俯冲带及转换带中含水硅酸盐矿物的晶体结构和状态方程

叶宇*

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

* E-mail: zylzylzeyu@gmail.com

收稿日期: 2015-08-30; 接受日期: 2015-12-07; 网络版发表日期: 2016-02-18

国家自然科学基金项目(批准号: 41590621, 41473058)、中央高校基本科研业务费专项项目(编号: G1323531512)和科技部地质过程与矿产资源国家重点实验室专项项目(编号: MSFGPMR07)资助

摘要 地幔深部的矿物具有显著的含水能力, 含水量从几十到几万 ppm(part per million)不等. 由于地幔体积巨大, 地球深部的水可能远大于地表水的总量. 研究水在地幔矿物岩石晶体中的赋存机制及其影响是目前矿物学和地球物理学界的研究热点之一. 一方面, 俯冲板块向下运动, 其中的蛇纹石在高温下分解, 产生一系列的高含水硅酸盐矿物(如相 A、粒硅镁石和斜硅镁石), 这些矿物是潜在的“搬运工”, 将水进一步带入地幔深部, 乃至转换带中; 另一方面, 橄榄石在转换带中的高压相(瓦兹利石和林伍德石)具有较高的储水能力, 使得转换带成为了地球深部最重要的储水层, 并且水也对地幔转换带的物理化学性质产生了显著影响. 本文主要讨论以下两方面内容: (1) 含水的硅酸盐矿物晶体结构, 为微观上认识地球深部水的赋存机制和循环过程提供实验依据; (2) 水对硅酸盐矿物热力学状态方程的影响, 为约束地球动力学过程以及水的影响提供重要参数.

关键词 含水硅酸盐矿物, 晶体结构, 状态方程, 地幔转换带, 瓦兹利石, 林伍德石

1 引言

地球表面积的71%是为水所覆盖的, 水在人类的生存和发展历史中起着至关重要的决定性作用. 由于地球深部岩石的显著储水能力以及地幔的巨大体积, 地球内部潜藏的水可能远大于我们已熟知的地表浅层水量(Smyth, 1987, 1994; Smyth等, 2003, 2004, 2006; Smyth和Jacobsen, 2006; Williams和Hemley, 2001; Ohtani等, 2001; Ohtani, 2005; Inoue等, 2004;

Bolfan-Casanova, 2005; Hirschmann和Kohlstedt, 2012). 水在地球内部有多种存在形式: 在流体中以 H_2O 分子形式存在; 在熔体中以分子水和羟基(OH^-)形式存在, 且可以互相转换(如Stolper, 1982; Zhang和Stolper, 1991; Zhang等, 1991; Shen和Keppler, 1995; Ni等, 2009, 2013; Germán等, 2015); 而在地幔矿物中, 水除了以羟基形式进入晶体结构外(又称结构水, 如Bell和Rossman, 1992; Smyth, 1994; Smyth等, 2006; Ohtani等, 2001; Smyth和Jacobsen, 2006); 还可以分子

中文引用格式: 叶宇. 2016. 俯冲带及转换带中含水硅酸盐矿物的晶体结构和状态方程. 中国科学: 地球科学, 46: 313–328, doi: 10.1360/N072015-00358

英文引用格式: Ye Y. 2016. Hydration effects on crystal structures and equations of state for silicate minerals in the subducting slabs and mantle transition zone. Science China Earth Sciences, 59: 707–719, doi: 10.1007/s11430-015-5260-x

水形式赋存在矿物晶体的颗粒边界和体缺陷中(例如, Xu等, 2006; Fu等, 2001; Su等, 2002; Liu和Xu, 2004; Zheng, 2009; Kawamoto等, 2013). 水对壳幔矿物岩石和熔体的物理化学性质都有着显著的影响, 进而影响着地球深部诸多的动力学过程以及地球的发展演化历史: 诸如花岗岩的形成, 地表板块的运动, 壳幔相互作用, 岩石圈的变形机制, 俯冲板块中的物质交换, 地幔柱上升过程中的发展演化, 地震火山活动, 以及深部成矿原理等等一系列问题. 本文将主要论述在上地幔与转换带中, 结构水对硅酸盐矿物的晶体结构与热力学状态方程的影响.

板块俯冲是将地表水传输带入地幔深部的唯一动力学过程(Zheng, 2012), 而进入地幔深处以后, 由于高温作用, 板块中的蛇纹石(serpentine, 13wt.% (weight percent) H_2O)将发生分解, 产生一系列的致密高含水的硅酸镁矿物(Dense Hydrous Magnesium Silicate, DHMS). 其中比较典型的就水镁石(brucite, Br, 31wt.% H_2O)-橄榄石(forsterite, Fo, ≤ 0.9 wt.% H_2O)系列的DHMS (Wunder, 1998; Berry和James, 2001; Smyth等, 2006): 相A($2Fo+3Br$, 12wt.% H_2O), 块硅镁石(norbergite, $1Fo+1Br$, 9 wt.% H_2O), 粒硅镁石(chondrodite, $2Fo+1Br$, 5wt.% H_2O), 硅镁石(humite, $3Fo+1Br$, 4wt.% H_2O)和斜硅镁石(clinohumite, $4Fo+1Br$, 3wt.% H_2O). 该系列的含水硅酸盐矿物被认为是潜在的载体, 将俯冲板块中的水进一步带入上地幔深处乃至转换带中(Faust和Knittle, 1994; Wunder等, 1995). Peridotite橄榄岩体系中主要含水硅酸盐矿物相的成分组成见图1中($MgO-SiO_2-Mg(OH)_2$). Ringwood和Major(1967)首次通过高温高压实验, 在 $MgO-SiO_2-H_2O$ 体系中合成了含水的相A($Mg_7Si_2O_8(OH)_6$)、B($Mg_{12}Si_4O_{19}(OH)_2$)和C($Mg_{10}Si_3O_{14}(OH)_4$) (Kanzaki, 1991指出相C和超含水的相B(Shy B)是同一相). 随后矿物学家们又在实验室合成了新的含水硅酸镁矿物相: 相D(Yamamoto和Akimoto, 1977; Liu, 1986), E(Kanzaki, 1989, 1991), F(Kudoh等, 1995)和G(Ohtani等, 1997). 相D和E没有固定的成分组成: 其Mg/Si比例范围分别为0.55~0.8和1.8~2.1; 水含量(wt.%)分别为14.5~18和6~18. 后来的结构分析实验表明相F和G是D是等同相, 具有相同的晶体结构(Ohtani等, 2001).

板块俯冲到达410km界面时, 将进入地幔转换

图1 橄榄岩 peridotite 体系中, 含水硅酸镁矿物的成分组成($MgO-SiO_2-Mg(OH)_2$) (据 Ye 等, 2015)

Nrb: 块硅镁石; Chn: 粒硅镁石; Hu: 硅镁石; Chu: 斜硅镁石; Fo: 橄榄石; En: 顽辉石; Wad: 瓦兹利石; Tlc: 滑石; Ant: 叶蛇纹石; A: 相 A; Shy B: 超含水的相 B; Ahy B: 无水的相 B; D: 相 D; E: 相 E

带(Mantle Transition Zone, MTZ). 该区域(410~660 km)是地幔物理化学性质剧烈变化的区域, 不仅对地球岩石圈层结构具有特殊意义, 也是地球动力学中的重要界面(金振民, 1993; 金振民等, 2013; Weidner和Wang, 2000; 费英伟, 2002; 周春银等, 2010; 杨翠平等, 2010; Wang和Shen, 2014). 地幔转换带的形成正是和橄榄石($(Mg, Fe)_2SiO_4$)的高压相变密切相关的. 橄榄石(a相)是上地幔中最重要的硅酸盐矿物, 在410km界面处会相变为瓦兹利石(wadsleyite, b高压相), 在520km界面处, 又会相变为林伍德石(ringwoodite, g高压相); 在660km处, 林伍德石发生后尖晶石相变, 分解后布里奇曼石(bridgmanite, $(Mg, Fe)SiO_3$, Tschaumer等, 2014)和镁方铁石(Ferropericlase, $(Mg, Fe)O$)而进入下地幔. 因此, 瓦兹利石和林伍德石作为橄榄石在转换带中的高压相, 对转换带的物理化学性质发挥着关键性影响.

橄榄石(a)及其b、g高压相, 为名义上无水矿物(Nominally Anhydrous Minerals, NAMs), 本身分子式中是不含水的; 但氢离子(H^+)可通过阳离子取代而进入晶体结构, 同时形成一定的 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 等阳离子缺陷. 这一问题将在稍后的讨论中详加阐述. 橄榄石的含水量一般不超过0.9wt.%(Smyth等, 2006); 但是瓦兹利石和林伍德石的含水量却可以高达3wt.% 左右(Smyth, 1987, 1994; Inoue等, 1995; Kohlstedt等, 1996), 这使得地幔转换带成为了地球深部最为重要

的储水层. 转换带是从410~660km范围内的地幔部分, 瓦兹利石和林伍德石又占据了转换带体积的60~70%, 这就使得地幔转换带的储水量最高可达地表水总量的7~8倍. 最近, 加拿大Pearson研究小组通过研究巴西Juina金刚石包裹体, 发现来自地幔转换带的天然林伍德石含水量为1~1.5wt.%(Pearson等, 2014); 照此估计, 转换带中的水也至少该是地表水总量的2~3倍. 另一方面, Schmandt等(2014)的研究表明: 在660km界面处, 林伍德石由于后尖晶石相变发生分解脱水, 使得下地幔顶部发生局部的部分熔融, 从而使得该深度范围内的地震波速突然降低.

