水对地幔矿物弹性性质的影响及其地球物理意义

毛竹^{①②*}, 李新阳^①

① 中国科学技术大学地球和空间科学学院地震与地球内部物理实验室, 合肥 230026;

② 蒙城地球物理国家野外科学观测研究站, 蒙城 233500

* E-mail: zhumao@ustc.edu.cn

收稿日期: 2015-09-16; 接受日期: 2016-02-03; 网络版发表日期: 2016-03-24

国家自然科学基金项目(批准号: 41590621, 41473058)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(编号: WK2080000097)资助

摘要 构成地幔的大部分名义上无水矿物, 包括橄榄石及其同质异象体、辉石以及石榴石等, 均可以羟基形式赋存一定量的水。水在地幔不同深度的出现不仅对一系列物理性质(包括密度、波速、熔融温度、电导率和流变强度等)有重要影响, 并且对地幔的动力学行为、横向结构和成分的不均一性以及地球深部的演化过程具有重要意义。近年来, 地震学研究在地幔不同深度和不同区域均发现低速带的存在, 而观测到的地幔速度异常很可能与地幔中的水密切相关。高温高压矿物学利用实验和理论计算, 对水是如何影响地幔主要构成矿物的弹性模量和波速进行了深入研究, 并取得了大量进展。这些研究对正确理解地幔速度异常的形成机制, 查明地幔中水的分布, 探寻水在地球内部的迁移形式至关重要。本文针对近年来高温高压矿物学在地幔含水矿物弹性模量的研究成果进行了综述, 介绍了该研究方向的进展和不足, 并对未来的研究方向进行了阐述。

关键词 水, 弹性模量, 波速, 上地幔, 过渡带, 橄榄石及其同质异象体, 速度结构

1 引言

水作为地球区别于其他行星的重要标志, 不仅是人类赖以生存的重要资源, 更对气候变化、地表形态改变以及一系列地表生物过程至关重要。在热液蚀变作用下, 大洋地壳及其下部地幔构成的大洋岩石圈中的矿物, 在经历不同程度的变质作用后, 形成大量含水矿物(McInnes等, 2001; Stern, 2002)。这些含水矿物伴随俯冲板片下沉, 由于结构和稳定性的差异, 将在不同深度发生脱水, 成为将海洋水向地球内部输送的媒介(Hacker等, 2003a; Peacock, 1990,

2001; Stern, 2002; Williams和Hemley, 2001)。例如, 俯冲带常见的绿帘石、透闪石、黝帘石、绿帘石及蛇纹石等含水矿物, 含水量可高达13wt. %。高温高压实验研究表明, 这些矿物可稳定存在于1~7 GPa, 300~1000℃的温压范围内(Allen和Boettcher, 1983; Fumagalli等, 2014; Poli和Schmidt, 1998; Schmidt和Thompson, 1996; Ulmer和Trommsdorff, 1995)。其脱水后释放出的大量富水流体, 将会引发上覆地幔楔部分熔融, 影响上覆地幔楔和地壳物质组成, 并造成大规模的俯冲岛弧岩浆作用(Hacker等, 2003b; Polat, 2012; Stern, 2002; van Keken, 2003)。多硅白云母、硬

中文引用格式: 毛竹, 李新阳. 2016. 水对地幔矿物弹性性质的影响及其地球物理意义. 中国科学: 地球科学, 46: 411–429, doi: 10.1360/N072015-00365

英文引用格式: Mao Z, Li X Y. 2016. Effect of hydration on the elasticity of mantle minerals and its geophysical implications. Science China Earth Sciences, 59: 873–888, doi: 10.1007/s11430-016-5277-9

柱石以及近年来在高压下合成的多种高密度含水镁硅酸盐(DHMS-Dense Hydrated Magnesium Silicate), 稳定范围可至上地幔深部甚至下地幔(Nishi等, 2014; Ohtani, 2005; Pamato等, 2015; Schmidt和Poli, 1994; Williams和Hemley, 2001). 这些矿物在地幔相应深度的脱水, 被认为是深部地震发震机制之一, 并且对俯冲板片向地球深部输送水具有重要意义(Bercovici和Karato, 2003; Green等, 2010; Hacker等, 2003a; Houston, 2007; Ohtani, 2005).

水经俯冲板片含水矿物分解释放进入上覆地幔楔, 除引发部分熔融, 也可能进入地幔名义上无水矿物, 以羟基形式存储在相应深度. 上地幔主要构成矿物——橄榄石、辉石、石榴石, 包括橄榄石的同质异象体瓦兹利石和林伍德石, 以及下地幔的布里基曼石和铁方镁石, 均被称为名义上无水矿物(图1). 近期研究表明, 这些名义上无水矿物在地幔深度均可储存一定量的水(Beran和Libowitzky, 2006; Skogby, 2006). 例如, 天然幔源橄榄石通常含有1~100ppm水, 并且最多不超过420ppm(Bell和Rossman, 1992; Beran和Libowitzky, 2006; Matsyuk和Langer, 2004); 辉石水含量通常在200~500ppm; 而石榴石水含量在50ppm量级(Bell和Rossman, 1992; Beran和Libowitzky, 2006; Skogby, 2006). 高温高压矿物学实验表明, 这些矿物在地幔相应温压条件下最大可存储几千甚至几万ppm的水(Ohtani, 2005; Smyth, 1987), 如橄榄石在上地幔12GPa和1400℃下, 可最大含有0.4wt.%的水(Smyth等, 2006). 辉石的水含量与其铝含量紧密相关(Fèrot和Bolfan-Casanova, 2012), 铝在辉石中含量的增加可将辉石的储水能力提升至与橄榄石相当, 甚至多于橄榄石(Ferrot和Bolfan-Casanova, 2012; Hauri等, 2006; Mookherjee和Karato, 2010; Rauch和Keppler, 2002; Smyth等, 2006). 而石榴石在上地幔的储水能力远小于橄榄石和辉石, 在5~9GPa和1373~1473K, 石榴石的最大水含量仅为~0.1wt.% (Hauri等, 2006; Mookherjee和Karato, 2010). 与上地幔主要矿物相比, 橄榄石的同质异象体——瓦兹利石和林伍德石, 在过渡带相应温压条件下可存储高达1万~3万ppm的水(Demouchy等, 2005; Hirschmann等, 2005; Kohlstedt等, 1996; Litasov和Ohtani, 2003; Smyth, 1987). 来自日本和美国的地球物理学家估计, 如果地球过渡带处于饱水状态, 其水含量可能是当

图1 上地幔、过渡带以及下地幔上部在地幔岩模型中的矿物组成

前大洋水含量的2~8倍(Ohtani, 2005; Smyth和Jacobsen, 2006). 尽管现阶段对于下地幔矿物储水能力仍存在较大争议, 但可以确定的是, 地幔储水能力呈层状结构——过渡带远大于上地幔和下地幔(Bolfan-Casanova等, 2000; Inoue等, 2010; Litasov和Ohtani, 2003; Murakami等, 2002; Ohtani, 2005).

值得注意的是, Pearson等(2014)通过研究巴西Juína的金刚石中的包裹体, 发现其中含有来自地幔520~660km深度的林伍德石. 进一步的傅立叶变换红外光谱测试表明, 这些林伍德石含有1.4~1.5wt.%的水, 由此推断地幔过渡带可能存在含水量为~1wt.%的富水区域. 随即, Schmandt等(2014)结合地震学观测和高温高压实验, 发现在北美660km不连续面下部存在可能由林伍德石向布里基曼石相变脱水造成的部分熔融低速带. 近期的这些研究都为地幔含水提供了最直接的证据.

但地幔究竟含有多少水? 水在地幔中是全球性分布, 还是集中在部分区域? 在地幔不同圈层, 水分分布是否存在差异? 要回答这些问题, 必须对水是如何影响地幔主要矿物的物理性质, 尤其是密度、弹性模量和波速有正确认识. 因为地震学通过获取弹性波在地球内部传播的信息, 构建地球速度场三维结构, 不仅描绘出全球性地震波速随深度变化的规律, 也发现诸多区域性速度异常. 例如, 在美国西部下方410km不连续界面上面存在一个横波低速层(Song等, 2004), 类似的低速带广泛分布于全球350km深度(Tauzin等, 2010). 这些观测到的异常可以用地幔中

的水来解释, 因为水可以降低地幔名义上无水矿物的密度、弹性模量和波速(Inoue等, 1998; Jacobsen等, 2008; Manghnani等, 2005; Mao等, 2011a; Wang等, 2006). 而利用高温高压实验在地幔相应条件下测量水对地幔主要构成矿物的密度和弹性模量的影响, 可以建立含水地幔速度结构矿物学的模型(Mao等, 2008a, 2012), 其与地震学观测速度场的对比, 是估计地幔水含量、判断地幔水分布的重要方法(Cammarrano和Romanowicz, 2007; Mao等, 2008a, 2012; Suetsugu等, 2010).

近年来, 利用高温高压矿物学实验研究水对地幔矿物密度和弹性模量的影响受到广泛关注, 尤其在原位测量含水矿物弹性模量的实验技术上取得了一定进展(Jacobsen等, 2008; Mao等, 2008a, 2012; Wang等, 2003; Ye等, 2009). 而理论计算含水矿物弹性模量, 由于计算的复杂度和实效性较低, 结果相对缺乏(Li等, 2009; Panero, 2010; Tian等, 2012; Tsuchiya和Tsuchiya, 2009). 本文着重回顾了过去15年内, 利用实验在地幔相应的温度和压力条件下, 研究水对地幔名义上无水矿物弹性模量和密度影响的成果, 探讨了实验结果对估计地幔水含量和分布的重要意义, 并对未来的研究方向做出展望.

2 地幔含水矿物热力学性质的实验研究

2.1 实验技术

研究矿物在地幔相应温度和压力条件下的热力学性质极大依赖于高温高压实验技术的发展. 从最初的使用活塞圆筒装置, 只能在岩石圈温压条件下(3~4GPa和2000K)确定矿物的物理性质, 到最近50年大压机和金刚石压砧技术的迅速发展, 使实验研究迅速拓展到覆盖整个地幔温压条件(Bassett, 2009; Hall, 2007; Ito, 2006; Uchida等, 2002).

