GONSHAKOVA V I. Solid earth[J]. *Lzv Acad Sci USSR Phys Engl Trans*, 1965, 8: 579-586.
- [31] McQUEEN R C, MARSH S P, FRITZ J N. Hugoniot equation of state of twelve rocks [J]. *J Geophys Res*, 1967, 72: 4999-5036.
- [32] WATT J R, AHRENS T J. Shock wave equation of state of enstatite [J]. *J Geophys Res*, 1986, 91(B7): 7495-7503.
- [33] GONG Zizheng. *Equation of State, Sound Velocities and Melting of (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) SiO<sub>3</sub> Perovskite at High Pressure—Constraints on the Composition and Thermal Structure of the Earth's Lower Mantle*[R]. Guiyang: Institute of Geochemistry, China Academy of Sciences, 1999(in Chinese).
- [34] HUO Hui, GONG Zizheng, JING Fuqian. High-pressure state of enstatite and its implication in geophysics [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 12(2): 132-138 (in Chinese).
- [35] GONG Zizheng, LI Xijun, JING Fuqian. The possible composition and thermal structure of the Earth's lower mantle and core [A]. FURNISH M D, THADHANI N N, HORIE Y. *AIP CP625, Shock Compression of Condensed Matter-2001*[C]. New York: American Institute of Physics, 2002: 1401-1405.
- [36] GONG Zizheng, DAI Fu, FEI Yingwei, et al. Equation of state and phase stability of (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) SiO<sub>3</sub> perovskite from shock wave study and its geophysical implication [A]. FURNISH M D, GUPTA Y M, FORBES J W. *AIP CP706, Shock Compression of Condensed Matter-2003*[C]. New York: American Institute of Physics, 2004:1444-1447.
- [37] GONG Zizheng, FEI Yingwei, DAI Fu, et al. Equation of state and phase stability of (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) SiO<sub>3</sub> perovskite up to 140 GPa [J]. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L04614.
- [38] LUO Shengnian, MOSENFELDER J L, ASIMOW P D, et al. Direct shock wave loading of stishovite to 235GPa; Implications for perovskite stability relative to an oxide assemblage at lower mantle conditions [J]. *Geophys Res Lett*, 2002, 29: 10.1029/2002GL015627.
- [39] GONG Zizheng, XIE Hongsen, JING Fuqian, et al. High-pressure sound velocity of (Mg<sub>0.92</sub>, Fe<sub>0.08</sub>) SiO<sub>3</sub>-perovskite and possible composition of Earth's lower mantle[J]. *Chin Phys Lett*, 1999, 16(9): 695-697.
- [40] ZHANG Li, GONG Zizheng, LIU Hong, et al. Phase stability of (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2004, 18(2): 170-176(in Chinese).
- [41] ZHANG Li, GONG Zizheng, FEI Yingwei, et al. Stability of perovskite under lower mantle pressure and temperature conditions[J]. *EOS Trans AGU*, 2003, 84(46): Abstract T22D-03A.
- [42] STIXRUDE L, COHEN R E. Stability of orthorhombic Mg-SiO<sub>3</sub> perovskite in the Earth's lower mantle [J]. *Nature*, 1993, 364: 613-616.
- [43] WENTZCOVITCH R, ROSS M N L. Ab initio study of Mg-SiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> perovskites at lower-mantle pressures [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1995, 90:101-112.
- [44] BELONOSHKO A B. Molecular dynamics of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at high pressures: Equation of state, structure, and melting transition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 4039-4047.
- [45] BELONOSHKO A B, DUBROVINSKY L S. Equations of state of MgSiO<sub>3</sub>-perovskite and MgO (periclase) from computer simulations [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1996, 98: 47-54.
- [46] DUBROVINSKY L S, SAXENA S K, AHUJIA R, et al. Theoretical study of the stability of MgSiO<sub>3</sub>-perovskite in deep mantle [J]. *Geophys Res Lett*, 1998, 23: 4253-4256.



- [47] CHAPLOT S L, CHUDHURU N, RAO K R. Molecular dynamics simulation of phase transitions and melting in  $\text{MgSiO}_3$  with the perovskite structure[J]. *Am Mineral*, 1998, 83: 937-941.