因此, 研究地幔硅酸盐矿物含水后的晶体结构, 对我们从微观上认识水在地球深部的赋存机制, 从原子-分子层面上解释水对矿物物理性质的影响都有着重要的意义. 另一方面, 通过高温高压试验, 研究含水硅酸盐矿物的热力学状态方程, 也将为我们研究地球动力学过程以及水的影响提供重要参数.

2 晶体结构

水镁石-镁橄榄石系列的致密高含水硅酸盐矿物和镁橄榄石及其在转换带中的高压相的晶体结构展示于图2中, 不同的硅氧四面体和镁氧八面体皆已标示, 相应的晶胞参数和空间群也在表1中列出. 相A(图2a)是六方晶系, 块硅镁石(图2b)和硅镁石(图2d)是正交晶系, 而粒硅镁石(图2c)和斜硅镁石(图2e)属单斜晶系. 镁橄榄石(图2f)是正交晶系, 其高压相瓦士利石(图2g)和林伍德石(图2h)则分别是正交晶系和立方晶系. 在接下来的小节中, 我们将详细介绍关于这些DHMS相和NAMs相含水以后的晶体结构研究成果.

在这些上地幔及转换带中硅酸盐矿物的晶体结构中, 每个正二价的 Mg^{2+} 和正四价的 Si^{4+} 阳离子周围分别包围着6个和4个 O^{2-} 阴离子, 即配位数分别为6和4. MgO_6 和 SiO_4 原子团则分别形成了正八面体(octahedron)和正四面体(tetrahedron)的结构. 对于一般的 O^{2-} 阴离子而言, 则是和4个 M^{2+} 离子, 1个 Si^{2+} 离子相配位.

2.1 粒硅镁石和斜硅镁石

在水镁石-橄榄石系列的晶体结构中, 六方晶系

的相A($P6_3$)具有3种不同的 MgO_6 六面体位置和两种不同的 SiO_4 四面体位置. 正交晶系中的块硅镁石和硅镁石具有和橄榄石相同的空间群($Pbnm$), 但硅镁石的晶体结构较块硅镁石的复杂: 块硅镁石中有两种的 MgO_6 六面体位置和一种的 SiO_4 四面体位置, 而硅镁石中则有4种的 MgO_6 六面体位置和两种种的 SiO_4 四面体位置. 而粒硅镁石和斜硅镁石则属于单斜晶系($P2_1/b$), 它们分别具有3种和5种 MgO_6 六面体位置, 以及一种和两种 SiO_4 四面体位置.

在对上述矿物的结晶学研究中, 人们对粒硅镁石和斜硅镁石的晶体结构研究相对较多(如Gibbs等, 1970; Robinson等, 1973; Yamamoto, 1977; Fujino和Takuchi, 1978; Ottolini等, 2000; Berry和James, 2001, 2002; Friedrich等, 2001, 2002; Kuribayashi等, 2004; Kunz等, 2006; Ye等, 2013, 2015). 天然的粒硅镁石和斜硅镁石已发现于变质石灰岩与白云石(Friedrich等, 2002)以及蛇纹石化的异剥橄榄岩中(Shen等, 2014), 且天然样品中含有不等量的 F^- 、 Ti^{4+} 、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 等离子. 这些离子因为离子半径的差异, 也会对晶胞体积产生明显影响: 阳离子 $Fe^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{3+} > Ti^{4+}$; 阴离子 $O^{2-} > F^-$. 实验室合成的样品(Yamamoto, 1977; Berry和James, 2001; Ye等, 2013, 2015)因不含F, Ti这些质量大, 离子半径小的元素, 因而密度会比天然样品小. 这些硅镁石系列的DHMS矿物中, 本身分子式中是含水的(H^+), 且 H^+ 离子数目是固定. 而在其晶体结构中, 有特殊的 O^{2-} 阴离子与 H^+ 相配位; 这有别NAMs矿物的含水机制. 前人采用了中子衍射实验来精修粒硅镁石和斜硅镁石晶体结构中 H^+ 的空间位置(Berry和James, 2001; Friedrich等, 2001; Kunz等, 2006); Ye等(2013, 2015)利用X射线单晶衍射实验, 采集了大量的单晶衍射峰强度数据(对于每个样品, 采集的独立衍射峰数目大于1900个), 通过计算 H^+ 对附近电子云分布的影响, 进而分别对斜硅镁石和粒硅镁石中, H^+ 的位置进行了约束, 所得到的结果与先前的中子衍射实验大体一致. 相应的 H^+ 在图2(c, e)中以小圆球标示出来.

在粒硅镁石和斜硅镁石的晶体结构中, 分别存在着五种和九种不同的 O^{2-} 晶格位置, 而在这些处于不同晶格位置的 O^{2-} 中, 有一种特殊的氧离子, 直接与 H^+ 相配位, 并且可被氟离子(F^-)所取代, $OH^- = F^-$, 因此, 在矿物晶体学中, 这个氧位置通常表示为OFOH.

图 2 晶体结构

(a) 相 A; (b) 块硅镁石; (c) 粒硅镁石; (d) 硅镁石; (e) 斜硅镁石; (f) 橄榄石; (g) 瓦兹利石; (h) 林伍德石. 上述硅酸盐的晶体结构来自于表 1 中的文献研究. 在(c)和(e)中, 精修的 H⁺位置以小圆球标示

表 1 上地幔以及转换带中含水硅酸盐矿物的晶格参数^{a)}

化学分子式	空间群	晶胞参数				参考文献		
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	(°)		<i>V</i> (Å ³)	
水镁石-橄榄石系列的致密高含水硅酸盐矿物								
水镁石	Mg(OH) ₂	<i>R</i> 3m	3.1425(2)		4.7665(3)		40.746(2)	Nagai等(2000)
相 A	Mg ₇ Si ₂ H ₆ O ₁₄	<i>P</i> 6 ₃	7.8667(6)		9.5651(17)		512.62(7)	Holl等(2006)
块硅镁石	Mg ₃ SiH ₂ O ₆	<i>P</i> bnm	4.711(1)	10.275(3)	8.805(3)		426.2(2)	Cámara (1997)
粒硅镁石	Mg ₅ Si ₂ H ₂ O ₁₀	<i>P</i> 2 ₁ /b	4.7459(2)	10.3480(7)	7.9002(6)	108.702(7)	367.50(4)	Ye等(2015)
硅镁石	Mg ₇ Si ₃ H ₂ O ₁₄	<i>P</i> bnm	4.7408(1)	10.2580(2)	20.8526(4)		1014.08(4)	Ribbe和Gibbs (1971)
斜硅镁石	Mg ₉ Si ₄ H ₂ O ₁₈	<i>P</i> 2 ₁ /b	4.7518(6)	10.2861(12)	13.7008(9)	100.645(9)	658.15(9)	Ye等 (2013)
镁橄榄石	Mg _{2-x} SiH _{2x} O ₄ [*]	<i>P</i> bnm	4.7545(4)	10.2068(8)	5.9863(4)		290.50(3)	Hushur等(2009)
Mg ₂ SiO ₄ 的含水高压相								
瓦士利石	Mg _{2-x} SiH _{2x} O ₄ ^{**}	<i>Im</i> ma	5.7008(5)	11.4407(12)	8.2582(7)		538.61(7)	Holl等 (2008)
林伍德石	Mg _{2-x} SiH _{2x} O ₄ ^c	<i>F</i> d3m	8.0816(4)				527.82(5)	Ye等(2012)

a) 镁橄榄石, Mg_{2-x}SiH_{2x}O₄^{*} 0≤x≤0.14, 含水量≤0.89wt.%; 瓦士利石, Mg_{2-x}SiH_{2x}O₄^{**}, 0≤x≤0.25, 含水量≤3.3wt.%; 林伍德石 0≤x≤0.21, 含水量≤2.8wt.%

该特殊位置的氧和三个M²⁺离子相配位。M²⁺阳离子可部分被Fe²⁺离子取代, 但F⁻离子对键长的影响作用明显大于Fe²⁺离子的影响, 所以一般说来, 该系列DHMS的M-OFOH离子键长随着F⁻浓度增加而变短(图3)。图3中除粒硅镁石和斜硅镁石外, 还有块硅镁石(Gibbs和Ribbe, 1969)和硅镁石(Ribbe和Gibbs, 1971)。

2.2 橄榄石

橄榄石(a-(Mg,Fe)₂SiO₄)占据了上地幔(410km以上部分)体积的60~70%, 是上地幔中最重要的硅酸盐矿物。橄榄石属于简单的正交晶系(*P*bnm), Z=4。在橄榄石的晶胞中有两种不同的Mg²⁺位置, M1:M2=4:4(Fe²⁺与Mg²⁺共用相同的晶格位置); 三种不同的O²⁻位置, O1:O2:O3=4:4:8; 而所有Si⁴⁺位置在晶体结构中是等同的。

镁橄榄石(forsterite)的结晶水含量小于它在地幔转换带中高压相(瓦兹利石和林伍德石), 其储水能力随着压力(地幔深度)的增加而增加, 可高达0.9wt.%左右。Smyth等(2006)通过大压机实验, 在12GPa, 1523K的温压条件下合成了结晶水含量为0.9wt.%的镁橄榄石样品。目前发现的阳离子缺陷有以下3种类型: (1) Mg²⁺缺陷(如Kohlstedt等, 1996; Zhao等, 2004; Mosenfelder等, 2006; Smyth等, 2006; Hushur等, 2009; Otsuka和Karato, 2011), 这也是含水的纯镁瓦兹利石较为重要的一种阳离子取代方式(如Jacobsen等, 2005; Holl等, 2008; Ye等, 2011)。Hushur等(2009)通过

图 3 水镁石-橄榄石系列 DHMS 相中, 平均 M-OFOH 离子键长随 F⁻含量变化关系

块硅镁石: Gibbs 和 Ribbe(1969); 硅镁石: Ribbe 和 Gibbs(1971); 粒硅镁石: Gibbs 等(1970), Yamamoto(1977), Fujino 和 Takuchi(1978), Ottolini 等(2000), Friedrich 等(2001, 2002), Berry 和 James(2002), Kuribayashi 等(2004), Kunz 等(2006), Ye 等(2015); 斜硅镁石: Robinson 等(1973), Fujino 和 Takuchi(1978), Ottolini 等(2000), Berry 和 James(2001), Friedrich 等(2001), Ye 等(2013)

单晶XRD衍射和高压拉曼光谱测量实验, 查明了镁橄榄石中的含水机理: 通过Mg²⁺=2H⁺离子取代, H⁺离子主要取代M1位置上的H⁺, 而对M2不产生明显影响; 且H⁺主要被“吸附”在以M1正八面体的O1-O2棱边附近。(2) Mg²⁺和Si⁴⁺缺陷(如Matveev等, 2001; Lemaire等, 2004), 这也与含水林伍德石中的阳离子缺陷相一致(如Ye等, 2012; Purevjav等, 2014)。(3) Mg²⁺, Si⁴⁺缺陷, Ti以及三价阳离子等多种耦合机制共

同作用(如Berry等, 2005, 2007; Walker等, 2007).

