

文章编号: 1000-4734(2017)03-0321-07

下地幔方镁铁矿自旋转变的研究进展

胡志明^{1,2}, 梁文¹, 李和平¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 压力引起的铁的电子自旋转变发生在下地幔的主要矿物中, 这种转变对下地幔矿物的力学、物理学和化学等性质都会产生重要影响, 因此在下地幔温度、压力条件下开展下地幔主要矿物相的自旋转变研究对下地幔地球物理学、地球化学和地球动力学等模型的约束具有重要意义。作为下地幔矿物质量分数第 2 的方镁铁矿, 前人对其自旋转变以及这种转变对它的密度、声速、弹性性质、铁的分配、辐射热传导和电导率等的影响有广泛研究。本文旨在对方镁铁矿的自旋转变的主要研究进展进行总结和评述, 并对未来该研究的发展趋势进行展望。

关键词: 自旋相变; 方镁铁石; 高温高压; 下地幔

中图分类号: P599

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.03.009

作者简介: 胡志明, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业. E-mail: zmhu456@163.com

A Progress on Spin Transition of Ferropicicase in the Lower Mantle

HU Zhi-ming^{1,2}, LIANG Wen¹, LI He-ping¹

(1. Key Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pressure-induced spin transition of iron, occurring in the major minerals of the lower mantle, can play a significant role in minerals properties of dynamical, physical and chemical. So the research on spin transition and its associated effects on the properties of the major minerals in the lower mantle under lower mantle P-T conditions is considered to be an important part to constrain the model of geophysics, geochemistry and geodynamics of the lower mantle. As the second abundant phase in the lower mantle, ferropicicase (Mg, Fe) O has been reported on spin transition under different pressures and temperatures and the associated effects on the properties including density, sound velocities, elasticity, iron partition, radiative thermal conductivity and electrical conductivity. In this paper, the progress was reviewed including the explaining of physical origin of the spin transition, the main techniques on studying the transition of ferropicicase, and the associated effects on physical properties previously reported. Meanwhile, the further prospect was also discussed.

Keywords: spin transition; ferropicicase; high temperature and high pressure; lower mantle

1960 年, Fyfe^[1] 基于经典的晶体化学理论, 预测了铁橄榄石中的 Fe²⁺ 在下地幔压力条件下会发生从高自旋向低自旋的转变。1997 年, Cohen 等^[2] 通过第 1 性原理计算, 预言在下地幔压力条件下, 主要含铁矿物相铁镁硅酸盐-钙钛矿 (Mg,

Fe) SiO₃ 和方镁铁矿 (Mg, Fe) O 中的 Fe²⁺ 均可发生从高自旋向低自旋的 2 级相变, 且该相变可导致矿物一系列的力学、物理学和化学性质的显著改变。上述预言得到了自本世纪初以来的大量高温高压实验所证实^[3-6], 自旋转变发生在下地幔

收稿日期: 2016-04-29

的主要矿物相中。下地幔含铁矿物相所发生的自旋转变是自上世纪七十年代高温高压实验学家发现下地幔硅酸盐钙钛矿以来固体地球科学领域的又一重大发现,其为下地幔不同深度的次 1 级地球物理不连续面的合理解释提供了新思路,同时亦使得人们对此前建立的各种有关下地幔的地球物理、地球化学及地质学模型不得不进行重新审视和修订,甚至建立更加科学合理的新模型。尽管下地幔含铁矿物的自旋转变被人们首次发现以来距今不到 20 年,但由于其对人们认识地球深部物质的物相组成、结构、构造、性状和相互作用过程有着广泛而深入的影响,该现象一经发现即迅速成为固体地球科学领域的热点科学问题。

对来自下地幔不同深度的金刚石中的矿物包裹体的研究表明,方镁铁矿在下地幔中广泛存在^[7-9]。根据地幔岩组成模型, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿在下地幔的体积分数约占 75%,方镁铁矿则大约占 20%, CaSiO_3 钙钛矿约占 5%^[10]。方镁铁矿具有立方体石盐结构(B1),是由 MgO 端元和 Fe_{1-x}O 端元组成的固溶体。Prewitt 和 Downs^[11]指出,在所有的下地幔模型中,方镁铁矿中铁的质量分数都不会超过 20%。前人利用多种技术手段对方镁铁矿在下地幔的自旋转变相图、自旋转变对其密度、弹性、电学、热学性质和铁元素配分行为的影响,以及方镁铁矿自旋相变的研究成果在固体地球科学中的应用等方面已作过不少工作。本文旨在对这些成果进行总结,发现目前该工作中存在的不足,以期对未来人们更进一步深入系统地开展此项工作起到抛砖引玉的作用。

