

上地幔硅酸盐矿物中磷的含量研究

薛卫红¹, 翟宽^{1, 2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学 北京 100049

摘要: 上地幔硅酸盐矿物中的磷含量是磷在地球深部的存在及循环研究的重要内容之一, 对于理解和深刻认识上地幔磷的地球化学特征具有重要意义。对石榴子石、橄榄石及辉石中磷的固溶度进行详细的研究将会丰富深部磷循环的研究内容, 为理解磷的深部地球化学行为提供科学依据。本文基于天然样品和高温高压实验研究结果, 分析总结了上地幔硅酸盐矿物中磷的含量及磷进入硅酸盐矿物结构中的机制, 探讨了压力、温度、氧逸度及矿物结构对上地幔硅酸盐矿物中磷含量的影响。

关键词: 磷; 上地幔硅酸盐矿物; 含量

中图分类号: P578.94; P579 文章编号: 1007-2802(2021)06-1414-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.069

The Contents of Phosphorus in the Upper Mantle Silicate Minerals

XUE Wei-hong¹, ZHAI Kuan^{1, 2}

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: The research on phosphorus contents in silicate minerals in the upper mantle is one of important studies on the existence and circulation of phosphorus in the deep Earth. It is of great significance for deep understanding the geochemical characteristics of phosphorus in the upper mantle. The detailed researches on solid solubilities of phosphorus in garnet, olivine and pyroxene will enrich research contents of the phosphorus cycling in the deep Earth and provide scientific theoretical basis for deeply understanding the geochemical behavior of phosphorus in the deep Earth. Based on previous research results of natural samples and high-pressure and high-temperature experiments, in this paper, we have summarized the phosphorus contents of main silicate minerals in the upper mantle and the mechanism of phosphorus entering into the lattice of silicate minerals, and have discussed the influences of pressure, temperature, oxygen fugacity and mineral structure on the phosphorus contents of silicate minerals in the upper mantle.

Key words: phosphorus; upper mantle silicate minerals; contents

0 引言

磷(P)是生物细胞重要的化学组成元素,也是地球生物最重要的营养元素之一。磷是生物圈中生物和非生物之间起中介作用的关键元素,也是地球历史上的一种主要元素,因为它可以重建气候、环境和生态与全球变化之间的长期反馈机制,而且磷的地球化学循环影响着地球上生命活动的强度,进而影响着表生环境,并能够和碳、氮循环一起调节全球的气候(Westheimer, 1987; Föllmi, 1996;

Filippelli, 2002; Pasek, 2008; Planavsky et al., 2010; Berhe et al., 2018)。磷在自然界中分布于各类岩石、矿物、土壤、流体和生物体中,广泛参与多种地球化学和生物化学过程(Ruttenberg, 2014; Reinhard et al., 2017)。因此,磷的地球化学循环引起了地质和环境工作者的广泛关注(Oelkers and Val-sami-Jones, 2008)。

表层生物圈的磷循环研究表明,生物圈中的磷属于沉积型循环,沉积物是生物圈中最大的磷储库,约为 $0.27 \times 10^{20} \sim 1.3 \times 10^{20}$ mol (Ruttenberg,

收稿编号: 2021-044 2021-03-29 收到 2021-06-28 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41872045)

第一作者简介: 薛卫红(1975-),女,副研究员,研究方向: 高温高压实验矿物学. E-mail: xueweihong@mail.gyig.ac.cn.

2014)。在地球壳层模型中,地幔是地球最大的圈层,约占地球体积的 2/3,深度范围从莫霍面到核-幔边界,其质量约占地球的 67.8%,估算为 4.01×10^{24} kg (Lodders and Fegley, 1998)。地幔中磷的丰度大约为 90×10^{-6} (McDonough and Sun, 1995),总量估算为 3.61×10^{21} kg,即 1.13×10^{22} mol,远远超过沉积物中的磷储量。地幔主要由硅酸盐构成,因此磷在地幔硅酸盐矿物中含量的研究是磷的地球深部循环重要的研究内容。磷在地壳中主要以磷酸盐形式存在,其中最主要的是磷灰石 (Sha, 2000; Ruttenberg, 2014)。在上地幔温压条件下,磷灰石可以稳定存在 (Murayama et al., 1986; Konzett and Frost, 2009; Konzett et al., 2012)。磷灰石在地幔中的含量很少,尽管磷在磷灰石中的含量可高达 18% (质量百分数,下同),全球磷储量磷灰石中的磷含量也仅占 5% (Smith, 1981)。由此推测磷可以以其他形式存在于地幔中, Sun 和 Nesbitt (1977) 曾推测,地球深部大部分的磷可能存储于地幔中的硅酸盐矿物中或地核中。而磷在上地幔主要硅酸盐中含量的研究是磷的地球深部循环必不可少的研究内容之一。

在上地幔的温压条件下,地幔岩模型由约 60% 橄榄石、20% 石榴子石及 20% 单斜辉石或斜方辉石组成 (Ringwood, 1975)。随着深度的增加和温压条件的改变,将导致地幔中的矿物发生相变,如橄榄石在 410 km 左右条件下相变为瓦兹利石,在 520 km 左右相变为林伍德石,最终在 660 km 界面分解为布里奇曼石与铁方镁石 (Akaogi et al., 1989; Katsura and Ito, 1989)。Koritnig (1965) 分析了 45 种造岩矿物中的磷含量: 橄榄石中磷的平均含量为 220×10^{-6} , 石榴子石为 185×10^{-6} , 辉石为 89×10^{-6} , 发现石榴子石中磷含量可高达 560×10^{-6} , 可以看出上地幔硅酸盐矿物可以存储大量的磷。因而,地幔中硅酸盐矿物磷含量的研究是地球深部磷循环中不可缺少的内容之一,对于上地幔中硅酸盐矿物磷含量的影响因素的探讨也是重要的科学问题。前人分析了大量天然样品及高温高压实验产物的上地幔硅酸盐矿物的磷含量并探讨了磷进入硅酸盐矿物的机理,结果表明,虽然 $^{IV}P^{5+}$ 与 $^{IV}Si^{4+}$ 的离子半径不同,但 P 仍可以取代 Si 进入硅酸盐矿物结构中。此外,上地幔硅酸盐矿物中磷的含量与化学成分、温压条件和氧逸度等有关,而且各种因素对不同矿物类型的磷含量影响程度也不同。