2.3 瓦兹利石

瓦兹利石作为橄榄石的 β 高压相, 存在于地幔转换带的上半部分(410~520km). 瓦兹利石是体心正交结构(*Imma*), $Z=8$. 一个瓦兹利石的晶胞中(图2g), 有3种不同的 Mg^{2+} 阳离子位置($M1:M2:M3=4:4:8$), 4种不同的 O^{2-} 阴离子位置($O1:O2:O3:O4=4:4:8:16$), 以及一种 Si^{4+} 阳离子位置. 在瓦兹利石的结构中, $O2$ 和 $O1$ 处于特殊氧位置上: $O2$ 是和1个 Mg^{2+} 和2个 Si^{4+} 阳离子相配位, 形成了 Si_2O_7 原子团结构(图4), 有别于橄榄石和林伍德石晶体中的 SiO_4 结构, 因此 $O2$ 也被称为“桥式氧原子”. 而 $O1$ 则只与5个 Mg^{2+} 配位, 而不与 Si^{4+} 配位, 成为了自由氧原子, 在瓦兹利石局部原子排列示意图(图4)中, $O1$ 、 $M2$ 和 $O2$ 沿 c 轴方向排列.

关于含水的纯镁瓦兹利石晶体结构研究成果目前有Kudoh和Inoue(1999)、Jacobson等(2005)、Holl等(2008)、Ye等(2010, 2011). 瓦兹利石作为名义上的无水矿物, 是通过 $Mg^{2+}=2H^+$ 阳离子取代方式来含水的. 当 H^+ 离子通过取代进入晶体结构时, 由于阴阳离子相互吸引作用, 通常会“吸附”在 $O1$ 离子周围. 当每个 $O1$ 离子都吸引1个 H^+ 离子时, 瓦兹利石的结晶水含量达到上限, 分子式为 $Mg_{1.75}H_{0.5}SiO_4$ (注: $O1$ 占氧离子总数的1/8), 即理论计算出的瓦兹利石最大含水量为3.3wt.%(Smyth, 1987, 1994), 并被其后的大压机合成实验所证实(Inoue等, 1995). 结晶水含量 C_{H_2O} (wt.%)对晶胞参数(a , b , c 轴和体积 V)的影响见图5a. 其中Holl与Ye的测量结果来自于同一仪器(科罗拉多大学

图4 瓦兹利石晶体结构“O1-M2-O2”局部原子排列

源自 Holl 等(2008), 样品 WS3056

Boulder分校); 不同仪器之间存在一定的测量误差. 对于瓦兹利石的晶胞, 结晶水可以使得 a 和 c 轴缩短, 而 b 轴拉伸, 体积 V 变大. 水对 a 和 b 轴长度的影响尤为明显, 因此Jacobsen等(2005)提出了以 b/a 的轴长比例来计算结晶水含量的经验公式:

$$b/a=2.008(1)+1.25(3)\times 10^{-6}\cdot C_{H_2O}(\text{wt.}\%). \quad (1)$$

由于通过 $Mg^{2+}=2H^+$ 取代方式向晶体中加入结构水, 将使得瓦兹利石的密度降低(图5b), 每增加1 wt.%的水, 密度降低 $0.047\text{g}/\text{cm}^3$ (1.4%).

H^+ 对 Mg^{2+} 的取代是具有选择性的, 通常只取代 $M3$ 位置上的离子, 而基本不取代 $M1$ 或 $M2$ 位置上的离子. 这样的阳离子取代后就会在 $M3$ 位置上形成一定的空位(缺陷), 即 $M3$ 位置上的 Mg^{2+} 离子占有率小于1(空位率+占有率=1). 通过XRD单晶衍射实验测得的瓦兹利石结构中 $M3$ 位置的占有率随含水量的变化规律见图5c. 通过理论计算出的线性函数关系也在图中以虚线标示出, 是和实验所测得的数据点一致的. 另一方面, 在含水瓦兹利石结构中, 由于 H^+ 离子对 $M3$ 取代的不均一性, 会导致 $M3$ 位置分裂为两种不同的晶格位置($M3A$ 和 $M3B$), 进而使得瓦兹利石的晶体结构对称性降低, 由原来的正交晶系(*Imma*)变为单斜晶系(*I2/m*, $b>90^\circ$)(例如Ye等, 2011). 当 H^+ 离子进入晶体中“吸附”在 $O1$ 阴离子周围时, 由于静电作用将使得 $O1$ 阴离子与邻近 Mg 阳离子之间的距离增加, 键长变大(图5d). $O1$ 离子附近, 配位了1个 $M2$ 和4个 $M3$ 离子(图4), 而离子键 $M2-O1$ 和 $M3-O1$ 的键长可近似的认为随着含水量的增加而线性增加(图5d中虚线为线性拟合).

2.4 林伍德石

在520km不连续面处, 瓦兹利石(β 高压相)会相变为林伍德石(γ 高压相), 林伍德石为地幔转换带下半部分(520~660km)最重要的硅酸盐矿物. 林伍德石具有面心立方的晶体结构(*Fd\bar{3}m*), 其中 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 阳离子分别在六配位的位置($1/2, 1/2, 1/2$)和四配位的位置($1/8, 1/8, 1/8$)上. 林伍德石晶体结构也同样可以融入大量的结晶水(Kohlstedt等, 1996), 其储水能力和瓦兹利石相当.

当有结构水进入其中后, 将会对林伍德石的晶体结构产生显著影响. 其晶胞体积随结晶水含量的变化关系见图6a中. 其含水量的测定都是通过二级

图5 结晶水含量对瓦兹利石的晶胞参数(a)、密度(b)、M3位置上的 Mg^{2+} 占有率(c)以及 M-O1 离子键长(d)的影响

源自 Kudoh 和 Inoue(1999)、Kohn 等(2002)、Jacobsen 等(2005)、Holl 等(2008)和 Ye 等(2010, 2011)

离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)实验进行. 这里选用Sakaki等(1982)报道的无水林伍德石体积, 是因为这是单晶XRD实验, 和其它含水样品的测量相一致. Smyth等(2003)报道的含水样品(ringby4 $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}=0.16\text{wt.}\%$, 图6a中的点2)的晶胞体积小于Sakaki等(1982)的无水样品体积; Kudoh等(2007)报道的含水样品($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}=0.2\text{wt.}\%$, 图6a中的点3)的体积则与无水样品的体积相一致; 而其他含水量更高的样品的晶胞体积则随着水含量的增加而呈现出明显的增加趋势. Panero(2010)通过理论计算, 得出了林伍德石结构中, 3种可能的氢离子取代机制对其晶胞体积的影响关系(图6a中实线: $\text{Mg}^{2+}=2\text{H}^+$; $\text{Si}^{4+}=4\text{H}^+$; $\text{Si}^{4+}=\text{Mg}^{2+}+2\text{H}^+$). 而对实验测得数据点进行线性拟合(图6a中虚线): 当含水量低于2wt.%时, 其线性增长斜率为 $0.96(\text{\AA}^3/\text{wt.}\%)$, 这与计算出 $\text{Mg}^{2+}=2\text{H}^+$ 的取代趋势相接近; 而含水量高于2wt.%时, 其线性增长斜

率则提升为 $3.3(\text{\AA}^3/\text{wt.}\%)$, 则与理论计算的 $\text{Si}^{4+}=4\text{H}^+$ 趋势相接近. 我们可得出结论; 当水含量低于2wt.%时, 林伍德石结构中仍以 $\text{Mg}^{2+}=2\text{H}^+$ 取代占主导; 而高于2wt.%时, $\text{Si}^{4+}=4\text{H}^+$ 取代机制将明显存在, 这有别于橄榄石和瓦兹利石中的氢取代机理. 该取代机理也在随后的脉冲中子衍射实验中(Purevjav等, 2014)得到了验证和支持.

通过SIMS实验还测定了Mg/Si阳离子比例(图6b), 线性拟合得出水含量每增加1wt.%, Mg/Si比例下降0.04, 这与Panero(2010)的GGA理论模型计算结果相一致. 同时, 结晶水也会使得林伍德石的密度降低(图6(c)), 水含量每增加1wt.%, 密度降低 0.049g/cm^3 , 这与水对瓦兹利石密度的影响程度是一致的.

