

## 磷在金属相和硅酸盐熔体间分配系数的研究进展

尹远<sup>1,2</sup>, 薛卫红<sup>1</sup>, 翟双猛<sup>1\*</sup>

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, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 通过磷在金属相和硅酸盐熔体间的分异情况可以限定行星核幔分异时的温度、压力、氧逸度等物理化学条件。本文综述了磷在金属相和硅酸盐熔体间分配过程的两个基本模型, 总结了不同物理化学条件对磷在金属相和硅酸盐熔体间分配系数( $D_p^{\text{met/sil}}$ )的影响。通常,  $D_p^{\text{met/sil}}$  会随氧逸度的增加而明显减小, 随温度升高而增大, 随压力升高而减小, 随硅酸盐熔体组分的变化可达三个数量级, 随着金属相中硫和碳的含量增多而减小。现有的实验研究主要基于地球的硅酸盐组分和低压条件, 将磷的分配系数模型应用到更多的类地行星核幔分异过程中, 还需要更多组分、更高温压条件下的实验结果。

**关键词:** 磷; 分配系数; 金属相; 硅酸盐熔体; 核幔分异

中图分类号: P574.1 文章编号: 1007-2802(2018)05-0989-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.066

## Progress of Research on Phosphorus Partition Coefficient between Metal and Silicate Melts

YIN Yuan<sup>1,2</sup>, XUE Wei-hong<sup>1</sup>, ZHAI Shuang-meng<sup>1\*</sup>

1. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Based on partition coefficient experiments, the differentiation behavior of phosphorus between metal and silicate melts could be applied to constrain  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$  conditions of the core-mantle differentiation. This article has reviewed two basic geochemical models of phosphorus partition coefficient between metal and silicate melts, and summarized the effects of various physicochemical conditions on the phosphorus partition coefficient between metal and silicate melts ( $D_p^{\text{met/sil}}$ ). Generally,  $D_p^{\text{met/sil}}$  values are obviously decreased with the increase of oxygen fugacity, and sulfur and carbon concentrations of the metal phase, and are weakly decreased with the increase of pressure, but are increased with the increase of temperature. Especially, the variation of silicate melt components could lead to three orders of magnitude changes of the partition coefficient. It is believed that more results of further experimental studies on the phosphorus partition coefficient between metal and silicate melts under conditions of different representative silicate components and higher pressures and temperatures are required for establishing a model applying suitably to explain the core-mantle differentiation of many more terrestrial planets, as the previous experimental studies are limitedly undertaken on the basis of bulk silicate compositions of the Earth under low pressures.

**Key words:** phosphorus; partition coefficient; metal phase; silicate melts; core-mantle differentiation

磷(P)是中等亲铁元素,同时也是挥发性较强的轻元素(Allègre *et al.*, 1995)。地球、月球及火星的元素组成模型都表明:磷富集在铁镍金属核中(Richter and Drake, 1996)。地幔中存在明显的磷

亏损(Walter *et al.*, 2000),地球上90%的磷赋存在地核中(McDonough and Sun, 1995; McDonough, 2003),地核中磷的丰度约为0.2%;月核中的磷约占月球总磷含量的55%,月核中磷的丰度约为

收稿编号: 2017-254 2017-11-23 收到 2017-12-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372040)

第一作者简介: 尹远(1992-),男,博士研究生,研究方向: 高温高压实验地球化学。E-mail: yinyuan@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者简介: 翟双猛(1975-),男,研究员,研究方向: 高温高压实验矿物学、岩石学、地球化学。E-mail: zhaishuangmeng@vip.gyig.ac.cn.

0.1% (Drake, 1987); 火星上 57% 的磷储存在火星核中 (Sha, 2000)。早期地球的核幔分异过程中, 磷倾向于进入金属相中, 伴随金属液相进入地球的核部, 最终导致磷在地幔中的亏损, 磷在金属相和硅酸盐熔体间的分配系数是控制这一分异过程的主要因素 (Righter, 2003)。

影响磷在金属相和硅酸盐熔体间分配系数  $D_p^{\text{met/sil}}$  的主要因素有氧逸度、温度、压力、硅酸盐组分、金属相组分等, 它们之间的关系由实验岩石学方法限定。温度和氧逸度对磷的分配系数的效应已由 Newsom 和 Drake (1983)、Schmitt 等 (1989) 分别给出, Jana 和 Walker (1997a, 1997b, 1997c) 研究了金属相组分中硫、碳以及硅酸盐组分等对磷分配系数的影响。充足的实验数据可以让分配系数随物理化学条件的变化模型更加精确, 最新的实验结果也给出了更准确的磷的分配系数公式 (Steenstra *et al.*, 2016a, 2016b, 2017b)。通过实验中磷在金属相与硅酸盐熔体间的分配情况能够定量探讨行星形成早期磷的分配行为, 为行星演化中核幔分异条件提供线索和约束。原始地球核幔分异时的环境目前存在争议, 早期的岩浆洋可能是一个中等深度的温压环境 ( $\sim 2000$  °C,  $20 \sim 25$  GPa) (Li and Agee, 1996; Ohtani *et al.*, 1997; Righter *et al.*, 1997), 也可能是一个较深的岩浆洋环境 ( $3000 \sim 4000$  °C,  $30 \sim 50$  GPa) (Chabot and Agee, 2003; Wade and Wood, 2005)。现有的磷分配系数模型都能满足这两个岩浆洋的温压条件 (Wade and Wood 2005; Righter *et al.*, 2010), 这对解释磷的分配行为造成了困惑, 需要对磷在金属相和硅酸盐熔体间的分配有更深的认识。本文总结了磷的两种基本分配模型, 以及影响磷在金属相和硅酸盐熔体间分配系数的主要因素, 探讨了地球、月球、火星核幔分异时的物理化学条件, 展望了磷在金属相和硅酸盐熔体间分配的实验研究方向。

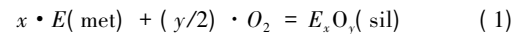
## 1 理论原理

目前磷在金属相和硅酸盐熔体间的分配模型主要是基于大数据统计结果的多元线性回归方程模型。当然, 也有学者指出 Wagner  $\varepsilon$  公式模型是更合理、更符合热力学原理的元素分配模型, 并用此模型分析分配实验数据 (Wade and Wood, 2005)。

### 1.1 多元线性回归方程模型 (Multivariate Linear Regressions)

元素在两相中达到分配平衡时, 可用一个简单的化学方程来表示 (Schmitt *et al.*, 1989), 当某一元

素 E 在金属与硅酸盐熔体的配分行为达到平衡时有:



当此反应达到平衡时可以得到:

$$\log D_{M/S} = - (y/2x) \cdot \log(f_{O_2}) - \log K_E - \log(\gamma_E/\gamma_{EO_{y/2}}) + C \quad (2)$$

式中  $D_{M/S}$  为元素 E 在金属相和硅酸盐熔体中的分配系数,  $f_{O_2}$  为氧逸度,  $K_E$  为该反应的平衡常数,  $\gamma$  为活度系数,  $C$  为常数。