相较于活塞圆筒和大压机, 研究地幔含水矿物热力学性质的实验更多采用金刚石压砧结合同步辐射X光和光谱学技术(图2). 幔源天然样品含水量通常在几百个ppm (Bell和Rossman, 1992; Beran和Libowitzky, 2006; Matsyuk和Langer, 2004; Skogby, 2006). 如果名义上无水矿物中水含量过少, 如少于1000ppm, 所测得的含水相与非含水相物理性质的差

异可能在实验误差范围之内, 难以确定观测到的差别究竟是水所引起还是由于实验误差所致. 因此, 研究水对名义上无水地幔矿物密度和弹性模量的实验研究, 通常不采用天然样品, 而采用含水量高甚至接近于饱水状态的合成样品(Inoue等, 1998; Jacobsen等, 2005; Mao等, 2008b, 2010; Smyth等, 2006; Wang等, 2006). 这些高含水量的合成样品, 由于合成量少, 大小通常在几百微米量级, 因此更适于金刚石压砧研究(Inoue等, 1998; Mao等, 2011a; Wang等, 2006).

在具体实验中, 实验最大压力决定了所使用的对顶砧配备金刚石压砧的台面直径以及所制备的样品的厚度和大小. 例如, 研究上地幔含水橄榄石密度和弹性模量通常采用配备台面直径为500 μm 的金刚石压砧, 可在300K温度下实现最高20GPa的压力(Inoue等, 1998; Jacobsen等, 2005; Mao等, 2008b, 2010; Smyth和Jacobsen, 2006; Wang等, 2006). 样品通常制备成厚度为~30 μm , 大小不超过150 μm 直径的薄片(图2). 将厚度为250 μm 的金属不锈钢或镍片放置于金刚石压砧中预压至14~15GPa, 然后在中心压痕处钻取250~300 μm 大小的小孔作为样品腔. 样品置于样品腔中心, 并在样品旁放置 Cr^{3+} 掺杂红宝石小球或金属铂(金)薄片作为压标. 为模拟地球内部所处的静水压状态, 样品腔用16:3:1的甲醇-乙醇-水混合物或惰性气体, 如氩气或氦气填充, 作为传压介质(Angel等, 2007). 高能X光或激光从对顶砧轴向穿透金刚石并在样品处聚焦, 可实现高压下矿物密度或弹性模量的测量.

2.2 热弹性参数

利用高温高压矿物学资料建立含水地幔速度图像, 需要从实验上确定水对地幔主要构成矿物密度和弹性模量的影响. 其中, 密度研究通常采用同步辐射X射线衍射技术. 利用在不同压力下测量的单位晶胞体积, 结合三阶的Birch-Murnaghan状态方程, 可获取压力-体积关系:

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

式中, P 为压力, K_{T0} 为常压下的等温体积模量, K'_{T0} 为体积模量对压力的导数, V_0 为常压下的体积, V 为高压

图2 金刚石压砧原理示意图

下测量的体积. 当实验同时在高温高压下进行, 压力-体积需用高温三阶 Birch-Murnaghan 状态方程描述. 式(1)中的 K_{T0} 和 V_0 需要考虑温度的影响:

$$K_{T0} = K_{T0}(300\text{K}) + \frac{\partial K_T}{\partial T}(T - 300), \quad (2)$$

$$V_0 = V_0(300\text{K}) \exp \int_{T_0}^T \alpha dT, \quad (3)$$

式中, $\frac{\partial K_T}{\partial T}$ 为体积模量对温度的导数, $V_0(300\text{K})$ 为常压下 300K 的体积, α 为热膨胀系数.

弹性模量的研究通常采用金刚石压砧结合布里渊散射或者超声测量. 根据采用样品的不同, 又分为多晶弹性模量和单晶弹性模量测量. 多晶弹性模量实验由于样品为各向同性, 测量获得的纵波(V_p)和横波(V_s)波速可直接用于与地震学观测的比较或者计算体积模量和剪切模量:

$$V_p = \sqrt{(K_s + 4/3G) / \rho}, \quad (4)$$

$$V_s = \sqrt{G / \rho}, \quad (5)$$

式中, K_s 为绝热体积模量, G 为剪切模量, ρ 为密度. 这里的 K_s 和 K_T 可根据获得的热膨胀系数和 Grüneisen 参数(γ)相关联:

$$K_s = (1 + \alpha\gamma T) K_T. \quad (6)$$

值得注意的是, 金刚石压砧实验在高压下只能达到准静水压状态. 如常用的甲醇-乙醇-水混合物传压介质仅能在 10GPa 内保持较好的准静水压状态 (Angel 等, 2007). 压力超过 10.5GPa 后, 采用甲醇-乙醇-水混合物做传压介质的金刚石压腔内部将存在一定的压力梯度和应力分布 (Angel 等, 2007). 使用的多晶样品可能沿着压腔中的应力分布进行定向排列, 导致获得的波速不再是各向同性, 引起较大的实验误差 (Angel 等, 2007). 此外, 多晶样品在低压下可能存在一定的孔隙, 导致低压下测得的波速较低, 从而获得较高的速度梯度以及体积模量对压力的导数 (Gwanmesia 等, 1990; Li, 2003; Liu 等, 2009).

相对于多晶, 单晶弹性模量的研究可同时提供波速和波速各向异性的信息. 地震学观测表明, 上地幔和地幔过渡带均存在一定的波速各向异性 (Bostock, 1997; Ekstrom 和 Dziewonski, 1998; Mizukami 等, 2004; Song 和 Kim, 2012; Trampert 和 van Heijst, 2002; Warren 等, 2008). 波速各向异性的形成与构成地幔的主要矿物沿某个晶格优选方位定向排列相关, 与地幔演化过程中的变形机制以及流动方式息息相关 (Jung 等, 2009; Karato 等, 2008; Long 和 Becker, 2010; Zhang 和 Karato, 1995). 因此, 研究地幔矿物单晶弹性模量尤其是水对地幔矿物单晶弹性模

量的影响具有更重要的科学意义和价值. 单晶弹性模量的研究耗时较长, 实验更为复杂, 为提升获得的单晶弹性模量的准确性, 需要测量一片或多片晶体在数十个不同晶体取向的纵波和横波波速, 并结合Christoffel公式, 反演弹性模量矩阵(Every, 1980):

$$|C_{ijkl}n_i n_j - \rho v^2 \delta_{ik}| = 0, \quad (7)$$

式中, C_{ijkl} 为单晶弹性模量, n_i 和 n_j 为声子在晶体坐标系中振动的方向余弦, v 为测量的波速, δ_{ik} 为Kronecker delta函数. 获得的弹性模量矩阵结合在相应压力下的密度, 可计算在任意晶体方向的波传播速度. 与岩石组构变化相结合进而模拟地幔速度各向异性(Mainprice, 2007; Mainprice等, 2000).

3 水对地幔矿物密度的影响

现阶段关于水对地幔名义上无水矿物密度影响的研究, 仍集中在橄榄石及其同质异象体——瓦兹利石和林伍德石(Chen等, 2011; Holl等, 2008; Manghnani等, 2005, 2013; Mao等, 2012; Ye等, 2009, 2012; Yusa和Inoue, 1997). 图3总结了近年来实验获得的橄榄石、瓦兹利石和林伍德石在常温常压下密度与水含量的关系(表1~3). 橄榄石、瓦兹利石和林伍德石的密度均随水含量增加而线性降低, 而Fe的增加会提升矿物的密度. 值得注意的是, 含Fe和不含Fe橄榄石、瓦兹利石和林伍德石密度随水含量增加而减小的趋势几乎相同(图3和4). 在常温常压下, 水和Fe含量对这三种矿物密度的影响可表示为

$$\text{橄榄石: } \rho_{\text{Ol}} = 3.222 + 0.012X_{\text{Fe}} - 0.049X_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{瓦兹利石: } \rho_{\text{Wds}} = 3.468 + 0.013X_{\text{Fe}} - 0.047X_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{林伍德石: } \rho_{\text{Rwd}} = 3.562 + 0.015X_{\text{Fe}} - 0.048X_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8)$$

式中, X_{Fe} 为Fe在橄榄石同质异象体中的摩尔百分含量($X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) \text{mol.}\%$), $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水在橄榄石同质异象体中的重量百分含量. 由式(8)可计算出任何Fe和水含量橄榄石同质异象体在常温常压下的密度.

高压X射线衍射是确定矿物在地幔相应条件下密度的重要手段. 常温高压实验利用X射线衍射建立矿物体积和压力的关系, 并确定零压等温弹性模量, K_{T0} , 及其对压力的导数, K'_{T0} (式(1)). 过去研究显示, Fe含量的增加可有效提升橄榄石同质异象体的密度(图5). 以300K温度为例, 在200~410km深度, 橄榄石

图3 常温常压下水对橄榄石及其同质异象体密度的影响

空心符号表示的橄榄石含Fe量为2.9mol.%, 瓦兹利石和林伍德石含Fe量为10mol.%. 综合文献绘制(Abramson等, 1997; Chen等, 2011; Holl等, 2008; Inoue等, 2004; Jacobsen等, 2008; Kudoh等, 2000, 2007; Manghnani等, 2005, 2013; Mao等, 2008a, 2008b, 2010, 2011a, 2012; Sinogeikin等, 1998; Smyth等, 2003; Wang等, 2003; Ye等, 2009, 2012; Zha等, 1996, 1997)

中增加10mol.%的Fe可使密度增加3.2%(Liu等, 2005). 而在410~520km深度, 13mol.%的Fe对瓦兹利石密度的影响为~4.7%(Liu等, 2009); 520~660km深度, 9mol.%的Fe对林伍德石密度的影响为~3.9%(Nishihara等, 2004). 对含水橄榄石同质异象体, 密度的研究大多在常压高温或常温高压下进行(Holl等, 2008; Manghnani等, 2005, 2013; Smyth等, 2005; Ye等, 2009, 2012; Yusa和Inoue, 1997). 实验结果表明, 水在名义上无水橄榄石同质异象体中出现, 可有效降低这些矿物在高压下的密度. 例如, 尽管Fe含量的增加可提升橄榄石的密度, 但当橄榄石中出现0.8wt.%的水可部分抵消Fe对密度的增加(图5a). 在上地幔底部, 含2.9mol.%的Fe和0.8wt.%水的橄榄石的密度与 Mg_2SiO_4 橄榄石几乎相同(图5a). 瓦兹利石在过渡带上部410~520km深度可最多含有1~3wt.%的水(Hirschmann等, 2005; Kohlstedt等, 1996). 图5b总结了300K温度下不同水含量瓦兹利石相对于无水 Mg_2SiO_4 瓦兹利石的密度的改变随深度的变化. 可以看到, 当瓦兹利石中含水量超过1wt.%时, 含水瓦兹利石与其无水相密度的差异随深度变化而减小. 在过渡带上部深度, 含有2.5wt.%水的瓦兹利石密度比其无水相小2.5%. 与瓦兹利石相比, 水对林伍德石密度的影响更大(图5c), 同样是含有2.5wt.%的水, 在下