3 状态方程

目前, 矿物物理学界对地幔硅酸盐矿物的状态

图6 结晶水含量对林伍德石的晶胞体积(a), Mg/Si 阳离子比例(b)和密度(c)的影响

1, Sasaki 等(1982); 2, Smyth 等(2003), ring by 4; 3, Kudoh 等(2007); 4, Smyth 等(2003), ring 4; 5, Kudoh 等(2000); 6, Inoue 等(1998); 7, Wang 等(2006); 8, Ye 等(2012); 9, Yusa 等(2000). 据 Ye 等(2012)

方程的研究, 大部分是利用金刚石压砧(Diamond Anvil Cell, DAC)结合同步X射线衍射实验, 在常温高压下, 测量DHMS相和NAMs含水相的等温体积模量(K_T)(Yusa 和 Inoue, 1997; Yusa 等, 2000; Ross 和

Crichton, 2001; Crichton和Ross, 2002; Kudoh等, 2002; Kuribayashi 等, 2003, 2004, 2008; Smyth 等, 2004; Manghnani 等, 2005, 2013; Holl 等, 2006, 2008; Ganskow等, 2010; Ye等, 2010, 2012). 另外, 也有部分研究通过高温高压结合原位测量技术测定了镁橄榄石及其无水高压相的热力学 P - V - T 状态方程(Meng 等, 1993, 1994; Gugot等, 1996; Li等, 2001; Katsura等, 2004, 2009a, 2009b; Couvy等, 2010). 目前, 还没有关于DHMS相和NAMs含水相的 P - V - T 状态方程的实验报道. 但是, 已有部分实验测定了这些含水的硅酸盐矿物在常压高温下的热膨胀系数(Pawley等, 1995; Inoue等, 2004; Ye等, 2009, 2011, 2012, 2013, 2015). 这也是结晶水对硅酸盐矿物热力学状态方程影响的重要完备和补充. 接下来, 我们将分别介绍含水的硅酸盐矿物在高压和高温条件下的实验测量.

3.1 高压下的体积模量

通过高压实验测量地幔硅酸盐矿物的体积模量, 常用的是Birch-Murnaghan状态方程:

$$P(V) = \frac{3K_{T0}}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (2)$$

V 与 V_0 分别是高压下和常压下硅酸盐矿物的体积, K_{T0} 是常压下的等温体积模量, K' 是高压下, 体积模量随压力的一阶导数. 我们在描述矿物材料高压的物理性质时, 常用到的两个物理量是体积模量 K_T 和压变系数 β , 它们的定义分别是

$$K_T = -V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (3)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (4)$$

可近似认为体积模量和压变系数互为倒数关系, 而体积模量在矿物物理中使用更广泛. 这里, 我们将介绍的上地幔含水矿物的等温体积模量的高压实验研究包括DHMS相(相A, 块硅镁石, 粒硅镁石, 斜硅镁石); 橄榄石及其含水高压相(瓦兹利石和林伍德石). 为了比较结构水对不同硅酸盐矿物体积模量的影响关系, 体积模量(K_{T0})随矿物密度的变化关系见

图7中.

Duffy等(1995)和Catti等(1995)测得的水镁石体积模量的结果在误差范围内是一致的. 对于相A, Crichton和Ross(2002)测得的 K_{T0} 数值显著小于Kudoh等(2002), Kuribayashi等(2003)和Holl等(2006)的测量值, 但其 K' 值明显高于后两者. 这种差别主要来自在进行状态方程数值拟合时采用了不同拟合方法, 而非实验测量数据的差异. 而关于粒硅镁石, 含F⁻样品的体积模量往往高于不含F⁻样品(Ross和Crichton, 2001; Friedrich等, 2002; Kuribayashi等, 2004). 这是因为通过F⁻=(OH)⁻阴离子取代, 可使得样品的密度增加, 结晶水含量降低, 进而增大体积模量. 而其中Fe²⁺(Fe³⁺)含量低, 不会对样品的体积模量产生明显影响. Crichton和Ross(2002)报道的斜硅镁石是不含Fe²⁺或F⁻的; Kuribayashi等(2004)报道的块硅镁石含F⁻量高达85%左右, 即F⁻/(F⁻+OH⁻)=85mol%, 这可使得其结晶水含量下降至约1.4wt.%. Manghnani等(2013)报道的橄榄石样品中含水量很低(≤ 0.8 wt.%), 其 K_{T0} 值与无水镁橄榄石样品(Kudoh和Takéuchi, 1985; Down等, 1996)之间差异不是很明显; 但在高压下, 其 K' 值将比无水样品明显增加, 这主要来自于H⁺离子的贡献. 另一方面, Abramson等(1997)测定的含

图7 硅酸盐矿物的等温体积模量(K_{T0})随密度的函数关系

水镁石: Duffy 等(1995), Catti 等(1995); 相A: Kudoh 等(2002), Crichton 和 Ross(2002), Kuribayashi 等(2003), Holl 等(2006); 块硅镁石: Kuribayashi 等(2008); 粒硅镁石: Ross 和 Crichton(2001), Friedrich 等(2002), Kuribayashi 等(2004); 斜硅镁石: Crichton 和 Ross(2002); 橄榄石: Kudoh 和 Takéuchi(1985), Down 等(1996), Abramson 等(1997), Manghnani 等(2013); 瓦兹利石: Yusa 和 Inoue(1997), Hazen 等(2000), Holl 等(2008), Ye 等(2013). 林伍德石: Hazen(1993), Meng 等(1994), Yusa 等(2000), Smyth 等(2004), Manghnani 等(2005), Ganskow 等(2010), Ye 等(2012). 图中Fo的数字表示样品中Fe/(Mg+Fe)的百分比含量, 例如Fo90: Forsterite 90%, Mg/(Mg+Fe)=90%

铁量10%的橄榄石样品要比纯镁样品的密度和体积模量要高, 见图7中Fo90数据点.

尽管铁和氟离子会对样品的密度和体积模量产生影响, 但是从总体趋势上讲, 水镁石-橄榄石DHMS相的等温体积模量 K_{T0} 与密度之间存在较好的线性拟合关系(图7中实线), 这一关系符合了Birch定律. 密度每增加0.1g/cm³, K_{T0} 增加约10GPa. 另一方面, 从水镁石到镁橄榄石, 结晶水的含量也是随着硅酸盐矿物密度的增加而降低, 因此我们从结晶水含量的角度出发, 也可以认为 K_{T0} 随着水含量的增加而降低, 每增加1wt.%的结晶水, 该系列高含水硅酸盐矿物的等温体积模量降低约2.5GPa, 即2%(相比较于无水镁橄榄石而言).

对于橄榄石及其高压相瓦兹利石和林伍德石而言, 因为相变以后密度增加, 体积模量也会显著增加(Hazen, 1993; Hazen等, 2000; Meng等, 1994). 但是, 当有结晶水加入后(瓦兹利石和林伍德石的结晶水含量可高达3wt.%左右), 会使得体积模量明显的降低. Ye等(2010, 2012)通过分别对含水瓦兹利石和林伍德石高压实验的总结发现: 结晶水含量每增加1wt.%, K_{T0} 将降低12GPa. 另一方面, 结晶水的加入可使得 K' 增大, 这和含水橄榄石测量结果相一致; 但由于不同实验之间存在着不同的系统误差, 结晶水含量对 K' 的定量影响关系目前尚不能精确约束. 图5b和6c中显示了含水瓦兹利石和林伍德石体系中, 密度与结晶水含量之间的线性关系. 通过该线性关系的转换, 接下来, 我们将讨论体积模量与密度之间的关系:

(1) 对于不含铁的橄榄石高压相, 在含水的瓦兹利石(Yusa和Inoue, 1997; Holl等, 2008; Ye等, 2010)和林伍德石(Yusa等, 2000; Ye等, 2012)之间, 也同样存在较好的体积模量-密度线性拟合关系(图7中虚线). 密度每增加0.1g/cm³, K_{T0} 增加约18GPa. (2) 对于含铁且含水的林伍德石样品, Smyth等(2004), Manghnani等(2005)和Ganskow等(2010)在高压下也做了测量, 见图7中数据点Fo77、Fo61和Fo51(定义见上述的橄榄石Fo90). Fo对应的数值越低, 含铁量约高, 则数据点越向右偏离(高密度方向), 铁可使得样品密度明显增加. 而铁对体积模量的影响作用远小于结晶水的影响: 含铁量每增加10mol%, 体积模量才增加1GPa(小于1%).

无论是水镁石-橄榄石体系的DHMS相, 还是橄

榄石NAMs的含水高压相, 体积模量都随着结晶水含量的增加而显著降低, 或者说压变系数随着水含量的增加而增加, 即结晶水使得矿物材料的物性变软易于压缩. 橄榄石, 瓦兹利石和林伍德石原为无水的硅酸盐矿物 Mg_2SiO_4 . 当质子(H^+)通过金属阳离子取代进入晶格后, 会在原先的晶格位置上形成空位缺陷, H^+ 体积远远小于 Mg^{2+} 体积. 而这一取代发生后, 晶胞体积增加, 密度降低, 高压下晶格结构更容易被压缩.

3.2 高温下的热膨胀系数

高温实验中, 我们常用热膨胀系数 α 来表述矿物材料的物理性质, 定义是:

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5)$$

人们通常采用Fei (1995)提出的表达式:

$$\alpha = a_0 + a_1 \cdot T + \frac{a_2}{T^2}. \quad (6)$$

在高温下, 式(6)中 T^{-2} 项数值变得比较小, 通常被忽略, 因而只考虑了 a_0 和 a_1 项. 热膨胀系数与温度之间近似为线性函数关系. 系数 a_0 和 a_1 的数量级分别是 10^{-5}K^{-1} 和 10^{-8}K^{-2} , 所以在某一特定的高温范围内, 热膨胀系数也可以进一步近似为不随温度变化的常数 a_0 , 即平均热膨胀系数.

