



地幔过渡带 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系的新含水相

王宝云^{1*}, 刘锦^{2†}, 付苏宇³, 肖璞⁴, 李立⁴, 丁兴⁵, 肖万生⁵

1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300;

2. 北京高压科学研究中心, 北京 100193;

3. Department of Earth and Planetary Science, the University of Tokyo, Tokyo 1130033, Japan;

4. 中国科学院广州地球化学研究所同位素国家重点实验室, 广州 510640;

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

* 通讯作者, E-mail: wangbaoyun1992@163.com

† 通讯作者, E-mail: jin.liu@hpstar.ac.cn

收稿日期: 2022-08-25; 收修改稿日期: 2022-11-07; 接受日期: 2022-11-20; 网络版发表日期: 2023-03-22

铜仁学院博士研究基金项目(编号: trxyDH2201)、中国科学院战略性先导科技专项项目(编号: XDB42000000)和国家重点研发计划项目(编号: 2019YFA0708502)资助

摘要 俯冲板片是地表水进入深部地幔的潜在载体, 而含水矿物是其中的关键所在. 因此, 新含水相的发现对认识整个地球内部的水循环过程及效应具有重要意义. 研究使用2500吨Sakura型多面顶大压机在 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系合成了两个新的含水相, $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$ 和 $\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$ (以下分别记为Psi相和Phi相), 合成条件是15.5GPa、1400℃和17.5GPa、1600℃. Cr^{3+} 的荧光光谱显示Psi相在687、693和705nm有特征峰, 而Phi相在691、696和708nm有特征峰. 单晶X射线衍射(SCXRD)结构精修表明两相属于单斜晶系(空间群 $P2_1$), 其理想化学式分别为 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$ 和 $\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$. 在常压300K条件, Psi相的晶格参数为 $a=(9.4168\pm0.0016)\text{\AA}$ 、 $b=(4.3441\pm0.0007)\text{\AA}$ 、 $c=(9.4360\pm0.002)\text{\AA}$ 和 $\beta=(119.726\pm0.005)^\circ$; 而常压250K条件下, Phi相的晶格参数为 $a=(7.2549\pm0.0018)\text{\AA}$ 、 $b=(4.3144\pm0.001)\text{\AA}$ 、 $c=(8.0520\pm0.002)\text{\AA}$ 和 $\beta=(101.740\pm0.009)^\circ$. 电子探针分析(EPMA)显示Psi相和Phi相的化学成分分别为 $\text{Al}_{1.99}\text{Si}_{0.85}\text{O}_6\text{H}_{2.62}$ 和 $\text{Al}_{5.58}\text{Si}_{2.81}\text{O}_{18}\text{H}_{8.03}$, 与从SCXRD测试得到的理想化学式略有偏差. 这可能是在合成条件下, 晶体结构中Al和Si无序或被H取代造成的. 研究表明, Psi相和Phi相是地幔过渡带上部潜在的水载体, 为理解深部水在这一区域如何赋存与分布提供了新的见解.

关键词 新含水相, 地幔过渡带, Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系, $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$, $\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$

1 引言

水可以显著地影响地球深部物质的物理化学性质, 从而在地球的演化和动力学过程中发挥关键作用

(Ohtani, 2020). 它可以被俯冲板片中不同的含水相从地球表面带到地幔深部(Ohtani, 2015, 2021). 此外, 来自地球深部的金刚石中的矿物包裹体和地球物理观测表明, 地幔过渡带至少在局部是富水的(Wang等, 2006;

中文引用格式: 王宝云, 刘锦, 付苏宇, 肖璞, 李立, 丁兴, 肖万生. 2023. 地幔过渡带 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系的新含水相. 中国科学: 地球科学, 53(4): 714–722, doi: 10.1360/N072022-0246

英文引用格式: Wang B, Liu J, Fu S, Xiao P, Li L, Ding X, Xiao W. 2023. New hydrous phases in the Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system under the mantle transition zone conditions. Science China Earth Sciences, 66(4): 730–737, <https://doi.org/10.1007/s11430-022-1033-2>

Wirth等, 2007; Pearson等, 2014; Liu等, 2018; Tschauner等, 2018). 大量的高温高压实验研究表明, $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的高密度含水镁硅酸盐相(DHMS相)是潜在的含水载体(Komabayashi等, 2004). 在DHMS相中, Mg-D相(化学式 $\text{Mg}_3\text{SiO}_6\text{H}_2$)和H相(化学式 MgSiO_4H_2)是两个最重要的含水相, 它们可以沿着冷俯冲地温梯度稳定到44~60 GPa(Ohtani等, 2014; Shieh等, 1998). 最近的研究表明, 在DHMS相中加入Al元素可以显著地拓宽它们在地幔深部温压条件下的热稳定性(Pamato等, 2015; Kakizawa等, 2018; Xu等, 2021). 特别是, Pamato等(2015)报道在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中的铝端元D相(Al-D相, 化学式 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$), 可以在与下地幔最顶层部对应压力下稳定到2100℃, 为地幔深部稳定的潜在含水相提供了新认识.

除了Al-D相, Egg相(化学式 AlSiO_4H)、羟基黄玉 I 相(化学式 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$)及其高压相(羟基黄玉 II 相)是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中在地幔过渡带温压条件下稳定的三个含水相(Fukuyama等, 2017; Ono, 1999; Xue等, 2010). Ono(1999)研究表明, 羟基黄玉 I 相会在地幔过渡带顶部分解, 而Xue等(2010)在13.5~14.0 GPa和1300~1500℃下合成了羟基黄玉 II 相. 值得注意的是, 羟基黄玉 I 相和羟基黄玉 II 相的理想化学式与Al-D相($\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$)相同. 尽管目前Egg相、羟基黄玉 I 相和羟基黄玉 II 相的相关系已经得到充分研究(Ono, 1999; Sano等, 2004; Xue等, 2010), 但羟基黄玉(I 相和 II 相)与Al-D相在地幔过渡带上部对应温压条件下的相关

系还没有被探索.

