高温高压实验和硅酸盐地幔中的水

杨晓志*, 李岩

南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023

* E-mail: xzyang@nju.edu.cn

收稿日期: 2015-07-24; 接受日期: 2015-11-26; 网络版发表日期: 2016-02-18

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2014CB845904)、国家自然科学基金项目(批准号: 41372041, 41590622)、中组部青年千人计划项目和中央高校基本科研业务费专项项目资助

摘要 硅酸盐地幔中的水是影响地球的气候、宜居性、地球化学演化、地球物理学性质和地球动力学过程等的重要因素之一, 也是近 20 年来国际地球科学研究中的热点和前沿方向. 高温高压实验是了解硅酸盐地幔中水的种类、分布、储量和效应等的强有力手段. 近年来通过高温高压实验, 人们对硅酸盐地幔中水的多种物理、化学和动力学性质及其影响取得了一系列显赫进展, 极大地丰富了人们对时间和空间尺度上地球水循环(尤其是深部地球水循环)的认识. 本文就硅酸盐地幔中水的研究现状和一些主要认识进行简要评述(偏重于高温高压实验相关的成果), 主要包括硅酸盐地幔中水的起源、含量和分布以及水对硅酸盐地幔一些物理-化学性质的影响等方面.

关键词 高温高压实验, 硅酸盐地幔, 水

1 引言

水是地球区别于太阳系其他行星的最显著特征之一, 也是人类赖以生存的重要基础. 如果没有水, 就不会有我们脚下这颗蓝色的星球, 也不会有当前地球表面丰富多样的各种生命形式. 与地表液态的自由水不同, 硅酸盐地幔中的水有多种存在方式, 包括OH等与H有关的点缺陷以及自由水——其载体可以是矿物、熔体和流体等, 其储量可能远远超出地表水的总质量(例如, Bell和Rossman, 1992; Ingrin和Skogby, 2000; Williams和Hemley, 2001). 藉由地幔去气和板块俯冲等动力学过程, 水在硅酸盐地幔和地

表的大气圈-水圈-生物圈等层圈之间发生不断的交换和循环, 是影响地球的气候、宜居性、地球化学演化、地球物理学性质和地球动力学过程等的关键因素之一(Hirschmann, 2006; Jacobsen和van der Lee, 2006; Keppler和Smyth, 2006).

自20世纪90年代以来, 关于硅酸盐地幔中水的研究吸引了来自矿物学、岩石学、地球化学和地球物理学等领域众多学者的广泛兴趣, 并成为近年来地球科学研究中的热点方向之一, 这是因为: (1) 即使微量的水, 也会影响矿物/岩石的多种物理-化学性质, 包括熔点、电导率、离子扩散、流变强度和相变界面等(Hirth和Kohlstedt, 1996; Karato和Jung, 1998;

中文引用格式: 杨晓志, 李岩. 2016. 高温高压实验和硅酸盐地幔中的水. 中国科学: 地球科学, 46: 287-300, doi: 10.1360/N072015-00231

英文引用格式: Yang X Z, Li Y. 2016. High-*P/T* experimental studies and water in the silicate mantle. Science China Earth Sciences, 59: 683-695, doi: 10.1007/s11430-015-5241-0

Jung和Karato, 2001; Hier-Majumder等, 2005; Huang等, 2005; Wang等, 2006; Frost和Dolejš, 2007; Dai和Karato, 2009a, 2009b; Yoshino等, 2009; Yang, 2012; Yang和McCammon, 2012; Yoshino和Katsura, 2013); (2) 硅酸盐地幔的含水性, 直接影响地幔的结构和熔融, 并进而影响地幔的对流模式、地幔-地表间水的交换和地表环境等(Kohlstedt等, 1996; Murakami等, 2002; Bercovici和Karato, 2003; Hirschmann, 2006; Jacobsen和van der Lee, 2006; Keppler和Smyth, 2006; Mierdel等, 2007; Green等, 2010; Hirschmann和Kohlstedt, 2012; Schmandt等, 2014; Yang等, 2014c; Yang, 2015).

过去的20多年间, 人们对硅酸盐地幔中水的认识取得了长足进展, 这在很大程度上得益于高温高压实验研究这一目前国际地学界最活跃的新兴领域. 本文根据近年来的文献报道和笔者自己的工作积累, 对硅酸盐地幔中水的研究现状和一些主要认识进行简要评述, 涵盖硅酸盐地幔中水的起源、含量和分布以及水对硅酸盐地幔一些物理-化学性质的影响等方面. 本文内容偏重从高温高压实验角度来研究硅酸盐地幔中水的进展, 故而首先对高温高压实验相关的一些基础知识和方法进行简单介绍.

2 高温高压实验

高温高压实验, 是指在高温高压条件下对物质的结构或性质等进行观察测定或者进行新物质合成的工作, 在物理学、化学、材料科学和地球科学等很多领域都有广泛的应用. 对于地球科学来说, 高温高压实验是通过模拟地球内部的温度、压强、成分和氧逸度等条件, 对地球物质(如矿物、岩石、熔体和流体等)的结构或物理化学性质进行研究, 在此基础上对地球和其他行星-卫星的组成、结构、性质、演化和动力学过程等进行制约. 近些年来, 高温高压实验在地球科学研究中的应用日益广泛, 其研究对象涵盖从地表到地核、从过去到现在和从地球到其他星球等整个范围, 其研究内容包括矿物学、岩石学、地球化学和地球物理学等诸多领域. 这使得高温高压实验在地球科学研究中具有高度的综合性和很强的交叉性, 并且具有很好的灵活性; 从某种程度上讲, 高温高压实验已经从诞生之初的一种研究手段(或工具)

发展成为与传统地球科学的矿物学、岩石学、地球化学和地球物理学等相并列的一门学科, 是目前国际地球科学研究的前沿领域和重要方向. 关于高温高压实验的基本原理、常用设备和应用, 感兴趣的读者可参阅杨晓志(2015), 本文仅简单介绍.

高温高压条件的获取必须借助一定的实验设备, 常用的高温高压装置包括热液型压机(包括冷封釜和内加热釜)、活塞圆筒压机、多面砧压机和金刚石压腔, 其他一些设备主要有常压加热台和常压高温炉等. 这些设备都能长时间维持温度/压强的稳定性, 一般被称为静高压装置, 有别于轻气炮冲击类的动高压装置(如无特别说明, 本文提到的高温高压实验都是静高压相关的). 热液型压机的传压介质可以是液体(一般是水)或气体(通常是氩气), 活塞圆筒压机和多面砧压机的传压介质往往是固态的(比如氧化镁、氧化铝、氧化锆、滑石和食盐等), 而金刚石压腔的传压介质与研究对象、目的和方法有关, 可以是固体(如食盐)、液体(如甲醇和乙醇的混合物)或气体(比如氦气、氩气等). 随着压强的升高, 这些设备中样品的体积逐渐减小, 对于活塞圆筒压机来说, 典型样品的尺寸是直径可达5mm和长度可达10mm的圆柱状, 而金刚石压腔中的样品尺寸一般在100 μm 以下. 图1示意了这些常用设备能产生的温压范围和地球内部的结构分层.