表 1 橄榄石弹性模量

成分	水 (wt.%)	ρ_0 (g/cm ³)	K_{S0} (GPa)	K'_{S0}	G_0 (GPa)	G'_0	K_{T0} (GPa)	K'_{T0}	资料来源
Mg ₂ SiO ₄	0	3.23	128.8(5)	4.2(2)	81.6(2)	1.4(1)			Zha等(1996)
Mg ₂ SiO ₄	0						127.4(2)	4.3(1)	Isaak等(1989)
Mg _{1.93} H _{0.14} SiO ₄	0.89	3.18	125.4		79.6				Jacobsen等(2008)
Mg _{1.93} H _{0.14} SiO ₄	0.91	3.180(3)	125.7	4.50(5)	79.8	1.75(5)			Mao等(2010)
(Mg _{0.91} Fe _{0.09}) ₂ SiO ₄	0		129.4	4.65	79.1	1.95			Webb(1989)
(Mg _{0.9} Fe _{0.1}) ₂ SiO ₄	0	3.34	130.3(4)	4.61(11)	77.4(2)	1.61(4)			Liu等(2005)
(Mg _{0.89} Fe _{0.11}) ₂ SiO ₄	0		129.4	4.29	78	1.7			Abramson等(1997)
Mg _{1.88} Fe _{0.06} H _{0.13} SiO ₄	0.8	3.24	125.2		77.7				Jacobsen等(2009)
Mg _{1.88} Fe _{0.06} H _{0.13} SiO ₄	0.8	3.21					122(1)	6.3(10)	Manghnani等(2013)
Mg _{1.9} Fe _{0.06} H _{0.08} SiO ₄	0.49	3.23					121.5(6)	5.7(2)	Manghnani等(2013)

表 2 瓦兹利石弹性模量

成分	水 (wt.%)	ρ_0 (g/cm ³)	K_{S0} (GPa)	K'_{S0}	G_0 (GPa)	G'_0	K_{T0} (GPa)	K'_{T0}	资料来源
Mg ₂ SiO ₄	0	3.47	170(2)	4.3(2)	115(2)	1.4(2)			Zha等 (1997)
Mg ₂ SiO ₄	0	3.468	170.1		113.9		169	4.14	Isaak等(2007)
Mg ₂ SiO ₄	0	3.469					173(5)	4.1(15)	Holl等(2008)
Mg _{1.97} H _{0.06} SiO ₄	0.374(4)	3.453(2)	165.4(9)		108.6(6)				Mao等(2008a)
Mg _{1.96} H _{0.13} SiO ₄	0.84(8)	3.435(7)	160.3(7)	4.1(1)	105.3(6)	1.4(1)			Mao等(2008a, 2008b)
Mg _{1.87} H _{0.25} SiO ₄	1.66(17)	3.395(10)	149.2(6)		98.6(4)				Mao等(2008a)
Mg _{1.91} H _{0.18} SiO ₄	1.18	3.415					158(4)	4.2(9)	Holl等(2008)
Mg _{1.87} H _{0.25} SiO ₄	1.66	3.395					154(4)	4.9(11)	Holl等(2008)
Mg _{1.84} H _{0.33} SiO ₄	2.1	3.367							Ye等(2009)
Mg _{1.83} H _{0.36} SiO ₄	2.4	3.363	155.7	4.2					Inoue等(2004)
Mg _{1.81} H _{0.38} SiO ₄	2.5	3.363					155	4.2	Yusa和Inoue (1997)
(Mg _{0.92} Fe _{0.08}) ₂ SiO ₄	0	3.57	170		108				Sinogeikin等(1998)
(Mg _{0.91} Fe _{0.09}) ₂ SiO ₄	0		165.72		105.43				Mayama等(2004)
(Mg _{0.88} Fe _{0.12}) ₂ SiO ₄	0	3.6	172	4.6(1)	106	1.5(1)			Li和Liebermann (2000)
(Mg _{0.87} Fe _{0.13}) ₂ SiO ₄	0	3.633	171.3	4.74(4)	108.7	1.52(4)			Liu等(2009)
(Mg _{0.925} Fe _{0.075}) ₂ SiO ₄	0	3.57	170(3)	4.1(1)	108(2)	1.45(4)			Wang等(2014a)
Mg _{1.634} Fe _{0.202} H _{0.305} SiO ₄	1.93	3.513	156.2	4.8(1)	98	1.9(1)			Mao等(2011a)

表 3 林伍德石弹性模量

成分	水(wt.%)	ρ_0 (g/cm ³)	K_{S0} (GPa)	K'_{S0}	G_0 (GPa)	G'_0	K_{T0} (GPa)	K'_{T0}	资料来源
Mg ₂ SiO ₄	0	3.562	185(2)	4.2(2)	120(1)	1.5(1)			Li (2003)
Mg _{1.99} H _{0.03} SiO ₄	0.16	3.558							Smyth等(2003)
Mg _{1.98} H _{0.03} SiO ₄	0.2	3.552							Kudoh等(2007)
Mg _{1.94} H _{0.12} SiO ₄	0.76	3.527							Smyth等(2003)
Mg _{1.85} H _{0.3} SiO ₄	2	3.476							Kudoh等(2000)
Mg _{1.89} H _{0.33} SiO ₄	2.2	3.47	155(4)		107(3)				Inoue等(1998)
Mg _{1.85} H _{0.35} SiO ₄	2.3	3.43	165.8(5)		107.4(3)				Wang等(2003)
Mg _{1.85} H _{0.35} SiO ₄	2.3		165.8(5)	4.4(1)	107.4(3)	1.7(1)			Wang等(2006)
Mg _{1.81} H _{0.38} SiO ₄	2.5	3.445					160(2)	6.2(3)	Ye等(2012)
Mg _{1.79} H _{0.42} SiO ₄	2.8	3.431							Yusa等(2000)
(Mg _{0.91} Fe _{0.09}) ₂ SiO ₄	0	3.701(5)	188.2	4.1(3)	119.5(2)	1.3(2)			Sinogeikin等(2003)
(Mg _{0.85} Fe _{0.11}) ₂ H _{0.16} SiO ₄	1	3.651(4)	177(4)	5.3(4)	103.1(9)	2.0(2)			Jacobsen和Smyth(2006)
Mg _{1.7} Fe ²⁺ _{0.19} Fe ³⁺ _{0.02} H _{0.13} SiO ₄	0.79						174.6	6.2	Manghnani等(2005)
Mg _{1.633} Fe ²⁺ _{0.231} Fe ³⁺ _{0.026} SiH _{0.179} O ₄	1.1	3.649(3)	175(1)	4.0(1)	106(1)	1.6(1)			Mao等(2012)

图4 水在常温常压下对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石密度的影响

用含水相的密度减去相应无水相(Mg_2SiO_4)的密度并除以无水相密度, 得到密度的变化 $\Delta\rho/\rho$. 综合文献绘制(Abramson 等, 1997; Holl 等, 2008; Inoue 等, 2004; Jacobsen 等, 2008; Kudoh 等, 2000, 2007; Manghnani 等, 2005, 2013; Mao 等, 2008b, 2010, 2011a, 2012; Sinogeikin 等, 1998; Smyth 等, 2003; Wang 等, 2003; Ye 等, 2009, 2012; Zha 等, 1996, 1997)

图5 高压下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石密度的影响

在一定压力下, 用含水相的密度减去相应无水相(Mg_2SiO_4)的密度并除以无水相密度, 得到密度的变化 $\Delta\rho/\rho$. 黑线表示含 Fe 无水相. (a) 红色线表示含有 0.8wt.% 的水和 2.9mol.% 的 Fe 的橄榄石; (b) 彩色的线表示含水但不含 Fe 的瓦兹利石; (c) 红色线表示含有 2.5wt.% 水但不含 Fe 的林伍德石. 黑色箭头表明水对密度的降低. 综合文献绘制(Holl 等, 2008; Manghnani 等, 2013; Meng 等, 1994; Ye 等, 2012; Yusa 和 Inoue, 1997; Zha 等, 1996)

地幔底部(520~660km深度)对林伍德石密度的降低为~3%.

除压力之外, 温度的变化对地幔矿物的密度同样产生较大影响. Ye等(2009)系统研究了常压下不同水含量橄榄石同质异象体的温度-体积(T - V)关系, 并由获得的 T - V 关系确定含水橄榄石同质异象体的热膨

胀系数. 有趣的是, 无论是橄榄石、瓦兹利石还是林伍德石, 其线性热膨胀系数 α 均随水含量增加而增加. 但是, Inoue等(2004)的实验结果却显示, 含水瓦兹利石和林伍德石的热膨胀系数均小于对应的无水相. 由于现阶段高温实验相较于高压实验仍较为缺乏, 温度对含水橄榄石及其同质异象体热膨胀系数的影

响仍需要进一步研究(Inoue等, 2004; Ye等, 2009).

相对于橄榄石同质异象体, 水对上地幔单斜辉石、斜方辉石以及石榴石密度和体积影响的研究仍然极度缺乏. Smyth等(2007)利用活塞圆筒合成含水量为 0.79wt.% 的 $\text{Mg}_{1.731}\text{Al}_{0.459}\text{Si}_{1.749}\text{H}_{0.166}\text{O}_3$ 辉石. 与 MgSiO_3 顽火辉石相比, Al含量的增加提升了辉石的含水量, 但在常温常压下水辉石的体积下降1.2%. 此外, Gemmi等(2011)利用高压机合成了含水量高达 6.9wt.% 的 Al-单斜辉石 $[\text{Mg}_{2.1}\text{Al}_{0.9}(\text{OH})_2\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{1.1}\text{O}_6]$. 这种新的含水辉石密度为 3.175g/cm^3 , 比顽火辉石 (3.21g/cm^3) 小1%. 因此, 为全面理解水对地幔密度的影响, 无论是含水辉石还是石榴石, 无论是高压还是高温实验都亟待开展.

