

硅磷镍矿的高压状态方程与相变研究

郭家增¹, 巫翔^{1*}, 朱峰¹, 杨科², 李延春³, 秦善^{1*}

1. 北京大学 地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海同步辐射光源, 上海 201204; 3. 中国科学院 高能物理研究所, 同步辐射实验室, 北京 100049

摘要: 硅磷镍矿 ($(\text{Ni, Fe})_8(\text{Si, P})_3$) 是一种 4 元陨石矿物, 对探寻地核中轻元素的存在形式具有一定指示意义。采用同步辐射 X 射线衍射并结合金刚石压腔技术, 笔者开展了硅磷镍矿的等温状态方程及其相变研究。实验结果表明常温下在 0.0001 ~ 41.9 GPa 内硅磷镍矿没有发生结构相变, 但在 34 GPa 时其晶胞参数呈现不连续变化。这一异常变化可能与硅磷镍矿的磁性转变有关。对 34 GPa 前后的 p - V 实验数据分别进行拟合, 得到了硅磷镍矿的状态方程参数 $V_0 = 1.446(3) \text{ nm}^3$ 、 $K_0 = 231(8) \text{ GPa}$ ($p < 33 \text{ GPa}$) 和 $V_0 = 1.414(6) \text{ nm}^3$ 、 $K_0 = 343(18) \text{ GPa}$ ($p > 35 \text{ GPa}$)。而在高温高压条件下, 硅磷镍矿会发生结构相变或者分解。

关键词: 硅磷镍矿; 高压; 状态方程; 相变

中图分类号: P574 文章编号: 1007-2802(2015)05-1044-06 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.05.021

Phase Transition of Perryite under High Pressure and Its State Equation

GUO Jia-zeng¹, WU Xiang^{1*}, ZHU Feng¹, YANG Ke², LI Yan-chun³, QIN Shan^{1*}

1. Ministry of Education Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China; 3. Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Perryite is a quaternary-element meteorite mineral, which is of significance to explore the existence form of light elements in the earth's core. We investigated isothermal state equation and phase transition of perryite using the synchrotron radiation X-ray diffraction combined with diamond anvil cell technique. The experimental results showed that no phase transition of perryite was observed from 0.0001 GPa to 41.9 GPa at room temperature, but a discontinuous change of unit-cell volume was observed at about 34 GPa, which could be attributed to the magnetic transition. The pressure-volume relationship before and after 34 GPa can be described by the Birch-Murnaghan state equation. The parameters of the state equation of perryite are: $V_0 = 1.446(3) \text{ nm}^3$, $K_0 = 231(8) \text{ GPa}$ ($p < 33 \text{ GPa}$) and $V_0 = 1.414(6) \text{ nm}^3$, $K_0 = 343(18) \text{ GPa}$ ($p > 35 \text{ GPa}$). Meanwhile, perryite may undergo phase transition or decomposition at high-pressure and high-temperature condition.

Key words: perryite; high pressure; equation of state; phase transition

地震波速、元素宇宙丰度以及陨石学等研究表明地核主要成分为 Fe-Ni 合金 (Birch, 1952; Poirier, 1994), 然而地球模型 PREM 给出的地核密度与同等温压条件下纯铁密度相比存在明显的密度亏损 (Birch, 1952; Dziewonski and Anderson, 1981), 外核

大约低 10%, 内核低 2%~5%。因此, 地核应该是由 Fe-Ni 合金与轻元素组成的。地核中可能的轻元素为 S、Si、C、O、P 等 (Poirier, 1994; McDonough, 2003; Zhang and Yin, 2012), 但具体由哪几种轻元素组成目前还没有定论。前人对 Fe(Ni) 与轻元素组成的

收稿日期: 2015-02-09 收到, 2015-03-11 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41472037); 教育部博士点基金项目 (20120001110075)

第一作者简介: 郭家增 (1979-), 男, 博士研究生, 研究方向: 实验地球化学。E-mail: guojia2012@163.com.

* 通讯作者简介: 巫翔 (1978-), 男, 研究员, 研究方向: 矿物物理研究。E-mail: xiang.wu@pku.edu.cn.

秦善 (1962-), 男, 教授, 矿物学, 研究方向: 矿物学。E-mail: sqin@pku.edu.cn.