- [48] OGANOV A, BRODHOLT J P, PRICE G D. The elastic constants of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at pressures and temperatures of the Earth's mantle [J]. *Nature*, 2001, 411: 934-936.
- [49] TSUCHIYA T, TSUCHIYA J, UMEMOTO K, et al. Phase transition in  $\text{MgSiO}_3$  perovskite in the Earth's lower mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 224: 241-248.
- [50] HIROSE L T, MURAKAMI M K. The elasticity of the  $\text{MgSiO}_3$  post perovskite phase in the Earth's lowermost mantle [J]. *Nature*, 2004, 430:442-445.
- [51] OGANOV A R, ONO S. Theoretical and experimental evidence for a post perovskite phase of  $\text{MgSiO}_3$  in the Earth's  $D''$  layer [J]. *Nature*, 2004, 430:445-448.
- [52] SIDORIN I, GURNIS M, HELMBERGER DV. Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle [J]. *Science*, 1999, 286:1326-1331.
- [53] ZHANG Li, GONG Zizheng, CHEN Xiufang, et al. Thermodynamic calculations on the stability of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at lower mantle conditions [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics* (in Chinese) (in press).
- [54] UTSUMI W, FUNAMORI N. Thermal expansivity of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite under high pressures up to 20 GPa [J]. *Geophys Res Lett*, 1995, 22(9):1005-1008.
- [55] WANG Yanbin, WEIDNER D J, LIEBERMANN R C, et al.  $p$ - $V$ - $T$  equation of state of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  perovskite: Constraints on composition of the lower mantle [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1996, 98: 31-46.
- [56] FIQUET G, ANDRAULT D, DEWAELE A, et al.  $p$ - $V$ - $T$  equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1998, 105: 21-31.
- [57] SAXENA S K, DUBROVINSKY L S, TUTTI F, et al. Equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  with perovskite structure based on experimental measurement [J]. *Am Mineral*, 1999, 84: 226-232.
- [58] YEGANEHHAERI A. Synthesis and re-investigation of the elastic properties of single-crystal magnesium silicate perovskite [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1994, 87:111-121.
- [59] SINOGEIKIN S V, ZHANG Jianzhong, BASS J D. Elasticity of single crystal and polycrystalline  $\text{MgSiO}_3$  perovskite by Brillouin spectroscopy [J]. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L06620, doi:10.1029/2004GL019559.
- [60] CHOPELAS A. Thermal expansivity of mantle relevant magnesium silicates derived from vibrational spectroscopy at high pressure [J]. *Am Mineral*, 2000, 85: 270-278.
- [61] GILLET P, DANIEL I, GUYOT F, et al. A thermodynamic model for  $\text{MgSiO}_3$  perovskite derived from the pressure, temperature and volume dependence of the Raman mode frequencies [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2000, 117: 361-384.
- [62] AIZAWA Y, YONEDA A, KATSURA T, et al. Temperature derivatives of elastic moduli of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite [J]. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L01602, doi: 10.1029/2004GL018762.
- [63] PATEL A, PRICE G D, MATSUI M, et al. A computer simulation approach to the pressure thermoelasticity of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1996, 98:55-63.
- [64] HAMAHATA Y, OHTANI E, KAWAMURE K. Molecular dynamics (MD) simulations of the elasticity of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and the temperature anomaly in the lower mantle [J]. *J Mineral Petrologic Sci*, 2000, 95: 236-244.
- [65] WENTZCOVITCH R, KARKI B B, KARATO S, et al. High pressure elastic anisotropy of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and geophysical implications [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 164: 371-378.
- [66] KARKI B B, WENTZCOVITCH R M, de GIRONCOLI S, et al. First principles thermoelasticity of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite: Consequences for the inferred properties of the lower mantle [J]. *Geophys Res Lett*, 2001, 28:2699-2702.
- [67] KIEFER B, STIXRUDE L. Elasticity of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  perovskite at high pressures [J]. *Geophys Res Lett*, 2002, 29(11):10.1029/2002GL014683.