4 水对弹性模量和波速的影响

4.1 利用热力学状态方程研究弹性模量

高压下矿物状态方程的研究不仅可以用来确定含水地幔矿物在地幔条件下密度随深度变化的规律, 也是获取水对地幔矿物体积模量影响的重要手段. 利用高压实验建立的 P - V 关系(式(1)), 可以得到 K_{T0} 和 K'_{T0} . 通过 K_{T0} 和 K'_{T0} 并结合式(2)可计算出恒定温度下任一压力的体积模量, K_T :

$$K_T = (1 + 2f)^{5/2} K_{T0} [1 + (3K'_{T0} - 5)f],$$

$$f = \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] / 2, \quad (9)$$

式中, f 为有限应变. 值得注意的是, K_{T0} 和 K'_{T0} 相互依存, 无法通过测量的 P - V 关系独立确定(Jeanloz, 1981). 在拟合实验中获得的地幔矿物 P - V 关系时, 通常采用 $K'_{T0}=4$ (Komabayashi等, 2010; Lin等, 2005; Lundin等, 2008; Mao等, 2011b, 2011c; Meng等, 1994). 固定 K'_{T0} , 使 K_{T0} 成为式(1)中的唯一变量有利于比较不同矿物的在常压下的体积模量. 因此, 利用式(2)计算出的高压 K_T , 极大依赖于利用 P - V 关系获得的 K_{T0} 和 K'_{T0} 之间的协方差(Jeanloz, 1981).

与名义上无水矿物 K'_{T0} 均小于5并接近大多数矿物 $K'_{T0}=4$ 不同, 高压实验获得的含水橄榄石同质异象体的 K'_{T0} 值远大于4, 甚至超过6(表1~3)(Holl等, 2008; Manghnani等, 2005, 2013; Ye等, 2009, 2012; Yusa和

Inoue, 1997). 这意味着含水橄榄石同质异象体在高压下更容易被压缩, 其体积随压力升高而减小的速度远快于相应的无水相. 因此, 尽管水在常压下会降低 K_{T0} , 但与非含水相相比, 较大的 K'_{T0} 值可在高压下迅速弥补水对体积模量的降低效应, 导致含水相在高压下的体积模量接近甚至大于无水相(Holl等, 2008; Manghnani等, 2005, 2013; Ye等, 2009, 2012; Yusa和Inoue, 1997). 部分研究甚至认为, 含水橄榄石同质异象体在高压下的体波波速甚至高于其无水相, 并得出水的出现对地幔速度结构影响较小甚至有提升作用(Manghnani等, 2005, 2013; Smyth等, 2004; Ye等, 2012). 这与地震学预期的水在地幔出现可以解释观测到的低速带完全相反(Schmandt等, 2014; Song等, 2004). 前面已经提到, K_{T0} 和 K'_{T0} 在式(1)中并非独立变量, 并不能通过实验 P - V 关系完全确定. 过去实验中得到的较高的 K'_{T0} 值, 可能是因为较窄的实验压力范围或是选取的传压介质在高压下已经无法保持准静水压状态所致(Holl等, 2008; Manghnani等, 2005, 2013; Ye等, 2012; Yusa和Inoue, 1997). 因此, 利用 P - V 关系获得的 K_{T0} 和 K'_{T0} 计算高压下的 K_T , 极大的依赖 K_{T0} 和 K'_{T0} 之间的协方差, 无法正确反映水对地幔矿物弹性模量和体波波速的影响, 具有较大的局限性(Holl等, 2008; Manghnani等, 2005, 2013; Ye等, 2012; Yusa和Inoue, 1997).

4.2 水在常温常压下的影响

利用实验手段直接测量含水地幔矿物的弹性模量对正确理解水对地幔速度结构的影响至关重要. 迄今为止, 含水地幔矿物弹性模量的研究仅在橄榄石及其同质异象体间展开. 图6以及表1~3总结了近年来常温常压下水橄榄石及其同质异象体弹性模量的实验结果. 尽管橄榄石和瓦兹利石结构相近, 和林伍德石化学成分相同, 但水对这三种矿物弹性模量的影响并不相同. 对 Mg_2SiO_4 橄榄石而言, 体积模量和剪切模量均随水含量增加线性降低(图6和表1). Fe含量的增加会略微增加体积模量但减小剪切模量(Abramson等, 1997; Jacobsen等, 2008, 2009; Mao等, 2010; Zha等, 1996). 水和Fe的联合效应使含Fe橄榄石体积模量和剪切模量受水含量的影响大于 Mg_2SiO_4 橄榄石. 常温常压下, 水和Fe对橄榄石弹性模量的影响总结为

$$K_{S_{OI}} = 128.8 + 0.1X_{Fe} - 3.8X_{H_2O} - 0.4X_{Fe} \cdot X_{H_2O},$$

$$G_{OI} = 81.6 - 0.3X_{Fe} - 2.2X_{H_2O} - 0.52X_{Fe} \cdot X_{H_2O}. \quad (10)$$

对于瓦兹利石, Fe含量的增加对剪切模量的影响与橄榄石相同, 但对体积模量几乎没有影响(图6和表2)(Sinogeikin等, 1998; Wang等, 2014a; Zha等, 1997). 但Fe和水的联合效应与橄榄石正好相反, 水对 Mg_2SiO_4 瓦兹利石的体积和剪切模量的影响远大于含Fe瓦兹利石(Mao等, 2011a; Mao等, 2008b). 因此, 水和Fe对瓦兹利石在常温常压下弹性模量的影响为

$$K_{S_{Wds}} = 170 - 12.4X_{H_2O} + 0.5X_{Fe} \cdot X_{H_2O},$$

$$G_{Wds} = 114 - 0.8X_{Fe} - 9.7X_{H_2O} + 0.5X_{Fe} \cdot X_{H_2O}. \quad (11)$$

现有实验研究对水是如何影响林伍德石弹性模量存在一定分歧(图6和表3). Inoue等(1998)和Wang等(2003)均利用布里渊散射研究了含水量相似(2.2~2.3wt.%)的 Mg_2SiO_4 林伍德石弹性模量. 尽管这两项研究使用相同实验技术, 得到的水对剪切模量的影响也类似, 但Inoue等(1998)的结果表明, 2.2wt.%的水会使林伍德石体积模量降低16.2%. 而在Wang等(2003)中, 2.3wt.%的水仅会引起林伍德石体积模量降低10.2%. 此外, 对于含Fe林伍德石, Mao等(2012)、Jacobsen和Smyth(2006)分别用布里渊散射和超声波技术研究了水含量~1wt.%林伍德石的弹性模量. 两项研究在体积模量上结果符合, 但在剪切模量上相差较大. 这里, 我们仍将Fe和水对林伍德石弹性模量的影响用线性关系表示. 若水含量相似但实验结果不同, 则取平均值:

$$K_{S_{Rds}} = 185 + 0.36X_{Fe} - 11.8X_{H_2O},$$

$$G_{Rds} = 120.4 - 0.1X_{Fe} - 5.6X_{H_2O} - 0.9X_{Fe} \cdot X_{H_2O}. \quad (12)$$

确定水对橄榄石及其同质异象体密度和弹性模量的影响(式(10)~(12))是考察水对这些矿物地震波波速影响的依据. 图7总结了在常温常压下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石纵波和横波波速的影响. 除瓦兹利石外, 水对含Fe橄榄石和林伍德石波速的影响大于其无Fe相. 而对瓦兹利石而言, Fe的出现延缓了水对波速的降低. 考虑到地幔橄榄石及其同质异象体中Fe含量在10mol.%, 1wt.%的水会使橄榄石和瓦兹利石纵波和横波波速降低~1.7%, 使林伍德石纵波和横波波速分别降低3.9%和5.4%. 因此, 对于含Fe量为10%的橄榄石同质异象体而言, 常温常压下水

对林伍德石波速影响最大, 对橄榄石和瓦兹利石波速的影响相似.

需要注意的是, 水对矿物弹性模量的影响可能与羟基在矿物中的晶格位置有关. Li等(2009)通过第一性原理计算研究了不同晶格位置的羟基对Mg端元林伍德石弹性模量的影响, 发现当H出现在本属于Si的缺陷位置时, 对林伍德石弹性模量和波速影响最大. 在该种情况下, 1wt.%水将使Mg端元林伍德石纵波和横波波速分别降低1.8%和1%. 若H出现在本属于Mg的缺陷位置, 1wt.%水最多使Mg端元林伍德石纵波和横波波速降低1%. Wang等(2003)的实验显示, 1wt.%水可使林伍德石纵波波速降低1.5%, 横波波速降低1.6%. 因此, 实验所得的水对纵波波速的影响与理论计算较为吻合, 但对横波波速的影响比理论计算给出的估计要大. 此外, Tsuchiya和Tsuchiya(2009)计算了水对Mg端元瓦兹利石弹性模量和波速的影响, 发现1wt.%水在常温常压下可使纵波波速和横波波速降低1.9%. 这一结果也低于实验测得的含1wt.%水使瓦兹利石波速降低3.7%的结论(Mao等, 2008b). Liu等(2012)对Mg端元的含水橄榄石、瓦兹利石和林伍德石的弹性模量均进行了理论计算. 他们所获得的水对这三相波速的影响, 橄榄石的波速以及林伍德石的纵波波速比实验结果大, 瓦兹利石的波速和林伍德石的横波波速比实验结果小. 诚然, 理论计算通常是在0K下进行, 而实验研究通常是在300K进行. 温度的差异是否可以解释理论计算与实验结果的不同, 仍然需要进一步研究来证明. 此外, 已有的实验研究均无法确定羟基在橄榄石同质异象体中的晶格位置(Jacobsen等, 2008; Jacobsen和Smyth, 2006; Mao等, 2008a, 2008b, 2010, 2011a, 2012; Wang等, 2003, 2006). 理论与实验结果的差异是否可用羟基所处的不同晶格位置来解释, 也仍然需要进一步研究和探讨.