为了探索 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在地幔过渡带温压条件下的相关系, 在本研究中我们使用2500吨Sakura型多面顶大压机在15.5~17.5 GPa和1400~1800℃下进行了合成实验. 我们在产物中发现了化学成分接近 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$ 和 $\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$ 的新含水相, 以下分别表示为Psi相和Phi相. 我们使用电子探针、拉曼光谱、荧光光谱和X射线衍射对它们的化学成分和晶体结构进行了详细的表征. 这些结果将增进我们对水在地幔过渡带中的赋存形式及其在地球深部循环的理解.

2 实验方法

本研究的高温高压实验在中国科学院广州地球化学研究所的2500吨Sakura型多面顶大压机上完成. 实验条件总结在表1中. 本研究使用两种粉末混合物作为初始物: 混合物1包含 CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 , 摩尔比为1:4:2; 而混合物2是用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 以2:1的摩尔比制备的. 将所需比例的混合物在玛瑙研钵中加入丙酮或酒精研磨1.5h. 这两种混合物的Si/Al摩尔比都是0.5. 然后将这两种混合物密封在金管或铂管胶囊中, 进行高温高压反应. 混合物1的最初目的是合成唐威廉姆斯石, 它是一种富含Ca的铝硅酸盐, 以沉积物和大陆地壳为初始物可在地幔过渡带的温压条件下形成(Zhai和Ito, 2008), 但在本研究中, 初始物中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 引入的水与其他氧化物反应, 产生了意想不到的含水相.

表 1 实验条件和结果

实验编号	初始物 ¹⁾	胶囊	压力(GPa)	温度(℃)	时长(h)	产物	分析方法	Al_2O_3 (wt.%)	SiO_2 (wt.%)	总含量(wt.%)
U801	混合物1	金管	17	1400	20	Egg	EPMA, Raman, XRD	41.7(2) ²⁾	47.1(3)	89.1(5)
						文石	Raman	—	—	—
U803	混合物1	金管	17.5	1600	24	Psi	EPMA, Raman, XRD	57.7(6)	28.9(3)	86.6(5)
						Phi	EPMA, Raman, XRD	54.0(6)	34.8(3)	88.8(9)
U980	混合物2	铂管	15.5	1600	10	文石	Raman	—	—	—
						黄玉 I	EPMA, Raman, XRD	60.8(6)	27.3(3)	88.1(6)
U981	混合物2	铂管	15.5	1400	11	Psi	EPMA, Raman	55.8(2)	29.5(4)	85.3(4)
						Phi	EPMA, Raman, XRD	54.1(7)	32.1(5)	86.2(10)
U991 ³⁾	混合物2	铂管	17	1800	4.5	黄玉 I	EPMA, Raman	61.8(5)	23.8(3)	85.6(8)
						黄玉 II	EPMA, Raman	63.0(7)	24.5(3)	87.5(8)

1) 初始物: 混合物1中 CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 的摩尔比为1:4:2; 混合物2中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 摩尔比为2:1. 2) 括号里的数字是不确定度的一个标准差; 41.7(2)表示 41.7 ± 0.2 . 3) 本次实验的部分产物丢失, 因此相组合可能不完备

在多面顶压机实验中, 使用的氧化镁八面体边长为14mm、碳化钨立方体的截角边长为8mm(14/8组装). 用 LaCrO_3 炉子加热, 并由热电偶($\text{W}_{95}\text{Re}_5\text{-W}_{74}\text{Re}_{26}$ 热电偶)监测温度. 在每次实验中, 首先在室温下将样品压缩到目标压力, 然后以约 33.3K min^{-1} 的加热速率加热到目标温度. 保温4~24h后(表1), 通过关闭加热器电源将样品迅速淬火到室温. 更详细的样品组装和实验步骤见Chen等(2021).

用小刀或金刚石线锯将回收的金管或铂管胶囊分成两部分. 所有的产物均由大的单晶和细小的粉末组成(网络版附图S1, <http://earthcn.scichina.com>). 由于加热时间长, 合成的单晶最大尺寸可以达到约 $900\mu\text{m}$. 随机选择几个晶粒, 用JEOL JXA-iSP100型电子探针(EPMA)测定其化学成分. 电子探针实验的加速电压为15kV、束流为5nA、束斑约为 $2\mu\text{m}$. 我们使用石榴石和透辉石分别作为铝和硅元素的标样. EPMA结果见表1.

为了确定回收产物在常温常压条件下的结构, 我们使用WITec alpha 300R型高分辨率共聚焦拉曼光谱仪(WITec GmbH, Ulm, Germany)采集拉曼光谱和荧光光谱(Zhang等, 2021). 激光波长为532nm, 光栅为300lines mm^{-1} . 为了防止样品因激光辐射而损坏, 使用的激光功率为10mW. 用同一晶粒同一位置采集拉曼光谱和荧光光谱, 光谱范围分别为 $100\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 和 $620\sim 780\text{nm}$. 光谱分辨率约为 2.5cm^{-1} (或约0.01nm). 典型的采集时间为60s, 光谱累积5~25次取平均值以提高信噪比.