- [68] MARTON F C, ITA J, COHEN R E. Pressure-volume-temperature equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite from molecular dynamics and constraints on the lower mantle composition [J]. *J Geophys Res*, 2001, 106(B5): 8615-8627.
- [69] MARTON F C, COHEN R E. constraints on the lower mantle composition from molecular dynamics simulations of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2002, 134: 239-252.
- [70] KARKI B B, STIXRUDE L, WENTZCOVITCH R M. High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles [J]. *Rev Geophys*, 2001, 39: 507-534.
- [71] ANDERSON O L, MASUDA K, GUO Dawei. Pure silicate perovskite and the PREM lower mantle model: A thermodynamic analysis [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1995, 89:35-49.
- [72] ANDERSON O L. Thermoelastic properties of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite using the Debye approach [J]. *Am Mineral*, 1999, 83: 23-35.
- [73] STACEY F, ISAAK D G. Compositional constraints on the equation of state and the thermal properties of the lower mantle [J]. *Geophys J Int*, 2001, 146: 143-154.
- [74] JACKSON I, RIGDEN S M. Analysis of  $p$ - $V$ - $T$  data: Constraints on the thermoelastic properties of high-pressure minerals [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1996, 96:85-112.
- [75] JACKSON I. Elasticity, composition and temperature of the Earth's lower mantle [J]. *Geophys J Int*, 1998, 134: 291-311.

- [76] SHIM S H, DUFFY T S. Constraints on the  $p$ - $V$ - $T$  equation of state of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite [J]. *Am Mineral*, 2000, 85: 354-363.
- [77] MAO H K, SHEN G, HEMLEY R J, et al. X-ray diffraction with a double hot plate laser heated diamond cell [A]. MANGHNAI M H, YAGI T. *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* [M]. Washington DC: Am. Geophys. Union, 1998:27-34.
- [78] ANDERSON D L. *Theory of the Earth* [M]. Cambridge, Mass.: Blackwell Scientific Publications, 1989:1-44.
- [79] HEINZ D L, JEANLOZ R. Measurement of the melting curve of  $(\text{Mg}_{0.9}, \text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$  perovskite at lower mantle conditions and its geophysical implications [J]. *J Geophys Res*, 1987, 92: 11437-11444.
- [80] POIRIER J P. Lindemann law and the melting temperature of perovskite [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1989, 54: 364-369.
- [81] BASSETT W A, WEATHERS M S, HUANG E, et al. Melting curve of  $(\text{Mg}_{0.88}, \text{Fe}_{0.12})\text{SiO}_3$  up to 700 kbar [J]. *EOS Trans Am Geophys Union*, 1988, 69:1451(abstract).
- [82] KNITTLE E, JEANLOZ R. Melting curve of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  perovskite up to 96 GPa; Evidence for a structural transition in lower mantle melts [J]. *Geophys Res Lett*, 1989, 16: 421-424.
- [83] SWEENEY S S, HEINZ D L. Melting of iron-magnesium silicate perovskite [J]. *Geophys Res Lett*, 1993, 20:855-858.
- [84] ZERR A, BOEHLER R. Melting of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -perovskite up to 625 kbar; Indication of high melting temperature in the lower mantle melts [J]. *Science*, 1993, 262: 553-555.
- [85] SHEN Guoyin, LAZOR P. Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100: 17699-17713.
- [86] SWEENEY S S, HEINZ D L. Laser heating through a diamond anvil cell: Melting at high pressure [A]. MANGHNAI M H, YAGI T. *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* [M]. Washington DC: Am Geophys Union, 1998:197-213.
- [87] SHEN Guoyin, HEINZ D L. High pressure melting of deep mantle and core materials [A]. HEMLEY R J. *Ultra-high-pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of Earth's Deep Interior* [M]. Washington DC: Mineral. Soc. of Am., *Rev Mineral*, 1999, 37: 369-396.
- [88] LUO Shengnian, AKINS J A, AHRENS T J, et al. Shock-compressed  $\text{MgSiO}_3$  glass, enstatite, olivine, and quartz: Optical emission, temperatures, and melting [J]. *J Geophys Res*, 2004, 109: B05205, doi:10.1029/2003JB002860.