由 (2) 式可知该分配系数的对数与氧逸度的对数呈线性关系, 其斜率为  $-(y/2x)$ , 对磷元素来讲, 斜率为  $-1.25$ 。因为  $K_E$  由温度和压力决定, 所以影响元素在金属相和硅酸盐相中分配系数的因素除了氧逸度外, 还有温度和压力。同时, 硅酸盐熔体组分、金属相中硫、碳、镍的含量等也会影响分配系数。Righter 等 (Righter and Drake, 1997, 2000; Righter *et al.*, 2009, 2010) 将 (2) 式扩展为多元线性回归方程模型:

$$\ln D_{M/S} = a + b(\ln f_{O_2}) + c(nbo/t) + d(1/T) + e(p/T) + f \cdot \ln(1 - X_S) + g \cdot \ln(1 - X_C) + h \cdot \ln(1 - X_{Ni}) + i(S) \quad (3)$$

式中  $a, d, e$  分别与熵 ( $S/R$ )、焓 ( $H/RT$ )、体积 ( $V_p/RT$ ) 相关 (压力  $p$  的单位为 GPa, 温度  $T$  为 K),  $b$  与该元素氧化物的价态相关,  $c$  代表硅酸盐熔体组分的影响系数, 通常用  $nbo/t$  (非桥氧数/四面体阳离子数) 参数来表示硅酸盐熔体的组分特征, 系数  $f, g, h$  分别表示溶解在金属相中的硫、碳和镍的影响系数,  $X_S, X_C, X_{Ni}$  分别是金属相中硫、碳、镍的摩尔分数, 系数  $i$  与硅酸盐熔体中硫元素含量 ( $\times 10^{-6}$ ) 相关。

通常 (3) 式中的氧逸度项可以换为相对 Fe-FeO 氧缓冲剂的差值  $\Delta IW$  来表示, 计算氧逸度的方法见 Righter 等 (1997)、Capobianco 等 (1999) 及 Righter 和 Chabot (2011)。代表硅酸盐熔体组分的  $nbo/t$  参数的计算方法见 Mysen (1991)。

### 1.2 Wagner $\varepsilon$ 公式模型

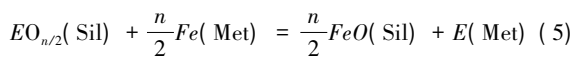
由式 (2) 可知, 要确定某一元素在金属相和硅酸盐熔体间达到平衡时的分配系数, 只需要知道该反应的活度系数和氧逸度。多元线性回归方程模型并没有特别考虑金属相中其它元素对某一元素的活度系数的影响。为了满足热力学平衡原理, 元素间活度系数的相互影响也是需要考虑的因素。部分学者在金属-硅酸盐、硫化物-硅酸盐体系的元素分配实验中采用了另一种分配模型, 即 Wagner  $\varepsilon$  公式模型, 引入了活度相互作用系数 (Wagner, 1962) 的概念, 考虑了多元溶液中其他组元对某特

定组元的活度的影响,并认为相比于多元线性回归方程模型,该模型更符合热力学原理(Wade and Wood, 2005; Siebert *et al.*, 2011; Wade *et al.*, 2012; Wood *et al.*, 2014)。利用冶金工业中已测得的反应常数和活度相互作用系数,可以将金属相中不同溶质间相互作用的影响包括进分配模型中。Wagner  $\varepsilon$  公式可以写为:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^N \varepsilon_i^j x_j \quad (4)$$

式中  $\gamma_i$  是溶剂  $i$  在合金中的活度系数,  $\gamma_i^0$  是相同温压条件下该溶剂  $i$  在纯铁中无限稀释的活度系数,  $\varepsilon_i^j$  代表合金中的组分  $j$  对溶剂  $i$  的活度相互作用系数,可以由冶金学工具手册获得,  $x_j$  是组分  $j$  在金属相中的摩尔分数。

该公式仅适用于溶质极其稀释的情况,在高温高压条件下,溶质的溶解度会增大,需要利用 Bale 和 Pelton(1990) 给出的标准化  $\varepsilon$  方法对此公式进行调整以满足非稀释溶液的情况。为了直接利用工业手册中已有的  $\varepsilon$  值,需要采用 Ma(2001) 的方法对公式进行转换。同时,这些活度系数及活度相互作用系数大多在 1873 K 下得到,要应用于更高温度,需要进行换算(Wade and Wood, 2005)。本文讨论的是含亲铁元素纯铁相与硅酸盐熔体间的平衡情况,除了考虑(1)式中某单一元素的氧化平衡,也需要考虑 Fe-FeO 平衡的影响,某元素 E 在纯铁相与硅酸盐相之间达到平衡的情况可以用下式表示:



该反应式的平衡常数为:

$$K_\alpha = \frac{(\alpha_{\text{FeO}}^{\text{sil}})^{n/2} \cdot (\alpha_E^{\text{met}})}{(\alpha_{\text{Fe}}^{\text{met}})^{n/2} \cdot (\alpha_{\text{EO}_{n/2}}^{\text{sil}})} = \left[ \frac{(x_{\text{FeO}}^{\text{sil}})^{n/2} \cdot (x_E^{\text{met}})}{(x_{\text{Fe}}^{\text{met}})^{n/2} \cdot (x_{\text{EO}_{n/2}}^{\text{sil}})} \right] \times \frac{(\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}})^{n/2} \cdot (\gamma_E^{\text{met}})}{(\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}})^{n/2} \cdot (\gamma_{\text{EO}_{n/2}}^{\text{sil}})} \quad (6)$$

式中  $\alpha_i$ ,  $x_i$ ,  $\gamma_i$  分别是活度,摩尔分数,活度系数。令方括号内比值为  $K_D$ ,其值可以实验数据计算得到。在元素 E 的价态确定的情况下,  $K_D$  仅由压力、温度及元素在金属相和硅酸盐相中的活度系数的斜率控制(Wood *et al.*, 2014)。

由  $K_D$  可以计算出元素 E 在金属相和硅酸盐熔体中的摩尔分数比,推导出其质量( $D_{M/S}$ )比即是元素 E 的在金属和硅酸盐熔体间的分配系数。实验数据表明  $K_D$  与温度的倒数有明显的线性关系(Wade and Wood, 2005),假设体积的变化对公式(6)的影响是个常数,加入压力参数,可以得到以下关系式:

$$\lg [K_D] + \lg (\gamma_E^{\text{met}}) - \lg (\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}})^{n/2} = a + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} \quad (7)$$

式中  $a$  为截距,  $b$  为温度系数,  $c$  为压力系数,温度和压力的单位分别为开尔文(K)和吉帕斯卡(GPa)。Wade 和 Wood(2005)在他们的模型中给出了磷元素的平衡公式:

$$\lg [K_D^p] = 0.64 - \frac{1593}{T} - \frac{74.95p}{T} \quad (8)$$

加入硅酸盐组分对分配系数的影响后(Siebert *et al.*, 2011),上式扩展为:

$$\lg [K_D^p] = 2.03(\pm 0.17) - \frac{2698(\pm 1062)}{T} + \frac{99(\pm 42)}{T} p - 0.71(\pm 0.05) \cdot nbo/t \quad (9)$$