在常温常压条件下, 用配备Jasco FT-IR-6100型光谱仪和Jasco IRT-5000 FT-IR型显微镜(Jasco, Tokyo, Japan)的红外光谱仪系统收集了几个双面抛光的Psi相和Phi相的晶体在 $500\sim 6500\text{cm}^{-1}$ 范围的非偏振透射红外光谱(IR). 光谱分辨率为 4cm^{-1} , 扫描200次. 根据样品的大小, 使用 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 或 $70\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$ 的光阑. 样品的厚度约为 $20\mu\text{m}$. 获得的光谱通过Paterson(1982)的方法来估计晶体中的水含量:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{X_i}{150\zeta} \int \frac{k(\bar{\nu})}{3780 - \bar{\nu}} d\bar{\nu}, \quad (1)$$

式中, $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 是含水量, 单位为ppm wt(1ppm wt= 10^{-6}); X_i 是密度因子, 单位为 cm ppm wt , 计算公式为 $X_i = 10^6 \times (18/2\rho)$, ρ 为样品的密度; $k(\bar{\nu})$ 是给定波数 $\bar{\nu}$ 的吸

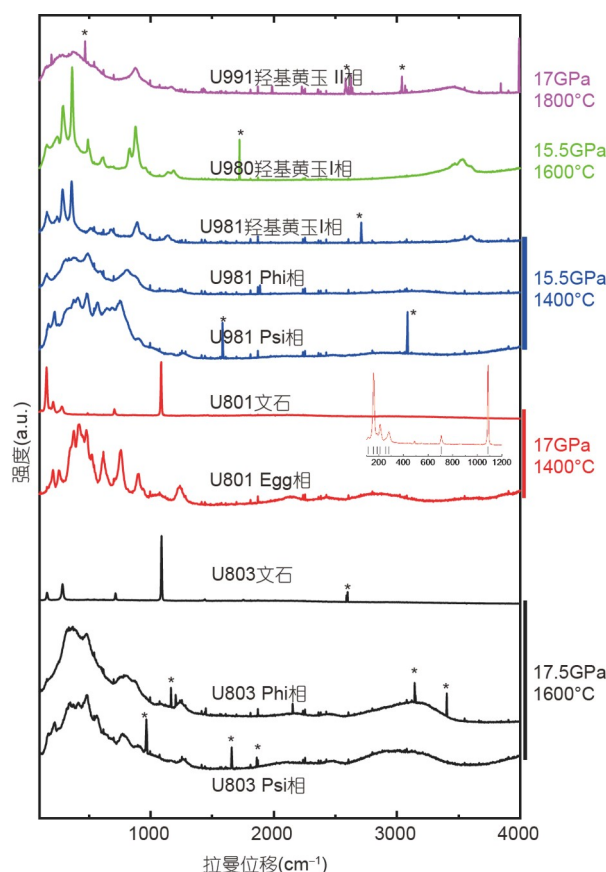


图1 每次实验产物的不同相的拉曼光谱

标有星号的尖锐峰来自于环境噪声. 插图显示了文石在 $100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 的拉曼光谱

收系数, 单位为 cm^{-1} ; ζ 是取向系数, 对于非偏振红外光谱取1/3.

单晶X射线衍射实验使用布鲁克D8 Venture衍射仪采集, 衍射仪配备有 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射源(波长为 $0.71073\text{\AA}$)、mirror optics型单色仪和Photon-III CPAD型探测器. 用布鲁克SAINT程序进行数据还原, 用SHELXT软件解析初始结构(Sheldrick, 2015b), 并用SHELXL软件精修(Sheldrick, 2015a).

3 结果与讨论

表1总结了本研究的实验条件和合成产物的化学成分. 用化学成分和拉曼光谱进行含水相的物相鉴定(图1). 在17GPa和1400°C条件下(实验编号U801), 拉曼光谱和EPMA都表明回收的晶体应该是Egg相, 拉曼光

谱具有与Xue等(2006)一致的特征峰, 其化学成分接近于理想化学式 AlSiO_4H (Schmidt等, 1998). 由于粉末的粒度很小, 我们对粉末只进行了拉曼光谱, 没测定化学成分. 在113、157、186、211、256、281、708和 1087cm^{-1} 的拉曼峰与文石的拉曼峰一致(图1)(Wang等, 2019), 表明这些粉末应该是文石(即未反应的 CaCO_3)(Ono等, 2005).

按照类似的程序, 可以确定在15.5GPa、1600℃(实验编号U980)和17GPa、1800℃条件下(实验编号U991)回收的晶体分别是羟基黄玉 I 相和羟基黄玉 II 相. 需要指出, 当用金刚石线锯切开U991实验回收的铂管胶囊时, 部分产物丢失了, 因此U991实验的产物的相组合可能是不完整的. 我们实验中羟基黄玉 I 相和 II 相存在的温压条件与 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系的早期实验相图一致(Ono, 1999; Xue等, 2010). 如图1所示, 羟基黄玉 I 相比 II 相在 $100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 显示出更清晰的拉曼峰. 前人的实验表明这可能是因为羟基黄玉 II 相结构中的阳离子分布比羟基黄玉 I 相更无序(Xue等, 2010). 在OH伸缩振动区域, 羟基黄玉 I 相有三个主要的拉曼峰, 分别在3589、3528和 3466cm^{-1} 附近, 而羟基黄玉 II 相仅在 3462cm^{-1} 附近显示一个单一的、不对称的、宽的羟基伸缩振动峰. 羟基黄玉 I 相和 II 相的拉曼峰波数与前人文献报告的一致(Xue等, 2010). 此外, U980实验和U991实验合成的羟基黄玉 I 相和 II 相的 Al_2O_3 含量高于其理论化学式 Al_2SiO_6 的 Al_2O_3 含量56.63wt.%(Wunder等, 1993). 换句话说, 我们的羟基黄玉 I 相和 II 相中的 SiO_2 含量相对较低.

有趣的是, 在17.5GPa和1600℃(实验编号U803)的产物中观察到与文石一起共存的两个新Psi相和Phi相. 在15.5GPa和1400℃的实验中(实验编号U981)也观察到了这两个新相与羟基黄玉 I 相共存. 这两个新相都在 $100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 处显示出宽峰(图1和附图S2). Psi相的化学成分为 $(57.7\pm 0.6)\text{wt.}\%$ 的 Al_2O_3 和 $(28.9\pm 0.3)\text{wt.}\%$ 的 SiO_2 , 而Phi相的化学成分为 $(54.0\pm 0.6)\text{wt.}\%$ 的 Al_2O_3 和 $(34.8\pm 0.3)\text{wt.}\%$ 的 SiO_2 . 假设亏损的重量为 H_2O , EPMA结果表明大量的水可以储存在这两个相, 这与它们晶体薄片的非偏振红外光谱在 $2000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 显示的几个宽吸收峰是一致的(图2), $2000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰通常与羟基伸缩振动有关. 根据红外光谱, 我们计算了这些晶体薄片中的水含量(图2). 很明显, 水含量总体上低于EPMA结果, 并且不同晶体薄片的水含量有很大的差异, 这可能是由Psi相和Phi相各向异性的红外吸收造成的.

我们收集了这些含水相的荧光光谱, 为观察这两个新相提供了进一步的证据(图3). 这里的荧光峰可能源于它们晶体结构中 Cr^{3+} 的自旋禁止 ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ 跃迁和自旋允许 ${}^2\text{T}_2-{}^4\text{A}_2$ 跃迁(O'Bannon和Williams, 2019). 我们推测晶体中的少量 Cr^{3+} 很可能是由多面顶大压机实验中的 LaCrO_3 炉子引入的. 前人在E相和Mg端元锰帘石的合成实验中也观察到了类似的现象(Zhang等, 2019; Bindl等, 2020). 我们的EPMA没能检测到 Cr^{3+} , 表明这些样品中的Cr含量低于仪器检测限. Psi相在687、693和705nm处有峰, 而Phi相在691、696和708nm处有明显的峰. 这两个新含水相具有与Egg相、羟基黄