人们对这些含水的硅酸盐矿物的高温下热膨胀系数的测定实验, 要比高压下体积模量的测定明显偏少. 其中一方面的重要工作是Ye等(2009, 2011, 2012, 2013, 2015)通过一系列的单晶XRD衍射实验, 研究了含水镁橄榄石, 瓦兹利石, 林伍德石, 以及粒硅镁石和斜硅镁石常压下热膨胀系数, 测量温度范围从130~850K左右. 低温条件通过液氮冷却, 而高温条件通过电阻丝加热实现; 在900K左右高温(常压)下, 单晶往往会发生裂解从而影响单晶衍射实验的进行. 另外, Pawley等(1995)和Inoue等(2004)也通过粉末XRD衍射分别测定了相A和橄榄石含水高压相的热膨胀系数(常温高压下); Suzuki等(1979, 1980), Inoue等(2004), Trots等(2012)也对橄榄石及其高压相的热膨胀系数做了相关的实验研究.

为了比较结晶水对矿物热膨胀系数的影响规律, 我们将含水的硅酸盐矿物的在高温下平均热膨胀系数随密度变化的函数关系展示于图8中. 对于斜硅镁

石, Ye等(2013)同时测定了不含铁以及含铁量4.1 mol%的组分, 发现含铁样品的热膨胀系数要比不含铁的组分要小5%. Kroll等(2012)也揭示在Mg-Fe橄榄石体系中, Fe含量可使得橄榄石的热膨胀系数降低. 这与高压下Fe的影响作用相一致: Fe可使得体积模量增加, 即压变系数降低(Hazen, 1993; Hazen等, 2000; Abramson等, 1997). 关于镁橄榄石, Ye等(2009)测定了无水 and 含水量约0.9wt.%(含水饱和)两个样品的热膨胀系数. 其中, 含水样品的热膨胀系数要比无水样品的高出3%. 对于无水镁橄榄石的高温研究有很多, 例如最近的Kroll等(2012)和Trots等(2012). 这些实验得出的结果一致性很好, 图8中仅以Ye等(2009)为代表.

因此, 水镁石-镁橄榄石系列DHMS相的热膨胀系数与密度之间也同样有着较好的线性递减关系(图8中实线), 即高温下的Birch定律. 通过密度与结晶水之间的线性关系(Ye等, 2015), 我们也同样可以得出; 对于该系列的DHMS相, 热膨胀系数随着结晶水的含量的增加而呈现出较好的线性增长关系, 每增加1 wt.%的结晶水, 热膨胀系数增加约3%(相对于无水镁橄榄石而言).

对于无水的瓦兹利石和林伍德石, Ye等(2009)测得的结果与Suzuki等(1979, 1980)以及Trots等(2012)测得的结果符合的很好; 然而Inoue等 (2004)与上述结果之间存在着明显差异, 因此在图8中没有展示.

图8 硅酸盐矿物矿物的平均热膨胀系数(α_0)随密度的函数关系

水镁石: Fukui 等(2003); 相 A: Pawley 等(1995); 粒硅镁石: Ye 等(2015); 斜硅镁石: Ye 等(2013); 镁橄榄石: Ye 等(2009); 瓦兹利石: Suzuki 等(1980); Ye 等(2009, 2011); Trots 等(2012). 林伍德石: Suzuki 等(1979), Ye 等(2009, 2012)

高温下, 镁橄榄石及其无水高压相的热膨胀系数与密度之间也同样符合了Birch定律(图8中点线).

当瓦兹利石和林伍德石中加入结晶水后, 密度降低, 热膨胀系数也显著增加(图8中虚线, 含水瓦兹利石/林伍德石). 当结晶水含量每增加1wt.%时, 瓦兹利石和林伍德石的热膨胀系数分别增加约8%/10%左右(Ye等, 2009, 2011, 2012). 这里通过高温实验得到的结晶水对热膨胀系数的影响作用, 同先前论述的高压下结晶水对压变系数的影响作用(Holl等, 2008; Ye等, 2011, 2012), 还有通过布里渊实验测得的结晶水对弹性(体积)模量的影响作用(Mao等, 2008)是一致的: 结晶水可使得热膨胀系数和压变系数增加, 体积模量和弹性模量降低. 需要说明的是, Inoue等(2004)通过粉末XRD衍射实验发现, 结晶水可使得瓦兹利石和林伍德石的热膨胀系数降低, 这与上述的高温实验和高压实验得出的结论相反.

常压下, 含水瓦兹利石在600K以上的高温将发生脱水作用, 其晶胞参数与晶体结构也会变为无水时的情况(Ye等, 2011). 而含水林伍德石在600K的高温会发生“不可逆性的热膨胀”: 冷却至室温时, (1) 晶胞体积会显著的大于初始加温之前的体积(Ye等, 2009); (2) 晶体内部的SiO₄硅氧四面体体积明显增大(Ye等, 2012), 而含水瓦兹利石在整个加热过程中无此变化(Ye等, 2009, 2011). Ye等(2012)通过对含水林伍德石的高温结晶学研究发现, 当“不可逆性的热膨胀”发生时, 一小部分的H⁺离子(不超过10%)进入Si⁴⁺位置, 而被取代出来的Si⁴⁺离子将迁徙到其他空位位置, 如(1/2, 1/2, 0). 即使再冷却至室温, Si⁴⁺无不能回到原位. 由于只有很少部分离子发生上述变化, 因此从整体上造成尖晶石结构的改变. 这一高温结果也吻合了先前论述的晶体结构研究的结果: 在含水林伍德石晶格中, H⁺离子除了取代Mg²⁺外, 还可以取代Si⁴⁺的.

3.3 对 410km 界面的启示

我们已经讨论了镁橄榄石和含水Mg₂SiO₄瓦兹利石的密度(ρ_0), 等温体积模量(K_{T0})和热膨胀系数(α). 接下来, 我们将利用这些实验所得数据进一步讨论在上地幔以及410km界面附近橄榄石和瓦兹利石的密度, 体积模量与地震波速的差异, 并由此推测410km以下的转换带中, 瓦兹利石可能的含水量.

我们可以计算出高温高压下的 $\rho(P, T)$ 和 $K_T(P, T)$:

$$\rho(P, T) = \rho_0 \times [1 + P/K_T - \alpha(T - T_0)]. \quad (7)$$

$$K_T(P, T) = K_{T0} + K' \times P + (\partial K_T / \partial T) \times (T - T_0). \quad (8)$$

通过高温高压实验, Li等(1998)和Couvry等(2010)分别测定了无水瓦兹利石和镁橄榄石的等温体积模量随温度的一阶导数($\partial K_T / \partial T$)为: -0.012 GPa/K与-0.011 GPa/K. 这里近似认为结晶水含量对瓦兹利石的 $\partial K_T / \partial T$ 无影响. 绝热体积模量(K_S)与等温体积模量(K_T)之间存在着如下关系:

$$K_S = K_T \times (1 + \alpha \cdot \gamma \cdot T). \quad (9)$$

公式中的 γ 是古雷森(Grüneisen)系数(Chopelas, 1991). 通过式(10), 我们便可以计算高温高压下, 矿物的地震波体积声速:

$$V_\phi(P, T) = \sqrt{\frac{K_S(P, T)}{\rho(P, T)}}. \quad (10)$$

结合高温高压实验数据和PREM模型中提出的地幔温度-压力曲线关系(Dziewonski 和 Anderson 1981), 可以计算出在上地幔对应的压力温度条件下, 镁橄榄石和不同含水量的瓦兹利石的密度 ρ (图9a)和地震体积声速 V_ϕ (图9b)随深度变化的关系曲线. 因为橄榄石的储水能力远小于瓦兹利石, 我们这里近似认为410km附近的橄榄石是无水的. 对于瓦兹利石, Ye等(2011)考虑了3种情况: (1) 不含水; (2) 含水量1.66wt.%; (3) 含水量2.8wt.%. 在410km不连续面处, 这3种情况相对于无水镁橄榄石而言, 密度的突变分别为7.3%、4.3%和3.1%; 体积声速的突变分别为8.2%、6.5%和2.7%. 结晶水使得瓦兹利石在地幔深部的密度和体积声速明显降低.

根据“原生地幔岩”pyrolite成分体系(Ringwood 1966; Anderson 2007), 橄榄石及其高压相(瓦兹利石和林伍德石)分别占据了上地幔和地幔转换带体积的60%左右. 而在410km界面附近的另外40%组分几乎是石榴石, 410km界面处地震波速的突变来自于橄榄石(a)向瓦兹利石(b)的相变. 加入组分60%的因素后, Ye等(2011)计算出对于瓦兹利石不同含水量的情况下, 410km不连续面对应的地震声速突变值($(V_{\phi b} - V_{\phi a}) / V_{\phi a}$, %), 并与先前Inoue等(2004)和Mao等(2008)的结果作了比较(图9c). Inoue等(2004)和Ye等(2011)采用的是高温高压XRD衍射实验测定的结果; Mao等(2008)采用的是常温高压下布里渊弹性测量的结果.

图9 镁橄榄石与含水瓦兹利石的密度(a)、地震体积声速(b)随地幔深度的函数关系曲线以及(c)结晶水含量对410km处($P=13.5\text{GPa}$, $T=1673\text{K}$)地震声速突变的影响
(修改自 Ye 等, 2011)

Benz和Vidale(1993), Nolet等(1994)通过地震观测发现410km界面处的地震体积声速的突变值为4.6%(图9c中水平实线), 该地震观测结果与这三项实验研究的结果相比较, 对应得到的瓦兹利石的含水量分别约为1.5wt.%(Inoue等, 2004), 0.4wt.%(Mao等, 2008), 1wt.%(Ye等, 2011). 从Inoue等(2004)和Ye等(2011)的高温高压实验预测出的含水量明显高于从Mao等

(2008)得到的结果.