- [89] KINS J A. *Dynamic Compression of Minerals in MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> System* [D]. Pasadena, California: California Institute of Technology, 2003.
- [90] AKINS J A, LUO Shengnian, ASIMOV P D, et al. Shock-induced melting of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and implications for melts in Earth's lower mantle [J]. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L14612, doi:10.1029/2004GL020237.
- [91] VASSILIOU M S, AHRENS T J. Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa [J]. *Geophys Res Lett*, 1981, 8:729-732.
- [92] MEHL M J, COHEN R E, KRAKAUER H. Linearized plane wave electronic structure calculations for  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  [J]. *J Geophys Res*, 1988, 93:8009-8022.
- [93] OGANOV A R, GILLAN M J, PRICE G D. Ab initio lattice dynamics and structural stability of  $\text{MgO}$  [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118: 10174-10182.
- [94] DUFFY T S, HEMLEY R J, MAO H K. Equation of state and shear strength at multi-megabar pressures; Magnesium oxide to 227 GPa [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 74:1371-1374.
- [95] PREWITT C T, DOWNS R T. High-pressure crystal chemistry [A]. HEMLEY R J. *Ultra-high-pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of Earth's Deep Interior* [M]. Washington DC: Mineral Soc of Am, *Rev Mineral*, 1999, 37:283-317.
- [96] FEI Yingwei, MAO H K, SHU J F, et al.  $p$ - $V$ - $T$  equation of state of magnesio-wüstite  $(\text{Mg}_{0.6}, \text{Fe}_{0.4})\text{O}$  [J]. *Phys Chem Minerals*, 1992, 18:416-422.
- [97] FEI Yingwei. Effects of temperature and composition on the bulk modulus of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$  [J]. *Am Mineral*, 1999, 84: 272-276.
- [98] DEWAELE A G, FIQUET G, ANDRAULT D, et al.  $p$ - $V$ - $T$  equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements [J]. *J Geophys Res*, 2000, 105:2869-2877.
- [99] SPEZIALE S, ZHA C S, DUFFY T S, et al. Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: Implications for the pressure-volume-temperature equation of state [J]. *J Geophys Res*, 2001, 106:515-528.
- [100] FIQUET G, ANDRAULT D, ITIÉ J P, et al. X-ray diffraction of periclase in a laser heated diamond-anvil cell [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1996, 95:1-17.
- [101] LIN J F, HEINZ D L, MAO H K. Stability of magnesio-wüstite in Earth's lower mantle [J]. *Proc National Acad Sci, USA*, 2003, 100:4405-4408.
- [102] UTSUMI W, WEIDNER D J, LIEBERMANN R C. Volume measurement of  $\text{MgO}$  at high pressures and high temperatures [A]. MANGHNANI M H, YAGI T. *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* [M]. Washington: AGU, *Geophys Monogr Ser*, 1998, 101:327-333.
- [103] ZHANG J. Effect of pressure on the thermal expansion of  $\text{MgO}$  up to 8.2 GPa [J]. *Phys Chem Minerals*, 2000, 27: 145-148.
- [104] ZHANG J, KOSTAK P Jr. Thermal equation of state of magnesio-wüstite  $(\text{Mg}_{0.6}, \text{Fe}_{0.4})\text{O}$  [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2002, 129:301-311.
- [105] CHEN G, LIEBERMANN R C, WEIDNER D J. Elasticity

- of single-crystal MgO to 8 giga-pascals and 1 600 kelvin [J]. *Science*, 1998, 280:1913-1916.
- [106] KUNG J, LI B, WEIDNER D J, et al. Elasticity of (Mg<sub>0.83</sub>Fe<sub>0.17</sub>)O ferro-periclase at high pressure: Ultrasonic measurements in conjunction with X-radiation techniques [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 203: 557-566.
- [107] REICHMANN H J, ANGEL R J, SPETZLER H A, et al. Ultrasonic interferometry and X-ray measurements on MgO in a new diamond anvil cell [J]. *Am Mineral*, 1998, 83: 1357-1360.