4.3 水在常温高压下的影响

高压研究对我们进一步解读水对地幔速度结构的影响具有重要意义. 目前, 大部分实验均在常温高压下进行. 实验结果表明, 橄榄石及其同质异象体的成分——包括Fe含量和水含量的变化, 会改变这些矿物弹性模量和速度随深度变化的梯度(Abramson等, 1997; Liu等, 2009; Mao等, 2010, 2011a; Wang等, 2014a; Zha等, 1996). 因此, 水在高压下对矿物弹性

图6 常温常压下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石弹性模量的影响

综合文献绘制(Inoue 等, 1998; Jacobsen 等, 2009; Jacobsen 和 Smyth, 2006; Mao 等, 2008b, 2011a, 2012; Sinogeikin 等, 1998; Wang 等, 2003, 2014a; Zha 等, 1996, 1997)

图7 常温常压下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石波速的影响

综合文献绘制(Inoue 等, 1998; Jacobsen 等, 2009; Jacobsen 和 Smyth, 2006; Mao 等, 2008a, 2011a, 2012; Sinogeikin 等, 1998; Wang 等, 2003, 2014a; Zha 等, 1996, 1997)

模量和波速的影响与常压下并不相同。

以橄榄石为例, 10mol.% Fe的出现会将使橄榄石体积模量对压力的导数(K'_{s0}), 从4.2增加至4.4, 并使剪切模量在8GPa后出现较强的软化(图8a) (Abramson 等, 1997). 在常压下, 含Fe量为10mol.%的橄榄石 K_s 比 Mg_2SiO_4 橄榄石高0.8%(图8a). 由于其具有较高的 K'_{s0} 值, 在上地幔底部, 含Fe橄榄石的 K_s 比 Mg_2SiO_4

橄榄石高2.4%. 对于剪切模量, 含Fe橄榄石与 Mg_2SiO_4 成分相比在上地幔压力下要低3.3~6%. 和Fe相似, 水在橄榄石中出现同样会增加 K'_{s0} 和 G'_0 值. 有趣的是, 尽管0.9wt.%的水在常压下会使 Mg_2SiO_4 橄榄石的弹性模量降低2.4~2.6%, 但由于含水相具有较大的 K'_{s0} 和 G'_0 值, 在高压下, 含有0.9wt.%水的Mg-端元橄榄石的体积和剪切模量比相应的无水相反而高

2.4%和2.8%(Mao等, 2010). 若结合已知的密度和压力关系可计算高压下含水和含Fe橄榄石的波速, 并发现水和Fe在高压下对橄榄石波速的影响相反(图9). 在200~410km深度, 10mol.% Fe出现在橄榄石中会分别引起纵波波速6.3~6.9%和横波波速7.7~8.9%的降低. 而0.9wt.%水的出现反而会致使Mg-端元橄榄石纵波和横波波速增加0.5~1.9%. 但这并不意味着水在上地幔橄榄石中出现反而会引起速度增加. 因为含有0.9wt.%的水仅代表现在合成出来的橄榄石的最大含水量. 橄榄石在地幔温压条件下仅能最大容纳~0.4wt.%的水(Smyth等, 2006). 可以预见, 若地幔橄榄石含水量仅为0.4wt.%, 其对地幔速度的影响将小于图9所给出的计算值, 致使水对地幔橄榄石速度的影响可能难以在地震学观测上被探测到. 更为重要的是, 我们仍然缺乏在高压下对同时含有Fe和水的橄榄石弹性模量和波速的研究. 此前的常压研究表明, Fe和水的联合作用会增强水对橄榄石弹性模量和波速的降低. Fe和水含量变化如何改变橄榄石在地幔压力下的波速是亟待解决的问题.

与橄榄石不同, Fe对瓦兹利石的 K'_{s0} 和 G'_0 的影响并不明确. Liu等(2009)利用大压机实验发现, Fe含量的增加致使瓦兹利石 K'_{s0} 值升高至4.74(8), 对 G'_0 几乎没有影响; 而Wang等(2014a)的高压布里渊散射结果却认为Fe对 K'_{s0} 和 G'_0 均没有影响. 综合这两项研究结果以及Zha等(1997)对Mg端元瓦兹利石的结果, $K'_{s0}=4.3$ 和 $G'_0=1.5$ 对含Fe瓦兹利石比较合理. 因此, 含10mol.% Fe的瓦兹利石在520km深度, 与Mg-端元瓦兹利石 K_S 没有差别, 而 G 比Mg-端元瓦兹利石低~5%(图8). 换算成波速, 10% Fe使瓦兹利石在该深度分别使纵波和横波波速降低2.9%和4.4%(图9). 水在常温常压下对无Fe瓦兹利石弹性模量以及波速影响较大, 但不改变其 K'_{s0} 和 G'_0 值(Mao等, 2008b; Tsuchiya和Tsuchiya, 2009). 在地幔压力下, 0.84wt.%水使瓦兹利石 K_S 和 G 降低5~7%, 使纵波和横波波速降低2.8~3.4%. 需要注意的是, 水和Fe同时出现会增加瓦兹利石的 K'_{s0} 和 G'_0 值(Mao等, 2011a). 水和Fe的联合效应对弹性模量和波速的影响小于单纯Fe或水的影响. 尽管在410km深度压力, 含有10%的Fe和1.9wt.%水的瓦兹利石的纵波和横波波速均比只含有10%Fe的瓦兹利石低, 但在520km深度, 含水和不含水瓦兹利石的纵波和横波波速却几乎相同(图9). 因

此, 当瓦兹利石中同时出现Fe和水后, K'_{s0} 和 G'_0 值的增加会在高压下极大的限制水对瓦兹利石波速的降低. 致使含水和Fe的瓦兹利石的波速与无水和Fe的瓦兹利石的波速相似.

此外, Fe对于林伍德石弹性模量和波速的影响小于橄榄石但大于瓦兹利石. 尽管在常压下, Fe的出现会增加林伍德石的 K_S , 但含Fe相 K'_{s0} 较低(Sinogeikin等, 2003), 致使含Fe林伍德石 K_S 在高压下低于无Fe林伍德石. 同时, 含Fe林伍德石在高压下的 G 、纵波和横波波速均小于无Fe林伍德石, 并且差异随压力升高而升高(图8)(Sinogeikin等, 2003). 水对无Fe林伍德石 K'_{s0} 和 G'_0 的影响较小. 在520~660km深度压力, 2.3wt.%水使林伍德石 K_S 和 G 降低5~7%, 使纵波和横波波速降低2~3%. Jacobsen和Smyth(2006)和Mao等(2012)在高压下分别利用超声技术和布里渊散射对具有相近Fe和水含量的林伍德石的弹性模量进行了研究. 两项研究在常压下水和Fe对林伍德石纵波速度影响上差异较小, 但在高压下的研究结果差异较大(Jacobsen和Smyth, 2006; Mao等, 2012). Mao等(2012)的结果显示, 水和Fe的联合效应将增强对横波波速的降低. 尽管之前关于瓦兹利石的研究显示, 当1.93wt.%水和10mol.%Fe同时出现时会将瓦兹利石的 K'_{s0} 从4.2提升至4.7, 将 G'_0 从1.4升高至1.8, 但Jacobsen和Smyth(2006)发现, 仅1wt.%水和10mol.% Fe就可以将林伍德石 K'_{s0} 提升至5.3, G'_0 提升至2.0. 根据Jacobsen和Smyth(2006)超声实验的结果, 含1wt.%水和10mol.% Fe的林伍德石在520~660km深度, 速度远高于正常的含有10mol.%Fe的无水林伍德石. 而Mao等(2012)的结果则认为, 1wt.%水和10mol.% Fe的联合效应对林伍德石 K'_{s0} 和 G'_0 没有影响. 水在地幔林伍德石的出现会引起较大的波速降低. 需要注意的是, Jacobsen和Smyth(2006)采用超声结合金刚石压砧的方法研究矿物弹性模量. 这种方法在高压下通过测量超声波在放置于金刚石压砧中20~30 μm 厚样品的厚度和传播时间, 计算波速和反演弹性模量. 结果的正确性极大的依赖于在高压下对样品厚度微小变化的确定. 而Mao等(2012)采用更为成熟的并应用广泛的布里渊散射结合金刚石压砧. 两项研究结果的正确性有待进一步的研究论证.

从现有实验结果可以看出, 尽管橄榄石、瓦兹利石和林伍德石为同质异象体, 拥有相同的化学成分,

图8 常温高压下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石弹性模量的影响

在一定压力下, 用含水相的体积模量(剪切模量)减去相应无水相(Mg_2SiO_4)的体积模量(剪切模量)并除以无水相体积模量(剪切模量), 得到体积模量(剪切模量)的变化 $\Delta K_s/K_s$ ($\Delta G/G$)。其中, 黑线表示含 Fe 但无水相。(a) 红色线表明橄榄石含有 0.9wt.% 的水但无 Fe; (b) 红线表明瓦兹利石含 0.84wt.% 水但不含 Fe, 而绿色的线表示瓦兹利石含 1.9wt.% 水和 10mol.% Fe; (c) 红色线表示林伍德石含有 2.3wt.% 水但不含 Fe, 而绿色的线表示林伍德石含 1wt.% 水和 10mol.% Fe。其中, 绿色虚线来自 Jacobsen 和 Smyth(2006), 绿色实线来自 Mao 等(2012)。综合文献绘制 (Jacobsen 和 Smyth, 2006; Mao 等, 2008a, 2011a, 2012, 2015; Sinogeikin 等, 2003; Wang 等, 2014a; Zha 等, 1996, 1997)

图9 高压常温下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石波速的影响

在一定压力下, 用含水相的纵波波速(横波波速)减去相应无水相(Mg_2SiO_4)的纵波波速(横波波速)并除以无水相纵波波速(横波波速), 得到纵波波速(横波波速)的变化 $\Delta V_p/V_p$ ($\Delta V_s/V_s$)。其中, 黑线表示含 Fe 但无水相。(a) 红色线表明橄榄石含有 0.9wt.% 的水但无 Fe; (b) 红线表明瓦兹利石含 0.84wt.% 水但不含 Fe, 而绿色的线表示瓦兹利石含 1.9wt.% 水和 10mol.% Fe; (c) 红色线表示林伍德石含有 2.3wt.% 水但不含 Fe, 而绿色的线表示林伍德石含 1wt.% 水和 10mol.% Fe。其中, 绿色虚线来自 Jacobsen 和 Smyth(2006), 绿色实线来自 Mao 等(2012)。综合文献绘制 (Jacobsen 和 Smyth, 2006; Mao 等, 2008b, 2011a, 2012; Sinogeikin 等, 2003; Wang 等, 2014a, 2006; Zha 等, 1996, 1997)

