# 月球岩浆洋演化的实验岩石学研究进展

李瑞<sup>1,2,3,4</sup> 刘建忠<sup>1,4</sup> 庞润连<sup>2</sup> 朱丹<sup>2</sup> 鞠东阳<sup>2,3</sup> 杜蔚<sup>2,4\*\*</sup> LI Rui<sup>1,2,3,4</sup>, LIU JianZhong<sup>1,4</sup>, PANG RunLian<sup>2</sup>, ZHU Dan<sup>2</sup>, JU DongYang<sup>2,3</sup> and DU Wei<sup>2,4\*\*</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所,月球与行星科学研究中心,贵阳 550081

2. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

3. 中国科学院大学,北京 100049

4. 中国科学院比较行星学卓越创新中心,合肥 230026

1. Center for Lunar and Planetary Sciences, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Center for Excellence in Comparative Planetology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China

2021-07-26 收稿, 2021-10-27 改回.

# Li R, Liu JZ, Pang RL, Zhu D, Ju DY and Du W. 2022. Advances in experimental petrology study on the evolution of the lunar magma ocean. *Acta Petrologica Sinica*, 38(4):1043 – 1062, doi:10.18654/1000-0569/2022.04.06

Abstract Due to the lack of rock samples directly from the deep part of the Moon, experiments and numerical simulation are effective methods to understand the early evolution of the Moon. Since the 1970s, the Lunar Magma Ocean (LMO) evolution model has been verified and modified by a large number of experimental petrology and geochemical work. However, the original composition of the Moon and the depth of its magma ocean, which are the two most critical parameters of LMO models remain controversial. The different lunar crust thickness estimated from lunar seismic data compared to that estimated from gravity data, the volatile content of lunar samples, and the widespread of Mg and Al-rich spinel (Cr# < 5) discovered from interpreting the new remote sensing data affect our assessment on the starting composition and the depth of LMO, and the fractional crystallization process thereafter. In this paper, we review a series of high temperature and high pressure experimental petrology and experimental geochemistry results on the Moon's early evolution by focusing on: (1) The influence of refractory elements and volatile content of LMO's composition and its depth on the thickness of lunar crust and the Moon's mineral constitution formed through early differentiation. (2) The rationality of stability of high pressure mineral garnet deep inside lunar mantle and it effect on the distribution of trace elements during the evolution of lunar. (3) The petrogenesis of the Moon's special components, including volcanic glasses and Mg-suite, and their indication on the composition of the Moon's deep interior. (4) The constraint of lunar core composition on the Moon's material source, especially the abundance of trace elements. Based on the latest observation and the new analysis results of lunar samples, we evaluate the existing LMO evolution models and propose a LMO model with garnet as an important constituent mineral inside the Moon. We also discuss the necessary work need to be done to improve the "new" LMO model.

Key words Lunar magma ocean; Lunar crust thickness; Lunar volcanic glasses; Mg-suite; Volatiles; Garnet; Lunar core

摘 要 由于缺少直接来自月球深部的岩石样品,实验和计算模拟是认识早期月球演化过程的有效方法和手段。20世纪 70年代以来,陆续开展了大量的实验岩石学和实验地球化学工作对月球岩浆洋(lunar magma ocean, LMO)演化模型进行验证 和修正。但是,学界对 LMO 模型中的两个关键性参数,即初始物质组成和熔融深度,仍然存在不同的认识。根据月震和重力

第一作者简介:李瑞,女,1987年生,博士生,主要从事月球岩浆洋演化的实验岩石学研究, E-mail: lirui@ vip.gyig.ac. cn

\*\* 通讯作者:杜蔚,女,1980年生,研究员,博士生导师,从事实验地球化学及行星科学研究, E-mail: duwei@ mail.gyig.ac. cn

<sup>\*</sup> 本文受中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDY-SSW-DQC028)、中科院战略性先导科技专项(XDB41000000)、中国科学院技术支撑 人才项目(2021)和国家自然科学基金项目(41773052、41973058)联合资助.

探测数据推测的平均月壳厚度的差异、月球样品含水量的研究以及新的遥感数据解译发现月表广泛分布富镁铝尖晶石(Cr<sup>#</sup> <5)等等,直接影响我们对月球初始物质组成和 LMO 深度以及月球深部高压矿物相的评估。本文通过整理高温高压实验岩 石学和实验地球化学在研究 LMO 演化方面的一系列研究成果,主要聚焦以下几个科学问题:(1)月球初始物质组成中的难熔 元素和挥发分含量,以及 LMO 深度对月壳厚度、结晶矿物的种类及含量有着决定性的影响;(2)高压矿物相石榴子石在月球 深部稳定存在的可能性及其对残余岩浆中微量元素的分配行为的制约;(3)特殊类型的月球样品(包括火山玻璃、镁质岩套 等)的成因机制对月球深部物质组成具有指示意义;(4)月核的不同物质组成对 LMO 模型的初始成分含量,特别是微量元素 的限定作用。我们以最新的观测数据和月球样品的分析结果为依据,对已有的 LMO 演化模型进行重新评估,提出月球深部含 有石榴子石的 LMO 演化模型的可能性,并对该方向亟需开展的工作进行探讨。

关键词 月球岩浆洋;月壳厚度;火山玻璃;镁质岩套;挥发分;石榴子石;月核

#### 中图法分类号 P589.1; P691

月球距离地球约 38 万千米,作为地球唯一的卫星,其空 间战略地位尤其重要,是人类开展向地外空间探索的理想基 地和前哨站。随着中国的嫦娥 4 号在月球背面南极艾肯盆 地的软着陆、嫦娥 5 号月球采样的顺利返回以及美国重返月 球计划的开启,全世界迎来了新一轮的月球探测热潮。除了 物理性质(例如直径、密度、形成年龄和外壳类型等)与地球 及其他类地行星不同(Hiesinger and Head Ⅲ, 2006),月球在 约 20 多亿年前基本停止了大规模的月表演化活动,相对的, 地球原始地表的信息被活跃的板块运动严重破坏,造成推演 地球早期的演化过程具有较大的挑战性。因此,对月球的研 究,包括物质组成、内部结构、演化等,为探究地月体系的演 化过程和研究地球及类地行星的早期演化提供了重要的 窗口。

目前为止,我们对月球的了解主要依赖于深空探测数据 和月球样品(返回样品和月球陨石)的详细分析。20世纪60 ~70年代美国和苏联实施的 Apollo和 Luna 计划返回了约 382kg的月球样品,然而受限于当时的航天技术水平,绝大部 分的月球样品来自月球正面区域(图1;Qian et al., 2018), 且以月海玄武岩居多,仅能代表月表约4.4%的区域(Jolliff et al., 2010)。另一方面,目前已有超过310块被命名的月 球陨石(Meteoritical Bulletin Database),它们主要来自 Apollo/ Luna着陆点之外的区域,至少代表了月表40~50个不同的 溅射源区(Zeng et al., 2018)。随机分布的月球陨石对探究 月球的地质过程提供了有效的补充,但因其数量有限且各自 具有特殊性,通过其研究的结果来推广全球演化的机制仍具 有一定的局限性。

2019年1月,我国嫦娥4号月球探测器在月球南极艾肯 盆地内的冯-卡门撞击坑内顺利着陆,成为人类首颗成功软 着陆于月球背面的探测器。南极艾肯盆地是太阳系中目前 已知的最大撞击盆地之一,也是月球上最深的盆地,极有可 能残留着早期月幔深部物质的痕迹,对了解早期月球的演化 历史以及太阳系中超大型的撞击事件过程有重要的意义 (Ivanov et al., 2018)。嫦娥5号返回重达约1731g的月球样 品,其着陆点临近风暴洋北部的吕姆克火山群(the Mons Rümker volcanic complex)(图1),该区域东部的月海玄武岩 (~1.49Ga)比西部(~3.48Ga)更年轻,且东部整体岩石丰 度偏低,极有可能保存着撞击坑形成过程中暴露于月表的基 岩(Wu et al., 2018)。Apollo 和 Luna 时期返回的月球样品 绝大部分的年龄偏老(大于 3.7Ga)(Stöffler and Ryder, 2001),而嫦娥5号返回的样品则较为年轻(~2.0Ga)(Che et al., 2021; Li et al., 2021),这将弥补月球晚期演化信息 的空缺,并加深对月球深部物质组成以及月球地质演化历史 的理解。

根据 20 世纪 70 年代提出的月球岩浆洋 (Lunar Magma Ocean, LMO)模型,依赖于月震和光谱数据的解译,学界对 月球内部的演化过程有了一定的认识。但是,由于解译方法 的差异性以及数据来源的局限性,导致目前学界对月球内部 组成和结构的认识还存在较大的争议。大量的实验岩石学 和实验地球化学的工作,对已有的 LMO 模型进行了实验模 拟,探讨LMO的初始物质组成、岩浆洋深度、结晶产物顺序 和岩石成因等多方面的科学问题(Longhi, 2006; Warren, 1985; Warren and Wasson, 1979),对岩浆洋后期的岩浆活动 过程进行了量化研究,对月球火山玻璃的成因(Agee and Walker, 1988; Circone and Agee, 1996; Smith and Agee, 1997),月球镁质岩套的源区物质来源等问题进行了详细的 探讨(Shearer and Papike, 2005)。已有的 LMO 模型可以解 释月海玄武岩 Eu 负异常现象以及斜长岩全月球分布等观察 事实,其合理性得到了普遍的认可,并沿用至今。但近年来, 越来越多的新证据表明早期月球内部极有可能含有可观的 水含量,也许与地球原始地幔的水含量相似(8.5×10<sup>-4</sup>~ 1.1×10<sup>-3</sup>kg), 甚至可达到约1.4% (Hui et al., 2013)。另 一方面,岩浆洋结晶分异模型采用的压强和温度参数取决于 假设的 LMO 深度(即月球初始熔融的程度)。而已有的研究 对LMO 深度估算还存在较大的不确定性,从较浅的约 250km(Warren, 1985) 到全月幔熔融的 1400km(Elardo et al., 2011)。根据 LMO 演化模型,月壳主要由岩浆洋结晶分 异形成的斜长石上浮形成,因此 LMO 结晶分异形成的斜长 石的含量与月壳的厚度直接相关,后者是检验岩浆洋演化模 型合理性的重要指标。根据最新的观测数据推算月壳的平 均厚度为 34~43km(Wieczorek et al., 2013),远薄于阿波罗 时期的预测值(60~100km)。另外,已有的建立在实验基础 上的 LMO 演化模型几乎都没有考虑月球含水量对其演化过



图 1 嫦娥 5 号着陆点和 Apollo 及 Luna 任务着陆点位置示意图(据 Li et al., 2022; Qian et al., 2018) Fig. 1 Landing site of CE5 and previous landing sites (after Li et al., 2022; Qian et al., 2018)

程的影响,也都无法满足新的月壳数据的制约(Elardo et al., 2011; Rapp and Draper, 2018)。总之,新的样品分析数据和 探测对现有的 LMO 演化模型提出了质疑,最新的、年轻的月 球玄武岩样品的发现督促我们需要重新思考月球的形成与 演化过程。我们将重点关注月球的初始物质组成和 LMO 深 度不同对月球内部的矿物组成和结构的影响,以及对后续岩 浆活动源区物质组成的制约。比如,如果 LMO 深度超过 1000km,那么岩浆洋很有可能在早期结晶出高压矿物相石榴 子石,而石榴子石在月幔深部稳定存在必然会引起岩浆洋演 化过程中 Al 和 Ca 等元素的重新分配,也会影响残余岩浆的 稀土元素的含量,对后续探讨月球玄武岩以及月球火山玻璃 的源区物质组成都有制约作用。

本文对 LMO 演化过程的研究进展进行梳理,重点关注 高温高压实验岩石学和实验地球化学在研究 LMO 演化方面 的一系列研究成果。以最新的观测数据和月球样品的分析 结果为依据,结合前人的实验数据,对已有的 LMO 演化模型 进行重新评估,提出月球深部含有石榴子石的 LMO 演化模 型的可能性,对该方向亟需开展的工作进行探讨,从而有助 于我们能更好地理解早期地月体系的演化历史。

## 1 LMO 演化模型

鉴于迄今为止人类还没有获得任何直接来自月球深部 的天然样品,我们对月球演化历史的研究主要依赖实验和计 算模拟手段。岩浆洋的概念最早被用来描述早期地球的熔融状态,并且根据硅酸盐的绝热线与熔融曲线之间的关系,推断岩浆洋应是由中心向外冷却结晶(Thomson, 1862)。随着斜长岩角砾在 Apollo 11 任务返回的第一批月球样品中的发现,岩浆洋的概念被引入至月球,用来解释占月表约 75%的斜长岩的成因(Smith et al., 1970; Wood et al., 1970)。随后一系列 LMO 结晶模型相继提出,描述了岩浆洋冷却过程中矿物结晶分异的序列(Drake, 1976a; Ringwood, 1975; Taylor, 1975; Walker and Hays, 1977; Wood, 1972)。

## 1.1 LMO 模型的建立

实验岩石学作为地质学的重要分支,在研究地球及类地 行星深部物质组成及结构,模拟行星演化过程等领域发挥着 重要的作用。早期建立在实验岩石学基础上的LMO分异结 晶模型认为,富镁的橄榄石最先结晶,之后是斜方辉石,接着 是单斜辉石和斜长石;斜长石因密度相对较小而漂浮到岩浆 洋顶部成为月壳的主要组成部分;随着结晶的不断进行,残 留熔体中逐渐富集不相容元素,包括钾(K)、稀土元素 (REEs)和磷(P)等,最终在月壳和月幔之间形成克里普岩 (KREEP)(Neal, 2001; Walker and Hays, 1977; Warren, 1985)。Walker and Hays(1977)通过实验研究斜长石(An<sub>95</sub>) 和月球内部熔体成分(Mg\* = 83)之间的平衡关系,观察到斜 长石因密度较小上浮的现象,为斜长石上浮形成月壳的假设 提供了直接证据。根据当时的LMO模型,可对月球组分做