1 自旋转变的物理原理

按照晶体场理论^[12],过渡金属离子处在自由场时,d 层电子是完全简并的,当过渡金属离子形成配合物时,会受到配位体的静电作用,d 层的简并被破坏,导致 d 轨道发生能级分裂,分裂的形式取决于晶体场的对称性即配合物的立体构型。在方镁铁矿中,中心阳离子和氧是六配位的,构成 $[\text{FeO}_6]$ 或 $[\text{MgO}_6]$ 八面体, Fe^{2+} 的 d 轨道在配合物的影响下,会分裂成 2 组 5 个轨道,即位于较高能级的 2 个 e_g 轨道和位于较低能级的 3 个 t_{2g} 轨道,这 2 组轨道间的能量差叫做晶体场分裂能,用 Δ_c 表示。 Fe^{2+} 的 d 层的 6 个电子对这 5 个电子轨道的占据是由 Fe^{2+} 周围的环境决定的。

在常压下, Δ_c 小于电子自旋成对能 Λ ,根据最小能量原理,电子更容易占据 5 个不同的轨道,这个时候有 4 个未成对电子和 2 个成对电子,自旋量子数 $S=2$,具有磁性,即所谓的高自旋状态。常温时升高压力, Δ_c 随之变大,当 $\Delta_c > \Lambda$ 时,会导致 3d 层电子的全部成对,即发生了自旋转变,此时 6 个电子都已成对,自旋量子数 $S=0$,磁性消失,即所谓的低自旋状态。

在方镁铁矿中,由于压力的作用,铁氧八面体的中心 Fe^{2+} 发生的由高自旋态到低自旋态的转变,称为自旋转变。 Fe^{2+} 发生自旋转变后,离子半径会相对减小^[13]。

2 自旋转变的主要研究手段

2.1 X 射线发射谱

X 射线发射谱(XES)技术是一种直接提供铁离子的磁性信息的技术,被广泛用于含铁系统中磁性转变的研究^[6]。在发射过程的初始,1 个 K 层电子吸收 1 个 X 射线光子,能量变大后离开原子,这时形成 1 个 K 层空位。在接下来的一系列跃迁过程中包含 1 个 $K\beta$ 发射过程,在这个过程中,1 个 3p 电子跃迁到 K 层,并形成 1 个 3p 层空位的最终状态。在 X 射线发射谱中,高自旋态时,磁性的存在会使位于主发射峰左边能量较低的区域出现 1 个卫星峰 $K\beta'$,这是由于在发射过程的最后 1 步时,3p 电子层的空位通过交换作用与部分填充的过渡金属 3d 电子层发生强烈作用,导致发射峰的分裂。卫星峰的能量强度与铁离子的自旋量子数有关,所以卫星峰强度的变化可以用来判别铁离子的自旋状态,高自旋态以卫星峰和主峰同时出现为标志,而低自旋态以卫星峰的消失为标志,因为低自旋态时自旋量子数 $S=0$ 。Lin 等^[15]指出在 XES 谱中,发生自旋转变时,主峰有 1 个 1.5~1.6 eV 的能量降低,然而在自旋转变压力范围外则没有能量变化被发现,这可以作为判别电子自旋转变发生的依据。

2.2 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱(MS)可获取 Fe^{2+} 系统的自旋状态,这是由于自旋状态和从穆斯堡尔谱得到的 2 个超精细参数有关联^[16]。这 2 个超精细参数分别是同质异能移(IS)和 4 级分裂(QS)。其中

QS 来源于原子核 4 极距和电荷分布的非球形部分的相互作用, 这个非球形部分在简化模型里可以用有效电场梯度 Δ 表示。 ^{57}Fe 原子核邻近的 Δ 可以分为 2 部分, 即来源于周围离子产生的晶体场的晶格贡献 Δ_{lat} 和电子层的非球形电荷分布的电场贡献 Δ_{el} 。由于方镁铁矿的电子自旋转变是对称的, 伴随着很小的体积变化, 因此 Δ_{lat} 不会有大的改变。电子自旋转变会使电场变得球形化, 因此会导致 Δ_{el} 减小, 进而导致 QS 的突然减小。IS 与原子核的基态和激发态之间的原子核半径成比例, 与原子核处的电子密度成反比。发生自旋转变时, 电子密度会增大很多, 所以会导致 IS 的突然变小。因此 QS 消失, 同时 IS 急剧减小标志着自旋转变的发生。

