

矿物高压稳定性与深部挥发分循环过程

刘锦, 吕超甲, 赵超帅

HPSTAR
1608-2022

北京高压科学研究中心, 北京 100094

摘要: 深地过程是驱动整个地球系统运行的重要引擎。其中, 深部挥发分的循环过程及其效应是当前国际固体地球科学研究的热点、前沿和难题。深部矿物的高压稳定性与深部过程密切相关。一方面, 俯冲带碳酸盐和含水矿物是联动地表与深部挥发分循环的重要载体, 其稳定性深刻影响着地震与火山活动、大气圈演化及地球内部结构的演化。通过对碳酸盐和含水矿物高压稳定性的实验模拟与理论预测研究, 发现深部关键挥发分循环过程可涵盖整个地幔直至核幔边界。另一方面, 地核可能是地球上最大的挥发分储库。然而, 对地核铁合金的轻元素种类和含量及其在深部挥发分循环过程中所扮演的角色的认识仍存在分歧, 将来的研究中核幔相互作用及其对深部挥发分循环的影响应受到关注。

关键词: 地球深部过程; 高温-高压; 深部水; 深部碳; 地核轻元素

中图分类号: P542.5 文章编号: 1007-2802(2022)02-0245-15 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.011

High-pressure Stability of Minerals and Volatiles Cycling in the Deep Earth

LIU Jin, LYU Chao-jia, ZHAO Chao-shuai

Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China

Abstract: The process of the Earth's deep interior is the key engine for driving the operation of the entire Earth system. In particular, the cycling process of deep volatiles and its effects are hotspots, frontiers, and difficult problems for the international solid earth science research at present. The process of the Earth's deep interior is closely related to the stability of deep Earth minerals under high-temperature and high-pressure conditions. On the one hand, carbonates and hydrous minerals in the subduction zone are important carriers for linking the cycling of volatiles on surface with those in the Earth's deep interior. Their stabilities have profound impacts on earthquakes, volcanic activities, the evolution of the atmosphere, and the evolution of the Earth's internal structure. Through the experimental simulation and theoretical prediction of high-pressure stabilities of carbonates and hydrous minerals, it is found that the cycling processes of key volatiles in the Earth's deep interior could be occurred in the whole mantle even the core-mantle boundary. On the other hand, the Earth's core may be the largest reservoir of deep volatiles. However, the types and contents of light elements in the ferroalloy of the core and their roles played in the cycling process of volatiles throughout the deep interior are still highly debated. Therefore, future research should focus on the core-mantle interaction and its influence on the cycling of deep volatiles.

Key words: Earth's interior processes; high pressure and high temperature; deep water; deep carbon; light elements in the core

0 引言

高温高压下含挥发分矿物的稳定性及其在地球深部的迁移与循环一直是国际学术界研究的热点。国内外诸多科学家对含水矿物、碳酸盐、含碳

流体等重要挥发分的地球化学行为和地球物理性质进行了研究(Hirschmann and Dasgupta, 2009; 郑永飞等, 2016; Ni et al., 2017; 张立飞等, 2017; Xia et al., 2019)。俯冲带不同含水矿物由于结构和稳定性的差异, 而导致其在不同深度发生脱水相

收稿编号: 2021-187, 2021-12-19 收到, 2022-1-10 改回

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFA0708502); 国家自然科学基金资助项目(42072052)

第一作者简介: 刘锦(1984-), 男, 博士, 研究员, 获第18届侯德封奖, 研究方向: 高压矿物物理. E-mail: jin.liu@hpstar.ac.cn.

变,其中70%左右形成富水流体而引发上覆地幔楔部分熔融,造成大规模俯冲岛弧岩浆活动,并可能诱发中深部地震(Peacock, 1990; van Keken et al., 2011; Hwang et al., 2017);同时,其他释放出来的水可能以羟基形式进入上地幔和过渡带。近三十年高温高压实验研究表明,上地幔和过渡带主要矿物中以羟基形式存在的水含量高达几百至几万 ppm (Smyth, 1987; Ohtani, 2020)。Pearson 等(2014)通过对上万颗深部金刚石的研究发现,来自地幔过渡带底部600 km左右深度的林伍德石包裹体的含水量大约为1%。同年,美国新墨西哥大学的Schmandt等(2014)报道了600 km深度下方的低波速区域可能是由于矿物脱水和部分熔融导致。这些研究成果表明,浅表含水矿物可能被俯冲板片携带到地幔过渡带底部甚至下地幔(Peacock, 1990; Nishi et al., 2014; Pamato et al., 2015)。目前,诸多实验岩石矿物学研究显示,含水硅酸盐D相和H相可以分别在下地幔浅部和中部环境稳定存在,说明下地幔这些区域中可能有水的存在。然而,对于地球深部,尤其是下地幔和地核,在全球关键挥发分循环中的作用及其表层响应方面的研究和认识相对缺乏。因此,理解下地幔和地核温度、压力条件下含水、含碳等挥发分物质的稳定性与物理化学属性,有助于阐明下地幔和地核在全球挥发分循环中扮演的角色,并为探索地球深部物质循环、板片-地幔相互作用过程及效应提供重要的矿物学约束条件(Karato, 1990; Mei and Kohlstedt, 2000; Kepler and Bolfan-Casanova, 2006; Wang et al., 2006, 2020)。

1 含水矿物的高压稳定性与深部水循环

地球深部水循环及其与地表系统的相互作用,是形成地球宜居环境的关键所在(郑永飞等, 2016)。地球深部水的总量很有可能超过地表水圈,并且每年通过俯冲板块输入地球内部的水高达3亿吨(Peacock, 1990; Van Keken et al., 2011; Ohtani, 2020)。如此巨量的水如何影响地球深部物质的物理化学属性、内部结构以及地球动力学过程,长期以来都是地球科学领域的研究前沿与热点问题。少量的水就能显著改变地球深部物质的若干物理化学属性,例如高压相变、弹性性质、流变、电导率和熔融等,从而对地壳演化和壳幔动力学过程产生深远影响(Karato, 1990; Mei and Kohlstedt, 2000; Kepler and Bolfan-Casanova, 2006; Wang et al., 2006, 2020)。深部含水矿物的高压稳定性及

其物理化学属性是探索地球深部过程的重要窗口(Hirschmann and Dasgupta, 2009; Yang et al., 2016; Ni et al., 2017)。上地幔和过渡带矿物的含水量高达几百至几万 ppm,主要以羟基(-OH)和氢分子形式存在(Smyth, 1987; Ohtani, 2020)。近年来,高温高压实验发现,有些含水矿物可以在下地幔环境中稳定存在: $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ 是含水硅酸盐D相的铝端元,稳定于下地幔顶部(Pamato et al., 2015); MgSiO_4H_2 是含水镁硅酸盐的H相,稳定于下地幔中深部环境(Nishi et al., 2014; Pamato et al., 2015); $\delta\text{-AlOOH}$ 可将水输运至下地幔底部(Duan et al., 2018)。综合野外地质样品、地震观测及高温高压实验研究结果,可见浅表含水物质可被俯冲板片携带进入下地幔直至核幔边界。

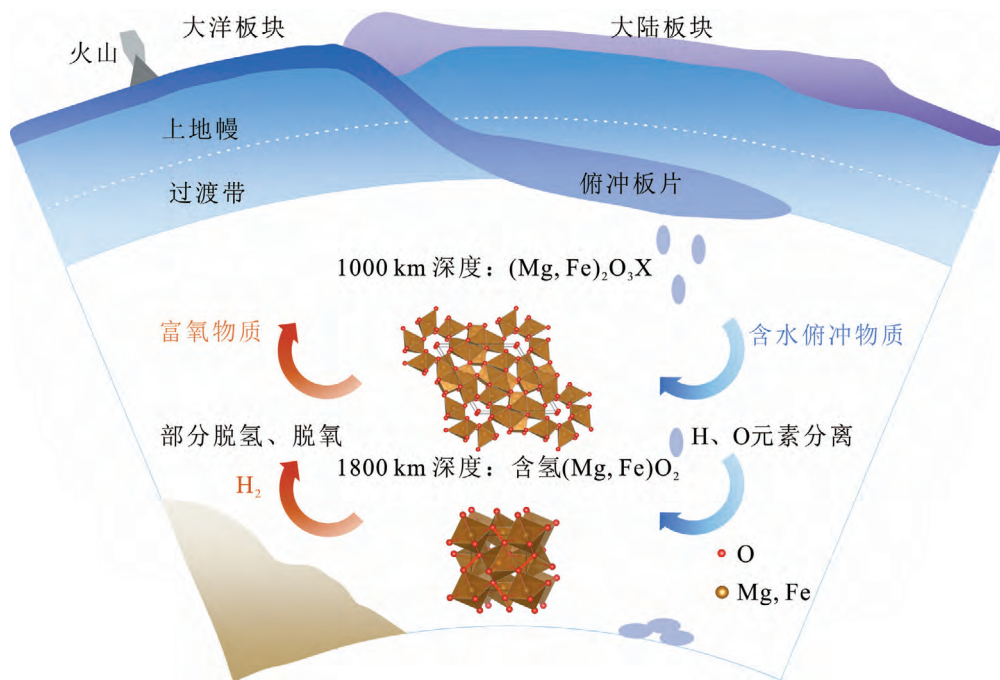
近年来,北京高压科学研究中心等国内外高压地球科学研究团队,针对下地幔环境是否存在稳定的含水相这一课题开展了一系列研究。胡清扬等(Hu et al., 2016, 2017)对地表和俯冲带常见矿物针铁矿(FeOOH)开展了高温高压实验研究,模拟下地幔深部温度压力环境,发现针铁矿在下地幔1800 km深部发生部分脱氢作用,形成黄铁矿立方晶体结构的含氢 FeO_2 相。 FeOOH 脱氢形成的 FeO_2 晶胞体积与激光加热的峰值温度呈负相关,由针铁矿不完全脱氢所导致。通过第一性原理计算,发现 FeO_2H 具有与 FeO_2 相同的黄铁矿晶体结构,但是氢将增大 FeO_2 晶胞体积。因此, FeO_2 晶格可以含一定量的氢;随着加热峰值温度的增加,含氢 FeO_2 相将继续脱氢,从而使其体积变小。通过进一步研究,首次发现在下地幔深部直至地球核幔边界的高温高压环境下,水接触到铁核时将产生 FeO_2 相并释放氢气,也可以与一系列地表常见铁氧化物(如 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4)反应生成含氢 FeO_2 相(Liu et al., 2017b; Mao et al., 2017; Yuan et al., 2018)。含氢 FeO_2 相可稳定于下地幔底部极端温压环境,如3300 K和130 GPa左右(1 GPa约等于 1×10^4 atm),且具有非常高的结构稳定性(Liu et al., 2017b; Yuan et al., 2019)。进一步研究发现, FeO_2 和含氢 FeO_2 相中的铁均为+2价,氧为-1价,同时氢极有可能是游离的0价(Liu et al., 2019)。含氢 FeO_2 的低波速、高密度等特性均与核幔边界超低波速带的地震数据吻合,为解释地球物理观测异常的成因提供了新机制(Liu et al., 2017b)。尤其值得关注的是,含氢 FeO_2 是地球深部发现的首例超离子态矿物,其脱氢存氧作用与晶格中的氢处于超离子态紧密相关