### 1.3 行星核幔分异过程中元素的配分模型

对于某元素 E 在地球或类地行星核幔中的分配系数  $D_p^{\text{核/幔}}$ ,可以通过一个简单的质量平衡方程获得(Hillgren, 1991; Righter, 2002; Rai and van Westrenen, 2013, 2014):

$$D_p^{\text{核/幔}} = \frac{C_E^{\text{bulk}} - x C_E^{\text{sil}}}{C_E^{\text{sil}}(1-x)} \quad (10)$$

式中  $C_E^{\text{bulk}}$  是 E 元素在行星中的质量分数;  $C_E^{\text{sil}}$  是 E 元素在硅酸盐行星中的质量分数;  $x$  是硅酸盐质量占总质量的百分数。

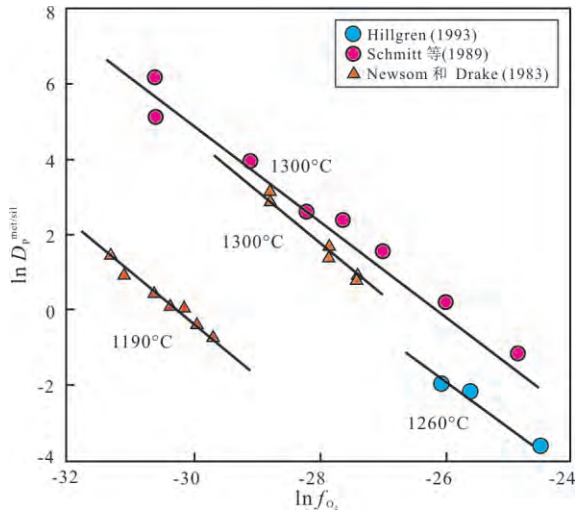
通过(10)式,可以由已知的天体元素组成模型,计算地球或类地行星的磷在核幔中所需要的分配系数  $D_p^{\text{核/幔}}$ ,该分配系数与磷在金属相和硅酸盐熔体间的分配系数直接相关。

## 2 磷在金属相和硅酸盐熔体间的分配系数特征

由公式(3)可知,影响  $D_p^{\text{met/sil}}$  的因素有很多,包括氧逸度、温度、压力、硅酸盐熔体成分、金属相成分等。不同条件下的分配系数实验已给出这些因素对  $D_p^{\text{met/sil}}$  的影响情况(Newsom and Drake, 1983; Schmitt *et al.*, 1989; Young *et al.*, 1992; Hillgren, 1993; Walker *et al.*, 1993; Hillgren *et al.*, 1996; Jana and Walker, 1997b, 1997c; Righter *et al.*, 1997, 2010; Righter and Drake, 1999, 2000),以下将说明这些因素的具体影响。

### 2.1 氧逸度和温度对磷的配分影响

氧逸度对磷的分配系数的影响十分重要。通过精确地控制氧逸度,Newsom 和 Drake(1983)给出了常压下  $D_p^{\text{met/sil}}$  随着氧逸度的变化情况(图4),随着氧逸度的增加,  $D_p^{\text{met/sil}}$  减小,其线性变化斜率分别为-1.21、-1.53,这与公式(2)中给出的斜率-1.25接近。



据 Righter 等( 1997)

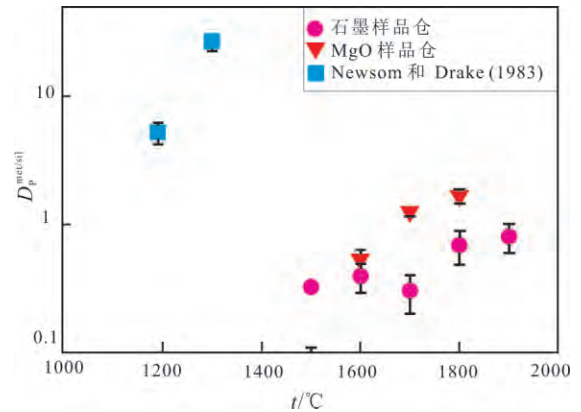
图 1 不同氧逸度和不同温度条件下  $D_p^{met/sil}$  的变化

Fig.1 Partition coefficients of phosphorus between metal and silicate melts under conditions of various oxygen fugacities ( $f_{O_2}$ ) and temperatures

Schmitt 等( 1989) 给出了更高温下磷的分配系数  $D_p^{met/sil}$  其结果与 Newsom 和 Drake( 1983) 的结论一致( 图 1) 斜率上的轻微差别可能是实验方法和氧逸度计算方法造成的。Hillgren( 1993) 的实验结果也证明磷的分配系数随氧逸度增大而减小。温度对( 1) 式反应的平衡常数的影响是造成磷的分配系数变化的重要原因。1190~1900 °C 内的实验结果表明磷在金属相和硅酸盐熔体间的分配系数  $D_p^{met/sil}$  随着温度的升高而增大( 图 2) ( Righter *et al.* , 2010) 。更高温下的情况只能按照实验条件下的变化趋势进行外推, 在磷的两种分配模型中, 温度系数  $d$  基本是负的。

### 2.2 压力对磷的配分影响

压力对反应式( 1) 的影响会控制元素在金属相和硅酸盐熔体间分配系数的变化( Righter , 2003) , 此反应在常压下是正向反应, 且体积减小, 所以磷元素会随着压力的升高表现出更强的亲铁性。但是, 压力的影响被认为较小, 随着压力的增加, 氧逸度的改变带来的效应会掩盖压力的影响( Righter , 2003) , 所以磷的分配系数实验一般都在低压下进行( 1~3 GPa) 。磷的分配模型表明, 在给定的温度和相对氧逸度(  $\Delta IW = -1.5$ ) 条件下, 只考虑压力的效应, 30 GPa 以内  $D_p^{met/sil}$  的值随着压力增大有轻微减小( 图 3) ( Righter , 2011) , 因为压力的作用是正的, 但相对氧逸度不变的情况下平衡反应的氧逸度随压力增大而增大, 所以压力升高,  $D_p^{met/sil}$  反而

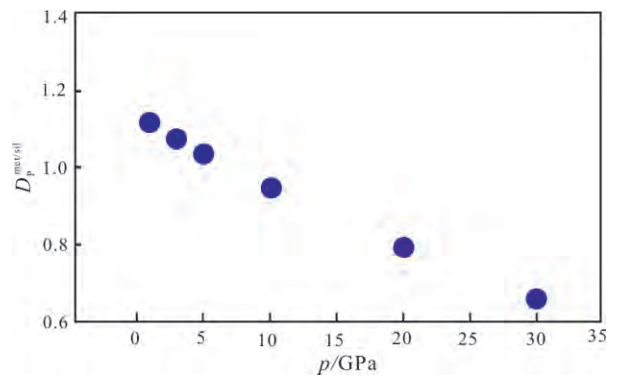


实心方块为常压下数据, 实心圆和空心三角为 1GPa 下数据。

据 Righter 等( 2010)

图 2  $D_p^{met/sil}$  随着温度的变化情况

Fig.2 Partition coefficients of phosphorus between metal and silicate melts at various temperatures



据 Righter( 2011)

图 3 固定温度( 1540 K) 和相对氧逸度( -1.5) 时

$D_p^{met/sil}$  随压力的变化情况

Fig.3 Partition coefficients of phosphorus between metal and silicate melts under conditions of various pressures a constant temperature of 1540 K, and the relative oxygen fugacity ( $\Delta IW$ ) of -1.5

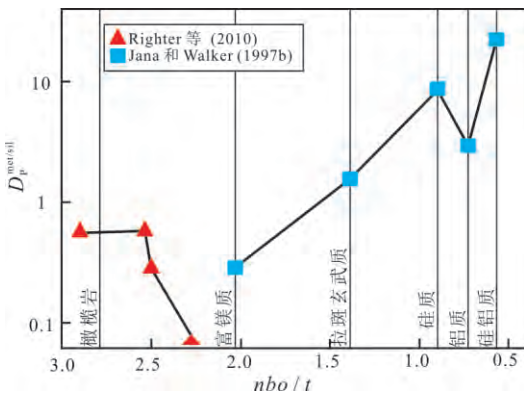
减小。

### 2.3 硅酸盐熔体组分对磷的配分影响

硅酸盐熔体成分对磷在金属和硅酸盐熔体间的分配有直接的影响。磷会取代硅酸盐骨架中的硅原子, 在强烈解聚合的熔体中会由亲铁性变为亲石性( Hillgren *et al.* , 1996) , 磷也是高价态元素, 受熔体成分的影响更加明显( Righter , 2003) 。衡量硅酸盐熔体组分-结构的参数一般采用  $nbo/t$  表示( Mysen *et al.* , 1982; Mills , 1993; Mysen , 2003) , 比如玄武岩的  $nbo/t$  值为~1、科马提岩为~1.7、橄榄岩为~2.8( Righter , 2003) 。随着硅酸盐熔体中的 Si、Al、Na、K、Ca 等阳离子含量的变化, 如图 4 所示,

从富镁质 ( $nbo/t=2$ ) 到硅铝质 ( $nbo/t=0.58$ )  $D_p^{met/sil}$  的变化在两个数量级 (Jana and Walker, 1997b); 在富镁端 ( $nbo/t=2.3 \sim 2.9$ )  $D_p^{met/sil}$  的变化有一个数量级 (Righter *et al.*, 2010)。因为存在  $2Si^{4+} = Al^{3+} + P^{5+}$ , 富铝质硅酸盐熔体中的磷会随着硅的增多而减少。单纯的采用  $nbo/t$  指标来衡量硅酸盐熔体组分对分配系数的影响是不完全合适的, 如钙离子和镁离子都对成网有一定的影响, 但它们对分配系数的影响并不相同 (O'Neill and Eggins, 2002), 所以采用各主要阳离子的氧化物的摩尔分数及相应系数来代替  $nbo/t$  指标会更加合理 (Righter and Drake, 1999)。(3) 式中的  $c(nbo/t)$  项可以改为  $\sum c_i X_i$ , 其中  $X_i$  是各阳离子的氧化物的摩尔分数,  $c_i$  是各氧化物的系数, 分配系数的多元线性回归方程模型变为:

$$\ln D = a + b(\ln f_{O_2}) + c_1(MgO) + c_2(SiO_2) + c_3(Al_2O_3) + c_4(CaO) + c_5(FeO) + d(1/T) + e(P/T) + f \cdot \ln(1 - X_S) + g \cdot \ln(1 - X_C) + h \cdot \ln(1 - X_{Ni}) + i(S) \quad (11)$$



据 Jana 和 Walker(1997b)

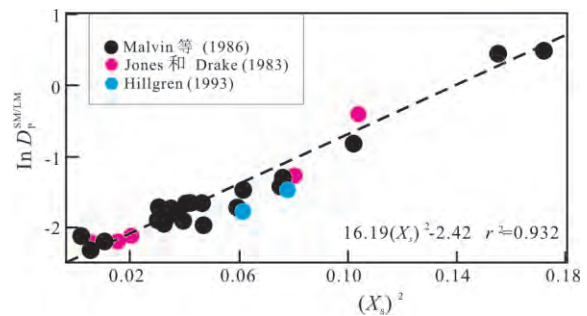
图4 在 1500 °C, 1 GPa 下 不同硅酸盐熔体组分 ( $nbo/t$ ) 对  $D_p^{met/sil}$  的影响

Fig.4 Variation of  $D_p^{met/sil}$  values under conditions of various components of silicate melts monitored by various  $nbo/t$  values, temperature of 1500 °C, and pressure of 1.0 GPa

### 2.4 金属相中硫和碳的含量对磷的配分影响

硫和碳可能是地球及类地行星铁镍核内主要的轻元素 (Poirier, 1994), 金属相中溶解的硫和碳的含量对硅酸盐熔体和富铁相熔体间元素的分配系数有重要的影响 (Willis and Goldstein, 1982; Jones and Drake, 1983; Jones and Malvin, 1990)。增加液相金属中的硫, 磷会熔离到贫硫的金属相中, 也会促进磷进入硅酸盐熔体中 (Jana and Walker, 1997c)。在不含硫和碳的金属中, 磷在固相金属和液相金属间的分配系数  $D_p^{SM/LM} = 0.1$  (SM/LM

为金属固体/金属液相)。如图 5 所示, 随着液相金属中硫含量的增加, 进入固相金属中的磷增多, 液相金属中的磷减少,  $D_p^{SM/LM}$  呈线性增大变化, 在  $(X_S)^2 = 0.15$  (金属相中硫的摩尔百分数的平方) 左右时达到 1 (Righter and Drake, 2000)。不考虑硫含量时, 在碳饱和的金属相中, 磷表现出亲石性 (Jana and Walker, 1997a), 更容易进入硅酸盐熔体中。



据 Righter 和 Drake(2000)

图5 金属相中不同硫含量对  $D_p^{SM/LM}$  的影响

Fig.5 Effect of various sulfur contents in the metal phases on the partition coefficient of phosphorus  $D_p^{SM/LM}$