同步穆斯堡尔谱 (SMS) 与传统穆斯堡尔谱 (CMS) 相比, 由于采用了同步光源, 光源质量高, 光束直径更小, 得到的谱的结果会更加精确, 会得到比传统穆斯堡尔谱窄的自旋转变压力范围^[15]。

2.3 共振 X 射线发射谱

尽管 XES 和 SMS 可以判别方镁铁矿中 Fe^{2+} 的自旋状态, 但不能直接定量地探测 3d 电子状态, 而共振 X 射线发射谱 (RXES) 技术可以^[17]。根据晶体场理论, 对于高自旋状态, 在 RXES 过程中, 3d 层分裂成 2 组轨道, 空穴结构可以表示为 $(t_{2g})^2(e_g)^2$ (上标代表轨道上的空位数)。1s 层电子被激发后, 进入 3d 电子层, 从而产生 2 种可能的激发空穴结构 $(t_{2g})^1(e_g)^2$ 和 $(t_{2g})^2(e_g)^1$, $(t_{2g})^1(e_g)^2$ 结构在 Fe 的 K 层前缘产生 $^4T_{1g}$ 态, $(t_{2g})^2(e_g)^1$ 结构产生 $^4T_{1g}$ 和 $^4T_{2g}$ 态。在低自旋状态中, 空穴结构的基态可以表示为 $(t_{2g})^0(e_g)^4$, 这时 1s 层电子激发进入 3d 电子层时只会产生 1 个激发空穴结构 $(t_{2g})^0(e_g)^3$, 产生 1 种 K 层前缘态 2E_g 。在 RXES 中, 如果 K 层前缘特征从 3 个不同的峰 (1 个低能量的 $^4T_{1g}$ 态, 1 个 $^4T_{2g}$ 态和 1 个能量高一些的 $^4T_{1g}$ 态) 变成 1 个单一的峰时, 就标志着自旋状态从高自旋到低自旋的转变。

在 RXES 中, 代表低自旋状态的 $2E_g$ 峰的出现标志着自旋转变的开始, 代表高自旋状态的 $4T_{1g}$ 峰的消失标志着自旋转变的结束, 通过 $4T_{1g}$ 峰在谱图中所占比例就可以直接得到高自旋状态的比例, 从而能得出高自旋态的比例和压力的关系。

2.4 其他技术手段

其他实验技术手段如光吸收谱^[18]、X 射线衍射 (XRD)^[6]、核共振非弹性 X 射线散射 (NRIXS)^[19-20]、脉冲激光受激散射 (ISS)^[21] 和布里渊散射 (BS)^[22-23] 等可用于探测自旋转变时方镁铁矿物理性质的变化。这些技术和金刚石压腔 (DAC) 技术搭配使用可以探测方镁铁矿在高温高压下的热导率、体积、密度和声速等的变化信息。除了实验技术手段外, 以第 1 性原理为基础的理论计算可以作为实验技术的有力补充来研究方镁铁矿的自旋转变^[24-29]。

3 方镁铁矿的自旋转变实验研究

方镁铁矿自旋转变的实验研究主要包括 2 个方面: (1) 自旋转变的相图, 即方镁铁矿自旋转变发生的压力温度范围; (2) 方镁铁矿自旋转变对其物理化学性质的影响。

3.1 方镁铁矿自旋转变相图的研究

2003 年 Badro 等^[3] 首次在实验中通过 DAC 结合 XES 技术发现方镁铁矿中 Fe^{2+} 的自旋转变, 之后 Lin 等^[6,16] 通过实验证实了方镁铁矿自旋转变的存在。在常温高压下直接探测方镁铁矿自旋转变的研究见表 1 (只列举铁的摩尔质量分数系数小于 0.4 的情况, 因为几乎所有下地幔化学模型认为下地幔中的方镁铁矿中的铁的质量分数不超过 20%)。从表 1 中 Lin 等采用 XES 技术进行的不同铁质量分数的实验可以看出, 方镁铁矿中铁的摩尔质量分数越高, 自旋转变的压力也越大, 即高的铁质量分数能保持高自旋状态到更大的压力。在 300 K 时, 当铁的质量分数系数 $x = 0.25$ 时, 方镁铁矿的自旋转变大约发生在 50 ~ 70 GPa。

相对于常温、高压研究, 方镁铁矿自旋转变的高温、高压研究需要更加复杂的技术, 实验的温度和压力能同时达到下地幔温压条件 (压力 24~136 GPa, 温度是 1 800~4 000 K^[36]) 的实验就更少, 相关研究如表 2 所示。从表中可看出, 2000 K 左右, 自旋转变的压力明显比常温时高, 范围也大一些。Lin 等^[37] 指出方镁铁矿在地球内部从 1 000 km 深度、1900 K 处到 2 200 km 深度、2300 K 的温压范围内渐进地发生着自旋转变。而

表 1 常温 (300 K) 高压下方镁铁矿自旋转变的研究

Table 1. Spin transition of Ferropiericase under high pressure and room temperature.