(Hou et al., 2021)。通过高温高压实验并结合理论计算模拟,发现在高于 80 GPa 和 1700~1800 K 时,氢完全脱离氧原子的束缚,像自由电子一样在 FeO₂ 晶格中快速扩散。含氢 FeO₂ 的电导率在相变点突然加倍,比下地幔主要矿物的电导率高 2~3 个数量级,为下地幔底部电性结构中的高导异常成因提供了新机制。

含氢 FeO₂ 相是第一个由金刚石对顶砧高温高压实验发现的地球深部含水矿物,对于理解水在下地幔中的分布及其存在形式有重大意义。针铁矿 (FeOOH) 在下地幔深部脱氢形成含氢 FeO₂ 相,将导致地球内部氢循环与氧循环的分离 (Hu et al., 2016)。同时,含氢 FeO₂ 相中的氧价态为 -1,而不是常见的 -2,表明在下地幔深部,O 元素将和 Fe 元素一样价态可变,这些发现打破了此前的传统观念,给地球深部物质研究带来了诸多全新的认识 (Boulard et al., 2019; Liu et al., 2019)。此外,俯冲板块携带下去的含水物质会在核幔边界极端高温高压环境下脱水,进而可能与另外一侧炙热铁核接触发生新型高压化学反应,产生含氢 FeO₂ 相 (图 1)。长期累积能产生 10 km 以上厚度的富铁富氧区域。在核幔边界,确实有一层几千米到几十千米厚且波速异常的超低波速区。在该超低波速区内,纵波波速比周围约低 10%,横波波速约低 30%。这

与含氢 FeO₂ 相的低波速、高密度等特性相吻合,从而提供了解释核幔边界超低速区新的机制 (Liu et al., 2017b)。因此,如图 1 所示,实验和理论模拟相结合发现的新型含氢过氧化铁相,为地球深部 H、O 等元素循环提供了新的重要载体。而由于这些物质可被携带至地球核幔边界,表明整个地幔均参与到全球挥发分循环过程,揭示了地幔深处可能存在着传统认识中缺失的挥发分循环和板片-地幔相互作用的重要环节。

诸多矿物高压稳定性的研究证据表明,上述新型含氢过氧化铁相很可能只是更多氧化物的特例。例如,在下地幔底部的温、压条件下,含氢 FeO₂ 相中的 Fe 可以被 Al 部分替代,形成六方晶体结构 HH 相 Fe_{0.8}Al_{0.2}O₂H 和 Fe_{0.6}Al_{0.4}O₂H (Zhang et al., 2018b)。在地球核幔边界温、压条件下,第一性原理研究发现,第一个氢化合物——FeO₂He,这一含氢的 FeO₂ 具有与含氢 FeO₂ 相似的立方晶体结构,可能是 He 在地球深部的重要载体,对地幔 ³He/⁴He 的赋存状态和分布具有重要意义 (Zhang et al., 2018a)。此外,通过下地幔主要矿物之一的铁方镁石 (Fe,Mg)O 在 1800~2900 km 深度遇水不稳定,反应生成含氢 (Mg,Fe)O₂——具有与含氢 FeO₂ 同样的黄铁矿相的立方晶体结构,其中 Mg 的摩尔分数可高达 70% (Hu et al., 2021)。MgO₂ 端元在下



修改自 Liu 等 (2021b)

图 1 地球深部挥发分循环工厂

Fig. 1 The cycling factory of deep volatiles in the Earth's mantle

地幔温、压条件下也可以稳定存在,表明(Mg,Fe)O₂结构中Mg的摩尔含量可能高于70%~90%(Lobanov et al., 2015)。在80 GPa及以上,含氢FeO₂相中的Fe处于电子低自旋状态,此时Mg和Fe的有效离子半径相差无几,故可形成含氢MgO₂-FeO₂固溶体(Liu et al., 2019)。另一方面,在地下1000~1800 km深度范围内(约40~80 GPa),富铁(Fe, Mg)O遇水会发生新型高压化学反应,生成六方富氧相(Fe, Mg)₂O₃X(其中X代表其结构中赋存的挥发分氧、氢或羟基)(Liu et al., 2021b)。在常规含镁氧化物和硅酸盐矿物中,一个Mg原子按照价态平衡对应于一个O原子;然而,在(Fe, Mg)₂O₃X晶体结构中,Mg原子对应着更多的O原子。通过部分O原子之间的相互作用形成部分共价键,导致在六方富氧相中可以赋存额外的氧(Liu et al., 2021b)。随着压力升高到80 GPa以上,O原子之间的相互作用增强,在含氢FeO₂结构中形成O=O双键(Liu et al., 2019)。由于这两种富氧相的新化学特性(O原子之间的相互作用),M₂O₃X和MO₂X结构中容纳超常规的氧含量(M代表金属原子;X代表挥发分),这两种构型可能在下地幔中广泛存在(图1)。不同于铁方镁石,在(Fe, Mg)₂O₃X和含氢(Mg, Fe)O₂中的氧价态偏离-2价,导致每个镁原子对应着一个以上的氧原子(Liu et al., 2019)。由此可见,高温高压可使氧原子间的相互作用增强,这是形成下地幔新型铁镁氧化物(Fe, Mg)₂O₃X和含氢(Mg, Fe)O₂的关键所在。在下地幔,氧和铁一样价态可变,打破了此前的认识。下地幔化学新现象对于理解水在地球深部的分布与效应具有重大意义,为深地科学研究提供了新的视角。

下地幔深部新矿物相进一步拓展了地幔深处挥发分的赋存和运移范围,也很可能是地球一系列重要历史事件的内在关键驱动因素(Mao and Mao, 2020)。已有工作表明,地球深部的高温高压环境有利于将含水物质转化成富氧相,因此与地球深部水循环紧密相关。当水或含水矿物到达一定深度,如1000 km或更深,可能与地球深部的主要矿物发生氧化还原反应释放氢气,而氢气在迁移过程中也可能会重新与O元素结合,重组为水或与其他挥发分形成碳氢化合物等,并造成地幔部分熔融。不断生成的新的高压矿物会在下地幔深部广泛聚集,当聚集超过临界值时会不稳定而分解释放大量挥发分,对正常地幔对流增加间隙性的化学势能,而有助于形成超级地幔柱。当下地幔深部释放的挥发分运移至地球浅部时,将导致大规模的部分熔

融,形成大火成岩省,伴随喷发的火山灰和火山气体可能导致雪球地球乃至生物大灭绝等重大地质事件(Mao and Mao, 2020)。

2 碳酸盐矿物稳定性与深部碳循环

全球90%左右的碳存储于地球内部。深部碳载体是全球碳循环过程中的重要环节,已成为全球变化与地球科学研究领域的前沿与热点问题。在漫长的地质历史时期,巨量的深部碳与地表系统相互作用,对气候变化、生态环境、地球早期演化以及生命起源等都产生了重要影响,但对深部碳赋存形式与迁移过程的认识仍非常有限(Zhang and Yin, 2012; 章军锋等, 2015; Li et al., 2017a; 张立飞等, 2017; Sun et al., 2018; 刘勇胜等, 2019)。碳酸盐是地球内部最重要的深部碳载体,其物理化学性质和行为对地球碳循环过程、地球内部的成岩成矿过程以及地球动力学过程的发生和发展起着重要作用(Isshiki et al., 2004; Hazen et al., 2013; Hazen and Schiffries, 2013; Liu et al., 2015)。地球化学和岩石学证据表明,碳主要以碳酸盐的形式通过俯冲板片进入地幔深部(Sanchez-Valle et al., 2011; Plank and Manning, 2019)。碳酸盐的存在可以极大地影响地幔物质的熔融、粘度、电导率、热导率和弹性等物理性质(Gaillard et al., 2008; Fu et al., 2017; Wang et al., 2018; Yao et al., 2018; Tao and Fei, 2021)。此外,由于俯冲板片中局部聚集富氢还原性流体等,部分碳酸盐还会与之发生反应,生成碳氢化合物。其中一部分碳氢化合物会随着地幔楔上移至地表并可能富集成气藏,一部分则会进一步深俯冲并在200 km深度附近与富铁岩石发生反应,生成铁碳合金(Kutcherov et al., 2020)。总之,研究碳酸盐在高温高压下的热力学稳定性对于进一步约束深部碳的存在形式和种类,地质过程的化学和动力学过程以及寻找地幔深部潜在的富碳酸盐区域具有非常重要的科学意义,可为约束全球碳循环和深部碳储库提供重要的矿物学证据。

目前,最为重要的几种碳酸盐矿物包括:菱镁矿和菱铁矿及其固溶体(Mg, Fe)CO₃、方解石和文石CaCO₃、白云石Ca(Mg, Fe, Mn)(CO₃)₂(Hazen et al., 2013)。下面将分别讨论这些碳酸盐矿物的高压稳定性。

2.1 (Mg, Fe)CO₃

菱镁矿(MgCO₃)作为最重要的一种碳酸盐矿物,因其能够将地表碳输运至地球深部而备受关

注。近二十年以来,国内外诸多学者通过高温高压实验和理论计算模拟,对菱镁矿在高温高压条件下的稳定性开展了广泛的广泛研究。常温常压下,菱镁矿为三方晶系,即为 MgCO_3 -I 相(空间群 $R\bar{3}c$)。Isshiki 等(2004)通过同步辐射 X 射线衍射和激光加热技术,首次通过实验证实菱镁矿在 115 GPa 和 2100 K 条件下可转变为菱镁矿高压相—— MgCO_3 -II 相,但其相结构却未知。该结构引起了理论和实验矿物物理学家的广泛关注。Skorodumova 等(2005)发现, MgCO_3 -I 相在 113 GPa 和 0 K 条件下转变为辉石结构的 MgCO_3 -II 相。但随后的理论计算和红外光谱测量却发现, MgCO_3 -II 相的相变压力可低至 82 GPa,其可能的空间群也缩小至 $P\bar{1}$, $C2/m$ 和 $P2_1/c$ 三种(Oganov et al., 2008; Pickard and Needs, 2015; Li and Stackhouse, 2020)。这是由于这几种结构的焓值非常接近(即亚稳态),并在较大的压力范围内相互竞争(Boulard et al., 2020)。最近, Binck 等(2020a)结合激光加热技术和高压拉曼光谱测量发现了菱镁矿在 ~ 87 GPa 和 3000~3600 K 发生的相变,且其拉曼光谱在 85~140 GPa 更接近 $C2/m$ 相的理论计算结果。此外,菱镁矿在 110 GPa 测得的同步辐射 X 射线衍射与理论计算结果也非常吻合(Binck et al., 2020a)。近期独立的理论计算和激光加热 X 射线衍射测量均证实 MgCO_3 -II 相的空间群为 $C2/m$,且能够稳定至核幔边界的温压条件(Chariton et al., 2020; Li and Stackhouse, 2020)。再者,前人在超深金刚石中发现了菱镁矿包裹体(Wang et al., 1996; Kaminsky et al., 2009),这为深部地幔中菱镁矿的稳定存在提供了直接证据,也进一步支持了菱镁矿是地幔中重要的深部碳载体的认识,它可将碳从地表运输至地幔深部,参与地球内部的物质循环。然而,值得注意的是,下地幔是相对还原的环境,在下地幔深部菱镁矿可能会发生分解或被还原为金刚石和镁铁氧化物(Dorfman et al., 2018; Li et al., 2020)。另外,菱镁矿的高温高压热分解实验也表明菱镁矿在 10~90 GPa 和 2100~2650 K 会发生熔融,在 2700 K 以上会分解为氧化镁和金刚石(Solopova et al., 2015)。至此,菱镁矿在地幔温、压范围的相图得以基本确定(Binck et al., 2020a; Li and Stackhouse, 2020)。