1 研究内容

1.1 上地幔硅酸盐矿物中的磷含量及赋存机制

目前,硅酸盐矿物磷含量的研究样品有天然样品和高温高压实验样品,采用电子探针分析物相成分,并采用 ZAF 修正法进行定量分析。上地幔的主要硅酸盐矿物有橄榄石、辉石、石榴子石。与硅酸盐中的 Si^{4+} 相比, P^{5+} 具有较高的电荷和较小的离子半径 (Shannon, 1976), 因此 P-O-M (M 为金属阳离子) 比 Si-O-M 更稳定 (Gan and Hess, 1992), P^{5+} 可以与金属阳离子共同置换硅酸盐矿物中 $[SiO_4]$ 四面体位置的 Si^{4+} 而赋存于硅酸盐中,所以硅酸盐矿物中的磷含量可以占该元素在火成岩和变质岩总量的 2% ~ 10%, 甚至可达 25% ~ 30% (Koritnig, 1965)。

1.2 橄榄石 (Ol)

橄榄石广泛存在于陆地火成岩和陨石中,而磷在橄榄石和熔体之间的分配系数较低 (< 0.1) (Anderson and Greenland, 1969; Brunet and Chazot, 2001; Milman-Barris et al., 2008; Boesenberg and Hewins, 2010)。因此,大多数橄榄石中磷的质量百分数通常低于 0.04% (Anderson and Greenland, 1969; Bishop et al., 1978; Hervig et al., 1980; Milman-Barris et al., 2008)。但在一些特殊地质背景条件的陆地样品 (Goodrich, 1984; Agrell et al., 1998; Tropper et al., 2004; Schneider et al., 2013) 和陨石 (Buseck, 1977; Buseck and Clark, 1984; Wasson et al., 1999; Wang et al., 2007; Sonzogni et al., 2009; Fowler-Gerace and Tait, 2015) 中曾报道了富磷橄榄石的存在,富磷橄榄石并不是在一个平衡的体系中形成的 (Agrell et al., 1998)。低氧逸度、高磷低硅过饱和流体或熔体的快速结晶是形成富磷橄榄石的必要条件 (Goodrich, 1984; Agrell et al., 1998; Tropper et al., 2004; Schneider et al., 2013)。如表 1 所示,富磷橄榄石中磷的质量分数可高达 23.1%。

橄榄石为岛状硅酸盐矿物, Si^{4+} 充填其中 1/8 的四面体空隙,形成 $[SiO_4]$ 四面体,金属阳离子 M^{2+} (Mg^{2+} 或 Fe^{2+}) 充填其中 1/2 的四面体空隙,形成 $[M^{2+}O_6]$ 八面体。对于富磷橄榄石,其矿物结构中存在大量的 $[SiO_4]$ 四面体和 $[M^{2+}O_6]$ 八面体空位,为 P 的富集提供了可能,研究发现富磷橄榄石中,主要进行了 $M + 2Si \longleftrightarrow 2P$ 耦合替代。此外, $FeO-P_2O_5$ 和 $MgO-P_2O_5$ 体系中,例如, $Fe_3(PO_4)_2$ 或 Mg_3

表 1 不同来源的橄榄石中磷的含量

Table 1 Phosphorus contents in olivines from various origins

样品来源		P ₂ O ₅ /%	数据来源
橄榄陨铁	Brahin 陨石	3.82	Buseck (1977)
	Rawlinna 陨石	4.91	
	Springwater 陨石	4.14	
	Zaisho 陨石	2.79	Buseck 和 Clark (1984)
	Brenham 陨石	2.7	Wasson 等(1999)
	Brahin 陨石	32	Sonzogni 等(2009)
碳质球粒陨石	Springwater 陨石	7	Fowler-Gerace 和 Tait (2015)
	宁强陨石	3.9	Wang 等(2007)
铁-碳合金	包裹体	2.7	Goodrich (1984)
片麻岩		1.9~23.1	Tropper 等 (2004); Schneider 等 (2013)
角砾岩		6.1	Agrell 等(1998)
地幔包体		0.04~0.3	Mavrogatos 等(2016)
		< 0.01	Mallmann 等(2009)
		< 0.01	Witt-Eickschen 和 O' Neill (2005)

(PO₄)₂ 也可能形成 P 化合物, 从而可以使磷的摩尔分数高达 20% 或以上 (Self and Buseck, 1983; Buseck and Clark, 1984; Agrell et al., 1998; Boesen-berg and Hewins, 2010)。

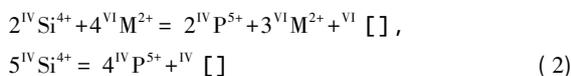
P⁵⁺ 可以替代 [SiO₄]⁴⁻ 的 Si⁴⁺ 进入橄榄石矿物晶体结构中, 还可以直接以吸附阳离子的形式赋存于橄榄石的硅氧四面体或八面体的空位中。与之相关的替代机制主要有以下几种:

(1) P⁵⁺ 与单价金属阳离子 (如 Li⁺、Na⁺) 的协同替代:



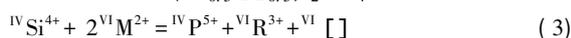
式中, N⁺ 表示单价阳离子 (Buseck and Clark, 1984)。

(2) P⁵⁺ 与二价金属阳离子 (如 Mg²⁺ 或 Fe²⁺) 的协同替代, 伴随空位的生成:



式中, M²⁺ 表示二价阳离子, [] 表示空位 (Boesen-berg et al., 2004);

(3) P⁵⁺ 与三价金属阳离子 (如 Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺) 的协同替代, 形成 (R_{0.5}³⁺ []_{0.5})₂PO₄ 端元:



式中, R³⁺ 表示三价阳离子, [] 表示空位 (Mallman et al., 2009)。

1.3 辉石 (Cpx、Opx)