方镁铁矿的组成	采用的技术手段	自旋转变的压力范围 /GPa	文献作者及年份
(Mg _{0.83} Fe _{0.17})O	XES	60~70	Badro 等, 2003(文献[3])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	XES	54~67	Lin 等, 2005(文献[6])
(Mg _{0.6} Fe _{0.4})O	XES	84~102	Lin 等, 2005(文献[6])
(Mg _{0.95} Fe _{0.05})O	XES	46~55	Lin 等, 2006(文献[16])
(Mg _{0.8} Fe _{0.2})O	CMS	40~60	Speziale 等, 2005(文献[30])
(Mg _{0.8} Fe _{0.2})O	CMS	55~105	Kantor 等, 2006(文献[31])
(Mg _{0.8} Fe _{0.2})O	CMS	50~100	Kantor 等, 2009(文献[32])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	SMS	52~70	Lin 等, 2006(文献[16])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	SMS	56~68	Gavriliuk 等, 2006(文献[33])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	SMS	55~70	Lyubutin 等, 2009(文献[34])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	SMS	53~68	Lyubutin 等, 2013(文献[35])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	RXES	48~84	Lin 等, 2010(文献[17])

表 2 下地幔相关温压下方镁铁矿自旋转变的研究

Table 2. Spin transition of Ferropiericase under P-T conditions of the lower mantle

方镁铁矿的组成	技术手段	达到的温压	自旋转变压力	文献作者年份
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	XES	95 GPa, 2000 K	50~90 GPa	Lin 等, 2007(文献[37])
(Mg _{0.81} Fe _{0.19})O	XRD	116 GPa, 1600~1900 K	63~96 GPa	Komabayashi 等, 2010(文献[39])
(Mg _{0.75} Fe _{0.25})O	XRD	140 GPa, 2000 K	70~125 GPa	Mao 等, 2011(文献[38])

Mao 等^[38]得出的结论是在更深的 1 700 km、2200 K 到 2 700 km、2400 K 范围内发生自旋转变, 其根据 XRD 实验数据所得到的方镁铁矿的相图如图 4 所示。综上, 方镁铁矿的自旋转变发生在下地幔的中下部。

3.2 自旋转变引起的物理性质变化

方镁铁矿的自旋转变的地质学意义在于自旋转变带给方镁铁矿各种物理化学性质的变化。作为下地幔的主要矿物相之一, 方镁铁矿在下地幔温压条件下的准确的性质获得对构建下地幔地质学模型具有重要的意义, 而自旋转变将大大影响着方镁铁矿的各种物理化学性质, 这些性质包括密度、弹性、声速、电导率、热导率和 Fe 的元素分配等, 从而促使人们对下地幔模型的进一步改进。