化合物在高温高压下的行为做了大量的研究,如高温高压条件下 Fe-C 体系会形成 Fe、Fe₇C₃ 和 Fe₃C 组分(Wood, 1993)。FeS 是陨石中的常见矿物,冲击压缩实验表明 Fe-10% S (wt.) 与地球模型给出外核的密度比较吻合(Huang *et al.*, 2013)。O 是地球中的主要元素,但研究显示地核可能处于相对贫氧富硅的环境(Huang *et al.*, 2011)。Si 是地球中的主要元素,Fe-Si 合金高压下稳定的 hcp 相支持 Si 是地核中重要的轻元素(Lin *et al.*, 2003)。FeNiSi 合金的声速测量显示地核中应该含有 1%~2% 的 Si(Antonangeli *et al.*, 2010)。陨石及地球样品的 Si 同位素分异研究也支持 Si 在地核中存在(Shahar *et al.*, 2009; Chakrabarti and Jacobsen, 2010; Ziegler *et al.*, 2010)。P 是一种亲铁元素,球粒陨石熔融等实验中磷倾向于进入富铁的金属相(侯渭等, 1992)。Fe-P 体系的高压结构稳定性及波速等研究支持 P 在富铁的行星内核中存在(Scott *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2011; Gu *et al.*, 2011, 2014)。含 P 的化合物常在陨石中出现,如硅磷镍矿,磷铁镍矿和陨磷铁镍石等(Reed, 1968; Buseck, 1969; Skála and Císařová, 2005),说明 P 也是地核的轻元素之一。

前人研究地核物质组成时多数只考虑 Fe(Ni) 与一种轻元素组成的物质,但任何单一轻元素模式都不能全面解释地核的属性。陨石是构筑行星的原始材料,特别是球粒陨石,其母体未遭受过强烈的加热和熔融分异,因而保留了原始星云凝聚物的成分和结构构造特征(侯渭等, 1992)。球粒陨石的成分跟地球的物质组成比较接近,其中的金属成分可能在核幔分异过程中进入地核。因此,陨石中的金属矿物常作为地核物质组成的候选对象。硅磷镍矿(Ni, Fe)₈(Si, P)₃ 是由 FeNi 金属与 Si 和 P 两种轻元素组成的一种 4 元陨石矿物,常在高度还原的顽火辉石球粒陨石与无球粒陨石中出现(Reed, 1968; 王道德和兰巴尔迪, 1983; Okada *et al.*, 1991)。地核中 Fe 是最主要的元素,而硅磷镍矿中 Fe 和 Ni 类质同象主要以镍为主,所以它不可能是地核中的主要矿物相。但硅磷镍矿常在铁纹石中出溶(林杨挺等, 1995),说明它可能是地核中轻元素 Si 和 P 的重要载体(Hou *et al.*, 1989),对探寻地核中轻元素的存在形式具有一定的指导意义。

天然的硅磷镍矿颗粒通常不到 20 μm,作为单晶进行结构分析粒径太小,且不容易分离。而且,天然的硅磷镍矿样品往往含有一定的杂质 Co,且各元素 Fe-Ni-Si-P 含量不固定,所以它的分子式与结构一直没有定论(Reed, 1968; 王道德和兰巴尔迪,

1983; Okada *et al.*, 1991)。Okada 等(1991)在实验室成功合成了硅磷镍矿,测定出了它的化学式(Ni_{0.97}Fe_{0.03})₈(Si_{0.79}P_{0.21})₃ 与晶体结构(R3c 和 Z=12),对应的晶胞参数为 $a = 0.6640(2) \text{ nm}$, $c = 3.7982(7) \text{ nm}$, $V = 1.4503(7) \text{ nm}^3$,后来该结构被修正为 $R\bar{3}c$ (Marsh, 1994)。杨晶等(2011)在室温下对硅磷镍矿进行原位高压 X 射线衍射研究,得到了其等温状态方程。但其实验最高压力只有 21.3 GPa,且没有考虑温度的影响。为了进一步探讨硅磷镍矿在高温高压下的性质,笔者对其进行了原位高压 X 射线衍射测量。常温下一直加压到 41.9 GPa 没有观察到结构相变发生,但物质的晶胞参数在 34 GPa 左右有一个明显的不连续,可能是硅磷镍矿在高压下发生了磁性转变造成的。硅磷镍矿在 25 GPa 时进行了激光加温退火实验,有新的特征峰出现,可能发生了结构相变或者分解。