值得一提的是,最近笔者通过激光拉曼和金刚石压腔技术,使用氦气作为传压介质,测量了菱镁矿在常温和 0~75 GPa 的高压拉曼光谱。结果发现

在大约 30 GPa 出现新的晶格转动振动模式(T)和 50 GPa 左右出现新的面内弯曲模式(ν_4),且 L/ν_1 和 L/ν_4 强度比和半高宽在 30 和 50 GPa 左右均出现异常(Zhao et al., 2021)。这一结果与菱镁矿的红外光谱和 X 射线衍射测量中的异常非常吻合(Fiquet et al., 2002; Santillán et al., 2005)。结合前人在白云石中观察到的类似现象(Efthimiopoulos et al., 2017),推断菱镁矿可能在相应的压力下发生了晶格畸变(Zhao et al., 2021)。进一步加压,在 75 GPa 时发现菱镁矿出现了多个新的拉曼峰,结合前人的理论计算结果,推测菱镁矿可能发生了结构相变,尽管转变压力稍低于前人报道的结果(Oganov et al., 2008; Boulard et al., 2015; Li and Stackhouse, 2020; Zhao et al., 2021)。而上述菱镁矿的晶格畸变和结构相变在以氦气、甲醇乙醇混合物等为传压介质的非静水压环境中并未出现(Williams et al., 1992; Gillet et al., 1993; Klotz et al., 2009)。由此可见,压力各向异性可能会影响菱镁矿的结构演化,在模拟地幔深部碳循环中需加以考虑(Zhao et al., 2021)。

高温高压条件下 Fe 元素在菱镁矿物性中扮演着非常重要的角色(Liu et al., 2014, 2015; Cerantola et al., 2017; Zhao et al., 2020),特别是 Fe 元素能够极大地影响菱镁矿和其他地幔矿物在高温高压下的热力学稳定性(Boulard et al., 2015; Cerantola et al., 2019)。铁的引入会使 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ 在高温高压下发生自旋转变且热稳定性提高,这是由于 Fe^{2+} 在低自旋态下的离子半径小于 Mg^{2+} (Lin et al., 2012)。含铁菱镁矿可以在冷俯冲过程中稳定存在至下地幔,从而将碳运输至地幔深部(Liu et al., 2015; Cerantola et al., 2017)。

2.2 CaCO_3

方解石是地壳中含量最为丰富的碳酸盐矿物,它在常温常压下为三方晶系,即为 CaCO_3 -I 相(空间群为 $R\bar{3}c$)。一方面,高压会使方解石发生一系列相变:在 ~ 1.5 、 ~ 2 和 ~ 15 GPa 经历一系列相转变,分别生成 CaCO_3 -II、 CaCO_3 -III 和 CaCO_3 -VI 相(Catalli and Williams, 2005; Merlini et al., 2012b; Pippinger et al., 2015; Liu et al., 2016a)。另一方面,高温下方解石会出现一系列更为丰富的结构;在大约 985 K 和 0.4 MPa,以二氧化碳为保护气氛,原位单晶 X 射线衍射测量表明方解石会转变为 CaCO_3 -IV 相,即方解石结构中碳酸根的有序至无序转变,空间群仍为 $R\bar{3}c$ (Ishizawa et al., 2013)。在约

1240 K,方解石由 CaCO_3 -IV 相转变为空间群为 $R\bar{3}m$ 的 CaCO_3 -V 相,解决了 CaCO_3 -V 相百年未解之谜 (Ishizawa et al., 2013; Ishizawa, 2014)。在 1275 K, CaCO_3 -V 相发生分解,生成纳米多孔 CaO (Ishizawa et al., 2013; Ishizawa, 2014)。

文石和方解石具有相同的化学式,但前者在高温高压下更为稳定。常温常压下,文石为正交晶系(空间群为 $Pm\bar{c}n$) (Hazen and Schiffrics, 2013; Farsang et al., 2018),常温下可以稳定至 40~50 GPa (Kraft et al., 1991; Gillet et al., 1993; Palaich et al., 2016)。高温高压下,文石和方解石可以相互转换。在 ~2 GPa 和 373 K 以上, CaCO_3 -III 会转变为文石 (Liu et al., 2017a)。在大约 25~30 GPa 和 1000~2000 K,文石会转变为 CaCO_3 -VII 相,在大约 38~45 GPa 和 1400~2200 K,进一步转变为后文石相 (Bayarjargal et al., 2018; Li et al., 2018)。在大约 105 GPa 和 1000 K,后文石相进一步转变为斜方辉石类结构(空间群为 $P2_1/c$) (Ono et al., 2007; Lobanov et al., 2017)。在 130 GPa 和 1500 K 以上转变为辉石类结构(空间群 $C222_1$) (Ono et al., 2007; Oganov et al., 2008; Zhang et al., 2018d)。由此说明, CaCO_3 高压相是一种非常重要的碳载体,可以将碳从地表输运至核幔边界附近并稳定保存。即使在地下幔相对还原的环境, CaCO_3 高压相依旧可以稳定存在,比 MgCO_3 更加稳定 (Dorfman et al., 2018; Lv et al., 2021)。此外,有学者在来自于地幔深部 670 km 深的金刚石包裹体中发现了方解石,证明它至少存在于地幔相应的深度 (Brenker et al., 2007; Kaminsky et al., 2009; Tschauner et al., 2018)。

另一方面,在高温低压条件下, CaCO_3 先转变为无定型相,并在更高温度下发生熔融或分解。最近, Hou 等 (2019) 在 3.9~7.5 GPa 和 1000 K 以上发现文石转变为无定型态,并在 1800~1900 K 左右发生熔融。在低于 21 GPa 内,熔融温度基本稳定在 2000 K 左右 (Li et al., 2017b)。在 9~43 GPa 和 3400 K 左右发生分解,形成石墨或金刚石 (Spivak et al., 2011, 2012)。

2.3 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$

白云石在常温常压下为三方晶系,即为 Dolomite-I 相(简称 Dol-I,空间群为 $R\bar{3}$)。高压会使白云石发生一系列相变。在常温和 7~11 GPa,白云石会发生晶格畸变,转变为 Dol-II 相,该相只在非静水压环境中被报道过 (Efthimiopoulos et al., 2017;

Vennari and Williams, 2018; Binck et al., 2020b; Zhao et al., 2020)。随着压力增加,白云石在 14~18 GPa 和 35~41 GPa 分别转变为 Dol-II(空间群 $P\bar{1}$) 和 Dol-III(空间群 $R3$ 或 $P1$),且常温下 Dol-III 相可稳定至 115 GPa (Mao et al., 2011; Merlini et al., 2017)。其中,在 63 GPa 时,碳酸根离子会从 3 配位碳转变为 3+1 配位碳,并且该结构可以至少稳定至 86 GPa (Vennari and Williams, 2018)。

Fe 元素的引入也会影响白云石的稳定性。有研究表明白云石 Dol-I 相到 Dol-II 相的转变压力会随着铁含量的增加而略微降低,但铁含量对 Dol-I (Dol-II) 到 Dol-II 和 Dol-II 到 Dol-III 的相转变压力影响较小 (Zhao et al., 2020)。铁的引入会降低白云石的相变压力 2~4 GPa,这可能由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 阳离子在白云石结构中占位相同且三者离子半径较为接近,因而少量到中等的 Fe^{2+} 取代 Mg^{2+} 并不会对白云石结构产生明显改变 (Lobanov and Goncharov, 2020)。另外,对于不含铁和贫铁白云石(铁含量小于等于 2%),相变形成的是具有单斜晶系结构的 Dol-IIIc 相;对于富铁白云石该相下结构为三方晶系的 Dol-IIIb 相 (Merlini et al., 2017; Zhao et al., 2020)。再有,铁白云石是否会出现自旋转变还存在争议。Mao 等 (2011) 通过粉末 X 射线衍射实验研究,首次提出了含铁白云石 $\text{Ca}_{0.988}\text{Mg}_{0.918}\text{Fe}_{0.078}\text{Mn}_{0.016}(\text{CO}_3)_2$ 在 ~47 GPa 发生自旋转变并伴有 2% 的体积塌缩,但 Merlini 等 (2017) 在常温和 37~115 GPa 并未发现 $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})(\text{CO}_3)_2$ 出现任何体积异常变化。理论计算结果表明,铁白云石在 65~68 GPa 发生自旋转变 (Solomatova and Asimow, 2018)。为更好地解决这一问题,需通过对铁的自旋转变更为敏感的探测手段(如穆斯堡尔谱和 X 射线激发谱)来研究 (Zhao et al., 2020)。

高温对白云石的稳定性也有显著影响。高温不仅会使白云石发生分解,而且会改变白云石的结构。在 0~3 GPa、高于 600 °C 时白云石会发生有序至无序的转变 (Franzolin et al., 2012; Binck et al., 2020b)。而在 3 GPa 和 1000 °C 以上,白云石会发生分解 (Tao et al., 2014; Bataleva et al., 2020),分解温度会随压力的增大而升高。在 30 GPa 时分解温度升至 1300~1500 °C (Mao et al., 2011; Bataleva et al., 2020);在 43 GPa 时分解温度会陡升至 2300 °C (Merlini et al., 2012a);在 40~60 GPa 和 1500 °C,白云石会从 Dol-III 相转变为 Dol-V 相 (Binck et al., 2020b);在 115 GPa 和 2500 K,铁白云石会从 Dol-

IIIb 相转变为 Dol-IV 相 (Merlini et al., 2017)。由此可见,单矿物白云石高压相可以稳定存在于下地幔,可作为重要的碳载体,将碳从地表输运至地幔深部。但在相对还原的下地幔深部会分解为更为稳定的 CaCO_3 后文石相和方镁铁矿等物质 (Dorfman et al., 2018)。

3 铁合金高压稳定性与地核轻元素之谜

地核主要由 Fe-Ni 合金和 5%~10% 的一种或多种轻元素如 H、C、O、Si、S 等组成。相较于液态外核,有关固态内核的化学成分及晶体结构是缺乏共识的。在大约 5 150 km 深处,内外核边界两侧的密度差远大于金属铁固液相间的密度差,这意味着内核相对于外核更加亏损轻元素 (Hirose et al., 2021)。高温高压下 Fe-X (X=H, C, O, Si 和 S) 二元体系、Fe-X-Y 三元体系和多元铁合金体系的热稳定性研究对理解地核成分、结构及地球深部挥发分的赋存状态尤为重要。

3.1 Fe-O

Fe-O 二元体系中有很多中间组分,如 FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等,其中 Fe-FeO 体系最能代表地核中的 Fe 和 O 的含量与状态,因此被广泛研究。FeO 作为 Fe-FeO 体系的一个端元,在不同的温、压条件下显示出丰富的同质多象结构。在地球外核温、压条件下,FeO 的稳定结构包含 NaCl 结构 B1 相和 CsCl 结构 B2 相;在 240 GPa 和 4000 K, B1 相转变为 B2 相并导致 2% 的体积塌缩 (Ozawa et al., 2011)。此外, B1 相的 FeO 在 30~90 GPa 会发生金属化转变,且转变压力和温度呈负相关 (Fischer et al., 2011; Ohta et al., 2012)。

前人研究表明, Fe-FeO 体系共结点的 O 含量会随压力的增大而升高,在 330 GPa 下液态外核中的 O 含量可达 ~10% (Komabayashi, 2014; Morard et al., 2017; Oka et al., 2019)。O 在铁的固液相之间存在明显的分馏,一般认为固态内核中几乎不含 O; O 在内核中的亏损能够解释内外核边界的密度突变。尽管 O 很可能是地核中的重要轻元素之一,但 FeO 密度低于内核的地球物理观测值,意味着其不可能是构成内核的主要物质 (Fischer and Campbell, 2010; Ozawa et al., 2011)。在高温高压下,是否存在富铁的 Fe_nO ($n>1$) 中间态依然存在争议。Weerasingh 等 (2015) 通过从头算随机晶体结构搜索方法 AIRSS 预测在高压下存在低焓的富 Fe 氧化物,如 Fe_2O 、 Fe_3O 等。Liu 等 (2021a) 通过原位 X 射线衍射观测到在 220~260 GPa 和 3000~3500 K 下

能够稳定存在的一系列 Fe_nO ($n>1$), 这一发现对固体内核中 O 的存在提供了实验证据与新化学机制。

3.2 Fe-Si

Fe-Si 体系在低压下的相关系较复杂,包含 fcc、bcc、B2、 DO_3 、 Fe_2Si 和 Fe_5Si_3 等固态相;而在高压下的相关系则相对简单,仅有 hcp 和 B2 两种固态相 (Fischer et al., 2013; Ozawa et al., 2016)。但 Fe-Si 相关系的细节仍存在较大争议,如不同压力下共熔点的 Si 含量等。由于 Fe 和 Si 在很大温、压范围内可以形成固溶体,因此 Si 的掺杂对 Fe 相变的影响得到了广泛研究。Asanuma 等 (2008) 发现 Si 能够显著降低铁的 fcc-hcp 相变温度;与之相反, Tateno 等 (2015) 和 Komabayashi 等 (2019) 则发现 Si 的掺杂会提高相变温度。这一矛盾可以归因于两者所采用的相变判据间的差异。

Fe-Si 体系在内核中可能以 hcp 或 hcp+B2 两种形式存在 (Fischer et al., 2013; Tateno et al., 2015)。当内核温度低于 4800 K 时, Fe-Si 体系以 hcp 相的形式存在;当内核温度高于 4800 K 或 Si 含量大于 9% 时, Fe-Si 体系则以 hcp+B2 相形式存在。除 hcp 和 B2 两种候选相外,一种高压下的 bcc 相也被证实在内核温、压条件下能稳定存在 (Vočadlo et al., 2003)。Vočadlo 等 (2003) 计算表明,高压下的纯 Fe 组分的 bcc 相在热力学上没有 hcp 相稳定,但少量 Si 的掺杂能明显提高 bcc 相的稳定性。与此不同, Belonoshko 等 (2003) 及 Belonoshko 等 (2017) 认为,即使在没有 Si 掺杂的情况下,内核温、压条件下 bcc 相仍比 hcp 相稳定。除了晶体热稳定性外,外核中的 Si 含量及 Fe-Si 的共熔点决定着 Fe-Si 体系在内核中的存在形式。Ozawa 等 (2016) 发现 Fe-Si 体系共熔点的 Si 含量会随压力的增大而减小,在 127 GPa 时为 $1.5\% \pm 0.1\%$ Si。假设 Si 是外核中唯一的轻元素,则需 4.5%~11% 的 Si 才能满足外核的密度和波速约束,此时内核为结晶的 B2 相 FeSi。但 B2 相 FeSi 密度过低,因此推定 Si 不可能是地核中唯一的轻元素。

3.3 Fe-S

Fe-S 体系在常压下为简单的 Fe-FeS 二元共晶体系;在 14~21 GPa 时的相关系相对复杂,包含 Fe_3S_2 、 Fe_2S 和 Fe_3S 等中间相 (Fei et al., 2000);在 21 GPa 以上, Fe- Fe_3S 组成简单共晶体系 (Kamada et al., 2010, 2012)。前人对 Fe- Fe_3S 共晶体系的研究证明, Fe_3S 可在 250 GPa 下稳定存在 (Fei et al., 2000; Chudinovskikh and Boehler, 2007; Stewart et al., 2007; Morard et al., 2008a; Kamada et al.,

2012; Mori et al., 2017)。Fe-Fe₃S 体系的共晶温度和压力呈正相关,在 250 GPa 下约为 3500 K。共结点的 S 含量会随压力的增大而减少,从 0.1 MPa 下的 15%降低到 250 GPa 下的约 6%。

富 S 的 hcp 相铁和硫化铁相(Fe₃S, Fe₂S)可能是内核中 S 的主要载体。实验表明,固态 hcp 相铁的最大 S 含量随压力的增大而增大,在 250 GPa 下约为 4%。同时理论计算和实验观测均发现,S 在固-液相铁间的分配系数会随压力的增大而增大,在 330 GPa 下约为 0.8(Mori et al., 2017)。这些证据表明,相当数量的 S 能够存在于内核的 hcp 相铁中。前人证实 Fe-Fe₃S 共融体系能够稳定存在到 250 GPa;当压力大于 250 GPa 时,Fe₃S 分解为富 Fe 的 hcp 相和富 S 的 B2 相 Fe₂S(Ozawa et al., 2013)。因此 B2 相可能是地球内核温、压条件下能稳定存在的富硫矿物。Tateno 等(2019)对 Fe-S 在更高温、压条件下的实验研究发现,Fe₂S 和 hcp 铁在约 290 GPa 压力且大于 2700 K 条件下能稳定共存;当温度降低时,Fe₂S 会转变为 B2 结构的非化学计量比 FeS 相。Thompson 等(2020)随后对 Fe₂S 在高温高压下的状态方程的研究显示,Fe₃S 分解为 Fe 和 Fe₂S,体积大约降低 1.5%左右。因此内外核边界的 Fe-S 共融体系应该是 hcp 相 Fe 和 Fe₂S,而非 hcp 相 Fe 和 Fe₃S。Fe₂S 的密度低于地球物理模型中内核的密度,因此 330 GPa 下 Fe-Fe₂S 的共结点约束了外核中的最大 S 含量(Tateno et al., 2019; Thompson et al., 2020)。

3.4 Fe-C

由于含碳铁合金为冶金的重要材料,Fe-C 体系在常压下被广泛研究。在高压下,Fe-C 体系常被认为是地核的重要组成。上世纪末,Wood 等(1993)通过热力学计算发现,在 330 GPa 下 Fe-C 体系的共结点含有 0.9%的 C,且 Fe₃C 可能是构成内核的物质组分。Fe₃C 和 Fe₇C₃ 作为 Fe-C 体系中两种重要的中间相,其熔融和相变关系是决定地核中 C 的含量及形式的关键。在高压下 Fe₃C 会相变为 Fe₇C₃ 和 Fe,这一现象最早由 Lord 等(2009)在熔融实验中发现。Liu 等(2016b)通过原位 XRD 高温高压实验把相变边界推至 150 GPa。然而,Tateno 等(2010)和 Takahashi 等(2020)通过实验发现,Fe₃C 可以在 250~340 GPa 稳定存在,这一发现同样得到理论计算的支持(Mookherjee et al., 2011)。近期,Mashino 等(2019)对金刚石对顶砧实验回收样品的分析表明,Fe₃C 作为 Fe-C 体系的一个端元,在 255

GPa 时分解为 Fe₇C₃ 和 Fe。总之,前人对 Fe-C 体系在高压、高温下的相变规律的认识依然存在矛盾。

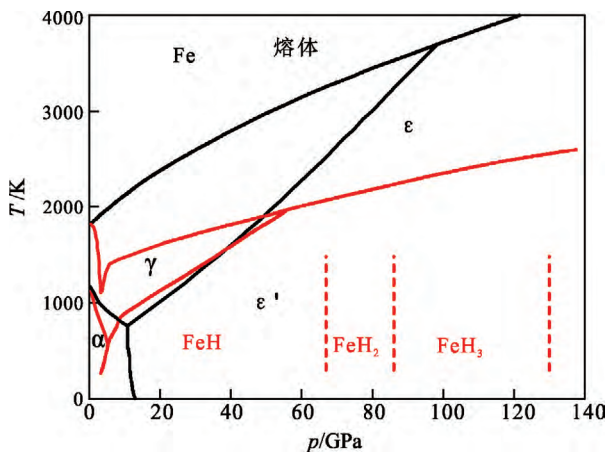
Fe-C 体系在内外核边界压力下共结点的 C 含量对约束地核中的 C 起重要作用。Wood(1993)、Fei 和 Brosh(2014)计算表明,Fe-C 体系的共结点会随着压力的增大逐渐向富 Fe 端元移动:在核幔边界压力下共结点的 C 含量为~4%,在内外核边界压力下 C 的含量降到 2.2%。Lord 等(2009)通过实验证实这一规律在 70 GPa 内成立。然而,最新的实验结果显示,Fe-C 体系共结点的 C 含量仅随着压力的增大而有轻微降低,从 23 GPa 时的 4.5%降为 330 GPa 时的 3%(Mashino et al., 2019)。C 在固相铁中的溶解度同样随压力的增大而降低,在 255 GPa 下 C 在 hcp 相铁中的溶解度约为 1%。Li 等(2019)基于理论计算发现相较于固态铁,C 更倾向于进入液相铁中。碳在内外核间的差异性分布或许能解释内外核密度亏损的差异。

3.5 Fe-H

Fe-H 体系可能是研究最不充分的 FeX 二元体系之一,一般用 H/Fe 的摩尔比值 x 来表示氢含量,即 FeH _{x} 。在 0.1 MPa 下,H 在 Fe 中的溶解度不高于 0.05%(at.)(Zinkevich et al., 2002)。H 在 Fe 中的溶解度会随压力的增大而提高,但前人推测,FeH _{x} 的最大 H 含量 $x=1$ 且在 10 GPa 以上不再变化(Sakamaki et al., 2009; Shibazaki et al., 2012)。Pépin 等(2014)发现,在 67~86 GPa 下,Fe-H 体系由 FeH 相转变为 FeH₂ 和 FeH₃ 相,这一发现随后被 Hirose 等(2019)证实。而在更高的压力下,更高 H 含量的 FeH₅ 在 130 GPa 下被发现(Pépin et al., 2017)。最新的理论计算预测,在 213.7 GPa 下 Fe-H 体系能够形成 H 含量更高的 FeH₆(Zhang et al., 2018c)。

