

深部地球中水的分布和循环

夏群科, 杨晓志, 郝艳涛, 盛英明, 李佩

中国科学院壳幔物质与环境重点实验室; 中国科技大学地球与空间科学学院, 安徽 合肥 230026

Xia Qunke, Yang Xiaozhi, Hao Yantao, Sheng Yingming, Li Pei

Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, CAS; School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Xia Qunke, Yang Xiaozhi, Hao Yantao, et al. Water: distribution and circulation in the deep Earth, *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(2): 010-023

Abstract: Anhydrous minerals in the deep earth may contain a certain amounts of “water”, occurring as OH and less commonly H₂O. Based on investigations of natural minerals and HP/HT experiments, the estimated water budget in the deep earth is far more than that in the hydrosphere, and the water distribution is suggested to be heterogeneous both spatially and temporally. During plate subduction, even the *p-T* regime is beyond the stability field of hydrous minerals, nominally anhydrous minerals (garnet, pyroxene, rutile, etc.) in high-grade metamorphic rocks could carry water up to several hundreds of ppm (H₂O wt.) into the deep earth, resulting in water circulation between the crust and the mantle.

Key words: water; nominally anhydrous minerals; deep earth

摘要:深部地球中的主要物相(橄榄石、辉石、石榴石等及其高压相变产物)是理想化学式中不含H的“名义上无水矿物”,以缺陷形式存在于它们结构中的OH/H₂O(统称为结构水)的发现是近二十年来地球科学领域最重要的进展之一。从天然样品的观察和高温高压实验结果来看,深部地球矿物中普遍含有结构水,其总量可能远远超过了水圈。水在深部地球不同层圈中的分布可能具有时间上和空间上的不均一性。在板块俯冲过程中,即使温压条件超过了含水矿物的稳定范围,名义上的无水矿物(如石榴石、辉石等)也可以携带大量的水(质量分数至少数百10⁻⁶)进入深部地球,构成了壳幔之间水循环的重要途径。

关键词:水;名义上无水矿物;深部地球

中图分类号:P592 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2321(2007)02-0010-14

水是地球区别于其他星球的最显著特点,是人类赖以生存的基础;即使只有微量水的存在,矿物和岩石的许多物理化学性质(如波速、流变学特征、导电性、光学性质、熔融温度、离子的扩散行为等)以及地球深部多种地质作用(如部分熔融、流体交代、拆离(detachment)、拆沉(delamination)、底侵(underplating)等)的发生和发展也会受到明显的影

响^[1-14]。甚至有人认为如果没有水,板块运动都不会发生^[15-16]。因此,研究深部地球不同层圈中水的含量、分布和演化一直是地球科学领域的重大基础问题之一。

深部地球中的主要物相(橄榄石、辉石、石榴石等及其高压相变产物)都是理想化学式中不含H的矿物,即所谓的“名义上无水矿物”(nominally anhy-

收稿日期:2006-11-14;修回日期:2006-12-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40673028, 40473007, 40172027, 49803002);中法先进研究计划(T-06-02);教育部“新世纪优秀人才支持计划”;中国科学院研究生科学与社会实践项目;中国科学技术大学研究生创新基金项目

作者简介:夏群科(1972—),男,教授,博士生导师,地球化学和矿物学专业。E-mail:qkxia@ustc.edu.cn

drous minerals, 简为 NAMs)。NAMs 中微量 H (在结构中 与 O 成键, 地质学上习惯称为结构水) 的发现是近二十年来地球科学领域最重要的进展之一, 其质量分数为几到几千 10^{-6} [17-23]。随着天然和实验样品观察的逐渐积累, NAMs 可能构成了深部地球最主要的水储库的观点正在被广泛接受。如果说二十年以前, NAMs 的含水性还只是少数科学家感兴趣的话题, 那么如今它已经成为了矿物学、地球化学和地球物理学领域的主要分支。截至 2006 年 11 月底, Bell 和 Rossman (1992) [17] 发表在《Science》上论述 NAMs 含水性的开创性论文《Water in Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals》的 SCI 引用已达 324 次; Hirth 和 Kohlstedt (1996) [24] 发表在《Earth and Planetary Science Letters》上论述 NAMs 含水性对地幔熔融、流变学特征和岩石圈演化的影响的论文《Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere》的 SCI 引用已达 325 次。可见, NAMs 含水性的研究

正在成为新的热点, 其影响也在迅速扩大。

本文将简要综述深部地球不同层圈主要 NAMs 中结构水的赋存形式、含量和分布的最新研究进展, 并介绍中国东部玄武岩中深源捕虏体矿物和大别造山带超高压变质岩矿物的主要研究结果。

1 NAMs 中结构水的存在形式

NAMs 中的微量 H 主要以 OH/H₂O 的形式赋存在矿物的结构中, 构成了所谓的结构水。傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 是检测 NAMs 中结构水的存在与否及存在形式的最灵敏的分析手段, 根据红外光谱图中吸收峰的位置、相对强度、半高宽 (FWHM) 和面积, 并配合必要的校正方法, 就可以对矿物中结构水的类型和含量进行判断和分析。

大量研究表明, 不同矿物红外光谱图中吸收峰的位置、形状都是有很大区别的, 本文以最常见的一些 NAMs (单斜辉石、斜方辉石、石榴石、橄榄石和长石) 为例进行简单的介绍, 代表性的红外光谱图示于图 1。

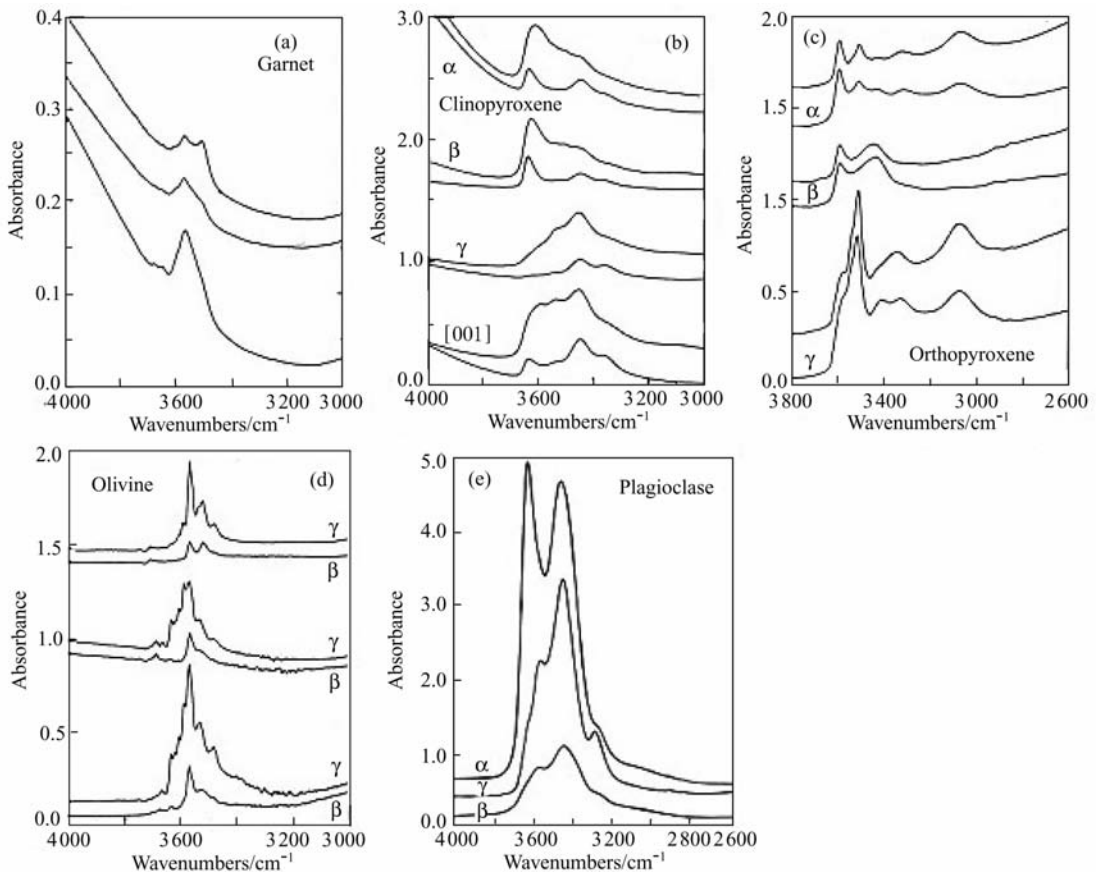


图 1 常见 NAMs 的代表性红外光谱图
(a—d 引自 Bell 等 (2004) [25]; e 引自 Johnson 和 Rossman (2003) [26])