1 实验样品及过程

实验样品由 Fe、Ni、Si 和 P 单质通过固态高温烧结方法获得,电子探针确定的分子式为(Ni_{0.97}Fe_{0.03})₈(Si_{0.79}P_{0.21})₃。通过 XRD 结构表征测得的晶胞参数为 $a = b = 0.6638(1) \text{ nm}$, $c = 3.7892(2) \text{ nm}$, $V = 1.44615(6) \text{ nm}^3$ 。其结构由 30 个基本层构成, Ni(Fe) 与 Si(P) 原子层平行于(0001)面呈交替分布。Ni、Fe 占据同一位置,占位度分别为 0.97 和 0.03; Si、P 占据同一位置,占位度分别为 0.79 和 0.21(杨晶等, 2011)。

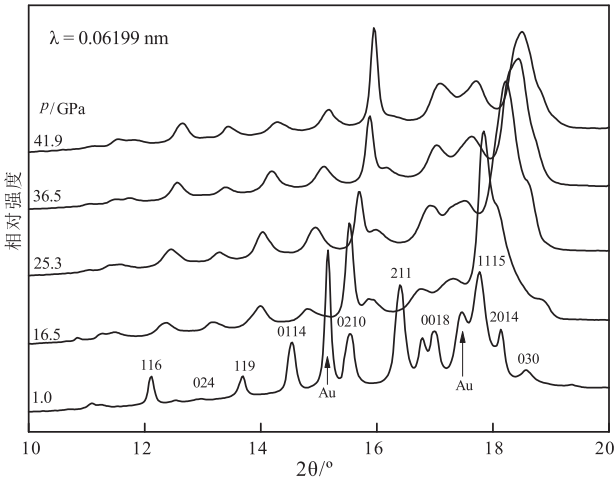
实验一高压装置采用短对称型金刚石压腔(DAC),金刚石压砧台面直径为 350 μm。用 Re 作为垫片,初始厚度 250 μm,预压后厚度约为 32 μm,样品腔的直径约为 150 μm。硅油作为传压介质, Au 作为压标(Fei *et al.*, 2007)。原位高压实验在上海光源 15U 实验站进行,采用角度散射测量法, X 射线聚焦光斑大约为 $3.1 \times 2.5 \text{ μm}^2$, 波长为 0.06199 nm, CCD 探测器。实验在常温下完成,每张衍射图谱的曝光时间均为 30 s。实验数据通过 Fit2D 软件以及 Gsas 文件包(Larson and Von Dreele, 1994)进行处理。

实验二高压装置采用对称型金刚石压腔,金刚石压砧台面直径为 300 μm。垫片采用金属 Re 片,初始厚度 232 μm,预压厚度约为 30 μm。样品腔的直径约为 120 μm, LiF 作为传压介质,红宝石作为压标,压力取 LiF(Guo *et al.*, 2014) 和红宝石(Mao *et al.*, 1986)测得的压力的平均值。实验在北京同步辐射高压站进行,采用角度散射测量法, X 射

线聚焦光斑大约为 $20 \times 30 \mu\text{m}^2$, 波长为 0.06199 nm , IP 成像板探测器。实验测试在常温下完成, 每张衍射图谱的曝光时间为 300 s 。样品加压到 25 GPa 时采用 1064 nm 激光进行了高温退火实验。激光光斑直径大约 $20 \mu\text{m}$, 温度大约 1500°C , 连续扫描加温约 25 min , 然后淬火至常温。最后通过 X 射线衍射原位表征退火后的样品, 直至最高压力 48.5 GPa 。

2 结果与讨论

实验一中不同压力下的图谱显示: 硅磷镍矿从 1.0 GPa 到 41.9 GPa 之间, 随着压力增大, 样品的峰不断向高角度移动(图 1)。虽然加压过程中样品峰的相对强弱有所变化, 但不同压力下的特征峰位在 2θ 为 $10^\circ \sim 20^\circ$ 之间都存在。因此, 笔者认为硅磷镍矿一直加压到 41.9 GPa 没有结构相变发生。不同压力下样品的晶胞参数见表 1。