Fe-H 体系在高温高压下的相图和纯铁相似,不同的是纯铁的 hcp 相对应于 FeH 的 dhcp 相(图 2)。值得注意的是,Fe-H 体系的两个三相点的温、压都低于纯铁对应的三相点(bcc-fcc-dhcp 和 fcc-dhcp-熔体)(Sakamaki et al., 2009)。其中 Fe-H 体系的 dhcp-fcc 相边界仍存在争议。Kato 等(2020)观察到在 57 GPa、1000 K 下 fcc-FeH 的形成,发现 fcc-dhcp 边界可能呈负的 dT/dP 斜率。尽管更加富 H 的 FeH₂、FeH₃、FeH₅ 等相在高压实验中被发现,但在地核 H 不饱和的环境下,这些相能否存在仍存在争议。在地核温、压条件下,H 在液/固相 Fe 中的溶解度尚不清楚。此外,H 的存在能显著降低 Fe 的熔融温度,Hirose 等(2019)通过激光加热金刚石对顶砧实验发现,在 100 GPa 下,FeH _{x} ($x \sim 1$)的熔点相较于

纯 Fe 减少了超过 1000 K,同时 H 能够降低 C 在 Fe 中的溶解度。



α, γ, ε 和 ε' 分别对应于纯铁或铁氢体系的体心立方 (bcc)、面心立方 (fcc)、密排六方 (hcp) 和双密排六方 (dhcp) 晶体结构; 修改自: Sakamaki 等 (2009); Pépin 等 (2017)

图 2 铁氢体系高温高压相图

Fig. 2 Phase diagram of the Fe-H system under high pressure and high temperature

3.6 Fe-Si-O

一般认为,地核中的轻元素并非只有一种,而是由 Si、O、S、C 和 H 中的两种或多种组成。地核铁合金的成分主要受控于早期地球的核-幔分异过程,包括岩浆洋底部的温度、压力及轻元素之间的相互作用 (Morard et al., 2008b; Arveson et al., 2019; Hirose et al., 2019; Miozzi et al., 2020)。因此,Fe-X-Y 多元体系的高温高压性质为明确地核物质组成提供了重要矿物学证据。然而,由于多元体系关系复杂,相关高温高压实验和理论计算仍具有一定的挑战性,该领域的成果较少,目前只有 Fe-Si-O、Fe-Si-S、Fe-Si-C 和 Fe-C-H 等少数多元体系有相关报道 (Hirose et al., 2017, 2019; Arveson et al., 2019; Huang et al., 2019; Morard and Katsura, 2010; Hasegawa et al., 2021)。其中,Fe-Si-O 体系的研究最为详实,本节重点阐述该体系的相关研究进展。

Hirose 等 (2017) 通过激光加热金刚石对顶砧的高温高压实验发现,Fe-12.1Si-8.3O 和 Fe-3.8Si-4.4O 体系冷却结晶后的残余熔体相中缺失 Si 和 O,并有固体 SiO₂ 析出。Arveson 等 (2019) 通过对 Fe-9Si-3O 体系的高温高压实验和第一性原理分子动力学模拟发现,Fe-Si 和 Fe-Si-O 熔体在高达 140 GPa 下依然是不互溶的,这一现象和 Fe-FeO 体系在低于 21 GPa 的不混溶类似 (Tsuno et al., 2007)。

然而,Huang 等 (2019) 基于分子动力学计算发现,Fe-Si-O 熔体在核幔边界的温、压条件下不发生不互溶。同时固体 SiO₂ 和熔体 Fe 在外核温、压环境下能够充分混合,证明 SiO₂ 无法通过 Fe-Si-O 体系分离结晶析出。对于 Fe-Si-O 三元体系,前人研究却得到截然不同的结论。由此可见,亟需开展 Fe-X-Y 三元与多元体系的相关研究,厘清轻元素之间的相互作用,为揭开地核轻元素之谜提供关键基础数据。

4 问题与展望

深部物质循环过程是地球内部的主要运行机制,是板块运动的内在驱动力。新矿物的接连发现,进一步拓展了地球内部水的赋存和运移范围,很有可能是地球一系列重要历史事件的内在关键驱动因素 (Mao and Mao, 2020)。然而,对“板片-地幔相互作用和效应”等深地科学问题的研究程度还不高,是当前地学的主要瓶颈,阻碍后“板块运动”时代科学理论的重大突破。亟需进一步聚焦深部水循环和深部碳循环过程,对下地幔主要含水矿物和碳酸盐的电导率和脱水脱碳熔融开展一系列高温高压实验研究,为理解地球内部电性结构和大地电磁测量提供矿物学证据;根据电学性质的变化特征,确定超离子态氢、氘的扩散速率和下地幔脱水熔融作用,揭示下地幔物质不均一性的成因机制。通过研究下地幔含水矿物的电导率和脱水熔融作用,为制约板片-地幔相互作用与地球物理观测异常之间的关系提供重要的矿物学证据,探索深部水循环对下地幔物质的性质、演化及动力学过程的影响。

致谢: 孙樯教授、谢鸿森研究员、郑海飞教授、章军锋教授、许文良教授、Jung-Fu Lin 教授、Wendy L. Mao 教授和毛河光院士在笔者研究工作和生活中长期给予无私指导和支持,在此表示衷心的感谢。

参考文献 (References):

Arveson S M, Deng J, Karki B B, Lee K K M. 2019. Evidence for Fe-Si-O liquid immiscibility at deep Earth pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116 (21): 10238-10243

Asanuma H, Ohtani E, Sakai T, Terasaki H, Kamada S, Hirao N, Sata N, Ohishi Y. 2008. Phase relations of Fe-Si alloy up to core conditions: Implications for the Earth inner core. *Geophysical Research Letters*, 35(12): L12307

Bataleva Y V, Kruk A N, Novoselov I D, Furman O V, Palyanov Y N. 2020. Decarbonation reactions involving ankerite and dolomite under

- upper mantle P , T -parameters: Experimental modeling. *Minerals*, 10(8): 715
- Bayarjargal L, Fruhner C J, Schrodt N, Winkler B. 2018. CaCO_3 phase diagram studied with Raman spectroscopy at pressures up to 50 GPa and high temperatures and DFT modeling. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 281: 31–45
- Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B. 2003. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core. *Nature*, 424(6952): 1032–1034
- Belonoshko A B, Lukin T, Fu J, Zhao J J, Davis S, Simak S I. 2017. Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions. *Nature Geoscience*, 10(4): 312–316
- Binck J, Bayarjargal L, Lobanov S S, Morgenroth W, Luchitskaia R, Pickard C J, Milman V, Refson K, Jochym D B, Byrne P, Winkler B. 2020a. Phase stabilities of MgCO_3 and MgCO_3 -II studied by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and density functional theory calculations. *Physical Review Materials*, 4(5): 055001
- Binck J, Chariton S, Stekiel M, Bayarjargal L, Morgenroth W, Milman V, Dubrovinsky L, Winkler B. 2020b. High-pressure, high-temperature phase stability of iron-poor dolomite and the structures of dolomite-IIIc and dolomite-V. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 299: 106403
- Boulaud E, Guyot F, Fiquet G. 2020. High-pressure transformations and stability of ferromagnesite in the Earth's mantle. In: Manning C E, Lin J F, Mao W L, eds. *Carbon in Earth's Interior*. Geophysical Monograph, 105–113
- Boulaud E, Harmand M, Guyot F, Lelong G, Morard G, Cabaret D, Boccato S, Rosa A D, Briggs R, Pascarelli S, Fiquet G. 2019. Ferrous iron under oxygen-rich conditions in the deep mantle. *Geophysical Research Letters*, 46(3): 1348–1356
- Boulaud E, Pan D, Galli G, Liu Z X, Mao W L. 2015. Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth's lower mantle. *Nature Communications*, 6: 6311
- Brenker F E, Vollmer C, Vincze L, Vekemans B, Szymanski A, Janssens K, Szaloki I, Nasdala L, Joswig W, Kaminsky F. 2007. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1–2): 1–9
- Catalli K, Williams Q. 2005. Letter: A high-pressure phase transition of calcite-III. *American Mineralogist*, 90(10): 1679–1682
- Cerantola V, Bykova E, Kupenko I, Merlini M, Ismailova L, McCammon C, Bykov M, Chumakov A I, Petitgirard S, Kantor I, Svitlyk V, Jacobs J, Hanfland M, Mezouar M, Prescher C, Rüffer R, Prakapenka V B, Dubrovinsky L. 2017. Stability of iron-bearing carbonates in the deep Earth's interior. *Nature Communications*, 8: 15960
- Cerantola V, Wilke M, Kantor I, Ismailova L, Kupenko I, McCammon C, Pascarelli S, Dubrovinsky L S. 2019. Experimental investigation of FeCO_3 (siderite) stability in Earth's lower mantle using XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 104(8): 1083–1091
- Chariton S, Bykov M, Bykova E, Koemets E, Fedotenko T, Winkler B, Hanfland M, Prakapenka V B, Greenberg E, McCammon C, Dubrovinsky L. 2020. The crystal structures of Fe-bearing MgCO_3 sp^2 - and sp^3 -carbonates at 98 GPa from single-crystal X-ray diffraction using synchrotron radiation. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, E76: 715–719
- Chudinovskikh L, Boehler R. 2007. Eutectic melting in the system Fe-S to 44 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1–2): 97–103
- Dorfman S M, Badro J, Nabiei F, Prakapenka V B, Cantoni M, Gillet P. 2018. Carbonate stability in the reduced lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 489: 84–91
- Duan Y F, Sun N Y, Wang S H, Li X Y, Guo X, Ni H W, Prakapenka V B, Mao Z. 2018. Phase stability and thermal equation of state of δ - AlOOH : Implication for water transportation to the Deep Lower Mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 494: 92–98
- Efthimiopoulos I, Jahn S, Kuras A, Schade U, Koch-Müller M. 2017. Combined high-pressure and high-temperature vibrational studies of dolomite: Phase diagram and evidence of a new distorted modification. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44(7): 465–476
- Farsang S, Facq S, Redfern S A T. 2018. Raman modes of carbonate minerals as pressure and temperature gauges up to 6 GPa and 500 °C. *American Mineralogist*, 103(12): 1988–1998
- Fei Y W, Brosh E. 2014. Experimental study and thermodynamic calculations of phase relations in the Fe-C system at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 408: 155–162
- Fei Y W, Li J, Bertka C M, Prewitt C T. 2000. Structure type and bulk modulus of Fe_3S , a new iron-sulfur compound. *American Mineralogist*, 85(11–12): 1830–1833
- Fiquet G, Guyot F, Kunz M, Matas J, Andrault D, Hanfland M. 2002. Structural refinements of magnesite at very high pressure. *American Mineralogist*, 87(8–9): 1261–1265
- Fischer R A, Campbell A J, Lord O T, Shofner G A, Dera P, Prakapenka V B. 2011. Phase transition and metallization of FeO at high pressures and temperatures. *Geophysical Research Letters*, 38(24): L24301
- Fischer R A, Campbell A J, Reaman D M, Miller N A, Heinz D L, Dera P, Prakapenka V B. 2013. Phase relations in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 373: 54–64
- Fischer R A, Campbell A J. 2010. High-pressure melting of wüstite. *American Mineralogist*, 95(10): 1473–1477
- Franzolin E, Merlini M, Poli S, Schmidt M W. 2012. The temperature and compositional dependence of disordering in Fe-bearing dolomites. *American Mineralogist*, 97(10): 1676–1684
- Fu S Y, Yang J, Lin J F. 2017. Abnormal elasticity of single-crystal magnesiosiderite across the spin transition in Earth's lower mantle. *Physical Review Letters*, 118(3): 036402
- Gaillard F, Malki M, Iacono-Marziano G, Pichavant M, Scaillet B. 2008. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science*, 322(5906): 1363–1365
- Gillet P, Biellmann C, Reynard B, McMillan P. 1993. Raman spectroscopic studies of carbonates part I: High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(1): 1–18
- Hasegawa M, Hirose K, Oka K, Ohishi Y. 2021. Liquidus phase relations and solid-liquid partitioning in the Fe-Si-C system under core