Fig. 1 Representative IR spectra of some NAMs

结合文献报道^[17-20, 25-32], 单斜辉石中结构水的赋存形式是 OH, 吸收峰的位置主要出现在: 3 650~3 620 cm^{-1} 、3 550~3 520 cm^{-1} 、3 470~3 450 cm^{-1} 、3 360~3 350 cm^{-1} 。斜方辉石中的水也是以 OH 形式存在, 吸收峰位主要出现在: 3 570~3 550 cm^{-1} 、3 520~3 500 cm^{-1} 、3 415~3 390 cm^{-1} 、3 380~3 360 cm^{-1} 、3 080~3 060 cm^{-1} 。橄榄石中的水同样以 OH 形式赋存, 主要的吸收位置为: 3 650~3 610 cm^{-1} 、3 600~3 570 cm^{-1} 、3 550~3 500 cm^{-1} 、3 400~3 320 cm^{-1} 、3 250~3 200 cm^{-1} 。石榴中的红外吸收峰主要出现在: 3 640~3 600 cm^{-1} 、3 590~3 570 cm^{-1} 、3 550~3 520 cm^{-1} 、3 450~3 400 cm^{-1} , 其中前三组峰是 OH 的吸收峰, 而最后一个峰一般被认为是显微流体包裹体造成的。长石中结构水的赋存形式相对来说是最复杂的, 可以以 OH、 H_2O 和 NH_4^+ 等多种形式存在, 其中斜长石中以 OH 形式为主, 而碱性长石中以 H_2O 形式为主。Johnson 和 Rossman (2004)^[32] 大量天然长石样品的观察表明, OH 的吸收峰主要出现在 3 610~3 575 cm^{-1} 、3 510~3 500 cm^{-1} 、3 450~3 350 cm^{-1} 、3 200~3 050 cm^{-1} ; H_2O 的吸收峰主要在 ~3 620 cm^{-1} 、~3 550 cm^{-1} 、~3 440 cm^{-1} 、~3 280 cm^{-1} ; NH_4^+ 的吸收峰则位于 ~3 328 cm^{-1} 、~3 220 cm^{-1} 、~3 067 cm^{-1} 。

2 深部地球不同层圈中矿物结构水的含量和分布

2.1 下地壳

大陆下地壳是地球深部最重要的层圈结构之一, 是壳幔之间相互作用的直接部位。了解下地壳中水的含量和分布, 是研究地球内部水的组成和循环的重要组成部分。但到目前为止, 国内外广泛开展的关于深部地球中水的有关研究^[17, 19, 21, 33-34] 主要集中在上地幔、过渡带和下地幔, 对下地壳中水的研究相对来说显得非常缺乏。

下地壳主要由麻粒岩相变质岩(通常简称为麻粒岩, 主要组成矿物是单斜辉石、斜方辉石、长石、石英、石榴石等)组成, 其上部以长英质组分为主, 而下部以镁铁质组分为主^[35-37]。由于下地壳远远超出了人们能够触及的范围, 以玄武岩捕虏体形式产出和以地体形式出露的麻粒岩就成了人们研究大陆下地壳的直接窗口, 是了解现今和古老下地壳性质的主

要研究对象。笔者课题组近年来对中国东部最著名的下地壳麻粒岩产地(河北汉诺坝和安徽女山)进行了一些初步工作, 发现这些地区产出的捕虏体和地体麻粒岩中的辉石、长石、石榴石都可以含有一定量的结构水, 主要以 OH 的形式存在, 这意味着大陆下地壳并不是原先被人们认为的“干态”的^[38]。

图 2 给出了河北汉诺坝和安徽女山捕虏体和地体麻粒岩中主要组成矿物(单斜辉石 cpx、斜方辉石 opx、斜长石 pl 和石榴石 grt)的结构水含量^[38]。①, cpx、opx、pl 和 grt 的水含量分别可以高至 $2\,300 \times 10^{-6}$ 、 $1\,800 \times 10^{-6}$ 、 $1\,000 \times 10^{-6}$ 和 $1\,100 \times 10^{-6}$, 全岩水含量可以高至 $1\,000 \times 10^{-6}$ 。从图中可以看出, 不同地区、不同时代下地壳麻粒岩中的水含量存在一定的差别, 这表明大陆下地壳内的水很可能具有时空分布上的不均一性。如果我们用汉诺坝和女山捕虏体麻粒岩中全岩水含量的平均值($\sim 400 \times 10^{-6}$)来代表现今大陆下地壳中麻粒岩的水含量, 那么估测的下地壳镁铁质麻粒岩(假设占下地壳的 70%^[35])中的储水量约为 0.3×10^{19} kg, 这可能构成了大陆下地壳内最重要的水储库。

2.2 上地幔

上地幔的主要矿物是橄榄石、辉石和石榴石, 到目前为止, 是深部地球含水性研究的最详细的层圈。

2.2.1 橄榄石

对天然地幔橄榄石的分析表明, 其结构水含量的范围从 $<1 \times 10^{-6}$ 到 $\sim 400 \times 10^{-6}$, 大多 $<100 \times 10^{-6}$ ^[17, 25, 39-44]。由于这些数据来自金伯利岩/玄武岩中的橄榄岩捕虏体和橄榄石捕虏晶, 即使不考虑被携带上升过程中可能发生的 H 扩散丢失, 它们也只能代表岩石圈地幔, 即上地幔的最浅部。

图 3 是根据 Kohlstedt 等(1996)^[45]、Chen 等(2002)^[46] 和 Mosenfelder 等(2006)^[47] 合成橄榄石的实验结果绘制的水含量与压力(深度)的关系图, 其中 Kohlstedt 等(1996)^[45] 的 FTIR 结果经过了 Bell 等(2003)^[48] 提供的吸收系数的校正($\times 3$)。可以看出, 橄榄石中水的溶解度随着压力的增加而升高, 至上地幔的最底部(过渡带)时水的溶解度可以达到 $\sim 5\,000 \times 10^{-6}$ 。

2.2.2 辉石

来自于橄榄岩捕虏体的单斜辉石(透辉石)的水含量范围为 $\text{几} \times 10^{-6}$ 至 $\sim 600 \times 10^{-6}$, 多在(100~

① 笔者课题组未发表数据。

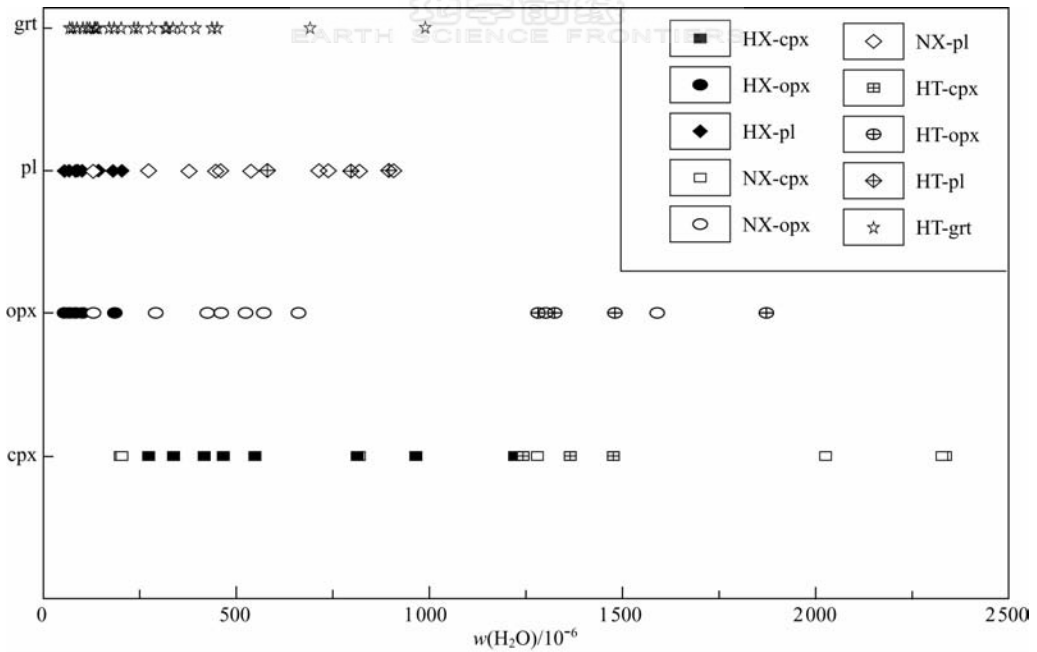


图2 女山和汉诺坝下地壳麻粒岩中NAMs的水含量示意图

Fig. 2 Water content in NAMs from granulites at Nushan and Hannuoba, China
HX, NX 和 HT 分别表示汉诺坝捕虏体麻粒岩、女山捕虏体麻粒岩和汉诺坝地体麻粒岩

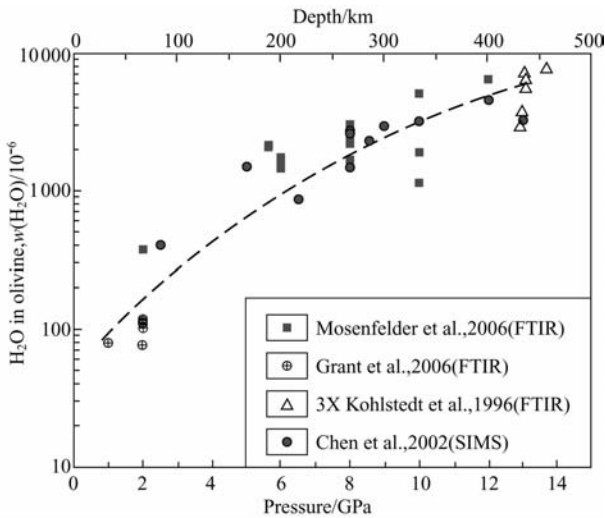


图3 上地幔中橄榄石水含量与压力的关系

Fig. 3 Water content in mantle olivine as a function of pressure
Kohlstedt 等(1996)^[45]的数据经过了 Bell 等(2003)^[48]的吸收系数的校正($\times 3$); 为了统一标准进行比较, 图中 Grant 等(2006)^[41]的数据引用的是其文中用 Bell 等(2003)^[48]吸收系数计算的结果