图中硅磷镍矿的主要衍射峰已指标化, 其中有 4 位数的晶面指数, 第一位对应 h , 第二位对应 k , 最后两位对应 l ; Au 代表压标金的衍射峰
图 1 实验一中不同压力下硅磷镍矿 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of perryite at various pressures in Run 1

硅磷镍矿的高压实验中, 随着压力增大, 样品的晶胞体积逐渐变小, 但在 34 GPa 左右存在明显的不连续性, 前后的数据变化趋势不同(图 2)。 $0.0001 \sim 34 \text{ GPa}$ 的实验数据和前人的研究结果(杨晶等, 2011)比较吻合, 但数据在 10 GPa 和 18 GPa 左右有明显的波动, 应该和传压介质硅油的发生固化导致的非静水压环境有关(Ragan *et al.*, 1996; Klotz *et al.*, 2009)。硅油作为传压介质, 在一定压力下会慢慢固化产生非静水压环境, 导致数据点发生波动, 但不会影响样数据整体的变化趋势。在 34 GPa 附近硅磷镍矿的体积随着压力的增大并没有减

表 1 实验一中硅磷镍矿在不同压力下的晶胞参数
Table 1 Unit-cell parameters of perryite
at various pressures in Run1

<i>p</i> /GPa	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
1.0	0.6664(1)	3.7695(9)	1.4496(4)
1.6	0.6646(1)	3.7710(10)	1.4423(5)
2.1	0.6631(1)	3.7771(8)	1.4381(3)
2.8	0.6631(1)	3.7660(10)	1.4341(3)
4.6	0.6595(1)	3.7459(8)	1.4112(3)
6.0	0.6592(1)	3.7240(9)	1.4015(5)
7.9	0.6549(2)	3.7690(30)	1.3998(6)
9.3	0.6613(3)	3.6810(20)	1.3944(6)
10.0	0.6577(1)	3.6789(6)	1.3782(3)
12.8	0.6542(2)	3.7030(20)	1.3725(6)
16.5	0.6520(1)	3.6790(10)	1.3542(3)
18.0	0.6496(1)	3.6610(20)	1.3378(4)
20.9	0.6477(1)	3.6802(7)	1.3369(3)
22.3	0.6498(4)	3.6360(20)	1.3300(10)
24.8	0.6448(1)	3.6710(20)	1.3219(4)
25.3	0.6452(1)	3.6687(8)	1.3226(4)
26.7	0.6443(1)	3.6620(10)	1.3162(3)
26.9	0.6458(1)	3.6531(8)	1.3195(4)
28.3	0.6467(1)	3.6190(10)	1.3109(4)
30.7	0.6459(1)	3.6042(9)	1.3022(3)
32.1	0.6446(1)	3.6001(7)	1.2954(3)
34.2	6.407(2)	3.6440(10)	1.2954(4)
36.5	0.6412(2)	3.6330(10)	1.2937(5)
37.8	0.6419(1)	3.6134(9)	1.2894(4)
39.2	0.6416(1)	3.6080(10)	1.2863(5)
40.8	0.6411(1)	3.6010(6)	1.2819(2)
41.9	0.6398(1)	3.6089(6)	1.2795(2)

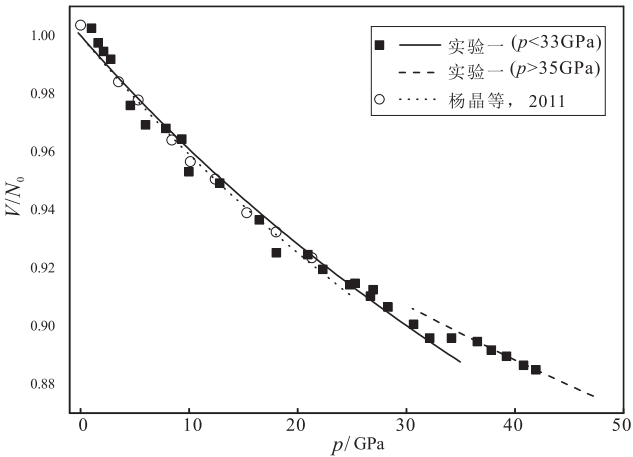


图 2 硅磷镍矿的体积随压力的变化
Fig.2 Volume of perryite varied as a function of pressure

小,35 GPa 之后的实验数据显示随着压力增大体积变化的趋势减小。硅磷镍矿在 34 GPa 前后虽然没有发生结构相变出现新的特征峰,但其体积随压力的变化趋势却发生了明显变化。