- [108] JACOBSEN S D, REICHMANN H J, SPETZLER H A, et al. Structure and elasticity of single-crystal (Mg,Fe)O and a new method of generating shear waves for gigahertz ultrasonic interferometry [J]. *J Geophys Res*, 2002, 107: 10.1029/2001JB000490.
- [109] JACOBSEN S D, SPETZLER H A, REICHMANN H J, et al. Shear waves in the diamond-anvil cell reveal pressure-induced instability in (Mg,Fe)O [J]. *Proc National Acad Sci, USA*, 2004, 101:5867-5871.
- [110] ZHA C S, MAO H K, HEMLEY R J. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa [J]. *Proc National Acad Sci USA*, 2000, 97:13494-13499.
- [111] SINOGEIKIN S V, BASS J D. Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2000, 120: 43-62.
- [112] VASSILIOU M S, AHRENS T J. Hugoniot equation of state of (Mg<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)O to 200 GPa [J]. *Geophys Res Lett*, 1982, 9:127-130.
- [113] SVENDSEN B, AHRENS T J. Shock-induced temperature of MgO [J]. *Geophys J R, Astron Soc*, 1987, 91:667.
- [114] DUFFY T S, AHRENS T J. Compressional sound velocity, equation of state, and constitute response of shock-compressed magnesium oxide [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100: 529-542.
- [115] INBAR I, COHEN R E. High-pressure effects on thermal properties of MgO [J]. *Geophys Res Lett*, 1995, 22:1533-1536.
- [116] KARKI B B, WENTZCOVITCH R M, GIRONCOLI S D, et al. High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO [J]. *Phys Rev B*, 1999, 61:8793-8800.
- [117] KARKI B B. Thermal pressure in MgO and MgSiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle conditions [J]. *Am Mineral*, 2000, 85:1447-1451.
- [118] MATSUI M, PARKER S C, LESLIE M. The MD simulation of the equation of state of MgO: Application as a pressure standard at high temperature and high pressure [J]. *Am Mineral*, 2000, 85:312-316.
- [119] BOEHLER R. High-pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials [J]. *Rev Geophys*, 2000, 38: 221-245.
- [120] COHEN R E, GONG Z. Melting and melt structure of MgO at high pressures [J]. *Phys Rev B*, 1994, 50:12301-12311.
- [121] BELONOSHKO A B, DUBROVINSKY L S. Molecular dynamics of NaCl (B1 and B2) and MgO (B1) melting: Two-phase simulation [J]. *Am Mineral*, 1996, 81:303-316.
- [122] VOCADLO L, PRICE G D. Melting of MgO—Computer calculations via molecular dynamics [J]. *Phys Chem Minerals*, 1996, 23:42-49.
- [123] ZERR A, BOEHLER R. Constraints on the melting temperature of the lower mantle from high-pressure experiments on MgO and magnesio-wüstite [J]. *Nature*, 1994, 371: 506-508.
- [124] GARNERO E J. Heterogeneity of the lowermost mantle [J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2000, 28:509-537.
- [125] JEANLOZ R, WILLIAMS Q. The core-mantle boundary region [A]. HEMLEY R J. *Ultrahigh-pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of Earth's Deep Interior*[M]. Washington DC: Mineral. Soc. of Am., *Rev Mineral*, 1999, 37 :241-259.
- [126] ROBERTSON G S, WOODHOUSE J H. Constraints on lower mantle physical properties from seismology and mineral physics [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 143:197-205.
- [127] SONG X, AHRENS T J. Pressure-temperature range of reactions between liquid iron in the outer core and mantle silicates [J]. *Geophys Res Lett*, 1994, 21(2): 153-156.
- [128] KNITTLE E, JEANLOZ R. Simulating core mantle boundary: An experimental study of high pressure reactions between silicates liquid iron[J]. *Geophys Res Lett*, 1989, 16 (7): 609-612.
- [129] KNITTLE E, JEANLOZ R. Earth's core-mantle boundary: Results of experimental at high pressures and temperatures [J]. *Science*, 1991, 251: 1438-1443.
- [130] GOARANT F, GUYOT F, PEYRONNEAU J, et al. High-pressure and high-temperature reactions between silicates and liquid iron alloys, in the diamond anvil cell, Studied by analytical electron microscopy [J]. *J Geophys Res*, 1992, 97(B4): 4477-4487.