- pressures. *Geophysical Research Letters*, 48 (13): e2021GL092681
- Hazen R M, Downs R T, Jones A P, Kah L. 2013. Carbon mineralogy and crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75 (1): 7-46
- Hazen R M, Schiffrins C M. 2013. Why deep carbon? *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1) : 1-6
- Hirose K, Morard G, Sinmyo R, Umemoto K, Hernlund J, Helffrich G, Labrosse S. 2017. Crystallization of silicon dioxide and compositional evolution of the Earth's core. *Nature*, 543(7643) : 99-102
- Hirose K, Tagawa S, Kuwayama Y, Sinmyo R, Morard G, Ohishi Y, Genda H. 2019. Hydrogen limits carbon in liquid iron. *Geophysical Research Letters*, 46(10) : 5190-5197
- Hirose K, Wood B, Vočadlo L. 2021. Light elements in the Earth's core. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(9) : 645-658
- Hirschmann M M, Dasgupta R. 2009. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles. *Chemical Geology*, 262(1-2) : 4-16
- Hou M Q, He Y, Jang B G, Sun S C, Zhuang Y K, Deng L W, Tang R L, Chen J H, Ke F, Meng Y, Prakapenka V B, Chen B, Shim J H, Liu J, Kim D Y, Hu Q Y, Pickard C J, Needs R J, Mao H K. 2021. Superionic iron oxide-hydroxide in Earth's deep mantle. *Nature Geoscience*, 14(3) : 174-178
- Hou M Q, Zhang Q, Tao R B, Liu H, Kono Y, Mao H K, Yang W G, Chen B, Fei Y W. 2019. Temperature-induced amorphization in CaCO₃ at high pressure and implications for recycled CaCO₃ in subduction zones. *Nature Communications*, 10(1) : 1963
- Hu Q Y, Kim D Y, Liu J, Meng Y, Yang L X, Zhang D Z, Mao W L, Mao H K. 2017. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(7) : 1498-1501
- Hu Q Y, Kim D Y, Yang W G, Yang L X, Meng Y, Zhang L, Mao H K. 2016. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature*, 534(7606) : 241-244
- Hu Q Y, Liu J, Chen J H, Yan B M, Meng Y, Prakapenka V B, Mao W L, Mao H K. 2021. Mineralogy of the deep lower mantle in the presence of H₂O. *National Science Review*, 8(4) : nwa098
- Huang D Y, Badro J, Brodholt J, Li Y G. 2019. Ab initio molecular dynamics investigation of molten Fe-Si-O in Earth's core. *Geophysical Research Letters*, 46(12) : 6397-6405
- Hwang H, Seoung D, Lee Y, Liu Z X, Liermann H. P., Cynn H, Vogt T, Kao C C, Mao H K. 2017. A role for subducted super-hydrated kaolinite in Earth's deep water cycle. *Nature Geoscience*, 10(12) : 947-953
- Ishizawa N, Setoguchi H, Yanagisawa K. 2013. Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled. *Scientific Reports*, 3: 2832
- Ishizawa N. 2014. Calcite V: A hundred-year-old mystery has been solved. *Powder Diffraction*, 29(S1) : S19-S23
- Isshiki M, Irifune T, Hirose K, Ono S, Ohishi Y, Watanuki T, Nishibori E, Takata M, Sakata M. 2004. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*, 427(6969) : 60-63
- Kamada S, Ohtani E, Terasaki H, Sakai T, Miyahara M, Ohishi Y, Hirao N. 2012. Melting relationships in the Fe-Fe₃S system up to the outer core conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 359-360: 26-33
- Kamada S, Terasaki H, Ohtani E, Sakai T, Kikegawa T, Ohishi Y, Hirao N, Sata N, Kondo T. 2010. Phase relationships of the Fe-FeS system in conditions up to the Earth's outer core. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1-2) : 94-100
- Kaminsky F, Wirth R, Matsyuk S, Schreiber A, Thomas R. 2009. Nyereite and nahcolite inclusions in diamond: Evidence for lower-mantle carbonatitic magmas. *Mineralogical Magazine*, 73(5) : 797-816
- Karato S. 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*, 347(6290) : 272-273
- Kato C, Umemoto K, Ohta K, Tagawa S, Hirose K, Ohishi Y. 2020. Stability of fcc phase FeH to 137 GPa. *American Mineralogist*, 105(6) : 917-921
- Keppeler H, Bolfan-Casanova N. 2006. Thermodynamics of water solubility and partitioning. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62(1) : 193-230
- Klotz S, Chervin J C, Munsch P, Le Marchand G. 2009. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7) : 075413
- Komabayashi T, Pesce G, Morard G, Antonangeli D, Sinmyo R, Mezouar M. 2019. Phase transition boundary between fcc and hcp structures in Fe-Si alloy and its implications for terrestrial planetary cores. *American Mineralogist*, 104(1) : 94-99
- Komabayashi T. 2014. Thermodynamics of melting relations in the system Fe-FeO at high pressure: Implications for oxygen in the Earth's core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119(5) : 4164-4177
- Kraft S, Knittle E, Williams Q. 1991. Carbonate stability in the Earth's mantle: A vibrational spectroscopic study of aragonite and dolomite at high pressures and temperatures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 96(B11) : 17997-18009
- Kutcherov V G, Dmitrievsky A N, Ivanov K S, Serovaiskii A Y. 2020. The deep hydrocarbon cycle: From subduction to mantle upwelling. *Doklady Earth Sciences*, 492(1) : 338-341
- Li J, Zhu F, Liu J C, Dong J J. 2020. Reactive preservation of carbonate in Earth's mantle transition zone. In: Manning C E, Lin J F, Mao W L, eds. *Carbon in Earth's Interior*. *Geophysical Monograph*, 167-177
- Li S G, Yang W, Ke S, Meng X N, Tian H C, Xu L J, He Y S, Huang J, Wang X C, Xia Q K, Sun W D, Yang X Y, Ren Z Y, Wei H Q, Liu Y S, Meng F C, Yan J. 2017a. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in eastern China. *National Science Review*, 4(1) : 111-120
- Li X Y, Zhang Z G, Lin J F, Ni H W, Prakapenka V B, Mao Z. 2018. New high-pressure phase of CaCO₃ at the topmost lower mantle: Implication for the deep-mantle carbon transportation. *Geophysical Research Letters*, 45(3) : 1355-1360
- Li Y G, Vočadlo L, Alfè D, Brodholt J. 2019. Carbon partitioning between the Earth's inner and outer core. *Journal of Geophysical Research*

- search; *Solid Earth*, 124(12): 12812–12824
- Li Z Y, Li J, Lange R, Liu J C, Militzer B. 2017b. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 395–402
- Li Z, Stackhouse S. 2020. Iron-rich carbonates stabilized by magnetic entropy at lower mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 531: 115959
- Lin J F, Liu J, Jacobs C, Prakapenka V B. 2012. Vibrational and elastic properties of ferromagnesite across the electronic spin-pairing transition of iron. *American Mineralogist*, 97(4): 583–591
- Liu C J, Zheng H F, Wang D J. 2017a. Raman spectroscopic study of calcite III to aragonite transformation under high pressure and high temperature. *High Pressure Research*, 37(4): 545–557
- Liu J, Caracas R, Fan D W, Bobocoiu E, Zhang D Z, Mao W L. 2016a. High-pressure compressibility and vibrational properties of (Ca, Mn)CO₃. *American Mineralogist*, 101(12): 2723–2730
- Liu J, Hu Q Y, Bi W L, Yang L X, Xiao Y M, Chow P, Meng Y, Prakapenka V B, Mao H K, Mao W L. 2019. Altered chemistry of oxygen and iron under deep Earth conditions. *Nature Communications*, 10(1): 153
- Liu J, Hu Q Y, Kim D Y, Wu Z Q, Wang W Z, Xiao Y M, Chow P, Meng Y, Prakapenka V B, Mao H K, Mao W L. 2017b. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones. *Nature*, 551(7681): 494–497
- Liu J, Lin J F, Mao Z, Prakapenka V B. 2014. Thermal equation of state and spin transition of magnesiosiderite at high pressure and temperature. *American Mineralogist*, 99(1): 84–93
- Liu J, Lin J F, Prakapenka V B, Prescher C, Yoshino T. 2016b. Phase relations of Fe₃C and Fe₇C₃ up to 185 GPa and 5200 K: Implication for the stability of iron carbide in the Earth's core. *Geophysical Research Letters*, 43(24): 12415–12444
- Liu J, Lin J F, Prakapenka V B. 2015. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier. *Scientific Reports*, 5: 7640
- Liu J, Sun Y, Lv C J, Zhang F, Fu S Y, Prakapenka V B, Wang C Z, Ho K M, Lin J F, Wentzcovitch R M. 2021a. Iron-rich Fe-O compounds with closest-packed layers at core pressures. arXiv: 2110.00524
- Liu J, Wang C X, Lv C J, Su X W, Liu Y J, Tang R L, Chen J H, Hu Q Y, Mao H K, Mao W L. 2021b. Evidence for oxygenation of Fe-Mg oxides at mid-mantle conditions and the rise of deep oxygen. *National Science Review*, 8(4): nwa096
- Lobanov S S, Dong X, Martirosyan N S, Samtsevich A I, Stevanovic V, Gavryushkin P N, Litasov K D, Greenberg E, Prakapenka V B, Oganov A R, Goncharov A F. 2017. Raman spectroscopy and X-ray diffraction of *sp*³ CaCO₃ at lower mantle pressures. *Physical Review B*, 96(10): 104101
- Lobanov S S, Goncharov A F. 2020. Pressure-induced *sp*²–*sp*³ transitions in carbon-bearing phases. In: Manning C E, Lin J F, Mao W L, eds. *Carbon in Earth's Interior*. Geophysical Monograph, 1–9
- Lobanov S S, Zhu Q, Holtgrewe N, Prescher C, Prakapenka V B, Oganov A R, Goncharov A F. 2015. Stable magnesium peroxide at high pressure. *Scientific Reports*, 5: 13582
- Lord O T, Walter M J, Dasgupta R, Walker D, Clark S M. 2009. Melting in the Fe-C system to 70 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(1–2): 157–167
- Lv M D, Dorfman S M, Badro J, Borensztajn S, Greenberg E, Prakapenka V B. 2021. Reversal of carbonate-silicate cation exchange in cold slabs in Earth's lower mantle. *Nature Communications*, 12(1): 1712
- Mao H K, Hu Q Y, Yang L X, Liu J, Kim D Y, Meng Y, Zhang L, Prakapenka V B, Yang W G, Mao W L. 2017. When water meets iron at Earth's core-mantle boundary. *National Science Review*, 4(6): 870–878
- Mao H K, Mao W L. 2020. Key problems of the four-dimensional Earth system. *Matter and Radiation at Extremes*, 5(3): 038102
- Mao Z, Armentrout M, Rainey E, Manning C E, Dera P, Prakapenka V B, Kavner A. 2011. Dolomite III: A new candidate lower mantle carbonate. *Geophysical Research Letters*, 38(22): L22303
- Mashino I, Miozzi F, Hirose K, Morard G, Sinmyo R. 2019. Melting experiments on the Fe-C binary system up to 255 GPa: Constraints on the carbon content in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 515: 135–144
- Mei S, Kohlstedt D L. 2000. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates: 1. Diffusion creep regime. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B9): 21457–21469
- Merlini M, Cerantola V, Gatta G D, Gemmi M, Hanfland M, Kupenko I, Lotti P, Müller H, Zhang L. 2017. Dolomite-IV: Candidate structure for a carbonate in the Earth's lower mantle. *American Mineralogist*, 102(8): 1763–1766
- Merlini M, Crichton W A, Hanfland M, Gemmi M, Müller H, Kupenko I, Dubrovinsky L. 2012a. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(34): 13509–13514
- Merlini M, Hanfland M, Crichton W A. 2012b. CaCO₃-III and CaCO₃-VI, high-pressure polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 333–334: 265–271
- Miozzi F, Morard G, Antonangeli D, Baron M A, Boccato S, Pakhomova A, Garbarino G, Mezouar M, Fiquet G. 2020. Eutectic melting of Fe-3 at% Si-4 at% C up to 200 GPa and implications for the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 544: 116382
- Mookherjee M, Nakajima Y, Steinle-Neumann G, Glazyrin K, Wu X, Dubrovinsky L, McCammon C, Chumakov A. 2011. High-pressure behavior of iron carbide (Fe₇C₃) at inner core conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 116(B4): B04201
- Morard G, Andrault D, Antonangeli D, Nakajima Y, Auzende A L, Boulard E, Cervera S, Clark A, Lord O T, Siebert J, Svitlyk V, Garbarino G, Mezouar M. 2017. Fe-FeO and Fe-Fe₃C melting relations at Earth's core-mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core. *Earth and Planetary Science Letters*, 473: 94–103
- Morard G, Andrault D, Guignot N, Sanloup C, Mezouar M, Petitgirard S, Fiquet G. 2008a. *In situ* determination of Fe-Fe₃S phase dia-