铁镍合金 $\text{Fe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ 的高压研究显示体积随压力的变化在 5~9 GPa 有一个明显的不连续,主要是压力导致的因瓦效应(压力产生的非共线磁性转变)造成的(Dubrovinsky *et al.*,2001)。 Fe_7C_3 的压缩曲线在 5.5~7.5 GPa 也存在不连续,主要是发生铁磁到顺磁的转变(Chen *et al.*,2012)。因此,硅磷镍矿在 34 GPa 前后出现的体积随压力的不连续变化,推测其也由磁性转变造成的(Dubrovinsky *et al.*,2001;Mookherjee *et al.*,2011;Chen *et al.*,2012)。同时,Dubrovinsky 等(2001)在研究铁镍合金时发现: $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 发生磁性转变的压力是 3 GPa, $\text{Fe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}$ 磁性转变的压力是 5~9 GPa,而 $\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}$ 在 9~14 GPa 才发生磁性转变。铁镍合金中随着镍含量的增加,发生磁性转变的压力在不断升高。硅磷镍矿中铁镍原子比为 3:97,几乎以镍为主,因此,硅磷镍矿在 34 GPa 左右发生磁性转变是可能的。

为了表征样品的弹性特征,笔者用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程对实验数据进行拟合:

$$p = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$

式中: p 代表压力, K_0 为体积模量, K'_0 为体积模量的一阶导数, V_0 代表零压下的体积, V 代表不同压力下的体积。由于实验数据在 34 GPa 前后变化趋势明显不同,笔者就考虑分别进行拟合。图 2 显示了拟合的硅磷镍矿状态方程曲线,表 2 列出了状态方程参数。

表 2 不同压力范围拟合得到硅磷镍矿等温状态方程参数
Table 2 Isothermal state equation parameters of perriyte obtained at different pressure ranges

p/GPa	V_0/nm^3	K_0/GPa	K'_0	参考文献
0~33	1.446(3)	231(8)	4	本文
35~41.9	1.414(6)	343(18)	4	本文
0~21.3	1.441(2)	220(7)	4	杨晶等, 2011
0	1.4503(7)			Okada <i>et al.</i> , 1991

硅磷镍矿高压实验中 33 GPa 以下数据拟合得到的零压体积 V_0 与样品零压下通过 XRD 结构表征测得的晶胞参数 $V = 1.44615(6) \text{ nm}^3$ 非常吻合,与前人零压下测量的结果(Okada *et al.*,1991)也比较接近。 K_0 值比前人(杨晶等,2011)的研究结果 220

(7) GPa 大。35 GPa 以上数据拟合的结果显示硅磷镍矿的晶胞参数 V_0 减小, K_0 值明显变大;说明硅磷镍矿在高压下体弹模量明显增大,变得难以被压缩。这与前人研究铁镍合金在高压下发生磁性转变变得难以被压缩一致(Chen *et al.*,2000;Dewaele *et al.*,2006)。与其他铁镍合金物质相比(表 3),硅磷镍矿具有比纯 Fe(Ni) 合金更大的体积弹性模量以及较小的密度,在地核中存在可以有效地降低地核中纯金属合金的熔点和密度。这与地球模型提出的地核的密度亏损,外核处于液态相一致。

表 3 Fe/Ni 及其与轻元素组成的化合物的状态方程参数
Table 3 State equation parameters for Fe/ Ni and their alloys with light elements

化学式	结构	ρ_0 /(g/cm ³)	K_0 /GPa	K'_0 /GPa	参考文献
Fe	hcp	8.84	163(8)	5.3(2)	Dewaele <i>et al.</i> , 2006
Ni	fcc	8.82	185.4(10)	4	Chen <i>et al.</i> , 2000
Ni_2P	$P\bar{6}2m$	8.03	201(8)	4.2(6)	Dera <i>et al.</i> , 2009
$\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$	hcp	7.51	141(10)	5.7(6)	Lin <i>et al.</i> , 2003
Fe-5.2%Ni	hcp		212(15)	4	Takahashi <i>et al.</i> , 1968
$(\text{Ni,Fe})_8(\text{Si,P})_3$	$R\bar{3}c$	7.62	220(7)	4	杨晶等, 2011
$(\text{Ni,Fe})_8(\text{Si,P})_3$	$R\bar{3}c$	7.62	231(8)	4	本文
$(\text{Ni,Fe})_8(\text{Si,P})_3$	$R\bar{3}c$		343(18)	4	本文