- [131] ITO E, MOROOKA K. Reactions between molten iron and silicate melts at high pressures: Implications for the chemical evolution of Earth's core [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100 (B4): 5901-5910.
- [132] DUBROVINSKY L, ANNERSTEN H, DUBROVINSKAIA N. Chemical interaction of Fe and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a source of heterogeneity at the Earth's core-mantle boundary[J]. *Nature*, 2001, 412: 527-529.
- [133] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, LANGENHORST F, et al. Iron-silica interaction at extreme conditions and the electrically conducting layer at the base of Earth's mantle[J]. *Nature*, 2003, 422: 58-61.
- [134] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, LANGENHORST F, et al. Reaction of iron and silica at core-mantle

- boundary conditions [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2004, 146:243-247.
- [135] RINGWOOD A E. A model for the upper mantle [J]. *J Geophys Res*, 1962, 67:857-866.
- [136] BASS J D, ANDERSON D L. Composition of the upper mantle: Geophysical tests of two petrological models [J]. *J Geophys Res Lett*, 1984, 11:237-240.
- [137] ANDERSON D L, BASS J D. Mineralogy and composition of the upper mantle [J]. *J Geophys Res Lett*, 1984, 11:637-640.
- [138] DUFFY T S, ANDERSON D L. Seismic velocities in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle [J]. *J Geophys Res*, 1989, 94:1895-1912.
- [139] LEE K K M, O'NEILL B, PANERO W R, et al. Equation of state of the high-pressure phases of a natural peridotite and implications for the Earth's lower mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 223: 381-393.
- [140] ONO S, TAKUMI K, TSUYOSHI L. The equation of state of orthorhombic perovskite in peridotitic mantle composition to 80GPa: Implications for chemical composition of the lower mantle [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2004, 145:9-17.
- [141] TACKLEY P J. Mantle convection and plate tectonics: Toward an integrated physical and chemical theory [J]. *Science*, 2000, 288:2002-2007.
- [142] SINELNIKOV Y D, CHEN Ganglin, NEUVILLE D R, et al. Ultrasonic shear wave velocities of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at 8 GPa and 800 K and lower mantle composition [J]. *Science*, 1998, 281: 677-679.
- [143] LI Baosheng, LIEBERMANN R C, WEIDNER D J. Elastic moduli of wadsleyite ( $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ) to 7 GPa and 873 K [J]. *Science*, 1998, 281: 675-677.
- [144] KELLOGG L H, HAGER B H, VAN DER HILST R D. Compositional stratification in the deep mantle [J]. *Science*, 1999, 283: 1881-1884.
- [145] van der HILST R D, KARASON H. Compositional heterogeneity in the bottom 1 000 km of Earth's mantle: Toward a hybrid convection model [J]. *Science*, 1999, 283: 1885-1888.
- [146] van der HILST R D. Changing views on Earth's deep mantle [J]. *Science*, 2004, 306: 817-818.

## 参考文献:

- [3] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997:57-64.
- [5] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997:147-154.
- [29] 龚自正, 经福谦, 谢鸿森. 我国冲击波物理应用于固体地球科学研究的若干进展 [J]. 自然科学进展, 2000, 10(9): 783-791.
- [33] 龚自正. ( $\text{Mg}_{0.92}$ ,  $\text{Fe}_{0.08}$ )  $\text{SiO}_3$  钙钛矿的状态方程、高压声速和高压熔化——对下地幔组分和热结构的限定 [M]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1999.
- [34] 霍 卉, 龚自正, 经福谦. 高压下顽火辉石的相态及其在地球物理中的应用 [J]. 高压物理学报, 1999, 12(2): 132-138.
- [40] 张莉, 龚自正, 刘红, 等. 下地幔温压下 ( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )  $\text{SiO}_3$  钙钛矿的相稳定相 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(2): 170-176.
- [53] 张莉, 龚自正, 陈修芳, 等. 下地幔温压下  $\text{MgSiO}_3$  钙钛矿相稳定性的热力学计算 [J]. 高压物理学报, 2005(待刊).