而亏损具有不相容性质的水; 单斜辉石巨晶是熔体结晶的产物, 水含量相对较高; 榴辉岩捕虏体可能是俯冲地壳的变质产物, 其含水量取决于原岩和俯冲过程中的脱水程度, 但总体说来具有比地幔橄榄岩高得多的值。

天然地幔斜方辉石的水含量为 $(n \sim 600) \times 10^{-6}$, 多 $< 200 \times 10^{-6}$ [17-18, 28, 49-50], 高值主要来自玄武岩中的斜方辉石巨晶。已有的数据表明, 地幔单斜辉石与斜方辉石之间水的分配系数大致为 $1.5 \sim 3.5$ [17, 25, 49-50]。

Rauch 和 Keppler (2002)^[54]报道了合成斜方辉石 (enstatite) 的含水量随压力升高而增加的现象, 在 10 GPa、1 100 °C 下的含水量可以达到 $1\ 000 \times 10^{-6}$, 如果含有质量分数 $\sim 1\%$ 的 Al_2O_3 其含水量在 1.5 GPa 时就可以达到 $1\ 100 \times 10^{-6}$ 。Stalder (2004)^[55]检查了斜方辉石中水含量与三价离子 (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) 之间的关系, 发现这些离子的进入可以大大增加斜方辉石中的水含量, 在 2.4 GPa、1 150 °C 下的含水量即可达到 $1\ 400 \times 10^{-6}$ 。Mierdel 和 Keppler (2004)^[56]发现斜方辉石的含水量也随温度的升高而增加。因此, 温度、压力和某些元素 (Al, Fe, Cr 等) 的含量都是影响斜方辉石水含量的因素。

2.2.3 石榴石

$400) \times 10^{-6}$ 之间 [17-18, 28, 49-50]; 来自于榴辉岩捕虏体的单斜辉石 (绿辉石) 的水含量范围为几十 $\times 10^{-6} \sim 1\ 300 \times 10^{-6}$, 多 $> 300 \times 10^{-6}$ [17-18, 51-52]; 单斜辉石巨晶的水含量多 $> 400 \times 10^{-6}$, 可高至 $1\ 800 \times 10^{-6}$ [25, 53]。不同产状单斜辉石水含量的差异与成因有关, 橄榄岩捕虏体中的单斜辉石是熔融残余, 因

虽然富集钙铝榴石(grossular)和钙铁榴石(andalusite)端员的天然石榴石可以含有高至几万 $\times 10^{-6}$ 的 H_2O ^[18,57],地幔捕虏体中的石榴石和巨晶石榴石(富集镁铝榴石 pyrope 端员)的结构水含量一般不超过 200×10^{-6} ^[25,29,58-60]。

虽然 Lu 和 Keppler(1997)^[61]对于 Dora Maira 镁铝榴石的水热实验显示水含量最高只有 200×10^{-6} (在 10 GPa, 1 100 °C), Withers 等(1998)^[62]对合成镁铝榴石的实验则表明在 5 GPa, 1 100 °C 下的水含量可以达到 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 。这两个结果的差异可能与 H 的结合机制不同有关^[21]。根据石榴石中出溶角闪石叶片的特征, Song 等(2005)^[63]估计柴达木北缘超高压(>200 km)石榴石橄榄岩中石榴石的原始水含量 $>1\ 000 \times 10^{-6}$ 。

2.3 过渡带

过渡带的主要矿物是 wadsleyite、ringwoodite 和 majorite。含水性的数据基本都来自高温高压实验。

Smyth(1987, 1994)^[64-65]从晶体结构的角度指出, wadsleyite 结构中成键强烈不饱和的 O2 位置的氧原子可以被 OH 替代, 如果所有 O2 位置都被质子化, wadsleyite 的含水量可以达到 3.3%。这个预测很快得到了实验的证实: Inoue(1994)^[7]报道了水含量为 3.3%的合成 wadsleyite(离子探针测定); Kohlstedt 等(1996)^[45]合成的 wadsleyite 的含水量为 2.4%(红外光谱测定)。Kawamoto 等(1996)^[66]、Litasov 和 Ohtani(2003)^[67]、Demouchy 等(2005)^[68]和 Hae 等(2006)^[69]都发现, wadsleyite 中水的溶解度随着温度的升高而降低。虽然 Kawamoto 等(1996)^[66]和 Demouchy 等(2005)^[68]认为压力对溶解度影响不大, 但是 Litasov 和 Ohtani(2003)^[67]观察到了溶解度随压力升高而降低的现象: 1 600 °C 下 15 GPa 时的水含量为 0.5% 而 16 GPa 时为 0.3%。

实验观察表明, ringwoodite 中的水含量可以达到 2.7%^[45,70-71]。相似于 wadsleyite, ringwoodite 中水的溶解度也随着温度的升高而降低, 而压力的影响很小^[67,71]。如果考虑温度的影响, 那么在正常低温梯度下, 过渡带里 wadsleyite 和 ringwoodite 的水溶解度大约为 0.5%~1.0%^[72], 这意味着过渡带内的水大致相当于现今海洋质量的 2~3 倍。

Bolfan-Casanova 等(2000)^[70]报道了 1 个在 17.5 GPa, 1 500 °C 下合成的 majorite 的水含量, 为

$\sim 677 \times 10^{-6}$; Katayama 等(2003)^[73]测定了 2 个在 20 GPa, 1 400 °C 和 1 500 °C 下合成的 majorite 的水含量, 分别为 $\sim 600 \times 10^{-6}$ 和 550×10^{-6} 。Guilhau-mou 等(2005)^[74]利用同步辐射傅立叶变换红外光谱技术分析了来自南非金伯利岩中的超深(>300 km)石榴石的熔体包裹体和出溶矿物, 这些石榴石的前身(precursor)是 majorite, 其结构水含量至少可达到 400×10^{-6} 。这些初步结果表明, 过渡带中的 majorite 可以含有几百 $\times 10^{-6}$ 的 H_2O 。

2.4 下地幔

下地幔主要由 Mg-perovskite、Ca-perovskite 和 镁方铁矿(magnesiowustite)组成, 矿物中水的溶解度与成分、结构和环境有关。纯 Mg-perovskite ($MgSiO_3$, 钙钛矿结构)的水溶解度小于 100×10^{-6} ^[67,70,75], 而 akimotoite ($MgSiO_3$, 钛铁矿结构)的水溶解度为 425×10^{-6} ^[70]; 含 Al 的 perovskite (Al-Mg-perovskite 和 Al-Fe-Mg-perovskite) 在橄榄岩系统中的溶解度是 $1\ 100 \sim 1\ 800 \times 10^{-6}$ ^[67,75-76], 而 Al-Fe-Mg-perovskite 在玄武质系统中的溶解度只有 $(100 \sim 400) \times 10^{-6}$ ^[67]。Murakami 等(2002)^[77]报道的 Ca-perovskite 和 镁方铁矿的水溶解度分别为 $(3\ 000 \sim 4\ 000) \times 10^{-6}$ 和 $2\ 000 \times 10^{-6}$, 而 Bolfan-Casanova 等(2002)^[76]和 Litasov 等(2003)^[67]报道的镁方铁矿的水含量要低得多。表 1 列出了下地幔主要矿物中水溶解度的实验结果(引自 Ohtani, 2005^[72])。

根据实验结果, 考虑下地幔的物相比比例(80%的 Mg-perovskite、5%的 Ca-perovskite 和 15%的 镁方铁矿), Ohtani(2005)^[72]估计下地幔的水含量大约为 $(1\ 500 \sim 2\ 000) \times 10^{-6}$, 也就是说, 整个下地幔含有 $(3.4 \sim 4.5) \times 10^{21}$ kg 的水, 与过渡带内的水大致相当, 是目前海洋质量的 2.5~3 倍。但是, Hirschmann(2006)^[23]指出, 高水含量可能是由于实验产物中的流体包裹体或者含水矿物包裹体造成的, 并不是矿物本身的结构水, 下地幔矿物本身可能是非常贫水的。很显然, 关于下地幔的含水性目前还没有统一的认识, 有待于更多实验数据的积累。另外, 已有的实验压力只相当于下地幔最上部的 100 km, 缺乏更高压力的实验数据。

2.5 地核

在相同的温度和压力条件下, 地核的密度比纯铁或铁镍合金的密度小 8%~10%, 这通常被解释为地核内低原子数的元素(轻元素)替代 Fe 造成

表 1 下地幔主要矿物中水溶解度的实验结果(引自 Ohtani, 2005^[72])Table 1 Water content in minerals from lower mantle (from Ohtani, 2005^[72])