目前, 关于硅酸盐地幔中水的研究主要是使用活塞圆筒压机、多面砧压机和金刚石压腔. 其中, 活塞圆筒压机和多面砧压机的研究对象主要是地幔和

图1 一些常用静高压设备的温压范围和地球内部的结构分层

WC, 压砧的材质是碳化钨; SD, 压砧中含有烧结的金刚石(sintered diamond)

早期核幔系统,可以用于高温高压下含水样品的合成、水的扩散/分配/熔融等实验和原位条件下样品电导率等物理性质的测定.近年来随着同步辐射X射线技术等的引入,多面砧压机也可以进行原位条件下样品结构等方面的观测.金刚石压腔由于金刚石的透明度,非常适合高温高压原位条件下样品性质和结构等的观测,易于与光谱学仪器(如红外、紫外、拉曼、布里渊和穆斯堡等)和各种光源(如同步辐射X射线、中子和可见光等)联用.活塞圆筒压机和多面砧压机的高温高压可以稳定很长时间(如几天至几十天),而金刚石压腔的高温难以长时间维持.

3 硅酸盐地幔中的水

硅酸盐地幔中水的含量、分布和影响可以通过以下途径研究: (1) 天然样品,主要是玄武岩和地幔捕虏体; (2) 地球物理学深部勘测,主要是波速和电导率; (3) 高温高压实验,主要是水的分布和物理-化学效应.

通过天然样品可以对地幔的含水性进行直接制约,但却必须考虑以下一些问题: (1) 常见样品的来源深度一般不超过200km,多数橄榄岩捕虏体的来源深度可能在60~100km以内(Nixon, 1987),这只是整个硅酸盐地幔很浅的一部分; (2) 偶尔人们会发现一些起源于过渡带甚至下地幔的超深样品(Pearson等, 2014),但数量比陨石或阿波罗登月计划采集的月岩样品还要稀少; (3) 天然玄武岩样品出露地表的过程中,不可避免的伴随去气作用,源区水含量往往难以保存,因此一些学者使用不相容性相近的 H_2O 和Ce的比值来反推(Saal等, 2002),但如果岩浆发生了分异结晶作用,这种方法就无法使用; (4) 由于H非常活泼,捕虏体样品中的源区水含量很可能被后期事件改变,比如一些天然橄榄石样品保留有明显的后期水扩散丢失痕迹(Demouchy等, 2006; Peslier和Luhr, 2006).

基于地球物理学深部遥感和高温高压实验对硅酸盐地幔中水的研究其实是密切相关的.常见的各种物理参数中,电导率是对水最敏感的,但地球物理学探测的地幔电导结构数据的解释,严重依赖于相关材料导电性的高温高压实验测定.因此可以说,高温高压实验是近20年来研究硅酸盐地幔中水的最强

有力武器.本节从以下几个方面,对目前人们对硅酸盐地幔中水的认识进行概述.

3.1 地幔中水的起源

目前普遍接受的一种观点是,地球很可能起源于球粒陨石(由太阳星云演化而来),而这些球粒陨石的化学成分可能与太阳系的整体组成相同或相似.提到硅酸盐地幔中的水,首先一个必须面对的问题就是地球上水的起源.关于这一问题,地学界有两种主要观点: 其一,地球上的水主要来自早期增生阶段(即太阳系诞生最初的约30~60Ma)的球粒陨石(内部成因说),形成于约44亿年前(Morbidelli等, 2000; Drake和Righter, 2002; Drake, 2005; Marty, 2012; Sarafian等, 2014); 其二,地球上的水主要是早期增生过程结束后被彗星/或富水的碳质球粒陨石携带而来(外部成因说),很可能在约44~38亿年间的后增薄层(late veneer)阶段(Boss, 1998; Albarède, 2009).

地球化学研究表明,地球上液态的海洋可能至少在44亿年之前就已经出现(Mojzsis等, 2001; Wilde等, 2001; Valley等, 2002),而且地球上的水在漫长的地质尺度内向外太空的丢失量可能并不是很高(Marty和Yokochi, 2006).此外,地球上一些典型地球化学储库的H、N、Os等同位素数据与目前已知的相对富水的彗星或碳质球粒陨石的组成是有差异的(图2); 特别需要说明的是,地球和部分碳质球陨石的D/H比值虽然相似,但并不意味着两者具有必然的成因联系(Genda和Ikoma, 2008).这使得一些学者认为,地球早期增生结束后“外来水”的贡献可能不到10%(Morbidelli等, 2000; Drake和Righter, 2002; Drake, 2005; Marty, 2012; Sarafian等, 2014).也就是说,地球上的水很可能主要与地球形成早期的球粒陨石初始物有关,是在地球早期增生过程中就持续存在的.从这个角度看,硅酸盐地幔中的水应该同样来自这些初始陨石物质,硅酸盐地幔的去气作用形成了大气圈和大洋等地表水储库,后者在板块构造运动产生后又可以经俯冲作用被携带到地幔深处.在地球长期的演化过程中,这些层圈之间水的循环组成了一个有机的整体.

3.2 硅酸盐地幔的含水性

硅酸盐地幔可以划分为上地幔、过渡带和下地

图2 地球、彗星和陨石的同位素组成

(a), (b) D/H - $^{15}N/^{14}N$; (c) $^{187}Os/^{188}Os$. 数据来源: (a)和(b)据 Marty(2012); (c)据 Drake 和 Righter(2002)

幔,大致以410和670km深度为分界面. 上地幔的组成矿物主要是橄榄石、辉石和石榴石,过渡带主要是瓦兹利石、林伍德石和镁铁榴石,而下地幔主要是布里奇曼石(bridgmanite)和铁方镁石. 这些矿物都是名义上无水的(即理想化学式中不含H的矿物),但它们的晶体结构中都可以含有一定量以OH等与H有关的点缺陷形式赋存的结构水(本文提到的水含量或溶解度均表示为 H_2O 的质量含量,以ppm或%表示),这些矿物构成了硅酸盐地幔中最主要的水储库(详见后文). 对名义上无水矿物来说,水的耦合机制与晶体结构中氧原子的质子化有关,主要基于电荷平衡取代,一般是通过Si、Mg缺陷以及其他阳离子的耦合置换(coupled substitution)实现的,比如 $Al^{3+}+H^+=Si^{4+}$ 或 $Al^{3+}+H^+=2Mg^{2+}$ (Keppler和Smyth, 2006).

除了名义上无水矿物,硅酸盐地幔中的水还可以赋存在一些名义上含水矿物中,如天然样品中的角闪石、云母等以及高温高压实验发现的一些高密含水镁硅酸盐相(DHMS),如相A、D、E、X等(Frost,

2006; Nishi等, 2014),但这些矿物的稳定域往往是低温高压,不在正常地幔的温压梯度范围内(相X是个例外,图3),因而它们在地幔中的含量不会很高,可能只在俯冲带附近局部出现(Frost, 2006). 需要说明的是, DHMS相是理论上和高温高压实验中发现的矿物,截至目前还没有发现它们在天然样品中的存在. 无论名义上无水还是含水矿物,都可能含有一些流体包裹体,这也是硅酸盐地幔中水的一种载体.