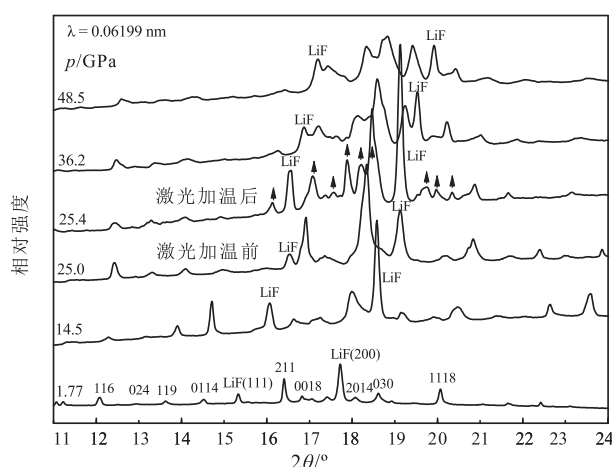
注:密度 ρ_0 为物质在零压下对应的密度值。

考虑到温度对物质性质变化的影响以及进一步验证硅磷镍矿高压下的磁性转变特征,笔者利用激光加温来促进硅磷镍矿高压下结构相变的发生。实验 2 中样品加压到 25 GPa 时进行激光高温退火实验,X 射线衍射原位表征显示有明显的新峰出现(图中箭头下面对应的就是新特征峰的位置),压力达到 48.5 GPa,新的物质峰一直保留(图 3)。

硅磷镍矿在压力 25 GPa 时激光高温退火后有明显的新峰出现,物质发生了结构相变或分解(图 3),而这完全不同于实验一中 34 GPa 前后发生的磁性转变。硅磷镍矿高压下发生结构相变或分解温度有很重要的影响,激光加热可以有效地促进相变的发生。然而,由于以镍为主的合金样品研磨比较困难,硅磷镍矿粉晶衍射的图谱质量不够理想;硅磷镍矿高温退火后的新结构相或分解产物比较复杂,进一步的工作需要更高质量的光源及多种研究手段。

3 结论

硅磷镍矿可能是地核中轻元素 Si 和 P 的重要



箭头指示的是高温退火后出现的新峰位置

图3 实验二不同压力下的 XRD 图谱

以及激光加温后的相变特征

Fig.3 XRD patterns of sample at different pressures and its phase change after laser heating in Run 2

载体,常温下原位高压 XRD 实验中没有结构相变发生,但在 34 GPa 左右出现了晶胞参数的不连续。分析推测应该是硅磷镍矿在高压下发生了磁性转变导致前后体积随压力的变化趋势明显不同。硅磷镍矿 34 GPa 前后的高压数据分别拟合得到的晶胞参数为 $V_0 = 1.446(3) \text{ nm}^3$ 、 $K_0 = 231(8) \text{ GPa}$ ($p < 33 \text{ GPa}$) 和 $V_0 = 1.414(6) \text{ nm}^3$ 、 $K_0 = 343(18) \text{ GPa}$ ($p > 35 \text{ GPa}$)。硅磷镍矿在 25 GPa 时高温退火实验后有新的特征峰出现,物质发生了结构相变或分解。硅磷镍矿作为铁镍合金与两种轻元素 Si 与 P 组成的化合物具有比纯金属(合金)更大的体积弹性模量以及较小的密度值,它在高温高压下可能的磁性转变及结构相变或分解对于探讨地核的物质组成具有参考意义。

参考文献 (References):