Mineral phases	$w_B/\%$					Mg [#]	Pressure /GPa	Temperature /°C	$w(\text{H}_2\text{O})/10^{-6}$	1σ
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ^s	MgO					
MgSiO ₃ perovskite	60.1				40.36	100	25	1 300	104	14
Al Mg perovskite	59.09		2.03		39.77	100	25	1 400	101	19
Al Mg perovskite	57.86		4.43		39.55	100	25	1 200	1 101	156
Al Mg perovskite	55.37		7.16		38.18	100	26	1 200	1 440	160
Al Fe Mg perovskite*	36.73	2.18	14.5	26.23	20.15	57.8	26	1 000	110	21
Al Fe Mg perovskite*	38.11	1.91	13.16	24.52	21.37	60.8	26	1 200	104	26
Al Fe Mg perovskite*	38.43		16.77	23.4	20.82	61.3	25	1 300	47	12
Al Fe Mg perovskite**	52.77		5.5	7.39	34.48	0.18	25	1 400	1 780	175
Al Fe Mg perovskite**	53.11		5.8	6.09	34.94	0.15	25	1 600	1 460	130
MgSiO ₃ perovskite	60.1				40.36	100	27	1 500	60~70	
MgSiO ₃ perovskite	60.1				40.36	100	24	1 600	<1	
Al Fe Mg perovskite**			2~6	1~4		100	24		<5	
Al Fe Mg perovskite**							25.5		1 000~4 000	
magnesio-wüstite (=Ferropericlae)							25.5		2 000	
Periclae					100	100	24	1 600	2	
CaSiO ₃ perovskite							25.5		3 000~4 000	

注:本表中 perovskite 是具有钙钛矿结构的硅酸盐矿物的统称。* 表示在玄武岩系统中;** 表示在橄榄岩系统中。

的,一般考虑的元素有 H、C、O、S 或 Si。这个“轻”元素应该在太阳系内有很大的丰度,并且可以在合适的压力(地核分离的压力)下溶于 Fe。O 由于它在任何条件下都不易溶而被排除。地球化学和天体化学学者围绕 S 和 Si 建立了很多模型,而 H 和 C 由于高的挥发性一般被忽略。

Fukai 和 Suzuki(1986)^[78]首先通过铁与水反应实验确定了铁氢化物(FeH_x)的稳定性。Badding(1991)^[79]研究表明,FeH_x为双密排六方结构(hcp),晶胞体积比纯铁大 17%。Yagi 和 Hishinuma(1995)^[80]发现,压力大于 2.8 GPa、温度高于 550 °C 时,铁与水反应形成铁的氢化物和铁的氧化物,铁氢化物的化学组成接近 FeH_{0.3}-FeH_{0.4},但他们的实验压力只达到 4.9 GPa、温度只达到 1 350 °C。Okuchi(1997)^[81]在 7.5 GPa 压力下合成了铁的氢化物(FeH_x),并得到固态的铁氢化物化学式为 FeH_{0.33},在 1 100~1 200 °C 发生熔融成为液态的铁氢化物的化学式为 FeH_{0.4}。Saxena 等(2004)^[82]和 Ohtani 等(2005)^[72]在更高压力下进行了实验,表明铁的氢化物(FeH_x)可以在压力高至 84 GPa、温度高至 1 700 °C 的条件下稳定存在。由此可见氢元素在地核中是可以以铁的氢化物(FeH_x)形式稳定存在的。

2.6 一个基于 NAMs 含水性的新地幔对流模型

关于地幔对流的形式,一直以来就是学界争论

的焦点之一。代表性的两个模型是截然对立的:分层对流模型(layered convection)和全地幔对流模型(whole-mantle convection)。分层对流模型主要为地球化学家所拥护,主要是基于大洋中脊玄武岩(MORB)和洋岛玄武岩(OIB)在元素和同位素性质上的显著差异而提出的,该模型认为整个地幔以 660 km 为界分为两层,上层(上地幔,MORB 的源区)高度亏损生热元素(U, Th, K)、稀有气体和其他的不相容元素,下层(下地幔,OIB 的源区)则为未经扰动的原始地幔,相对富集生热元素、稀有气体和其他的不相容元素,上下两层各自在层内对流,没有交换;全地幔对流模型则是地球物理学家提出的,地震拓扑学研究发现“冷”的板块可以穿过 660 km 界面进入下地幔,这样一来任何成分分层都会在几亿年的时间尺度上被破坏,对流发生在整个地幔。如何将地球化学性质和地球物理观测没有矛盾地统一起来一直是学界苦苦思索的问题。

Bercovici 和 Karato(2003)^[83]主要根据地幔 NAMs 中水的分配关系,提出了一个新模型——“过渡带水过滤”全地幔对流模型(“transition-zone water filter” whole mantle convection)。过渡带(410~660 km)主要矿物 wadsleyite 和 ringwoodite 的水溶解度远远高于上地幔主要矿物橄榄石,过渡带的水含量(0.2%~2.0%)也远远大于上地幔。地幔对流过程中,从下地幔来的物质经过 410 km 界

面时, wadsleyite 会发生相变成为橄榄石, 同时释放出水引起熔融, 形成富集不相容元素的熔体。在这个压力下, 熔体的密度大于周围矿物, 因此在过渡带的顶部形成一个熔体薄层。在俯冲带, 这个熔体会被循环进入下地幔, 因此下地幔总是富集不相容元素。而亏损不相容元素的熔融残余物质将进入上地幔, 因此上地幔总是亏损不相容元素。在 Bercovici 和 Karato 的模型中, 地幔柱物质是例外, 原因是地幔柱温度高, wadsleyite 中水的溶解度随温度升高而降低, 但是橄榄石中水的溶解度随温度升高而升高, 这样一来, 在地幔柱通过 410 km 界面发生相转变(wadsleyite→橄榄石)时没有足够的水引起熔融(因此不损失不相容元素)。因此, 由地幔柱带来的 OIB 就总是表现出不相容元素富集的特征。

虽然 Bercovici 和 Karato(2003)^[83] 的模型的确很好地调和了地球物理观察和地球化学特征之间的“矛盾”, 但是模型本身还存在许多可质疑之处, 如: 过渡带是否处在高水含量的状态? Tarits 等(2004)^[84] 和 Hofmeister 等(2006)^[85] 指出过渡带的水含量应该比上地幔低。Hirschmann 等(2005)^[22] 和 Hauri 等(2006)^[86] 认为过渡带总体上应该含有和 MORB 和 OIB 源区相近的水含量($\sim 100 \sim 500 \times 10^{-6}$)。如何解释 MORB 和 OIB 在放射成因同位素组成上的差异^[87]? Wadsleyite 和橄榄石之间水溶解度的差异真有那么大吗^[22, 47]? 另外, 对过渡带熔体层的存在也还只有零星的观测^[88]。

3 深部大陆岩石圈中水含量的垂向不均一性: 以安徽女山和河北汉诺坝为例

深部大陆岩石圈(包括下地壳和岩石圈地幔)是大陆动力学的热点研究区域。岩石学、大地构造学、地球化学和地球物理学的研究都表明大陆岩石圈具有显著的垂向分层的特性, 我们发现这种性质也同样体现在水含量上, 即深部岩石圈中的水含量也具有明显的垂向不均一性。以下以河北汉诺坝和安徽女山两地为例, 对岩石圈中水的这种不均一性进行介绍。

前人的研究已经建立了河北汉诺坝和安徽女山的深部壳幔结构组成^[89-91]。对于汉诺坝, 下地壳(33~40 km)主要由镁铁质麻粒岩组成, 壳幔过渡带(40~45 km)主要由辉石岩和尖晶石二辉橄榄岩组

成, 岩石圈地幔(45~80 km)主要橄榄岩组成^[91]; 对于女山, 由于中生代的底侵作用比较弱, 而没有形成类似汉诺坝的壳幔过渡带, 其下地壳(20~30 km)主要由麻粒岩组成, 岩石圈地幔(30~100 km)主要由橄榄岩组成^[89-90], 两地上地幔的顶部都以尖晶石二辉橄榄岩为主。根据这些工作基础, 笔者课题组分别采集了代表两地不同层位的捕虏体样品, 对其中主要组成 NAMs 进行了红外光谱的分析, 测定结果如图 4 所示^[92], ①。

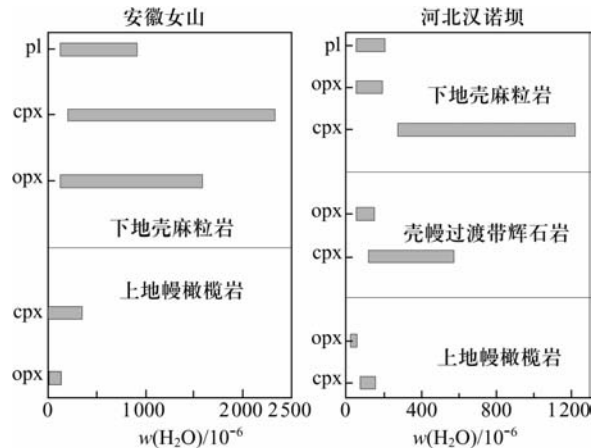


图 4 安徽女山和河北汉诺坝岩石圈不同层位中的矿物水含量

Fig. 4 Water content in NAMs from different levels in lithosphere of Nüshan and Hannuoba, China