在上地幔中辉石的体积总量仅次于橄榄石, 地幔橄榄岩和榴辉岩中辉石的 P₂O₅ 含量通常都比较低, 其质量分数一般低于 260×10⁻⁶, 也门 Atap 火山岩的尖晶石二辉橄榄岩包裹体中, 单斜辉石中 P₂O₅ 最高含量为 0.06% (Brunet and Chazot, 2001), 非洲金伯利岩中的地幔橄榄岩单斜辉石的 P₂O₅ 最高含

量为 630×10⁻⁶, 斜方辉石中 P₂O₅ 最高含量为 90×10⁻⁶ (Bishop et al., 1978)。金刚石中硅酸盐包裹体中斜方辉石的 P₂O₅ 含量可达 80×10⁻⁶ (Hervig et al., 1980), 天然 Fe-C 合金中硅酸盐包裹体中的辉石的 P₂O₅ 含量可达 2.57% (Goodrich, 1984)。在橄榄岩-磷灰石体系的高温高压实验产物中, 单斜辉石的 P₂O₅ 含量为 352×10⁻⁶~522×10⁻⁶, 斜方辉石的 P₂O₅ 含量比单斜辉石低得多, 为 55×10⁻⁶~212×10⁻⁶ (Konzett et al., 2012)。动态结晶实验合成的亚稳定的极端富磷相辉石端元中 P₂O₅ 含量可高达 31.5% (Boesen-berg and Hewins, 2010)。

辉石是一种常见的单链结构的硅酸盐造岩矿物, 可以表达为 XY(Si, Al)₂O₆ (X 代表 Na⁺、Li⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺ 等, Y 代表 Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺ 等)。辉石晶体结构中有 8 个 [SiO₆] 八面体和 8 个 [SiO₄] 四面体, 这种复杂的结构使得 P⁵⁺ 取代 Si⁴⁺ 的机制较为复杂。Boesen-berg 和 Hewins (2010) 根据^{IV}Si⁴⁺ 与^{IV}P⁵⁺+^{IV}Al³⁺ 的关系, 对 P⁵⁺ 进入辉石的结构进行了阐述: P⁵⁺ 取代 Si⁴⁺ 的机制可以表达为 8^{IV}Si⁴⁺ = 4^{IV}P⁵⁺+3^{IV}Si⁴⁺+^{IV}[], P⁵⁺ 全部进入四面体结构, 且在四面体位置形成空位起平衡电荷的作用。

1.4 石榴子石 (Grt)

石榴子石在上地幔浅部的体积分数约为 20%, 出露的榴辉岩中可以高达 80% (Mookherjee and Karato, 2010)。前人对大量的不同来源的天然样品及高温高压实验淬火产物中石榴子石中的 P₂O₅ 含量进行了分析, 发现天然石榴子石中 P₂O₅ 的含量差别较大, 与所分析的样品的化学成分的差异有较大关系。

榴辉岩和地幔橄榄岩中石榴子石的 P₂O₅ 含量

为 0.1%(Reid et al. ,1976; Bishop et al. ,1978) ,最高可达 0.38%(Haggerty et al. ,1994) ;浅色花岗岩中石榴子石的 P₂O₅ 含量与岩石的来源和分异度都有关系 ,P₂O₅ 含量为 0.15% ~ 0.55% ,最高可达 1.21%(Breiter et al. ,2005) ;流纹岩中石榴子石的 P₂O₅ 含量为 2.1%(Arima and Yamashita ,1994) ;西澳大利亚沃吉纳矿的锰铝榴石中 P₂O₅ 含量最高可达 4.1%(Mason and Berggren ,1941) 。另外 ,高温高压实验结果显示 ,3 GPa 条件下英安岩中石榴子石的 P₂O₅ 含量约为 0.27% (Irving and Frey ,1976) ;拉斑玄武岩的熔融结晶实验产物中石榴子石的 P₂O₅ 含量约 0.6%(Thompson et al. ,1975) 。

Mg₃Al₂Si₃O₁₂-Na₃Al₂(PO₄)₃ 体系在高温高压条件下的结果表明镁铝榴石与 Na₃Al₂(PO₄)₃ 磷酸盐之间能形成完全固溶体 ,且 Na₃Al₂(PO₄)₃ 磷酸盐石榴子石端元在大于 8 GPa 仍能稳定存在(Brunet et al. ,2006) ;俯冲泥质岩的高温高压实验产物的石榴子石中 P₂O₅ 含量随实验压力的增大而增大 ,可达 0.56%(Hermann and Spandler ,2008) ,这一结论与 Haggerty 等(1994) 观察到的由于石榴子石中的磷灰石出溶所证实的 P₂O₅ 含量随着压力的增大而增大的结论一致; Konzett 等(2012) 的磷灰石-橄辉岩体系的高温高压实验结果表明 ,石榴子石中 P₂O₅ 含量可达 1.5% 。

最近 ,我们以镁铝榴石(Mg₃Al₂Si₃O₁₂) 玻璃+5%P₂O₅ 为研究对象 ,通过高温高压实验初步研究了镁铝榴石中磷的固溶度。初步分析结果表明 ,实验产物中包含石榴子石、蓝晶石、斯石英和另外一种含磷相 ,石榴子石中 P₂O₅ 含量可达 4.55%(表 2) ,也说明石榴子石是地幔中重要的含磷硅酸盐矿物(薛卫红等 2019) 。

表 2 高温高压条件下镁铝榴石中磷的固溶度

Table 2 Solid solubilities of phosphorus in almandine under high temperatures and high pressures

<i>p</i>	<i>T</i>	实验	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	总量
/GPa	/K	时间/h	/%	/%	/%	/%	/%
8	1473	18	29.19	43.49	24.41	3.15	100.24
8	1673	24	29.27	43.02	23.99	4.55	100.83
15	1473	25	29.42	43.19	23.84	3.54	99.99

石榴子石属于岛状硅酸盐 ,化学成分通式为 X₃Y₂Si₃O₁₂(X 代表二价金属阳离子 ,Y 代表三价金属阳离子) 根据二价阳离子 X²⁺ 半径的大小 ,常见的石榴子石可以分为钙铁榴石系列(Ca²⁺ 半径较大) 和铁铝榴石系列(Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ 半径较小) 。石榴

子石间类质同象广泛发育 ,天然石榴子石一般都是若干端元的“混合物” ,成分比较复杂 ,磷进入石榴子石的机制也比较复杂。由于石榴子石结构中有两种不同类型的阳离子 X²⁺ 和 Y³⁺ ,P⁵⁺ 取代四面体结构中的 Si⁴⁺ 的方式有以下几种:

(1) Si⁴⁺ + X²⁺ = P⁵⁺ + N⁺ ,即一个 P⁵⁺ 和一个单价的金属阳离子 N⁺ 取代一个 Si⁴⁺ 和一个二价的阳离子 X²⁺ ,P⁵⁺ 进入四面体结构 ,单价金属阳离子 N⁺ 进入畸变的立方配位多面体结构 ,最常见的单价金属阳离子为 Na⁺ ,Na⁺ 进入石榴子石结构生成含 Na⁺ 的石榴子石(Thompson ,1975; Enami et al. ,1995) ,标志着超高压的地质环境(Bishop et al. ,1978; Haggerty et al. ,1994) 。一些金属轻离子如 Li⁺、Be⁺ 和 B⁺ 与 P⁵⁺ 都可能进入石榴子石的结构中(Bea et al. ,1992) ,含量通常为几十 ppm(van Westrenen et al. ,1999) ;H⁺ 与 P⁵⁺ 可以通过 2Si⁴⁺ = 3H⁺ + P⁵⁺ 进入石榴子石结构(Arredondo et al. ,2001) 。

(2) Si⁴⁺ + Y³⁺ = P⁵⁺ + M²⁺ ,即一个 P⁵⁺ 和一个二价的金属阳离子 M²⁺ 取代一个 Si⁴⁺ 和一个三价的阳离子 Y³⁺ ,P⁵⁺ 进入四面体结构 ,金属阳离子 M²⁺ 进入配位八面体结构 ,这一类的二价金属阳离子较常见的有 Ca²⁺、Mn²⁺ 等(Bishop et al. ,1976; Brunet et al. ,2006) 。

(3) 当岩浆体系中富磷时 ,对岩浆分异演化和稀有元素 W、Sn、Nb、Ta 的成矿作用以及 REE、U、Th、Sr 的地球化学行为将产生重要影响 ,因此存在 Si⁴⁺ + T⁴⁺ = P⁵⁺ + Y³⁺ ,其中三价阳离子 Y³⁺ 可以为 REE³⁺、Y³⁺、Sc³⁺、Al³⁺ 等 ,四价阳离子 T⁴⁺ 可以为 Zr⁴⁺、U⁴⁺ 等。另外在花岗伟晶岩的石榴子石中存在一种特殊的取代机制 ,只有四面体位置的 Si⁴⁺ 被 P⁵⁺ 取代: 2Si⁴⁺ = P⁵⁺ + Al³⁺(Taylor and Wise ,1995) 。

除此之外 ,磷进入石榴子石的机制还可能与形成的空位相关 ,Breiter 等(2005) 在伟晶岩中不含 Na⁺ 的石榴子石发现 P₂O₅ 含量高达 1.2% ,提出了 X²⁺ + 2Si⁴⁺ = 2P⁵⁺ + [] 产生空位的机制 ,其中 [] 为畸变的配位多面体的空位; 含 Na⁺ 的石榴子石同样也可以生成空位 ,这种磷锰钠石型的生成空位的机制表述为 2X²⁺ + 3Si⁴⁺ = Na⁺ + 3P⁵⁺ + [](Khorari et al. ,1997) ,空位也是存在于畸变的配位多面体中。

目前的研究结果对于两种磷进入石榴子石的不同机制所起的主导作用尚不明确 ,Colombo 等(2012) 对过铝质花岗岩岩浆的分析结果表明 ,不同的石榴子石中 Na/P 值总体变化范围为 0 ~ 1.18 ,Si⁴⁺ + A²⁺ = P⁵⁺ + Na⁺ 反应的 Na/P = 1/2 X²⁺ + 3Si⁴⁺ =

$\text{Na}^+ + 3\text{P}^{5+} + [\]$ 反应的 $\text{Na}/\text{P} = 0.33$, 因此磷进入石榴子石中的结构时两种机制可能同时发生, 即既有空位形成又有协同替代反应发生, 但是并不能确定哪种方式起主导作用。

2 影响上地幔硅酸盐矿物中磷含量的主要因素

影响上地幔硅酸盐矿物中磷含量的因素主要包括矿物的晶体结构、压力、温度及氧逸度等。

2.1 晶体结构

矿物的种类可以影响磷含量, 主要是因为各类矿物的晶体结构不同, 导致磷在矿物中的赋存量不同。橄榄石和石榴子石是岛状硅酸盐矿物, 辉石是链状硅酸盐矿物, 它们的硅氧四面体的聚合度不同, 研究发现, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的聚合度越高, $[\text{SiO}_4]$ 与 P^{5+} 之间的相互作用越强(表3), P^{5+} 越不容易进入矿物晶体中, 链状硅酸盐矿物的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体聚合度明显高于岛状硅酸盐矿物, 因此岛状硅酸盐矿物中的 P_2O_5 含量显著高于链状硅酸盐矿物(Koritnig, 1965)。二辉橄榄岩和超基性岩的分析结果表明: 橄榄石和石榴子石的最大含磷量要高于斜方辉石(Bishop et al., 1978)。Konzett等(2012)在上地幔温度压力条件下, 研究了橄榄石 α 、 β 和 γ 相矿物中磷的含量, 实验结果表明橄榄石 α 和 β 相共存时, 磷对这两种结构有相同的偏好, 然而橄榄石 β 和 γ 相共存时, 磷更倾向进入 γ 相结构。因为在 γ 相结构中, 16个 Mg^{2+} 充填 $1/2$ 的八面体空隙(32个), 8个 Si^{4+} 充填 $1/8$ 的四面体空隙(64个), 这样 P^{5+} 与 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 的交换或替代的概率远远大于 α 和 β 晶格中的 Si^{4+} (6个)和阳离子数目(4个)。

表3 在成岩硅酸盐矿物中测得的每 10^4 个 $(\text{Si Al})-\text{O}$ 四面体中被 P^{5+} 取代的离子数

Table 3 Replaced numbers of ions by P-ion (P^{5+}) per 10^4 numbers of $(\text{Si Al})\text{O}_4$ -tetrahedra in rock-forming silicate minerals

	总量 平均值	三个最高 含量的 平均值	测量值	
			最大值	最小值
岛状硅酸盐(橄榄石、石榴子石)	7.7	26.5	28	3.0
链状硅酸盐(辉石)	4.0	6.4	23	0.7

注: 引自 Koritnig(1965)。

2.2 压力

随着深度的增加, 上地幔矿物所处的压力逐渐

增大, 同种矿物在不同的压力条件下可能具有不同的含磷量。以石榴子石为例, Thompson(1975)认为在相同的温度条件下, 石榴子石中 P_2O_5 含量随着压力的增大而增大。Hermann和Spandler(2008)分析的石榴子石中含有相对较高的 P_2O_5 , 为 $0.2\% \sim 0.56\%$, 并随着压力的增大而增大; Konzett等(2012)基于高温高压实验淬火样品的分析也认为石榴子石中 P_2O_5 含量随压力(2.5~12.8 GPa)的增大而增大。Schertl等(1991)及 Brunet和Lecocq(1999)研究发现, Dora Maira的超高压石英岩中的镁铝榴石中 P_2O_5 含量可达 2000×10^{-6} 甚至更多。Haggerty等(1994)通过对上地幔榴辉岩石榴子石中磷灰石出溶薄片观察, 证实磷在高压条件下更容易进入石榴子石结构。

从图1中也可以看出随着压力的增加, 磷在橄榄石、单斜辉石以及石榴子石中的含量是逐渐增加的。可以推测压力的增加有利于磷元素进入矿物晶体结构中。

2.3 温度

温度对于磷在上地幔矿物中的含量的影响目前没有统一的认识。以石榴子石为例, 如图1c所示, Konzett和Frost(2009)采用洋中脊玄武岩, 在保持压力不变的条件下(11 GPa), 当温度由1373 K上升到1623 K, 石榴子石中 P_2O_5 含量从0.3%升高到0.72%; Konzett等(2012)的橄榄岩实验, 也证实保持压力不变的条件下, 在一定的温度范围内, 石榴子石中 P_2O_5 含量与温度呈正相关性; Thompson(1975)认为石榴子石中 P_2O_5 含量随温度的升高而降低, 其主要原因是熔体的存在, 更多的磷会进入熔体, 从而导致石榴子石中 P_2O_5 含量减少。总之, 在体系中不存在熔体的情况下, 石榴子石中 P_2O_5 含量随温度的升高而升高, 如果岩石体系中存在熔体, 硅酸盐矿物与熔体间的磷分配系数存在较大差别, 石榴子石中 P_2O_5 含量与温度的关系变得较为复杂。从图1可以看出, 随着温度的增加, 磷在橄榄石、单斜辉石以及石榴子石(不含熔体)中的含量是增加的。可以推测温度对磷在地幔硅酸盐矿物中的含量的影响是正相关的。

2.4 氧逸度

氧逸度是地球内部地球化学过程中一个重要的参数, 幔源样品指示岩石圈的氧逸度是不均匀的, 上地幔石榴子石橄榄岩区域自上而下的氧逸度(f_{O_2})是不断减小的(Grant et al., 2007)。橄榄石与氧气的反应会同时增加四面体位置和八面体位置

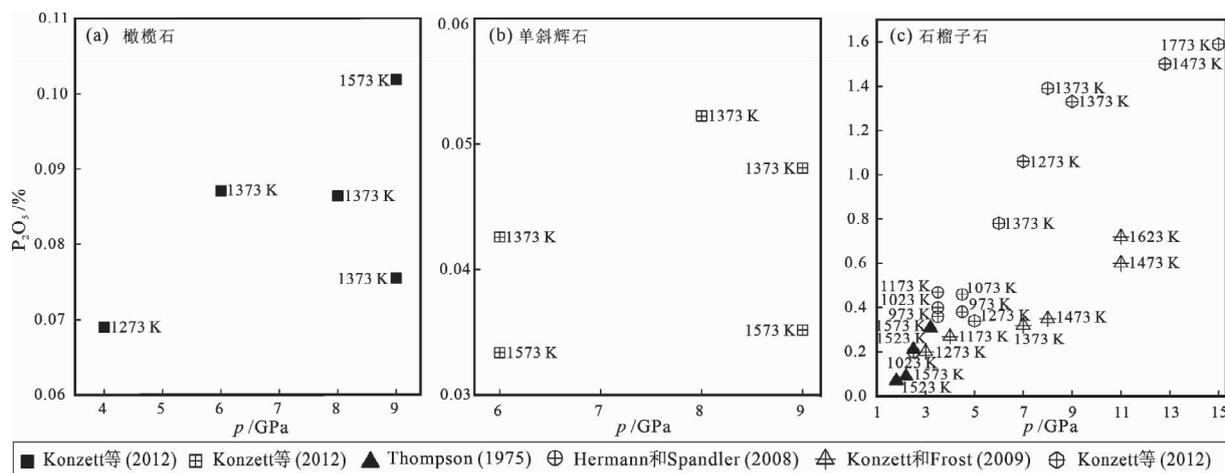


图 1 不同温压条件下磷在橄榄石 (a)、单斜辉石 (b) 和石榴子石 (c) 中的含量

Fig.1 Phosphorus contents of olivines (a), clinopyroxenes (b), and garnets (c) at various pressures and temperatures

的 Fe^{3+} ,而相对较高的硅活度会抑制 Fe^{3+} 在四面体位置参与 P^{5+} 替代 Si^{4+} 的反应 ,从而在八面体位置形成空位(Tsai and Dieckmann , 2002) 。有些学者认为 ,在低氧逸度的环境下 ,橄榄石可以表现出富磷的状态(Buseck and Clark , 1984; Goodrich , 1984; Agrell et al. , 1998; Tropper et al. , 2004) 。类似地 ,富磷辉石的出现也被认为是需要一个较低氧逸度的环境(Goodrich , 1984) 。即低的氧逸度环境下更有利于磷元素的富集。

2.5 金属阳离子

研究者发现 ,在硅酸盐矿物中含有不同的金属阳离子对其 P_2O_5 的含量有一定的影响。尤其是 Na^+ 的存在(Khorari et al. , 1997) 。此外 ,俯冲带岩石中含有的 Na^+ 、 K^+ 石榴子石和含 K^+ 的单斜辉石的发现为板块的超深俯冲提供了重要的岩石学证据。 K^+ 在高压下能够进入到石榴子石和单斜辉石的晶格中 , Na^+ 可以在单斜辉石消失会后继续存在于石榴石中被携带到更深的地幔中去。 Na^+ 和 K^+ 的存在使得石榴子石和辉石的晶体结构和晶胞参数都会发生比较明显的变化(Dymshits et al. , 2013) ,影响 P^{5+} 在晶体中的置换反应 ,可以影响 P_2O_5 在石榴子石和辉石中的含量 , Na^+ 和 K^+ 的流失代表着压力的进一步增加 ,压力的增加则可以促进 P^{5+} 的进一步富集(韩磊和张立飞 2015) 。Mallmann 等(2009) 的研究显示橄榄石结构中 P^{5+} 浓度与 Li^+ 、 Na^+ 浓度具有较强的正相关性 ,与 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 并没有呈现出这种近似的线性关系 , P^{5+} 与 Li^+ 和 Na^+ 线性关系的斜率都远小于 1 ,因此 P^{5+} 取代 Si^{4+} 进入橄榄石结构是多种机制共同作用的结果 ,同时对于低磷的橄榄石这种协同取代的机制并不能明确的表示出 P^{5+} 与金

属阳离子之间的数量关系 ,如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等(McKibbin et al. , 2013) 。

3 结语

目前 ,对上地幔硅酸盐矿物中 P_2O_5 含量已进行了一定的研究 ,并且对于磷在上地幔的储存与运移都进行了一定的探索 ,但是仍有很多问题需要深入研究:

(1) 前人对上地幔主要硅酸盐矿物的分析结果表明地幔硅酸盐矿物能够容纳一定量的磷 ,其中石榴子石是容纳磷能力最强的固相硅酸盐矿物。然而上地幔硅酸盐矿物中最大的 P_2O_5 含量(固溶度) 还并没有系统性的研究 ,磷进入这些硅酸盐矿物的过程及主要机制亟待进一步的深入研究及确定。

(2) 由于前人所采用的天然样品成分比较复杂 ,无法准确解释上地幔硅酸盐矿物中 P_2O_5 含量与矿物成分间的关系 ,不利于充分理解和认识上地幔磷的地球化学特征 ,进行单一组分的实验研究进一步确定不同成分对 P_2O_5 含量的影响显得更为必要。

(3) 地幔不同深度的储存磷能力的模型缺失 ,无法揭示磷在上地幔随成分、温度和压力变化规律 ,需要建立一个定量模型 ,有利于对全球磷循环有更加透彻的理解。

参考文献 (References) :

Agrell S O , Chamley N R , Chinner G A. 1998. Phosphoran olivine from Pine Canyon , Piute Co. , Utah. *Mineralogical Magazine* , 62(2) : 265-269

Akaogi M , Ito E , Navrotsky A. 1989. Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$: Calorimetric measure-