### 3 对原始地球、月球、火星岩浆洋分异的启示

基于行星核幔分异过程中元素的配分模型 (公式 10), 由地球、月球和火星的成分模型可以计算它们核幔分异所需要的磷元素的分配系数  $D_p^{核/幔}$  (表 1)。比较公认的地球组成模型认为, 磷在核幔中的分配系数  $D_p^{核/幔}$  为 22 和 45 (Allègre *et al.*, 1995; McDonough and Sun, 1995; McDonough, 2003), 低压下的实验表明  $D_p^{核/幔}$  为 30 (Newsom, 1990; O'Neill and Palme, 1998), 估计其值在 20~50 之间 (Halliday and Wood, 2010)。月球核幔中磷的分配系数应该在 39~69 之间 (Steenstra *et al.*, 2016b)。磷在火星核幔中的分配系数为 6~15 (本文计算)。现有的磷的分配系数实验大多在低温低压 (1 GPa, ~2000 °C 以内), 可控氧逸度 ( $\Delta IW < 0$ ) 条件下进行, 使用代表地球原始地幔组分的天然玄武岩或人工合成玄武岩样品 (表 2) 与含亲铁元素的铁镍金属相进行反应达到平衡, 获得分配系数与各物理化学变量间的关系。大量低温低压下的实验结果建立的多元线性回归方程模型 (表 3) 可以拓展到高温高压及不同氧逸度条件下。将磷的分配系数模型与地球、月球和火星中磷在核幔间的配分情况进行比较, 可以限定核幔分异时的物理化学条件。



表 1 地球、月球和火星组成模型中磷的含量及  $D_p^{核/幔}$  统计

Table 1 Summary of phosphorus concentrations and  $D_p^{core/mantle}$  values for various compositional models of the Earth, Moon, Mars and chondrites

样品来源	月球 <sup>①</sup>	CI 球粒陨石 <sup>②</sup>	EH 球粒陨石 <sup>②</sup>	球粒陨石平均值 <sup>②</sup>	地球模型 <sup>③</sup>	地球模型 <sup>④</sup>	火星 <sup>①⑦</sup>
总磷含量/( $\times 10^{-6}$ )	43	1080	2000	1120	1240	1000	1220
硅酸盐中磷含量/( $\times 10^{-6}$ )	19 $\pm$ 3	95 $\pm$ 15	95 $\pm$ 15	95 $\pm$ 15 <sup>⑤</sup>	80	90	300~600
$D_p^{核/幔}$	39~69	23	43	—	45	22	6~15
核的质量分数/%	2.5	—	—	—	31.5~32.5	~32.5 <sup>⑥</sup>	~22 <sup>⑧</sup>

数据来源: ①Drake(1987); Newsom 和 Taylor(1989); Righter 和 Drake(1996); Righter(2002); ②Newsom(1995); Righter(2011); ③Allègre 等(1995); ④McDonough 和 Sun(1995); McDonough(2003); ⑤Ringwood(1991); ⑥Anderson 和 Kovach(1967); ⑦Righter 和 Chabot(2011); ⑧Longhi 等(1992)。

表 2 不同实验中采用的硅酸盐组分(%)和地球及月球硅酸盐模型

Table 2 Various compositions of silicates (%) for various rocks, and modelling silicates for the Earth and Moon applied in various experiments

全岩成分/%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	总计	数据来源
拉斑玄武岩	49.50	13.10	10.40	9.40	12.90	2.70	1.80	—	—	99.80	Schmitt 等(1989)
人工合成钙长辉长岩	50.00	13.00	19.00	11.00	7.00	—	—	—	—	100.00	Newsom 和 Drake (1983); Righter 等(1997); Righter 和 Drake(1999, 2000)
Knippa 玄武岩	42.49	11.76	12.23	11.59	12.33	3.05	2.03	3.27	0.83	99.58	Lewis 等(1993); Righter 等(2010)
夏威夷岩拉斑玄武岩	53.60	15.90	9.62	7.09	5.40	3.79	1.87	2.05	0.57	100.20	Righter 和 Drake(1999, 2000)
拉斑玄武岩	45.33	24.63	12.13	9.7	6.11	—	—	1.68	0.41	100.00	Jana 和 Walker(1997a, 1997b, 1997c)
科马提岩	42.14	11.36	9.71	5.66	25.64	—	—	0.27	0.41	100.00	Jana 和 Walker(1997a, 1997b, 1997c)
麦美奇岩	41.38	3.79	13.16	7.08	28.68	1.25	1.28	3.00	0.20	100.00	Righter 等(1997)
硅酸盐月球模型(BSM) 1	45.00	4.45	8.05	3.55	37.80	0.12	0.07	0.20	0.02	99.20	Hauri 等(2015)
硅酸盐月球模型(BSM) 2	50.00	6.30	10.40	4.80	28.50	—	—	—	—	100.00	Kuskov 和 Kronrod (1998)
硅酸盐地球模型(BSE)	45.50	4.50	8.20	3.60	38.20	—	—	—	—	100.00	McDonough 和 Sun (1995)

将实验所得的分配系数模型应用到地球及类地行星的实际情况下,需要讨论最初的岩浆洋的物理化学条件。参照式(1),早期地球核幔分异过程中,进入地核中的 Fe 与硅酸盐岩浆洋中残留的 Fe 必然达到平衡;地幔中 FeO 含量为 8%,地核含 85% 的 Fe (Allègre *et al.*, 1995; McDonough and Sun, 1995; McDonough, 2003),那么地球核幔分异过程中的氧逸度大约是低于 Fe-FeO 缓冲剂 2 个  $\lg f_{O_2}$  单位左右,也就是  $\Delta IW = -2$ 。地球岩浆洋的模型存在中等深度岩浆洋模型和深部岩浆洋模型两种认识 (Righter, 2003),前者认为地球早期岩浆洋深部核幔分异的条件应该是  $p = 25 \text{ GPa}$ ,  $t = \sim 2100 \text{ }^\circ\text{C}$  (Li and Agee, 1996; Ohtani *et al.*, 1997; Righter and Drake, 1997; Righter *et al.*, 2009),  $\Delta IW = -1.5$  左右,  $X_S = X_C = 0.1$ ,硅酸盐组分为橄榄岩熔体 ( $nbo/t \approx 2.7$ );后者认为存在一个更深的岩浆洋条件( ~

50 GPa, 3000~3500  $^\circ\text{C}$ ) 才能满足 Ni、Co、V、Cr、Mn 等亲铁元素在地幔中的亏损情况 (Gessmann and Rubie, 2000; Li and Agee, 2001; Chabot and Agee, 2003)。Righter 等(2010)给出的  $D_p^{met/sil}$  的分配系数模型(表 3)认为,要达到地幔中含磷  $95 \times 10^{-6}$  的情况,则  $D_p^{met/sil}$  应该为 5(地球总磷含量为 CI 球粒陨石模型,且除以 5 的挥发性校正系数 (McDonough and Sun, 1995),地核质量分数为 32%),结合钼元素的分配结果,磷能够在中等深度的岩浆洋温压条件 (22.5 GPa, 2400  $^\circ\text{C}$ ) 下达到在金属和硅酸盐熔体间的分配平衡,这满足中等深度岩浆洋条件。对于较深的岩浆洋模型,如果核幔分异是一个单一的固定温压和氧逸度下的过程,为了达到 V、Ni、Co、W 等元素的分配平衡,由 Wagner  $\varepsilon$  公式模型得到的平衡温压条件为 3750 K 和 40 GPa,但这个温度比橄榄石在此压力下的液相线高出 700 K,这并不合理。

表3 关于  $D_p^{met/sil}$  的不同分配系数模型参数统计

Table 3 Summary of various parameters for partition coefficient models of phosphorus in metal and silicate phases

参数*	$\ln D_p^{LM/LS}$	$\ln D_p^{SM/LS}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$	$\ln D_p^{met/sil}$
a (constant)	16.12	31.44	5.44(107)	2.84(115)	1.75(72)	-21.6(34)	18.7(16)	10.87(138)	-23.3(42)	-0.003(560)
b ( $\ln f_{O_2}$ )	-0.762	-1.17	-1.33(14)	-0.78(16)	-1.25	-0.671(64)	-1.04(7)	-0.531(66)	-0.677(67)	-0.99(19)
c ( $nbo/t$ )	-1.3	1.12	—	-0.49(7)	—	—	-1.57(18)	-1.21(15)	—	-0.21(8)
$c_1(X_{MgO})$	—	—	-7.73(97)	—	-2.81(76)	30.0(41)	—	—	31.2(42)	—
$c_2(X_{SiO_2})$	—	—	—	—	—	42.8(45)	—	—	44.7(49)	—
$c_3(X_{Al_2O_3})$	—	—	—	—	22.54(442)	47.6(47)	—	—	49.5(49)	—
$c_4(X_{CaO})$	—	—	-11.08(261)	—	-10.22(95)	31.3(43)	—	—	33.0(43)	—
$c_5(X_{FeO})$	—	—	—	—	2.71(101)	30.8(42)	—	—	32.0(42)	—
d ( $1/T$ ) (K)	-53657	-99195	-6625 (1335)	-4834 (1629)	-6068 (1011)	-50900 (4900)	-66900 (4530)	-34670 (4000)	-51200 (5250)	45(18)
e ( $p/T$ )	1241	-1364	433(108)	640(130)	469(118)	774(134)	143(21)	71.8(174)	82(14)	130(88)
f ( $1-X_S$ )	0.63	—	—	—	4.18(52)	6.99(114)	5.96(190)	5.94(156)	6.92(118)	—
g ( $1-X_C$ )	—	—	3.05(52)	1.85(57)	—	5.25(107)	3.13(142)	6.05(169)	5.45(131)	3.81(49)
2δ	1.41	0.79	—	—	—	0.77	2.55	1.07	0.80	—
R <sup>2</sup>	0.952	0.975	0.84	0.74	0.82	0.832	0.769	0.64	0.85	—
N	16	34	51	51	83	108	102	~100	~100	—
数据来源	Righter 等 (1997)	Righter 等 (1997)	Steenstra 等 (2016b)	Steenstra 等 (2016b)	Steenstra 等 (2017b)	Righter 等 (2010)	Righter 和 Drake(2000)	Righter 等 (2009)	Righter 等 (2009)	Rai 和 Westrenen (2013)

注: \* 所有参数均取自式(2)和式(3), 括号内为误差值; LM/LS 为金属熔体/硅酸盐熔体, SM/LS 为金属固体/硅酸盐熔体, met/sil 为金属相/硅酸盐熔体。

所以在分异过程中可能会有一个氧逸度升高的阶段, 大约升高 2 个  $\lg f_{O_2}$  单位(最初的氧逸度会更低), 该条件下计算得到最终的  $D_p^{met/sil}$  为 37~40, 这与表 1 中的数据一致(Wade and Wood, 2005)。由此, 地球的核幔分异过程可能是一个多阶段过程, 而不是单一演化过程。现阶段地幔中的元素组成表明, 地球早期岩浆洋中, 在大于 400 km 的深度下有一个再平衡的过程, 同时岩浆洋变得更加氧化(Wood et al., 2006)。对地球而言, 基于不同的分配公式模型, 磷在金属和硅酸盐熔体间的分配实验结果既能满足中等深度岩浆洋核幔分异温压条件, 也能满足较深的核幔分异温压条件。

值得注意的是, 很多挥发性元素在月幔中的亏损程度比地幔中更加严重(Wolf and Anders, 1980), 磷在月球的核幔分配系数较地球高(表 1)。亲铁元素(Ni、Co、Mo 等)的配分情况指示月球早期核幔分异的温压条件可能是  $p = 4.5$  GPa,  $t = 1900$  °C,  $\Delta IW = -2.2$ ,  $X_S = X_C = 0$ ,  $nbo/t = 2.4 \sim 2.7$  (Righter, 2002, 2003; Righter et al., 2009; Rai and van Westrenen, 2014), 这个深度接近月核, 也就是说月幔的硅酸盐与一个很小的金属核(月核质量只有 2.5%)之间达到的平衡。Righter(2009)发现, 在此月球核幔分异的温压、氧逸度条件下, 磷在金属和硅酸盐熔体间的分配系数为 4.5~5.5, 这与地球中等深度岩浆洋条件下磷的分异结果相近, 所以月球和地球在早期可能都经历过相似的分异过程。以上推论并未考虑月核中的硫和碳的含量对磷的

分配系数的影响, 月球内核是富 S 还是富 C, 现在仍然存在争议(Weber et al., 2011; Steenstra et al., 2017a)。月核中真实的磷含量, 以及月球核幔分异过程中磷的分配情况还未能确定。磷在火星幔中的含量为 0.03%~0.06%(表 1), 如果设定它的挥发常数为 0.8, 为了达到火星的核幔中现有的磷的分配结果, 其核幔分异时的  $D_p^{met/sil}$  应为 3.1~9.8 (Righter and Chabot, 2011)。由 Ni、Co、W、P、Mo、Ga 等元素在火星幔中的亏损情况推测, 如果火星的核幔分异只经历了一个阶段, 那么火星岩浆洋分异的温压条件应该是  $p = 13$  GPa,  $T = 2330$  K,  $\Delta IW = -1$ ,  $nbo/t = 2.55$ ,  $X_S = 0.17$  (火星核含 10.5% 的硫), 该条件下磷的分配模型给出的  $\lg D_p^{met/sil}$  为 -0.5~1.4。磷在火星核幔分异时所需的分配系数(3.1~9.8)在这个区间中(Rai and Westrenen, 2013), 所以火星核幔分异时可能是这个岩浆洋条件。这个温压条件与 Righter 和 Chabot(2011) 的火星岩浆洋结论(火星核含 ~10% 的硫)相近。

### 4 展望

磷在金属相和硅酸盐熔体中的分配系数实验已开展了很多, 对地球、月球和火星核幔分异的温压环境也有诸多启示, 但是针对不同的星体需要综合考虑不同的影响因素。

(1) 已有的两个分配系数模型对地球、月球和火星形成过程中亲铁元素分配时的温压条件有不同的描述。多元线性回归方程模型认为早期的地

球核幔分异是一个中等深度的岩浆洋环境,而 Wagner  $\varepsilon$  公式模型倾向于更深的岩浆洋温压条件。这两个模型的限定条件侧重不同,多元线性回归法模型强调氧逸度、温度、硅酸盐熔体成分对分配系数的影响,是基于大量统计数据的经验公式; Wagner  $\varepsilon$  公式模型考虑了金属相中各元素对活度的相互影响,更符合热力学原理。也有学者就两个模型进行了对比讨论,认为它们的结果差别不大 (Burkemper *et al.*, 2012; Steenstra *et al.*, 2016a, 2017b)。哪种模型更加合理,还需要更多温压条件下的数据对比验证。

(2) 不同星体内核的轻元素类型和含量不同,核幔分异过程中,这些轻元素对磷在金属相和硅酸盐熔体间分配系数的影响需要更多实验研究。

(3) 前人实验中采用的硅酸盐组分主要是地球原始地幔成分(表 2),不同成分的硅酸盐熔体对磷在金属相和硅酸盐间的分配系数影响很大。针对不同天体,采用不同的硅酸盐组成来设计实验,可以还原其核幔分异的过程。

(4) 已有的磷在金属相和硅酸盐熔体中的分配数据基本来自低温低压的实验。低温低压下的分配系数公式外推到高温高压条件下还需要更多实验结果支持。在原位的更高温压条件下模拟磷在金属和硅酸盐熔体间的分配的过程,可以真实反应核幔分异时磷的分配行为。

致谢: 感谢项目组对本文研究工作的帮助,感谢李泽明硕士提供的资料。

#### 参考文献(References):

- Allègre C J, Poirier J P, Humler E, Hofmann A W. 1995. The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134 (3-4): 515-526
- Anderson D L, Kovach R L. 1967. The composition of the terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters*, 3: 19-24
- Bale C W, Pelton A D. 1990. The unified interaction parameter formalism: Thermodynamic consistency and applications. *Metallurgical Transactions A*, 21(7): 1997-2002
- Burkemper L K, Agee C B, Garcia K A. 2012. Constraints on core formation from molybdenum solubility in silicate melts at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 335-336(3): 95-104
- Capobianco C J, Drake M J, De' Aro J. 1999. Siderophile geochemistry of Ga, Ge, and Sn: Cationic oxidation states in silicate melts and the effect of composition in iron-nickel alloys. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(17): 2667-2677
- Chabot N L, Agee C B. 2003. Core formation in the Earth and Moon: New experimental constraints from V, Cr, and Mn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11): 2077-2091
- Drake M J. 1987. Siderophile elements in planetary mantles and the origin of the Moon. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92 (B4): E377-E386
- Gessmann C K, Rubie D C. 2000. The origin of the depletions of V, Cr and Mn in the mantles of the Earth and Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1): 95-107
- Halliday A N, Wood B J. 2010. The composition and major reservoirs of the Earth around the time of the Moon-forming giant impact. In: Stevenson D, eds. *Treatise on Geophysics: Volume 9: Evolution of the Earth*. Amsterdam: Elsevier, 13-50
- Hauri E H, Saal A E, Rutherford M J, Van Orman J A. 2015. Water in the Moon's interior: Truth and consequences. *Earth and Planetary Science Letters*, 409: 252-264
- Hillgren V J, Drake M J, Rubie D C. 1996. High pressure and high temperature metal-silicate partitioning of siderophile elements: The importance of silicate liquid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12): 2257-2263
- Hillgren V J. 1991. Partitioning behavior of Ni, Co, Mo, and W between basaltic liquid and Ni-rich metal: Implications for the origin of the moon and lunar core formation. *Geophysical Research Letters*, 18 (11): 2077-2080
- Hillgren V J. 1993. Partitioning behavior of moderately siderophile elements in Ni-rich systems: Implications for the earth and moon. Doctoral Thesis. Arizona: The University of Arizona
- Jana D, Walker D. 1997a. The impact of carbon on element distribution during core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13): 2759-2763
- Jana D, Walker D. 1997b. The influence of silicate melt composition on distribution of siderophile elements among metal and silicate liquids. *Earth and Planetary Science Letters*, 150(3-4): 463-472
- Jana D, Walker D. 1997c. The influence of sulfur on partitioning of siderophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24): 5255-5277
- Jones J H, Drake M J. 1983. Experimental investigations of trace element fractionation in iron meteorites, II: The influence of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(7): 1199-1209
- Jones J H, Malvin D J. 1990. A nonmetal interaction model for the segregation of trace metals during solidification of Fe-Ni-S, Fe-Ni-P, and Fe-Ni-S-P alloys. *Metallurgical Transactions B*, 21(4): 697-706
- Kuskov O L, Kronrod V A. 1998. Constitution of the Moon: 5. Constraints on composition, density, temperature, and radius of a core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107(4): 285-306
- Lewis R D, Lofgren G E, Franzen H F, Windom K E. 1993. The effect of Na vapor on the Na content of chondrules. *Meteoritics*, 28(5): 622-628
- Li J, Agee C B. 1996. Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure. *Nature*, 381(6584): 686-689
- Li J, Agee C B. 2001. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: implications for the earth's



- core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1821–1832
- Longhi J, Knittle E, Holloway J R, Wanke H. 1992. The bulk composition, mineralogy and internal structure of Mars. In: Kieffer H H, Jakosky B M, Snyder C W, Matthews M S, eds. *Mars*. Tucson, AZ: University of Arizona Press, 184–208
- Ma Z T. 2001. Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(1): 87–103
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- McDonough W F. 2003. Compositional model for the Earth's core. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on geochemistry: Volume 2: The mantle and core*. Amsterdam: Elsevier, 547–568
- Mills K C. 1993. The influence of structure on the physico-chemical properties of slags. *ISIJ International*, 33(1): 148–155
- Mysen B O, Virgo D, Seifert F A. 1982. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics*, 20(3): 353–383
- Mysen B O. 1991. Relations between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids. In: Perchuk L L, Kushiro I, eds. *Advances in Physical Geochemistry: Volume 9: Physical chemistry of magmas*. New York: Springer-Verlag, 41–98
- Mysen B O. 2003. Volatiles in magmatic liquids. In: Perchuk L L, eds. *Progress in Metamorphic and Magmatic Petrology*. United Kingdom: Cambridge University Press, 435–476
- Newsom H E, Drake M J. 1983. Experimental investigation of the partitioning of phosphorus between metal and silicate phases: implications for the Earth, Moon and eucrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1): 93–100
- Newsom H E, Taylor S R. 1989. Geochemical implications of the formation of the Moon by a single giant impact. *Nature*, 338(6210): 29–34
- Newsom H E. 1990. Accretion and core formation in the Earth: evidence from siderophile elements. *LPI Conference on the Origin of the Earth*: 273–288
- Newsom H E. 1995. Composition of the solar system, planets, meteorites, and major terrestrial reservoirs. In: Ahrens T J, eds. *Global Earth Physics*. America: American Geophysical Union, 159–189
- O'Neill H S C, Palme H. 1998. Composition of the silicate Earth: implications for accretion and core formation. In: Jackson I, ed. *The Earth's Mantle: Composition, structure and evolution, Part I: Accretion and Differentiation of the Earth*. United Kingdom: Cambridge University Press, 3–126
- Ohtani E, Yurimoto H, Seto S. 1997. Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implications for core formation of the Earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100(1–4): 97–114
- O'Neill H S C, Eggins S M. 2002. The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts. *Chemical Geology*, 186(1–2): 151–181
- 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
- Rai N, Van Westrenen W. 2013. Core-mantle differentiation in Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 118(6): 1195–1203
- Rai N, Van Westrenen W. 2014. Lunar core formation: new constraints from metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 388(9): 343–352
- Righter K, Chabot N L. 2011. Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(2): 157–176
- Righter K, Drake M J, Yaxley G. 1997. Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800 °C: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100(1–4): 115–134
- Righter K, Drake M J. 1996. Core Formation in Earth's Moon, Mars, and Vesta. *Icarus*, 124(2): 513–529
- Righter K, Drake M J. 1997. Metal-silicate equilibrium in a homogeneously accreting earth: new results for Re. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(3–4): 541–553
- Righter K, Drake M J. 1999. Effect of water on metal-silicate partitioning of siderophile elements: a high pressure and temperature terrestrial magma ocean and core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 171(3): 383–399
- Righter K, Drake M J. 2000. Metal/silicate equilibrium in the early Earth—New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20): 3581–3597
- Righter K, Humayun M, Campbell A J, Danielson L, Hill D, Drake M J. 2009. Experimental studies of metal-silicate partitioning of Sb: Implications for the terrestrial and lunar mantles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5): 1487–1504
- Righter K, Pando K M, Danielson L, Lee C T. 2010. Partitioning of Mo, P and other siderophile elements (Cu, Ga, Sn, Ni, Co, Cr, Mn, V, and W) between metal and silicate melt as a function of temperature and silicate melt composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1–4): 1–9
- Righter K. 2002. Does the Moon have a metallic core?: Constraints from giant impact modeling and siderophile elements. *Icarus*, 158(1): 1–13
- Righter K. 2003. Metal-silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31(1): 135–174
- Righter K. 2011. Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: an update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1–2): 158–167
- Ringwood A E. 1991. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8): 2083–2110
- Schmitt W, Palme H, Wänke H. 1989. Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge,

- Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 173-185
- Sha L K. 2000. Whitlockite solubility in silicate melts: Some insights into lunar and planetary evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(18): 3217-3236
- Siebert J, Corgne A, Ryerson F J. 2011. Systematics of metal-silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6): 1451-1489
- Steenstra E S, Knibbe J S, Rai N, Van Westrenen W. 2016a. Constraints on core formation in Vesta from metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 48-61
- Steenstra E S, Lin Y H, Rai N, Jansen M, Van Westrenen W. 2017a. Carbon as the dominant light element in the lunar core. *American Mineralogist*, 102(1): 92-97
- Steenstra E S, Rai N, Knibbe J S, Lin Y H, Van Westrenen W. 2016b. New geochemical models of core formation in the Moon from metal-silicate partitioning of 15 siderophile elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 1-9
- Steenstra E S, Sitabi A B, Lin Y H, Rai N, Knibbe J S, Berndt J, Matveev S, Van Westrenen W. 2017b. The effect of melt composition on metal-silicate partitioning of siderophile elements and constraints on core formation in the angrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 62-83
- Wade J, Wood B J, Tuff J. 2012. Metal-silicate partitioning of Mo and W at high pressures and temperatures: Evidence for late accretion of sulphur to the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 85(2): 58-74
- Wade J, Wood B J. 2005. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1-2): 78-95
- Wagner C. 1962. *Thermodynamics of Alloys*. California: Addison-Wesley, 1-161
- Walker D, Norby L, Jones J H. 1993. Superheating effects on metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Science*, 262(5141): 1858-1861
- Walter M J, Newsom H E, Ertel W, Holzheid A. 2000. Siderophile elements in the Earth and Moon: metal/silicate partitioning and implications for core formation. In: Canup R M, Righter K, eds. *Origin of the Earth and Moon: Part IV: Differentiation of the Earth and Moon*. America: University of Arizona Press, 265-289
- Weber R C, Lin P Y, Garnero E J, Williams Q, Lognonne P. 2011. Seismic detection of the lunar core. *Science*, 331(6015): 309-312
- Willis J, Goldstein J I. 1982. The Effects of C, P, and S on trace element Partitioning during Solidification in Fe-Ni Alloys. *Journal of Geophysical Research*, 87(S01): A435-A445
- Wolf R, Anders E. 1980. Moon and Earth: compositional differences inferred from siderophiles, volatiles, and alkalis in basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(12): 2111-2124
- Wood B J, Kiseeva E S, Mirolo F J. 2014. Accretion and core formation: The effects of sulfur on metal-silicate partition coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145: 248-267
- Wood B J, Walter M J, Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441(7095): 825-833
- Young R W, Duffy J A, Hassall G J, Xu Z. 1992. Use of the optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag/metal partitions. *Ironmaking & Steelmaking*, 19(3): 201-219

(本文责任编辑: 刘莹 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

## (上接第 980 页)

- Okolo G N, Everson R C, Neomagus H W J P, Roberts M J, Sakurovs R. 2015. Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques. *Fuel*, 141: 293-304
- Ross D J K, Bustin R M. 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 916-927
- Schmitt M, Fernandes C P, da Cunha Neto J A B, Wolf F G, Dos Santos V S S. 2013. Characterization of pore systems in seal rocks using nitrogen gas adsorption combined with mercury injection capillary pressure techniques. *Marine and Petroleum Geology*, 39(1): 138-149
- Tang X L, Jiang Z X, Jiang S, Li Z. 2016. Heterogeneous nanoporosity of the Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoir in the Sichuan Basin using the QEMSCAN, FIB-SEM, and nano-CT methods. *Marine and Petroleum Geology*, 78: 99-109
- Torabi G, Arai S. 2013. Back-arc Paleo-Tethys related blueschist from Central Iran, south of Chupanan, Isfahan Province. *Petrology*, 21(4): 393-407
- Wang Z Q, Wang Q C, Zhang Y D, Li H. 1997. Quantification of spatial heterogeneity in Old Growth Forests of Korean Pine. *Journal of Forestry Research*, 8(2): 65-73
- 郭英海, 赵迪斐. 2015. 微观尺度海相页岩储层微观非均质性研究. *中国矿业大学学报*, 44(2): 300-307
- 李俊乾, 卢双舫, 薛海涛, 王伟明, 张萍. 2016. 高阶煤层气储层非均质性及定量评价: 以沁水盆地南部郑庄区块为例. *石油与天然气地质*, 37(1): 72-79
- 吴何珍, 符力耘, 兰晓雯. 2008. 基于随机介质模型的储层非均质性分析. *地球物理学进展*, 23(3): 793-799
- 严科, 杨少春, 任怀强. 2008. 储层宏观非均质性定量表征研究. *石油学报*, 29(6): 870-874
- 杨庆红, 谭吕, 蔡建超, 胡祥云. 2012. 储层微观非均质性定量表征的分形模型. *地球物理学进展*, 27(2): 603-609

(本文责任编辑: 郑秀娟、龚超颖; 英文审校: 高剑峰)