- gram and liquid structural properties up to 65 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3-4): 620-626
- Morard G, Katsura T. 2010. Pressure-temperature cartography of Fe-S-Si immiscible system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12): 3659-3667
- Morard G, Sanloup C, Guillot B, Fiquet G, Mezouar M, Perrillat J P, Garbarino G, Mibe K, Komabayashi T, Funakoshi K. 2008b. In situ structural investigation of Fe-S-Si immiscible liquid system and evolution of Fe-S bond properties with pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B10): B10205
- Mori Y, Ozawa H, Hirose K, Sinmyo R, Tateno S, Morard G, Ohishi Y. 2017. Melting experiments on Fe-Fe₃S system to 254 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 464: 135-141
- Ni H W, Zheng Y F, Mao Z, Wang Q, Chen R X, Zhang L. 2017. Distribution, cycling and impact of water in the Earth's interior. *National Science Review*, 4(6): 879-891
- Nishi M, Irifune T, Tsuchiya J, Tange Y, Nishihara Y, Fujino K, Higo Y. 2014. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nature Geoscience*, 7(3): 224-227
- Oganov A R, Ono S, Ma Y M, Glass C W, Garcia A. 2008. Novel high-pressure structures of MgCO₃, CaCO₃ and CO₂ and their role in Earth's lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 273(1-2): 38-47
- Ohta K, Cohen R E, Hirose K, Haule K, Shimizu K, Ohishi Y. 2012. Experimental and theoretical evidence for pressure-induced metallization in FeO with rocksalt-type structure. *Physical Review Letters*, 108(2): 026403
- Ohtani E. 2020. The role of water in Earth's mantle. *National Science Review*, 7(1): 224-232
- Oka K, Hirose K, Tagawa S, Kidokoro Y, Nakajima Y, Kuwayama Y, Morard G, Coudurier N, Fiquet G. 2019. Melting in the Fe-FeO system to 204 GPa: Implications for oxygen in Earth's core. *American Mineralogist*, 104(11): 1603-1607
- Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y. 2007. High-pressure transition of CaCO₃. *American Mineralogist*, 92(7): 1246-1249
- Ozawa H, Hirose K, Suzuki T, Ohishi Y, Hirao N. 2013. Decomposition of Fe₃S above 250 GPa. *Geophysical Research Letters*, 40(18): 4845-4849
- Ozawa H, Hirose K, Yonemitsu K, Ohishi Y. 2016. High-pressure melting experiments on Fe-Si alloys and implications for silicon as a light element in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 456: 47-54
- Ozawa H, Takahashi F, Hirose K, Ohishi Y, Hirao N. 2011. Phase transition of FeO and stratification in Earth's outer core. *Science*, 334(6057): 792-794
- Palaich S E M, Heffern R A, Hanfland M, Lausi A, Kavner A, Manning C E, Merlini M. 2016. High-pressure compressibility and thermal expansion of aragonite. *American Mineralogist*, 101(7): 1651-1658
- Pamato M G, Myhill R, Ballaran T B, Frost D J, Heidelbach F, Miyajima N. 2015. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. *Nature Geoscience*, 8(1): 75-79
- Peacock S A. 1990. Fluid processes in subduction zones. *Science*, 248(4953): 329-337
- Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507(7491): 221-224
- Pépin C M, Dewaele A, Geneste G, Loubeyre P, Mezouar M. 2014. New iron hydrides under high pressure. *Physical Review Letters*, 113(26): 265504
- Pépin C M, Geneste G, Dewaele A, Mezouar M, Loubeyre P. 2017. Synthesis of FeH₅: A layered structure with atomic hydrogen slabs. *Science*, 357(6349): 382-385
- Pickard C J, Needs R J. 2015. Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures. *Physical Review B*, 91(10): 104101
- Pippinger T, Miletich R, Merlini M, Lotti P, Schouwink P, Yagi T, Crichton W A, Hanfland M. 2015. Puzzling calcite-III dimorphism: Crystallography, high-pressure behavior, and pathway of single-crystal transitions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(1): 29-43
- Plank T, Manning C E. 2019. Subducting carbon. *Nature*, 574(7778): 343-352
- Sakamaki K, Takahashi E, Nakajima Y, Nishihara Y, Funakoshi K, Suzuki T, Fukai Y. 2009. Melting phase relation of FeH up to 20 GPa: Implication for the temperature of the Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174(1-4): 192-201
- Sanchez-Valle C, Ghosh S, Rosa A D. 2011. Sound velocities of ferromagnesian carbonates and the seismic detection of carbonates in eclogites and the mantle. *Geophysical Research Letters*, 38(24): L24315
- Santillán J, Catalli K, Williams Q. 2005. Letter: An infrared study of carbon-oxygen bonding in magnesite to 60 GPa. *American Mineralogist*, 90(10): 1669-1673
- Schmandt B, Jacobsen S D, Becker T W, Liu Z X, Dueker K G. 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science*, 344(6189): 1265-1268
- Shibazaki Y, Ohtani E, Fukui H, Sakai T, Kamada S, Ishikawa D, Tsutsui S, Baron A Q R, Nishitani N, Hirao N, Takemura K. 2012. Sound velocity measurements in dhcp-FeH up to 70 GPa with inelastic X-ray scattering: Implications for the composition of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314: 79-85
- Skorodumova N V, Belonoshko A B, Huang L M, Ahuja R, Johansson B. 2005. Stability of the MgCO₃ structures under lower mantle conditions. *American Mineralogist*, 90(5-6): 1008-1011
- Smyth J R. 1987. B-Mg₂SiO₄: A potential host for water in the mantle? *American Mineralogist*, 72(11): 1051-1055
- Solomatova N V, Asimow P D. 2018. First-principles calculations of high-pressure iron-bearing monoclinic dolomite and single-cation carbonates with internally consistent Hubbard *U*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 45(3): 293-302
- Solopova N A, Dubrovinsky L, Spivak A V, Litvin Y A, Dubrovinskaia