无论是 Fe 还是水, 在高压下对这三相的波速随压力或深度变化的影响是完全不同的。尽管 Liu 等(2012)

利用第一性原理计算橄榄石及其同质异象体高压下弹性模量时指出, 水会提升这三相的体积模量和剪

切模量对压力的导数,致使水在高压下对这三相波速的影响降低,但Liu等(2012)的这一结果与部分实验结果并不一致(Mao等, 2012),与Tsuchiya和Tsuchiya (2009)关于瓦兹利石的计算结果也相互矛盾。可以看到,我们仍然缺乏高压下对含Fe和水的橄榄石的弹性模量和波速的实验研究。而理论计算仍集中在Mg端元含水橄榄石同质异象体,同样缺乏含Fe和水的橄榄石同质异象体弹性模量和波速的研究。相关理论和实验研究的缺乏极大阻碍了我们对地幔物质变化对速度结构影响的认识。

4.4 水在高温高压下的影响

迄今为止,仅有Mao等(2012)同时在高温高压(673K, 16GPa)下原位测量了含水林伍德石的单晶弹性模量(表3)。因此,对含水地幔矿物弹性模量的高温高压原位研究,无论是实验研究还是理论计算,均极度缺乏。有趣的是,Mao等(2012)发现,温度的升高进一步增强高压下水对林伍德石单晶弹性模量和波速的影响。压力-温度-水的相互作用使林伍德石在地幔过渡带纵波和横波波速比无水林伍德石分别低7%和4.5%。因此,和地球其他深度相比,地震波波速在过渡带底部对水应该更为敏感。以660km不连续界面为例。利用地震学观测到的660km不连续界面的深度起伏和波速异常,结合矿物物理实验确定的温度和水对林伍德石在660km深度速度以及对林伍德石至布里基曼石和铁方镁石相变深度的影响,可以估算出全球不同俯冲带在660km处的含水量。Mao等(2012)的高温高压含水林伍德石弹性模量结果指出,全球典型俯冲带在660km深度的含水量大约为0.1~0.2wt.%,比此前利用单纯常温高压的实验结果推测出的含水量少了一个数量级(Suetsugu等, 2006)。Mao等(2012)推测出的含水量与此前的电导率研究所给出的含水量相符合(Huang等, 2005; Yoshino等, 2008)。从Mao等(2012)的结果可以看到,只有在高温高压下开展含水地幔矿物弹性模量和波速的原位测量,才能更加准确地确定水对地幔速度结构的影响。

4.5 水对地幔速度结构的影响

综合近年来高温高压实验对含水橄榄石及其同质异象体弹性模量的研究结果,并结合地震学观测资料,可进一步探讨水对地幔速度结构的影响。尽管

现阶段对含水地幔矿物弹性模量在高温高压下的原位研究极度缺乏,我们仍然可以利用现有资料对含水地幔的速度结构进行初步探讨。

这里,我们假定地球上地幔和过渡带物质组成为地幔岩,并沿1400℃绝热线建立无水地幔岩速度模型(图10) (Ringwood, 1975)。对于纵波波速,无水地幔岩速度模型在上地幔与地震学给出速度模型,无论是全球平均模型还是在区域模型,均吻合较好(图10)。而地幔岩模型的横波波速则快于地震学模型。在过渡带,无论是纵波还是横波,地幔岩模型的速度均比地震学观测快,而速度对深度的梯度则较地震学观测更小。以橄榄石及其同质异象体为例,假定这三种矿物在地幔中的含量均为60vol.% (Ringwood, 1975)。如果地幔完全饱水并考虑到水在三相中的分配,橄榄石、瓦兹利石、林伍德石含水量分别为0.4、2和1wt.% (Hirschmann等, 2005; Inoue等, 2010; Kohlstedt等, 1996; Smyth等, 2006)。虽然仍然缺乏温度在高压下是如何影响含水橄榄石和瓦兹利石弹性模量的信息,在这里初步假设无水 and 含水橄榄石和瓦兹利石速度对温度的响应相同,建立橄榄石及其同质异象体分别在无水和饱水时沿1400℃绝热线的纵波和横波速度图像。

可以看到,无论是上地幔还是过渡带顶部(410~520km深处),波速对水并不敏感(图11)。即使在这种饱水情况下,水在520km深度以上区域对波速的最大影响仅为0.7%。因此,单纯用地幔出现水,很难解释在上地幔和过渡带上部出现的低速带(Nolet和Zielhuis, 1994; Song等, 2004; Tauzin等, 2010)。其他因素,例如部分熔融或区域性的成分变化,需要被考虑进去。值得注意的是,在过渡带下部区域(520~660km深度),由于水对林伍德石波速影响较大,在饱水状况下,波速受水的影响可能被降低4.2~4.7%。因此,过渡带下部区域波速对水非常敏感。在过渡带下部观测到的速度异常对地幔含水有较好的指示作用。

5 展望

研究水对地幔矿物在地幔相应的温度和压力条件下的弹性模量和波速,为理解地震学在地幔不同深度和区域观测到的速度异常,深化对地球内部物质输运和迁移的理解,认识地球演化和发展的过程,

图 10 水对地幔速度结构的影响

黑色实线: 无水地幔岩速度模型; 灰线: 不同的地震学模型(Grand 和 Helmberger, 1984; Kennett 等, 1995; Lefevre, 1989; Walck, 1985; Wang 等, 2014b); 蓝色实线: 无水含 Fe 量为 10mol.% 的橄榄石(200~410km)、瓦兹利石(410~520km)和林伍德石(520~660km); 红色实线: 含水并且 Fe 量为 10mol.% 的橄榄石(200~410km)、瓦兹利石(410~520km)和林伍德石(520~660km), 其中橄榄石、瓦兹利石和林伍德石中的水含量分别为 0.4、2 和 1wt.% (Inoue 等, 2010). 综合文献绘制(Jacobsen 和 Smyth, 2006; Mao 等, 2008b, 2011a, 2012, 2015; Sinogeikin 等, 2003; Wang 等, 2014a; Zha 等, 1996, 1997)

图 11 在地幔温压条件下水对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石波速的影响

蓝色实线: 纵波波速; 红色实线: 横波波速. 综合文献绘制(Jacobsen 和 Smyth, 2006; Mao 等, 2008b, 2011a, 2012, 2015; Sinogeikin 等, 2003; Wang 等, 2014a; Zha 等, 1996, 1997)

具有重要意义. 尽管过去15年无论是通过高温高压实验, 还是利用第一性原理计算, 对于水是如何影响地幔主要构成矿物弹性模量和波速的研究取得了长

足进展并受到了广泛关注, 但受限于高温高压实验技术的发展以及理论计算方法的限制, 许多问题仍然没有得到解决. 尤其是以下几个方面的问题亟待解决并需要开展进一步研究:

(1) 对于上地幔和过渡带含量最为丰富的橄榄石及其同质异象体, 无论是理论计算还是实验研究, 急需在地幔相应的温度和压力下开展弹性模量的原位研究. 确定“压力-温度-Fe-水”的联合效应对橄榄石及其同质异象体弹性模量和波速的影响.

(2) 将研究对象拓展至上地幔和过渡带其他主要构成矿物, 例如辉石和石榴石. 目前, 仍没有关于含水辉石和石榴石弹性模量和波速的研究. 辉石和石榴石与橄榄石同质异象体相比, 在地幔的成分更为复杂. 因此, 需要研究水对不同成分的辉石以及石榴石弹性模量和波速的影响以及“压力-温度-成分”对含水辉石和石榴石的联合效应.

(3) 水对下地幔矿物, 主要是布里基曼石弹性模量和波速的影响. 尽管现阶段对布里基曼石在下地幔的储水能力仍存在较大争议, 在关注布里基曼石储水能力的同时, 同样需要关注水对布里基曼石物

理性质,尤其是弹性模量和波速的影响.这对地震学在660km下方和下地幔观测到的波速异常至关重要.

(4) 利用获得的实验和理论计算结果,构建含水地幔速度图像.与地震学观测的比较,用于推测不同深度、不同区域可能存在的水富集区和水含量.需要注意的是,地震波穿过地球内部时会经历振幅的衰减从而影响波速.而实验研究往往是在GHz或MHz获取的弹性波波速,构建的速度模型往往忽略衰减对波速的影响.而水在地幔的出现会进一步增加波速的衰减和降低波速.因此,水在高温高压下如何影响地幔矿物波速的衰减是另一个值得探讨和重视的研究课题.

致谢 感谢中国科学技术大学郑永飞院士约稿.

参考文献

- 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
- Allen J C, Boettcher A L. 1983. The stability of amphibole in andesite and basalt at high-pressures. *Am Mineral*, 68: 307–314
- Angel R J, Bujak M, Zhao J, Gatta G D, Jacobsen S D. 2007. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies. *J Appl Crystallogr*, 40: 26–32
- Bassett W A. 2009. Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Res*, 29, doi: 10.1080/08957950802597239
- Bell D R, Rossman G R. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391–1397
- Beran A, Libowitzky E. 2006. Water in natural mantle minerals II: Olivine, garnet and accessory minerals. In: Keppler H, Smyth J R, eds. *Water in nominally anhydrous minerals*. Mineralogical Society of America. 169–191
- 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
- Bostock M G. 1997. Anisotropic upper-mantle stratigraphy and architecture of the Slave craton. *Nature*, 390: 392–395
- Cammarano F, Romanowicz B. 2007. Insights into the nature of the transition zone from physically constrained inversion of long-period seismic data. *Proc Natl Acad Sci USA*, 104: 9139–9144
- Chen J H, Liu H Z, Girard J. 2011. Comparative *in situ* X-ray diffraction study of San Carlos olivine: Influence of water on the 410 km seismic velocity jump in Earth's mantle. *Am Mineral*, 96: 697–702
- 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
- Ekstrom G, Dziewonski A M. 1998. The unique anisotropy of the Pacific upper mantle. *Nature*, 394: 168–172
- Every A G. 1980. General closed-form expressions for acoustic-waves in elastically anisotropic solids. *Phys Rev B*, 22: 1746–1760
- Fèret 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: 218–230
- Fumagalli P, Poli S, Fischer J, Merlini M, Gemmi M. 2014. The high-pressure stability of chlorite and other hydrates in subduction melanges: Experiments in the system Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Contrib Mineral Petrol*, 167, doi: 10.1007/S00410-014-0979-5
- Gemmi M, Fischer J, Merlini M, Poli S, Fumagalli P, Mugnaioli E, Kolb U. 2011. A new hydrous Al-bearing pyroxene as a water carrier in subduction zones. *Earth Planet Sci Lett*, 310: 422–428
- Grand S P, Helmberger D V. 1984. Upper mantle shear structure of North-America. *Geophys J Roy Astr S*, 76: 399–438
- Green 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
- Gwanmesia G D, Rigden S, Jackson I, Liebermann G. 1990. Pressure-dependence of elastic wave velocity for β -Mg₂SiO₄ and the composition of the Earth's mantle. *Science*, 250: 794–797
- Hacker B R, Abers G A, Peacock S M. 2003a. Subduction factory—1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H₂O contents. *J Geophys Res*, 108, doi: 10.1029/2001jb001127
- Hacker B R, Peacock S M, Abers G A, Holloway S D. 2003b. Subduction factory—2. Are intermediate-depth earthquakes in subduction slabs linked to metamorphic dehydration reactions. *J Geophys Res*, 108, doi: 10.1029/2001jb001129
- Hall H T. 2007. High pressure-temperature apparatus. In: Gschneidner K A, ed. *Metallurgy at high pressures and high temperatures*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publisher. 144–179
- Hauri E H, Gaetani G A, Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions. *Earth Planet Sci Lett*, 248: 715–734
- Hirschmann M M, Aubaud C, Withers A C. 2005. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 236: 167–181

- Holl C M, Smyth J R, Jacobsen S D, Frost D J. 2008. Effects of hydration on the structure and compressibility of wadsleyite, β -(Mg_2SiO_4). *Am Mineral*, 93: 598–607
- Houston H. 2007. Deep earthquakes. In: Schubert G, ed. *Treatise on Geophysics*. Amsterdam: Elsevier. 321–350
- Huang X G, Xu Y S, Karato S I. 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 434: 746–749
- Inoue T, Tanimoto Y, Irifune T, Suzuku T, Fukui H, Ohtaka O. 2004. Thermal expansion of wadsleyite, ringwoodite, hydrous wadsleyite and hydrous ringwoodite. *Phys Earth Planet Int*, 143: 279–290
- Inoue T, Wada T, Sasaki R, Yurimoto H. 2010. Water partitioning in the Earth's mantle. *Phys Earth Planet Int*, 183: 245–251
- Inoue T, Weidner D J, Northrup P A, Parise J B. 1998. Elastic properties of hydrous ringwoodite (gamma-phase) in Mg_2SiO_4 . *Earth Planet Sci Lett*, 160: 107–113
- Isaak D G, Anderson O L, Goto T. 1989. Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700 K. *J Geophys Res-Solid*, 94: 5895–5906
- Isaak D G, Gwanmesia G D, Falde D, Davis M G, Triplett R S, Wang L. 2007. The elastic properties of beta- Mg_2SiO_4 from 295 to 660 K and implications on the composition of Earth's upper mantle. *Phys Earth Planet Int*, 162: 22–31
- Ito E. 2006. Sintered diamond multi anvil apparatus and its application to mineral physics. *J Miner Petrol Sci*, 101: 118–121
- 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 Mineral*, 90: 61–70
- Jacobsen S D, Jiang F M, Mao Z, Duffy T S, Smyth J R, Holl C M, Frost D J. 2008. Effects of hydration on the elastic properties of olivine. *Geophys Res Lett*, 35, doi: 10.1029/2008gl034398
- Jacobsen S D, Jiang F M, Mao Z, Duffy T S, Smyth J R, Holl C M, Frost D J. 2009. Effects of hydration on the elastic properties of olivine (vol 35, L14303, 2008). *Geophys Res Lett*, 36, doi: 10.1029/2009gl038660
- Jacobsen S D, Smyth J R. 2006. Effect of water on the sound velocities of ringwoodite in the transition zone. *Earth's Deep Water Cycle*. American Geophysical Union. 131–146
- Jeanloz R. 1981. Finite-strain equation of state for high-pressure phases. *Geophys Res Lett*, 8: 1219–1222
- Jung H, Mo W, Green H W. 2009. Upper mantle seismic anisotropy resulting from pressure-induced slip transition in olivine. *Nat Geosci*, 2: 73–77
- Karato S, Jung H, Katayama I, Skemer P. 2008. Geodynamic significance of seismic anisotropy of the upper mantle: New insights from laboratory studies. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 36: 59–95
- Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. 1996. Solubility of water in the alpha, beta and gamma phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib Mineral Petrol*, 123: 345–357
- Komabayashi T, Hirose K, Nagaya Y, Sugimura E, Ohishi Y. 2010. High-temperature compression of ferropericlase and the effect of temperature on iron spin transition. *Earth Planet Sci Lett*, 297: 691–699
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Mizobata H, Ohtani E. 2000. Structure and cation disorder of hydrous ringwoodite, gamma- $\text{Mg}_{1.89}\text{Si}_{0.98}\text{H}_{0.30}\text{O}_4$. *Phys Chem Miner*, 27: 474–479
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Mizobata H, Ohtani E, Sasaki S, Tanaki M. 2007. Pressure dependence of u parameter in ringwoodite up to 7.9 GPa. *J Miner Petrol Sci*, 102: 8–11
- Lefevre L V. 1989. Upper mantle P velocity structure of the Canadian shield. *J Geophys Res-Solid*, 94: 17749–17765
- Li B S. 2003. Compressional and shear wave velocities of ringwoodite gamma- Mg_2SiO_4 to 12 GPa. *Am Mineral*, 88: 1312–1317
- Li B S, Liebermann R C. 2000. Sound velocities of wadsleyite beta- $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$ to 10 GPa. *Am Mineral*, 85: 292–295
- Li L, Brodholt J, Alfe D. 2009. Structure and elasticity of hydrous ringwoodite: A first principle investigation. *Phys Earth Planet Int*, 177: 103–115
- Lin J F, Struzhkin V V, Jacobsen S D, Hu M Y, Chow P, Kung J, Liu H, Mao H-K, Hemley R J. 2005. Spin transition of iron in magnesiowustite in the Earth's lower mantle. *Nature*, 436: 377–380
- Litasov K D, Ohtani E. 2003. Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite- H_2O system up to 25 GPa. *Phys Chem Miner*, 30: 147–156
- Liu W, Kung J, Li B S. 2005. Elasticity of San Carlos olivine to 8 GPa and 1073 K. *Geophys Res Lett*, 32, doi: 10.1029/2005gl023453
- Liu W, Kung J, Li B S, Nishiyama, N, Wang Y. 2009. Elasticity of $(\text{Mg}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})_2\text{SiO}_4$ wadsleyite to 12 GPa and 1073 K. *Phys Earth Planet Int*, 174: 98–104
- Liu W, Tian L Y, Zhao J J, Liu H, Liu L, Du J G. 2012. Water effect on high-pressure elasticity of olivine, wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 by First-Principles. *Int J Mod Phys B*, 26, doi: 10.1142/S0217979212501068
- Long M D, Becker T W. 2010. Mantle dynamics and seismic anisotropy. *Earth Planet Sci Lett*, 297: 341–354
- Lundin S, Catalli K, Santillan J, Shim S-H, Prakapenka V B, Kunz M, Meng Y. 2008. Effect of Fe on the equation of state of mantle silicate perovskite over 1 Mbar. *Phys Earth Planet Int*, 168: 97–102
- Mainprice D. 2007. Seismic anisotropy of the deep Earth from a mineral and rock physics properties. In: Schubert G, ed. *Treatise*