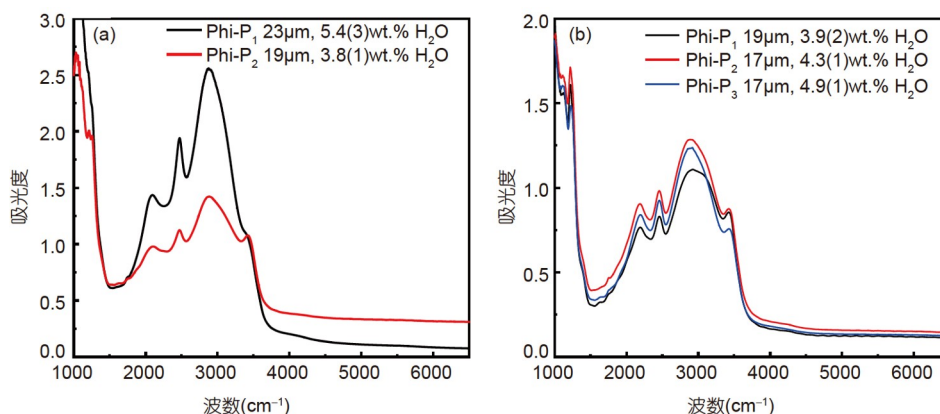


图2 Psi相和Phi相单晶样品的非偏振透射红外光谱

(a) Psi相; (b) Phi相. 样品以随机的晶体学方向进行了双面抛光, 晶体厚度单位为 μm , 水含量用Paterson(1982)的方法计算

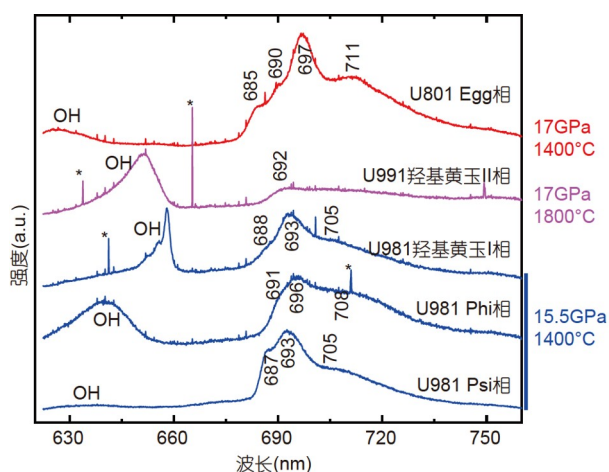


图3 本研究获得的不同含水相的典型荧光光谱
标有星号的尖锐峰来自于环境噪声

玉I相和II相不同的荧光峰, 因此在未来的工作中可用荧光特征峰来鉴定Psi相和Phi相。

此外, 我们对两个新含水相的晶体开展了单晶XRD实验, 以获得它们的晶格参数和晶体结构。Al、

Si和O原子及其位置用SHELXT软件解析, 并用SHELXL软件进行精修(Sheldrick, 2015a, 2015b)。H原子是由差分傅里叶图中的残余峰确定的。表2给出了数据收集和结构精修的参数。两相的晶体结构文件(cif)可在本文的网络版附录中找到。详细的原子坐标、位置占有率和各向异性位移参数见网络版附表S1、S2。图4是Psi相和Phi相的晶体结构图。两相都是由 AlO_6 和 SiO_6 八面体构成。八面体的键长和计算出的价键见附表S3、S4。可以看出, 一些八面体中Si-O和Al-O的平均键长比离子半径预测的要大, 这可能是由于Al和Si在其八面体中的部分占有率造成的。根据结构精修, Psi相和Phi相的理想化学式分别为 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$ 和 $\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$ 。我们注意到将EPMA测试中亏损的重量归因于 H_2O , 得出的化学式分别为 $\text{Al}_{1.99}\text{Si}_{0.85}\text{O}_6\text{H}_{2.62}$ 和 $\text{Al}_{5.58}\text{Si}_{2.81}\text{O}_{18}\text{H}_{8.03}$ 。因此EPMA得出的Psi相和Phi相的Si和H与单晶XRD结构精修结果显示出明显的偏差, 表明晶体结构中存在Al和Si部分替代。由于 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的X射线散射因子非常相似, 除了电荷平衡和键长的考虑, 我们的数据无法评估Al和Si的部分替代数值。一般来

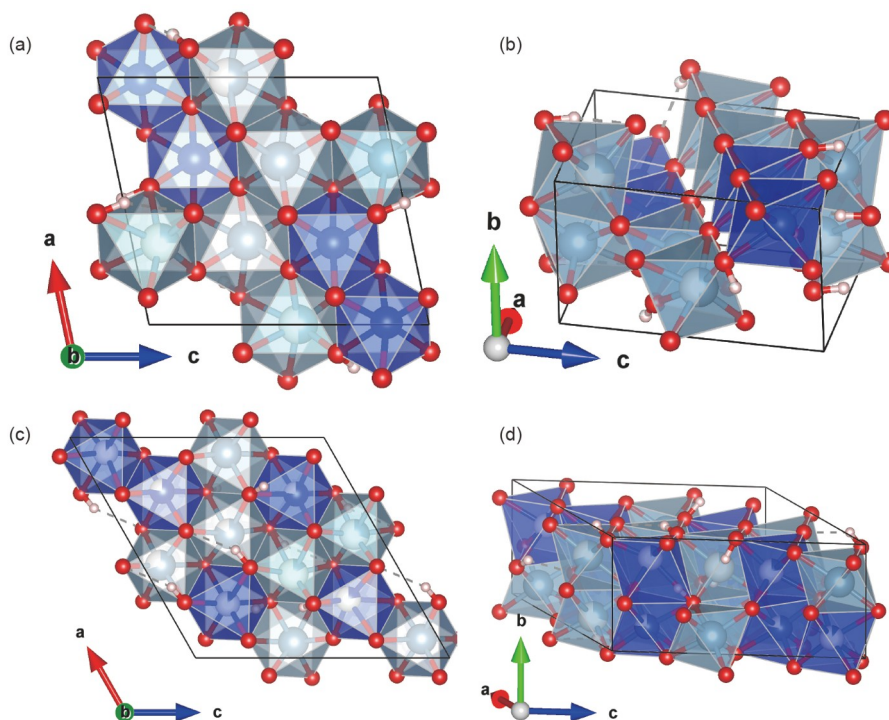


图4 Phi相((a)、(b))和Psi相((c)、(d))的晶体结构

大半径银色、中等半径红色和小半径浅粉色球分别代表Al、O和H原子, 球的白色部分表示空位。这些晶体结构由VESTA软件绘制(Momma和Izumi, 2008)

表 2 Psi相和Phi相的晶体数据和结构参数

参数	Psi相	Phi相
理想化学式	$\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$	$\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$
电子探针化学式	$\text{Al}_{1.99}\text{Si}_{0.85}\text{O}_6\text{H}_{2.62}$	$\text{Al}_{5.58}\text{Si}_{2.81}\text{O}_{18}\text{H}_{8.03}$
相对分子质量	180.07	552.28
T (K)	300	250
辐射源类型	MoK α (0.71073Å)	MoK α (0.71073Å)
空间群	$P2_1$ (no. 4)	$P2_1$ (no. 4)
a (Å)	9.4168(16) ^{a)}	7.2549(18)
b (Å)	4.3441(7)	4.3144(10)
c (Å)	9.4360(20)	8.0520(20)
α (°)	90	90
β (°)	119.726(5)	101.740(9)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	335.20(11)	246.74(11)
Z	4	1
密度(g cm ⁻³)	3.568	3.717
吸收校正系数(mm ⁻¹)	1.151	1.251
$F(000)$	360	275
θ (°)	2.491–33.140	2.584–36.095
衍射指标	$-11 \leq h \leq 14$ $-6 \leq k \leq 6$ $-14 \leq l \leq 14$	$-12 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 7$ $0 \leq l \leq 13$
收集/精修/独立衍射点	4965/2422/2133	1258/1258/761
R_{int}	0.0444	0.0552
精修参数个数	229	142
拟合优度	1.036	1.093
残差因子 R_1	0.0884	0.0685
wR_2	0.2391	0.1851

a) 括号里的数字是不确定度的一个标准差; 9.4168(16)表示 9.4168±0.0016

说, 减少八面体位置中的Si原子需要其他Al原子来补偿观测到的电子密度, 这将同时导致其他 AlO_6 八面体位置产生空位. 考虑到局部的电荷平衡, 所以 Si^{4+} 被 $\text{Al}^{3+}+\text{H}^+$ 替代和 Al^{3+} 被 3H^+ 替代的情况预计会同时发生. 前人在关于其他富含铝的含水硅酸盐的研究中也观察到了这两种替代机制(Ballaran等, 2010; Xu等, 2021). 我们认为上述过程是造成EPMA和XRD结构精修具有不同化学成分的原因. 然而, 由于八面体中普遍存在部分占位(空位), 很难从平均键长准确估计出八面体位置Al与Si的比例. 同时, 这种可能的替代机制将为H提