4 结语

板块俯冲是将地表水带入地球深部的唯一动力学过程. 在向下俯冲的过程中, 板块中富含结晶水的蛇纹石会在高温下发生脱水分解, 产生一系列的致密富含水硅酸盐矿物DHMS, 典型的有相A, 粒硅镁石和斜硅镁石. 这3种矿物都是水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)-橄榄石(Mg_2SiO_4)系列的DHMS相, 其化学成分上可认为是水镁石和橄榄石按照不同比例的混合, 结构水含量范围是3~12wt.%. 相比较于橄榄石而言, 结构水可使得其密度降低, 热膨胀系数和压变系数增大, 古雷森系数(Grüneisen number)降低(Ye等, 2015). 这些DHMS是潜在的“搬运工”, 将俯冲板块中的水带入地幔转换带.

另一方面, 橄榄石及其在转换带中的高压相(瓦兹利石和林伍德石)虽然是名义上无水矿物, 本身分子式中不含水; 但可以通过氢离子(H^+)取代, 造成晶格中阳离子空位缺陷而含水. 橄榄石和瓦兹利石中的取代方式为 $\text{Mg}^{2+}=2\text{H}^+$, 而林伍德石中还存在着另一种取代方式 $\text{Si}^{4+}=4\text{H}^+$. 橄榄石的储水能力有限(<0.9 wt.%), 但瓦兹利石和林伍德石的储水能力却可以高达3wt.%左右, 同时这两种高压相矿物占据了转换带(410~660km)体积的60~70%, 这就使得地幔转换带的最高含水量为地表水总量的7~8倍, 因而成为地球深部最重要的储水层.

结构水的加入, 也对瓦兹利石和林伍德石的晶体结构和热力学性质产生了显著影响. 每增加1wt.%, 瓦兹利石和林伍德石的密度降低1.3~1.4%, 热膨胀系数增加8~10%, 等温体积模量(K_{T0})下降7~9%, 同时也会显著降低地震波速. 通过高温高压实验数据的模拟, 我们发现当转换带中瓦兹利石的含水量约为1wt.%时, 可使得实验模拟出来的410km处, 由橄榄石-瓦兹利石相变造成的地震体积声速突变值与地震观测的结果相吻合.

关于地幔转换带中水循环过程的研究, 仍然有不少科学问题有待于以后的深入探索, 例如: (1) 斜硅镁石和粒硅镁石作为蛇纹石的高温分解产物, 在高温高压下的化学热稳定性如何? 是否真的能将俯冲板块中的水带入410km以下的转换带? 这将对我

们研究西太平板块俯冲过程中的物质变化提供有力的实验约束与证据. (2) 转换带中的结构水对橄榄石-瓦兹利石-林伍德石这系列相变规律有何影响? 需要高温高压实验的精确约束. (3) 520km界面作为瓦兹利石和林伍德石的分界面, 如果地幔转换带含水的话, 那水在这两种矿物之间怎样分布? 配分关系如何?

致谢 感谢郑永飞主编的邀请, 金振民老师和两位评审专家为本文的改进提供了宝贵意见和建议.

参考文献

- 费英伟. 2002. 地幔中的相变和地幔矿物学. 戴宝章, 译. 见: 张有学, 尹安, 编. 地球的结构, 演化和动力学. 北京: 高等教育出版社. 45–85
- 金振民. 1993. 上地幔相变动力学. 见: 肖庆辉, 李晓波, 刘树臣, 编. 当代地质科学前沿: 我国今后值得重视的前沿研究领域. 武汉: 中国地质大学出版社. 121–130
- 金振民, 张忠杰, 吴耀, 田小波. 2013. 地幔转换带和研究方法. 见: 丁仲礼, 主编. 固体地球科学研究方法. 北京: 科学出版社. 402–434
- 杨翠平, 金振民, 吴耀. 2010. 地幔转换带中的水及其地球动力学意义. 地学前缘, 17: 114–123
- 周春银, 金振民, 章军锋. 2010. 地球深部研究的重要方向. 地学前缘, 17: 90–113
- Abramson E H, Brown J M, Slutsky L J, Zaug J. 1997. The elastic constants of San Carlos olivine to 17 GPa. *J Geophys Res*, 102: 12253–12263
- Anderson D L. 2007. *New Theory of the Earth*. Cambridge: Cambridge University Press
- Bell D R, Rossman G R. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391–1397
- Benz H M, Vidale J E. 1993. Sharpness of upper-mantle discontinuities determined from high-frequency reflections. *Nature*, 365: 147–150
- Berry A J, James M. 2001. Refinement of hydrogen positions in synthetic hydroxyl-clinohumite by powder neutron diffraction. *Am Miner*, 86: 181–184
- Berry A J, James M. 2002. Refinement of hydrogen positions in natural chondrodite by powder neutron diffraction: Implications for the stability of humite minerals. *Mineral Mag*, 66: 441–449
- Berry A J, Hermann J, O'Neil H St.C, Foran G J. 2005. Fingerprinting the water site in mantle olivine. *Geology*, 33: 869–872
- Berry A J, Walker A M, Hermann J, O'Neil H St.C, Foran G J, Gale J D. 2007. Titanium substitution mechanism in forsterite. *Chem Geol*, 242: 176–186
- Bolfan-Casanova N. 2005. Water in the Earth's mantle. *Mineral Mag*, 69: 229–257
- Cámara F. 1997. New data on the structure of norbergite: Location of hydrogen by X-ray diffraction. *Can Mineral*, 35: 1523–1530
- Catti M, Ferraris G, Hull S, Pavese A. 1995. Static compression and H disorder in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, to 11 GPa: A powder neutron diffraction study. *Phys Chem Miner*, 22: 200–206
- Chopelas A. 1991. Thermal properties of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy: Implications for the mantle at 410 km depth. *J Geophys Res*, 96: 11817–11829
- Couvy H, Chen J, Drozd V. 2010. Compressibility of nanocrystalline forsterite. *Phys Chem Miner*, 37: 343–351
- Crichton W A, Ross N L. 2002. Equation of state of dense hydrous magnesium silicate phase A, $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$. *Am Miner*, 87: 333–338
- Down R T, Zha C S, Duffy T S, Finger L W. 1996. The equation of state of Forsterite to 17.2 GPa and effects of pressure media. *Am Miner*, 81: 51–55
- Duffy T S, Shu J, Mao H K, Hemley R J. 1995. Single-crystal X-ray diffraction of brucite to 14 GPa. *Phys Chem Miner*, 22: 277–281
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference Earth model. *Phys Earth Planet Inter*, 25: 297–356
- Faust J, Knittle E. 1994. Static compression of chondrodite: Implications for water in the upper mantle. *Geophys Res Lett*, 21: 837–838
- Friedrich A, Lager G A, Kunz M, Chakoumakos B C, Smyth J R, Schultz A J. 2001. Temperature-dependent single-crystal neutron diffraction study of natural chondrodite and clinohumite. *Am Miner*, 86: 981–989
- Friedrich A, Lager G A, Ulmer P, Kunz M, Marshall W G. 2002. High-pressure single-crystal X-ray and powder neutron study of F, OH/OD-chondrodite: Compressibility, structure, and hydrogen bonding. *Am Miner*, 87: 931–939
- Fu B, Touret J L R, Zheng Y F. 2001. Fluid inclusions in coesite-bearing eclogites and jadeite quartzite at Shuanghe, Dabie Shan, China. *J Metamorph Geol*, 19: 529–545
- Fujino K, Takuchi Y. 1978. Crystal chemistry of titanian chondrodite and titanian clinohumite of high-pressure origin. *Am Miner*, 63: 535–543
- Fukui T, Ohtaka, O, Suzuki T, Funakoshi K. 2003. Thermal expansion of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucite under high pressure and pressure dependence of entropy. *Phys Chem Miner*, 17: 416–419
- Ganskow G, Ballaran T B, Langenhorst F. 2010. Effect of iron on the compressibility of hydrous ringwoodite. *Am Miner*, 95: 747–753
- Germán R J, Quintal B M, Tobias M, Guarracino L, Jänicke R, Steeb H, Holliger K. 2015. Energy dissipation of P- and S-waves in fluid-saturated rocks: An overview focusing on hydraulically connected fractures. *J Earth Sci*, 26: 785–790
- Gibbs G V, Ribbe P H. 1969. The crystal structures of the humite minerals: I. Norbergite. *Am Miner*, 54: 376–390
- Gibbs G V, Ribbe P H, Anderson C P. 1970. The crystal structure of the humite minerals. II. Chondrodite. *Am Miner*, 55: 1182–1194
- Guyot F, Wang Y, Gillet P, Richard Y. 1996. Quasi-harmonic computations of thermodynamic parameters of olivines at high-pressure and high-temperature. A comparison with experiment data. *Phys Earth Planet Inter*, 98: 17–29

- Hazen R M. 1993. Comparative compressibilities of silicate spinels: Anomalous behavior of $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. *Science*, 259: 206–209
- Hazen R M, Weinberger M B, Yang H, Prewitt C T. 2000. Comparative high-pressure crystal chemistry of wadsleyite, β $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$, with $x=0$ and 0.25. *Am Miner*, 85: 117–120
- Hirschmann M M, Kohlstedt D. 2012. Water in Earth's mantle. *Phys Today*, 65: 40–45
- Holl C M, Smyth J R, Manghnani M H, Amulele G M, Sekar M, Frost D J, Prakapenka V B, Shen G. 2006. Crystal structure and compression of an iron-bearing Phase A to 33 GPa. *Phys Chem Miner*, 33: 192–199
- Holl C M, Smyth J R, Jacobsen S D, Frost D J. 2008. Effect of water on the structure and compressibility of wadsleyite β (Mg_2SiO_4). *Am Miner*, 93: 598–607
- Hushur A, Manghnani M H, Smyth J R, Nestola F, Frost D J. 2009. Crystal chemistry of hydrous forsterite and its vibrational properties up to 41 GPa. *Am Miner*, 94: 751–760
- Inoue T, Yurimoto H, Kudoh Y. 1995. Hydrous modified spinel, $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$: A new water reservoir in the mantle transition region. *Geophys Res Lett*, 22: 117–120
- Inoue T, Weidner D J, Northrup P A, Parise J B. 1998. Elastic properties of hydrous ringwoodite (γ -phase) in Mg_2SiO_4 . *Earth Planet Sci Lett*, 160: 107–113
- Inoue T, Tanimoto Y, Irifune T, Suzuki T, Fukui H, Ohtaka O. 2004. Thermal expansion of wadsleyite, ringwoodite, hydrous wadsleyite, and hydrous ringwoodite. *Phys Earth Planet Inter*, 143–144: 279–290
- Jacobsen S D, Demouchy S, Frost D J, Ballaran T B, Kung J. 2005. A systematic study of OH in hydrous wadsleyite from polarized FTIR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction: Oxygen sites for hydrogen storage in Earth's interior. *Am Miner*, 90: 61–70
- Kanzaki M. 1989. High pressure phase relations in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *EoS*, 70: 508
- Kanzaki M. 1991. Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone. *Phys Earth Planet Inter*, 66: 307–312
- Katsura T, Yokoshi S, Song M, Kawabe K, Tsujimura T, Kubo A, Ito E, Tange Y, Tomioka N, Saito K, Nozawa A, Funakoshi K I. 2004. Thermal expansion of Mg_2SiO_4 ringwoodite at high pressure. *J Geophys Res*, 109: B12, doi: 10.1029/2004JB003094
- Katsura T, Shatskiy A, Manthilake M A G M, Zhai S, Fukui H, Yamazaki D, Matsuzaki T, Yoneda A, Ito E, Kuwata A, Ueda A, Nozawa A, Funakoshi K I. 2009a. Thermal expansion of forsterite at high pressures determined by *in situ* X-ray diffraction: The adiabatic geotherm in the upper mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 174: 86–92
- Katsura T, Shatskiy A, Manthilake M A G M, Zhai S, Yamazaki D, Matsuzaki T, Yoshino T, Yoneda A, Ito E, Sugita M, Tomioka N, Nozawa A, Funakoshi K I. 2009b. *P-V-T* relations of wadsleyite determined by *in situ* X-ray diffraction in a large-volume high-pressure apparatus. *Geophys Res Lett*, 36: L11307, doi: 10.1029/2009GL038107
- Kawamoto T, Yoshikawa M, Kumagai Y, Mirabueno M, Okuno M, Kobayashi T. 2013. Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subduction slab. *Proc Natl Acad Sci USA*, 110: 9663–9668
- Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. 1996. Solubility of water in the α , β , and γ Phases of $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib Mineral Petrol*, 123: 345–357
- Kohn S C, Brooker R A, Frost D J, Slesinger A E, Wood B J. 2002. Ordering of hydroxyl defects in hydrous wadsleyite (β - Mg_2SiO_4). *Am Miner*, 87: 293–301
- Kroll H, Kirfel A, Heinemann R, Barbier B. 2012. Volume thermal expansion and related thermophysical parameters in the Mg, Fe olivine solid-solution series. *Eur J Mineral*, 24: 935–956
- Kudoh Y, Takéuchi Y. 1985. The crystal structure of forsterite Mg_2SiO_4 under high Pressure up to 149 kbar. *Z Kristallogr*, 171: 291–302
- Kudoh Y, Inoue Y. 1999. Mg-vacant structural modules and dilution of the symmetry of hydrous wadsleyite, β - $\text{Mg}_{2-x}\text{SiH}_{2x}\text{O}_4$ with $0.00 \leq x \leq 0.25$. *Phys Chem Miner*, 26: 382–388
- Kudoh Y, Nagase T, Sasaki S, Tanaka M, Kanzaki M. 1995. Phase F, a new hydrous magnesium silicate synthesized at 1000°C and 17 GPa: Crystal structure and estimated bulk modulus. *Phys Chem Miner*, 22: 295–299
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Mizobata H, Ohtani E. 2000. Structure and cation disorder of hydrous ringwoodite, γ - $\text{Mg}_{1.89}\text{Si}_{0.98}\text{H}_{0.30}\text{O}_4$. *Phys Chem Miner*, 27: 474–479
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Kagi H, Sasaki S, Tanaka M. 2002. High-pressure structural study of phase-A, $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$ using synchrotron radiation. *J Phys Condens Mat*, 14: 10491–10495
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Mizobata H, Ohtani E, Sasaki S, Tanaka M. 2007. Pressure dependence of u parameter in ringwoodite up to 7.9 GPa. *J Mineral Petrol Sci*, 102: 8–11
- Kunz M, Lager G A, Burgi H B, Fernandez-Diaz M T. 2006. High-temperature single-crystal neutron diffraction study of natural chondrodite. *Phys Chem Miner*, 33: 17–27
- Kuribayashi T, Kudoh Y, Kagi H. 2003. Compressibility of phase A, $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}_{14}$ up to 11.2 GPa. *J Mineral Petrol Sci*, 98: 215–234
- Kuribayashi T, Kagi H, Tanaka M, Akizuki M, Kudoh Y. 2004. High-pressure single crystal X-ray diffraction and FT-IR observation of natural chondrodite and synthetic OH-chondrodite. *J Mineral Petrol Sci*, 99: 118–129
- Kuribayashi T, Tanaka M, Kudoh Y. 2008. Synchrotron X-ray analysis of norbergite $\text{Mg}_{2.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}\text{Si}_{0.99}\text{O}_4(\text{OH}_{0.31}\text{F}_{1.69})$ structure at high pressure up to 8.2 GPa. *Phys Chem Miner*, 35: 559–568
- Lemarie C, Kohn S C, Brooker R A. 2004. The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: A polarized infrared spectroscopic study. *Contrib Mineral Petrol*, 147: 48–57
- Li B, Liebermann R C, Weidner D J. 1998. Elastic moduli of wadsleyite (β - Mg_2SiO_4) to 7 Gigapascals and 873 Kelvin. *Science*, 281: 675–677

- Li B, Liebermann R C, Weidner D J. 2001. P - V - V_p - V_s - T measurements on wadsleyite to 7 GPa and 873 K: Implications for the 410-km seismic discontinuity. *J Geophys Res*, 106: 30579–30591
- Liu L G. 1986. Phase Transformations in serpentine at high pressures and temperatures and implications for subducting lithosphere. *Phys Earth Planet Inter*, 42: 255–262
- Liu F L, Xu Z Q. 2004. Fluid inclusions hidden in coesite-bearing zircons in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from southwestern Sulu terrane in eastern China. *Chin Sci Bull*, 49: 396–404
- Manghnani M H, Amulele G, Smyth J R, Holl C M, Shen G, Prakapenka V. 2005. Equation of state of hydrous Fo90 ringwoodite to 45 GPa by synchrotron powder diffraction. *Mineral Mag*, 69: 317–324
- Manghnani M H, Hushur A, Smyth J R, Nestola F, Dera P, Sekar M, Amulele E, Frost D J. 2013. Compressibility and structural stability of two variably hydrated olivine samples (Fo97Fa3) to 34 GPa by X-ray diffraction and Raman Spectroscopy. *Am Miner*, 98: 1972–1979
- Mao Z, Jacobsen S D, Jiang F, Smyth J R, Holl C M, Duffy T S. 2008. Elasticity of hydrous wadsleyite to 12 GPa: Implications for Earth's transition zone. *Geophys Res Lett*, 35: L21305, doi: 10.1029/2008GL035618
- Matveev S, O'Neill H St.C, Ballhaus C, Taylor W R, Green D H. 2001. Effect of silica activity on OH⁻ IR spectra of olivine: Implications for low-SiO₂ mantle metasomatism. *J Petrol*, 42: 721–729
- Meng Y, Weidner D J, Gwanmesia G D, Liebermann R C, Vaughan M T, Wang Y, Leinenweber K, Pacalo R E, Yeganeh-Haeri A, Zhao Y. 1993. *In situ* high P - T X ray diffraction studies on three polymorphs (a, b, g) of Mg₂SiO₄. *J Geophys Res*, 98: 22199–22207
- Meng Y, Fei Y, Weidner D J, Gwanmesia G D, Hu J. 1994. Hydrostatic compression of γ -Mg₂SiO₄ to mantle pressures and 700 K: Thermal Equation of State and related thermoelastic properties. *Phys Chem Miner*, 21: 407–412
- Mosenfelder J L, Deligne N I, Asimow P D, Rossman G R. 2006. Hydrogen incorporation in olivine from 2 to 12 GPa. *Am Miner*, 91: 285–294
- Nagai T, Hattori T, Yamanaka T. 2000. Compression mechanism of brucite: An investigation by structural refinement under pressure. *Am Miner*, 85: 760–764
- Ni H W, Liu Y, Wang L, Zhang Y. 2009. Water speciation and diffusion in haploandesitic melts at 743–873 K and 100 MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 3630–3641
- Ni H W, Xu Z, Zhang Y. 2013. Hydroxyl and molecular H₂O diffusivity in a haploandesitic melt. *Geochim Cosmochim Acta* 103: 36–48
- Nolet G, Grand S P, Kennett B L. 1994. Seismic heterogeneity in the upper mantle. *J Geophys Res*, 99: 23753–23766
- Ohtani E. 2005. Water in the mantle. *Elements*, 1: 25–30
- Ohtani E, Mizobata H, Kudoh Y, Nagase T. 1997. A new hydrous silicate, a water reservoir, in the upper part of the lower mantle. *Geophys Res Lett*, 24: 1047–1050
- Ohtani E, Toma M, Litasov K, Kubo T, Suzuki A. 2001. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 124: 105–117
- Otsuka K, Karato S I. 2011. Control of the water fugacity at high pressures and temperatures: Applications to the incorporation mechanisms of water in olivine. *Phys Earth Planet Inter*, 189: 27–33
- Ottoloni L, Cmara F, Bigi S. 2000. An investigation of matrix effects in the analysis of fluorine in humite-group minerals by EMPA, SIMS, and SREF. *Am Miner*, 85: 89–102
- Panero W R. 2010. First principles determination of the structure and elasticity of hydrous ringwoodite. *J Geophys Res*, 115: B03203, doi: 10.1029/2008JB006282
- Pawley A R, Redfern S A T, Wood B J. 1995. Thermal expansivities and compressibilities of hydrous phases in the system MgO-SiO₂-H₂O: Talc, phase A and 10-Å phase. *Contrib Mineral Petrol*, 122: 301–307
- Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeil 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
- Purevjav N, Okuchi T, Tomioka N, Abe J, Harjo S. 2014. Hydrogen site analysis of hydrous ringwoodite in mantle transition zone by pulsed neutron diffraction. *Geophys Res Lett*, 41: 6718–6724
- Ribbe P H, Gibbs G V. 1971. Crystal structures of the humite minerals: III. Mg/Fe Ordering in humite and its relation to other ferromagnesian silicates. *Am Miner*, 56: 1155–1173
- Ringwood A E. 1966. The chemical composition and origin of the Earth. In: Hurley P M, ed. *Advances in Earth Science*. Cambridge: M.I.T. Press. 287–356
- Ringwood A E, Major A. 1967. High-pressure reconnaissance investigations in system Mg₂SiO₄-MgO-H₂O. *Earth Planet Sci Lett*, 2: 130–133
- Robinson K, Gibbs G V, Ribbe P H. 1973. The crystal structure of the humite minerals IV. Clinohumite and titanoclinohumite. *Am Miner*, 58: 43–49
- Ross N L, Crichton W A. 2001. Compression of synthetic hydroxyl-clinohumite [Mg₉Si₄O₁₆(OH)₂] and hydroxylchondrodite [Mg₅Si₂O₈(OH)₂]. *Am Miner*, 86: 990–996
- Sasaki S, Prewitt C T, Sato Y, Ito E. 1982. Single-crystal X-ray study of gamma Mg₂SiO₄. *J Geophys Res*, 87: 7829–7832
- Schmandt B, Jacobsen S D, Becker T W, Liu Z, Dueker K G. 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science*, 344: 1265–1268
- Shen A, Keppler H. 1995. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000°C and 10 kbars: Direct observation of water speciation in a diamond anvil cell. *Am Miner*, 80: 1335–1338
- Shen T, Hermann J, Zhang L, Padron-Navarta J A, Chen J. 2014. FTIR spectroscopy of Ti-chondrodite, Ti-clinohumite and olivine in deeply subducted serpentinites and implications for the deep water cycle. *Contrib Mineral Petrol*, 167, doi: 10.1007/s00410-014-0992-8
- Smyth J R. 1987. β -Mg₂SiO₄: A potential host for water in the mantle? *Am Miner*, 72: 1051–1055