- on Geophysics. Oxford: Elsevier. 437–491
- Mainprice D, Barruol G, Ismail W B. 2000. The seismic anisotropy of the Earth's mantle: From single-crystal to Polycrystal. In: Karato S, ed. *Earth's Deep Interior: Mineral Physics and Tomography From the Atomic to the Global Scale*. American Geophysical Union. 237–264
- Manghnani M H, Amulele G, Smyth J R, Holl C M, Chen G, Prakapenka V, Frost D J. 2005. Equation of state of hydrous $\text{Fo}(90)$ ringwoodite to 45 GPa by synchrotron powder diffraction. *Mineral Mag*, 69: 317–323
- Manghnani M H, Hushur A, Smyth J R, Nestola F, Dera P, Sekar M, Amulele G, Frost D J. 2013. Compressibility and structural stability of two variably hydrated olivine samples $\text{Fo}_{97}\text{Fa}_3$ to 34 GPa by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Am Mineral*, 98: 1972–1979
- Mao Z, Fan D, Lin J F, Yang J, Tkachev S N. 2015. Elasticity of single-crystal olivine at high pressures and temperatures. *Earth Planet Sci Lett*, 426: 204–215
- Mao Z, Jacobsen S D, Frost D J, McCammon C A, Hauri E H, Duffy T S. 2011a. Effect of hydration on the single-crystal elasticity of Fe-bearing wadsleyite to 12 GPa. *Am Mineral*, 96: 1606–1612
- Mao Z, Jacobsen S D, Jiang F, Smyth J R, Holl C M, Duffy T S. 2008a. Elasticity of hydrous wadsleyite to 12 GPa: Implications for Earth's transition zone. *Geophys Res Lett*, 35, doi: 10.1029/2008gl035618
- Mao Z, Jacobsen S D, Jiang F, Smyth J R, Holl C M, Frost D J, Duffy T S. 2010. Velocity crossover between hydrous and anhydrous forsterite at high pressures. *Earth Planet Sci Lett*, 293: 250–258
- Mao Z, Jacobsen S D, Jiang F M, Smyth J R, Holl C M, Frost D J, Duffy T S. 2008b. Single-crystal elasticity of wadsleyites, $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, containing 0.37–1.66 wt.% H_2O . *Earth Planet Sci Lett*, 268: 540–549
- Mao Z, Lin J F, Jacobsen S D, Duffy T S, Chang Y-Y, Smyth J R, Frost D J, Hauri E H, Prakapenka V B. 2012. Sound velocities of hydrous ringwoodite to 16 GPa and 673 K. *Earth Planet Sci Lett*, 331: 112–119
- Mao Z, Lin J F, Liu J, Prakapenka. 2011b. Thermal equation of state of lower-mantle ferropericlase across the spin crossover. *Geophys Res Lett*, 38, doi: 10.1029/2011gl049915
- Mao Z, Lin J F, Scott H P, Watson H C, Prakapenka V B, Xiao Y, Chow P, McCammon C. 2011c. Iron-rich perovskite in the Earth's lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 309: 179–184
- Matsyuk S S, Langer K. 2004. Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contrib Mineral Petrol*, 147: 413–437
- Mayama N, Suzuki I, Saito T, Ohno I, Katsura T, Yoneda T K. 2004. Temperature dependence of elastic moduli of $\beta\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$. *Geophys Res Lett*, 31, doi: 10.1029/2003gl019247
- McInnes B I A, Gregoire M, Binns R A, Herzig P M, Hannington M D. 2001. Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: Petrology and geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. *Earth Planet Sci Lett*, 188: 169–183
- Meng Y, Fei Y, Weidner D J, Gwanmesia G D, Hu J. 1994. Hydrostatic compression of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ to mantle pressures and 700 K: Thermal equation of state and related thermoelastic properties. *Phys Chem Miner*, 21: 407–412
- Mizukami T, Wallis S R, Yamamoto J. 2004. Natural examples of olivine lattice preferred orientation patterns with a flow normal a -axis maximum. *Nature*, 427: 432–436
- Mookherjee M, Karato S. 2010. Solubility of water in pyrope-rich garnet at high pressures and temperature. *Geophys Res Lett*, 37, doi: 10.1029/2009gl041289
- 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
- Nishihara Y, Takahashi E, Matsukage K N, Iguchi T, Nakayama K, Funakoshi K. 2004. Thermal equation of state of $(\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{-SiO}_4$ ringwoodite. *Phys Earth Planet Int*, 143: 33–46
- Nolet G, Zielhuis A. 1994. Low S-velocities under the Tornquist-Teisseyre zone: Evidence for water injection into the transition zone by subduction. *J Geophys Res*, 99: 15813–15820
- Ohtani E. 2005. Water in the mantle. *Elements*, 1: 25–30
- Pamato M G, Myhill R, Ballaran T B, Frost D J, Heidelbach F, Miyajima N. 2015. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. *Nat Geosci*, 8: 75–79
- Panero W R. 2010. First principles determination of the structure and elasticity of hydrous ringwoodite. *J Geophys Res*, 115, doi: 10.1029/2008jb006282
- Peacock S M. 1990. Fluid processes in subduction zones. *Science*, 248: 329–337
- Peacock S M. 2001. Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology*, 29: 299–302
- Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, 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
- Polat A. 2012. Growth of Archean continental crust in oceanic island arcs. *Geology*, 40: 383–384
- Poli S, Schmidt M W. 1998. The high-pressure stability of zoisite and phase relationships of zoisite-bearing assemblages. *Contrib Mineral Petrol*, 130: 162–175
- Rauch M, Keppler H. 2002. Water solubility in orthopyroxene. *Contrib Mineral Petrol*, 143: 525–536

- Ringwood A E. 1975. Composition and petrology of the Earth's mantle. New York: McGraw-Hill
- 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
- Schmidt M W, Poli S. 1994. The Stability of lawsonite and zoisite at high-pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 124: 105–118
- Schmidt M W, Thompson A B. 1996. Epidote in calc-alkaline magmas: An experimental study of stability, phase relationships, and the role of epidote in magmatic evolution. *Am Mineral*, 81: 462–474
- Sinogeikin S V, Bass J D, Katsura T. 2003. Single-crystal elasticity of ringwoodite to high pressures and high temperatures: Implications for 520 km seismic discontinuity. *Phys Earth Planet Int*, 136: 41–66
- Sinogeikin S V, Katsura T, Bass J D. 1998. Sound velocities and elastic properties of Fe-bearing wadsleyite and ringwoodite. *J Geophys Res*, 103: 20819–20825
- Skogby H. 2006. Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes. In: Keppler H, Smyth J R, eds. *Water in nominally anhydrous minerals*. Mineralogical Society of America. 155–167
- Smyth J R. 1987. β - Mg_2SiO_4 : A potential host for water in the mantle? *Am Mineral*, 72: 1051–1055
- 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, doi: 10.1029/2006gl026194
- 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 Int*, 143: 271–278
- 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 Earth's interior. *Am Mineral*, 88: 1402–1407
- Smyth J R, Holl C M, Langenhorst F, Laustsen H M S, Rossman G R, Klepe A, McCammon C A, Kawamoto T, van Aken P A. 2005. Crystal chemistry of wadsleyite II and water in the Earth's interior. *Phys Chem Miner*, 31: 691–705
- Smyth J R, Jacobsen S D. 2006. Nominally anhydrous minerals and Earth's deep water cycle. *Earth's Deep Water Cycle*. American Geophysical Union. 1–11
- Smyth J R, Mierael K, Keppler H, Langenhorst F, Dubrovinsky L, Nestola F. 2007. Crystal chemistry of hydration in aluminous orthopyroxene. *Ame Mineral*, 92: 973–976
- Song T R A, Helmberger D V, Grand S P. 2004. Low-velocity zone atop the 410-km seismic discontinuity in the northwestern United States. *Nature*, 427: 530–533
- Song T R A, Kim Y. 2012. Anisotropic uppermost mantle in young subducted slab underplating Central Mexico. *Nat Geosci*, 5: 55–59
- Stern R J. 2002. Subduction zones. *Rev Geophys*, 40, doi: 10.1029/2001rg000108
- Suetsugu D, Inoue T, Obayashi M, Yamada A, Shiobara H, Sugioka H, Ito A, Kanazawa G, Kawakatsu H, Shito A, Fukao Y. 2010. Depths of the 410-km and 660-km discontinuities in and around the stagnant slab beneath the Philippine Sea: Is water stored in the stagnant slab? *Phys Earth Planet Int*, 183: 270–279
- Suetsugu D, Inoue T, Yamada A, Zhao D, Obayashi M. 2006. Towards mapping the three-dimensional distribution of water in the transition zone from P-velocity tomography and 660-km discontinuity depths. *Earth's Deep Water Cycle*. American Geophysical Union. 237–250
- Tauzin B, Debayle E, Wittlinger G. 2010. Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth's upper mantle. *Nat Geosci*, 3: 718–721
- Tian L Y, Zhao J J, Liu W, Liu L, Liu H, Du J. 2012. Effect of iron on high pressure elasticity of hydrous wadsleyite and ringwoodite by first-principles simulation. *High Pressure Res*, 32: 385–395
- Trampert J, van Heijst H J. 2002. Global azimuthal anisotropy in the transition zone. *Science*, 296: 1297–1299
- Tsuchiya J, Tsuchiya T. 2009. First principles investigation of the structural and elastic properties of hydrous wadsleyite under pressure. *J Geophys Res*, 114, doi: 10.1029/2008jb005841
- Uchida T, Wang Y, Rivers M L, Sutton S R, Weidner D J, Vaughan M T, Chen J, Li B, Secco R A, Rutter M D. 2002. A large-volume press facility at the Advanced Photon Source: Diffraction and imaging studies on materials relevant to the cores of planetary bodies. *J Phys-Condens Mat*, 14: 11517–11523
- Ulmer P, Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268: 858–861
- van Keken P E. 2003. The structure and dynamics of the mantle wedge. *Earth Planet Sci Lett*, 215: 323–338
- Walck M C. 1985. The upper mantle beneath the northeast Pacific rim: A comparison with the Gulf of California. *Geophys. J Roy Astr S*, 81: 243–276
- Wang J, Sinogeikin S V, Inoue T, Bass J D. 2003. Elastic properties of hydrous ringwoodite. *Am Mineral*, 88: 1608–1611
- Wang J, Sinogeikin S V, Inoue T, Bass J D. 2006. Elastic properties of hydrous ringwoodite at high-pressure conditions. *Geophys Res Lett*, 33, doi: 10.1029/2006gl026441
- Wang J Y, Bass J D, Katsura T. 2014a. Elastic properties of iron-bearing wadsleyite to 17.7 GPa: Implications for mantle mineral models. *Phys Earth Planet Int*, 228: 92–96
- Wang Y, Grand S P, Tang Y C. 2014b. Shear velocity structure and mineralogy of the transition zone beneath the East Pacific Rise. *Earth Planet Sci Lett*, 402: 313–323

- Warren J M, Hirth G, Kelemen P B. 2008. Evolution of olivine lattice preferred orientation during simple shear in the mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 272: 501–512
- Webb S L. 1989. The Elasticity of the upper mantle orthosilicates olivine and garnet to 3 GPa. *Phys Chem Miner*, 16: 684–692
- Williams Q, Hemley R J. 2001. Hydrogen in the deep earth. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 29: 365–418
- 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, Frost D J. 2012. Compressibility and thermal expansion of hydrous ringwoodite with 2.5(3) wt.% H₂O. *Am Mineral*, 97: 573–582
- Ye Y, Schwering R A, Smyth J R. 2009. Effects of hydration on thermal expansion of forsterite, wadsleyite, and ringwoodite at ambient pressure. *Am Mineral*, 94: 899–904
- 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
- Yusa H, Inoue T. 1997. Compressibility of hydrous wadsleyite (beta-phase) in Mg₂SiO₄ 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
- Zha C S, Duffy T S, Downs R T, Mao H K, Hemley R J. 1996. Sound velocity and elasticity of single-crystal forsterite to 16 GPa. *J Geophys Res*, 101: 17535–17545
- Zha C S, Duffy T S, Mao H K, Downs R T, Hemley R J, Weidner D J. 1997. Single-crystal elasticity of beta-Mg₂SiO₄ to the pressure of the 410 km seismic discontinuity in the Earth's mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 147: E9–E15
- Zhang S Q, Karato S. 1995. Lattice preferred orientation of olivine aggregates deformed in simple shear. *Nature*, 375: 774–777