出一定的推测,提出原始 KREEP 岩是单一岩浆洋演化后期 的产物,也可以解释月海玄武岩 Eu 负异常现象以及斜长岩 全月球分布等观察事实(Warren, 1985; Warren and Wasson, 1979)。另外,在 Apollo 样品中发现的不同颜色的火山玻璃 被认为是月幔深部物质因火山喷发至月表而快速淬火冷凝 而成。之后一系列测定熔体密度的"浮-沉"实验对这些火山 玻璃的源区环境和成因机制进行了详细的探讨,佐证了岩浆 洋演化模型的合理性(Agee and Walker, 1988; Circone and Agee, 1996; Smith and Agee, 1997)。目前 LMO 的结晶分异 模型主要有两种:(1)从始至终分离结晶的一阶段模型 (Ringwood, 1975),即单一岩浆通过结晶分异形成矿物堆晶; (2)先经历平衡结晶后剩余岩浆发生分离结晶的两阶段模型 (Walker et al., 1973),该模型可以用对流理论做出合理的解 释。当固化程度小于 50% 时,岩浆洋的绝热线处于固-液相 线之间,晶体可以在任何深度成核(晶粒较小),并悬浮在熔 体中,即岩浆洋处于平衡结晶阶段;随着结晶程度的增加,晶 体长大到足以克服对流力时,惯性流动区消失,晶体将逐渐 下沉,随后开始分离结晶(Elardo et al., 2011)。两阶段模型 结合了地球化学观测和岩浆洋大规模冷却的地球物理模型, 结晶过程中形成的主要矿物的成分和微量元素丰度更接近 月球样品的真实情况,所以两阶段模型逐渐被认可,并沿用 至今。

#### 1.2 LMO 模型的实验研究

如前所述,大量的实验岩石学研究通过模拟 LMO 结晶 过程建立了月球演化模型,这些模型指出在月海玄武岩源区 岩浆形成之前,月球深部已经存在一系列较厚且较难重熔的 镁质堆积物(Drake, 1976a; Taylor and Jakeš, 1974; Walker et al., 1973),后期的月幔翻转引起的深部物质的部分熔融,月 幔不同深度发生熔融形成的岩浆可以解释月球表面发现的 不同组成单元的成因,比如镁质岩套和月球火山玻璃等 (Delano et al., 1982; Jones and Delano, 1989; Ryder, 1991). 但是,早期的实验研究选用的初始物质组成范围较广泛,从 早期太阳星云到近似于地球地幔的物质组成,且在整个结晶 过程中往往只考虑较低的压强值,例如1×10<sup>5</sup>Pa或6×10<sup>-2</sup> GPa(Philpotts et al., 1998; Snyder et al., 1992);在LMO的 两阶段模型中,所选取的平衡结晶部分的固化百分比值也不 同,在50%~78%之间(Drake, 1976a; Snyder et al., 1992; Taylor, 1982)。近年来,随着探测数据的增多和对月球样品 更详细精确的分析,特别是考虑同位素的制约,我们对月球 的物质组成有了新的认识。同时由于实验技术的发展,模拟 岩浆洋演化的实验岩石学工作逐渐开始向高压方向(> 3GPa)进行探索,并结合高强度的 X 射线衍射、拉曼光谱和 高精度的元素分析技术,对高压条件下结晶的矿物种类和成 分进行分析,对 LMO 的形成条件及其成分随熔融深度的变 化进行了探索性的研究。

### 1.2.1 实验技术的发展和方法的改善

20世纪70年代的模拟实验主要以在常压和还原条件下 的高温烧结实验为主,探讨了斜长岩月壳的形成机理 (Drake, 1976b; Walker and Hays, 1977)。随后几十年陆续 开展了基于 LMO 演化的高温高压实验,包括采用了内加热 的压力容器的低压实验(≤0.5GPa)(Berndt et al., 2002)和 活塞圆筒高温高压实验(0.5~3GPa,1150~1700℃)。通过 实验模拟探讨了 LMO 演化过程中涉及的的矿物结晶序列、 微量元素与矿物之间的相互关系以及火山玻璃的物理性质 等问题 (Allen et al., 1994; Charlier et al., 2018; Chen et al., 1982; Delano, 1986; Elkins et al., 2000; Lin et al., 2017b; Longhi, 1995; 2003; Longhi et al., 2010; Vander Kaaden et al., 2015; Wagner and Grove, 1997)。近年来,通 过使用多面顶压砧设备,高温高压实验的数据被用来探讨月 球核幔边界的科学问题,包括月核的成分特征、月幔深部的 翻转机制和高压下的矿物结晶顺序等(Elardo et al., 2011; Mallik et al., 2019; Righter et al., 2017).

1.2.2 实验参数

### (1)初始物质组成

整体硅酸盐月球的化学组成主要是根据 Mg\*值( Mg\* = [Mg/(Mg+Fe)]×100 的摩尔比)、难熔元素(主要是 Ca 和 Al)和Si的含量来界定。目前普遍认可的初始LMO的Mg\* 在 80~90 之间(Warren, 1986)。因此,相互竞争的 LMO 模 型在月球物质组成方面的差异主要是难熔元素丰度的不同, 而月球难熔亲石元素的丰度相对于原始太阳星云和地球的 富集程度一直存在着争议(Charlier et al., 2018; Taylor et al., 2006; Warren, 2005)。20世纪70年代, 根据 Apollo 计 划返回的月球样品以及为数不多的月球陨石信息推测了多 种原始月球组分的模型,例如 Anderson (1973)提出的难熔 元素和富钙铝包体的混合物,以及 Wänke et al. (1974)提出 的高温冷凝物和类似球粒陨石组分的混合物,其 Al,O, 的含 量分别为 26.6% 和 22.3%。考虑到月壳的主要矿物为斜长 石,因此月球 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量可以通过月壳厚度,即斜长岩的 含量进行限定;随着后续月震数据的不断更新,月壳厚度范 围被修正到了约为 45 ± 5km(Khan et al., 2000), 重难熔元 素占比的模型因无法满足月壳厚度的制约等原因而被摒弃。

近年来,在同时满足动力学模拟和遥感观察事实的基础 上,越来越多的研究通过对比月球陨石样品和地球样品的同 位素组成,支持月球的初始物质或许与地球同源,甚至直接 来自于原始地球地幔的观点(Dauphas, 2017; Dauphas *et al.*, 2014; Elkins-Tanton *et al.*, 2011; O'Neill, 1991; Ringwood *et al.*, 1987; Touboul *et al.*, 2007; Wänke and Dreibus, 1982; Zhang *et al.*, 2012)。因此,LMO 结晶模拟实 验也倾向于选择与地球上地幔相似的组成物质作为初始成 分。目前学界关于整体月球物质组成的模型大致分为四类: (1) Taylor Whole Moon 模型(TWM),该模型相对地球样品更 富集难熔元素,且  $Al_2O_3$ 和 FeO 的含量高于地幔,分别约为

参考文献	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K20	Sum	Mg <sup>#</sup>
Taylor, 1982	44.40	0.31	6.14	0.61	10.90	0.15	32.70	4.60	0.09		99.90	84
Wänke and Dreibus, 1982	44.30	0.18	3.76	0.37	12.65	0.16	35.50	3.15	0.06		100.13	83
Ringwood et al., 1987	43.20	0.30	3.70	0.32	12.20	0.16	36.90	3.03	0.06			84
Jones and Delano, 1989	44.44	0.18	3.90		10.00	0.12	38.70	3.10			100.00	87
O'Neill, 1991	44.60	0.17	3.90	0.47	12.40	0.17	35.10	3.30	0.05		100.16	83
Snyder et al., 1992	48.40	0.40	5.00	0.30	12.00	0.00	29.90	3.83	0.13	0.04		82
McDonough and Sun, 1995	44.90	0.20	4.43	0.38	8.04	0.35	37.8	3. 53	0.36	0.03		89
Warren, 2005	46.80	0.18	3.87	0.44	9.24	0.13	36.00	3.06	0.05		99.77	87
Longhi, 2006	46.10	0.17	3.93	0.50	7.62	0.13	38.30	3.18	0.05		99. 98	90
Elardo et al., 2011	45.90	0.15	4.15	0.50	8.15	0.12	38.4	2.95	0.10	0.01		89
Elkins-Tanton et al., 2011	47.10	0.40	4.00	0.30	12.00		33.10	3.00				83
Lin et al., 2017b	45.49	0.53	4.50	0.00	10.50	0.00	35.74	3.23	0	0		86

Table 1 Chemical composition of different LMO models

表 1 不同 LMO 模型的化学成分

6.1% 和 11% (Taylor, 1982); (2) Snyder 模型( $Mg^{*} = 82$ , A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.0%, CaO = 3.83%, TiO<sub>2</sub> = 0.4%), 该模型的 Mg<sup>\*</sup> 偏低(Snyder *et al.*, 1992); (3) Lunar Primitive Upper Mantle 模型(LPUM),该模型组分与地球原始上地幔相似, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低(~4%)且 Mg<sup>\*</sup>较高(~90),只是碱性元素含量较少(Hart and Zindler, 1986; Longhi, 2006); (4) Bulk Silicate Earth 模型(BSE), 组分与地球地幔相似(McDonough and Sun, 1995)。其余模型不再——阐述,具体见表 1。

(2) 温度和压力条件(LMO 深度)

高温高压实验所涉及的温度压力条件的选取主要参考 月球内部初始熔融深度以及早期月球内部的温度梯度,然而 LMO 的初始深度至今仍存在很大的争议。月球的半径约为 1738km,根据月海玄武岩源区深度和 Al 元素质量平衡推测 月球内部的熔融深度不小于 250km(Warren, 1985)。但由于 Apollo 月震网点集中分布在近地一侧,且下月幔很可能存在 较明显的衰减,因此,在通过月球深部的传播路径之后记录 到的月震信号较少,无法准确地估算出熔融深度的上限值。 根据月球深部的S波和P波的变化集中在700~1000km之 间,部分学者认为1000km极有可能是岩浆洋的原始深度 (Lognonné, 2005; Nakamura et al., 1973; Warren, 1985). 根据最近的月震数据分析, Weber et al. (2011) 推测月球内 部存在一个固体内核(半径~240km)和液体外核 (~330km),与下月幔重叠的部分为熔融边界层(~480km)。 因此,目前对月球内部熔融深度范围的估计是在部分熔融状 态的 250km 左右到全月熔融状态的 1400km 之间。部分实验 和计算模拟 LMO 模型所采用的熔融深度见表 2, 不同的熔融 深度会直接影响到相应压强值的选择(图2)。值得注意的 是,早期的LMO演化模型在整个结晶过程中往往忽略了由 岩浆洋结晶引起的温度变化。因此,新的 LMO 演化模型不 仅需要考虑更深的岩浆洋熔融程度(即更高的压强),同时也 要考虑随结晶程度变化的温压变化,结合不同的初始成分的



图 2 月球的压强、密度和重力与月球半径之间的关系 (据 Garcia *et al.*, 2011; 2012)

Fig. 2 Pressure, gravity and density of the Moon are plotted as a function of radius for the geodesic model (after Garcia *et al.*, 2011; 2012)

共同制约来探讨早期月球的形成和演化机制。

## 1.3 建立在实验基础上的 LMO 演化模型

近年来具有代表性的 LMO 分异结晶矿物序列对比结果 显示,LMO 模型因初始成分和熔融深度的不同,结晶序列和 堆积层矿物组合之间存在较大的差异(图3)。比如,早期的 LMO 模型假设岩浆洋深度较浅,压强较低(0.6CPa)的实验 模拟结果显示,第一阶段平衡结晶的产物只有橄榄石;而如 果 LMO 较深(压强大于 1.7GPa),在平衡结晶阶段会出现辉 石和橄榄石的共结晶,并且斜方辉石/橄榄石的比值随压强 升高 而 增大(Charlier et al., 2018; Lin et al., 2017a)。 Elardo et al. (2011)假设初始月球处于全月熔融状态,两组

表 2 部分 LMO 模型的主要 Table 2 Main parameters, hig	参数、模型亮点及排 hlights and scientifi	以解决的科学问题 ic problems of some	e LMO models				
参考文献	岩浆洋的初始 熔融深度(km)	实验/计算压强 (GPa)	实验温度 ( °C )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 ( wt% )	月売厚度 (km)	模型亮点	探讨的科学问题
* Taylor, 1982	500	I	I	9	73. 4	原始成分富难熔元素	满足早期月壳厚度的估算
* Snyder <i>et al.</i> , 1992	300 ~ 500	0.6	I	ŝ	60 ~ 100	斜长石在岩浆洋固化 75% ~ 80%后开始结晶	解释高工门海玄武岩源区的分布特征
* Longhi, 2006	700 ~ 1000	I	I	3. 93	$50 \sim 70$	成分与地球上地幔相似	月壳厚度对月球初始成分中的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量的制约
* Elkins-Tanton <i>et al.</i> , 2011	1000	I	I	4	$40 \sim 50$	考虑潮汐热能的 LMO 理论计算 模型	延长斜长岩的结晶年龄
Lin et al. , 2017a	700	$0 \sim 3$	$1100 \sim 1550$	4.5	42	水的影响	含水量对月壳厚度的影响
Charlier et al., 2018	600	$0.5 \sim 1.35$	$1020 \sim 1580$	3.93	40	斜长石的上浮效率	月幔残留含 Al 熔体可减少月壳厚度; 正/背面 Mg <sup>#</sup> 二分法的解释
Rapp and Draper, 2018	1400	$0 \sim 3$	$1000 \sim 1700$	4.15	60	全程为分异结晶	採讨 LMO 的演化过程
Elkins-Tanton et al., 2003	I	2. 2	1520	I	I	高压下的相平衡多相饱和点实 验	探讨火山绿色玻璃的成因机制
Longhi et al. , 2009	700	1.7~6	1554 ~ 2015	I	I	橄榄石饱和的不同成分熔体的 高压实验	探讨橄榄石中 Ni 和 Co 的含量问题
Prissel et al., 2014	I	$0.05 \sim 1.05$	1400	I	I	不同 Mg <sup>#</sup> 值的富 Mg0 成分与斜 长岩模拟的交代反应	富镁铅尖晶石的岩石成因
Vander Kaaden <i>et al.</i> , 2015	I	$0 \sim 10$	$1475 \sim 2200$	I	I	苦橄质玻璃的浮-沉实验	月球火山玻璃的成因机制
Righter et al. , 2017	I	1~5	$1200 \sim 1700$	I	I	Fe-Ni-S-C 体系的高温高压实验	月核的 S 和 C 含量问题
Mallik et al., 2019	I	2 ~4.5	1230 ~ 1700	I	I	富 TL 堆积层和月幔成分的翻转 模型	核幔边界熔融的成因
注:*理论计算模型;-未提及							