- Smyth J R. 1994. A crystallographic model for hydrous wadsleyite: An ocean in the Earth's interior? *Am Miner*, 79: 1021–1025
- Smyth J R, Jacobsen S D. 2006. Nominally anhydrous minerals and Earth's deep water cycle, 168, 1–11. Monograph Series. Washington D C: American Geophysical Union
- Smyth J R, Holl C M, Frost D J, Jacobsen S D, Langenhorst F, McCammon C A. 2003. Structural systematics of hydrous ringwoodite and water in the Earth's interior. *Am Miner*, 88: 1402–1407
- Smyth J R, Holl C M, Frost D J, Jacobsen S D. 2004. High pressure crystal chemistry of hydrous ringwoodite and water in the Earth's interior. *Phys Earth Planet Inter*, 143–144: 271–278
- Smyth J R, Frost D J, Nestola F, Holl C M, Bromiley G. 2006. Olivine hydration in the deep upper mantle: Effects of temperature and silica activity. *Geophys Res Lett*, 33: L15301, doi: 10.1029/2006GL026194
- Stolper E M. 1982. The speciation of water in silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 46: 2609–2620
- Su W, You Z D, Cong B L, Ye K, Zhong Z Q. 2002. Cluster of water molecules in garnet from ultrahigh-pressure eclogite. *Geology*, 30: 611–614
- Suzuki I, Ohtani E, Kumazawa M. 1979. Thermal expansion of γ - Mg_2SiO_4 . *J Phys Earth*, 23: 145–159
- Suzuki I, Ohtani E, Kumazawa M. 1980. Thermal expansion of modified spinel, β - Mg_2SiO_4 . *J Phys Earth*, 27: 53–61
- Trots D M, Kurnosov A, Ballaran T B, Frost D J. 2012. High-temperature structural behaviors of anhydrous wadsleyite and forsterite. *Am Miner*, 97: 1582–1590
- Tschauner O, Ma C, Beckett J R, Prescher C, Prakapenka V B, Rossman G R. 2014. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science*, 346: 1100–1102
- Walker A M, Hermann J, Berry A J, O'Neill H St.C. 2007. Three water sites in upper mantle olivine and the role of titanium in the water weakening mechanism. *J Geophys Res*, 112: B05211, doi: 10.1029/2006JB004620
- Wang J, Sinogeik S V, Inoue T, Bass J D. 2006. Elastic properties of hydrous ringwoodite at high-pressure conditions. *Geophys Res Lett*, 33: L14308, doi: 10.1029/2006GL026441
- Wang Y B, Shen G Y. 2014. High-Pressure Experimental Studies on Geo-Liquids Using Synchrotron Radiation at the Advanced Photon Source. *J Earth Sci*, 25: 939–958
- Weidner D J, Wang Y. 2000. Phase transformations: Implications for mantle structure. *Earth's Deep Interior: Mineral physics and tomography, from the atomic to the global scale. Geophys Monog Ser*, 117: 215–235
- Williams Q, Hemley R J. 2001. Hydrogen in the deep earth. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 29: 365–418
- Wunder B. 1998. Equilibrium experiments in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH): Stability fields of clinohumite-OH [$\text{Mg}_9\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2$], chondrodite-OH [$\text{Mg}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$] and phase A [$\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$]. *Contrib Mineral Petrol*, 132: 111–120
- Wunder B, Medenbach O, Daniels P, Schreyer W. 1995. First synthesis of the hydroxyl end-member of humite, $\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$. *Am Miner*, 80: 638–640
- Xu L, Sun X, Zhai W, Liang J, Liang Y, Shen K, Zhang Z M, Tang Q. 2006. Fluid inclusions in quartz veins from HP-UHP metamorphic rocks, Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) project. *Int Geol Rev*, 48: 639–649
- Yamamoto K. 1977. The crystal structure of hydroxyl-chondrodite. *Acta Crystallogr*, B33: 1481–1485
- Yamamoto K, Akimoto S. 1977. The system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at high pressures and temperatures-stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 Å-phase. *Am J Sci*, 277: 288–312
- Ye Y, Schwering R A, Smyth J R. 2009. Effects of hydration on thermal expansion of forsterite, wadsleyite, and ringwoodite at ambient pressure. *Am Miner*, 94: 899–904
- Ye Y, Smyth J R, Hushur A, Manghnani M H, Lonappan D, Dera P, Frost D J. 2010. Crystal structure of hydrous wadsleyite with 2.8% H_2O and compressibility to 60 GPa. *Am Miner*, 95: 1765–1772
- Ye Y, Smyth J R, Frost D J. 2011. Structural study of the coherent dehydration of wadsleyite. *Am Miner*, 96: 1760–1767
- Ye Y, Brown D A, Smyth J R, Panero W R, Jacobsen S D, Chang Y Y, Townsend J P, Thomas S M, Hauri E H, Dera P, Forst D J. 2012. Compressibility and thermal expansion of hydrous ringwoodite with 2.5(3) wt% H_2O . *Am Miner*, 97: 573–582
- Ye Y, Smyth J R, Jacobsen S D, Goujon C. 2013. Crystal chemistry, thermal expansion, and Raman spectra of hydroxyl-clinohumite: Implications for water in Earth's interior. *Contrib Mineral Petrol*, 165: 563–574
- Ye Y, Jacobsen S D, Mao Z, Duffy T D, Hirner S M, Smyth J R. 2015. Crystal structure, thermal expansivity and elasticity of OH-chondrodite: Trends Among dense hydrous magnesium silicates. *Contrib Mineral Petrol*, 169: 43, doi: 10.1007/s00410-015-1138-3
- Yusa H, Inoue T. 1997. Compressibility of hydrous wadsleyite (β -phase) in Mg_2SiO_4 by high pressure X-ray diffraction. *Geophys Res Lett*, 24: 1831–1834
- Yusa H, Inoue T, Ohishi Y. 2000. Isothermal compressibility of hydrous ringwoodite and its relation to the mantle discontinuities. *Geophys Res Lett*, 27: 413–416
- Zhang Y, Stolper E M. 1991. Water diffusion in a basaltic melt. *Nature*, 351: 306–309
- Zhang Y, Stolper E M, Wasserburg G J. 1991. Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochim Cosmochim Acta*, 55: 441–456
- Zhao Y, Ginsber S B, Kohstedt D L. 2004. Solubility of hydrogen in olivine: Dependence on temperature and iron content. *Contrib Mineral Petrol*, 147: 155–161
- Zheng Y F. 2009. Fluid regime in continental subduction zones: Petrological insights from ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *J Geol Soc London*, 166: 763–782
- Zheng Y F. 2012. Metamorphic chemical geodynamic in continental subduction zones. *Chem Geol*, 328: 5–48