供额外的可占据位置, 这与在2000–4000 cm^{-1} 范围, 红外光谱比XRD精修预测的更多的吸收峰一致(图2). 对于Phi相, 在2190、2450、2838、3179和3457 cm^{-1} 处观察到了五个宽的吸收峰. 根据Libowitzky(1999)提出的O-H伸缩振动频率和O-H $\cdots$ O距离之间的关系, 可以从这些吸收峰估计O-H $\cdots$ O距离. 3457 cm^{-1} (2.84Å)的峰可能来自于由XRD结构精修确定的O8-H $\cdots$ O5和O9-H $\cdots$ O2(2.78Å). 另外四个在2190 cm^{-1} (2.54Å)、2450 cm^{-1} (2.56Å)、2838 cm^{-1} (2.62Å)和3179 cm^{-1} (2.70Å)的峰可能与 AlO_6 和 SiO_6 八面体附近的H有关, 在这些位置发生了 Si^{4+} 被 $\text{Al}^{3+}+\text{H}^+$ 替代和 Al^{3+} 被 3H^+ 替代. 事实上, 这些值接近于XRD所确定的 AlO_6 和 SiO_6 八面体的一些O-O键长. 对于Psi相, 结构精修显示Al和Si具有显著地部分占有率(图4和附表S1). 有趣的是, 在一些 AlO_6 八面体中, 有非常短的Al-H距离, 这可能反映了上面提到的部分 Al^{3+} 被 3H^+ 替代. 为了获得清晰的阳离子分布情况, 亟待对这两个相进一步开展核磁共振或中子衍射实验.

图5显示了在高温高压条件下 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系的相稳定关系. 前人的研究表明, Egg相在10–13GPa会分解为羟基黄玉 I 相和斯石英, 在13GPa以上会分解为斯石英、刚玉和流体(Ono, 1999; Sano等, 2004). Xue等(2010)在13.5–14GPa、1300–1500℃下合成了羟基黄玉 II 相, 它是由羟基黄玉 I 相转变而来. 本研究得到的Egg相、羟基黄玉 I 相和羟基黄玉 II 相的稳定性趋势与前人的研究基本一致. 值得注意的是, 我们在15.5GPa、1400℃和17.5GPa、1600℃时发现了两个新的含水相, 即Psi相和Phi相, 这与Ono(1999)报告的Egg相直接分解为斯石英、刚玉和流体的情况不同. 我们注意到这两个新相的Si/Al摩尔比都在0.5左右, 与我们的初始物接近, 而Ono(1999)使用的初始物的Si/Al摩尔比要高得多, 从1–12不等, 这可能是他的产物中缺少这两个新的含水Psi相和Phi相的原因. 需要指出的是, Pamato等(2015)在26GPa下对 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系的相关关系的研究表明, 初始物中Si/Al的摩尔比确实对相关关系有影响. 例如在富Al的 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系(Si/Al=0.5), 在26GPa下随着温度的升高, Pamato等(2015)依次观察到 δ - AlOOH 和Al-D相; 而在富Si的 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系(Si/Al=1), 在几乎相同的温压条件下还存在额外的Egg相. 此外, Al-D相在富铝和富硅的 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系中具有不同的化学成分(Pamato

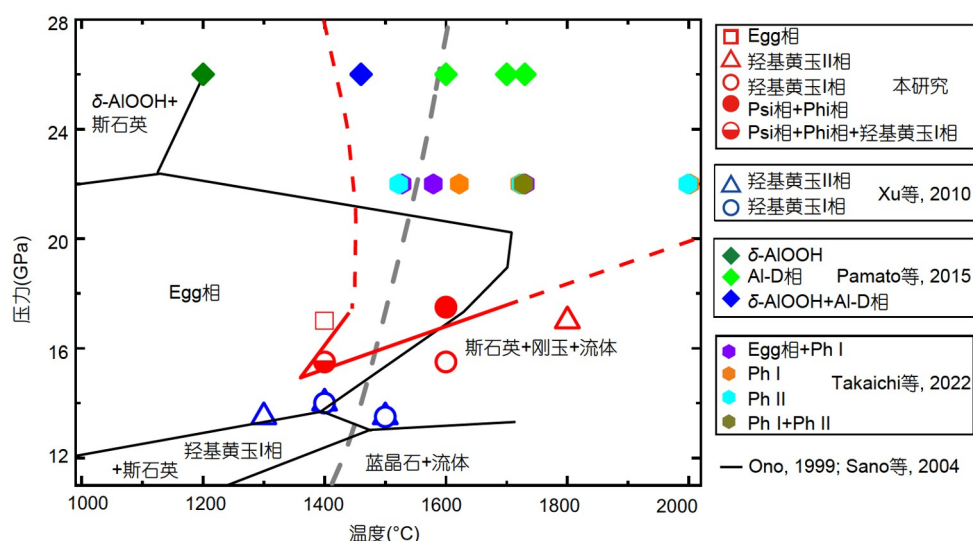


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相稳定关系

红色方块、三角形和圆圈代表本实验中的相组合。蓝色的三角形和圆圈是Xue等(2010)报告的结果。菱形表示在富铝体系($\text{Si}/\text{Al}=0.5$)、26 GPa、1460~1730 °C的Al-D相(Pamato等, 2015)。六边形表示Takaichi等(2022)在22 GPa和1527~2002 °C合成的两个未知相(Ph I 和 Ph II)。黑色细线代表Ono(1999)和Sano等(2004)报告的Egg相和羟基黄玉 I 相的相稳定边界。红色实线和虚线分别是本研究结果和假设前人与本研究具有相同的含水相推断出的Psi相和Phi相的相边界(Pamato等, 2015; Takaichi等, 2022)。灰色虚线代表正常地幔地温梯度(Dziewonski和Anderson, 1981)。