3.2.1 对体积、密度、状态方程、弹性与声速影响

方镁铁矿中 Fe²⁺ 从高自旋态到低自旋态转变后, 离子半径会减小^[13], 相应地方镁铁矿的体积减小, 密度增加^[6, 30, 38-41]。这些实验一般都采用 XRD 技术直接获得矿物的晶格常数, 得到所测温压范围内 $P-V$ 数据, 进而获得方镁铁矿的体积或密度信息。在常温下, 自旋转变引起的铁质量分数为 0.2 的方镁铁矿体积减小大概是 2% ~ 3.7%^[40]; 而在高温下, 体积减小的程度会稍微变小, Mao 等^[38]测得在 2 000 K 的温度下, 铁质量分数为 0.25 的方镁铁矿体积减小大概是 1.2%。方镁铁矿准确的状态方程 (EOS) 对下地幔组成和矿物学模型的发展至关重要。根据 XRD 实验得到的 $P-V$ 数据, 可以拟合方镁铁矿在混合自旋状态 (高自旋状态与低自旋状态共存) 及低自旋状态的状态方程, 而测量 $P-V$ 数据的温度压力范围越大, 拟合的状态方程就会越准确^[23]。Mao 等^[38]从 2 000 K、140 GPa 温压范围内得到了方镁铁矿的状态方程并据此绘制了方镁铁矿自旋转变的相图。通过状态方程计算得到方镁铁矿的体弹性模量和体声速在自旋转变期间会变小, 变化的最大值分别为 37% 和 13%。但通过 $P-V$ 数据得出的弹性和声速信息并不是直接获得的, 不一定准确, 所以直接测量弹性和声速信息更可靠。Lin 等^[19]利用 NRIXS 技术对方镁铁矿的多晶样品的声速进行了测试, 发现低自旋状态下的方镁铁矿的声速与高自旋状态下的声速相比提高了很多。Crowhurst 等^[21]通过 ISS 技术首次获得常温下的铁质量分数为 0.06 的方镁铁矿单晶的整个弹性张量, 发现至少体弹性模量在自旋转变期间 (40~60 GPa) 会减小至多 25% (48 GPa 处), 然后再慢慢增加到低自旋状态的弹性模量。Marquardt 等^[22]用 BS 技术、Antonangeli 等^[42]用 NRIXS 技术分别在常温下对单晶方镁铁矿的弹性张量进行了测量, 但结果却并不一致, 唯一的相同结论是自旋转变期间剪切各向异性会显著增加。Yang 等^[43]通过 BS 技术与 ISS 技术相互补充的方法测量了铁质量分数为 0.08 的方镁铁矿单晶的纵波波速 v_p 和剪切波波速 v_s , 发现在自旋转变期间 (40~60 GPa), 弹性常量 C_{11} 和 C_{12} 明显变小但 C_{44} 没有受到自旋转变的影响, v_p/v_s 值显著减小, 这将增加地震波各向异性。

综上, 方镁铁矿的自旋转变会导致方镁铁矿

体积变小、密度变大、弹性模量和声速会减小, 而低自旋状态的方镁铁矿的弹性模量会大于高自旋状态的弹性模量。

3.2.2 对电导率、热导率影响

在自旋转变发生前, 电导率随着压力的增加迅速变大, 大概增加 1 个量级^[44], 但在自旋转变期间, 电导率会变小^[45] 或者保持不变^[46], 而随着压力的进一步增加, 低自旋状态的方镁铁矿的电导率十分缓慢的变大, 这表明方镁铁矿在低自旋状态同高自旋状态的导电机制不一样。热导率包括辐射热导率和晶格热导率, 方镁铁矿热导率的研究目前只限辐射热导率的研究, 对晶格热导率的实验研究未见报道^[14]。常温下, 在自旋转变期间, 方镁铁矿的辐射热导率在红外波段会减小^[18], 但减小幅度不超过 15%^[47]。Goncharov 等^[48] 在研究辐射热导率与温度的关系时, 发现在大于 30 GPa 时, 辐射热导率与温度的相关性很微弱。

综上, 方镁铁矿的电导率在自旋转变期间会变小或保持不变, 辐射热导率会变小。

3.2.3 对铁分配的影响

Badro 等指出自旋转变会改变 Fe 在下地幔的 2 大主要矿物相方镁铁矿和硅酸盐钙钛矿之间分配, 并预测这会导致下地幔的分层。但考虑到高温下自旋转变压力范围会大大变宽^[38], 下地幔明显的分层显得不太可能。Auzende 等^[49] 在研究 Fe 在方镁铁矿和硅酸盐钙钛矿之间的分配实验时得出, 在压力达到 70~80 GPa 以上时, 铁元素向方镁铁矿中富集。

4 总结与地学意义

4.1 总结

(1) 常温下, 方镁铁矿自旋转变的压力范围大约是 50~70 GPa(铁质量分数为 0.25), 随着 Fe 质量分数的增大, 自旋转变压力会随之变大。在下地幔所处的高温环境下, 方镁铁矿自旋转变范围从常温下相对比较窄的范围变成跨越大约 1 000 km (1700~2700 km) 下地幔深度的自旋转变区域, 在这个区域内, 高自旋状态和低自旋状态同时存在, 自旋状态从高自旋向低自旋缓慢过渡。

(2) 方镁铁矿的自旋转变会导致其体积减小、密度增大, 密度在 2 000 K 时改变量大约为

1.2%。方镁铁矿的压缩波速及体弹性模量会在自旋转变期间变小, 而剪切各向异性会显著变大。自旋转变期间电导率会变小或保持不变, 低自旋状态和高自旋状态时方镁铁矿的导电机制不同。辐射热导率在自旋转变期间也会减小, 但减小不超过 15%。另外, 方镁铁矿的自旋转变会导致 Fe 元素在方镁铁矿和硅酸盐钙钛矿之间的分配变化, 铁元素向方镁铁矿中富集。