此外,熔体和含水流体也是硅酸盐地幔中水的重要载体. 地幔中的熔体主要是硅酸盐熔体和碳酸盐熔体. 高温高压实验表明: 低压下水在熔体中的溶解度非常高,可达10%以上;相似条件下,碳酸盐熔体中水的溶解能力更强(Holtz等, 1995; Keppler, 2003; Shishkina等, 2010: 图4). 天然的硅酸盐和碳酸盐熔体样品中,也发现有较高的水含量,比如俯冲带的玄武岩浆中可以含有高达6~8%的水(Wallace, 2005);然而,正如前文述及,这些水含量能在多大程度上反映地幔源区组成还是一个问题的. 地幔中的含水流体

图3 地幔中名义上含水矿物的温压稳定范围

AMA表示平均地幔绝热线, ACL和OL分别表示古老克拉通岩石圈和年轻大洋岩石圈的地热梯度, 粗灰线表示含水和无水状态下地幔橄榄岩的固相线. 修改自 Frost(2006)

图4 熔体中水的溶解度

数据来源: 花岗岩岩浆, 800°C, Holtz等(1995); 碳酸质岩浆, 900°C, Keppler(2003); 拉斑玄武岩浆, 1250°C, Shishkina等(2010)

其实是C-H-O-N-S等的复杂组合物, 除了H₂O以外, 还含有CO₂、N₂、CH₄等挥发分, 并能溶解一定量的硅酸盐、碳酸盐等矿物(Andersen和Neumann, 2001; Manning等, 2013). 熔体和流体在硅酸盐地幔中的含量很低, 比如一些学者认为上地幔中熔体的体积百

分含量不超过0.1%(Plank和Langmuir, 1992; Hirschmann, 2010; Karato, 2014); 然而, 它们是地幔中非常重要的交代介质, 对影响和改变地幔中局部地区的化学组成有重要作用. 需要特别说明的一点是, 高温高压下熔体和流体会变得完全互溶(Koster van Groos, 1990; Shen和Keppler, 1997; Bureau和Keppler, 1999; Manning等, 2013), 这使得讨论地幔条件下熔体中“水的溶解度”其实是没有任何意义的.

3.3 硅酸盐地幔的水储量

目前, 广为地学界的学者们接受的一种观点是, 硅酸盐地幔中的水主要以结构水的形式储存在名义上无水矿物中. 因而, 硅酸盐地幔中水的最大储量(storage capacity)由各个层圈主要组成相中水的溶解度决定. 前人通过高温高压实验, 已经较为系统地测定了硅酸盐地幔中各种名义上无水矿物的结构水溶解度(表1). 需要说明的是, Murakami等(2002)研究了地幔布里奇石和铁方镁石的含水性——他们的结果表明这些矿物中水的溶解度高达2000~4000ppm, 但进一步的研究发现这些高水含量很可能是由实验产物中的流体包裹体或DHMS相造成的, 事实上这些矿物中结构水的溶解度低得几乎可以忽略(Bolfan-Casanova等, 2002, 2003). 一些学者认为: 下地幔具有较上地幔显著高的黏度, 这可能指示下地幔中水的含量非常低, 几乎是无水的(Panero等, 2015).

根据已有的这些关于地幔矿物中OH溶解度的实验数据, 上地幔中水的存储能力大体上随着深度的增加逐渐升高(Kohlstedt等, 1996; Rauch和Keppler, 2002; Mierdel等, 2007), 而下地幔中水的存储能力可能非常小(Bolfan-Casanova等, 2002, 2003). 过渡带瓦兹利石和林伍德石中OH的溶解度可以高达约1~3%(Kohlstedt等, 1996), 比上地幔和下地幔中已知的名义上无水矿物高出几个数量级, 这使得过渡带可能是硅酸盐地幔中最主要的水储库(Hirschmann, 2006). 根据矿物中结构水的溶解度数据, 可以推测硅酸盐地幔的水储量随深度的变化趋势(图5). 一个潜在的问题是: 由高温高压实验获得的过渡带矿物的溶解度能反映真实地幔中矿物的含水性吗? 地幔中多数地区是处于水不饱和状态的, 因此其实际水含量应当不超过高温高压实验测定的饱和状态下的水储量. 非常有意思的是, 最近Pearson等(2014)对一

表 1 地幔矿物中水溶解度的一些实验研究

矿物	温-压条件	数据来源
上地幔	0.05~0.3GPa, 1300℃	Bai和Kohlstedt(1992)
	2.5~13GPa, 1000~1100℃	Kohlstedt等(1996)
	0.3GPa, 1000~1300℃	Zhao等(2004)
	2~12GPa, 1000~1300℃	Mosenfelder等(2006)
	12GPa, 1100~1600℃	Smyth等(2006)
	12.5~14.5GPa, 1100~2000℃	Litasov等(2007)
	2.5~9GPa, 1000~1400℃	Bali等(2008)
	5~8GPa, 1400~1500℃	Ardia等(2012)
	2.5~9GPa, 1175~1400℃	Férot和Bolfan-Casanova(2012)
	1.5~5GPa, 1100~1300℃	Yang等(2014c)
过渡带	1~7GPa, 1100~1350℃	Yang(2015)
	0.2~10GPa, 1100℃	Rauh和Keppler(2002)
	1.5GPa, 700~1100℃	Mierdel和Keppler(2004)
	1.5~3.5GPa, 800~1100℃	Mierdel等(2007)
	0.5~4GPa, 1000~1100℃	Bromiley等(2004)
	2.0~10GPa, 600℃	Bromiley和Keppler(2004)
	1.5~10GPa, 800~1200℃	Lu和Keppler(1997)
	2~13GPa, 1000℃	Withers等(1998)
	14.5GPa, 850℃	McMillan等(1991)
	14GPa, 1275~1375℃	Young等(1993)
下地幔	13.5~16.5GPa, 1300~1500℃	Kawamoto等(1996)
	14~15GPa, 1100℃	Kohlstedt等(1996)
	15GPa, 1300℃	Bolfan-Casanova等(2000)
	14~18GPa, 900~1400℃	Demouchy等(2005)
	19.5GPa, 1100℃	Kohlstedt等(1996)
	15.5GPa, 1200~1300℃	Inoue等(1995)
	15.5GPa, 1300℃	Kawamoto等(1996)
	19~24GPa, 1200~1600℃	Bolfan-Casanova等(2000)
	20~23GPa, 1300~1800℃	Ohtani等(2000)
	17.5GPa, 1500℃	Bolfan-Casanova等(2000)
	5~9GPa, 1100~1200℃	Mookherjee和Karato (2010)
	24GPa, 1500~1600℃	Bolfan-Casanova等(2000)
	25~27GPa, 900~1980℃	Ohtani等(2000)
	25.5GPa, 1600~1650℃	Murakami等(2002)
	24GPa, 1400~1750℃	Bolfan-Casanova等(2003)
	25~26GPa, 1000~1600℃	Litasov等(2003)
	25~65GPa, 1327~1623℃	Panero等(2015)
	5~25GPa, 1200℃	Bolfan-Casanova等(2000)
	25.5GPa, 1650℃	Murakami等(2002)