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net





模型(1)的岩浆洋深度为600km(Charlier et al., 2018);模型(2)假设月球全熔,全程只有分异结晶过程(Rapp and Draper, 2018);在同一条件下,含水的模型(3)和不含水的模型(4)对比(Lin et al., 2017b);模型(5)~(10)是不同初始成分在不同压强条件下的对比(Elardo et al., 2011),其中模型(5,7,9)是LPUM组分,模型(6,8,10)是TWM组分;(5,6),(7,8),(9,10)的压强分别为4GPa、2GPa和1GPa. ol- 橄榄石;opx-斜方辉石;cpx-单斜辉石;pig-易变辉石;aug-普通辉石;plag-斜长石;ilm-钛铁矿;qtz-石英;sp-尖晶石;gar-石榴子石

Fig. 3 Comparison of products during solidification of different LMO models

The depth of lunar magma ocean in model (1) is 600km (Charlier *et al.*, 2018). Model (2) assumes that the Moon is fully molten with only fractional crystallization throughout the whole process (Rapp and Draper, 2018). Under the same condition, the water-bearing model (3) is compared with the water-free model (4) (Lin *et al.*, 2017b). Models  $(5) \sim (10)$  are the comparison of different initial components under different pressure conditions (Elardo *et al.*, 2011). Models (5, 7, 9) are the LPUM, and models (6, 8, 10) are the TWM. The pressure of (5, 6), (7, 8) and (9, 10) is 4GPa, 2GPa and 1GPa respectively. ol-olivine; opx-orthopyroxene; cpx-clinopyroxene; pig-pigeonite; aug-augite; plag-plagioclase; ilm-ilmenite; qtz-quartz; sp-spinel; gar-garnet

不同的原始组分 TWM 和 LPUM 模型(表1)的结晶序列有明 显的区别:TWM 组分中的斜方辉石出现较早,并且在低压 (1GPa)条件下还结晶了富铬的尖晶石,这种含铝和富铬矿 物的出现及其含量高低很大程度上受初始物质组成的影响; 在高压(4GPa)条件下,两组实验都出现了石榴子石,虽然含 量较少,但说明岩浆洋深度对结晶产物和顺序有着重要的影 响,且石榴子石的出现更多是受压力影响,即受岩浆洋初始 熔融深度的制约。随后,Lin et al. (2017a)假设的熔融深度 大约在700km,在平衡结晶阶段,橄榄石和低钙辉石共同结 晶,且辉石与橄榄石的比值随压强的增加而增大,形成方辉 橄榄岩的堆积层,橄榄石在固化程度达83%之后消失,LMO 固化程度达到91%之后钛铁矿开始结晶,首次在模拟LMO 演化过程的高温高压实验中(固化率 96%)发现了 β-石英 (鳞石英)。Charlier et al. (2018)选取了几组不同原始成分 做对比实验,假设月球部分熔融的深度大约为600km,在分 异结晶的最后阶段同样观察到了鳞石英,但钛铁矿的出现相 对较晚,在固化程度达 97% 之后才饱和结晶。Rapp and Draper (2018)选用 LPUM 作为原始组分,假设全月熔融,全程只考虑分离结晶过程,发现在固化程度到达 52% 之前只有橄榄石(Fo<sub>93-94</sub>)结晶,随后斜方辉石开始结晶,直至固化程度达到 74% 开始出现斜长石,当结晶固化到 97% 时,石英和钛铁矿相继出现,固化程度到 99% 时出现了磷灰石,该模型推算的最大月壳厚度值约为 60km,略大于 GRAIL 任务的估计值。

由上述可知,即使是组成相近的初始物质也会因压强的 不同而得到差异明显的实验结果,初始成分和熔融深度的相 互制约对早期的岩浆洋演化有着重要意义。

## 2 制约 LMO 演化模型的几个关键问题

虽然 LMO 的概念得到了大量科学数据的支持和多数科 学家的认可,并且能够解释某些月球岩石单元的形成(表 2),但是仍有很多关于月球样品的观察和探测事实无法用已 有的 LMO 的形成和演化模型进行解释。例如,月球样品中 的亚铁斜长岩的147 Sm-143 Nd 年龄(4.29~4.57Ga)与镁质岩 套的年龄(4.16~4.57Ga)高度重叠(Borg et al., 2015),这 与已有的 LMO 模型推测的镁质岩套的形成晚于亚铁斜长岩 相矛盾;月震和遥感数据显示上月幔以辉石为主的结论也与 LMO 演化模型认为的富 Ti 堆积层因重力不稳定在月球内部 发生翻转而形成的以橄榄石为主的上月幔不一致(Prissel and Gross, 2020)。不断更新的月球样品的化学成分和同位 素定年数据要求我们重新审视"经典"的 LMO 演化模型,比 如需要考虑月球初始组成和岩浆洋熔融深度对月球演化的 共同制约,包括:(1)月壳厚度对 LMO 模型的初始条件(物质 深度和岩浆洋深度)的制约;(2)不同的 LMO 深度对含 Al 和 Ca 等难熔元素的矿物的种类和含量的制约以及高压富铝矿 物对残余岩浆中微量元素含量的影响;(3)由月球样品中火 山玻璃、镁质岩套和亚铁斜长岩等的母岩浆源区反演 LMO 模型;(4)月核的物质组成对 LMO 演化模型的影响和对月球 物质来源的限定等等。

## 2.1 月壳的厚度和组成对 LMO 物质组成和熔融深度的 制约

月球演化模型中初始成分的难熔元素含量和岩浆洋的 熔融深度的选取直接影响最终形成的月壳厚度(表 2),而随 着计算方法的改进和探测数据的更新,我们对月壳厚度的认 识也在不断更新。Apollo时代,根据月震数据估算出月壳厚 度约为 60~100km (Mueller *et al.*, 1988; Toksöz *et al.*, 1974)。Khan *et al.* (2000)利用蒙特卡罗反演算法对月震数 据做了进一步的计算,得到一个较之前更为详细的月球波速 模型,据此推测月壳的厚度为 45 ± 5km。随后,Lognonné *et al.* (2003)提出了基于月球深部和浅层月震以及表面撞击产 生的 P 波和 S 波到达时间的修正模型,重新估算了月壳厚 度,为 30 ± 2.5km。目前,最新的 GRAIL 任务得到的地形学 和重力学数据将月壳厚度的估算范围缩小到了 34~43km (Wieczorek *et al.*, 2013; Zuber *et al.*, 2013)。

在LMO的分异结晶过程中,斜长石因密度较小而上浮 至月表,形成以斜长石为主的月壳。因此,岩浆结晶过程中 形成的斜长石含量直接决定了月壳的厚度,而月球初始物质 中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量对斜长石结晶的时间和含量起着关键性制 约(表2)。早期的LMO模型中,高的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量明显对应更 厚的月壳,比如Taylor(1982)采用的月球初始组分中含 6.14%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,模拟LMO结晶最终形成的月壳约74km;而 Longhi(2006)采用的月球初始成分中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为 3.93%,形成的月壳厚度约50km。Elardo *et al.*(2011)的实 验模拟结果显示,如果月球岩浆初始物质相对富集难熔元素 Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为6.45%),则在岩浆洋结晶的早期会出现石 榴子石,在岩浆洋结晶的晚期出现尖晶石,二者均是富Al 矿 物,它们的出现会降低残留岩浆中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量,从而最终 制约斜长石的结晶,形成相对较薄的月壳。此外,在 LMO 结 晶演化过程中斜长石的上浮效率对月壳厚度也有着显著的 影响,若未能完全上浮至月表,则会有部分斜长石夹杂在深 部堆晶的空隙中,也会导致月壳"变薄"。研究表明如果岩浆 洋的初始深度是 1000km,在结晶过程中若有 10% 的熔体残 留在月幔的堆积层中,且斜长石的上浮效率只有 80%,那么 形成的月壳厚度可降至 40km(Charlier *et al.*, 2018)。

另一方面,挥发分的存在也可能影响 LMO 演化模型形 成的月壳厚度。随着对月球样品以及月球陨石研究的深入, 一些研究结果显示月球内部可能存在一定量的水(Hui et al., 2013; Khisina et al., 2013; McCubbin et al., 2010; Saal et al., 2008; Zeng et al., 2020)。虽然水含量与月壳厚度之 间并非简单的线性关系,但以类似地球地幔的成分为初始材 料,假设岩浆洋的深度是 700km, 2.7 × 10<sup>-4</sup> ~ 1.7 × 10<sup>-3</sup> kg 的水含量可有效地降低以斜长石为主的月壳厚度,获得符合 GRAIL 估算的月壳厚度(Lin et al., 2017b)。然而,后续研 究表明虽然水在玄武质岩浆中可以有效地延缓斜长石的结 晶,但斜长石的含量依赖于整体月球成分的 Al,O, 含量,其 占比并不受水的影响(Charlier et al., 2018)。虽然部分理论 计算结果认为月幔的含水量大约只有 1.0×10<sup>-4</sup>kg,甚至更 少(McCubbin et al., 2015),但是考虑到挥发分的存在会影 响到不同元素在矿物和岩浆熔体之间的分配、降低岩浆密度 (Xu et al., 2014) 以及延缓矿物结晶的饱和度(Almeev et al., 2012),进而对月幔岩浆结晶矿物的化学组成产生不可 忽视的影响。因此,在完善新的 LMO 演化模型过程中,挥发 分的影响需加以评估,之前"干"的 LMO 演化模型需要修正。

月球的正面和背面,在地形、月壳厚度和物质组成上都 存在明显的差异。月球正面有大量的月海,平均 Mg\*是 55.4,背面则以分布有密集的撞击坑的高地为主,月壳明显 增厚,高地斜长岩的平均 Mg<sup>#</sup>是 63.3(Ohtake et al., 2012)。 造成月壳的二分性可能与岩浆洋结晶过程引起的不对称的 月壳生长有关。由于潮汐加热的空间变化(Garrick-Bethell et al., 2010), 岩浆洋结晶分异过程中, 斜长岩月壳极有可能优 先在月球的背面形成,较早结晶的具有相对高 Mg\*的斜长岩 在远侧漂移和堆积,随后镁质斜长岩月壳向近侧生长,随着 岩浆洋的持续结晶分异,镁质斜长岩月壳的 Mg\*降低,导致 了近地一侧的亚铁质斜长岩月壳的形成(图4)(Ohtake et al., 2012)。根据 Mg<sup>#</sup>的变化趋势, Charlier et al. (2018)利 用 LMO 模型计算出正面的斜长石结晶时间相对背面的斜长 石要晚,间隔的时间约为 LMO 残余熔体固化总时间的 4%。 另外,通过对月球陨石的分析发现亚铁斜长岩并不像早期经 典LMO 模型推测的那样是全球分布的,而镁质斜长岩似乎 更能代表早期的全月高地月壳(Gross et al., 2014),该结论 同样支持月壳斜长岩 Mg\*的变化趋势。但是,一些来自月球 背面的陨石中的斜长岩的 Mg<sup>#</sup>高达 80 (Korotev et al., 2003; Takeda et al., 2006)。最新的光谱解译推测嫦娥4号着陆区 的月壳中含有富镁橄榄石(Mg<sup>#</sup>=79)和富镁斜方辉石(Mg<sup>#</sup>



图 4 月壳的二分性生长机制示意图 颜色由白到红表示月壳物质 Mg\*由高到低的变化,灰色表示月

核,绿色表示月幔(Ohtake et al., 2012)

Fig. 4 Dichotomic crustal growth mechanism of the lunar crust

Colours changing from white to red indicate changes from higher to lower  $Mg^{\#}$  of crustal material. Grey indicates the core of the Moon; green indicates the mantle ( Ohtake *et al.*, 2012)

~87±10)(Gou et al., 2020)。这些新的观测结果显示月球 背面可能普遍存在高 Mg<sup>\*</sup>的岩石类型,这与目前 LMO 模型 推测月壳平均 Mg<sup>\*</sup>为40~70 不一致,对 LMO 演化模型的初 始成分和岩浆洋深度的选择有新的指导意义。

综上所述,已有的实验模拟结果显示,LMO 演化过程中 结晶分异富铝矿物相(石榴子石)可以降低残余岩浆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量,制约斜长石的结晶,进而更好的符合最新的月壳厚 度数据的制约。但是,目前还没有这方面的系统的实验研 究,因此无法量化石榴子石结晶在 LMO 演化过程的作用。 月球背面岩相的复杂性和多样性,特别是富镁岩石的普遍存 在,也是重建 LMO 演化模型需要关注的重点之一。