4.2 地学意义

Fe 的自旋转变会改变方镁铁矿的很多物理和化学性质。目前人们研究下地幔的主要手段是通过在实验研究下地幔各主要矿物相的性质并结合地震波数据反推构建地球的内部模型。作为下地幔质量分数第 2 的矿物相——方镁铁矿在自旋转变期及低自旋状态的物理性质变化都会使以往的地球模型需要被重新修订, 才能更好地解释地震波数据。

就目前得到的关于方镁铁矿自旋转变的实验数据, 对地学研究有如下启示:

方镁铁矿的自旋转变发生在下地幔的很大的范围内 (1 000 km 深度范围), 这就使得自旋转变引起的任何性质变化都不是突然发生的, 而是随着深度的增加渐进地发生。自旋转变导致的密度的增大会直接影响下地幔矿物化学组成模型的改变, 密度增加就相当于增加了 FeO 到方镁铁矿中。混合自旋状态及低自旋状态的方镁铁矿新的状态方程需要更精确地建立以研究下地幔的矿物学模型。自旋转变导致的方镁铁矿弹性和声速变化, 在解释下地幔地震波时必须被考虑进去, 这为解释下地幔中的地震波不均匀提供了新思路。自旋转变导致的电导率的变小在解释观测到的地球内部电导率信息时也要考虑进去, 以完善下地幔的磁场模型。而自旋转变引起的辐射热导率的减小对下地幔的地球动力学模型会产生重要的影响, 包括板块俯冲及热地幔柱的上涌^[38]。自旋转变引起的 Fe 在下地幔主要矿物相之间的分配对改进地球化学及地球动力学模型会产生重要影响。

总之, 在今后的地球化学、地球物理学、地球矿物学及地球动力学的模型建立与完善中, 必须把方镁铁矿的自旋转变考虑进去。

5 评述与展望

下地幔矿物自旋转变的成功实验研究始于

2003 年 Badro 等^[3]通过 XES 技术首次在实验中发现方镁铁矿的自旋转变,之后人们做了很多关于方镁铁矿自旋转变的研究,这些实验研究取得了很多成果,使人们了解到了下地幔比想象中更加复杂的情况,对人们更进一步认识地球内部及对以往模型的修正很有帮助,但这些实验研究仍有如下不完善的地方:

(1) 对方镁铁矿的实验研究多是常温高压实验,而温度大多数都不能达到下地幔的温度条件,很多实验数据要应用到下地幔温压条件时,还要进行外推,而外推则不一定准确。(2) 各种不同的实验研究往往结果相差比较大,实验的精确度及准确性还可以进一步提高,比如在高静水

压获得,准确的温度及压力测量技术,实验分析技术的改进等方面。(3) 方镁铁矿的有些性质方面还没涉及到关于自旋转变影响的实验研究,比如晶格热导和元素的晶格扩散。

未来方镁铁矿的自旋转变的研究方向是要获得更准确与完善的实验数据。在下地幔相关温压条件下直接获得矿物相在自旋转变时的实验数据,提高实验的准确度及涉及以前不曾研究过的方面,这样人们才能更加精确地构建下地幔的地球模型。近些年高温高压技术在不断进步与发展,相信在不久的将来,人们会把方镁铁矿的自旋转变研究地更加清楚,对地球深部的认识进一步加深。

参 考 文 献:

- [1] Fyfe W S. The possibility of *d*-electron coupling in olivine at high pressures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1960, 19(2): 141-143.
- [2] Cohen R E, Mazin I I, Isaak D G. Magnetic collapse in transition metal oxides at high pressure: Implications for the earth [J]. *Science*, 1997, 275(5300): 654-657.
- [3] Badro J, Fiquet G, Guyot F, *et al.* Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity [J]. *Science*, 2003, 300(5620): 789-791.
- [4] Li J, Struzhkin V V, Mao H K, *et al.* Electronic spin state of iron in lower mantle perovskite [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(39): 14027-14030.
- [5] Li L, Brodholt J P, Stackhouse S, *et al.* Electronic spin state of ferric iron in Al-bearing perovskite in the lower mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(17): L17307.
- [6] Lin J F, Struzhkin V V, Jacobsen S D, *et al.* Spin transition of iron in magnesiowüstite in the earth's lower mantle [J]. *Nature*, 2005, 436(7049): 377-380.
- [7] McCammon C, Hutchison M, Harris J. Ferric iron content of mineral inclusions in diamonds from São Luiz: A view into the lower mantle [J]. *Science*, 1997, 278(5337): 434-436.
- [8] Hutchison M T. Constitution of the deep transition zone and lower mantle shown by diamonds and their inclusions [D]. Edinburgh: Doctor Dissertation of University of Edinburgh, 1997.
- [9] Wirth R, Dobrzhinetskaya L, Harte B, *et al.* High-Fe(Mg, \oplus Fe) O inclusion in diamond apparently from the lowermost mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 365-375.
- [10] Ringwood A E. Phase transformations and differentiation in subducted lithosphere: Implications for mantle dynamics, basalt petrogenesis, and crustal evolution [J]. *The Journal of Geology*, 1982, 90(6): 611-643.
- [11] Prewitt C T, Downs R T. High-pressure crystal chemistry [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1998, 37(1): 283-317.
- [12] Burns R G. Mineralogical applications of crystal field theory [M]. Cambridge, U.K: Cambridge University Press, 1993.
- [13] Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1969, 25(5): 925-946.
- [14] Lin J F, Speziale S, Mao Z, *et al.* Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: Implications for deep mantle geophysics and geochemistry [J]. *Reviews of Geophysics*, 2013, 51(2): 244-275.
- [15] Lin J F, Tsuchiya T. Spin transition of iron in the earth's lower mantle [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2007, 170(3-4): 248-259.
- [16] Lin J F, Gavriluk A G, Struzhkin V V, *et al.* Pressure-induced electronic spin transition of iron in magnesiowüstite-(Mg, Fe) O [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(11): 113107.
- [17] Lin J F, Mao Z, Jarrige I, *et al.* Resonant X-ray emission study of the lower-mantle ferroperricite at high pressures [J]. *American Mineralogist*, 2010, 95(8-9): 1125-1131.
- [18] Goncharov A F, Struzhkin V V, Jacobsen S D. Reduced radiative conductivity of low-spin(Mg, Fe) O in the lower mantle [J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1205-1208.
- [19] Lin J F, Jacobsen S D, Sturhahn W, *et al.* Sound velocities of ferroperricite in the earth's lower mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(22): L22304.
- [20] Marquardt H, Speziale S, Reichmann H J, *et al.* Single-crystal elasticity of(Mg_{0.9}Fe_{0.1}) O to 81 GPa [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287(3-4): 345-352.

- [21] Crowhurst J C , Brown J M , Goncharov A F , *et al.* Elasticity of(Mg , Fe) O through the spin transition of iron in the lower mantle [J]. *Science* , 2008 , 319(5862) : 451–453.
- [22] Marquardt H , Speziale S , Reichmann H J , *et al.* Elastic shear anisotropy of ferroperricite in Earth's lower mantle [J]. *Science* , 2009 , 324 (5924) : 224–226.
- [23] Murakami M , Ohishi Y , Hirao N , *et al.* A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure , high-temperature sound velocity data [J]. *Nature* , 2012 , 485(7396) : 90–94.
- [24] Sturhahn W , Jackson J M , Lin J F. The spin state of iron in minerals of Earth's lower mantle [J]. *Geophysical Research Letters* , 2005 , 32 (12) : L12307.
- [25] Persson K , Bengtson A , Ceder G , *et al.* *Ab initio* study of the composition dependence of the pressure-induced spin transition in the(Mg_{1-x} , Fe_x) O system [J]. *Geophysical Research Letters* , 2006 , 33(16) : L16306.
- [26] Tsuchiya T , Wentzcovitch R M , da Silva C R S , *et al.* Spin transition in magnesiowüstite in Earth's lower mantle [J]. *Physical Review Letters* , 2006 , 96(19) : 198501.
- [27] Tsuchiya T , Wentzcovitch R M , da Silva C R S , *et al.* Pressure induced high spin to low spin transition in magnesiowüstite [J]. *Physica Status Solidi (B)* , 2006 , 243(9) : 2111–2116.
- [28] Merli M , Sciascia L , Pavese A , *et al.* Modelling of thermo-chemical properties over the sub-solidus MgO-FeO binary , as a function of iron spin configuration , composition and temperature [J]. *Physics and Chemistry of Minerals* , 2015 , 42(5) : 347–362.
- [29] Muir J M R , Brodholt J P. Elastic properties of ferroperricite at lower mantle conditions and its relevance to ULVZs [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 2015 , 417: 40–48.
- [30] Speziale S , Milner A , Lee V E , *et al.* Iron spin transition in Earth's mantle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2005 , 102(50) : 17918–17922.
- [31] Kantor I Y , Dubrovinsky L S , McCammon C A. Spin crossover in(Mg , Fe) O: a Mössbauer effect study with an alternative interpretation of X-ray emission spectroscopy data [J]. *Physical Review B* , 2006 , 73(10) : 100101.
- [32] Kantor I , Dubrovinsky L , McCammon C , *et al.* Short-range order and Fe clustering in $Mg_{1-x}Fe_xO$ under high pressure [J]. *Physical Review B* , 2009 , 80(1) : 014204.
- [33] Gavriluk A G , Lin J F , Lyubutin I S , *et al.* Optimization of the conditions of synchrotron Mössbauer experiment for studying electronic transitions at high pressures by the example of(Mg , Fe) O magnesiowüstite [J]. *JETP Letters* , 2006 , 84(3) : 161–166.
- [34] Lyubutin I S , Gavriluk A G , Frolov K V , *et al.* High-spin-low-spin transition in magnesiowüstite($Mg_{0.75}Fe_{0.25}$) O at high pressures under hydrostatic conditions [J]. *JETP Letters* , 2009 , 90(9) : 617–622.
- [35] Lyubutin I S , Struzhkin V V , Mironovich A A , *et al.* Quantum critical point and spin fluctuations in lower-mantle ferroperricite [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2013 , 110(18) : 7142–7147.
- [36] Brown J M , Shankland T J. Thermodynamic parameters in the earth as determined from seismic profiles [J]. *Geophysical Journal International* , 1981 , 66(3) : 579–596.
- [37] Lin J F , Vankó G , Jacobsen S D , *et al.* Spin transition zone in Earth's lower mantle [J]. *Science* , 2007 , 317(5845) : 1740–1743.
- [38] Mao Z , Lin J F , Liu J , *et al.* Thermal equation of state of lower-mantle ferroperricite across the spin crossover [J]. *Geophysical Research Letters* , 2011 , 38(23) : L23308.
- [39] Komabayashi T , Hirose K , Nagaya Y , *et al.* High-temperature compression of ferroperricite and the effect of temperature on iron spin transition [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 2010 , 297(3–4) : 691–699.
- [40] Speziale S , Lee V E , Clark S M , *et al.* Effects of Fe spin transition on the elasticity of(Mg , Fe) O magnesiowüstites and implications for the seismological properties of the earth's lower mantle [J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* , 2007 , 112(B10) : B10212.
- [41] Fei Y W , Zhang L , Corgne A , *et al.* Spin transition and equations of state of(Mg , Fe) O solid solutions [J]. *Geophysical Research Letters* , 2007 , 34(17) : L17307.
- [42] Antonangeli D , Siebert J , Aracne C M , *et al.* Spin crossover in ferroperricite at high pressure: A seismologically transparent transition? [J]. *Science* , 2011 , 331(6013) : 64–67.
- [43] Yang J , Tong X Y , Lin J F , *et al.* Elasticity of ferroperricite across the spin crossover in the earth's lower mantle [J]. *Scientific Reports* , 2015 , 5: 17188.
- [44] Lin J F , Weir S T , Jackson D D , *et al.* Electrical conductivity of the lower-mantle ferroperricite across the electronic spin transition [J]. *Geophysical Research Letters* , 2007 , 34(16) : L16305.
- [45] Ohta K , Hirose K , Onoda S , *et al.* The effect of iron spin transition on electrical conductivity of(Mg , Fe) O magnesiowüstite [J]. *Proceedings of the Japan Academy , Series B: Physical and Biological Sciences* , 2007 , 83(3) : 97–100.
- [46] Yoshino T , Ito E , Katsura T , *et al.* Effect of iron content on electrical conductivity of ferroperricite with implications for the spin transition pressure [J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* , 2011 , 116(B4) : B04202.
- [47] Keppler H , Kantor I , Dubrovinsky L S. Optical absorption spectra of ferroperricite to 84 GPa [J]. *American Mineralogist* , 2007 , 92(2–3) : 433–436.
- [48] Goncharov A F , Beck P , Struzhkin V V , *et al.* Thermal conductivity of lower-mantle minerals [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* , 2009 , 174(1–4) : 24–32.
- [49] Auzende A L , Badro J , Ryerson F J , *et al.* Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferroperricite: new insights into bulk lower-mantle geochemistry [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 2008 , 269(1–2) : 164–174.