等, 2015). 需要提到的是, Pamato等(2015)在富铝体系($\text{Si}/\text{Al}=0.5$) 26 GPa、1460~1730 °C得到的Al-D相与本研究得到的Psi相具有相似的化学成分。Psi相的空间群为 $P2_1$, 晶格参数为 $a=(9.4168\pm0.0016)\text{\AA}$, $b=(4.3441\pm0.0007)\text{\AA}$, $c=(9.4360\pm0.002)\text{\AA}$, $\beta=(119.726\pm0.005)^\circ$, 而Pamato等(2015)在富Si的 Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 体系中合成的Al-D相的空间群为 $P6_3/mcm$, 晶格参数为 $a=b=(4.7114\pm0.0006)\text{\AA}$, $c=(4.3039\pm0.0007)\text{\AA}$, $\beta=120^\circ$ 。因此, 由于相似的晶格参数, 使用粉末XRD可能很难区分Psi相和Al-D相。同样, Takaichi等(2022)最近报告了在22 GPa、1800~2275 K下 $\text{AlOOH-AlSiO}_3\text{OH}$ 体系中($\text{Si}/\text{Al}=0.39\sim0.59$)存在两个未知相(分别为unknown phases I 和 II)。Takaichi等(2022)的未知 I 相和未知 II 相的化学成分分别与本研究中的Phi相和Psi相相似。然而, 由于缺乏未知 I 相和未知 II 相的详细XRD数据来解析它们的晶体结构(Takaichi等, 2022), 目前很难断定它们是否与本文Psi相和Phi相相同。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系可被认为俯冲板片中的简化含水沉积物层(Ono, 1999), 因此该体系中的含水相是俯冲带水运输的重要候选矿物。特别是Wirth等(2007)发现Egg相以包裹体形式出现在超深金刚石中, 表明

在地幔过渡带可能存在Egg相。考虑到Psi相和Phi相的热稳定性, 这两个新相可能是地幔过渡带上部沿正常地幔地温梯度稳定的潜在含水载体(图5)。由于Al-D相和未知相 I 和 II 可能是新含水相Psi和Phi的高压多型, 因此这些含水相可在整个地幔过渡带稳定存在。为了更好地理解它们在地球深部水运输中的作用, 迫切需要在更高的温压条件下对它们的相稳定性和热弹性性质, 如这两个相的密度和声速, 开展进一步的实验研究。

4 结论

本文研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 15.5~17.5 GPa 和 1400~1800℃ 下的相关关系。在此温压条件下, 一些含水相, 包括羟基黄玉 I 相、羟基黄玉 II 相、Egg 相和两个新含水相(Psi 相和 Phi 相)被观察到。研究报告了这些不同相的拉曼光谱和荧光光谱, 特别是发现 Psi 相和 Phi 相在 15.5 GPa、1400℃ 和 17.5 GPa、1600℃ 下共存。通过单晶 XRD 实验, 这两个相的晶体结构得到了解析和精修。Psi 相(理想化学式 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$)的空间群为 $P2_1$, 在常压 300 K 条件, 晶格参数为 $a=(9.4168\pm0.0016)\text{\AA}$ 、

$b=(4.3441\pm0.0007)\text{\AA}$ 、 $c=(9.4360\pm0.002)\text{\AA}$ 和 $\beta=(119.726\pm0.005)^\circ$ 。Phi 相(理想化学式 $\text{Al}_{5.5}\text{Si}_4\text{O}_{18}\text{H}_{3.5}$)的空间群为 $P2_1$ ，常压 250K 条件下晶格参数为 $a=(7.2549\pm0.0018)\text{\AA}$ 、 $b=(4.3144\pm0.001)\text{\AA}$ 、 $c=(8.0520\pm0.002)\text{\AA}$ 和 $\beta=(101.740\pm0.009)^\circ$ 。研究表明，Psi 相和 Phi 相是地幔过渡带上部潜在的含水载体。