- ments, thermochemical calculation, and geophysical application. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B11): 15671–15685
- 9 Anderson A T, Greenland L P. 1969. Phosphorus fractionation diagram as a quantitative indicator of crystallization differentiation of basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(4): 493–505
- Arima M, Yamashita H. 1994. P_2O_5 -rich garnet from Hosokawa-dani, tanzawa mountainland. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, 89(4): 166
- Arredondo E H, Rossman G R, Lumpkin G R. 2001. Hydrogen in spessartine-almandine garnets as a tracer of granitic pegmatite evolution. *American Mineralogist*, 86(4): 485–490
- Bea F, Fershtater G, Corretgé L G. 1992. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium. *Lithos*, 29(1–2): 43–56
- Berhe A A, Barnes R T, Six J, Marín-Spiotta E. 2018. Role of soil erosion in biogeochemical cycling of essential elements: Carbon, nitrogen, and phosphorus. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 46: 521–548
- Bishop F C, Smith J V, Dawson J B. 1976. Na, P, Ti and coordination of Si in garnet from peridotite and eclogite xenoliths. *Nature*, 260(5553): 696–697
- Bishop F C, Smith J V, Dawson J B. 1978. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites. *Lithos*, 11(2): 155–173
- Boesenberg J S, Ebel D S, Hewins R H. 2004. An experimental study of phosphoran olivine and its significance in main group pallasites. In: *Proceedings of the 35th Lunar and Planetary Science Conference*. League City, Texas
- Boesenberg J S, Hewins R H. 2010. An experimental investigation into the metastable formation of phosphoran olivine and pyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6): 1923–1941
- Breiter K, Novák M, Koller F, Cempírek J. 2005. Phosphorus—An omnipresent minor element in garnet of diverse textural types from leucocratic granitic rocks. *Mineralogy and Petrology*, 85(3–4): 205–221
- Brunet F, Lecocq D. 1999. Phosphorus incorporation in garnet: Natural and experimental data. *European Journal of Mineralogy*, 11: 43
- Brunet F, Chazot G. 2001. Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel lherzolite xenolith from Yemen. *Chemical Geology*, 176(1–4): 51–72
- Brunet F, Bonneau V, Irifune T. 2006. Complete solid-solution between $Na_3Al_2(PO_4)_3$ and $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ garnets at high pressure. *American Mineralogist*, 91(1): 211–215
- Buseck P R. 1977. Pallasite meteorites—mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(6): 711–721, 723–740
- Buseck P R, Clark J. 1984. Zaisho—a pallasite containing pyroxene and phosphoran olivine. *Mineralogical Magazine*, 48(347): 229–235
- Colombo F, Sfragulla J, Del Tanago J G. 2012. The garnet-phosphate buffer in peraluminous granitic magmas: A case study from pegmatites in the Pocho district, Cordoba, Argentina. *The Canadian Mineralogist*, 50(6): 1555–1571
- Dymshits A M, Bobrov A V, Bindi L, Litvin Y A, Litasov K D, Shatskiy A F, Ohtani E. 2013. Na-bearing majoritic garnet in the $Na_2MgSi_5O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ join at 11–20 GPa: Phase relations, structural peculiarities and solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105: 1–13
- Enami M, Bolin C, Yoshida T, Kawabe I. 1995. A mechanism for Na incorporation in garnet: An example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu Terrane, eastern China. *American Mineralogist*, 80(5–6): 475–482
- Filippelli G M. 2002. The global phosphorus cycle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 391–425
- Föllmi K B. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, 40(1–2): 55–124
- Fowler-Gerace N A, Tait K T. 2015. Phosphoran olivine overgrowths: Implications for multiple impacts to the Main Group pallasite parent body. *American Mineralogist*, 100(10): 2043–2052
- Gan H, Hess P C. 1922. Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 77(5–6): 495–506
- Goodrich C A. 1984. Phosphoran pyroxene and olivine in silicate inclusions in natural iron-carbon alloy, Disko Island, Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(5): 1115–1126
- Grant K J, Brooker R A, Kohn S C, Wood B J. 2007. The effect of oxygen fugacity on hydroxyl concentrations and speciation in olivine: Implications for water solubility in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1–2): 217–229
- Haggerty S E, Fung A T, Burt D M. 1994. Apatite, phosphorus and titanium in eclogitic garnet from the upper mantle. *Geophysical Research Letters*, 21(16): 1699–1702
- Hermann J, Spandler C J. 2008. Sediment melts at sub-arc depths: An experimental study. *Journal of Petrology*, 49(4): 717–740
- Hervig R L, Smith J V, Steele I M, Gurney J J, Meyer H O A, Harris J W. 1980. Diamonds: Minor elements in silicate inclusions: Pressure-temperature implications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 85(B12): 6919–6929
- Irving A J, Frey F A. 1976. Effect of composition on the partitioning of rare earth elements, Hf, Sc and Co between garnet and liquid: Experimental and natural evidence, EOS. *Transactions American Geophysical Union*, 57: 339
- Katsura T, Ito E. 1989. The system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures: Precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B11): 15663–15670
- Khorari S, Rulmont A, Tarte P. 1997. The arsenates $NaCa_2M_2^{2+}(AsO_4)_3$ ($M^{2+} = Mg, Ni, Co$): Influence of cationic substitutions on the garnet-alluaudite polymorphism. *Journal of Solid State Chemistry*, 131(2): 290–297
- Konzett J, Frost D J. 2009. The high P - T stability of hydroxyl-apatite in natural and simplified MORB—an experimental study to 15 GPa

- with implications for transport and storage of phosphorus and halogens in subduction zones. *Journal of Petrology*, 50(11): 2043–2062
- Konzett J, Rhede D, Frost D J. 2012. The high PT stability of apatite and Cl partitioning between apatite and hydrous potassic phases in peridotite: An experimental study to 19 GPa with implications for the transport of P, Cl and K in the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163(2): 277–296
- Koritnig S. 1965. Geochemistry of phosphorus—I. The replacement of Si^{4+} by P^{5+} in rock-forming silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(5): 361–371
- Lodders K, Fegley B Jr. 1998. *The planetary scientist's companion*. New York: Oxford University Press
- Mallmann G, O'Neill H S C, Klemme S. 2009. Heterogeneous distribution of phosphorus in olivine from otherwise well-equilibrated spinel peridotite xenoliths and its implications for the mantle geochemistry of lithium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(4): 485–504
- Mavrogenatos K, Flemetakis S, Papoutsas A, Klemme S, Berndt J, Economou G, Pantazidis A, Baziotis I, Asimow P D. 2016. Phosphorus zoning from secondary olivine in mantle xenolith from Middle Atlas mountains (Morocco, Africa): Implications for crystal growth kinetics. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4): 1923–1932
- Mason B, Berggren T. 1941. A phosphate-bearing spessartite garnet from Wodgina, Western Australia. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 63(4): 413–418
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- McKibbin S J, O'Neill H S C, Mallmann G, Halfpenny A. 2013. LA-ICP-MS mapping of olivine from the Brahin and Brenham meteorites: Complex elemental distributions in the pallasite olivine precursor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119: 1–17
- Milman-Barris M S, Beckett J R, Baker M B, Hofmann A E, Morgan Z, Crowley M R, Vielzeuf D, Stolper E. 2008. Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(6): 739–765
- Mookherjee M, Karato S I. 2010. Solubility of water in pyrope-rich garnet at high pressures and temperature. *Geophysical Research Letters*, 37(3): L03310
- Murayama J K, Nakai S, Kato M, Kumazawa M. 1986. A dense polymorph of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: A high pressure phase of apatite decomposition and its geochemical significance. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 44(4): 293–303
- Oelkers E H, Valsami-Jones E. 2008. Phosphate mineral reactivity and global sustainability. *Elements*, 4(2): 83–87
- Pasek M A. 2008. Rethinking early Earth phosphorus geochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(3): 853–858
- Planavsky N J, Rouxel O J, Bekker A, Lalonde S V, Konhauser K O, Reinhard C T, Lyons T W. 2010. The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature*, 467(7319): 1088–1090
- Reid A M, Brown R W, Dawson J B, Whitfield G G, Siebert J C. 1976. Garnet and pyroxene compositions in some diamondiferous eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58(2): 203–220
- Reinhard C T, Planavsky N J, Gill B C, Ozaki K, Robbins L J, Lyons T W, Fischer W W, Wang C J, Cole D B, Konhauser K O. 2017. Evolution of the global phosphorus cycle. *Nature*, 541(7637): 386–389
- Ringwood A E. 1975. *Composition and petrology of the earth's mantle*. New York: MacGraw-Hill, 618
- Ruttenberg K C. 2014. The global phosphorus cycle. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science, 499–558
- Scherl H P, Schreyer W, Chopin C. 1991. The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: Detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(1): 1–21
- Schneider P, Tropper P, Kaindl R. 2013. The formation of phosphoran olivine and stanfieldite from the pyrometamorphic breakdown of apatite in slags from a prehistoric ritual immolation site (Goldbichl, Igls, Tyrol, Austria). *Mineralogy and Petrology*, 107(2): 327–340
- Self P G, Buseck P R. 1983. High resolution structure determination by ALCHEMI. In: *Proceedings of the 41st Ann Meet of the Electron Microscopy Soc of America*. San Francisco: San Francisco Press, 178–181
- Sha L K. 2000. Whitlockite solubility in silicate melts: Some insights into lunar and planetary evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(18): 3217–3236
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751–767
- Smith J V. 1981. Halogen and phosphorus storage in the Earth. *Nature*, 289(5800): 762–765
- Sonzogni Y, Devouard B, Provost A, Devidal J L. 2009. Olivine-hosted melt inclusions in the Brahin pallasite. In: *Proceedings of the 72nd Annual Meeting of the Meteoritical Society*. Nancy, France: Meteoritics and Planetary Science Supplement
- Sun S S, Nesbitt R W. 1977. Chemical heterogeneity of the Archaean mantle, composition of the earth and mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 35(3): 429–448
- Taylor L S, Wise M A. 1995. Geochemistry and mode of occurrence of phosphorus in spessartine. *Geological Society of America Annual Meeting, New Orleans, Louisiana. Abstracts with Programs*, 27(6): A470
- Thompson R N. 1975. Is upper-mantle phosphorus contained in sodic garnet? *Earth and Planetary Science Letters*, 26(3): 417–424
- Tropper P, Recheis A, Konzett J. 2004. Pyrometamorphic formation of phosphorus-rich olivines in partially molten metapelitic gneisses from a prehistoric sacrificial burning site (Otz Valley, Tyrol, Austria). *European Journal of Mineralogy*, 16(4): 631–640

- Tsai T L , Dieckmann R. 2002. Variation of the oxygen content and point defects in olivines , $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$, $0.2 \leq x \leq 1.0$. *Physics and Chemistry of Minerals* , 29(10) : 680-694
- Van Westrenen W , Blundy J , Wood B. 1999. Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt. *American Mineralogist* , 84(5-6) : 838-847
- Wang Y , Hua X , Hsu W. 2007. Petrogenesis of opaque assemblages in the Ningqiang carbonaceous chondrite. *Science in China Series D: Earth Sciences* , 50(6) : 886-896
- Wasson J T , Lange D E , Francis C A , Ulf-Møller F. 1999. Massive chromite in the Brenham pallasite and the fractionation of Cr during the crystallization of asteroidal cores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 63(7-8) : 1219-1232
- Westheimer F H. 1987. Why nature chose phosphates. *Science* , 235(4793) : 1173-1178
- Witt-Eickchen G , O'Neill H S C. 2005. The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene , orthopyroxene , olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Chemical Geology* , 221(1-2) : 65-101
- 韩磊 , 张立飞. 2015. K 和 Na 在深俯冲板块中的元素化学行为. *岩石矿物学杂志* , 34(5) : 755-766
- 薛卫红 , 翟宽 , 翟双猛. 2019. 磷在石榴石中固溶度的高温高压实验初步研究. 见: 中国矿物岩石地球化学学会 , 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文摘要集. 杭州

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

(上接第 1403 页)

- Murray K J , Webb S M , Bargar J R , Tebo B M. 2007. Indirect oxidation of Co (II) in the presence of the marine Mn (II) -oxidizing bacterium *Bacillus* sp. strain SG-1. *Applied and Environmental Microbiology* , 73(21) : 6905-6909
- Myers C R , Nealon K H. 1988. Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science* , 240(4857) : 1319-1321
- Nealon K H , Saffarini D. 1994. Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance , physiology , and regulation. *Annual Review of Microbiology* , 48: 311-343
- Perry R S , Adams J B. 1978. Desert varnish: Evidence for cyclic deposition of manganese. *Nature* , 276(5687) : 489-491
- Pope R M , Fry E S. 1997. Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Applied Optics* , 36(33) : 8710-8723
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 96(7) : 3447-3454
- Rieder R , Economou T , Wänke H , Turkevich A , Crisp J , Brückner J , Dreibus G , McSween Jr H Y. 1997. The chemical composition of Martian soil and rocks returned by the mobile alpha proton X-ray spectrometer: Preliminary results from the X-ray mode. *Science* , 278(5344) : 1771-1774
- Stone A T , Morgan J J. 1984. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone. *Environmental Science & Technology* , 18(6) : 450-456
- Sunda W G , Kieber D J. 1994. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates. *Nature* , 367(6458) : 62-64
- Velev J , Bandyopadhyay A , Butler W H , Sarker S. 2005. Electronic and magnetic structure of transition-metal-doped α -hematite. *Physical Review B* , 71(20) : 205208
- Webb S M , Dick G J , Bargar J R , Tebo B M. 2005. Evidence for the presence of Mn (III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn (II) . *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 102(15) : 5558-5563
- Webb S M , Fuller C , Tebo B M , Bargar J R. 2006. Determination of uranyl incorporation into biogenic manganese oxides using X-ray absorption spectroscopy and scattering. *Environmental Science & Technology* , 40(3) : 771-777
- Xu X M , Li Y , Li Y Z , Lu A H , Qiao R X , Liu K H , Ding H R , Wang C Q. 2019. Characteristics of desert varnish from nanometer to micrometer scale: A photo-oxidation model on its formation. *Chemical Geology* , 522: 55-70
- Xu X M , Ding H R , Li Y , Wang H R , Lu A H. 2020. The micro-scaled characterization of natural terrestrial ferromanganese coatings and their semiconducting properties. *Coatings* , 10(7) : 666
- Xu Y , Schoonen M A A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* , 85(3-4) : 543-556

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 肖保华)