## 2.2 月球内部富 Al 矿物对 LMO 的微量元素变化的制约

如前所述,由于月震数据的局限性,我们至今无法准确 地估算早期月球内部熔融深度的上限值。从图3可以看出, LMO 的深度会影响除斜长石之外的其他含 Al 矿物的结晶, 比如石榴子石、辉石和尖晶石。LMO结晶分异的模拟实验发 现,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量相对较高的条件下,结晶过程中会促使含 Al 的石榴子石(高压相)和尖晶石(低压相)结晶,降低残余 熔体中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量,进而降低长石的含量,引起月壳厚度 的变化(Elardo et al., 2011)。石榴子石对重稀土元素有很 强的富集效应,因此月幔深处的石榴子石结晶分异有助于建 立 KREEP 轻稀土富集模式(Shih, 1977)。但值得注意的是, 石榴子石通常以复杂的固溶体形式存在。根据石榴子石的 化学式 X<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, X 和 Y 位置的阳离子种类分为钙系列榴 石(X=Ca)和铝系列榴石(Y=Al)。一方面,石榴子石的固 溶体组成对其物理化学性质有着显著的影响(Du et al., 2017; Ganguly et al., 1996; Hazen and Finger, 1978; Wang et al., 2019; Zhang et al., 1999),其结构的变化对于理解形成



图 5 镁质岩套、亚铁质斜长岩和部分月海玄武岩中橄 榄石的 Ni 和 Co 含量关系(据 Shearer *et al.*, 2006) Fig. 5 The relationship between content of Ni and Co in olivine in Mg-suite, FANs and some lunar basalts (after Shearer *et al.*, 2006)

矿物的粘度、密度和液相线关系非常重要(Kushiro, 1980)。 物理性质的改变会对动力学模型的推演产生实质性影响,从 而影响模型的合理性。另一方面,由于离子半径的不同,阳 离子间的置换会改变石榴子石的微观结构(Du et al., 2018),进而影响稀土元素在石榴子石和其他相之间的分配 系数。因此,石榴子石对重稀土元素的富集效应受温度、压 强和体系(含水或不含水)的制约(Green et al., 2000; Tuff and Gibson, 2007)。Draper et al. (2003)的实验结果表明在 5~9GPa条件范围内,特别是重稀土元素的分配系数会随压 强和镁铁榴石含量的增大而减小。通过高温高压实验模拟 LMO 结晶分异得到的石榴子石与地球地幔中的石榴子石成 分存在差异,两者对微量元素的分配行为也势必有所区别 (Draper et al., 2006)。

除了稀土元素外,月球样品中的一些微量元素含量特征 也无法用已有的 LMO 模型进行解释。LMO 结晶模型推测月 球深部早期结晶的富镁堆积层应比后期形成的玄武质岩浆 更富集相容元素,例如 Ni、Co和 Cr等。然而,月球样品的分 析结果却显示高 Mg<sup>#</sup>的镁质岩套的 Ni和 Co含量比富 Fe 的 月海玄武岩要少(图5)。Apollo 12 玄武岩的橄榄石(Mg<sup>#</sup>约 为75)中 Ni 的含量大约为  $4.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ kg,而 Ni 在镁质岩套的超镁质岩层橄榄石(Mg<sup>#</sup>为90~85)中含量为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ kg(Shearer *et al.*, 2006)。通过熔融 实验和理论计算的综合分析,一些学者认为在早期形成的高 Mg<sup>#</sup>橄榄石中,Ni和 Co表现为轻微的不相容性,随着结晶过 程的进行,橄榄石 Mg<sup>#</sup>降低,LMO 堆积层中 Ni 丰度将经历一 个显著的最大值,随后下降,而 Co 的丰度将稳步增加(Elardo *et al.*, 2011; Longhi *et al.*, 2010)。Cr 与 Ni、Co 的情况类



图 6 部分 LMO 早期堆积层、镁质岩套和月海玄武岩中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量与 Mg<sup>#</sup>的关系(据 Elardo *et al.*, 2011) Fig. 6 The Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents of olivine from early magma ocean cumulates, Mg-suite dunites and troctolites, and various mare basalts against Mg<sup>#</sup>(after Elardo *et al.*, 2011)

似,在镁质岩套中的含量相对更低(图6)(Elardo et al., 2011)。但是,Cr在橄榄石与熔体之间的分配系数小于1,若 镁质岩套来源于以橄榄石为主的堆积层的部分熔融,理论上 形成镁质岩套的岩浆的 Cr 含量会相对更高。对此, Elardo et al. (2011)提出了两种解释:一种可能性是月球初始物质组 成中 Cr 的含量被高估。目前对月球物质组成的估算值主要 依据月海玄武岩,如果 Cr 在早期阶段具有不相容性,月海玄 武岩源区应更富集 Cr,所以不能代表全月幔的含量;另一种 可能性是月核形成与岩浆洋演化同时发生,且月核中含有一 定量的S和/或C,在高温、低氧逸度(IW-2.3)条件下,核幔 边界的 Gr 会表现为亲铁性从而进入金属相,这个解释同样 适用于 Ni 和 Co,进而导致 LMO 早期的镁质堆积层含有较低 的 Ni、Co 和 Cr 含量; 而 Cr 在玄武质岩浆中表现亲石性, 与橄 榄石的含量成正相关。然而,月核是否含S以及S元素对元 素分配行为的制约程度仍存在争议。Steenstra et al. (2018) 通过计算低钛玄武岩与 FeS 混合体系中的 Ni、Co 和 Cu 的丰 度,发现其含量并不会随着 FeS 的分馏而变化,Ni 和 Co 的含 量主要受橄榄石结晶分异的影响。值得注意的是,Cr在石榴 子石与熔体之间的分配系数是大于1的,若月幔堆晶中存在 石榴子石,那么石榴子石是否会对 Cr 含量的分配有所制约, 能否为镁质岩套的母岩浆提供相对贫 Cr 的环境等推论还有 待验证。

Neal (2001)发现部分火山玻璃所含的稀土元素并非全来自于 KREEP,而是明显的比 KREEP 更富轻稀土元素,这是发生部分熔融形成熔体的岩浆洋深部物质含有石榴子石的有力证据。Beard et al. (1998)通过研究阿波罗返回的月球样品中部分低钛玄武岩和高钛玄武岩的微量元素,发现它们的 Lu/Hf 比值均小于球粒陨石的 Lu/Hf 比值(约0.6倍),他 们认为最初发生部分熔融的源区存在约2%的石榴子石造成

Lu和Hf的分馏。Khan et al. (2006)使用吉布斯自由能最小 化法,利用月震数据反演了LMO模型中月幔的矿物组成,结 果显示约80vol%的月幔由橄榄石和斜方辉石组成,其他矿 物为单斜辉石和一个含Al相(斜长石、尖晶石和石榴子石, 出现的深度范围分别在0~150km、150~200km和大于 200km),石榴子石的体积占比约5%~10%。Kraettli et al. (2022)依据Lange and Carmichael (1990)的熔体密度模型提 出了底部LMO模型,即在月球深部存在一层中性浮力的橄 榄石将岩浆洋分为上下两部分,并在下岩浆洋分异结晶出石 榴子石,因其密度较大沉积至月球核幔边界。

月球样品的地球化学分析和月球物理模型的推演都指 示月幔深部存在富铝的石榴子石相。这些石榴子石的结晶 可以更好的制约岩浆洋结晶分异形成的月壳,其之后部分熔 融形成的熔体参与月球岩浆活动也可以更好的解释部分月 球样品的微量元素特征。但是,目前并没有在月球样品中找 到石榴子石存在的直接证据,且相关实验研究也不充分。月 球深部是否存在石榴子石,且石榴子石的组成、含量及其对 微量元素的制约还依赖更多高压(>3GPa)条件下的实验岩 石学工作来验证。

## 2.3 月球样品对 LMO 演化模型的限定

月球样品(包括 Apollo 和 Luna 计划返回的样品和月球 陨石)携带着我们研究月球物质组成所需的关键信息,对揭 示月球内部演化历史具有重要意义。比如,月球角砾岩中超 镁铁质火山玻璃暗示月球上曾经出现过大规模的高温岩浆 爆发,它们在一定程度上可代表当时岩浆源区的化学组分, 但是成分上的差异与月球深部物质组成的联系还需要更多 的实验验证;而在月球样品中发现的气泡指示了挥发分的存 在,但是挥发分的种类、含量及其来源仍存在很多争议。

近年来,通过解译伽马射线和 X 射线荧光光谱收集的月 表光谱数据,科学家发现了一些新的岩石类型,而且在月球 陨石中也陆续发现了多种新的岩石类型和新矿物,比如富镁 斜长岩、富尖晶石岩石、Hapkeite 等(Anand *et al.*, 2004; Prissel *et al.*, 2014; Takeda *et al.*, 2006)。它们的成因与月 球内部物质演化的关系需要更多的实验数据或者计算模拟 进行限定。

## 2.3.1 月球火山玻璃

月球火山玻璃的发现表明月球上曾发生过不同规模的 岩浆喷发活动。火山玻璃往往出现在撞击盆地的边缘,被认 为是月幔深部的物质因火山喷发带至月表淬火冷凝形成。 火山玻璃与月表受撞击形成的玻璃不同,后者因缺乏足够的 时间来扩散温度使其均匀熔融,化学成分往往不均匀。相 反,火山玻璃来自月球深部的岩浆,成分较为均一,在一定程 度上可代表当时岩浆源区的化学组分,是目前研究月幔物质 组成和演化过程的最佳样品。

已发现的月球火山玻璃普遍具有较高的 FeO 和 MgO 含量(图7)。根据 TiO<sub>2</sub> 含量的不同,表现出不同的颜色,主要

### 表 3 不同颜色月球火山玻璃的平均化学组成(wt%)

Table 3 Average chemical composition of different lunar volcanic glasses ( wt% )

类型/组成	$SiO_2$	${\rm TiO}_2$	$Al_2O_3$	$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Mg <sup>#</sup>
Apollo15 绿色玻璃。	48.00	0.26	7.74	0.57	16.50	0.19	18.20	8.57	n. d.	n. d.	66.30
Apollo14 黄色玻璃ª	40.80	4.58	6.16	0.41	24.70	0.30	14.80	7.74	0.42	0.10	51.60
Apollo17 橙色玻璃ª	38.50	9.12	5.79	0.69	22.90	n. a.	14.90	7.40	0.38	n. d.	53.70
Apollo15 红色玻璃 <sup>b</sup>	35.60	13.80	7.15	0.77	21.90	0.25	12.10	7.89	0.49	0.12	49.60
Apollo14 黑色玻璃ª	34.00	16.40	4.60	0.92	24.50	0.31	13.30	6.90	0. 23	0.16	49.20

注:n.a. - 未分析; n.d. - 未检出; a据 Delano, 1986; b据 Krawczynski and Grove, 2012

## 表4 不同火山玻璃的形成条件

Table 4 Formation conditions of different volcanic glasses

火山玻璃	氧逸度(IW)	压强(GPa)	温度(K)	深度(km)	参考文献
绿色玻璃(A15C)	-	3 ~ 3.5	2023	600 ~ 700	Draper et al., 2006
绿色玻璃(A15A-B-C)	-	1.3 ~2.2	1793	$260\sim\!440$	Elkins-Tanton et al., 2003
绿色玻璃(A15A)	– 1	2.1	1793	390	Barr and Grove, 2013
绿色玻璃(A15C)	-	1.3	1793	245	Wagner and Grove, 1997
黄色玻璃(A14Y)	-2	3	1853	600	Brown and Grove, 2015
黄色玻璃(A14Y)	+ 1	2.3	1823	510	Vander Kaaden et al. , 2015
橙色玻璃(A170)	+1.3	2.5	1803	550	Krawczynski and Grove, 2012
橙色玻璃(A170)	-2.1	3.1	1833	620	Krawczynski and Grove, 2012
红色玻璃(A15R)	-2.1	2.2	1723	440	Krawczynski and Grove, 2012
黑色玻璃(A14B)	-	1.5	1703	300	Wagner and Grove, 1997

注:-表示未提及;IW: the Iron-Wüstite buffer



图 7 月球超镁铁质火山玻璃中 TiO2、FeO 的重量百分比和 Mg\*之间的变化关系(据 Brown and Grove, 2015)

Fig. 7 The relationship between TiO<sub>2</sub>, FeO content and Mg<sup>#</sup> in lunar ultramafic volcanic glasses (after Brown and Grove, 2015)

分为以下几类: Apollo 15 绿色玻璃(A15C, TiO<sub>2</sub> = 0.26%)、 Apollo 14 黄色玻璃(A14Y, TiO<sub>2</sub> = 4.58%)、Apollo 17 橙色玻 璃(A17O, TiO<sub>2</sub> = 9.12%)、Apollo 15 红色玻璃(A15R, TiO<sub>2</sub> = 13.8%)和 Apollo 14 黑色玻璃(A14B, TiO<sub>2</sub> = 16.4%) (Krawczynski and Grove, 2012; Vander Kaaden *et al.*, 2015) (表3)。火山玻璃的液相线矿物主要是橄榄石和辉石, 这与 岩浆洋分异结晶模型的推论一致, 但它们的化学成分具有较 高的 Al、Ti 和微量元素含量的特征,这些元素不太可能富集 在橄榄石和辉石组成的堆积物中,而是倾向于富集在岩浆洋 结晶后期的熔体或者 KREEP 岩中(Brown and Grove, 2015)。 因此推测,月球火山玻璃很可能是来自岩浆洋后期结晶分异 的富 Ti 堆积层因重力不稳定翻转导致部分熔融形成的熔 体,而这些富 Ti 堆积层发生翻转的时间和范围目前仍需要 大量的高温高压实验数据进行论证。