- Antonangeli D, Siebert J, Badro J, Farber D L, Fiquet G, Morard G, Ryerson F J. 2010. Composition of the Earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in Fe-Ni-Si alloys. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1-2): 292-296
- Birch F. 1952. Elasticity and constitution of the earth's interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2): 227-286
- Buseck P R. 1969. Phosphide from meteorites: Barringerite, a new iron-nickel mineral. *Science*, 165(3889): 169-171
- Chakrabarti R, Jacobsen S B. 2010. Silicon isotopes in the inner Solar System: Implications for core formation, solar nebular processes and partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6921-6933
- Chen B, Penwell D, Kruger M B. 2000. The compressibility of nanocrystalline nickel. *Solid State Communications*, 115(4): 191-194
- Chen B, Gao L L, Lavina B, Dera P, Alp E E, Zhao J Y, Li J. 2012. Magneto-elastic coupling in compressed Fe_7C_3 supports carbon in Earth's inner core. *Geophysical Research Letters*, 39(18): L18301
- Dera P, Lavina B, Borkowski L A, Prakapenka V B, Sutton S R, Rivers M L, Downs R T, Boctor N Z, Prewitt C T. 2009. Structure and behavior of the barringerite Ni end-member, Ni_2P , at deep earth conditions and implications for natural Fe-Ni phosphides in planetary cores. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B3): B03201
- Dewaele A, Loubeyre P, Occelli F, Mezouar M, Dorogokupets P I, Torrent M. 2006. Quasi-hydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Physical Review Letters*, 97(21): 215504
- Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Abrikosov I A, Vennström M, Westman F, Carlson S, Van Schilfegaarde M, Johansson B. 2001. Pressure-induced invar effect in Fe-Ni alloys. *Physical Review Letters*, 86(21): 4851-4854
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4): 297-356
- Fei Y W, Ricolleau A, Frank M, Mibe K, Shen G Y, Prakapenka V. 2007. Toward an internally consistent pressure scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(22): 9182-9186
- Gu T T, Wu X, Qin S, Dubrovinsky L. 2011. *In situ* high-pressure study of FeP: Implications for planetary cores. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 184(3-4): 154-159
- Gu T T, Fei Y W, Wu X, Qin S. 2014. High-pressure behavior of Fe_3P and the role of phosphorus in planetary cores. *Earth and Planetary Science Letters*, 390: 296-303
- Guo J Z, Wu Y, Zhu F, Wu X, Yang K, Qin S. 2014. Quasi-hydrostatic limit of LiF as a pressure transmitting medium and its equation of states. *Chinese Physics Letters*, 31(5): 056201
- Hou W, Ouyang Z Y, Goresy A E, Yabuki H. 1989. The chemical compositions of minerals in Qingzhen meteorite and its geochemistry significance. *Science in China(Series B)*, 32(8): 995-1002
- Huang H J, Fei Y W, Cai L C, Jing F Q, Hu X J, Xie H S, Zhang L M, Gong Z Z. 2011. Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the earth. *Nature*, 479(7374): 513-516
- Huang H J, Wu S J, Hu X J, Wang Q S, Wang X, Fei Y W. 2013. Shock compression of Fe-FeS mixture up to 204 GPa. *Geophysical Research Letters*, 40(4): 687-691
- 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
- Larson A C, Von Dreele R B. 1994. General Structure Analysis System (GSAS) Manual. LANSCE, MS-H805. Los Alamos, New Mexico
- Lin J F, Campbell A J, Heinz D L, Shen G Y. 2003. Static compression of iron-silicon alloys: Implications for silicon in the Earth's core. *Journal of Geophysical Research*, 108(B1): 2045
- Mao H K, Xu J, Bell P M. 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 Kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5): 4673-4676
- Marsh R E. 1994. The centrosymmetric-noncentrosymmetric ambiguity:

- Some more examples. *Acta Crystallographica Section A*, 50(4): 450–455
- McDonough W F. 2003. Compositional model for the earth's core. In: Davis A M, Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on geochemistry*. 2nd th. New York: Elsevier, 2: 547–568
- Mookherjee M, Nakajima Y, Steinle-Neumann G, Glazyrin K, Wu X, Dubrovinsky L, McCammon C, Chumakov A. 2011. High-pressure behavior of iron carbide(Fe_7C_3) at inner core conditions. *Journal of Geophysical Research*, 116(B4): B04201
- Okada A, Kobayashi K, Ito T, Sakurai T. 1991. Structure of synthetic perryite, $(\text{Ni,Fe})_8(\text{Si,P})_3$. *Acta Crystallographica Section C*, 47(7): 1358–1361
- Poirier J P. 1994. Light elements in the earth's outer core: A critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85(3–4): 319–337
- Ragan D D, Clarke D R, Schiferl D. 1996. Silicone fluid as a high-pressure medium in diamond anvil cells. *Review of Scientific Instruments*, 67(2): 494–496
- Reed S J B. 1968. Perryite in the Kota-Kota and South Oman enstatite chondrites. *Mineralogical Magazine*, 36(282): 850–854
- Scott H P, Huggins S, Frank M R, Maglio S J, Martin C D, Meng Y, Santillán J, Williams Q. 2007. Equation of state and high pressure stability of Fe_3P schreibersite: Implications for phosphorus storage in planetary cores. *Geophysical Research Letters*, 34(6): L06302
- Shahar A, Ziegler K, Young E D, Ricolleau A, Schauble E A, Fei Y W. 2009. Experimentally determined Si isotope fractionation between silicate and Fe metal and implications for earth's core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1–2): 228–234
- Skála R, Císařová I. 2005. Crystal structure of meteoritic schreibersites: Determination of absolute structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(10): 721–732
- Takahashi T, Bassett W A, Mao H K. 1968. Isothermal compression of the alloys of iron up to 300 kilobars at room temperature: Iron-nickel alloys. *Journal of Geophysical Research*, 73(14): 4717–4725
- Wood B J. 1993. Carbon in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3–4): 593–607
- Wu X, Mookherjee M, Gu T T, Qin S. 2011. Elasticity and anisotropy of iron-nickel phosphides at high pressures. *Geophysical Research Letters*, 38(20): L20301
- 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
- Ziegler K, Young E D, Schauble E A, Wasson J T. 2010. Metal-silicate silicon isotope fractionation in enstatite meteorites and constraints on earth's core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(3–4): 487–496
- 侯渭, 欧阳自远, 谢鸿森, 张月明, 徐惠刚, 邹永廖. 1992. 球粒陨石的熔融分异过程和地球的初期演化. *中国科学 B 辑*, 22(4): 414–420
- 林杨挺, Goresy A E, 欧阳自远, 王道德. 1995. 清镇顽辉石球粒陨石(EH_3)不透明相的岩石、矿物学研究. *地球化学*, 24(1): 76–88
- 王道德, 兰巴尔迪 E R. 1983. 清镇顽火辉石球粒陨石矿物成分及其成因意义. *矿物学报*, (4): 247–254
- 杨晶, 巫翔, 秦善. 2011. $(\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.97})_8(\text{Si}_{0.79}\text{P}_{0.21})_3$ 的等温状态方程研究. *高压物理学报*, 25(3): 275–281

(本文责任编辑:刘莹)

•亮点速读•

台湾造山带地壳的双层变形:对山脉形成机制的新制约

俯冲-碰撞环境中山脉如何形成、俯冲过程在其中的角色是板块构造理论中的基本问题之一。解释造山带形成的端元(end-member)机制是薄层(thin-skinned)和厚层(thick-skinned)模式,前者强调变形仅限于上地壳,而后者则认为下地壳甚至岩石圈地幔都发生了变形。争论的主要原因是由于对下地壳变形的认识有限。

Huang T Y 等台湾学者利用“台湾

综合地球动力学研究”(Taiwan Integrated Geodynamics Research, TAIGER)获得的高质量分布密集的地震波数据,提出了台湾造山带三维地震波不均一性的层析成像模型。他们的研究发现,在地壳内大约 10~20 km 处,地震波不均一性的组构(fabrics)发生了近 90° 旋转:上地壳主要显示为与碰撞相关的挤压变形,而

下地壳主要显示为与板块汇聚方向平行的剪切变形。他们把下地壳的变形解释为欧亚岩石圈地幔持续下沉造成的剪切。这个双层变形样式明显地指示了俯冲过程对台湾造山带形成的重要影响,同时也表明造山机制可能不是简单的薄层模式或者厚层模式。这些结果也提醒学界要对其他造山带开展相似的精细研究。

[以上成果来源于:Huang T Y, Gung Y, Kuo B Y, Chiao L Y, Chen Y N. 2015. Layered deformation in the Taiwan orogen. *Science*, 349: 720–723]

(夏群科 摘编)