颗超深起源的钻石样品中的林伍德石包裹体进行了研究. 这块林伍德石被认为保存了过渡带的信息, 它的晶体结构中含有1%OH形式的水. 这在一定程度上是可以与部分高温高压实验合成的过渡带条件下林伍德石中结构水的溶解度相比拟的(Jacobsen等, 2004), 意味着过渡带中至少局部地区可能确实储存有大量的水. 据此, 硅酸盐地幔中水的储量可能是大洋中的好几倍, 这就很好地与前文述及的地球上水

的起源以及后文即将讨论的地幔-大洋间H同位素的组成联系了起来. 此处需要提及的是, 一些学者根据地震活动, 曾提出过渡带中可能是无水的(Green II等, 2010), 但这与上述高温高压实验和天然林伍德石的研究结果是不一致的.

关于硅酸盐地幔矿物中结构水溶解度的实验, 都是通过如下方案进行的: (1) 在高温高压下将目标矿物与过量水在封闭体系中平衡; (2) 在高温高压下

图5 地幔的结构、组成和水储量示意图
(修改自 Frost(2008)和 Hirschmann(2006))

从水饱和的岩浆封闭体系中生长出目标矿物. 这些实验的流体介质主要是水, 然而, 硅酸盐地幔中的流体要复杂的多. 在浅部比较氧化的地幔中(主要是岩石圈地幔), 流体主要由 H_2O 和 CO_2 组成, 而在深部比较还原的地幔中(比如200km深度以下), 流体主要由 H_2O 和 CH_4 组成; 这些流体中均溶解有一定量的硅酸盐, 且流体成分随深度改变而变化(Frost和McCammon, 2008). 最近的高温高压实验发现, 在模拟上地幔温度、压强、氧逸度、化学成分和矿物组合的条件下, 流体成分对橄榄石中结构水的溶解度有显著影响——当相对氧化条件下流体中含有 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

时, 溶解度相较于流体是 H_2O 时明显降低(Yang等, 2014c: 图6); 而当还原条件下流体中含有 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_4$ 时, 可以观测到类似的现象(Yang, 2015). 这是因为, 流体成分变化会引起体系中水活度的改变, 会影响矿物中水的溶解度(Yang等, 2014c; Yang, 2015). 这意味着前人开展的地幔矿物中结构水溶解度的实验, 可能严重高估了上地幔中的水储量.

4 水和硅酸盐地幔的性质

前文已经提及, 硅酸盐地幔中的水有多种载体, 这些不同形式的水都会对地幔的性质产生影响. 比如, 名义上含水矿物在俯冲环境中有可能将地表水再循环到硅酸盐地幔的不同深度, 而这些矿物在不同深度的脱水作用又可能引起部分熔融、触发地震活动和/或交代上覆地幔楔并改变其组成; 熔体和流体可以交代地幔, 在地幔中迁移时会影响地幔的韧性变形、与围岩发生反应并造成地幔的岩性不均一和/或造成地幔的一些地球物理异常(如波速和电导率等). 这些都属于水在硅酸盐地幔中产生的物理-化学效应, 而近年来国际地学界的一个热点是通过高温高压实验来研究名义上无水矿物中的水对地幔性质的影响. 名义上无水矿物中的水会显著影响地幔矿物的部分熔融、导电性和流变强度, 同时对地幔矿物的波速产生影响. 相对来说, 地幔矿物的波速对水含量并不是很敏感, 这种效应一般只在较高水含量时(如至少1000ppm以上)才明显(Karato, 2006). 本文仅

图6 流体成分与橄榄石中水的溶解度
(a) 压强效应, (b) 温度效应. 修改自 Yang 等(2014c)

就对水含量比较敏感的几个方面进行讨论.

4.1 地幔-大洋的 δD 组成

大洋占据了地球表面70%的面积. 大洋中的水可能主要来自硅酸盐地幔的去气作用, 又可以经俯冲作用进入地幔深处, 大洋本身很可能反映了硅酸盐地幔中的水和地表的水之间水循环的一种动态交换平衡(Jacobsen和van der Lee, 2006; Keppler和Smyth, 2006; Marty, 2012). 已有一些研究表明, 在过去6亿年间, 地球上大洋的总体积可能基本保持不变, 硅酸盐地幔和大洋间水的交换在此期间可能处于稳态(Jambon和Zimmermann, 1990; Rüpke等, 2004; Javoy, 2005). 然而, 从平均组成上看, 大洋的氢同位素组成约为 $\delta D=0$, 上地幔的氢同位素组成约为 $\delta D=-80\text{‰}$ (Kyser和O'Neil, 1984), 这很难从这两种储库处于氢同位素组成的平衡状态来解释.

硅酸盐地幔中的水可能主要储存在过渡带的瓦兹利石和林伍德石中(图5). 因此, 大洋中的水很可能主要源自这两种矿物, 硅酸盐地幔和大洋间的表观氢同位素组成不平衡可能与这两种矿物去气过程中矿物-流体间较大的氢同位素分馏有关. 最近, Yang等(2014b)使用金刚石压腔在高温高压条件下原位测定了瓦兹利石和林伍德石中OH的红外光谱图, 进而对这两种矿物在过渡带条件下与共存流体相间的氢同位素分馏进行了推测. 结果表明, 在过渡带中发生去气作用时, 这两种矿物与共存流体间的氢同位素分馏约为 $\Delta D=-90\text{‰} \sim -80\text{‰}$ (图7). 这意味着硅酸盐地幔和大洋间的表观 δD 不平衡可能确实与瓦兹利石和林伍德石的去气作用有关——其产物是氢同位素相对富集的大洋($\delta D=0$)和极度亏损的过渡带残留物($\delta D=-80\text{‰}$: 瓦兹利石和林伍德石), 这个过程可能发生在地球演化的早期阶段, 而现今上地幔 -80‰ 的 δD 组成可能是早期经由地幔混合和上涌等作用继承了过渡带的低 δD 特征(Yang等, 2014b).

4.2 水对部分熔融的影响

部分熔融是硅酸盐地幔中经常被提及的一种地质作用过程, 它对于地幔分异、地幔的结构、地幔的物理性质、壳幔体系的化学组成和大气圈-水圈的成因成分乃至整个地球的演化都有重要意义. 脱水熔融是地幔中发生熔融的一种重要机制, 其主要机理

图7 高温高压下瓦兹利石/林伍德石与共存流体间的氢同位素分馏

(修改自 Yang 等, 2014b)

是硅酸盐矿物经脱水作用而引发部分熔融(Hirschmann, 2006). 这主要表现在两个方面: (1) 俯冲带中的名义上含水矿物由于温度和压强升高, 超出了这些相的稳定域, 从而导致的矿物脱水分解和地幔的部分熔融; (2) 在地幔中一些区域, 由于如温度、压强和氧逸度等的改变, 名义上无水矿物中的水含量超出了相应条件下的溶解度, 从而引起的矿物脱水和地幔的部分熔融.

硅酸盐地幔中可能发生部分熔融的位置主要包括: (1) 俯冲带的上覆地幔楔, 与俯冲板块中名义上含水矿物的脱水分解有关; (2) 洋岛玄武岩(OIB)和洋中脊玄武岩(MORB)源区, 与减压作用导致的脱水作用有关(Asimow和Langmuir, 2003); (3) 过渡带的顶部(410km深度)和底部(670km深度), 分别与瓦兹利石-橄榄石和林伍德石布里奇石之间显著的矿物含水性差异有关, 包括普遍的熔融和局部地区物质上升或下降引起的熔融(Bercovici和Karato, 2003; Schmandt等, 2014); (4) 俯冲带的约670km深度附近, 与俯冲板块中矿物的脱水分解有关(Hirschmann, 2006). 图8示意了硅酸盐地幔中可能发生脱水熔融的位置. 对名义上无水矿物来说, 结构水非常重要的一个影响是, 只要少量的结构水, 就可以降低矿物的熔点, 比如, 含水200ppm橄榄岩的熔点比无水橄榄岩低约80°C(Aubaud等, 2004).

上地幔中深度在50~150km的部分具有显著偏低的地震波速. 上地幔低速带的成因一直以来吸引了

图8 地幔中可能发生脱水熔融的位置

修改自 Hirschmann(2006), 图中 a~h 是可能发生部分熔融的位置

很多地震学家和岩石学家的兴趣, 部分熔融模型是很多学者都喜欢的一种机制(Anderson和Spetzler, 1970; Kawakatsu等, 2009). 然而, 如何维持熔体在该深度区间内全球尺度上的长期稳定存在是一个难题, 因为这部分地幔并不具备密封性——事实上, 对天然地幔样品的岩石学和地球化学研究表明, 熔体交代作用在约30~200km深度是很常见的(Roden和Murthy, 1985; Menzies和Hawkesworth, 1987), 意味着这部分地幔具有良好的渗透性. 一种可能性是这部分地幔发生了普遍熔融(pervasive melting), 而不是深源熔体上升到这个深度后被“困”在这里, 其成因与橄榄岩矿物中结构水的溶解度有关(Green等, 2010). 然而, 最近的一些高温高压实验研究表明, 由于上地幔中低速带深度水的含量要低于组成矿物中水的溶解度, 普遍的脱水熔融是不可能的(Ardia等, 2012; Yang等, 2014c).

4.3 水对电导性质的影响

电导率对硅酸盐地幔中的水非常敏感. 对于名义上无水矿物来说, 只要有少量的水, 矿物的电导率就会显著增加, 这与高温下H(或者说质子)的活动能力很强有关. 最早提出结构水会增强矿物电导率的研究是Karato(1990), 他根据实验测定的H在橄榄石中的扩散速率, 使用Nernst-Einstein方程进行了一些简单的理论计算, 发现软流圈地幔中的电导率异常可以用橄榄石中H扩散引起的电荷迁移来解释. 之后的十几年间, 几乎没有任何高温高压实验来测定结构水对名义上无水矿物电导性质的影响. 直到最近十年间, 学者们才开始系统性地开展相关实验研究, 而这对于解释地球物理学的电磁测深数据和估计硅

酸盐地幔中水的含量提供了重要依据.

目前, 人们已经进行了大量关于水对上地幔和过渡带矿物电导率影响的高温高压实验工作, 包括橄榄石(Wang等, 2006; Yoshino等, 2009; Yang, 2012)、斜方辉石(Zhang等, 2012)、单斜辉石(Yang和McCammon, 2012)、石榴石(Dai和Karato, 2009a)、瓦兹利石(Huang等, 2005; Yoshino等, 2008; Dai和Karato, 2009b)和林伍德石(Huang等, 2005; Yoshino等, 2008), 具体可参阅杨晓志(2014)一文. 这些研究显示: (1) 名义上无水矿物的电导率随水含量的增加而增加, 其主要载体电荷是H(质子); (2) 对于多数矿物来说, 在合理的水含量范围内, 描述矿物导电性的活化焓几乎不随水含量的改变而变化; (3) 考虑测定中的实验误差并假设每种矿物的活化能基本不变, 多数矿物的电导率和水含量之间存在约1:1的线性关系(Yang等, 2012)——但这并不意味着矿物中全部H参与导电, 而可能只是表示参与导电的部分H与矿物水含量间存在某种线性关系(Yang等, 2012). 与Karato(1990)的理论计算结果不同, 无论电导率实验还是水的溶解度实验都表明, 含水橄榄石难以解释软流圈地幔的电导率异常(Yang, 2012; Yang等, 2014c). 关于水对过渡带瓦兹利石和林伍德石电导率的影响, 已报道的实验数据存在严重分歧(Huang等, 2005; Yoshino等, 2008; Dai和Karato, 2009b), 这为根据实验测定结果和电磁测深数据来估计过渡带的含水量带来了很大的困难. 而截至目前, 尚未有关于含水量对下地幔矿物导电性影响的报道.

有意思的是, 虽然都与H在矿物晶格中的活动有关, H在电导和扩散实验中的传输活动能力却差别很大. 以橄榄石为例, 这主要体现在两个方面: (1) 扩散实验中与H活动相关的活化焓比电导实验中明显偏高, 前者一般超过100kJ/mol, 如约110~200kJ/mol(Kohlstedt和Mackwell, 1998; Ingrin和Blanchard, 2006; Du Frane和Tyburczy, 2012), 而后者为90kJ/mol左右(Wang等, 2006; Yoshino等, 2009; Yang, 2012); (2) 当水的含量保持不变时, 扩散实验中H在晶体不同光学方位间存在显著的扩散速率各向异性(Kohlstedt和Mackwell, 1998; Ingrin和Blanchard, 2006; Du Frane和Tyburczy, 2012), 而电导实验中H在不同晶体方位间的电导率各向异性几乎可以忽略(Yang, 2012: 图9). 这意味着, 扩散和电导实验中H的传输行为和性

图9 橄榄石中不同晶体方位H的电导(a)和扩散(b)数据

数据来源: 电导数据, Yang(2012); 扩散数据, Kohlstedt 和 Mackwell(1998)

质可能有着本质的区别, 直接使用实验测定的扩散数据和Nernst-Einstein方程来计算矿物中由于H活动在高温高压下产生的电导率可能并不合适(Yang, 2012).

4.4 水对流变强度的影响

在过去的20多年间, 很多学者普遍接受的一个观点是, 结构水会对硅酸盐地幔中名义上无水矿物的流变强度有很大影响, 比如: 当橄榄石中的水含量增加10倍时, 其应变速率会加快一个数量级左右(Mackwell等, 1985; Hirth和Kohlstedt, 1996; Karato和Jung, 1998; Mei和Kohlstedt, 2000; Costa和Chakraborty, 2008). 这种现象的本质, 往往被称作水解弱化(hydrolytic weakening), 一般认为是H在硅酸盐矿物中的耦合会打开硅酸盐架构中原本较强的Si-O键($\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} \cdots \text{OH-Si}$), 使得相邻的Si多面体之间仅通过较弱的氢键相连. 由于这种结构水对名义上无水矿物流变强度的显著效应, 一些学者提出, 结构水的存在能够强烈影响硅酸盐地幔的对流模式, 并直接导致了地球上的板块构造运动(Mackwell等, 1985; Richard等, 2002).

然而, 这一传统观点最近遭到了一些学者的挑战. Fei等(2013)通过高温高压实验研究了地幔条件下结构水对橄榄石晶体中Si的扩散速率的影响, 并进而

对橄榄石的流变强度与结构水含量的关系进行了推测. 他们的计算结果表明, 结构水对橄榄石的强度(或应变速率)的影响比已有的实验结果要弱得多, 橄榄石中的水含量增加1000倍时, 其强度才降低1个数量级(图10). 上地幔中橄榄石的水含量基本上不会超过250ppm(Ardia等, 2012; Yang等, 2014c), 因此按照Fei等(2013)的结算结果, 硅酸盐地幔中结构水对橄榄石强度的影响非常弱, 相对于温度的影响几乎可以忽略. 然而, 这种新的观点能否经得住时间和其他实验研究的考验, 目前还不可知; 而结构水对硅酸盐地幔中其他矿物流变强度以及对地幔塑性变形乃至

图10 水含量对橄榄石应变速率的影响
(修改自 Fei 等, 2013)

板块运动等的影响,还有待进一步深入.

需要说明的是, Fei等(2013)的结果是针对橄榄石晶体结构中的水,而当硅酸盐地幔中局部地区发生了脱水熔融时(即体系中出现了自由态的流体/熔体——两者在地幔中是完全互溶的),则完全是另外一种情况. 硅酸盐地幔其实很多矿物颗粒的复合体,颗粒边界自由态介质的存在,会显著加剧颗粒边界的滑动,进而增强整个体系的变形能力并弱化体系的流变强度. 这种情况下,水引起的弱化效应非常明显,可以远远超过结构水含量对矿物颗粒内部晶格扩散或错位蠕变的影响. 同时,颗粒边界的熔体还会影响颗粒边界滑移和整个体系的变形. 因此,当发生了脱水熔融时,熔体对硅酸盐地幔流变强度和变形能力的影响可以非常大(Jin等, 1994).

5 结论和展望

硅酸盐地幔中的水对人类活动和地球的分异、演化、动力学过程乃至大气圈的成因和演化等方面都有重要意义. 近20年来,由于高温高压实验研究的大量开展,人们对硅酸盐地幔中水的性质和物理-化学效应有了比较深入的了解. 但与此同时,我们对一些地质现象和过程的认识也产生了较大的争议. 水影响硅酸盐地幔的结构和性质的宏观效应已被很多学者接受,但不少方面的微观机理还不很清楚或者存在争议. 早期的浅部地幔可能至少局部地区是处于还原态的(Yang等, 2014a),但其中水的类型、含量、分布、演化和影响等还缺乏系统性的研究. 长期以来,硅酸盐地幔和地表水储库之间水交换的通量变化还没有定性结论. 硅酸盐地幔的组成、结构、对流、熔融、去气、俯冲和大气圈-水圈的成因、演化等等之间是一个有机的整体,但已有的研究大都比较片面化,只是针对其中某个或某些方面,截至目前还没有量化的模型把这些因素系统性地组织和联系起来. 这些问题的解决,将有助于我们更好地认识地球由表及里和从古至今的完整水循环. 高温高压实验将为解决这些问题提供重要制约,并有望为更好地认识地球的水循环提供重要基础.

致谢 感谢郑永飞主编约稿和三位匿名评审人的修改意见.

参考文献

- 杨晓志. 2014. 电导岩石学: 原理、方法和进展. 中国科学: 地球科学, 44: 1884–1990
- 杨晓志. 2015. 浅谈高温高压实验地球科学: 方法和应用. 矿物岩石地球化学通报, 34: 509–525
- Albarède F. 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, 461: 1227–1233
- Andersen T, Neumann E R. 2001. Fluid inclusions in mantle xenoliths. *Lithos*, 55: 301–320
- Anderson D L, Spetzler H A W. 1970. Partial melting and low velocity zone. *Phys Earth Planet Inter*, 4: 62–64
- Ardia P, Hirschmann M M, Withers A C, Tenner T J. 2012. H₂O storage capacity of olivine at 5–8 GPa and consequences for dehydration partial melting of the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 345–348: 104–116
- Asimow P D, Langmuir C H. 2003. The importance of water to oceanic mantle melting regimes. *Nature*, 421: 815–820
- Aubaud C, Hauri E H, Hirschmann M M. 2004. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts. *Geophys Res Lett*, 31: L20611, doi: 10.1029/2004GL021341
- Bai Q, Kohlstedt D L. 1992. Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature*, 357: 672–674
- Bali E, Bolfan-Casanova N, Koga K T. 2008. Pressure and temperature dependence of H solubility in forsterite: An implication to water activity in the Earth interior. *Earth Planet Sci Lett*, 268: 354–363
- Bell D R, Rossman G R. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391–1397
- Bercovici D, Karato S. 2003. Whole-mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature*, 425: 39–44
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. 2000. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 182: 209–221
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. 2003. Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite. *Geophys Res Lett*, 30: 1905, doi: 10.1029/2003GL017182
- Bolfan-Casanova N, Mackwell S, Keppler H, McCammon C, Rubie D C. 2002. Pressure dependence of H solubility in magnesiowüstite up to 25 GPa: Implications for the storage of water in the Earth's lower mantle. *Geophys Res Lett*, 29: 1029–1032
- Boss A P. 1998. Temperatures in protoplanetary disks. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 26: 26–53
- Bromiley G D, Keppler H. 2004. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. *Contrib Mineral Petrol*, 147: 189–200

- Bromiley G D, Keppler H, McCammon C, Bromiley F A, Jacobsen S D. 2004. Hydrogen solubility and speciation in natural, gem-quality chromian diopside. *Am Mineral*, 89: 941–949
- Bureau H, Keppler H. 1999. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: Experimental evidence and geochemical implications. *Earth Planet Sci Lett*, 165: 187–196
- Costa F, Charkraborty S. 2008. The effect of water on Si and O diffusion rates in olivine and implications for transport properties and processes in the upper mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 166: 11–29
- Dai L, Karato S I. 2009a. Electrical conductivity of pyrope-rich garnet at high temperature and high pressure. *Phys Earth Planet Inter*, 176: 83–88
- Dai L, Karato S I. 2009b. Electrical conductivity of wadsleyite at high temperatures and high pressures. *Earth Planet Sci Lett*, 287: 277–283
- Demouchy S, Deloule E, Frost D J, Keppler H. 2005. Pressure and temperature-dependence of water solubility in Fe-free wadsleyite. *Am Mineral*, 90: 1084–1091
- Demouchy S, Jacobsen S D, Gaillard F, Stern C R. 2006. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology*, 34: 429–432
- Drake M, Richter K. 2002. Determining the composition of the Earth. *Nature*, 416: 39–44
- Drake M J. 2005. Origin of water in the terrestrial planets. *Meteorit Planet Sci*, 40: 519–527
- Du Frane W L, Tyburczy J A. 2012. Deuterium-hydrogen interdiffusion in olivine: Implications for point defects and electrical conductivity. *Geoch Geophys Geosys*, 13: Q03004, doi: 10.1029/2011GC003895
- Férot A, Bolfan-Casanova N. 2012. Water storage capacity in olivine and pyroxene to 14 GPa: Implications for the water content of the Earth's upper mantle and nature of seismic discontinuities. *Earth Planet Sci Lett*, 349–350: 218–230
- Fei H, Wiedenbeck M, Yamazaki D, Katsura T. 2013. Small effect of water on upper-mantle rheology based on silicon self-diffusion coefficients. *Nature*, 498: 213–215
- Frost D J. 2006. The stability of hydrous mantle phases. *Rev Mineral Geochem*, 62: 243–271
- Frost D J. 2008. The upper mantle and transition zone. *Elements*, 4: 171–176
- Frost D J, Dolejš D. 2007. Experimental determination of the effect H₂O on the 410-km seismic discontinuity. *Earth Planet Sci Lett*, 256: 182–195
- Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of the Earth's mantle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 36: 389–420
- Genda H, Ikoma M. 2008. Origin of the ocean on the Earth: Early evolution of water D/H in a hydrogen-rich atmosphere. *Icarus*, 194: 42–52
- Green D H, Hibberson W O, Kovacs I, Rosenthal A. 2010. Water and its influence on the lithosphere-aesthenosphere boundary. *Nature*, 467: 448–504
- Green II H W, Chen W P, Brudzinski M R. 2010. Seismic evidence of negligible water carried below 400-km depth in subducting lithosphere. *Nature*, 467: 828–831
- Hier-Majumder S, Anderson I M, Kohlstedt D L. 2005. Influence of protons on Fe-Mg interdiffusion in olivine. *J Geophys Res*, 110: B02202, doi: 10.1029/2004JB003292
- Hirschmann M. 2006. Water, melting, and the deep earth H₂O cycle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 34: 629–653
- Hirschmann M, Kohlstedt D L. 2012. Water in Earth's mantle. *Phys Today*, 65: 40–45
- Hirschmann M M. 2010. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Phys Earth Planet Inter*, 179: 60–71
- Hirth G, Kohlstedt D L. 1996. Water in the oceanic upper mantle: Implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 144: 93–108
- Holtz F, Behrens H, Dingwell D B, Johannes W. 1995. H₂O solubility in haplogranitic melts: Compositional, pressure and temperature dependence. *Am Mineral*, 80: 94–108
- Huang X, Xu Y, Karato S I. 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 434: 746–749
- Ingrin J, Blanchard M. 2006. Diffusion of hydrogen in minerals. In: H Keppler J R Smyth. eds. *Water in Nominally Anhydrous Minerals*. Washington D C: Mineralogical Society of America. 291–320
- Ingrin J, Skogby H. 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: Concentration levels and implications. *Eur J Mineral*, 12: 543–570
- Inoue T, Yurimoto H, Kudoh Y. 1995. Hydrous modified spinel, Mg_{1.75}SiH_{0.5}O₄: A new water reservoir in the mantle transition region. *Geophys Res Lett*, 22: 117–120
- Jacobsen S D, Smyth J R, Spetzler H, Holl C M, Frost D J. 2004. Sound velocities and elastic constants of iron-bearing hydrous ringwoodite. *Phys Earth Planet Inter*, 143–144: 47–56
- Jacobsen S D, van der Lee S. 2006. Earth's Deep Water Cycle. Washington D C: American Geophysical Union. 321
- Jambon A, Zimmermann J L. 1990. Water in oceanic basalts: Evidence for dehydration of recycled crust. *Earth Planet Sci Lett*, 101: 323–331
- Javoy M. 2005. Where do the oceans come from? *C R Geoscience*, 337: 139–158
- Jin Z M, Green H W, Zhou Y. 1994. Melt topology in partially molten mantle peridotite during ductile deformation. *Nature*, 372: 164–167
- Jung H, Karato S. 2001. Water-induced fabric transition in olivine.

- Science, 293: 1460–1463
- Karato S. 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*, 347: 272–273
- Karato S. 2014. Does partial melting explain geophysical anomalies? *Phys Earth Planet Inter*, 228: 300–306
- Karato S, Jung H. 1998. Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 157: 193–207
- Karato S I. 2006. Remote Sensing of Hydrogen in Earth's Mantle. In: H Keppler J R Smyth. eds. *Water in Nominally Anhydrous Minerals*. Washington D C: Mineralogical Society of America. 343–375
- Kawakatsu H, Kumar P, Takei Y, Shinohara M, Kanazawa T, Araki E, Suyehiro K. 2009. Seismic evidence for sharp lithosphere–asthenosphere boundaries of oceanic plates. *Science*, 324: 499–502
- Kawamoto T, Hervig R L, Holloway H R. 1996. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 142: 587–592
- Keppler H. 2003. Water solubility in carbonatite melts. *Am Mineral*, 88: 1822–1824
- Keppler H, Smyth J R. 2006. *Water in Nominally Anhydrous Minerals*. Washington D C: Mineralogical Society of America. 478
- Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. 1996. Solubility of water in the α , β , and γ phases of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib Mineral Petrol*, 123: 345–357
- Kohlstedt D L, Mackwell S J. 1998. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Z Phys Chem*, 207: 147–162
- Koster van Groos A F. 1990. High-pressure DTA study of the upper three-phase region in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$. *Am Mineral*, 75: 667–675
- Kyser T K, O'Neil J R. 1984. Hydrogen isotope systematics of submarine basalts. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 2123–2133
- Litasov K, Ohtani E, Langenhorst F, Yurimoto H, Kubo T, Kondo T. 2003. Water solubility in Mg-perovskites, and water storage capacity in the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 211: 189–203
- Litasov K D, Ohtani E, Kagi H, Jacobsen S D, Ghosh S. 2007. Temperature dependence and mechanism of hydrogen incorporation in olivine at 12.5–14.0 GPa. *Geophys Res Lett*, 34: L16314, doi: 10.1029/2007GL030737
- Lu R, Keppler H. 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contrib Mineral Petrol*, 129: 35–42
- Mackwell S J, Kohlstedt D L, Paterson M S. 1985. The role of water in the deformation of olivine single crystals. *J Geophys Res*, 90: 11319–11333
- Manning C E, Shock E L, Sverjensky D A. 2013. The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and upper-mantle conditions: Experimental and theoretical constraints. *Rev Mineral Geochem*, 75: 109–148
- Marty B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet Sci Lett*, 313–314: 56–66
- Marty B, Yokochi R. 2006. Water in the Early Earth. In: Keppler H, Smyth J R, eds. *Water in Nominally Anhydrous Minerals*. *Rev Mineral Geochem*, 62: 421–450
- McMillan P F, Akaogi M, Sato R K, Poe B T, Foley J. 1991. Hydroxyl groups in $\beta\text{-MgSiO}_4$. *Am Mineral*, 76: 354–360
- Mei S, Kohlstedt D L. 2000. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 2. Dislocation creep regime. *J Geophys Res*, 105: 21471–21481
- Menzies M A, Hawkesworth C J. 1987. *Mantle Metasomatism*. London: Academic Press Inc. 472
- Mierdel K, Keppler H. 2004. The temperature dependence of water solubility in enstatite. *Contrib Mineral Petrol*, 148: 305–311
- Mierdel K, Keppler H, Smyth J R, Langenhorst F. 2007. Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. *Science*, 315: 364–368
- Mojzsis S J, Harrison T M, Pidgeon R T. 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4300 Myr ago. *Nature*, 409: 178–181
- Mookherjee M, Karato S. 2010. Solubility of water in pyrope-rich garnet at high pressures and temperature. *Geophys Res Lett*, 37: L03310, doi: 10.1029/2009GL041289
- Morbidelli A, Chambers J, Lunine J I, Petit J M, Robert F, Valsecchi G B, Cyr K E. 2000. Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteorit Planet Sci*, 35: 1309–1320
- Mosenfelder J L, Deligne N I, Asimow P D, Rossman G R. 2006. Hydrogen incorporation in olivine from 2–12 GPa. *Am Mineral*, 91: 285–294
- Murakami M, Hirose K, Yurimoto H, Nakashima S, Takafuji N. 2002. Water in Earth's lower mantle. *Science*, 295: 1885–1887
- Nishi M, Irifune T, Tsuchiya J, Tange Y, Nishihara Y, Fujino K, Higo Y. 2014. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nat Geosci*, 7: 224–227
- Nixon P H. 1987. *Mantle Xenoliths*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 844
- Ohtani E, Mizobata H, Yurimoto H. 2000. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{MgSiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at pressures up to 27 GPa. *Phys Chem Miner*, 27: 533–544
- Panero W R, Pigott J S, Reaman D M, Kabbes J E, Liu Z. 2015. Dry $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ perovskite in the Earth's lower mantle. *J Geophys Res*, 120: 894–908
- Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507:

- 221–224
- Peslier A H, Luhr J F. 2006. Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico: Mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 242: 302–319
- Plank T, Langmuir C H. 1992. Effects of melting regime on the composition of the oceanic crust. *J Geophys Res*, 97: 19749–19770
- Rüpke L H, Phipps Morgan J, Hort M, Connolly J A D. 2004. Serpentine and the subduction zone water cycle. *Earth Planet Sci Lett*, 223: 17–34
- Rauch M, Keppler H. 2002. Water solubility in orthopyroxene. *Contrib Mineral Petrol*, 143: 525–536
- Richard G, Monnereau M, Ingrin J. 2002. Is the transition zone an empty water reservoir? Inferences from numerical model of mantle dynamics. *Earth Planet Sci Lett*, 205: 37–51
- Roden M F, Murthy V R. 1985. Mantle metasomatism. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 13: 269–296
- Saal A E, Hauri E H, Langmuir C H, Perfit M R. 2002. Vapor undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature*, 419: 451–455
- Sarafian A R, Nielsen S G, Marschall H R, McCubbin F M, Monteleone B D. 2014. Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source. *Science*, 346: 623–626
- Schmandt B, Jacobsen S D, Becker T W, Liu Z, Gueker K G. 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science*, 344: 1265–1268
- Shen A H, Keppler H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. *Nature*, 385: 710–712
- Shishkina T A, Botcharnikov R E, Holtz F, Almeev R R, Portnyagin M V. 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chem Geol*, 277: 115–125
- Smyth J R, Frost D J, Nestola F, Holl C M, Bromiley G. 2006. Olivine hydration in the deep upper mantle: Evidence of temperature and silica activity. *Geophys Res Lett*, 33: L15301, doi: 15310.11029/12006GL026194
- Valley J W, Peck W H, King E M, Wilde S A. 2002. A cool early Earth. *Geology*, 30: 351–354
- Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *J Volcanol Geotherm Res*, 140: 217–240
- Wang D, Mookherjee M, Xu Y, Karato S. 2006. The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature*, 443: 977–980
- Wilde S A, Valley J W, Peck W H, Graham C M. 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 409: 175–178
- Williams Q, Hemley R J. 2001. Hydrogen in the deep earth. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 29: 365–418
- Withers A C, Wood B J, Carroll M R. 1998. The OH content of pyrope at high pressure. *Chem Geol*, 147: 161–171
- Yang X. 2012. Orientation-related electrical conductivity of hydrous olivine, clinopyroxene and plagioclase and implications for the structure of the lower continental crust and uppermost mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 317–318: 241–250
- Yang X. 2015. OH solubility in olivine in the peridotite-COH system under reducing conditions and implications for water storage and hydrous melting in the reducing upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 432: 199–209
- Yang X, Gaillard F, Scaillet B. 2014a. A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology. *Earth Planet Sci Lett*, 393: 210–219
- Yang X, Keppler H, Dubrovinsky L, Kurnosov A. 2014b. *In-situ* infrared spectra of hydroxyl in wadsleyite and ringwoodite at high pressure and high temperature. *Am Mineral*, 99: 724–729
- Yang X, Keppler H, McCammon C, Ni H. 2012. Electrical conductivity of orthopyroxene and plagioclase in the lower crust. *Contrib Mineral Petrol*, 163: 33–48
- Yang X, Liu D, Xia Q. 2014c. CO₂-induced small water solubility in olivine and implications for properties of the shallow mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 403: 37–47
- Yang X, McCammon C. 2012. Fe³⁺-rich augite and high electrical conductivity in the deep lithosphere. *Geology*, 40: 131–134
- Yoshino T, Katsura T. 2013. Electrical conductivity of mantle minerals: Role of water in conductivity anomalies. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 41: 605–628
- Yoshino T, Manthilake G, Matsuzaki T, Katsura T. 2008. Dry mantle transition zone inferred from the conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 451: 326–329
- Yoshino T, Matsuzaki T, Shatskiy A, Katsura T. 2009. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 288: 291–300
- Young T E, Green II H W, Hofmeister A M, Walker D. 1993. Infrared spectroscopic investigation of hydroxyl in -(Mg, Fe)₂SiO₄ and coexisting olivine: Implications for mantle evolution and dynamics. *Phys Chem Miner*, 19: 409–422
- Zhang B H, Yoshino T, Wu X P, Matsuzaki T, Shan S, Katsura T. 2012. Electrical conductivity of enstatite as a function of water content: Implications for the electrical structure in the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 357–358: 11–20
- Zhao Y H, Ginsberg S B, Kohlstedt D L. 2004. Solubility of hydrogen in olivine: Dependence on temperature and iron content. *Contrib Mineral Petrol*, 147: 155–161