从图中可以看出, 不同层位捕虏体样品反映的安徽女山和河北汉诺坝岩石圈的含水性具有相同的变化趋势: 随深度增加, NAMs 中的水含量逐渐减少。除了少数麻粒岩样品外, 其余样品中的 cpx 和 opx 的水含量具有较好的正相关关系(图 5), 这表明岩石中的矿物之间达到了水的平衡, 因此不同样品间 cpx 和 opx 水含量的相对大小(图 4)即反映了全岩的情况。也就是说, 从女山和汉诺坝的数据来看, 大陆深部岩石圈中的水含量具有典型的垂向上的不均一性。很显然, 这个初步结论还需要更多观察的检验。

4 大陆板块深俯冲过程中水的循环: 以大别山为例

板块俯冲是地表水进入深部地球的最主要途径。通过对海洋俯冲产生的高压-超高压变质岩的

① 笔者课题组未发表数据。

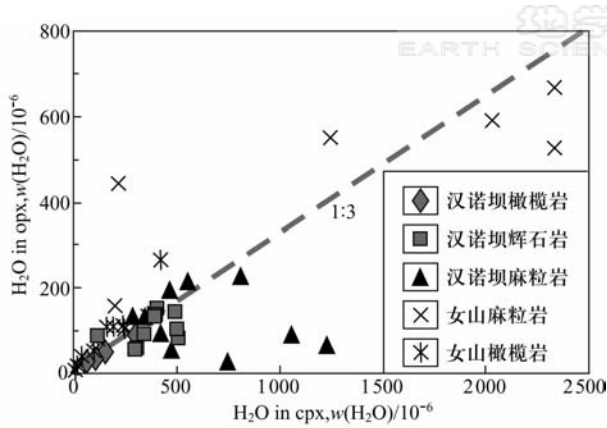


图5 安徽女山和河北汉诺坝捕虏体中单斜辉石和斜方辉石的水含量

Fig. 5 Correlation of H₂O content between clinopyroxene and orthopyroxene of xenoliths from Nushan and Hannuoba, China

除几个麻粒岩样品外,其余都大致在 opx : cpx = 1 : 3 的正相关线上,表明了平衡状态

大量研究,海洋板块俯冲-折返过程中的流体成分和活性已经有了较为深入的了解,但是大陆板块俯冲变质过程中的流体行为目前还知之甚少。板块深俯冲形成的超高压变质岩的主要构成矿物(石榴石、辉石、石英、长石等)都是 NAMs,因此研究 NAMs 的含水性是研究超高压变质流体的最直接而广泛的途径。中国的大别山作为世界上最大的超高压变质带,已吸引了众多地质学家的关注。自夏群科等(2000)^[93]和章军锋等(2000)^[94]开始了对大别山超高压变质岩中石榴石、绿辉石等 NAMs 的结构水研究以来,迄今为止已展开了一系列的工作^[95-107],是 NAMs 中结构水研究成果最丰富的超高压变质带。以下通过简要介绍大别山超高压榴辉岩的研究成果,为大陆板块深俯冲过程中水的分布和循环提供一些信息。

图6(引自盛英明 2006^[107])示意的是笔者课题组对大别山一些典型产地近 80 个榴辉岩石榴石、绿辉石以及计算的全岩的水含量。大别山榴辉岩中石榴石的最高水含量可以达到 $\sim 2\,400 \times 10^{-6}$, 主要范围在 $(200 \sim 800) \times 10^{-6}$; 绿辉石的最高水含量可以达到 $\sim 3\,000 \times 10^{-6}$, 主要范围在 $(300 \sim 1\,000) \times 10^{-6}$ 。如果将每个样品中所有分析点的平均值当作该样品中绿辉石和石榴石的结构水含量的话,那么结合两种矿物的体积百分含量,计算出的大别山榴辉岩的全岩水含量主要在 $(100 \sim 800) \times 10^{-6}$, 可高至 $\sim 1\,500 \times 10^{-6}$ 。由于计算时没有考虑其他矿物(如石英、金红石),这些数据代表的是下限值。这些数据清楚地表明,即使到了超高压变质的温压条件

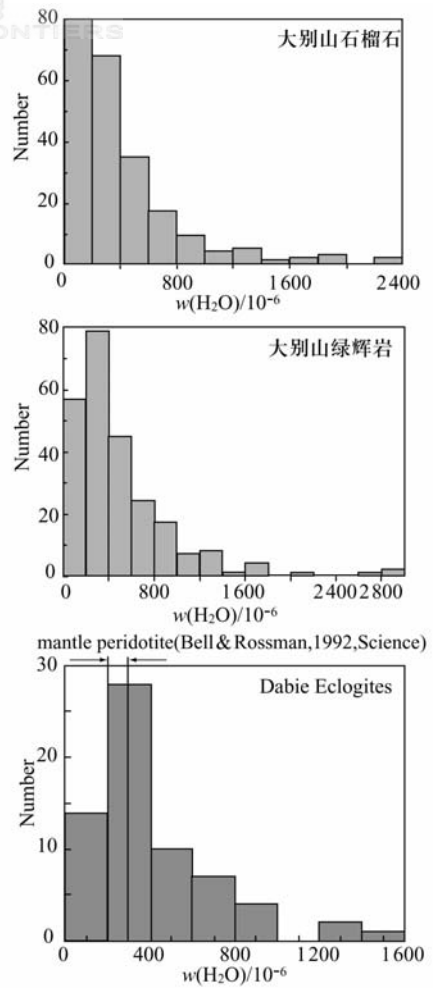


图6 大别山榴辉岩中石榴石、绿辉石以及全岩的水含量 (引自盛英明, 2006^[107])

Fig. 6 Water content of garnet, omphacite and whole-rock of eclogites from Dabieshan

下,没有含水矿物的存在,石榴石、绿辉石等 NAMs 也可以携带至少数百 $\times 10^{-6}$ 的水进入地球深部。

大陆板块俯冲到一定的深度,由于浮力和比重的差异作用,密度大的榴辉岩可能从俯冲板块断离 (breakoff), 进入地幔。大别山榴辉岩的全岩水含量远高于正常上地幔橄榄岩 (通常 $< (200 \sim 300) \times 10^{-6}$, Bell 和 Rossman, 1992^[17]), 很明显,水含量如此高的岩石若发生断离进入地幔,必将形成一个富水区,对周围岩石的物理化学性质产生显著影响,并构成壳幔之间水循环的重要途径。

观察 NAMs 中的水在不同尺度上的分布特征还可以为了解大陆板块俯冲-折返的动力学过程提供新的制约。大别山多数产地(如碧溪岭、双河等)的榴辉岩矿物都表现出水含量在不同尺度(薄片尺

度和露头尺度)上的不均一分布,这种不均一性被认为是板块快速俯冲和折返的反映^[98-99]。盛英明等(2004)^[102]通过对比碧溪岭超高压榴辉岩和大别山黄镇低温榴辉岩中绿辉石的水含量的差异,分析了两地榴辉岩原岩性质的不同和经历的水-岩交换方式的差异。Su 等(2004)^[96]和 Sheng 等(2006)^[99]报道了大别山硬玉、绿辉石和石榴石的结构水含量存在颗粒尺度的核高边低的分布特征,认为颗粒边部的低水含量是抬升过程中 H 的扩散所致,并推测 NAMs 中 H 的扩散可能构成了早期退变质流体的重要来源。

5 NAMS:地幔中贫 D 的氢同位素储库?

Bell 和 Ihinger (2000)^[108]利用真空抽取法测定了“纯净”的地幔石榴石、单斜辉石和斜方辉石的氢同位素组成, δD 为 $-92\text{‰} \sim -113\text{‰}$, 相对于地幔含水矿物(角闪石和云母)和海洋玄武岩表现出亏损的特征,因此认为 NAMs 可能代表了一个亏损 D 的地幔储库。这个观点符合矿物之间氢同位素分馏值与结构 OH 伸缩振动频率之间的相关性^[109]。

Dyar 等(1996)^[110]利用真空抽取法分析的 Dish Hill 碧玄岩中 18 个普通辉石巨晶的 δD 变化范围为 $-93\text{‰} \sim -154\text{‰}$, H_2O 质量分数为 $0.05\% \sim 0.21\%$, 并将低的 δD 值解释为上升到近地表的过程中与地表水之间的相互作用,笔者认为这个解释存在不合理性。玄武岩中的普通辉石巨晶颗粒粗大(一般都大于 2 cm), 而寄主岩浆的喷发快(几小时到几天), 这个过程没有足够的时间结晶出巨晶^[111]。因此,普通辉石巨晶应该是在地球深部(上地幔、壳幔边界或者下部地壳)形成的,巨晶的高 Al 特征就是证明。这样的大晶体到达近地表时,即使遇到了地表水,也是不容易发生反应的,即使反应也只会波及矿物的最外层(形成淬火边),而不会影响用于氢同位素分析的新鲜的矿物内部。因此 Dish Hill 普通辉石反映的就是其在源区时的信息。也就是说, Dish Hill 的辉石也具有亏损 D 的特征。

Yu 等(2005)^[112]利用离子探针技术分析了安徽女山橄榄岩中的单斜辉石,发现未受交代作用影响的样品的 δD 范围为 $-95\text{‰} \sim -123\text{‰}$, 也表现出贫 D 的特征。图 7 示意了 NAMs 相对于地幔含水矿物和海洋玄武岩的贫 D 特点。目前积累的数据