- N. 2015. Melting and decomposition of MgCO_3 at pressures up to 84 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(1): 73–81
- Spivak A V, Dubrovinskii L S, Litvin Y A. 2011. Congruent melting of calcium carbonate in a static experiment at 3500 K and 10–22 GPa: Its role in the genesis of ultradeep diamonds. *Doklady Earth Sciences*, 439(2): 1171–1174
- Spivak A V, Litvin Y A, Ovsyannikov S V, Dubrovinskaya N A, Dubrovinsky L S. 2012. Stability and breakdown of $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ melt associated with formation of ^{13}C -diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K. *Journal of Solid State Chemistry*, 191: 102–106
- Stewart A J, Schmidt M W, Van Westrenen W, Liebske C. 2007. Mars: A new core-crystallization regime. *Science*, 316(5829): 1323–1325
- Sun W D, Hawkesworth C J, Yao C, Zhang C C, Huang R F, Liu X, Sun X L, Ireland T, Song M S, Ling M X, Ding X, Zhang Z F, Fan W M, Wu Z Q. 2018. Carbonated mantle domains at the base of the Earth's transition zone. *Chemical Geology*, 478: 69–75
- Takahashi S, Ohtani E, Sakai T, Kamada S, Ozawa S, Sakamaki T, Miyahara M, Ito Y, Hirao N, Ohishi Y. 2020. Phase and melting relations of Fe_3C to 300 GPa and carbon in the core. In: Manning C E, Lin J F, Mao W L (eds.). *Carbon in Earth's Interior*. *Geophysical Monograph*, 25–36
- Tao R B, Fei Y W. 2021. Recycled calcium carbonate is an efficient oxidation agent under deep upper mantle conditions. *Communications Earth & Environment*, 2(1): 45
- Tao R B, Zhang L F, Fei Y W, Liu Q. 2014. The effect of Fe on the stability of dolomite at high pressure: Experimental study and petrological observation in eclogite from southwestern Tianshan, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 253–267
- Tateno S, Hirose K, Ohishi Y, Tatsumi Y. 2010. The structure of iron in Earth's inner core. *Science*, 330(6002): 359–361
- Tateno S, Kuwayama Y, Hirose K, Ohishi Y. 2015. The structure of Fe-Si alloy in Earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 418: 11–19
- Tateno S, Ozawa H, Hirose K, Suzuki T, I-Kawaguchi S, Hirao N. 2019. Fe_2S : The most Fe-rich iron sulfide at the Earth's inner core pressures. *Geophysical Research Letters*, 46(21): 11944–11949
- Thompson S, Komabayashi T, Breton H, Suehiro S, Glazyrin K, Pakhomova A, Ohishi Y. 2020. Compression experiments to 126 GPa and 2500 K and thermal equation of state of Fe_3S : Implications for sulphur in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 534: 116080
- Tschauner O, Huang S, Greenberg E, Prakapenka V B, Ma C, Rossman G R, Shen A H, Zhang D, Newville M, Lanzirotti A, Tait K. 2018. Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science*, 359(6380): 1136–1139
- Tsuno K, Ohtani E, Terasaki H. 2007. Immiscible two-liquid regions in the Fe-O-S system at high pressure: Implications for planetary cores. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 160(1): 75–85
- van Keken P E, Hacker B R, Syracuse E M, Abers G A. 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H_2O from subducting slabs worldwide. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 116(B1): B01401
- Vennari C E, Williams Q. 2018. A novel carbon bonding environment in deep mantle high-pressure dolomite. *American Mineralogist*, 103(1): 171–174
- Vočadlo L, Alfè D, Gillan M J, Wood I G, Brodholt J P, Price G D. 2003. Possible thermal and chemical stabilization of body-centred-cubic iron in the Earth's core. *Nature*, 424(6948): 536–539
- Wang A L, Pasteris J D, Meyer H O A, Dele-Duboi M L. 1996. Magnetite-bearing inclusion assemblage in natural diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 141(1–4): 293–306
- Wang D J, Mookherjee M, Xu Y S, Karato S I. 2006. The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature*, 443(7114): 977–980
- Wang X J, Chen L H, Hofmann A W, Hanyu T, Kawabata H, Zhong Y, Xie L W, Shi J H, Miyazaki T, Hirahara Y, Takahashi T, Senda R, Chang Q, Vaglarov B S, Kimura J I. 2018. Recycled ancient ghost carbonate in the Pitcairn mantle plume. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(35): 8682–8687
- Wang Z H, Shi F, Zhang J F. 2020. Effects of water on the rheology of dominant minerals and rocks in the continental lower crust: A review. *Journal of Earth Science*, 31(6): 1170–1182
- Weerasinghe G L, Pickard C J, Needs R J. 2015. Computational searches for iron oxides at high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(45): 455501
- Williams Q, Collerson B, Knittle E. 1992. Vibrational spectra of magnetite (MgCO_3) and calcite-III at high pressures. *American Mineralogist*, 77(11–12): 1158–1165
- Wood B J. 1993. Carbon in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3–4): 593–607
- Xia Q K, Liu J, Kovács I, Hao Y T, Li P, Yang X Z, Chen H, Sheng Y M. 2019. Water in the upper mantle and deep crust of eastern China: Concentration, distribution and implications. *National Science Review*, 6(1): 125–144
- Yang X, Keppler H, Li Y. 2016. Molecular hydrogen in mantle minerals. *Geochemical Perspectives Letters*, 2(2): 160–168
- Yao C, Wu Z Q, Zou F, Sun W D. 2018. Thermodynamic and elastic properties of magnesite at mantle conditions: First-principles calculations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(8): 2719–2731
- Yuan H S, Zhang L, Ohtani E, Meng Y, Greenberg E, Prakapenka V B. 2019. Stability of Fe-bearing hydrous phases and element partitioning in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in Earth's lowermost mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 524: 115714
- Yuan L, Ohtani E, Ikuta D, Kamada S, Tsuchiya J, Naohisa H, Ohishi Y, Suzuki A. 2018. Chemical reactions between Fe and H_2O up to megabar pressures and implications for water storage in the Earth's mantle and core. *Geophysical Research Letters*, 45(3): 1330–1338
- Zhang J R, Lv J, Li H F, Feng X L, Lu C, Redfern S A T, Liu H Y, Chen C F, Ma Y M. 2018a. Rare helium-bearing compound FeO_2He stabilized at deep-earth conditions. *Physical Review Let-*

- ters, 121(25): 255703
- Zhang L, Yuan H S, Meng Y, Mao H K. 2018b. Discovery of a hexagonal ultradense hydrous phase in (Fe,Al)OOH. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 115(12): 2908-2911
- Zhang S T, Lin J Y, Wang Y C, Yang G C, Bergara A, Ma Y M. 2018c. Nonmetallic FeH₆ under high pressure. The Journal of Physical Chemistry C, 122(22): 12022-12028
- Zhang Y G, Yin Q Z. 2012. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109(48): 19579-19583
- Zhang Z G, Mao Z, Liu X, Zhang Y G, Brodholt J. 2018d. Stability and reactions of CaCO₃ polymorphs in the Earth's deep mantle. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 123(8): 6491-6500
- Zhao C S, Lv C J, Xu L X, Liang L, Liu J. 2021. Raman signatures of the distortion and stability of MgCO₃ to 75 GPa. American Mineralogist, 106(3): 367-373
- Zhao C S, Xu L X, Gui W B, Liu J. 2020. Phase stability and vibrational properties of iron-bearing carbonates at high pressure. Minerals, 10(12): 1142
- Zinkevich M, Mattern N, Handstein A, Gutfleisch O. 2002. Thermodynamics of Fe-Sm, Fe-H, and H-Sm systems and its application to the hydrogen-disproportionation-desorption-recombination (HDDR) process for the system Fe₁₇Sm₂-H₂. Journal of Alloys and Compounds, 339(1-2): 118-139
- 刘勇胜, 陈春飞, 何德涛, 陈唯. 2019. 俯冲带地球深部碳循环作用. 中国科学: 地球科学, 49(12): 1982-2003
- 张立飞, 陶仁彪, 朱建江. 2017. 俯冲带深部碳循环: 问题与探讨. 矿物岩石地球化学通报, 36(2): 185-196
- 章军锋, 王春光, 续海金, 王超, 许文良. 2015. 俯冲隧道中的部分熔融和壳幔相互作用: 实验岩石学制约. 中国科学: 地球科学, 45(9): 1270-1284
- 郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 张少兵. 2016. 俯冲带中的水迁移. 中国科学: 地球科学, 46(3): 253-286

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:张兴春)

·招聘信息·

【编者的话】为丰富信息量,体现学会为广大会员和科技工作者服务的宗旨,本刊特设“招聘信息”栏目。该栏目将辑近期国内主要地学科研单位、高校人才需求的有关信息,方便广大会员和有流动需求的科技工作者查询。同时欢迎我会会员和广大科技人员为本刊提供信息;kydhtb@vip.skleg.cn。

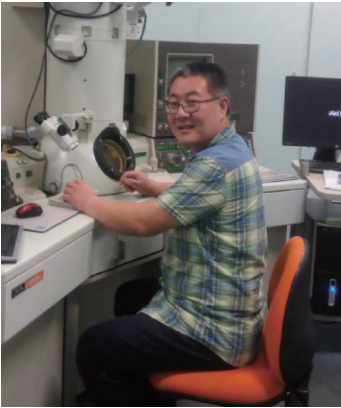
博士后招聘信息:

1. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)2022年招聘博士后启事,详情请参阅:
<http://www.gmlab.ac.cn/>
2. 中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心博士后招聘启事。详见:
http://www.sjziam.cas.cn/xwdt/rczp/202203/t20220321_6401537.html
3. 大连海事大学2022年博士后招聘公告启事,详情请参阅:
<http://reb.dlmu.edu.cn>

教学/科研岗位招聘信息:

1. 浙江海洋大学2022年诚聘海内外高层次人才启事,详情请参阅:
<http://hr.zjou.edu.cn/info/1013/1632.htm>
2. 合肥综合性国家科学中心能源研究院2022年诚聘海内外优秀人才公告,详情请参阅:
<http://www.ie.ah.cn>
3. 南京航空航天大学天目湖校区2022年诚聘海内外优秀人才公告,详情请参阅:
<http://rsc.nuaa.edu.cn/2022/0314/c381a277419/page.htm>
4. 大连海洋大学2022年公开招聘高层次人才公告,详情请参阅:
http://www.lnrsk.com/html/kaoshidongtai/sydw_zhaopingonggao/3337.html
5. 中国科学院声学研究所2022年科技、支撑类岗位招聘启事,详情请参阅:
www.ioa.cas.cn

(杨志军 辑)



刘冬, 1981 年生, 中国科学院广州地球化学研究所研究员。从事矿物学研究, 研究方向为矿物结构和表-界面作用及矿物资源高效利用。已主持国家自然科学基金 5 项、广东省自然科学基金 2 项。2016 年获

广东省自然科学杰出青年基金, 2018 年获广东省科学技术一等奖。获第 18 届“侯德封”矿物岩石地球化学青年科学家奖(2020 年), 入选“广东特支计划”科技创新青年拔尖人才(2017 年)和“涂光炽”青年人才(2015 年)。在 *Nature Communications*、*Geochimica et Cosmochimica Acta*、*American Mineralogist*、*Applied Clay Science*、*Chemical Geology* 和 *Langmuir* 等主流期刊上发表 SCI 论文 80 余篇, SCI 引用逾 3000 次 (h-index: 32), 2 篇论文入选 ESI “TOP 1%” 高被引论文; 参与撰写英文专著 1 部。授权国家发明专利 11 项。任国际 SCI 期刊 *Minerals* 和 *Scientific Reports* 编委。代表性学术成果包括: (1) 发现湖相硅藻蛋白石是地球重要“铝汇”, 发现和揭示了一种新的硅-铝-碳共循环机制。(2) 发现了硅藻蛋白石表面金属氧化物膜的存在和形成机制, 更新了对硅藻蛋白石矿物性质的认识。(3) 建立了一种矿物表面固体酸性探测的新方法, 阐释了矿物固体酸性的成因和机理; 揭示了高压下甲烷在黏土矿物中的赋存机制。其中, 硅藻蛋白石“铝汇”作用及其效应的成果 2019 年入选国家自然科学基金委资助的“亮点成果”。中国科学院广州地球化学研究所将该成果作为 2019 年年度代表性成果

(位列三项成果中的首项入选) 报送中国科学院。中国科学报、科学网等主流科技媒体进行了专文报道。中国矿物岩石地球化学学会在其主页作为重要成果进展对该工作进行了报道。2020 年获中国矿物岩石地球化学学会第 18 届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。



刘锦, 1984 年生, 北京高压科学研究中心研究员, 博士生导师, 美国矿物学会会士。主要从事高压矿物物理研究工作, 聚焦“地球深部关键挥发分循环过程和效应”这一核心科学问题, 开展

金刚石压砧高温高压实验测定碳酸盐、含水相、地核铁合金等深部矿物的高压相变和状态方程、波速、熔融及热输运性质等, 探索深部碳氢氧挥发分赋存状态、内部结构异常成因, 以及地核物质组成与地磁场演化。发表国际 SCI 论文 70 余篇, 其中以第一/通讯作者在 *Nature*、*NSR*、*Nature Geosci*、*Nature Commun*、*PNAS*、*PRL*、*GRL*、*JGR* 等期刊上发表 35 篇, 谷歌学术引用 3000 余次。目前担任 *Matter and Radiation at Extremes* 和 *Minerals* 期刊编委。多次受邀在国际高压科学技术大会和美国地球物理学会年会上作报告。2018 年引进的海外高层次人才, 获第 18 届侯德封青年科学家奖、美国矿物学会 MSA 杰出青年奖(2020)、国际高压科学技术促进会 Jamieson Award(2019) 等。2020 年获中国矿物岩石地球化学学会第 18 届侯德封矿物岩石地球化学青年 S 科学家奖。