致谢 王宝云感谢布鲁克(北京)科技有限公司的张振义博士在结构精修过程中提供的热情帮助。部分实验得到了协同极端条件用户设施(SECUF)的支持。

参考文献

- Ballaran T B, Frost D J, Miyajima N, Heidelbach F. 2010. The structure of a super-aluminous version of the dense hydrous-magnesium silicate phase D. *Am Mineral*, 95: 1113–1116
- Bindi L, Welch M D, Bendeliani A A, Bobrov A V. 2020. Si-rich Mg-sursassite $\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_5$ with octahedrally coordinated Si: A new ultrahigh-pressure hydrous phase. *Am Mineral*, 105: 1432–1435
- Chen W, Xiong X, Takahashi E. 2021. Zircon solubility in solute-rich supercritical fluids and Zr transfer from slab to wedge in the deep subduction process. *J Geophys Res-Solid Earth*, 126: e2021JB021970
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference Earth model. *Phys Earth Planet Inter*, 25: 297–356
- Fukuyama K, Ohtani E, Shibasaki Y, Kagi H, Suzuki A. 2017. Stability field of phase Egg, AlSiO_3OH at high pressure and high temperature: Possible water reservoir in mantle transition zone. *J Mineral Petrol Sci*, 112: 31–35
- Kakizawa S, Inoue T, Nakano H, Kuroda M, Sakamoto N, Yurimoto H. 2018. Stability of Al-bearing superhydrous phase B at the mantle transition zone and the uppermost lower mantle. *Am Mineral*, 103: 1221–1227
- Komabayashi T, Omori S, Maruyama S. 2004. Petrogenetic grid in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ up to 30 GPa, 1600°C: Applications to hydrous peridotite subducting into the Earth's deep interior. *J Geophys Res*, 109: B03206
- Libowitzky E. 1999. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh Chem*, 130: 1047–1059
- Liu Z, Park J, Karato S. 2018. Seismic evidence for water transport out of the mantle transition zone beneath the European Alps. *Earth Planet Sci Lett*, 482: 93–104
- Momma K, Izumi F. 2008. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J Appl Crystallogr*, 41: 653–658
- O'Bannon III E F, Williams Q. 2019. A Cr^{3+} luminescence study of natural topaz $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F,OH})_2$ up to 60 GPa. *Am Mineral*, 104: 1656–1662
- Ohtani E. 2015. Hydrous minerals and the storage of water in the deep mantle. *Chem Geol*, 418: 6–15
- Ohtani E. 2020. The role of water in Earth's mantle. *Natl Sci Rev*, 7: 224–232
- Ohtani E. 2021. Hydration and dehydration in Earth's interior. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 49: 253–278
- Ohtani E, Amaike Y, Kamada S, Sakamaki T, Hirao N. 2014. Stability of hydrous phase H MgSiO_4H_2 under lower mantle conditions. *Geophys Res Lett*, 41: 8283–8287
- Ono S. 1999. High temperature stability limit of phase egg, $\text{AlSiO}_3(\text{OH})$. *Contrib Mineral Petrol*, 137: 83–89
- Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y, Tsuchiya J. 2005. Post-aragonite phase transformation in CaCO_3 at 40 GPa. *Am Mineral*, 90: 667–671
- Pamato M G, Myhill R, Boffa Ballaran T, Frost D J, Heidelbach F, Miyajima N. 2015. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. *Nat Geosci*, 8: 75–79
- Paterson M S. 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull Minéral*, 105: 20–29
- 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: 221–224
- Sano A, Ohtani E, Kubo T, Funakoshi K. 2004. In situ X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate AlSiO_3OH and aluminum oxide hydroxide $\delta\text{-AlOOH}$ at high pressure and temperature. *J Phys Chem Solids*, 65: 1547–1554
- Schmidt M W, Finger L W, Angel R J, Dinnebier R E. 1998. Synthesis, crystal structure, and phase relations of AlSiO_3OH , a high-pressure hydrous phase. *Am Mineral*, 83: 881–888
- Sheldrick G M. 2015a. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C Struct Chem*, 71: 3–8
- Sheldrick G M. 2015b. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr Found Adv*, 71: 3–8
- Shieh S R, Mao H, Hemley R J, Ming L C. 1998. Decomposition of phase D in the lower mantle and the fate of dense hydrous silicates in subducting slabs. *Earth Planet Sci Lett*, 159: 13–23
- Takaichi G, Nishi M, Zhou Y, Machida S, Kitahara G, Yoshiasa A, Irifune T. 2022. High-temperature phase relations of hydrous aluminosilicates at 22 GPa in the $\text{AlOOH-AlSiO}_3\text{OH}$ system. *Am Miner*, in press, doi: 10.2138/am-2022-8429

- Tschauner O, Huang S, Greenberg E, Prakapenka V B, Ma C, Rossman G R, Shen A H, Zhang D, Newville M, Lanzirrotti A, Tait K. 2018. Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science*, 359: 1136–1139
- Wang D, Mookherjee M, Xu Y, Karato S I. 2006. The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature*, 443: 977–980
- Wang X, Ye Y, Wu X, Smyth J R, Yang Y, Zhang Z, Wang Z. 2019. High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates. *Phys Chem Miner*, 46: 51–62
- Wirth R, Vollmer C, Brenker F, Matsyuk S, Kaminsky F. 2007. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate “Phase Egg” in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil). *Earth Planet Sci Lett*, 259: 384–399
- Wunder B, Rubie D, Ross C, Medenbach O, Seifert F, Schreyer W. 1993. Synthesis, stability, and properties of $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$: A fully hydrated analogue of topaz. *Am Miner*, 78: 285–297
- Xu C, Inoue T, Kakizawa S, Noda M, Gao J. 2021. Effect of Al on the stability of dense hydrous magnesium silicate phases to the uppermost lower mantle: Implications for water transportation into the deep mantle. *Phys Chem Miner*, 48: 31
- Xue X, Kanzaki M, Fukui H. 2010. Unique crystal chemistry of two polymorphs of topaz-OH: A multi-nuclear NMR and Raman study. *Am Mineral*, 95: 1276–1293
- Xue X, Kanzaki M, Fukui H, Ito E, Hashimoto T. 2006. Cation order and hydrogen bonding of high-pressure phases in the Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system: An NMR and Raman study. *Am Mineral*, 91: 850–861
- Zhai S, Ito E. 2008. Phase relations of $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ at high-pressure and high-temperature with implications for subducted continental crust into the deep mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 167: 161–167
- Zhang L, Wang Q, Ding X, Li W C. 2021. Diverse serpentinization and associated abiotic methanogenesis within multiple types of olivine-hosted fluid inclusions in orogenic peridotite from northern Tibet. *Geochim Cosmochim Acta*, 296: 1–17
- Zhang L, Smyth J R, Kawazoe T, Jacobsen S D, Niu J, He X, Qin S. 2019. Stability, composition, and crystal structure of Fe-bearing Phase E in the transition zone. *Am Mineral*, 104: 1620–1624

(责任编辑: 倪怀玮)