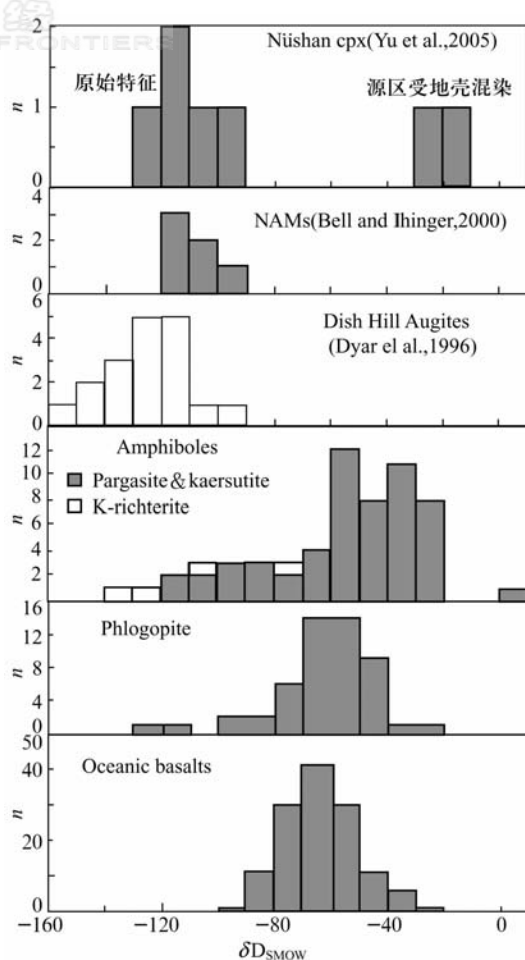


图 7 地幔 NAMs 与含水矿物和海洋玄武岩氢同位素组成的对比
(引自 Yu et al. 2005^[112])

Fig. 7 δD values of mantle NAMs and hydrous minerals and oceanic basalts

还不多,这个观点还需要更多数据的检验。

地幔 NAMs 和玄武岩氢同位素组成的差异带来了一个问题: 由于上地幔橄榄岩主要就是由 NAMs(橄榄石,辉石,石榴石等)组成的,而玄武岩来自橄榄岩的部分熔融,因此,如果 NAMs 的确代表了一个贫 D 的储库的话,那么如何解释相对于 NAMs 明显富 D 的海洋玄武岩的氢同位素组成呢? 在玄武岩浆的温度($\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,矿物和熔体之间的氢同位素分馏很小($< 10\text{‰}$, 见文献^[113-114]),由亏损 D 的 NAMs($\delta D < -100\text{‰}$)的熔融不能产生海洋玄武岩的氢同位素组成(δD 主要在一 $50\text{‰} \sim -80\text{‰}$)。但是如果海洋玄武岩的地幔源区存在俯冲再循环的海洋物质(沉积物/蚀变洋壳)的话,那么由于海洋物质富 D 特征^[115]的缓冲,就有可能形成海洋玄武岩的氢同位素范围。洋岛玄武岩

(OIB)的源区含有一定量的再循环的海洋物质已是共识^[116]。元素、放射成因同位素和氧同位素的研究都表明,大洋中脊玄武岩(MORB)的源区也可能存在少量的再循环的上部洋壳物质^[117-119];对MORB玻璃中H₂O和微量元素之间相关性的详细研究也表明,MORB中的H₂O可能和俯冲再循环的蚀变洋壳有关^[120]。虽然加入到海洋玄武岩(尤其是MORB)源区的洋壳物质的量可能很少,引起的氧同位素和放射成因同位素组成的变化并不大,但是由于海洋物质的含水量远高于上地幔橄榄岩($<300 \times 10^{-6}$, 见文献^[17]),再加上两者之间氢同位素较大的差异,所引起的氢同位素变化就可能比较明显的。

6 小结

虽然深部地球中NAMs的含水性研究已逾20年,特别是近10年来形成了新的热点,但是依然有许多科学问题有待深入探讨,最主要的包括以下几个方面:(1)天然样品的观察还不够详细和系统;(2)影响结构水进入矿物晶格的因素还没有查清;(3)矿物中水的溶解度和稳定性的研究还需要深入;(4)结构水对NAMs物理性质影响的研究还处在起步阶段;(5)氢同位素数据还需要大量积累;(6)地球不同层圈中水的含量和分布与重大地质事件的关系还没有考虑;(7)壳幔相互作用过程中水的角色和影响还没有深入的认识。

笔者相信,以上这些科学问题将是未来研究的前沿和热点,随着工作的深入,NAMs中水的重要性将会得到进一步的揭示,其影响将会渗透到矿物学、岩石学、地球化学和地球物理学的许多方面。

感谢樊祺诚研究员、徐义刚研究员、吴福元教授、郑建平教授、韩宝福教授、周新民教授、王汝成教授、徐夕生教授、于津海教授、李曙光院士、郑永飞教授、支霞臣教授长期以来给予课题组工作的指导和帮助。

References:

- [1] MacKwell S J, Kohlstedt D L, Paterson M. S. The role of water in the deformation of olivine single crystals [J]. *J Geophys Res*, 1985, 90: 11319-11333.
- [2] Karato S, Paterson M S, Fitz-Gerald J D. Rheology of synthetic olivine aggregates: influence of grain size and water [J]. *J Geophys Res*, 1986, 91: 8151-8176.
- [3] Karato S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle [J]. *Nature*, 1990, 347: 272-273.
- [4] Graham C M, Elphick S C. Some experimental constraints on the role of hydrogen in oxygen and hydrogen diffusion and Al-Si interdiffusion in silicates [M]// Ganguly J. Diffusion, atomic ordering, and mass transport selected topics in geochemistry. *Adv Phys Geochem*, 1991, 8: 248-285.
- [5] Meade C, Jeanloz R. Deep-focus earthquakes and recycling of water into the Earth's mantle [J]. *Science*, 1991, 252: 68-72.
- [6] Gaetani G A, Grove T L, Bryan W B. The influence of water on the petrogenesis of subduction related igneous rocks [J]. *Nature*, 1993, 365: 332-334.
- [7] Inoue T. Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄-MgSiO₃-H₂O up to 15 GPa [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1994, 85: 237-263.
- [8] Hirose K. Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts [J]. *Geology*, 1997, 25: 42-44.
- [9] Gaetani G A, Grove T L. The influence of water on melting of mantle peridotite [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 131: 323-346.
- [10] Mei S, Kohlstedt D L. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates, I. Diffusion creep regime [J]. *J Geophys Res*, 2000, 105: 21457-21469.
- [11] Asimow P D, Langmuir C H. The important of water to oceanic mantle melting regimes [J]. *Nature*, 2003, 421: 815-820.
- [12] Dixon J E, Dixon T H, Bell D R, et al. Lateral variation in upper mantle viscosity: role of water [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 451-467.
- [13] Hofmeister A M. Enhancement of radiative transfer in the upper mantle by OH⁻ in minerals [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2004, 146: 483-495.
- [14] Wang Z, Hiraga T, Kohlstedt D L. Effect of H⁺ on Fe-Mg interdiffusion in olivine, (Fe,Mg)₂SiO₄ [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 209-211.
- [15] Regenauer-Lieb L, Yuen D, Branlund J. The initiation of subduction: critically by addition of water [J]? *Science*, 2001, 294: 578-580.
- [16] Regenauer-Lieb L, Kohl T. Water solubility and diffusivity in olivine: its role in planetary tectonics [J]. *Mineral Mag*, 2003, 67: 697-715.
- [17] Bell D R, Rossman G R. Water in the earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals [J]. *Science*, 1992, 255: 1391-1397.
- [18] Rossman G R. Studies of OH in nominally anhydrous minerals [J]. *Phys Chem Minerals*, 1996, 23: 299-304.
- [19] Ingrin J, Skogby H. Hydrogen in nominally anhydrous upper mantle minerals: concentration levels and implications [J]. *Eur J Mineral*, 2000, 12: 543-570.