利用高温高压实验对不同矿物组合进行部分熔融,通过 对比不同温度和压力条件下形成的熔体和火山玻璃成分,可 以探讨火山玻璃的源区物质组成以及来源深度等问题。已 有的实验数据统计表明,月球火山玻璃来源于月幔250~ 700km 深度范围的不同区域,形成的温度普遍偏高(表4)。 例如,对 A7O 玻璃研究显示这些玻璃的源区岩浆温度非常 高,可达1560℃,远超地球玄武岩源区1200~1250℃的温度 范围(Krawczynski and Grove, 2012)。根据相平衡关系找到 的多相饱和点,可以对火山玻璃的源岩熔体产生的深度和相 应的温度有所制约。Apollo 15 带回的月球样品中的 A-B-C 类绿色火山玻璃的组成范围分别是: Mg<sup>#</sup><sub>60.667.4</sub> (17.1%~ 18.6% MgO)、45.5% ~ 48.5% SiO2 和 20% ~ 16% FeO。 Elkins-Tanton et al. (2003)利用高温高压实验在 1.3GPa 和 2.2GPa条件下找到的熔体与橄榄石和斜方辉石的多相饱和 点,推测 Apollo15 的绿色玻璃来自月球内部 460~260km 的 深度范围,并认为 A15 的 A-B-C 类火山玻璃不可能通过分离 结晶或任何连续同化/分离结晶过程形成。尽管 A 类火山玻 璃可以在一定范围内通过熔融形成,但 B 类和 C 类火山玻璃 的组成趋势却并非如此单一。从 A 类火山玻璃成分的熔体 开始,在后来的补给过程中,玄武质岩浆逐渐与熔融的堆积 物混合,当A类火山玻璃成分熔体同化较浅部的富 Ti 堆积 物和 KREEP 岩层后,可以很好地模拟 B 类火山玻璃成分的 趋势,而通过二次同化事件,可以很好地解释 C 类火山玻璃 成分的熔体来源。实验结果显示 A15C 熔体的源区可能同时 含有石榴子石和辉石(压强3~3.5GPa、深度600~700km和 温度~1750℃)。此实验还首次利用离子探针测量了 Sr、Ba、 Sc、Nd、Sm、Dy、Yb、Y、Zr、Hf和Th等元素在石榴子石和共存 熔体之间的含量,得到了这些元素在二者间的分配关系,对 月球内部的化学特征具有一定的指导意义(Draper et al., 2006)。Barr and Grove (2013)通过研究橄榄石-斜方辉石-单 斜辉石-石榴子石的相平衡关系,推测 A15A 火山玻璃来自月 球深部 500km,其母岩浆是含石榴子石的未分异月幔的减压 熔融形成的熔体。石榴子石的熔融使熔体富集 HREE,随后 该熔体渗透到因重力不稳定而翻转到深部的富 Fe 堆积层 内,二者混合发生重熔。该模型不仅可以用多相饱和点 (2.1GPa 和1520℃)来制约堆积层重熔的深度,还可以很好 地解释 A15A 火山玻璃相对富集 HREE 的趋势,暗示了火山 玻璃中的微量元素可能并非全来自 KREEP 层。

另外,越来越多的实验研究表明,除了温度和压力条件, 氧逸度也会对硅酸盐熔体的结晶相平衡有显著影响。在氧 逸度较高的条件下,橄榄石在1.3GPa时开始结晶;而相对还 原的条件下,在压力至少达到2.3GPa时橄榄石才能以稳定 相存在。而A170玻璃的来源深度估算将因为氧逸度的变 化而增加将近300km,因此氧化还原环境的不同可能会影响 熔体来源深度的判断(Krawczynski and Grove, 2012)。由于 Ti 对氧逸度极为敏感,所以含 Ti 高的红色和黑色火山玻璃 的岩浆源区的深度范围受氧逸度的影响大于 Ti 含量低的橙



图 8 不同类型月球火山玻璃熔体产生的温压条件与氧 逸度的关系(数据来源于 Brown and Grove, 2015; Elkins-Tanton *et al.*, 2003; Vander Kaaden *et al.*, 2015) Fig. 8 Relationship between temperature and pressure conditions generated by different types of lunar volcanic glass melts and oxygen fugacity (data from Brown and Grove, 2015; Elkins-Tanton *et al.*, 2003; Vander Kaaden *et al.*, 2015)

色、绿色和黄色玻璃(图 8),因此要想通过简单的相平衡实 验来确定某一火山玻璃熔体的具体深度是比较困难的,其深 度的不确定性反映了月幔成分的不均匀性。由于高温高压 实验存在一些技术壁垒,目前尚无法从技术上实现实时精确 控制每阶段样品所处环境的氧逸度,因此也无法获取更直观 的数据来量化氧逸度与熔体成分之间的关系。氧逸度对硅 酸岩熔体结晶过程的影响的研究将依赖更多的高温高压实 验,需要固定实验的温度和压力条件,通过调整初始物质组 成以期改变体系的氧逸度,从而获得不同氧逸度条件下,熔 体成分的变化规律。

早期研究认为,月球火山喷发是受外来撞击诱发的,玄 武岩岩浆受到挤压而顺着撞击产生的断裂和断层带上升喷 出月表(Solomon and Head, 1980)。然而,月球样品的同位素 定年研究以及陨石坑计数的统计表明,撞击裂隙不太可能在 长达几亿年的时间内仍然保持开放状态(Hiesinger and Head Ⅲ, 2006)。同时,火山玻璃中气泡的出现指示了挥发分的 存在,例如 C、H<sub>2</sub>S、HF 和 HCl等,可以为岩浆的喷发提供驱 动力(Head Ⅲ and Wilson, 1979; Sato, 1979)。但由于岩浆 中挥发分的丰度太低,不足以降低熔体的密度,使其穿透月 壳。因此,挥发分并不是导致岩浆喷发的关键因素(Vander Kaaden *et al.*, 2015)。随后,Wieczorek *et al.* (2001)提出一 个月壳含有更多富镁铁质矿物的模型,使得玄武岩岩浆密度 小于月壳密度,当月球遭受撞击时,玄武质岩浆就可依靠浮 力喷出月表。新的"浮-沉"实验结合理论计算考虑了围岩环 境的密度以及 Ti 在硅酸盐熔体中对物质结构的影响,从而 改变熔体的可压缩性和密度,发现大部分月球火山玻璃因其 密度相对较小,在岩浆洋熔体中可自发上升到一定高度,尤 其是在高压条件下,熔体 Ti 含量越高,其压缩性反而相对越 低,相对密度越小,所以在较浅的月幔深度常出现含 Ti 较高 的玻璃物质。但是橙色火山玻璃熔体与月幔相比具有负浮 力,因此不能仅依靠浮力上升至月表,其成因还需要其他机 制来解释(Vander Kaaden *et al.*, 2015)。

综上所述,火山玻璃的成分在一定程度上可代表其当时 来源的月幔源区的化学组分。关于火山玻璃源区特征的实 验研究,包括多相平衡点的熔融实验和不同 Ti 含量熔体的 物理性质(包括密度、粘度等)的研究,有助于了解月球内部 的围岩环境。但是,这些实验结果的解读很大程度依赖 LMO 模型建立的月球内部物质组成和结构以及由此限定的氧逸 度等参数,促使我们重新思考月幔底部的物质组成、LMO 结 晶方式以及是否存在石榴子石等问题。

2.3.2 镁质岩套

镁质岩套(Mg-Suite)所涵盖的岩石类型较广,从深成岩 到浅成岩,具体包括超镁铁质岩(如纯橄岩、辉石岩、方辉橄 榄岩和橄榄岩)、橄长岩、尖晶石橄长岩、斜长橄长岩、苏长岩 和辉长苏长岩(Shearer et al., 2015)。镁质岩套中部分矿物 的 Mg<sup>#</sup>可高达 95(Fo<sub>95-90</sub>),并且具有 KREEP 岩的元素特征 (Elardo et al., 2011; Shearer and Papike, 2005)。早期通过 对比遥感数据和 Apollo 月球样品的分析数据发现,月球表面 的镁质岩套并非全月均匀分布,而是主要集中在风暴洋克里 普地体(Procellarum KREEP Terrane, PKT)(Jolliff et al., 2000)。镁质岩套和代表月壳的亚铁斜长岩在矿物和化学成 分上存在明显差异(图9),因此推测这两种岩石组成单元具 有不同的岩石成因(Gross et al., 2014)。镁质岩套的高 Mg\* 特征指示其母岩浆来源于月球内部高程度部分熔融产生的 玄武质岩浆或者岩浆洋早期结晶产物的部分熔融所产生的 熔体,但其长石具有较高的 An 值(An# = [Ca/(Ca + Na + K) ] × 100 的摩尔比) 则指示了浅部有高 Ca 的残余岩浆或者 富 Ca 矿物的熔融(Shearer et al., 2015)。因此,镁质岩套兼 具两组对比鲜明的岩浆地球化学特征,它的形成过程不但反 映了早期岩浆洋演化的历史,也有利于反演 LMO 后期的热 历史和岩浆运移过程。

根据微量元素特征,比如镁质岩套中深成岩的 Ti/Sm 比 值高于球粒陨石,推测镁质岩套不是单一岩浆的分异结晶产 物,更有可能是月幔部分熔融后熔体同化混染了月壳或者深 部堆积混合物质熔融形成的(Shearer and Papike, 2005)。由 于岩浆洋早期结晶产物依赖选用的 LMO 结晶分异模型,因 此关于镁质岩套的具体岩石地球化学成因仍然存在争论。

根据已有的 LMO 模型的演化推测,早期结晶分离的超 铁镁质堆积层和上覆密度较大的晚期富铁钛矿物和 KREEP 组分,二者由于重力不稳定发生上下翻转混合,混合物经部 分熔融形成原始的玄武质岩浆,这一时期的玄武质岩浆作为 母岩浆,经过分异结晶后便形成了原始的镁质岩套中的深成



图 9 月球镁质岩套、碱性岩套、亚铁质斜长岩中镁铁质 硅酸盐矿物相中的 Mg<sup>#</sup>与斜长石 An<sup>#</sup>的对比图(据 Shearer *et al.*, 2015)

Fig. 9 Comparison of  $Mg^{\#}$  of mafic minerals and  $An^{\#}$  of feldspar in Mg-suite, alkaline-suite and ferric anorthosite (after Shearer *et al.*, 2015)

岩(Gross et al., 2014)。由此可见,玄武质岩浆的成分受 LMO 早期结晶的超镁质堆积层、月幔翻转的物质组成以及后 期发生部分熔融的深度控制,这都与 LMO 演化模型中关于 岩浆洋的物质组成、深度和结晶方式直接相关。比如,月球 初始成分中的 FeO 含量不仅直接影响剩余熔体的密度和粘 度,也会影响在整个结晶分异过程中含铁矿物的含量以及月 表的 FeO 含量。Lin et al. (2017)的 LMO 模型中初始成分的 FeO 含量较高,为 10.50% (Mg<sup>#</sup> = 85.8),因此在最后阶段形 成的矿物中 FeO 的含量高达 26.5%,导致月壳的 Mg<sup>#</sup>偏低, 难以解释月球背面 Mg<sup>#</sup>普遍偏高的观测事实。

另一方面,有学者认为富镁铝尖晶石斜长岩可能是镁质 岩套的新成员,有可能在全月球范围分布,而并非局限于风 暴洋区域,因此具有 KREEP 信号也不是形成镁质岩套的必 备特征之一(Prissel et al., 2014)。Pieters et al. (2011)通过 分析月船1号(Chandrayaan-1)探测器上搭载的高分辨率的 近红外光谱数据,在月球正面 Nectaris 盆地和月球背面 Moscoviense 盆地中发现了富集镁铝尖晶石的信号,其 Mg\*大 于90 且 Cr<sup>#</sup>小于5(Cr<sup>#</sup> = Cr/[Cr + Al] × 100 的摩尔比) (Prissel et al., 2014)。同时, Gross and Treiman (2011)首次 报道了月球陨石 Allan Hills(ALHA)81005 中富含尖晶石(~ 30%)的岩屑。Sun et al. (2017)对月球环形山的中央峰进 行系统的筛选,在166个陨石坑中鉴定出了38个含有镁铝 尖晶石的中央峰,表明富镁尖晶石可能在月壳中是普遍存在 的。根据镁橄榄石-钙长石-石英的相图关系可知,单一的玄 武质岩浆并不能通过结晶分异得到富镁尖晶石(图10)。实 验岩石学的研究表明,通过在不同压力条件下,采用不同的 原始组分(包括镁质岩套的母岩浆和苦橄质火山玻璃 A15C



图 10 利用镁橄榄石-钙长石-石英相图说明在不同压强 条件下潜在的富镁尖晶石钙长岩的形成过程 彩色点分别代表了 Apollo 15 的绿色玻璃、红色玻璃和黄色玻璃 的成分;浅灰色点代表镁质岩套的母岩浆成分;Fo-镁橄榄石;Sp-尖晶石;An-钙长石;En-顽火辉石;Qtz-石英(Prissel *et al.*, 2014) Fig. 10 Potential PSA formation processes illustrated using the Fo-An-Qtz pseudo ternary phase diagram under different pressure conditions

The colored dots represent the green glass, red glass and yellow glass components of Apollo 15 respectively. The light gray points represent the parent magma composition of Mg-suite. Fo-forsterite; Sp-spinel; An-anorthite; En-enstatite; Qtz-quartz (Prissel *et al.*, 2014)



图 11 Fe-S-Si 体系中混溶性间隙边界随压强变化情况 (据 Morard and Katsura, 2010)

Fig. 11 Evolution of the boundary of the miscibility gap of Fe-S-Si system with pressure (after Morard and Katsura, 2010)

成分)与斜长岩相互作用,发现富镁熔体与斜长岩反应可以 形成含富 Mg 尖晶石斜长岩的矿物组合,并且尖晶石的稳定 区间随压强的增大而增大。另外,富铁熔体(苦橄质玻璃熔 体成分)在高压下与斜长岩同化反应也能形成富镁尖晶石橄 长岩(Prissel et al., 2014)。因月壳厚度的不均一性和苦橄 质火山玻璃熔体成分的差异性,不同成分的富铁熔体和不同 深度的月壳发生同化交代反应也很有可能形成富 Fe-Cr 尖晶 石,为尖晶石成分的多样性作出了合理的解释,但这些研究 并不能合理解释富镁尖晶石在月球表面广泛分布的特征。