- [20] Libowitzky E, Beran A. IR spectroscopic characterization of hydrous species in minerals [M]//Beran A, Libowitzky E. Spectroscopic methods in mineralogy. EMU Notes in Mineralogy, 2004, 6: 227-279.
- [21] Bolfan-Casanova N. Water in the Earth's mantle [J]. Mineral Mag, 2005, 69: 229-257.
- [22] Hirschmann M M, Aubaud C, Withers A C. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle [J]. Earth Planet Sci Lett, 2005, 236: 167-181.
- [23] Hirschmann M M. Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle [J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 2006, 34: 629-653.
- [24] Hirth G, Kohlstedt D L. Water in the oceanic upper mantle; implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere [J]. Earth Planet Sci Lett, 1996, 144: 93-108.
- [25] Bell D R, Rossman G R, Moore R O. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa [J]. J Petrol, 2004, 45: 1539-1564.
- [26] Johnson E A, Rossman G R. The content and speciation of hydrogen in feldspars using FTIR and ¹H MAS NMR spectroscopy [J]. Am Mineral, 2003, 88: 901-911.
- [27] Skogby H, Rossman G R. OH in pyroxene; an experimental study of incorporation mechanisms and stability [J]. Am Mineral, 1989, 74: 1059-1069.
- [28] Skogby H, Bell D R, Rossman G R. Hydroxide in pyroxene; variations in the natural environment [J]. Am Mineral, 1990, 75: 764-774.
- [29] Bell D R, Rossman G R. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa [J]. Contrib Mineral Petrol, 1992, 111: 161-178.
- [30] Stalder R, Skogby H. Hydrogen incorporation in enstatite [J]. Eur J Mineral, 2002, 14: 1139-1144.
- [31] Beran A, Libowitzky E. IR spectroscopic characterization of OH defects in mineral phases [J]. Phase Transit, 2003, 76: 1-15.
- [32] Johnson E A, Rossman G R. A survey of hydrous species and contents in igneous feldspars [J]. Am Mineral, 2004, 89: 586-600.
- [33] Williams Q, Hemley R J. Hydrogen in the deep earth [J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 2001, 29: 365-418.
- [34] Huang X G, Xu Y S, Karato S. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite [J]. Nature, 2005, 434: 746-749.
- [35] Rudnick R L. Xenoliths-samples of the lower continental crust [M]//Fountain D M, Arculus R, Kay R W, Continental lower crust. Amsterdam; Elsevier, 1992: 269-316.
- [36] Rudnick R L, Fountain D M. Nature and composition of the continental crust; a lower crustal perspective [J]. Rev Geophys, 1995, 33: 267-309.
- [37] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [M]//Rudnick R L. The crust. Oxford; Elsevier-Pergamon, 2003: 1-64.
- [38] Xia Q K, Yang X Z, Deloule E, et al. Water in the lower crustal granulite xenoliths from Nushan, SE China [J]. J Geophys Res, 2006, 111: B11202, doi: 10.1029/2006JB004296.
- [39] Miller G H, Rossman G R, Harlow G E. The natural occurrence of hydroxide in olivine [J]. Phys Chem Miner, 1987, 14: 461-472.
- [40] Kurosawa M, Yurimoto H, Sueno S. Patterns in the hydrogen and trace element compositions of mantle olivines [J]. Phys Chem Minerals, 1997, 24: 385-395.
- [41] Matsyuk S S, Langer K. Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform [J]. Contrib Mineral Petrol, 2004, 147: 413-437.
- [42] Demouchy S, Jacobsen S D, Gaillard F, et al. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine [J]. Geology, 2006, 34: 429-432.
- [43] Koch-Muller M, Matsyuk S S, Rhede D, et al. Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe [J]. Phys Chem Mineral, 2006, doi: 10.1007/s00269-006-0079-9.
- [44] Peslier A H, Luhr J F. Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico; mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere [J]. Earth Planet Sci Lett, 2006, 242: 302-319.
- [45] Kohlstedt D L, Keppeler H, Rubie D C. Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg, Fe)₂SiO₄ [J]. Contrib Mineral Petrol, 1996, 123: 345-357.
- [46] Chen J, Inoue T, Yurimoto H, et al. Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the (Mg, Fe)₂SiO₄ system [J]. Geophys Res Lett, 2002, 29, doi: 10.1029/2001GL014429.
- [47] Mosenfelder J L, Deligne N I, Asimow P D, et al. Hydrogen incorporation in olivine from 2-12 GPa [J]. Am Mineral, 2006, 91: 285-294.
- [48] Bell D R, Rossman G R, Maldener A, et al. Hydroxide in olivine; a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum [J]. J Geophys Res, 2003, 108, doi: 10.129/2001JB000679.
- [49] Peslier A H, Luhr J F, Post J. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge [J]. Earth Planet Sci Lett, 2002, 201: 69-86.
- [50] Hao Y T, Xia Q K, Yang X Z, et al. Water in minerals of peridotite xenoliths from Cenozoic basalts in Nushan volcano, SE China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22: 1713-1722 (in Chinese).
- [51] Smyth J R, Rossman G R, Bell D R. Incorporation of hydroxyl in upper mantle clinopyroxenes [J]. Nature, 1991, 351: 732-735.
- [52] Koch-Muller M, Matsyuk S S, Wirth R. Hydroxyl in om-

- phacites and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform [J]. *Am Mineral*, 2004, 89: 921-931.
- [53] Xia Q K, Dallai L, Deloule E. Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan Volcano, SE China [J]. *Chem Geol*, 2004, 209: 137-151.
- [54] Rauch M, Keppler H. Water solubility in orthopyroxene [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002, 142: 525-536.
- [55] Stalder R. Influence of Fe, Cr and Al on hydrogen incorporation in orthopyroxene [J]. *Eur J Mineral*, 2004, 16: 703-711.
- [56] Mierdel K, Keppler H. The temperature dependence of water solubility in enstatite [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2004, 148: 305-311.
- [57] Rossman G R, Aines R D. The hydrous components in garnets: grossular-hydrogrossular [J]. *Am Mineral*, 1991, 76: 1153-1164.
- [58] Beran A, Langer K, Andrut M. Single crystal infrared spectra in the range of OH fundamentals of paragenetic garnet, omphacite and kyanite in an eclogitic mantle xenoliths [J]. *Mineral Petrol*, 1993, 48: 257-268.
- [59] Snyder G A, Taylor L A, Jerde E A, et al. Archean mantle heterogeneity and the origin of diamondiferous eclogites, Siberia: evidence from stable isotopes and hydroxyl in garnet [J]. *Am Mineral*, 1995, 80: 799-809.
- [60] Matsyuk S S, Langer K, Hosch A. Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 132: 163-179.
- [61] Lu R, Keppler H. Water solubility in pyrope to 100 kbar [J]. *Contrib Mineral Petro*, 1997, 129: 35-42.
- [62] Withers A C, Wood B J, Carroli M R. The OH content of pyrope at high pressure [J]. *Chem Geol*, 1998, 147: 161-171.
- [63] Song S G, Zhang L F, Chen J, et al. Sodic amphibole exsolutions in garnet from garnet-peridotite, North Qaidam UHPM belt, NW China: implications for ultradeep-origin and hydroxyl defects in mantle garnets [J]. *Am Mineral*, 2005, 90: 814-820.
- [64] Smyth J R. β -Mg₂SiO₄ a potential host for water in the mantle [J]? *Am Mineral*, 1987, 72: 1051-1055.
- [65] Smyth J R. A crystallographic model for hydrous wadsleyite (β -Mg₂SiO₄): an ocean in the Earth's interior [J]? *Am Mineral*, 1994, 79: 1021-1024.
- [66] Kawamoto T, Hervig R H, Holloway. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 142: 587-592.
- [67] Litasov K, Ohtani E. Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolyte-H₂O system up to 25 GPa [J]. *Phys Chem Minerals*, 2003, 30: 147-156.
- [68] Demouchy S, Deloule E, Frost D J, et al. Pressure and temperature-dependence of water solubility in Fe-free wadsleyite [J]. *Am Mineral*, 2005, 90: 1084-1091.
- [69] Hae R, Ohtani E, Kubo T, et al. Hydrogen diffusivity in wadsleyite and water distribution in the mantle transition zone [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 243: 141-148.
- [70] Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. 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 [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 182: 209-221.
- [71] Ohtani E, Mizobata H, Yurimoto H. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems Mg₂SiO₄-H₂O and MgSiO₃-H₂O at pressures up to 27 GPa [J]. *Phys Chem Mineral*, 2000, 27: 1781-1784.
- [72] Ohtani E. Water in the mantle [J]. *Elements*, 2005, 1: 25-30.
- [73] Katayama I, Hirose K, Yurimoto H, et al. Water solubility in majoritic garnet in subducting oceanic crust [J]. *Geophys Res Lett*, 2003, 30, doi: 10.1029/2003GL018127.
- [74] Guilhaumou N, Sautter V, Dumas P. Synchrotron FTIR microanalysis of volatiles in melt inclusions and exsolved particles in ultramafic deep-seated garnets [J]. *Chem Geol*, 2005, 223: 82-92.
- [75] Meade C, Reffner J A, Ito E. Synchrotron infrared absorbance measurements of hydrogen in MgSiO₃ perovskite [J]. *Science*, 1994, 264: 1558-1560.
- [76] Bolfan-Casanova N, MacKwell S, Keppler H, et al. Pressure dependence on H solubility in magnesiowustite up to 25 GPa: implications for the storage of water in the Earth's lower mantle [J]. *Geophys Res Lett*, 2002, 29: 1029-1032.
- [77] Murakami M, Hirose K, Yurimoto H, et al. Water in Earth's lower mantle [J]. *Science*, 2002, 295: 1885-1887.
- [78] Fukai Y, Suzuki T. Iron-water reaction under high pressure and its implication in the evolution of the earth [J]. *J Geophys Res*, 1986, 91(B9): 9222-9230.
- [79] Badding J V, Hemley R J, Mao H K. High-pressure chemistry of hydrogen in metals: in situ study of iron hydride [J]. *Science*, 1991, 253: 421-424.
- [80] Yagi Y, Hishinuma T. Iron-hydride formed by the reaction of iron, silicate and water [J]. *Geophys Res Lett*, 1995, 22: 1933-1936.
- [81] Okuchi T. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implications for Earth's core [J]. *Science*, 1997, 278: 1781-1784.
- [82] Saxena S K, Liermann H, Shen G. Formation of iron hydride and high-magnetite at high pressure and temperature [J]. *Phys Chem Planet Int*, 2004, 146: 313-317.
- [83] Bercovici D, Karato S. Whole-mantle convection and the transition-zone water filter [J]. *Nature*, 2003, 425: 39-44.
- [84] Tarits P, Hautot S, Perrier. Water in the mantle: results from electrical conductivity beneath the French Alps [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31: L06612, doi: 10.