根据月球高地镁质岩套中镁铁质硅酸盐的 Mg\*和斜长 石的 An\*关系,推断其母岩浆是月幔深部富镁熔体在上月幔 至月表以下一公里深处与斜长岩月壳发生交代作用而形成 的。在月壳内形成的这些岩石,无论是火成岩还是变质岩, 都有可能因月球的火山和岩浆活动或受外来撞击而被带至 月表(Dhingra et al., 2011; Prissel et al., 2016)。这种机制 不仅可以解释为什么镁质岩套与斜长岩年龄重叠,也可以解 释二者初始 $\varepsilon_{Nd}$ 值的相似性及斜长石稀土元素含量相差近40 倍的现象(Xu et al., 2020)。另外, Prissel and Gross (2020) 认为月幔的上下翻转几乎是与岩浆洋固化过程是同时期发 生的,小范围的富钛铁堆积层发生翻转至月球深部引起低程 度的部分熔融,该混合熔体随后上升至壳幔边界,经过结晶 分异得到橄长岩,并通过进一步的同化作用得到零散的富镁 铝尖晶石,为镁质岩套的岩石成因提供了新的思路。同时, 该理论模型还能为基于月球重力数据解译得到的上月幔是 以辉石为主的观测事实提供支持。

综上所述,通过探究镁质岩套的成因可以对月球演化模型进行制约,而"新的"月球样品的出现,对之前的镁质岩套成因模型提出了挑战。如果玄武质岩浆与斜长岩的反应在早期的月球演化过程中是普遍发生的,那么对更多类型的镁质岩套样品的深入研究或许可以从时间上对月球内部的热演化历史进行制约,进而对 LMO 演化模型进行相关的修正。

## 2.4 月核

大量的地球物理(月震数据、质量和转动惯量、月球激光 测距、热力学约束和古地磁学等)和地球化学研究表明,月球 可能存在着一个较小的金属核。月核内部是半径约 280km 的固体,紧邻半径约 330km 的液态外圈(Weber et al., 2011)。月球核-幔边界的温度可能在 1200~1377℃之间,部 分研究估计最高温度可达 1500℃,其压强值大约为 4.5GPa (Righter et al., 2017; Scheinberg et al., 2015; Spohn et al., 2001)。但是,关于月核的物质组成目前尚有很多争议 (Cameron, 1997; Canup, 2012; Dickey et al., 1994; Shimizu et al., 2013; Weber et al., 2011; Wieczorek et al., 2006)  $_{\circ}$ 例如,Morard and Katsura (2010)的研究表明,虽然在高温高 压条件下(4GPa、1627℃), Fe-25 mol/mol S-5 mol/mol Si 的体 系可以形成稳定的固溶体,但该温度条件高于月核的温度范 围,因此并不能推测月核是 Fe-S-Si 体系。根据 Fe-S-Si 体系 的相关性(图 11),在低压条件下 Si 与 S 在金属相中存在互 斥现象,出现液态不混溶,而 Fe-FeS 体系的共结温度较低, 硅酸盐熔体与金属熔体的分离首先得到的是 Fe-S 熔体,因

此推测月核含 Si 的可能性极小(Morard and Katsura, 2010; Sanloup and Fei, 2004)。另一方面,在Fe-S-C体系中,三元 体系的液相线温度与二元体系(即 Fe-S 和 Fe-C)的液相线温 度有显著差异。在6GPa条件下,Fe-5% C-5% S体系的液相 线温度比 Fe-5% S 体系低 150~200℃,并且 C 和 S 的互溶性 随压力的降低而减弱,而月核中心的压力小于 6GPa,因此, Fe-S-C体系会出现两相分离,较重的富碳化物熔体的沉降或 较轻的富硫化物熔体的浮选均可能形成早期短时的月球发 电机(Dasgupta et al., 2009)。Righter et al. (2017)利用高温 高压实验探讨了在1GPa、3GPa和5GPa下Fe-Ni-S-C体系的 相平衡关系,他们认为在 5GPa 和 1500℃条件下,低 S(~ 0.5%)和低C(~0.375%)的月核成分与早期月球发电机和 月核模型的地球物理数据相一致。由于 S 元素在 FeNi 合金 液态中的含量更高,推测其液态外核更富集S,通过核幔边界 的分配系数关系估算月幔约含7.5×10<sup>-5</sup>kg的S和5×10<sup>-6</sup> kg 的 C。

月核的形成、物质组成和结构及其形成过程对 LMO 的 演化有关键性的影响。比如,月核的物质组成差异直接影响 我们对 LMO 演化过程中的结晶矿物和残余熔体中微量元素 含量的估算。通过理论计算月核形成过程中 Ni、Co、W、Mo、 P、V和Cr等亲铁元素在金属和硅酸盐体系的分配系数发 现,在4.5±0.5GPa和2200K条件下,当月核的S含量达到 6%,月幔中Cr和V含量的亏损与月球核幔边界的金属-硅 酸盐平衡结果相一致(Rai and van Westrenen, 2014),这与月 震模型分析的月球外核含有低于 6% S 的结论相一致 (Weber et al., 2011)。然而,在没有 S 或其含量极低的情况 下, Cr 和 V 等元素在 20GPa 和 2500℃ 仍表现出亲石性 (Shearer and Papike, 2005)。Steenstra et al. (2018)通过实 验模拟结合理论计算,测定了含 0.2%~25% TiO2 的低钛和 高钛 玄 武 岩 熔 体 的 硫 化 物 饱 和 时 的 S 含 量 (sulfur concentrations at sulfide saturation, SCSS),研究发现 SCSS 受 硅酸盐熔体中 FeO、SiO2 和 Al2O3 含量的影响较大,推测最 富 Ti 的 A14B 火山玻璃的 SCSS 值可高达 7.4 × 10<sup>-3</sup> kg。即 使考虑脱气过程中S的丢失,月幔中S的丰度也应远高于火 山玻璃样品中测得的S含量(<7×10<sup>-4</sup>kg),因此推断出月 球内部存在硫的不饱和状态,这与前人关于月幔和月核贫 S 的假设一致。考虑到分离结晶过程中硫化物的分离将导致 Ni、Co和Cu的亏损程度远远大于实际样品的分析值,月幔 中这些微量元素的丰度趋势用橄榄石的结晶分异来解释更 为合理。

已有的研究表明,月核的形成、成分和结构及其演化历 史将直接影响"核幔边界"的物质组成和热演化历史,并对 LMO 的物质组成及演化产生重要影响。由于各模型中强调 的控制因素不同,比如月球初始成分、月幔粘度、水含量、核 幔热边界层的大小和密度以及相平衡关系等,因此不同模型 得出的结论不尽相同。



图 12 月球深部含有石榴子石的 LMO 演化模型示意图 当月幔发生翻转时,内部发生几种情况:(1)深部局部的低程度 的部分熔融,形成贫 HREE、Cr 等微量元素的熔体,作为部分火 山玻璃或镁质岩套母岩浆的源区喷发至原始斜长岩月壳甚至月 表,形成镁质岩套或富 LREE 的火山玻璃;(2)在相对较浅的富 Mg 区域形成的熔体在月壳中与斜长岩发生交代作用形成贫 HREE 的镁质斜长岩;(3) 当深部的部分熔融程度达到将石榴子 石熔掉时,此时的熔体反而富 HREE,喷出月表后形成富 HREE 的火山玻璃

Fig. 12 Schematic diagram of the LMO evolution model containing garnet

When the mantle is overturned, several situations occur in the interior: (1) Low degree of partial melting in the deep lunar mantle, forming HREE, Cr, and other trace elements-poored melts, as the source region of volcanic glasses or Mg-suites erupt to the primitive anorthosite lunar crust or even the lunar surface, forming Mg-suites or LREE-riched volcanic glasses; (2) The melt formed in the relatively shallow Mg-rich region that can cause metasomatism with the anorthosite; (3) When the melting degree reached the garnet melt away, at this time the melt is rich in HREE, ejecting the lunar surface and forming HREE-riched volcanic glasses

## 3 总结与展望

尽管建立在同位素地球化学基础上的地月一体假说还 需要大量的实验来验证,LMO的深度也存在较大的争议,建 立在阿波罗月球样品和月球陨石样品研究基础上的早期月 球的岩浆洋演化模型,通过简单的调整,可以解释阿波罗时 期大部分月球样品的成因。然而,随着科学技术的飞速发 展,遥感探测数据精度的不断提高以及地外样品全方位的精 确分析,近年来关于月球有了更多新的认识,也对已有的 LMO 演化模型提出了挑战。比如,修正过的月球形成的高能 碰撞模型(Canup, 2012)和解释地月体系同位素特征的"星 巢"模型(Lock et al., 2018)都支持早期月球处于温度较高 的阶段,合理推测其岩浆洋深度可以达到核幔边界。因此亟 需通过实验岩石学和实验地球化学重建一个全熔的LMO 演 化模型,且其深部含有石榴子石。石榴子石的结晶可以带走

部分月球初始成分中的难熔元素,进而减少斜长石的结晶丰 度,而得到更"薄"的月壳,可与月震数据相匹配;另一方面, 石榴子石的存在有利于解释部分月球样品中微量元素分配 特征的观测事实。结合本文的综合分析,我们认为这个新的 岩浆洋演化模型中石榴子石会在月幔深部出现,并伴随着橄 榄石和辉石形成超镁质的堆积层(见图12),当岩浆洋结晶 后期形成富 Ti-Fe 层,因重力不稳定发生翻转时,月幔深部将 发生几种情况:(1)局部的低程度的部分熔融,石榴子石仍然 残留在堆积层里,此时的熔体贫 HREE、Cr 等微量元素,作为 部分火山玻璃或镁质岩套母岩浆的源区上升至原始斜长岩 月壳甚至月表,形成 Mg-suite 或富 LREE 的火山玻璃;(2)在 相对较浅的区域形成的熔体也可在月壳中与斜长岩发生交 代作用形成贫 HREE 的富镁质斜长岩;(3) 当深部的部分熔 融程度达到可将石榴子石熔掉时,此时的熔体反而富 HREE,喷出月表后形成富 HREE 的火山玻璃。如何量化我 们提出的模型中所涉及到的参数,例如月球初始成分中的难 熔元素含量、LMO 熔融深度、绝热温度、熔融程度和反演月幔 翻转深度等,建立一个更合理的 LMO 演化模型,来理解目前 月球样品中的观察和分析结果,是实验岩石学领域的专家学

另外,最新的嫦娥5号月壤样品研究表明,月球的岩浆 活动至少持续到20亿年左右(Li et al., 2021),而这些年轻 的月球火山岩的成因与 KREEP 关联不大(Tian et al., 2021),并且月幔源区的挥发分含量也很低(Hu et al., 2021)。这对月球内部的岩浆活动的成因、月球岩浆演化过 程中挥发分的行为特征以及月球的热演化历史等方面的研 究都提出了挑战,也需要新的岩浆演化模型来对这些年轻的 富铁的玄武岩的成因进行解释。总而言之,开展更多的关于 早期 LMO 演化和月球样品成因相关的实验岩石学工作,有 助于我们对月球演化过程的理解,为探讨类地行星的起源演 化提供更详实的实验依据和更丰富的科学思路。

者未来共同努力的方向之一。

**致谢** 感谢两位审稿人和期刊编辑部的宝贵意见,帮助了 我们对科学问题的进一步聚焦,增强了本文的可读性。感谢 中国科学院地球化学研究所的杨晶助理研究员对本文提出 的建议和指导。

## References

- Agee CB and Walker D. 1988. Static compression and olivine flotation in ultrabasic silicate liquid. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 93(B4): 3437 3449
- Allen CC, Morris RV and Mckay DS. 1994. Experimental reduction of Lunar Mare soil and volcanic glass. Journal of Geophysical Research : Planets, 99(E11): 23173 - 23185
- Almeev RR, Holtz F, Koepke J and Parat F. 2012. Experimental calibration of the effect of  $H_2O$  on plagioclase crystallization in basaltic melt at 200MPa. American Mineralogist, 97(7): 1234 1240
- Anand M, Taylor LA, Nazarov MA, Shu J, Mao HK and Hemley RJ.

2004. Space weathering on airless planetary bodies: clues from the lunar mineral hapkeite. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 101(18): 6847-6851

- Anderson DL. 1973. The composition and origin of the Moon. Earth and Planetary Science Letters, 18(2): 301-316
- Barr JA and Grove TL. 2013. Experimental petrology of the Apollo 15 group A green glasses: Melting primordial lunar mantle and magma ocean cumulate assimilation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 106: 216-230
- Beard BL, Taylor LA, Scherer EE, Johnson CM and Snyder GA. 1998. The source region and melting mineralogy of high-titanium and lowtitanium lunar basalts deduced from Lu-Hf isotope data. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(3): 525 – 544
- Berndt J, Liebske C, Holtz F, Freise M, Nowak M, Ziegenbein D, Hurkuck W and Koepke J. 2002. A combined rapid-quench and H<sub>2</sub>-membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. American Mineralogist, 87(11-12): 1717-1726
- Borg LE, Gaffney AM and Shearer CK. 2015. A review of lunar chronology revealing a preponderance of 4. 34 ~ 4. 37Ga ages. Meteoritics & Planetary Science, 50(4): 715 - 732
- Brown SM and Grove TL. 2015. Origin of the Apollo 14, 15, and 17 yellow ultramafic glasses by mixing of deep cumulate remelts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 171: 201 – 215
- Cameron AGW. 1997. The origin of the moon and the single impact hypothesis V. Icarus,  $126\,(1)$  :  $126\,-137$
- Canup RM. 2012. Forming a Moon with an Earth-like composition via a giant impact. Science, 338(6110): 1052 - 1055
- Charlier B, Grove TL, Namur O and Holtz F. 2018. Crystallization of the lunar magma ocean and the primordial mantle-crust differentiation of the Moon. Geochimica et Cosmochimica Acta, 234: 50 – 69
- Che XC, Nemchin A, Liu DY, Long T, Wang C, Norman MD, Joy KH, Tartese R, Head J, Jolliff B, Snape JF, Neal CR, Whitehouse MJ, Crow C, Benedix G, Jourdan F, Yang ZQ, Yang C, Liu JH, Xie SW, Bao ZM, Fan RL, Li DP, Li ZS and Webb SG. 2021. Age and composition of young basalts on the Moon, measured from samples returned by Chang'e-5. Science, 374(6569): 887 – 890
- Chen HK, DeLano JW and Lindsley DH. 1982. Chemistry and phase relations of VLT Volcanic glasses from Apollo 14 and Apollo 17. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 87 (SO1): A171-A181
- Circone S and Agee CB. 1996. Compressibility of molten high-Ti mare glass: Evidence for crystal-liquid density inversions in the lunar mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(14): 2709 – 2720
- Dasgupta R, Buono A, Whelan G and Walker D. 2009. High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 73(21): 6678 - 6691
- Dauphas N, Burkhardt C, Warren PH and Teng FZ. 2014. Geochemical arguments for an Earth-like Moon-forming impactor. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 372: 20130244
- Dauphas N. 2017. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. Nature, 541(7638): 521-524
- Delano JW, Lindsley DH, Ma MS and Schmitt RA. 1982. The Apollo 15 yellow impact glasses: Chemistry, petrology, and exotic origin. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 87(S1): A159-A170
- Delano JW. 1986. Pristine lunar glasses: Criteria, data, and implications. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 91 (B4): 201-213
- Dhingra D, Pieters CM, Boardman JW, Head JW, Isaacson PJ and Taylor LA. 2011. Compositional diversity at Theophilus Crater: Understanding the geological context of Mg-spinel bearing central peaks. Geophysical Research Letters, 38(11): L11201
- Dickey JO, Bender PL, Faller JE, Newhall XX, Ricklefs RL, Ries JG, Shelus PJ, Veillet C, Whipple AL, Wiant JR, Williams JG and Yoder CF. 1994. Lunar laser ranging: a continuing legacy of the Apollo Program. Science, 265(5171): 482 – 490

- Drake MJ. 1976a. Evolution of major mineral compositions and trace element abundances during fractional crystallization of a model lunar composition. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 40(4): 401-411
- Drake MJ. 1976b. Plagioclase-melt equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(4): 457-465
- Draper DS, Xirouchakis D and Agee CB. 2003. Trace element partitioning between garnet and chondritic melt from 5 to 9 GPa: Implications for the onset of the majorite transition in the martian mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 139(1-2): 149 169
- Draper DS, duFrane SA, Shearer Jr CK, Dwarzski RE and Agee CB. 2006. High-pressure phase equilibria and element partitioning experiments on Apollo 15 green C picritic glass: Implications for the role of garnet in the deep lunar interior. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(9): 2400 - 2416
- Du W, Li XF and Li BS. 2017. Microstrain in pyrope-grossular garnet solid solution at high pressure: A case study of  $Py_{90}$   $Gr_{10}$  and  $Py_{10}$   $Gr_{90}$  up to 15 GPa. Physics and Chemistry of Minerals, 44(6): 377 388
- Du W, Han BF, Clark SM, Wang YC and Liu X. 2018. Raman spectroscopic study of synthetic pyrope-grossular garnets: Structural implications. Physics and Chemistry of Minerals, 45(2): 197 - 209
- Elardo SM, Draper DS and Shearer CK. 2011. Lunar Magma Ocean crystallization revisited: Bulk composition, early cumulate mineralogy, and the source regions of the highlands Mg-suite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(11): 3024 – 3045
- Elkins LT, Fernandes VA, Delano JW and Grove TL. 2000. Origin of lunar ultramafic green glasses: Constraints from phase equilibrium studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(13): 2339 – 2350
- Elkins-Tanton LT, Chatterjee N and Grove TL. 2003. Experimental and petrological constraints on lunar differentiation from the Apollo 15 green picritic glasses. Meteoritics & Planetary Science, 38(4): 515 - 527
- Elkins-Tanton LT, Burgess S and Yin QZ. 2011. The lunar magma ocean: Reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. Earth and Planetary Science Letters, 304(3-4): 326-336
- Ganguly J, Cheng WJ and Tirone M. 1996. Thermodynamics of aluminosilicate garnet solid solution: New experimental data, an optimized model, and thermometric applications. Contributions to Mineralogy and Petrology, 126(1-2): 137-151
- Garcia RF, Gagnepain-Beyneix J, Chevrot S and Lognonné P. 2011. Very preliminary reference Moon model. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 188(1-2): 96-113
- Garcia RF, Gagnepain-Beyneix J, Chevrot S and Lognonné P. 2012. Erratum to "very preliminary reference moon model", by Garcia RF, Gagnepain-Beyneix J, Chevrot S and Lognonné P [ Phys. Earth Planet. Inter. 188 (2011) 96 - 113]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 202 - 203: 89 - 91
- Garrick-Bethell I, Nimmo F and Wieczorek MA. 2010. Structure and formation of the lunar farside highlands. Science, 330(6006): 949 951
- Gou S, Di KC, Yue ZY, Liu ZQ, He ZP, Xu R, Liu B, Peng M, Wan WH, Wang YX and Liu JZ. 2020. Forsteritic olivine and magnesium-rich orthopyroxene materials measured by Chang'e-4 rover. Icarus, 345: 113776
- Green TH, Blundy JD, Adam J and Yaxley GM. 2000. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2 ~ 7.5GPa and 1080 ~ 1200℃. Lithos, 53(3-4): 165-187
- Gross J and Treiman AH. 2011. Unique spinel-rich lithology in lunar meteorite ALHA 81005: Origin and possible connection to M<sup>3</sup> observations of the farside highlands. Journal of Geophysical Research: Planets, 116(E10): E10009
- Gross J, Treiman AH and Mercer CN. 2014. Lunar feldspathic meteorites: Constraints on the geology of the lunar highlands, and the origin of the lunar crust. Earth and Planetary Science Letters, 388: 318 – 328

- Hart SR and Zindler A. 1986. In search of a bulk-Earth composition. Chemical Geology,  $57\,(3\,-4):\,247-267$
- Hazen RM and Finger LW. 1978. Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60kbar. American Mineralogist, 63(3 4): 297 303
- Head Ⅲ JW and Wilson L. 1979. Alphonsus-type dark-halo craters: Morphology, morphometry and eruption conditions. In: Proceedings of the 10<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference. New York: Pergamon Press, 2861 – 2897
- Hiesinger H and Head III JW. 2006. New views of lunar geoscience: An introduction and overview. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 60(1): 1-81
- Hu S, He HC, Ji JL, Lin YT, Hui HJ, Anand M, Tartèse R, Yan YH, Hao JL, Li RY, Gu LX, Guo Q, He HY and Ouyang ZY. 2021. A dry lunar mantle reservoir for young mare basalts of Chang'E-5. Nature, 600(7887): 49 – 53
- Hui HJ, Peslier AH, Zhang YX and Neal CR. 2013. Water in lunar anorthosites and evidence for a wet early Moon. Nature Geoscience, 6(3): 177 180
- Ivanov MA, Hiesinger H, van der Bogert CH, Orgel C, Pasckert JH and Head JW. 2018. Geologic history of the northern portion of the South Pole-Aitken Basin on the Moon. Journal of Geophysical Research: Planets, 123(10): 2585 - 2612
- Jolliff BL, Gillis JJ, Haskin LA, Korotev RL and Wieczorek MA. 2000. Major lunar crustal terranes: Surface expressions and crust-mantle origins. Journal of Geophysical Research-Planets, 105 (E2): 4197 - 4216
- Jolliff BL, Shearer CK and Papanastassiou DA. 2010. Analysis of samples from regolith in the Moon's South Pole-Aitken Basin. In: Proceedings of the Goldschmidt Conference Abstracts, 2010: A476
- Jones JH and Delano JW. 1989. A three-component model for the bulk composition of the Moon. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53 (2): 513 – 527
- Khan A, Mosegaard K and Rasmussen KL. 2000. A new seismic velocity model for the Moon from a Monte Carlo inversion of the Apollo lunar seismic data. Geophysical Research Letters, 27(11): 1591 – 1594
- Khan A, Maclennan J, Taylor SR and Connolly JAD. 2006. Are the Earth and the Moon compositionally alike? Inferences on lunar composition and implications for lunar origin and evolution from geophysical modeling. Journal of Geophysical Research-Planets, 111 (E12): E05005
- Khisina NR, Wirth R, Abart R, Rhede D and Heinrich W. 2013. Oriented chromite-diopside symplectic inclusions in olivine from lunar regolith delivered by "Luna-24" mission. Geochimica et Cosmochimica Acta, 104: 84 – 98
- Korotev RL, Jolliff BL, Zeigler RA, Gillis JJ and Haskin LA. 2003. Feldspathic lunar meteorites and their implications for compositional remote sensing of the lunar surface and the composition of the lunar crust. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(24): 4895 – 4923
- Kraettli G, Schmidt MW and Liebske C. 2022. Fractional crystallization of a basal lunar magma ocean: A dense melt-bearing garnetite layer above the core? Icarus, 371
- Krawczynski MJ and Grove TL. 2012. Experimental investigation of the influence of oxygen fugacity on the source depths for high titanium lunar ultramafic magmas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 79: 1 - 19
- Kushiro I. 1980. Viscosity, density, and structure of silicate melts at high pressures, and their petrological applications. In: Hargraves RB (ed.). Physics of Magmatic Processes. Princeton: Princeton University Press, 93 - 120
- Lange RL and Carmichael I. 1990. Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility. Modern Methods of Igneous Petrology Understanding Magmatic Processes, 24(1): 25 – 64
- Li CL, Hu H, Yang MF, Pei ZY, Zhou Q, Ren X, Liu B, Liu DW, Zeng XG, Zhang GL, Zhang HB, Liu JJ, Wang Q, Deng XJ, Xiao CJ, Yao YG, Xue DS, Zuo W, Su Y, Wen WB and Ouyang ZY. 2022. Characteristics of the lunar samples returned by Chang'E-5

mission. National Science Review, 9(2): nwab188

- Li QL, Zhou Q, Liu Y, Xiao ZY, Lin YT, Li JH, Ma HX, Tang GQ, Guo S, Tang X, Yuan JY, Li J, Wu FY, Ouyang ZY, Li CL and Li XH. 2021. Two billion-year-old volcanism on the Moon from Chang'E-5 basalts. Nature, 600(7887): 54 – 58
- Lin YH, Tronche EJ, Steenstra ES and van Westrenen W. 2017a. Experimental constraints on the solidification of a nominally dry lunar magma ocean. Earth and Planetary Science Letters, 471: 104 – 116
- Lin YH, Tronche EJ, Steenstra ES and van Westrenen W. 2017b. Evidence for an early wet Moon from experimental crystallization of the lunar magma ocean. Nature Geoscience, 10(1): 14-18
- Lock SJ, Stewart ST, Petaev MI, Leinhardt Z, Mace MT, Jacobsen SB and Cuk M. 2018. The origin of the Moon within a terrestrial synestia. Journal of Geophysical Research-Planets, 123(4): 910 – 951
- Lognonné P, Gagnepain-Beyneix J and Chenet H. 2003. A new seismic model of the Moon: Implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon. Earth and Planetary Science Letters, 211(1-2): 27-44
- Lognonné P. 2005. Planetary seismology. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 33: 571-604
- Longhi J. 1995. Liquidus equilibria of some primary lunar and terrestrial melts in the garnet stability field. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(11): 2375 – 2386
- Longhi J. 2003. A new view of lunar ferroan anorthosites: Postmagma ocean petrogenesis. Journal of Geophysical Research-Planets, 108 (E8): 5083
- Longhi J. 2006. Petrogenesis of picritic mare magmas: Constraints on the extent of early lunar differentiation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(24): 5919 – 5934
- Longhi J, Durand SR and Walker D. 2010. The pattern of Ni and Co abundances in lunar olivines. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (2): 784 – 798
- Mallik A, Ejaz T, Shcheka S and Garapic G. 2019. A petrologic study on the effect of mantle overturn: Implications for evolution of the lunar interior. Geochimica et Cosmochimica Acta, 250; 238 – 250
- McCubbin FM, Steele A, Hauri EH, Nekvasil H, Yamashita S and Hemley RJ. 2010. Nominally hydrous magmatism on the Moon. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 107(25): 11223 - 11228
- McCubbin FM, Vander Kaaden KE, Tartèse R, Klima RL, Liu Y, Mortimer J, Barnes JJ, Shearer CK, Treiman AH, Lawrence DJ, Elardo SM, Hurley DM, Boyce JW and Anand M. 2015. Magmatic volatiles (H, C, N, F, S, Cl) in the lunar mantle, crust, and regolith: Abundances, distributions, processes, and reservoirs. American Mineralogist, 100(8-9): 1668-1707
- Mcdonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology, 120(3-4): 223-253
- Morard G and Katsura T. 2010. Pressure-temperature cartography of Fe-S-Si immiscible system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (12): 3659 – 3667
- Mueller S, Taylor GJ and Phillips RJ. 1988. Lunar composition: A geophysical and petrological synthesis. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 93(B6): 6338-6352
- Nakamura Y, Lammlein D, Latham G, Ewing M, Dorman J, Press F and Toksoz N. 1973. New seismic data on the state of the deep lunar interior. Science, 181(4094): 49 – 51
- Neal CR. 2001. Interior of the Moon: The presence of garnet in the primitive deep lunar mantle. Journal of Geophysical Research: Planets, 106(E11): 27865 - 27885
- O'Neill HSC. 1991. The origin of the Moon and the early history of the Earth : A chemical-model . Part 2: The Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(4): 1159-1172
- Ohtake M, Takeda H, Matsunaga T, Yokota Y, Haruyama J, Morota T, Yamamoto S, Ogawa Y, Hiroi T, Karouji Y, Saiki K and Lucey PG. 2012. Asymmetric crustal growth on the Moon indicated by primitive farside highland materials. Nature Geoscience, 5(6): 384 - 388

- Philpotts AR, Shi JY and Brustman C. 1998. Role of plagioclase crystal chains in the differentiation of partly crystallized basaltic magma. Nature, 395(6700): 343 - 346
- Pieters CM, Besse S, Boardman J, Buratti B, Cheek L, Clark RN, Combe JP, Dhingra D, Goswami JN, Green RO, Head JW, Isaacson P, Klima R, Kramer G, Lundeen S, Malaret E, McCord T, Mustard J, Nettles J, Petro N, Runyon C, Staid M, Sunshine J, Taylor LA, Thaisen K, Tompkins S and Whitten J. 2011. Mg-spinel lithology: A new rock type on the lunar farside. Journal of Geophysical Research: Planets, 116(E6): E00C08
- Prissel TC, Parman SW, Jackson CRM, Rutherford MJ, Hess PC, Head JW, Cheek L, Dhingra D and Pieters CM. 2014. Pink Moon: The petrogenesis of pink spinel anorthosites and implications concerning Mg-suite magmatism. Earth and Planetary Science Letters, 403: 144 – 156
- Prissel TC, Parman SW and Head JW. 2016. Formation of the lunar highlands Mg-suite as told by spinel. American Mineralogist, 101 (7): 1624-1635
- Prissel TC and Gross J. 2020. On the petrogenesis of lunar troctolites: New insights into cumulate mantle overturn & mantle exposures in impact basins. Earth and Planetary Science Letters, 551: 116531
- Qian YQ, Xiao L, Zhao SY, Zhao JN, Huang J, Flahaut J, Martinot M, Head JW, Hiesinger H and Wang GX. 2018. Geology and scientific significance of the Rumker Region in Northern Oceanus Procellarum: China's Chang'E-5 landing region. Journal of Geophysical Research-Planets, 123(6): 1407 – 1430
- Rai N and van Westrenen W. 2014. Lunar core formation: New constraints from metal-silicate partitioning of siderophile elements. Earth and Planetary Science Letters, 388: 343 – 352
- Rapp JF and Draper DS. 2018. Fractional crystallization of the lunar magma ocean: Updating the dominant paradigm. Meteoritics & Planetary Science, 53(7): 1432 - 1455
- Righter K, Go BM, Pando KA, Danielson L, Ross DK, Rahman Z and Keller LP. 2017. Phase equilibria of a low S and C lunar core: Implications for an early lunar dynamo and physical state of the current core. Earth and Planetary Science Letters, 463: 323-332
- Ringwood AE. 1975. Some aspects of minor element chemistry of lunar mare basalts. The Moon, 12(2): 127-157
- Ringwood AE, Seifert S and Wänke H. 1987. A komatiite component in Apollo 16 highland breccias-implications for the nickel-cobalt systematics and bulk composition of the Moon. Earth and Planetary Science Letters, 81(2-3): 105-117
- Ryder G. 1991. Lunar ferroan anorthosites and mare basalt sources: The mixed connection. Geophysical Research Letters, 18(11): 2065 – 2068
- Saal AE, Hauri EH, Cascio ML, Van Orman JA, Rutherford MC and Cooper RF. 2008. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. Nature, 454(7201): 192 - 195
- Sanloup C and Fei Y. 2004. Closure of the Fe-S-Si liquid miscibility gap at high pressure. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 147 (1): 57-65
- Sato M, 1979. The driving mechanism of lunar pyroclastic eruptions inferred from the oxygen fugacity behavior of Apollo 17 orange glass, In: Proceedings of the 10<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference. New York: Pergamon Press, 311 – 325
- Scheinberg A, Soderlund KM and Schubert G. 2015. Magnetic field generation in the lunar core: The role of inner core growth. Icarus, 254: 62-71
- Shearer CK and Papike J. 2005. Early crustal building processes on the moon: Models for the petrogenesis of the magnesian suite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(13): 3445 - 3461
- Shearer CK, Hess PC, Wieczorek MA, Pritchard ME, Parmentier EM, Borg LE, Longhi J, Elkins-Tanton LT, Neal CR, Antonenko I, Canup RM, Halliday AN, Grove TL, Hager BH, Lee DC and Wiechert U. 2006. Thermal and magmatic evolution of the moon. New Views of the Moon, 60: 365 – 518
- Shearer CK, Elardo SM, Petro NE, Borg LE and McCubbin FM. 2015.

Origin of the lunar highlands Mg-suite: An integrated petrology, geochemistry, chronology, and remote sensing perspective. American Mineralogist, 100(1): 294 - 325

- Shih CY. 1977. Origins of KREEP basalts. In: Proceedings of the 8<sup>th</sup> Lunar Science Conference. New York: Pergamon Press, 2375 – 2401
- Shimizu H, Matsushima M, Takahashi F, Shibuya H and Tsunakawa H. 2013. Constraint on the lunar core size from electromagnetic sounding based on magnetic field observations by an orbiting satellite. Icarus, 222(1): 32 - 43
- Smith JR and Agee CB. 1997. Compressibility of molten "green glass" and crystal-liquid density crossovers in low-Ti lunar magma. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(10): 2139 - 2145
- Smith JV, Anderson AT, Newton RC, Olsen EJ, Crewe AV, Isaacson MS, Johnson D and Wyllie PJ. 1970. Petrologic history of the Moon inferred from petrography, mineralogy, and petrogenesis of Apollo 11 rocks. In: Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference. New York: Pergammon Press, 897 – 925
- Snyder GA, Taylor LA and Neal CR. 1992. A chemical-model for generating the sources of mare basalts: Combined equilibrium and fractional crystallization of the lunar magmasphere. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(10): 3809 – 3823
- Solomon SC and Head JW. 1980. Lunar Mascon Basins: Lava filling, tectonics, and evolution of the lithosphere. Reviews of Geophysics, 18(1): 107-141
- Spohn T, Konrad W, Breuer D and Ziethe R. 2001. The longevity of lunar volcanism: Implications of thermal evolution calculations with 2D and 3D mantle convection models. Icarus, 149(1): 54-65
- Steenstra ES, Seegers AX, Eising J, Tomassen BGJ, Webers FPF, Berndt J, Klemme S, Matveev S and van Westrenen W. 2018. Evidence for a sulfur-undersaturated lunar interior from the solubility of sulfur in lunar melts and sulfide-silicate partitioning of siderophile elements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 231: 130 – 156
- Stöffler D and Ryder G. 2001. Stratigraphy and isotope ages of lunar geologic units: Chronological standard for the inner solar system. Space Science Reviews, 96(1-4): 9-54
- Sun Y, Li L and Zhang YZ. 2017. Detection of Mg-spinel bearing central peaks using M<sup>3</sup> images: Implications for the petrogenesis of Mgspinel. Earth and Planetary Science Letters, 465: 48 – 58
- Takeda H, Yamaguchi A, Bogard DD, Karouji Y, Ebihara M, Ohtake M, Saiki K and Arai T. 2006. Magnesian anorthosites and a deep crustal rock from the farside crust of the moon. Earth and Planetary Science Letters, 247(3-4): 171-184
- Taylor SR and Jakeš P. 1974. The geochemical evolution of the Moon. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> Lunar Science Conference. New York: Pergammon Press, 1287 – 1305
- Taylor SR. 1975. Lunar Science: A Post Apollo View. Oxford : Pergamon, 1 – 372
- Taylor SR. 1982. Planetary science: A lunar perspective. Houston: Lunar and Planetary Institute
- Taylor SR, Taylor GJ and Taylor LA. 2006. The Moon: A Taylor perspective. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (24): 5904 – 5918
- Thomson W. 1862. On the secular cooling of the Earth. Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 23(1): 157-169
- Tian HC, Wang H, Chen Y, Yang W, Zhou Q, Zhang C, Lin HL, Huang C, Wu ST, Jia LH, Xu L, Zhang D, Li XG, Chang R, Yang YH, Xie LW, Zhang DP, Zhang GL, Yang SH and Wu FY. 2021. Non-KREEP origin for Chang'E-5 basalts in the Procellarum KREEP Terrane. Nature, 600(7887): 59 - 63
- Toksöz MN, Dainty AM, Solomon SC and Anderson KR. 1974. Structure of the Moon. Reviews of Geophysics, 12(4): 539 – 567
- Touboul M, Kleine T, Bourdon B, Palme H and Wieler R. 2007. Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. Nature, 450(7173): 1206 – 1209
- Tuff J and Gibson SA. 2007. Trace-element partitioning between garnet, clinopyroxene and Fe-rich picritic melts at 3 to 7 GPa. Contributions

to Mineralogy and Petrology, 153(4): 369 - 387

- Vander Kaaden KE, Agee CB and McCubbin FM. 2015. Density and compressibility of the molten lunar picritic glasses: Implications for the roles of Ti and Fe in the structures of silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 149: 1-20
- Wagner TP and Grove TL. 1997. Experimental constraints on the origin of lunar high-Ti ultramafic glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(6): 1315 – 1327
- Walker D, Grove TL, Longhi J, Stolper EM and Hays JF. 1973. Origin of Lunar Feldspathic Rocks. Earth and Planetary Science Letters, 20 (3): 325 – 336
- Walker D and Hays JF. 1977. Plagioclase flotation and lunar crust formation. Geology, 5(7): 425 – 428
- Wang YC, Sun Q, Duan DF, Bao XJ and Liu X. 2019. The study of crystal structure on grossular-andradite solid solution. Minerals, 9 (11): 691
- Wänke H, Baddenhausen H, Palme H and Spettel B. 1974. On the chemistry of the allende inclusions and their origin as hightemperature condensates. Earth and Planetary Science Letters, 23 (1): 1-7
- Wänke H and Dreibus G. 1982. Chemical and isotopic evidence for the early history of the Earth-Moon system. In: Brosche P and Sündermann J (eds.). Tidal Friction and the Earth's Rotation II. Berlin: Springer-Verlag, 322 – 344
- Warren PH and Wasson JT. 1979. Origin of Kreep. Reviews of Geophysics, 17(1): 73 - 88
- Warren PH. 1985. The magma ocean concept and lunar evolution. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 13: 201 – 240
- Warren PH. 1986. Anorthosite assimilation and the origin of the Mg/Ferelated bimodality of pristine moon rocks: Support for the magmasphere hypothesis. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 91(B4): 331-343
- Warren PH. 2005. "New" lunar meteorites: Implications for composition of the global lunar surface, lunar crust, and the bulk Moon. Meteoritics & Planetary Science, 40(3): 477 - 506
- Weber RC, Lin PY, Garnero EJ, Williams Q and Lognonné P. 2011. Seismic detection of the lunar core. Science, 331 (6015): 309 – 312
- Wieczorek MA, Zuber MT and Phillips RJ. 2001. The role of magma buoyancy on the eruption of lunar basalts. Earth and Planetary Science Letters, 185(1-2): 71-83
- Wieczorek MA, Jolliff BL, Khan A, Pritchard ME, Weiss BP, Williams JG, Hood LL, Righter K, Neal CR, Shearer CK, McCallum IS, Tompkins S, Hawke BR, Peterson C, Gillis JJ and Bussey B. 2006. The constitution and structure of the lunar interior. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 60(1): 221-364
- Wieczorek MA, Neumann GA, Nimmo F, Kiefer WS, Taylor GJ, Melosh HJ, Phillips RJ, Solomon SC, Andrews-Hanna JC, Asmar SW, Konopliv AS, Lemoine FG, Smith DE, Watkins MM, Williams JG and Zuber MT. 2013. The crust of the Moon as seen by GRAIL. Science, 339(6120): 671-675
- Wood JA, Dickey Jr JS, Marvin UB and Powell BN. 1970. Lunar anorthosites and a geophysical model of the Moon. In: Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference. New York: Pergammon Press, 965 – 988
- Wood JA. 1972. Thermal history and early magmatism in Moon. Icarus, 16(2): 229-240
- Wu B, Huang J, Li Y, Wang YR and Peng J. 2018. Rock abundance and crater density in the candidate Chang'E-5 landing region on the Moon. Journal of Geophysical Research: Planets, 123(12): 3256 – 3272
- Xu XQ, Hui HJ, Chen W, Huang SC, Neal CR and Xu XS. 2020. Formation of lunar highlands anorthosites. Earth and Planetary Science Letters, 536: 116138
- Xu YK, Zhu D and Wang SJ. 2014. Constraints on volatile concentrations of pre-eruptive lunar magma. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 229: 55 – 60
- Zeng XJ, Joy KH, Li SJ, Pernet-Fisher JF, Li XY, Martin DJP, Li Y

and Wang SJ. 2018. Multiple lithic clasts in lunar breccia Northwest Africa 7948 and implication for the lithologic components of lunar crust. Meteoritics & Planetary Science, 53(5): 1030 - 1050

- Zeng XJ, Li SJ, Joy KH, Li XY, Liu JZ, Li Y, Li R and Wang SJ. 2020. Occurrence and implications of secondary olivine veinlets in lunar highland breccia Northwest Africa 11273. Meteoritics & Planetary Science, 55(1): 36-55
- Zhang AC, Taylor LA, Wang RC, Li QL, Li XH, Patchen AD and Liu Y. 2012. Thermal history of Apollo 12 granite and KREEP-rich rock: Clues from Pb/Pb ages of zircon in lunar breccia 12013. Geochimica et Cosmochimica Acta, 95: 1 - 14
- Zhang L, Ahsbahs H, Kutoglu A and Geiger CA. 1999. Single-crystal hydrostatic compression of synthetic pyrope, almandine, spessartine, grossular and andradite garnets at high pressures. Physics and Chemistry of Minerals, 27(1): 52 - 58
- Zuber MT, Smith DE, Watkins MM, Asmar SW, Konopliv AS, Lemoine FG, Melosh HJ, Neumann GA, Phillips RJ, Solomon SC, Wieczorek MA, Williams JG, Goossens SJ, Kruizinga G, Mazarico E, Park RS and Yuan DN. 2013. Gravity field of the Moon from the Gravity Recovery and Interior Laboratory (GRAIL) mission. Science, 339(6120): 668 - 671