- 1029/ 2003GL019277.
- [85] Hofmeister A M, Petermann M, Branlund J M, et al. Geophysical implications of reduction in thermal conductivity due to hydration [J]. *Geophys Res Letter*, 2006, 33, doi: 10.1029/2006GL026036.
- [86] Hauri E H, Gaetani G A, Green T H. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 248: 715-734.
- [87] Hofmann A W. Just add water [J]. *Nature*, 2003, 425: 24-25.
- [88] Revenaugh J, Sipkin S A. Seismic evidence for silicate melt atop the 410-km mantle discontinuity [J]. *Nature*, 1994, 369: 474-476.
- [89] Xu X S, O'Reilly S Y, Griffin W L, et al. The nature of the Cenozoic lithosphere at Nüshan, eastern China [M]// Flower F J, Chung S L, Lo C H. *Mantle dynamics and plate interactions in east Asia*. Washington DC: American Geophysical Union, 1998: 167-196.
- [90] Huang X L, Xu Y G, Liu D Y. Geochronology, petrology and geochemistry of the granulite xenoliths from Nushan, east China; implications for a heterogeneous lower crust beneath the Sino-Korean Craton [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 127-149.
- [91] Fan Q C, Zhang H F, Sui J L, et al. Magma underplating and composition of the present crust-mantle transitional zone: petrological and geochemical evidence from xenoliths [J]. *Science in China: Series D*, 2005, 35(1): 1-14 (in Chinese).
- [92] Yang X Z, Xia Q K, Yu H M, et al. Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: structural water in minerals [J]? *Advances in Earth Science*, 2006, 21(1): 31-38 (in Chinese).
- [93] Xia Q K, Chen D G, Wu Y B. An important carrier for HP-UHP metamorphic fluids; nominally anhydrous minerals [J]. *Geological Review*, 2000, 46: 461-465 (in Chinese).
- [94] Zhang J F, Jin Z M, Green H W II. Hydroxyl in continental deep subduction zone: evidence from UHP eclogites of the Dabie Mountain [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46: 592-596.
- [95] Su W, You Z D, Cong B L, et al. Cluster of water molecules in garnet from ultrahigh-pressure eclogite [J]. *Geology*, 2002, 30: 611-614.
- [96] Su W, Ji Z P, Ye K, et al. Distribution of hydrous components in jadeite of the Dabie Mountains [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 85-100.
- [97] Zhang J F, Green H W II, Bizhilov K, et al. Faulting induced by precipitation of water at grain boundaries in hot subducting oceanic crust [J]. *Nature*, 2004, 428: 633-636.
- [98] Xia Q K, Sheng Y M, Yang X Z, et al. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China [J]. *Chem Geol*, 2005, 224: 237-246.
- [99] Sheng Y M, Xia Q K, Dallai L, et al. H₂O contents and D/H ratios of nominally anhydrous minerals from ultrahigh-pressure eclogites of the Dabie orogen, eastern China [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006 (in review).
- [100] Chen B, Zheng Y F, Wu, Y B. A study of oxygen isotopes and hydroxyl content in minerals of UHP metamorphic rocks from CCSO core 734 to 933m [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(5): 1116-1132 (in Chinese).
- [101] Sheng Y M, Xia Q K, Yang X Z. Heterogeneity of water in UHP eclogites from Bixiling in Dabieshan: evidence from garnet [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49 (5): 481-486.
- [102] Sheng Y M, Xia Q K, Wang R C, et al. Water in clinopyroxenes from eclogites of Bixiling and Huangzhen, Dabieshan and geodynamic implications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(5): 1133-1140 (in Chinese).
- [103] Sheng Y M, Xia Q K, Ding Q, et al. Water in garnets from Dabieshan eclogites: FTIR analysis [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25: 332-340 (in Chinese).
- [104] Sheng Y M, Xia Q K, Hao Y T, et al. Water in UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan: micro-FTIR analysis [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2005, 30 (6): 673-684 (in Chinese).
- [105] Xia Q K. Water in the deep subducted continental plate: message from NAMs [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24 (1): 1-7 (in Chinese).
- [106] Zhang J F, Jin Z M, Green H W II. Hydroxyl induced eclogite fabric and deformation mechanism [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(7): 685-690.
- [107] Sheng Y M. Water in UHP eclogites from Dabieshan, China [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2006: 1-141 (in Chinese).
- [108] Bell D R, Ihinger P D. The isotopic composition of hydrogen in nominally anhydrous mantle minerals [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2109-2118.
- [109] Dobson P F, Epstein S, Stolper E M. Hydrogen isotope fractionation between coexisting vapor and silicate glasses and melts at low temperature [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 2723-2730.
- [110] Dyar D M, Martin S V, MacKwell S J, et al. Crystal chemistry of Fe³⁺, H⁺ and D/H in mantle-derived augite from Dish Hill: implications for alteration during transport [M]//Dyar M D, McCammon C, Schaefer M W. *Mineral spectroscopy: a tribute to Rogers G Burns*. The Geochemical Society, Special Publication, 1996(5): 287-301.
- [111] Righter K, Carmichael I S E. Mega-xenocrysts in alkali olivine basalts: fragments of disrupted mantle assemblages [J]. *Am Mineral*, 1993, 78: 1230-1245.
- [112] Yu H M, Xia Q K, Delouie E. Hydrogen isotopic compositions of pyroxenes in peridotite xenoliths from Nüshan volcano, SE China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79: 801-

807.

- [113] Suzuki T, Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40: 1229-1240.
- [114] Taylor B E. Isotopic variation of C, H and S [M]// Valley J W, Taylor H P, O'Neil J R. Stable isotopes in high temperature geological processes. Mineralogical Society of America, 1986, 2: 185-225.
- [115] Agrinier P, Hekinian R, Bideau D, et al. O and H stable isotope compositions of oceanic crust and upper mantle rocks exposed in the Hess Deep near the Galapagos Triple Junction [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 136: 183-196.
- [116] Hofmann A W. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism [J]. *Nature*, 1997, 385: 219-229.
- [117] Zindler A, Hart S. Chemical geodynamics [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1986, 14: 493-571.
- [118] Weaver B. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 104: 381-397.
- [119] Eiler J M, Schiano P, Kitchen N, et al. Oxygen isotope evidence for recycled crust in the sources of mid-ocean-ridge basalts [J]. *Nature*, 2000, 403: 530-534.
- [120] Michael P. Regionally distinctive sources of depleted MORB: evidence from trace elements and H₂O [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 131: 301-320.
- [91] 樊祺诚, 张宏福, 隋建立, 等. 岩浆底侵作用与汉诺坝现今壳-幔边界组成——捕虏体岩石学与地球化学证据 [J]. *中国科学: D辑*, 2005, 35: 1-14.
- [92] 杨晓志, 夏群科, 于慧敏, 等. 大陆下地壳高电导率的来源: 矿物中的结构水 [J]? *地球科学进展*, 2006, 21: 31-38.
- [93] 夏群科, 陈道公, Rossman G R. 高压超高压变质流体的一种重要载体: 名义上的无水矿物 [J]. *地质论评*, 2000, 46: 461-465.
- [100] 陈斌, 郑永飞, 吴元保. 中国大陆科学钻探工程主孔 734~933 m 岩石矿物的氧同位素和羟基含量研究 [J]. *岩石学报*, 2004, 20(5): 1116-1132.
- [101] 盛英明, 夏群科, 杨晓志. 大陆深俯冲过程中水分布的不均一性: 大别山碧溪岭榴辉岩中石榴石的红外光谱分析 [J]. *科学通报*, 2004, 49: 390-395.
- [102] 盛英明, 夏群科, 王汝成, 等. 大别山碧溪岭和黄镇榴辉岩中绿辉石的结构水: 对原岩性质和动力学过程的制约 [J]. *岩石学报*, 2004, 20: 1133-1140.
- [103] 盛英明, 夏群科, 丁强, 等. 大别山榴辉岩中石榴石的结构水: 红外光谱分析 [J]. *矿物学报*, 2005, 25: 332-340.
- [104] 盛英明, 夏群科, 郝艳涛, 等. 大别山双河超高压榴辉岩中的水: 微区红外光谱分析 [J]. *地球科学*, 2005, 6: 673-684.
- [105] 夏群科. 大陆深俯冲过程中的水: “名义上无水矿物”的信息 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24: 1-7.
- [106] 章军锋, 金振民, Green H W II. 结构水引起的榴辉岩变形组构和变形机制 [J]. *科学通报*, 2005, 50(6): 559-564.
- [107] 盛英明. 大别山超高压榴辉岩中的水 [D]. 合肥: 中国科技大学, 2006: 1-141.

参考文献:

- [50] 郝艳涛, 夏群科, 杨晓志, 等. 安徽女山新生代玄武岩中橄辉岩包体矿物的含水性研究 [J]. *岩石学报*, 2006, 22: