

橄榄石中 H 的结合机制及扩散行为

张培培, 刘 佳

(中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 名义上无水矿物 (nominally anhydrous minerals, NAMs) 中以点缺陷形式存在的结构水, 因其对于矿物物理化学性质的显著影响而受到越来越广泛的关注。橄榄石是上地幔中含量最丰富的矿物, 水在橄榄石中的存在形式、扩散机制和速率对上地幔的流变学和电导性质有着重要的影响。因此, 对于橄榄石中 H 的结合机制及其扩散机制和速率的了解有助于理解地球深部的水循环, 也有助于构建上地幔流变结构以及解释电导测量结果。本文总结了近几十年来学界对于 H 在橄榄石中存在的缺陷类型与 OH 红外光谱吸收峰之间的对应关系, 以及 H 在矿物晶格中的扩散机制、扩散速率等重要问题的研究成果, 并探讨了现有研究中依然存在的问题。

关键词: 橄榄石; H 的结合机制; H 的扩散; 红外光谱

中图分类号: P578.94⁺2; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)05-0708-25

The incorporation mechanisms and diffusion kinetics of hydrogen in olivine

ZHANG Pei-pei and LIU Jia

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

Abstract: OH incorporated in nominally anhydrous minerals (NAMs) has received increasing attention due to its profound influence on the chemical and physical properties of minerals. Olivine is the most abundant mineral phase in the upper mantle, and a trace amount of water in its structure would lead to a large effect on the rheology and conductivity of the upper mantle. Thus, the knowledge of the mechanisms of H incorporation in olivine's structure and the mechanisms and rate of H diffusion in its lattice is helpful to understand the water circulation between the surface and the deep earth and to explain the rheologically and magnetotellurically observed data. In this paper, the authors compiled studies of olivine during the last two past decades on how H associated with different point defects correlate with the apparent infrared absorption bands, how these different H diffuse through the lattice and how fast these diffusive fluxes occur. The problems existent in these researches are also pointed out in this paper.

Key words: olivine; incorporation mechanisms of H; diffusion of H; infrared spectroscopy

名义上无水矿物 (nominally anhydrous minerals, NAMs) 即理想化学结构式中不含有 H 的矿物, 通常都含有以缺陷形式存在的结构水 (H 与 O 结合形成 OH⁻, 通常也称为“水”)。这些微量的“水”能够显著影响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, 并影响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 (Karato *et al.*, 1986; Karato, 1990; Hirose, 1997; Asimow and

Langmuir, 2003; Dixon *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2004)。NAMs,特别是作为上地幔主要组成矿物的橄榄石,其中“水”的研究在近几十年来受到了越来越广泛的关注。橄榄石中“水”的研究涉及H的赋存状态、H的含量、H的结合机制、H对于矿物物理性质的影响及其地球动力学意义等多个方面。其中H在矿物中的结合机制,即表现出特定红外吸收谱峰的OH究竟以何种方式与何种缺陷相关联,是深入理解水对地幔物理性质(流变、电导等)影响的基础。这是因为矿物的流变学强度、导电性能以及H在矿物中的扩散形式都和矿物晶格内的缺陷种类和数量有关(Hirth and Kohlstedt, 1995; Mei and Kohlstedt, 2000),而识别以不同结合方式存在的H是探测矿物结构中缺陷的有效手段。此外,由于不同形式缺陷上的H会表现出不同的水逸度依赖性(Ingrin *et al.*, 2013),因此理解H在矿物中的结合机制也有助于更准确地评估水在上地幔中的溶解度(solubility)。有关矿物中结构水研究的另一个重要方面是H在矿物中的扩散行为,包括对扩散反应和扩散速率的研究。对于它们的认识已被用来评价橄榄岩是否能携带地幔源区水含量的信息(Ingrin and Blanchard, 2006),矿物斑晶中的熔体包裹体能否反映原始熔体的水含量(Gaetani *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013),幔源岩浆上升速率有多快(Demouchy *et al.*, 2006)等实际问题。

本文旨在对截至目前为止关于橄榄石中H的结合机制以及H的扩散速率、扩散机制的研究做一个总结,以使读者对于这一领域的研究有个大概的了解,最后提出了几个还有待解决的问题。

1 研究方法

1.1 橄榄石中H的结合机制的研究方法

NAMs中的结构OH实质上是半径极小(相比硅酸盐骨干及其它替代原子)的质子与硅酸盐骨干中的O原子相互作用形成的键。为平衡电价,质子与晶体结构中的空位、替换原子相关联或以间隙原子的形式存在。在橄榄石中,与不同形式的点缺陷相关联的OH在红外光谱图中通常表现为不同峰位的吸收峰。因此,关于结合机制的研究实质上包含了两层意思:①探测橄榄石中H的存在;②将不同特征的吸收峰与相应的缺陷类型关联起来。

为此,已有的研究主要基于以下几个方面进行

了探索:①OH红外吸收峰的偏振性质。其基本原理是:橄榄石晶体结构中不同的配位体([SiO₄]四面体和[MO₆]八面体)在空间中按不同的规律和方向排列,使得相应的O原子以及与其结合形成的OH也呈现不同的排列形式,通过偏振红外吸收光谱确定OH在空间中的指向,就可以推断与该种H相对应的配位体的指向,从而确定缺陷的位置(Libowitzky and Rossman, 1996; Libowitzky, 1999; Libowitzky and Beran, 2006);②理论计算。运用能量最低原理或密度泛函理论,可以从理论上预测矿物晶体中OH存在的各种可能的缺陷形式,并给出相应的红外吸收谱及其偏振行为(Braithwaite *et al.*, 2002)。由于天然矿物的复杂性,理论计算得到的峰位和实际观察到的峰位往往有一定的偏差,但不同峰位之间的相对差别一般还是可靠的;③对照合成实验。在相同的条件下,仅改变初始物料中的某一个成分,合成组分略有差别的橄榄石,然后通过比较其红外吸收光谱特征,可以得到吸收峰与特定成分之间的相关关系(Lemaire *et al.*, 2004; Kovács *et al.*, 2010);④各个OH吸收峰随温度变化而变化的趋势及其扩散动力学差异。与不同类型的点缺陷相关联的OH处于不同的化学环境中,受周围离子吸引、排斥的静电作用。因为不同的多面体和元素所对应的化学键受温度影响的能力不同,所以温度变化所导致的OH周围环境的变化也必然导致O—H键和H键的变化,其可反映在红外光谱中的峰位变化上(Libowitzky, 1999)。因此可以推断,吸收峰位变化相似的OH,其结合方式也应该是相似的(Yang *et al.*, 2010; Ingrin *et al.*, 2013)。此外,H与不同的缺陷形式相关联决定了其在晶格中的扩散表现为不同的扩散速率和活化能,因此通过H的结合或提取实验比较不同峰位的H的扩散速率和活化能,亦可以为H在矿物中的结合机制提供制约(Blanchard and Ingrin, 2004b)。

然而由于天然样品的化学成分及所产生的OH吸收峰的复杂性(有时多达数十个峰),将实际观察到的每个OH峰都跟某种确切的缺陷类型相关联并不容易,只有运用不同的手段相互印证才能得到更加接近真实的推断。下文对于目前普遍接受的橄榄石中的几种H结合机制(H存在的缺陷方式)的介绍,皆从理论计算和实验研究两个方面进行。

1.2 橄榄石中H的扩散行为及其研究方法

1.2.1 橄榄石中H的扩散行为

晶体中原子的扩散是物质在驱动力的作用下发生的物质迁移过程,这种驱动力可以是化学势梯度或温度梯度。由温度梯度引起的原子扩散在固体地球科学中很少见,而由化学势梯度引起的原子在矿物中的扩散却是比较常见的。原子从一个区域移动至另一个区域以平衡化学势 μ 、降低系统的吉布斯自由能。在一个晶体中,如果组分 i 的活度 a_i 正比于其浓度 r_i (在晶体中活度系数 r_i 假定为常数),则由组分 i 的化学势梯度($d\mu/dx$)所引起的不平衡正比于其浓度梯度(dc/dx)。绝大多数矿物中扩散的应用都是基于此假设。此时由于热运动而导致的质点的定向迁移可以由 Fick 定律来说明:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

其中 J 为扩散通量($\text{mol} \cdot \text{m}^2/\text{s}$), D 为扩散系数(m^2/s), dc/dx 表示浓度梯度(mol/m^4),负号表示扩散的方向为浓度梯度降低的方向。然而实际中的绝大部分扩散属于非稳态扩散(各处的浓度随时间而改变)此时需应用 Fick 第二定律:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

晶体中原子的扩散往往借助于点缺陷(空位、间隙原子和替换原子),主要通过空位和间隙扩散机制而进行,包括自扩散和化学扩散:①自扩散为不存在化学势梯度时,物质自身的组成元素在其中的扩散,通常通过同位素示踪予以测定,即示踪扩散。由于同位素之间的扩散速率相差很小,通过 H-D 交换得到的示踪扩散速率即为 H 或 D 的自扩散速率;②化学扩散为存在化学势梯度时,物质中的元素在其中的扩散(另外,互扩散为在化学势梯度推动下两种扩散物质相互间沿相反方向的扩散,故亦属于化学扩散)。矿物中 H 的提取和结合为 H^+ 跟极化子或空位之间的化学扩散(互扩散)。若仅涉及一种扩散机制,则温度对于 D 的依赖性可通过阿伦尼乌兹公式予以表述:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 D (m^2/s)为扩散系数, D_0 (m^2/s)为指前因子, Q (J/mol)为扩散激活能, R ($8.314 \text{ J}/\text{K} \cdot \text{mol}$)为气体常数, T (K)为温度。

1.2.2 橄榄石中 H 的扩散行为的研究方法

用于测定矿物中 H 的扩散的分析技术有红外光谱、质谱、核反应分析、热重力学分析、闪烁探测等,其中应用最为广泛的是红外光谱分析技术。橄榄石

中 H 的扩散主要通过扩散实验,借助于红外光谱分析技术来研究其扩散行为。

在橄榄石的扩散实验中,根据矿物和反应的不同,在可控扩散环境(温度、压力、 f_{O_2} 、 f_{H_2} 、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 、金属活度等)的条件下,可以将单晶样品直接放置于熔炉中并向空气敞开(即 H 的提取实验)或通入所需气体(加 Ar+ D_2O ,即 H-D 交换实验);也可以将单晶样品(或初始物料以合成橄榄石)密封于容器中,加入水和缓冲剂,并安置在高压或高温设备中(即 H 的结合实验)。扩散实验可分为质量丢失/获得和扩散分布实验两种。在质量丢失/获得实验中,样品经历同一温度下的一系列逐级加热,每次加热后通过红外光谱测定样品中剩余或增加的平均 H 或 D 的含量。在扩散分布实验中,仅有一次加热,且实验时间要足够长以能够形成完整的分布图,又要足够短以使得样品中心仍未发生扩散,仍保持其初始浓度(所以这需要对扩散速率有一个预估以确定实验时间)。然后将样品沿平行于扩散的方向切片并测定所切薄片各点的浓度以获得扩散分布。

当薄片厚度相对薄片长度而言比例很小时即可视为一维扩散,扩散系数可通过费克第二定律方程的解(不同的几何构型和边界条件有不同的解)来拟合实验数据而得(Carslaw and Jaeger, 1959; Crank, 1975)。橄榄石中 H 的扩散使用具平行双面和初始均一浓度固体的一维扩散方程的解。

对于扩散分布实验,样品的平均浓度 C_{bulk} (整个样品厚度上)作为至样品中心的距离 x 、时间 t 以及样品厚度 $2L$ 的函数方程为:

$$C_{\text{bul}}(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2t}{4L^2}\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \quad (4)$$

其中, C_0 为初始浓度, D 为扩散系数。

对于逐级加热(原位测定)中的质量丢失实验(H 的提取, H-D 交换中的 H),样品的平均浓度 C_{bulk} 对于时间 t 的函数方程(Ingrin et al., 1995)为:

$$\frac{C_{\text{bul}}(t)}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2t}{4L^2}\right] \quad (5)$$

对于逐级加热(原位测定)中的质量获得实验(H 的结合, H-D 交换中的 D),样品的平均浓度 C_{bulk} 对于时间 t 的函数方程为:

$$\frac{C_{\text{bulk}}(t)}{C_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \quad (6)$$

其中, C_s 为样品完成 H-D 交换实验后的 D 的饱和浓度。

2 橄榄石中 H 的结合机制

2.1 橄榄石的晶体化学

橄榄石的化学式为 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)$, 是镁橄榄石 $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ 和铁橄榄石 $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ 固溶体系列的总称, 晶体属斜方(正交)晶系, 为岛状硅酸盐矿物。

晶体结构中硅氧骨干为孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, $[\text{SiO}_4]$ 四面体靠骨干外的金属阳离子 $\text{M}(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$ 连接起来, 如图 1 所示。其结构也可视为 O 平行于 (100) 作近似的六方最紧密堆积, Si 充填其中 $1/8$ 的四面体空隙, 骨干外阳离子 M(Fe 或 Mg) 充填其中 $1/2$ 的八面体空隙 $[\text{MO}_6]$ 八面体。阳离子 M 在晶格中占据两套等效的晶格位置: $1/2$ 的 M 占据 M1 位(位于对称中心, 连接 2 个 O1、2 个 O2 和 2 个 O3); $1/2$ 的 M 占据 M2 位(位于反映面上, 不对称, 连接 1 个 O1、1 个 O2 和 4 个 O3)。有 3 个 O 位, 每个 O 皆与 1 个 Si 和 3 个 M 相连, 形成一个畸变的四面体。其中 O1 和 O2 位于反映面上[皆在 (001) 面上, Si—O1 平行于 a 轴, 对于镁橄榄石, O2—Si—O1 成 109.47° , 即 Si—O2 与 b 轴成 19.47°], 皆连接 2 个 M1 和 1 个 M2; O3 占据一般的位置(O3—O3 平行于 c 轴), 连接 1 个 M1 和 2 个 M2。O 位和 M 位的标示以及 O 跟 M 相互之间的连接如图 1 所示。

2.2 橄榄石中 OH 的主要吸收峰及 H 的结合机制

Bai 和 Kohlstedt(1992, 1993) 将橄榄石中 OH 的吸收峰分为两组, 即 Group I ($3650 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$) 和 Group II ($3450 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$)。Berry 等(2005)、Walker 等(2007) 和 Kovács 等(2010) 进一步将这两组峰归纳为 4 种主要的 OH 结合机制: Si 空位、M 空位、 Me^{3+} 相关(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等) 和 Ti^{4+} 相关机制(图 2)。其中 Si 空位和 Ti^{4+} 相关峰属于 Group I(天然样品主要显示 Ti^{4+} 相关峰), M 空位和 Me^{3+} 相关峰属于 Group II(天然样品主要显示 M 空位相关峰)。

第 1 种机制为 Si 空位被 4 个 H^+ 所填充即石榴石替换机制: $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$; 第 2 种机制为 M 空位被 2 个 H^+ 填充: $\text{M}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{H}^+$; 第 3 种机制

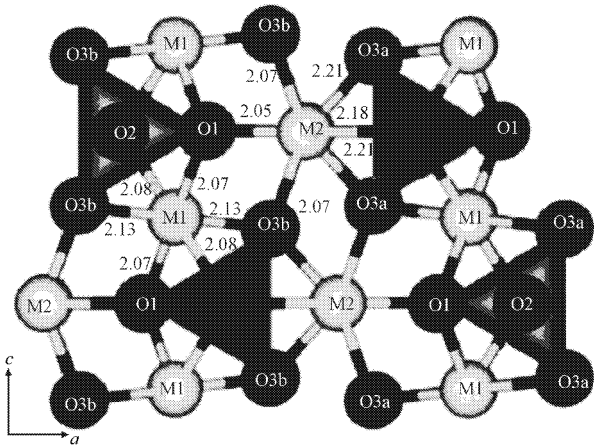


图 1 镁橄榄石最低能量构型的晶体结构在(010)上的投影[据 De Leeuw 等(2000)修改]

Fig. 1 The lowest energy configuration of bulk forsterite showing the octahedral Mg sites which are marked M1 and M2 and the O sites which are marked O1, O2 and O3(modified after De Leeuw *et al.*, 2000)

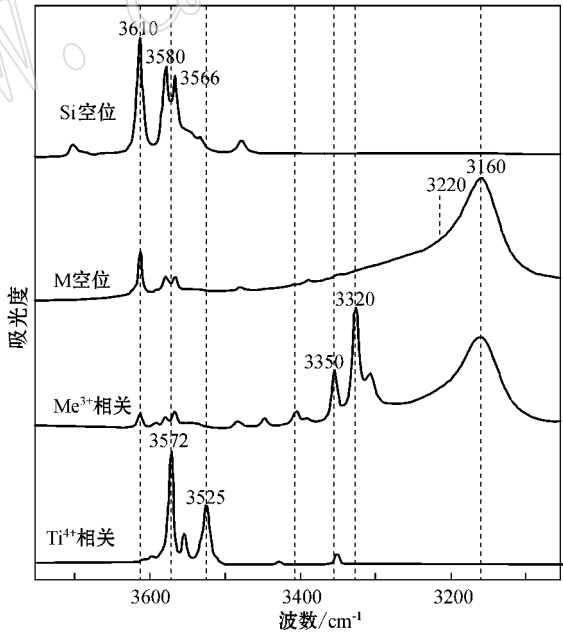


图 2 橄榄石中 OH 的红外吸收光谱以及 OH 的 4 种主要结合机制(谱图数据来自 Berry 等, 2005)

Fig. 2 IR absorption spectra of olivine and four main incorporation mechanisms of H in olivine(spectra taken from Berry *et al.*, 2005)

为 Me^{3+} 相关的耦合取代机制(1 个 3 价阳离子 Me^{3+} 和 1 个 H^+ 取代 2 个 Mg 离子): $\text{Me}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{Mg}^{2+}$; 第 4 种机制为 Ti^{4+} 相关的耦合取代机制(Ti^{4+} 占据 M1 位, 同时 Si 空位被两个 H^+ 所填充): $\text{M1}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + 2 \text{H}^+$, 这就形成了 Ti-斜硅镁

石型缺陷。其中 Ti-斜硅镁石型缺陷相对应的红外吸收峰为 3 572 和 3 525 cm^{-1} 。这两个峰几乎出现在所有的天然地幔橄榄石中,尤其在尖晶石相橄榄岩的橄榄石中是最常见且吸收最强的峰。

2.3 Si 空位和 M 空位机制

第 1 种机制中, Si 空位被 4 个 H^+ 填充即水石榴石替换: $\text{SiO}_4 \leftrightarrow (\text{OH})_4$ 。这种取代机制所产生的红外吸收峰为 3 613、3 580、3 566、3 555 和 3 480 cm^{-1} (Matveev *et al.*, 2001; Lemaire *et al.*, 2004)。在低 a_{SiO_2} (Si 活度) 下合成的镁橄榄石中这些峰为主要的吸收峰。不过 Kudoh 等 (2006) 和 Smyth 等 (2006) 基于 X 射线衍射方法的研究, 将其归属于 M 空位相关峰。第 2 种机制中, M 空位被 2 个 H^+ 填充, H 质子化在 M1 的 O2 位上最为适宜, 所产生的红外吸收峰为 3 160 和 3 220 cm^{-1} (Lemaire *et al.*, 2004; Berry *et al.*, 2005; Grant *et al.*, 2006, 2007b)。

一些研究基于第一性原理得到了镁橄榄石/橄榄石中的各含水缺陷的形成能量, 即 H 在间隙位置、M 空位和 Si 空位上的形成能量, 提出了具最低能量的缺陷形式 (Wright and Catlow, 1994; Haiber *et al.*, 1997; Brodholt and Refson, 2000; Braithwaite *et al.*, 2002, 2003; Walker *et al.*, 2006, 2007; Verma and Karki, 2009)。另一些研究通过实验对含水镁橄榄石/橄榄石进行 OH 的红外吸收光谱分析, 发现其红外吸收特征取决于 a_{SiO_2} (加入不同的缓冲剂 Opx 或 MgO, 产生不同的 a_{SiO_2}) (如 Bai and Kohlstedt, 1992, 1993; Kovács *et al.*, 2010)。

2.3.1 理论计算

Brodholt 和 Refson (2000) 根据密度泛函理论、Braithwaite 等 (2002, 2003) 应用量子力学嵌入式集群方法, 从理论上计算了镁橄榄石 (forsterite) 中 H 缺陷可能的存在位置以及相对应的红外吸收峰。这些作者皆假设镁橄榄石中存在 3 种缺陷, 即 H 间隙、Mg 空位和 Si 空位 (用 Kroger-Vink 表示法, 以 M_b^P 的形式来表示, 其中 M 表示物种, 下角标 b 表示 M 所占据的晶格位置, 上角标 P 表示 M 相较于占据的晶格位置所带的电荷, ‘+’ 代表正电荷, ‘-’ 表示带负电荷, ‘x’ 表示电中性)。

对于 H 间隙 H_{O3} (即 H 质子化在 O3 上) 具最低的能量, OH 偶极沿 [100] 方向, 为 H 间隙最可能的缺陷构型, H_{O1} 能量最高 (较之 H_{O3} 高 1.0 eV), H_{O2} 能量较高 (较之 H_{O3} 高 0.31 eV)。

对于 M 空位 (V_M''), M1 空位形成能量低于 M2 空位 (对于镁橄榄石, V_{M1}'' 形成能量为 24.48 eV, V_{M2}'' 形成能量为 26.40 eV, Walker *et al.*, 2006)。因此 H 优先质子化在 M1 位上的 O2 上 (O2 来自两个不同的四面体), 并指向未被质子化的四面体的 O1。由 $(2\text{H})_{\text{Mg}}^{\times}$ 缺陷所产生的红外吸收峰为非红外活性的 3 199 cm^{-1} 和红外活性的 3 207 cm^{-1} 峰沿 z 轴有强吸收, 沿 x 轴有弱吸收。Balan 等 (2011) 亦提出相同的构型并给出相应的相似的红外吸收峰 (弱红外活性的 3 212 cm^{-1} 和红外活性的 3 225 cm^{-1}) (如图 3a、3b 所示)。这跟实验研究结果相一致, 即在 3 100 ~ 3 300 cm^{-1} 范围内, 红外吸收主要沿 z 轴方向 (Beran and Putnis, 1983; Lemaire *et al.*, 2004)。另外, H 质子化在 M2 位上所产生的吸收峰位于 3 240 和 3 259 cm^{-1} 。

对于 Si 空位 (V_{Si}''''), 其形成能量显著高于 M 空位 (对于镁橄榄石, V_{Si}'''' 形成能量为 100.81 eV, Walker *et al.*, 2006)。当空位缺陷已经存在时, H 进入空位的反应皆是放热的, 并且 H 进入 Si 空位所释放的能量要显著高于 H 进入 M 空位所释放的能量, 这就成为促使空位和 H 间隙结合的一个强大的推动力。这些作者也指出, 在空位存在的条件下, 孤立的 H 间隙的浓度是非常低的。空位缺陷形成并与 H 间隙缔合所需能量 (E_p) 的大小次序为: $E_p(4\text{H}_{\text{Si}}^0) \approx E_p(2\text{H}_{\text{Mg}}^+) > E_p(\text{H}_{\text{Mg}}^+) > E_p(3\text{H}_{\text{Si}}^+) > E_p(2\text{H}_{\text{Si}}^+) > E_p(\text{H}_{\text{Si}}^+)$ 。

可知, H 优先进入 Si 空位, 直到有 3 个 H 进入 Si 空位。此后 H 继续结合在 Si 空位上的能量高于 M 空位, 此时 H 进入 M 空位在能量上相对较适宜, 因此随后的 H 进入 M 位 (即 2 个 H 进入 M 空位后, Si 空位才得以进入第 4 个 H) (Braithwaite *et al.*, 2002, 2003; Verma and Karki, 2009)。由 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 缺陷所产生的红外吸收峰为 3 266、3 425、3 448 和 3 478 cm^{-1} 。最常见的 Si 空位缺陷为 $(3\text{H})_{\text{Si}}'$, 而不是 $(4\text{H})_{\text{Si}}$, 因为 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 产生的吸收峰中有 1 个是沿 y 轴方向的吸收峰, 而在实验研究中未曾发现此峰。

然而 Umemoto 等 (2011) 应用第一性原理研究了镁橄榄石中的完全质子化的 Si 空位缺陷 $(4\text{H})_{\text{Si}}$, 提出了 4 种不同的构型: Conf. 1、2、3、4 (图 4a)。其中 Conf. 1 具最低的能量, Conf. 2、Conf. 3 和 Conf. 4 分别比 Conf. 1 高出 0.022、0.23 和 0.33 eV。在 Conf. 1 中, 3 个 H 质子化在 O1 和 2 个 O3 上 (在四面体棱上), 1 个 H 质子化在 O2 上 (在四面体外), 对

应的吸收峰分别为3 626、3 612、3 572和3 554 cm^{-1} 。Balan 等(2011)提出的(4H)_{Si}的第3个构型(Si_3)与 Conf. 1 一致,其对应的吸收峰为3 591、3 572、3 540和3 520 cm^{-1} (图 4b)(其吸收峰峰位低于前者约 30~50 cm^{-1} 是因为应用不同赝势的缘故)。此构型是与实验观测最为相符的构型: $E//z$ 轴时仅有 1 个吸收峰,并且最高波数的红外吸收也最强。Conf. 2 相当于 Conf. 1 沿 a 轴旋转 120°。Conf. 3 和 Conf. 4 类似于其他作者的研究(Brodholt and Refson, 2000; Walker *et al.*, 2007; Verma and Karki, 2009)。其中 Conf. 3 跟 Balan 等(2011)提出的(4H)_{Si}的第 1 个构型(Si_1)一致,1 个 H 质子化在 O2 上,2 个 H 质子化在 O3 上(这 3 个 H 皆指向 O1),1 个 H 质子化在 O1 上(指向四面体外,大致沿另一个四面体的 O1—O3 棱)。在这 4 种构型中,大多数 O—H 皆沿 a 轴的红外吸收最强,这跟实验所得结果中 Group I 峰沿 a 轴吸收最强相一致(Libowitzky and Beran, 1995; Lemaire *et al.*, 2004; Koch-Müller *et al.*, 2006;

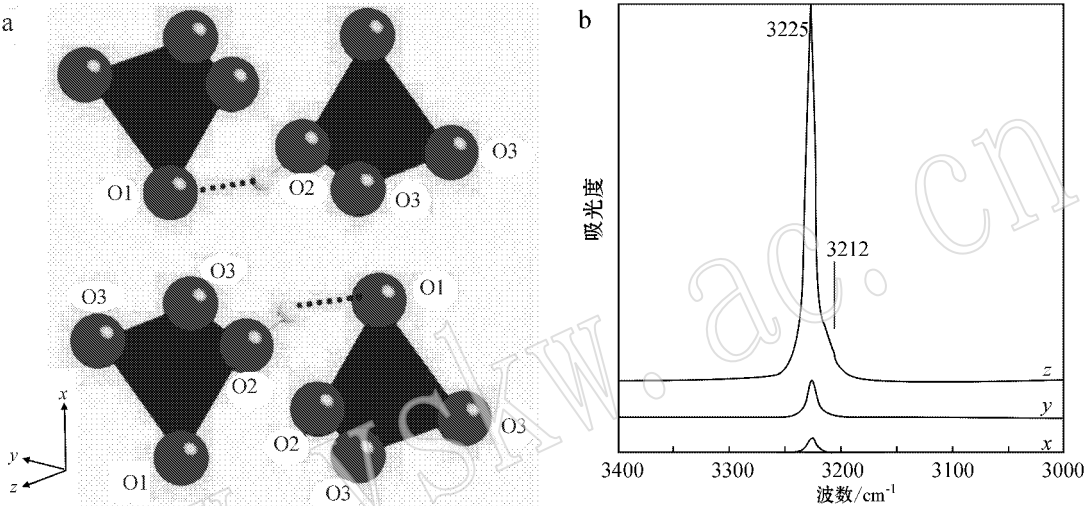


图 3 理论计算镁橄榄石中 Mg 空位上能量最低的质子化结构模型及对应的吸收光谱[据 Balan 等(2011)修改]
Fig. 3 Theoretical structural mode of protonated Mg vacancy with the lowest energy and corresponding IR spectra (modified after Balan *et al.*, 2011)

a—2 个 H 质子化在 M1 位上的 2 个 O2 位上(O2 来自两个不同的四面体);b—H 质子化于 M1 空位上的偏振红外光谱
a—protonated Mg vacancy with two H⁺ on the two O2 sites (O2 comes from two different tetrahedrons); b—corresponding polarized IR spectra

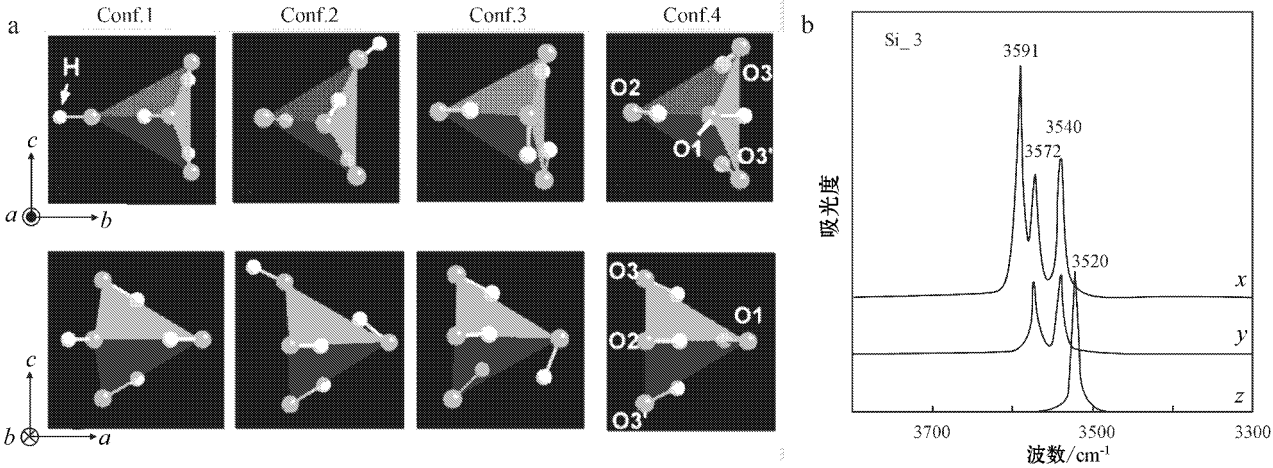


图 4 完全质子化的 Si 空位理论模型(4H)_{Si} a, 据 Umemoto 等(2011)和理论计算(4H)_{Si}缺陷中能量最低的构型(Si_3)所产生的偏振红外吸收 b, 据 Balan 等(2011)修改]

Fig. 4 Structural models of fully protonated Si vacancy-(4H)_{Si} (a, Umemoto *et al.*, 2011) and theoretical polarized IR spectra of fully protonated Si vacancy-Si_3 with the lowest energy (b, modified after Balan *et al.*, 2011)

Smyth *et al.*, 2006)。

2.3.2 实验研究

大量的实验通过对含水镁橄榄石/橄榄石(合成或天然样品)进行 OH 的红外吸收光谱研究发现, a_{SiO_2} 对 OH 的红外吸收特征有着重要的影响(Libowitzky and Beran, 1995; Matveev *et al.*, 2001, 2005; Lemaire *et al.*, 2004; Matsyuk and Langer, 2004; Berry *et al.*, 2005; Koch-Muller *et al.*, 2006; Kudoh *et al.*, 2006; Gose *et al.*, 2010; Kovács *et al.*, 2010)。

Lemaire 等(2004)在研究 a_{SiO_2} 对镁橄榄石中 OH 的结合机制的影响时发现, 在低 a_{SiO_2} (以 MgO 作为缓冲剂)下, OH 产生 3 450~3 620 cm^{-1} 高波数段的吸收峰 3 613、3 580、3 566 cm^{-1} (强峰)和 3 530、3 555、3 480 cm^{-1} (弱峰), 作者将这些峰归属于 Si 空位相关峰; 而在高 a_{SiO_2} (以 Opx 作为缓冲剂)下, OH 产生 2 个低波数(3 160、3 220 cm^{-1})和 1 个高波数的吸收峰(3 600 cm^{-1}), 作者将这些峰归属于 M 空位相关峰(图 5a)(Berry *et al.*, 2005, 在相似条件下的实验结果与之相似)。图 5b 为高波数段峰组即 Si

空位相关峰沿不同轴向的偏振红外吸收光谱, 其中 3 613 cm^{-1} 峰沿 x 轴吸收最强, 3 580 cm^{-1} 峰主要沿 x 轴吸收, 沿 y 轴亦有弱吸收, 3 566 cm^{-1} 峰沿 z 轴吸收最强。故而作者将 3 613 cm^{-1} 峰归属于 H 质子化在 O1 上, 指向 Si 空位 (Si—O1 平行于 x 轴); 将 3 580 cm^{-1} 峰归属于 H 质子化在 O2 上, 沿 O2—O1 棱 (O2—O1 棱矢量方向主要为 x 和 y 方向); 将 3 566 cm^{-1} 峰归属于 H 质子化在 O3 上, 沿 O3—O3 棱 (O3—O3 棱平行于 z 轴)(图 5b 内置图)。对于 M 空位相关峰, 3 160 cm^{-1} 峰主要沿 z 轴有强吸收, 作者将其归属于 H 质子化在 M1 位上的 O2 上, 并指向另一个四面体的 O1, 这与理论计算相一致 (Brodhole and Refson, 2000; Braithwaite *et al.*, 2003; Belan *et al.*, 2011)。3 220 和 3 600 cm^{-1} 峰分别沿 z 轴和 y 轴有强吸收, 作者将其归属为 H 质子化在 M2 位所产生的两个吸收峰, 这与理论预测 M2 空位质子化产生两个吸收峰相一致 (Brodhole and Refson, 2000; Braithwaite *et al.*, 2003)。

Ingrin 等(2013)利用原位变温红外实验研究合成镁橄榄石中 OH 吸收峰的变化时发现, 随温度的升高 (−194~200℃), 3 615、3 581 和 3 568 cm^{-1} 峰显

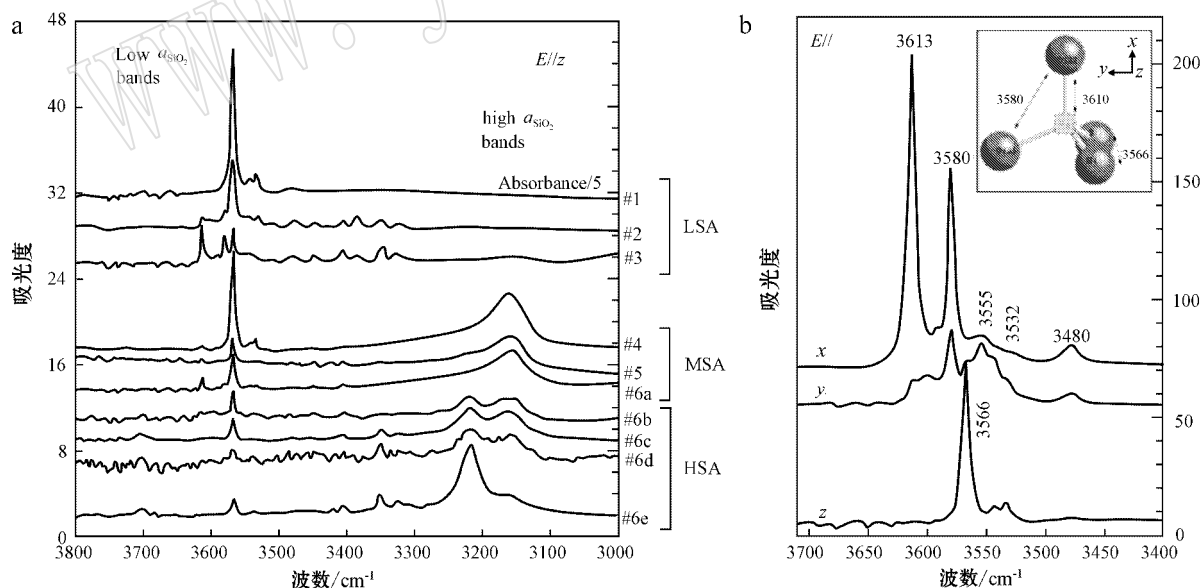


图 5 不同的样品在 $E//z$ 时 OH 的偏振红外吸收光谱 (a) 和高波数区峰组即 Si 空位相关峰沿不同轴向的偏振红外吸收 (b) (据 Lemaire *et al.*, 2004 修改)

Fig. 5 Polarized OH stretching spectra with $E//z$ of different samples (a) and polarized IR spectra of Si vacancy associated defects (b) (modified after Lemaire *et al.*, 2004)

LSA, MSA, HSA 分别表示低、中、高 a_{SiO_2}

LSA, MSA and HSA are low, medium and high silica activity respectively

示较小的红移($<4\text{ cm}^{-1}$)以及较小的谱峰变宽($<10\text{ cm}^{-1}$)。这些行为与进入Si空位的H具较弱的H键相一致,故作者将这些峰归因于Si空位机制;3 151和3 217 cm^{-1} 峰显示较大的蓝移(约20 cm^{-1})以及较大的谱峰变宽(约70 cm^{-1}),显示较强的H键,可以将其归属于Mg空位相关峰(图6)。

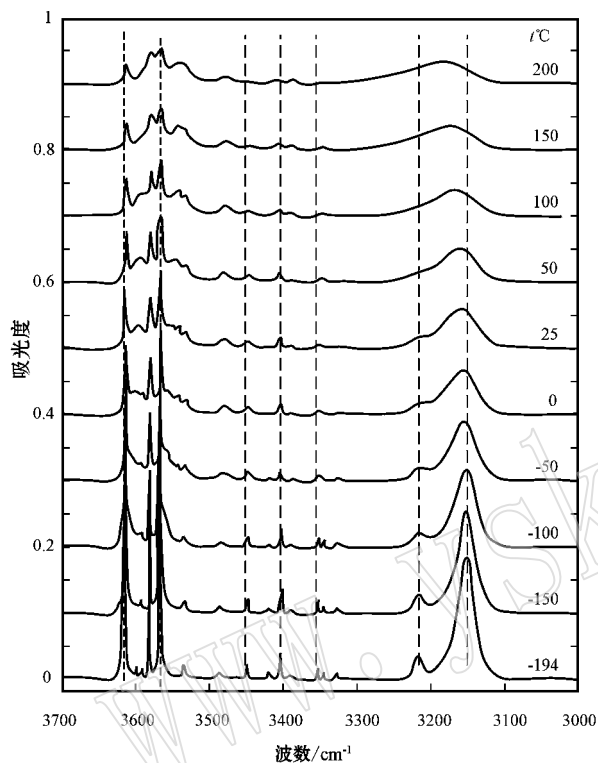


图6 合成镁橄榄石OH非偏振红外吸收峰随温度升高谱峰的变化情况[据Ingrin等(2013)]

Fig. 6 Evolution with temperature of unpolarized IR spectra of OH bands in synthetic forsterite (after Ingrin *et al.*, 2013)

Libowitzky和Beran(1995)对一个近乎端员组成的镁橄榄石进行偏振红外分析,根据各谱峰的多色性行为(图7a),将3 674/3 624、3 647/3 598和3 640/3 592 cm^{-1} 双峰组归属于偶极方向平行于[100]方向的OH,H质子化在Si空位的O1上[与Lemaire等(2004)将3 613 cm^{-1} 峰归属于H质子化在Si空位的O1上一致]。若仅存在Si空位,则O1连接2个M1和1个M2,位于所形成的水平的轻微变形的三角锥的上方(M1—M1平行于 c 轴,M2和O1位于垂直于 c 轴的反映面上),O1— V_{Si} 沿 x 轴,为几乎沿 a 轴吸收的3 674/3 624 cm^{-1} 双峰(多色性行为

为 $x \gg y \approx z$ 理想的OH位置。若除Si空位外亦存在M2空位,则质子化在O1上的H会发生偏移,此时O1—H仍在反映面上,但朝向 V_{M2} 偏移,故而在 y 轴上的吸收有所增加,为3 647/3 598 cm^{-1} 双峰(多色性行为为 $x \gg y > z$)的归属。若除Si空位外亦存在M1空位,则质子化在O1上的H同样会发生偏移,此时O1—H偏离了反映面,朝向 V_{M1} 偏移,故而在 c 轴上的吸收有所增加,为3 640/3 592 cm^{-1} 双峰(多色性行为为 $x \gg z > y$)的归属。位于3 570/3 535 cm^{-1} 处的双峰除在[100]上有强吸收外,在[001]也有较强吸收,此为 Ti^{4+} 相关峰,虽然当时作者仅指出其为结构OH并亦将其归属于Si空位机制,然而作者提出的可能的质子化位置(H质子化O2或O3上,图7b)可以作为Si空位取代机制中可能的质子化位置的参考:①仅存在Si空位,H质子化在Si空位的O3上,此时O3连接1个M1和2个M2,O3—H的偶极方向取决于M1和M2构成的平面,这使得O3—H位于O3— V_{Si} 和O3—O1之间[Lemaire等(2004)将3 566 cm^{-1} 峰亦归属于H质子化在Si空位的O3上,但沿O3—O3棱,3 566 cm^{-1} 峰仅沿 z 轴有强吸收];②除Si空位外亦存在M2空位,H质子化在Si空位的O3上,此时O3连接1个M1,1个M2和1个 V_{M2} ,为水平变形的三角锥的顶点,O3—H大致指向 V_{M2} ;③除Si空位外亦存在M1空位,H质子化在M1位上的O2上,O2—H大致沿 V_{M1} 八面体的O2—O3棱。另外,作者提出所有双峰产生的原因是由于临近的M位被 Fe^{2+} 所取代的缘故。

2.4 Me^{3+} 相关机制

3 300~3 400 cm^{-1} 波数段的OH吸收峰(尤其是3 355和3 325 cm^{-1} 是 Fe^{3+} 相关吸收峰)在天然幔源橄榄石中也是比较常见的(Miller *et al.*, 1987; Bell and Rossman, 1992; Richmond and Brodholt, 2000; Matsyuk and Langer, 2004; Berry *et al.*, 2005, 2007b; Matveev *et al.*, 2005; Mosenfelder *et al.*, 2006a; Demouchy *et al.*, 2006; Peslier and Luhr, 2006; Grant *et al.*, 2007a; Kovács *et al.*, 2010; Ingrin *et al.*, 2013),其结合机制为 Me^{3+} 和 H^+ 对于M位的耦合取代: $Me^{3+} + H^+ \leftrightarrow 2 Mg^{2+}$ 。

2.4.1 理论计算

对于 Me^{3+} 相关缺陷OH,尚未有理论研究计算其相应的红外吸收谱。这里暂介绍一下关于 Fe^{3+} 相关缺陷(Fe^{3+} 相关峰为最常见的 Me^{3+} 相关峰)在晶体结构中的存在形式的理论研究(可以帮助探讨H的扩散机制)。

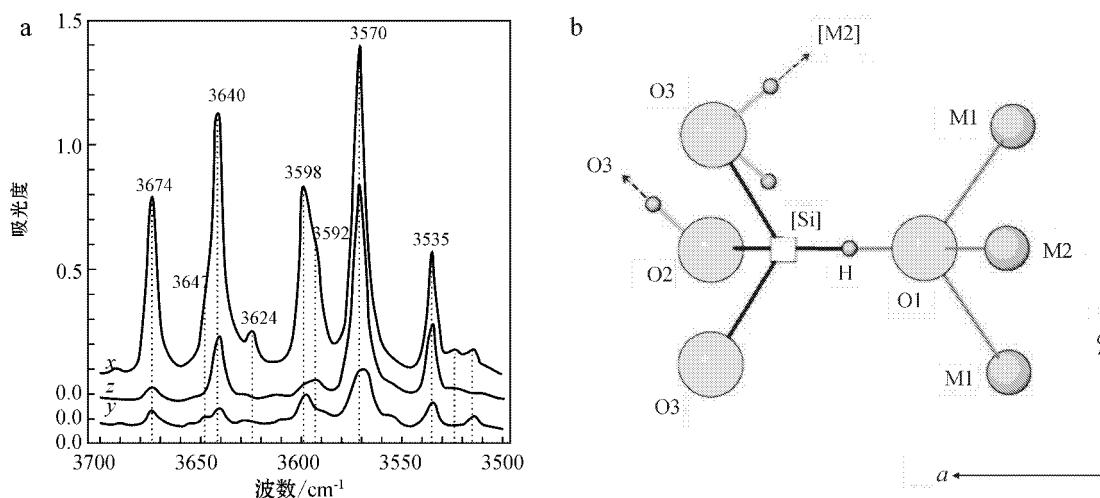
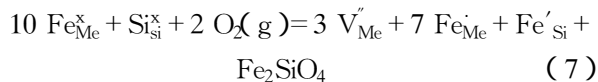


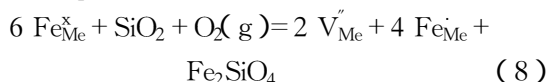
图 7 近乎端员组分镁橄榄石单晶的红外偏振光谱(a)和基于 Si 空位机制假设的 H 质子化在不同 O 位上产生不同吸收峰的 OH 的可能偶极方向(b)【据 Libowitzky 和 Beran(1995)修改】

Fig. 7 Polarized IR spectra of near endmember forsterite single crystal (a) and schematic diagram of a part of the olivine structure assuming a Si vacancy showing possible OH dipole orientations(b) (modified after Libowitzky and Beran, 1995)

Richmond 和 Brodhol(2000)通过原子计算模拟指出, Fe^{3+} 进入镁橄榄石中的最适宜的机制为 Fe^{3+} 替换 Mg 位和 Si 位, 即 Fe_{Mg} 和 Fe_{Si} 。并且当其以缺陷对的形式存在时更稳定, 即 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 。另有一些研究也指出在高 f_{O_2} 下, Fe^{3+} 可同时以点缺陷 Fe_{Mg} 和 Fe_{Si}' 的形式稳定存在 (Stocker, 1978; Nakamura and Schmalzried, 1983; Tsai and Dieckmann, 2002)。其中 Nakamura 和 Schmalzried (1983) 提出橄榄石中的点缺陷主要以 V_{Mg}'' 、 Fe_{Mg} 和缺陷对 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 的形式存在, 亦存在 Fe_{Si}' 。高的 f_{O_2} 可以增加 Fe_{Mg} 和 Fe_{Si}' 这两种缺陷的浓度:



而高的 a_{SiO_2} 则抑制 Fe_{Si}' 的形成, 提高 Fe_{Mg} 的形成:



由此可看出 a_{SiO_2} 和 f_{O_2} 对于 Fe_{Mg} 在橄榄石中稳定存在的重要性。只有在高 a_{SiO_2} 和高 f_{O_2} 同时具备的条件下, 才会有大量平衡的 Fe_{Mg} 存在。故而在高 a_{SiO_2} 和低 f_{O_2} (Grant *et al.*, 2007b) 低 a_{SiO_2} 和高 f_{O_2} (Matveev *et al.*, 2001, 2005) 或者低 a_{SiO_2} 和低 f_{O_2} (Bai and Kohlstedt, 1993) 条件下进行的再平衡实验, 皆不利于 Fe_{Mg} 的形成, 以致在这些作者的实验中没有 Fe^{3+} 相关峰的出现。

另外, 由于缺陷间较强的库伦力, V_{Mg}'' 、 Fe_{Mg} 和 Fe_{Si}' 之间可以耦合形成缺陷对 $\{2\text{Fe}_{\text{Mg}} V_{\text{Mg}}''\}$ 和 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 。然而由于晶格中 Fe_{Si}' 和相邻的 Fe_{Mg} 之间的距离更小一些 (Birle *et al.*, 1968), 并且基于热重力学的研究结果, Nakamura 和 Schmalzried (1983) 认为缺陷倾向于以缺陷对 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 存在。并且 Morin 等 (1979) 提出 Al_{Si}' 作为主要的杂质缺陷存在于幔源橄榄石中并形成少量的缺陷对 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Al}_{\text{Si}}'\}$ 。Bershov 等 (1983) 在对于 Cr 掺杂的镁橄榄石的研究中也提出 $\{\text{Cr}_{\text{Mg}}\text{Al}_{\text{Si}}'\}$ 的存在, 类似于 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 。因此, 含 Fe 的橄榄石的耦合缺陷对以 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 为主, 亦存在少量的 $\{2\text{Fe}_{\text{Mg}} V_{\text{Mg}}''\}$ 。

2.4.2 实验研究

Berry 等 (2005) 在高温高压下合成镁橄榄石和橄榄石的实验中发现, 仅反应舱出现 Fe 丢失的一个样品 (Fo_{90}) 和其它样品中靠近反应舱的部位显示 3 355 和 3 325 cm^{-1} 峰, 因此作者将这两个峰归属于 Fe^{3+} 相关缺陷。Grant 等 (2007b) 在研究 f_{O_2} 对于橄榄石中 OH 的种类和浓度的影响时观测到 3 355 和 3 325 cm^{-1} 峰随着 f_{O_2} 的升高而出现, 并基于已有研究将此峰归属于 Me^{3+} 相关, 作者指出与此峰相关的 Me^{3+} 应为可随着 f_{O_2} 的变化而变化价态的元素, 因此归因于 Fe^{3+} 。

Hauri 等 (2006) 通过离子探针研究水在橄榄石

和熔体之间的分配系数时提到 H^+ 和 Al^{3+} 的耦合替换。Grant 等 (2007a) 在合成镁橄榄石 (含 Al) 的实验中 将 $3\,346$ 和 $3\,322\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 Al^{3+} 相关的 OH 缺陷。Ingrin 等 (2013) 在合成镁橄榄石的变温实验研究中, 将 $3\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近的多个吸收峰解释为 Me^{3+} 替换 (Al、Fe、Cr)。

Berry 等 (2007b) 于水饱和的情况下合成镁橄榄石, 通过不同的掺杂 (B、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ga、Y、Zr、In、Sm、Gd、Dy、Tm、Lu) 来研究这些微量元素作为 3 价阳离子替换 Mg^{2+} 对于 OH 吸收的影响。其发现除了 $3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 区域外, 不同掺杂的 OH 吸收谱图基本一致 (皆含有 $3\,612$ 、 $3\,579$ 、

$3\,567\text{ cm}^{-1}$ 峰, 归属于 Si 空位相关峰; $3\,165\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 Mg 空位相关峰)。而 $3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 区域则各有不同, 吸收峰数与掺杂元素相关 (一个或多个), 吸收峰位与掺杂元素的离子半径相关, 吸收强度与掺杂元素的离子浓度正相关 (图 8)。因此, 作者指出 $3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 区域的 OH 吸收跟 3 价阳离子 Me^{3+} 相关, 并提出了一个耦合的替换机制: $M^{3+} + H^+ \leftrightarrow 2\text{ Mg}^{2+}$ 。作者也指出常见于幔源橄榄石中的此区域的 OH 吸收峰很大可能跟 Fe^{3+} 相关, 然而此峰并非于常规的地幔条件下形成, 因而不可用作地幔橄榄石含水能力的估测。

另外, 测定分配系数的实验以及理论计算表明

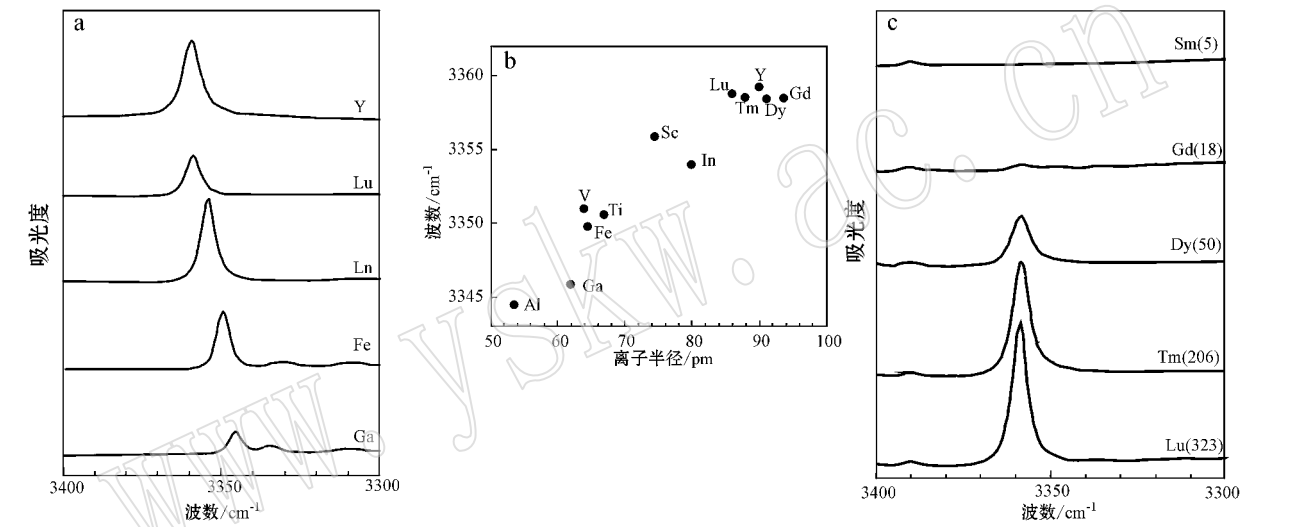


图 8 掺杂不同元素的镁橄榄石的 Me^{3+} 相关 OH 的红外吸收 ($3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$) (据 Berry *et al.*, 2007b)

Fig. 8 IR spectra of trivalent ion associated OH ($3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$) of forsterite doped with different elements (after Berry *et al.*, 2007b)

a—吸收峰数目 (一个或多个) 与掺杂元素的相关关系; b—最强吸收峰位与掺杂元素离子半径的相关关系; c—吸收强度与掺杂元素离子浓度之间的相关关系 (括号内浓度单位为 10^{-6})

a—relationship between number of absorption bands (one or more) and doped elements; b—relationship between position of the most intense band and the ionic radius of doped element; c—relationship between absorptivity and concentration of doped element (the concentration is given in parenthesis: 10^{-6})

大多数 Me^{3+} 占据较大的 M2 位, 可通过 3 种缺陷保持电价平衡: M1 空位、 Li^+ (Na^+) 占据 M1 位和 Al^{3+} 替换 Si^{4+} (Colson *et al.*, 1989; Beattie, 1994; Richmond and Brodholdt, 2000)。亦有研究表明较小的 Me^{3+} 可能进入 M1 位和 Si 位 (Rager, 1977; Gaite and Hafner, 1984; Gaite and Rager, 1997)。对于耦合替换 $M^{3+} + H^+ \leftrightarrow 2\text{ Mg}^{2+}$, Berry 等 (2007b) 提出比较可能的方式是 M^{3+} 和 H^+ 占据相邻的共棱的两个八面体。因为 M2 仅与 M1 共棱, 而 M1 则与 M1 和 M2 皆共棱, 故而若 Me^{3+} 占据 M2

位, 则 H^+ 仅有 1 个位置 (H 质子化于 M1 空位), 产生 1 个吸收峰; 若 Me^{3+} 占据 M1 位, 则 H^+ 可有 2 个位置 (H 质子化于 M1 空位或 M2 空位), 产生 2 个吸收峰。这与其实验所观测到的相符: 较大的 Me^{3+} (如 REEs 和 Y, 占据 M2 位) 仅产生 1 个吸收峰; 较小的 Me^{3+} (比如 Fe^{3+} 和 Al^{3+}) 产生 1 个强峰 (Me^{3+} 占据 M2 位时) 和 2 个弱峰 (Me^{3+} 占据 M1 位时)。其中 Fe^{3+} 相关的吸收峰位于 $3\,350$ (强峰)、 $3\,331$ 和 $3\,310\text{ cm}^{-1}$ (弱峰); Al^{3+} 相关的吸收峰位于 $3\,345$ (强峰)、 $3\,350$ 和 $3\,322\text{ cm}^{-1}$ (弱峰)。

2.5 Ti⁴⁺ 相关机制

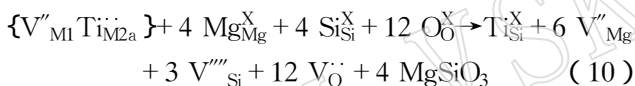
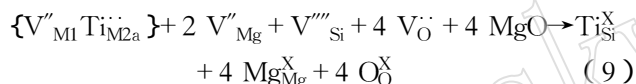
2.5.1 理论计算

Walker 等(2007)和 Balan 等(2011)应用第一性原理计算了镁橄榄石中 Ti⁴⁺ 相关缺陷的特征以及其红外吸收特征。

(1) Ti 在无水镁橄榄石中的缺陷存在形式

Walker 等(2007)提出 Ti 在无水镁橄榄石中可以通过 3 种结合机制存在: ① $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$, 即 Ti 直接替换 Si; ② $\{\text{V}_{\text{M}}^{\text{v}} \text{Ti}_{\text{M}}^{\text{x}}\}$, 即 Ti 替换 Mg 位且通过临近的 Mg 空位达到电价平衡; ③ $\{\text{Mg}_{\text{Si}}^{\text{v}} \text{Ti}_{\text{M}}^{\text{x}}\}$, 即 Ti 替换 Mg 位且通过临近的 Si 被 Mg 所替换达到电价平衡。通过对这 3 种结合机制所产生的可能的 16 种缺陷形式的能量计算, 作者发现 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 和 $\{\text{V}_{\text{M}}^{\text{v}} \text{Ti}_{\text{M}}^{\text{x}}\}$ 为能量最低的缺陷形式, 从而提出 Ti 主要以这两种缺陷形式存在于镁橄榄石中。

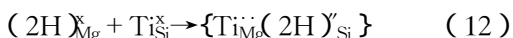
作者计算了含 Ti 的无水镁橄榄石分别与 MgO 或者 Opx 相平衡时, 这两种缺陷形式相互转化的反应:



这两个反应所需要的能量分别为 -169 kJ/mol 和 -4 kJ/mol, 说明在无水镁橄榄石中 Ti 倾向于以直接替换 Si 的缺陷形式即 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 存在, 并且与 MgO 相平衡时 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 要稳定的多, $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 随压力增加而趋于不稳定, 在 12 GPa 接近镁橄榄石-瓦兹利石转换的压力下, 式(10)的反应焓为正值(55 kJ/mol)。

(2) Ti 在含水镁橄榄石中的缺陷存在形式

基于在地幔温度下和 Opx 相平衡的镁橄榄石(不含 Ti)中, H 主要质子化在 Mg 空位上($2\text{H}_{\text{Mg}}^{\text{x}}$), Ti 很可能以直接替换 Si 的形式($\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$)进入干的镁橄榄石中。Walker 等(2007)提出了镁橄榄石水合时 Ti⁴⁺ 相关的 H 缺陷的 3 种可能的耦合机制: ① $2\text{H}_{\text{Mg}}^{\text{x}}$ 和 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 随机分布在晶体结构中, 能量最高; ② $2\text{H}_{\text{Mg}}^{\text{x}}$ 和 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 耦合在一起, 即 $\{2\text{H}_{\text{Mg}}^{\text{x}} \text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}\}$, Ti 占据 Si 位, 临近的 Mg 被 2 个 H⁺ 所替换; ③ $2\text{H}_{\text{Mg}}^{\text{x}}$ 和 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 耦合在一起, 然而 Ti 由 Si 位转移至 Mg 位, Mg 空位上的 2 个 H⁺ 转移至 Si 空位上, 即 $\{\text{Ti}_{\text{Mg}}^{\text{x}} (2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{v}}\}$ 。为检验这 3 种机制中哪一种机制的可能性较大, 作者计算了以下反应所需的能量:



这两个反应所需要的能量分别为 -15 kJ/mol 和 -145 kJ/mol, 说明 Ti⁴⁺ 相关的 H 缺陷主要以第 3 种机制的耦合形式即 $\{\text{Ti}_{\text{Mg}}^{\text{x}} (2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{v}}\}$ 存在, 此种缺陷即为 Ti-斜硅镁石型缺陷, 亦可写为 $[\text{MgTi}(\text{OH})_2\text{O}_2]$ 。作者计算了关于此缺陷的所有构型的能量并指出能量最低的构型为 $\{\text{Ti}_{\text{M1}}^{\text{x}} \text{V}_{\text{S(a)}}^{\text{v}} \text{OH}_{\text{O1}} \text{OH}_{\text{O3(b)}}\}$ 。

图 9a 所示为 Balan 等(2011)提出的关于 Ti⁴⁺ 相关缺陷的结构模型, 这个模型与 Walker 等(2007)提出的结构模型相一致。模型中 Ti 占据较小的 M1 位, 在 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中, 与 Si 空位共用 O 的 2 个 Ti—O 键键长为 1.8 Å, 其余的 4 个 Ti—O 键键长平均为 2.17 Å。M1 周围有两对对称性不同的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体: 一对跟 $[\text{M1O}_6]$ 八面体共用 O2—O3 棱; 另一对仅跟 $[\text{M1O}_6]$ 八面体共用顶角 O1。最稳定的构型为 H 质子化在与 $[\text{M1O}_6]$ 八面体共用 O2—O3 棱的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体上。 $[\text{SiO}_4]$ 四面体有 4 个 O, H 质子化在未与 $[\text{M1O}_6]$ 八面体共用的 O1 和 O3 上, OH 偶极方向沿四面体棱, 其中 O3—H...O1 距离为 2.11 Å, O1—H...O3 距离为 2.13 Å。这两个 OH 分别产生位于 3 489 和 3 565 cm^{-1} 的红外吸收峰, 其偏振行为为沿 x 轴方向吸收最强, 沿 z 轴方向有少量吸收, 而沿 y 轴方向几乎没有吸收(图 9b)。

2.5.2 实验研究

3 572 和 3 525 cm^{-1} 峰是地幔橄榄石中最常见且吸收最强的峰, 也是干的天然橄榄石样品在低压下水合后最强的峰(Miller *et al.*, 1987; Mackwell and Kohlstedt, 1990; Bai and Kohlstedt, 1993; Zhao *et al.*, 2004; Matveev *et al.*, 2005), 但在对应于尖晶石相橄榄岩温压条件下由氧化物(不含 Ti)合成的橄榄石却并未显示这两个峰(Matveev *et al.*, 2001; Lemaire *et al.*, 2004), 因此这两个峰被认为是由天然干的橄榄石中原本存在的缺陷水合的结果。Walker 等(2007)通过理论研究指出 Ti 在干的镁橄榄石中主要以缺陷形式 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 存在, 在水合时则由四配位转为六配位, 以 $\{\text{Ti}_{\text{Mg}}^{\text{x}} (2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{v}}\}$ 的缺陷形式存在。并且 Walker 等(2007)在测试 San Carlos 的橄榄石中 OH 的偏振红外光谱时也发现, 其中最显著的两个吸收峰的峰位(3 572 和 3 525 cm^{-1})及偏振行为为同于理论计算所提出的 Ti⁴⁺ 相关缺陷 OH 的吸收峰(Balan *et al.*, 2011), 因此作者认为这两个峰跟 Ti 相关。

在对应于尖晶石相橄榄岩的温压条件下, Berry 等(2005)以 Opx 或 MgO 作为缓冲剂, 在水饱和、加入或不加 TiO_2 的情况下, 以氧化物为原料合成镁橄

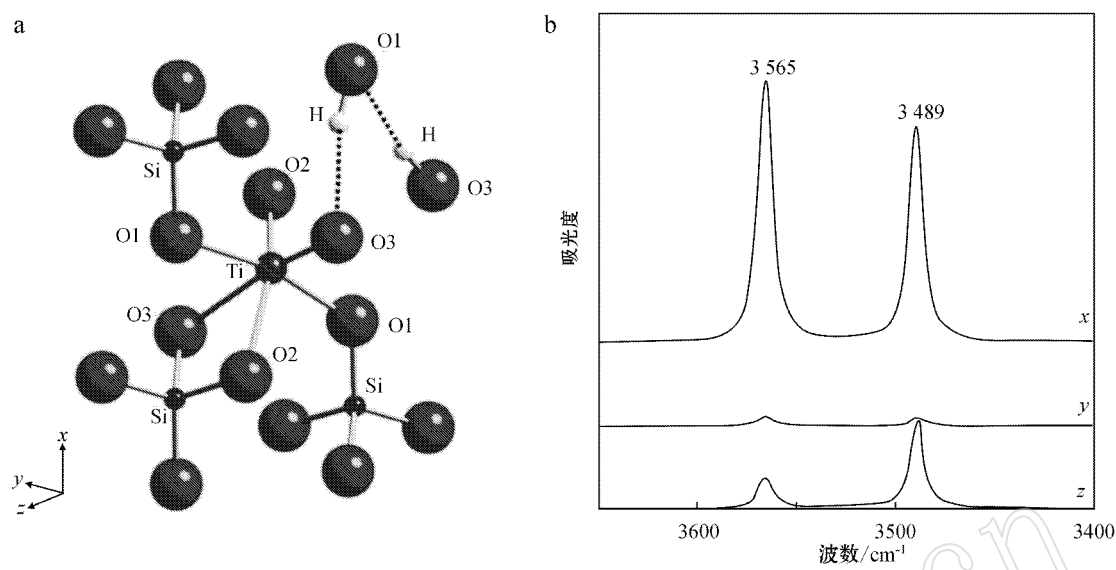


图 9 Ti^{4+} 相关缺陷的结构模型 (a) 和理论计算镁橄榄石中 Ti^{4+} 相关缺陷的偏振红外光谱 (b) (据 Balan 等, 2011)

Fig. 9 Structural model of Ti^{4+} associated defect (a) and theoretical polarized IR spectra of Ti^{4+} associated defect (b) (after Balan *et al.*, 2011)

榄石,以 San Carlos 橄榄石粉末为原料合成镁铁橄榄石。不同条件下合成的样品所对应的谱图如图 10 所示。无论是橄榄石还是镁橄榄石,以 Opx 或 MgO 作为缓冲剂,3 572 和 3 525 cm^{-1} 峰皆出现于加入 TiO_2 的样品中。Berry 等(2007b)在水饱和的情况下合成镁橄榄石,通过掺杂不同的 3 价或 4 价元素研究这些金属阳离子对于 OH 红外吸收的影响,发现仅在 Ti 掺杂的情况下产生了 3 572 和 3 525 cm^{-1} 峰。这两个峰是 Ti-斜硅镁石 H 的典型吸收峰,来自瑞士的含有 Ti-斜硅镁石薄片的橄榄石中亦含有这两个峰(图 10)。因此,作者将这两个峰归属于 Ti-斜硅镁石型点缺陷,即 $[\text{MgTi}(\text{OH})_2\text{O}_2]$ 。当其聚集成面缺陷时[Risold 等(2001)通过投射电镜观测],则在 3 400 cm^{-1} 处亦有强吸收,3 400 cm^{-1} 峰为 Ti-斜硅镁石的吸收峰(图 10h、10i) [Miller *et al.*, 1987; Kitamura *et al.*, 1987; Risold *et al.*, 2001]。

Hermann 等(2005)通过合成实验测定无水镁橄榄石中 Ti 的溶解度,发现 Ti 跟 Si 存在负相关关系,而跟 Mg 则无相关关系,这说明 Ti 直接替换 Si 位。Berry 等(2005, 2007a)在应用红外光谱(IR)和 X 射线吸收近邻边光谱(XANES)测定 Ti 在无水镁橄榄石和含水镁橄榄石中的配位结构时也指出,在无水镁橄榄石中 Ti 占据 Si 位,此缺陷形式在能量上最为适宜,而在含水镁橄榄石中 Ti 则占据八面体位置 [跟 Walker 等(2007)理论计算所得结果相符]。含

Ti 镁橄榄石的水合反应可写为:

$$(\text{Ti})_{\text{Si}} + (\text{Mg}^{2+})_{\text{Mg}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (2\text{H})'_{\text{Si}} + (\text{Ti}^{4+})_{\text{Mg}} + \text{MgO} \quad (13)$$

即 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgTi}(\text{OH})_2\text{O}_2 + \text{MgO}$

另外, Ti 由四配位转为六配位致使化学计量上橄榄石中六配位的阳离子相对于四配位的阳离子过量,这可能会阻碍 Mg 空位的形成。由此也可以解释 Berry 等(2005)的合成实验中加入 TiO_2 的样品皆出现 Mg 空位相关峰的缺失现象(图 10c、10e、10g)。

在天然样品中常见 3 572 和 3 525 cm^{-1} 两个 Ti-斜硅镁石相关峰,而 Si 空位相关峰却不常见, Walker 等(2007)也给出了理论上的解释,他计算了 H^+ 从石榴石缺陷 $(4\text{H})_{\text{Si}}^{\bullet}$ 转变为 Ti-斜硅镁石缺陷 $\{(\text{Ti})_{\text{Mg}}(2\text{H})'_{\text{Si}}\}$ 所需要的能量(分别以 Opx 和 MgO 作为缓冲剂):

$$(4\text{H})_{\text{Si}}^{\bullet} + 2(\text{Ti})_{\text{Si}}^{\bullet} + 3\text{V}^{\text{IV}}_{\text{Si}} + 6\text{V}^{\text{II}}_{\text{Mg}} + 12\text{V}^{\bullet}_{\text{O}} \rightarrow 2\{(\text{Ti})_{\text{Mg}}(2\text{H})'_{\text{Si}}\} + 4\text{Si}_{\text{Si}}^{\text{X}} + 4\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\text{X}} + 12\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} \quad (14)$$

$$(4\text{H})_{\text{Si}}^{\bullet} + 2(\text{Ti})_{\text{Si}}^{\bullet} + 4\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\text{X}} + 4\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} \rightarrow 2\{(\text{Ti})_{\text{Mg}}(2\text{H})'_{\text{Si}}\} + \text{V}^{\text{IV}}_{\text{Si}} + 2\text{V}^{\text{II}}_{\text{Mg}} + 4\text{V}^{\bullet}_{\text{O}} + 4\text{MgO} \quad (15)$$

在 12 GPa 下,这两种反应所需要的能量分别为 -316 kJ/mol 和 -64 kJ/mol,其中(14)式在 0 GPa 下的反应焓为 -229 kJ/mol。这说明 Ti-斜硅镁石型缺陷较之石榴石型缺陷以及孤立的 Ti 代 Si 缺陷要更稳定,且随压力的升高愈加稳定。

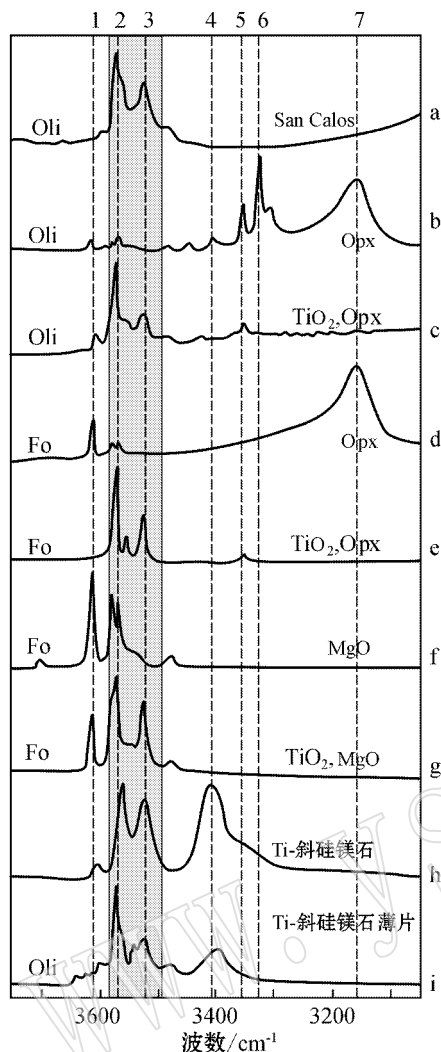


图 10 不同条件下合成样品的红外吸收光谱
[据 Berry 等(2005)修改]

Fig. 10 IR spectra of sample synthesized at different conditions(modified after Berry *et al.*, 2005)

a 来自 San Carlos, Arizona 的橄榄石; b 和 c 分别为与 Opx、Opx 加金红石平衡的橄榄石; d 和 e 分别为与 Opx、Opx 加金红石平衡的镁橄榄石; f 和 g 分别为与 MgO、MgO 加金红石平衡的镁橄榄石; h 为 Ti-斜硅镁石; i 为来自瑞士的橄榄石, 含 Ti-斜硅镁石薄片; 各谱峰相对应的缺陷分别为: 1) 3612 cm^{-1} , Si 空位相关; 2) 3572 cm^{-1} 和 3) 3525 cm^{-1} , Ti 点缺陷相关; 4) $\sim 3410\text{ cm}^{-1}$, Ti 面缺陷; 5) 3355 cm^{-1} 和 6) 3325 cm^{-1} , Fe^{3+} 相关; 7) 3160 cm^{-1} , Mg 空位相关; 灰色阴影标注区为 Ti-斜硅镁石点缺陷吸收峰, 此组峰仅在加入 Ti 的情况下才产生

a—olivine from San Carlos, Arizona; b and c—olivine in equilibrium with Opx, Opx and rutile respectively; d and e—forsterite buffered with Opx, Opx and rutile respectively; f and g—forsterite buffered with MgO, MgO and rutile respectively; h—Ti-clinohumite; i—olivine from Switzerland containing Ti-clinohumite lamellae; Numbered bands are assigned to H associated with 1) 3612 cm^{-1} , Si vacancy; 2) 3572 cm^{-1} , Ti point defect; 3) 3525 cm^{-1} , Ti point defect; 4) 3410 cm^{-1} , Ti planar defect; 5) 3355 cm^{-1} , Fe^{3+} defect; 6) 3325 cm^{-1} , Fe^{3+} defect; 7) 3160 cm^{-1} Mg vacancy; The region in the shadow is absorption bands of Ti-associated defect, these bands only occurred when Ti was added

3 橄榄石中 H 的扩散行为

在自然界中矿物和矿物之间、矿物与流体熔体介质之间常常发生 H 同位素的平衡或非平衡分馏以及 H 的分配与再分配(例如水在橄榄岩捕虏体和寄主岩浆岩之间的再平衡问题)。前者只涉及 H 元素本身的扩散, 被视为 H 在矿物中的自扩散(H 和 D 之间的扩散速率相差很小), 而后者涉及 H 在进出矿物时为保持电价平衡而同时迁移的其它粒子(如极化子、阳离子空位等), 本质上属于化学扩散。对于橄榄石中 H 的扩散的研究, 主要方法是对天然或合成的样品进行 H 的结合(incorporation experiment)、提取(extraction/uptake experiment)以及 H-D 同位素交换(hydrogen-deuterium exchange experiment)实验。其中, 通过 H 的结合和 H 的提取实验测定的是 H 的化学扩散速率, 通过 H-D 同位素交换实验测定的是 H 的自扩散速率。

3.1 橄榄石中 H 的结合实验(H 的化学扩散)

橄榄石中 H 的结合实验通常是对不含水的橄榄石单晶(天然镁铁橄榄石或合成镁橄榄石)在高温高压下进行水合反应(Mackwell and Kohlstedt, 1990; Kohlstedt and Mackwell, 1998; Demouchy and Mackwell, 2003; Demouchy and Mackwell, 2006)。实验方法大致为先将样品沿 3 个结晶轴方向切割, 然后放入金属反应舱内加入 H_2O 、金属/金属氧化物粉末(调节 f_{O_2})、斜方辉石(调节 a_{SiO_2})、最后密封并于高温高压下进行水合反应。反应结束后将样品切成 3 片, 中间的 1 片经抛光后可以用来测定其中 2 个结晶轴方向的扩散分布, 然后将两端的任 1 片切成 3 小片, 中间的 1 小片可以用来测定第 3 个结晶轴方向的扩散分布。将所测定的扩散分布和扩散公式对比即可确定扩散速率。

Mackwell 和 Kohlstedt(1990)最先对 San Carlos 橄榄石[其化学组成为 $(\text{Mg}_{0.904}\text{Fe}_{0.092}\text{Ni}_{0.0035}\text{Cr}_{0.0003})_2\text{SiO}_4$]进行了 H 的结合实验并得到了 H 的扩散速率, 然后于 1998、2006 年做了进一步的工作(Kohlstedt and Mackwell, 1998; Demouchy and Mackwell, 2006)。他们都进行了在较低温度、较短反应时间(800、900、1000℃, 1 h)和较高温度、较长反应时间(900℃, 8、20 h 或 1000℃, 5、8 h)两类不同条件下的水合反应。根据这两类不同条件下 H 的扩散速率的大小及各向异性的差异, 作者提出了 H

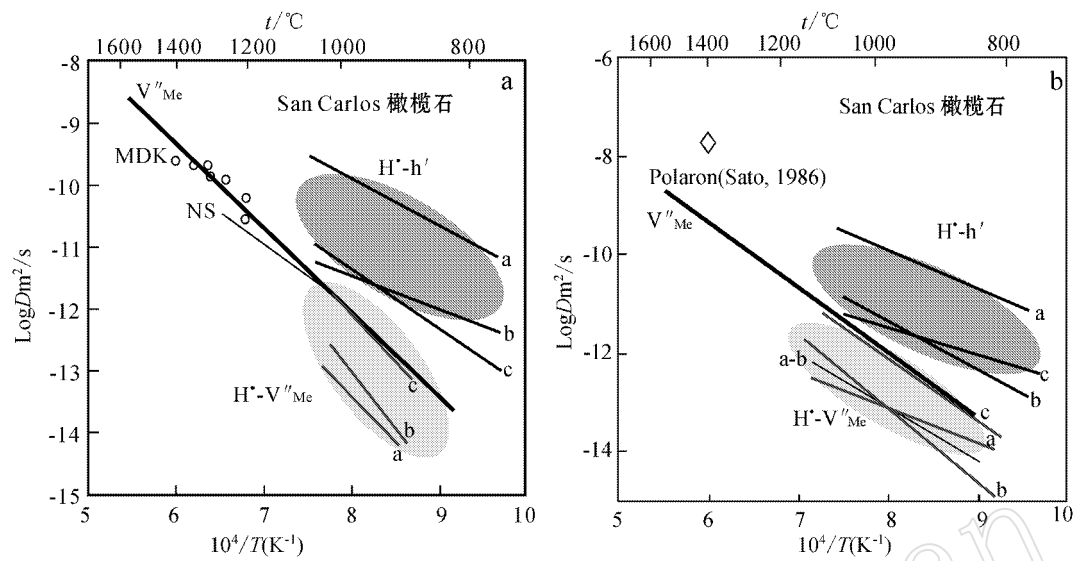


图 11 H 在橄榄石中扩散的两种不同的机制

Fig. 11 Two different diffusion mechanisms of H in olivine

细黑线表示较低温度下通过 Fe 的氧化还原机制进行的扩散，灰线表示较高温度下通过空位机制进行的扩散，粗黑线表示含 Fe 橄榄石中各金属空位扩散速率以及空位机制中 $[001]$ 方向上的扩散速率的汇编；a：Kohlstedt 和 Mackwell (1998) 初次实验得到的结论 (NS：Nakamura and Schmalzried, 1984；MDK：Mackwell *et al.*, 1988)；b：Demouchy 和 Mackwell (2006) 在 Kohlstedt 和 Mackwell (1998) 的基础上进一步工作的结论。菱形表示 Sato (1986) 通过电导率测得的极化子的扩散速率，深灰线 a、b 表示沿 a、b 方向的扩散 $D_{[100][010]}$ ，谱图均已做修改。

The thin black lines represent diffusion by "redox-exchange" process at lower temperature, thin gray lines represent diffusion by "proton-vacancy" process at higher temperature, thick black line represents a linear fit to the compilation of data for metal vacancy diffusion in iron-bearing olivine and to the data of diffusion along $[001]$ by "proton-vacancy" process; a: The initial conclusion of Kohlstedt and Mackwell 1998 (NS: Nakamura and Schmalzried, 1984; MDK: Mackwell *et al.*, 1988); b: The revised conclusion of Demouchy and Mackwell, 2006 after further work; The diamond symbol represents the polaron diffusivity calculated by Sato, 1986 from electrical conductivity measurements, very thin black line a-b is the best fit for the "proton-vacancy" process.

进入橄榄石中的两种不同的扩散机制：速率较快的氧化还原机制和速率较慢的空位缺陷机制（图 11）。

（1）氧化还原机制（ $H'-h'$ ）

相较于高温、长时间条件下的 H 的扩散，低温、短时间条件（ $\leq 900^\circ\text{C}$ ，1 h）下的 H 的扩散具有以下特征（Kohlstedt and Mackwell, 1998）：① 进入橄榄石中的 H 含量很低（最终使得整个薄片含有均一的水含量： $7\text{ H}/10^6\text{ Si}$ 。这个数值是高温、长时间条件下扩散后的均一背景值）。② 沿 3 个结晶轴方向的扩散速率都较快，在 $10^{-10} \sim 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ 之间；扩散的各向异性不同于前者（沿 $[100]$ 方向的扩散得明显快于其它方向，前者沿 $[001]$ 方向的扩散最快）；扩散的活化能低于前者（沿 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 方向的扩散的活化能分别为： 145 ± 30 、 180 ± 50 和 $110 \pm 50\text{ kJ/mol}$ ，后者均大于 200 kJ/mol ）。作者将测得的 H 的扩散数据跟文献中的相关数据相比较时发现（图 12a）：① H 的扩散速率远大于 Mg、Fe 和 Si 的扩散

速率（Mg：Chakraborty *et al.*, 1994；Fe：Hermeling and Schmalzried, 1984；Si：Houlier *et al.*, 1990），表明 H 在橄榄石晶格中的扩散不涉及到这些离子的迁移；② 同一温度下的 H 的扩散速率大于 O 的扩散速率至少 9 个数量级（O：Gerard and Jaoul, 1989；Ryerson *et al.*, 1989），并且前者不依赖于 f_{O_2} ，后者依赖于 f_{O_2} ，表明 H 不是以 OH 或 H_2O 的形式进行扩散的；③ 沿 $[100]$ 方向的 H 的扩散速率几十倍于 Mg 空位的扩散速率（ $[100]$ ：Nakamura and Schmalzried, 1984； $[001]$ ：Mackwell *et al.*, 1988），并且前者不依赖于 f_{O_2} ，后者依赖于 f_{O_2} （Buening and Buseck, 1973；Nakamura and Schmalzried, 1983），表明 H 的扩散也不涉及 Mg 空位的迁移；④ 将 H 沿 $[100]$ 方向的扩散由 Arrhenius 公式外推至高温得到的扩散速率和 Sato (1986) 通过电导率测定得到的橄榄石中极化子的扩散速率相吻合。

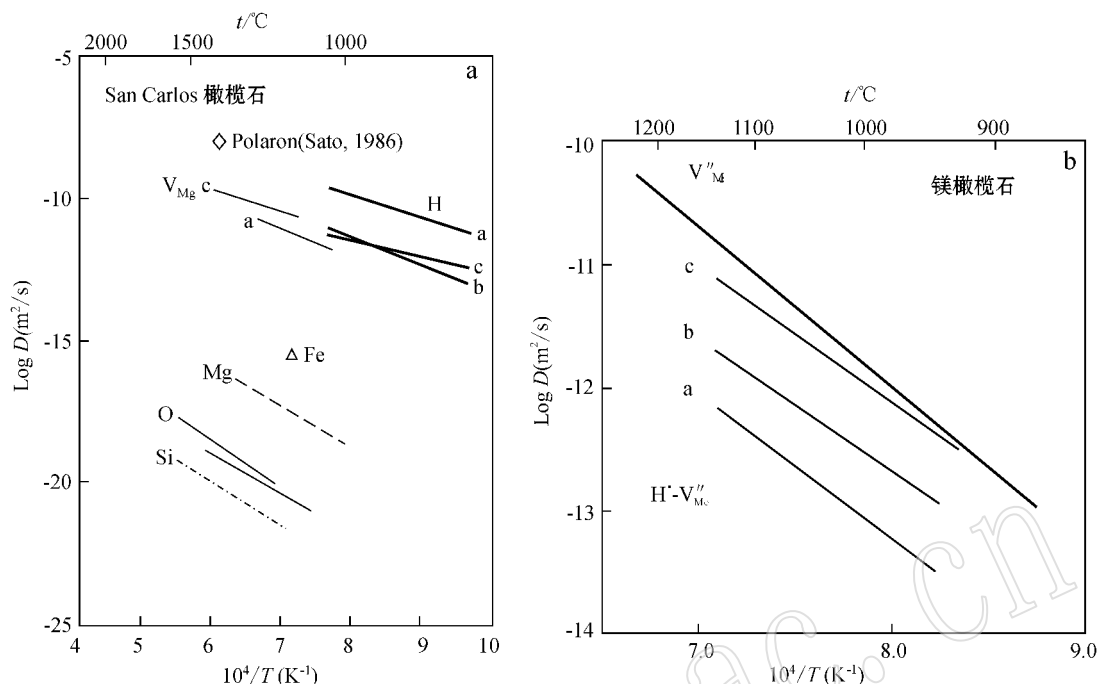


图 12 不同的扩散物种在 San Carlos 橄榄石中的扩散速率 (a, 据 Kohlstedt and Mackwell, 1998 修改) 和 H 在镁橄榄石中通过 H^+ 与空位缺陷耦合进行的扩散 (b)

Fig. 12 Diffusivities of different diffusion species in San Carlos olivine (a, modified after Kohlstedt and Mackwell, 1998) and diffusivities of H in forsterite (b)

a 中, H: Kohlstedt 和 Mackwell (1998); Mg 空位 (V_{Mg}): Nakamura 和 Schmalzried (1984); Mackwell 等 (1988); Fe: Hermeling 和 Schmalzried (1984); Si: Houlier 等 (1990); O: Gerard 和 Jaoul (1989); Ryerson 等 (1989); b 中黑线表示含 Fe 橄榄石中各金属空位沿 c 轴方向上的扩散速率的汇编 (Nakamura and Schmalzried 1983, 1984; Mackwell *et al.*, 1988), 灰线表示镁橄榄石中 H 沿不同的结晶轴方向的扩散 (据 Demouchy and Mackwell, 2003 修改)

a: H (Kohlstedt and Mackwell, 1998); Mg vacancies (V_{Mg}) (Nakamura and Schmalzried, 1984; Mackwell *et al.*, 1988); Fe (Hermeling and Schmalzried, 1984); Si (Houlier *et al.*, 1990); O (Gerard and Jaoul, 1989; Ryerson *et al.*, 1989); b: Black line represents the linear fit to the compilation of data for metal vacancy diffusion in iron-bearing olivine (Nakamura and Schmalzried, 1983, 1984; Mackwell *et al.*, 1988), gray lines represent diffusion of H in forsterite by "protonvacancy" process (modified after Demouchy and Mackwell, 2003)

基于这些认识, 作者提出, 在低温、短时反应中 H 通过氧化还原反应进入橄榄石中已存在的点缺陷中, 即晶体通过 H^+ 的迁移与沿相反方向的电子空穴 (h' , 位于八面体位的 Fe^{3+} 上) 的迁移 ($\text{H}-\text{h}'$) 或沿相同方向的电子的迁移来实现电价平衡 (电子空穴和电子都可称为极化子)。这个过程可以用以下反应表示: $2 \text{Fe}_{\text{Me}}^{\cdot} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{Fe}_{\text{Me}}^{\text{X}} + 2 \text{H}_i$ 。通过该反应进行的 H 的有效扩散速率 (D_{eff} , 即 H 质子与极化子之间的化学扩散速率) 由 H 的自扩散速率 (D_{H}) 和极化子的迁移速率 (D_{h}) 表示 (假定 H 的浓度 X_{H} 近似于极化子的浓度 X_{h}):

$$D_{\text{eff}} = \frac{2 D_{\text{H}} D_{\text{h}}}{D_{\text{H}} + D_{\text{h}}} \quad (16)$$

假设 $D_{\text{h}} \gg D_{\text{H}}$ (对于橄榄石, 一般都满足这个假设) 则有效扩散速率 D_{eff} 由 D_{H} 决定, 有 $D_{\text{eff}} \approx 2 D_{\text{H}}$

(Kohlstedt and Mackwell, 1998; Demouchy and Mackwell, 2006; Ingrin and Blanchard, 2006)。也就是说, 对于不含水的橄榄石, 在少量的电子空穴 (即 Fe^{3+} 的含量, 其最大值在低压下仅为 100×10^{-6} apfu: Nakamura and Schmalzried, 1983; Tsai and Dieckmann, 1997, 2002) 存在的条件下, H (很有限的 H) 可以通过氧化还原反应以较快的扩散速率进入到其中。

(2) 空位缺陷机制 ($\text{H}'\text{-}V''_{\text{Me}}$)

相较于低温、短时条件下的 H 的扩散, 高温、长时条件 ($\geq 900^\circ\text{C}$, $> 5 \text{ h}$) 下的 H 的扩散具有以下特征 (Kohlstedt and Mackwell, 1998): ① 进入橄榄石中的 H 含量较高 (薄片边部的含量约为 $50 \text{ H}/10^6 \text{ Si}$); ② 沿 3 个结晶轴方向扩散速率均较慢, 在 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间, 扩散的各向异性不同于前

者($D_{[100]} > D_{[101]} \approx D_{[010]}$),前者为: $D_{[100]} > D_{[001]} \approx D_{[010]}$)扩散活化能高于前者(沿[100]和[010]方向扩散的活化能为204 kJ/mol [001]方向的扩散的活化能为258 kJ/mol)。作者发现H沿[001]方向的扩散速率与橄榄石中八面体空位的扩散速率相似(图11a, Nakamura and Schmalzried, 1984; Mackwell *et al.*, 1988),并且扩散活化能也相似。另外, H沿3个结晶轴方向的扩散的各向异性特征与Mg-Fe交换反应(通过空位机制进行)所表现各向异性(Buening and Buseck, 1973)相一致。由此作者提出在高温、长时反应中, H通过与金属阳离子空位耦合的方式($H^+ - V''_{Me}$)进入橄榄石中,即橄榄石通过 H^+ 的迁移沿相反方向的八面体空位的迁移来实现电价平衡,其反应可以表示如下: $Me^x + H_2O \leftrightarrow MeO + V''_{Me} + 2H^+$ 。通过该反应进行的H的有效扩散速率(D_{eff} ,即H质子与八面体空位之间的化学扩散速率)由H的自扩散速率(D_H)和八面体空位的迁移速率(D_{VMe})表示:

$$D_{eff} = \frac{3 D_H D_{VMe}}{2 D_{VMe} + D_H} \quad (17)$$

假设 $D_H \gg D_{VMe}$ (对于橄榄石,一般都满足这个假设),则扩散速率 D_{eff} 由 D_{VMe} 决定,有 $D_{eff} \approx 3 D_{VMe}$ 。(Kohlstedt and Mackwell, 1998; Demouchy and Mackwell, 2003, 2006; Ingrin and Blanchard, 2006)。也就是说,对于不含水的橄榄石,在足够长时间的作用下,较高含量的H可以通过与空位缺陷耦合的机制进入橄榄石中(Mosenfelder 等(2006a)应用Bell等(2003)提出的校正方法计算出在约6 GPa和1 000℃的水合条件下,橄榄石中H的含量高达约 $2\,000 \times 10^{-6} H_2O$)。

Demouchy和Mackwell(2003)在900~1 110℃和0.2/1.5 GPa的温压条件下对合成的纯镁橄榄石进行了3~20 h的水合实验,发现H沿[001]方向的扩散速率非常吻合于橄榄石中八面体空位的扩散速率(Nakamura and Schmalzried 1983, 1984; Mackwell *et al.*, 1988),并且扩散活化能也相似。因为镁橄榄石(V''_{Me} 为主要点缺陷)中不含有Fe, H不可能通过氧化还原机制($H^+ - h^+$)进入橄榄石中,因此提出在镁橄榄石中H是通过与八面体空位耦合的扩散机制($H^+ - V''_{Me}$)进入的。另外,该实验得到的扩散速率的大小、扩散的各向异性以及扩散活化能都和Kohlstedt和Mackwell(1998)对天然镁铁橄榄石进行的高温、长时反应(H通过“ $H^+ - V''_{Me}$ ”过程进入橄

榄石中)的实验结果一致(图12b,纯镁橄榄石沿[100] [010]和[001]方向扩散的活化能分别为225、205和210 kJ/mol),从而证实了Kohlstedt和Mackwell(1998)提出的H通过两种不同的扩散机制(速率较快的氧化还原机制和速率较慢的空位缺陷机制)进入橄榄石中的结论。Demouchy和Mackwell(2006)对San Carlos橄榄石进行了类似的水合实验,得到了相似的扩散系数(图11b)。

3.2 橄榄石中H的提取实验(H的化学扩散)

对橄榄岩捕虏体的水含量的观察发现,绝大多数的橄榄石不显示含水峰或只含微弱的Group I峰(Si空位或 Ti^{4+} 相关峰)(Zhao *et al.*, 2004; Mosenfelder *et al.*, 2006b)。而溶解度实验则表明在地幔温压条件下橄榄石中的水可以高达 $2\,000 \times 10^{-6} H_2O$ 。虽然目前对橄榄石中的H在土地幔温压条件下究竟以哪种缺陷形式为主还颇有争议(Kohlstedt *et al.*, 1996; Mateev *et al.*, 2001; Mosenfelder *et al.*, 2006a),但造成上述现象的一种可能原因是,橄榄石在被运移至地表的过程中以不同缺陷形式存在的H的扩散速率不同。当橄榄石中的H以3.1节所述的H与空位缺陷耦合($H^+ - V''_{Me}$)的机制进行扩散时,其有效扩散速率受限于八面体空位的扩散速率。因此,有理由猜测橄榄石中以不同缺陷形式存在的H的扩散速率也是不同的。

然而将各缺陷形式的H分别开来,比较相互之间扩散速率的差的实验工作目前还很少,只有少量的H的提取实验涉及到(Kovacs *et al.*, 私人通信; Navarta *et al.*, 2013)。另外在橄榄石的水合实验中也可以寻到一些线索,虽然这些实验在拟合扩散速率时并没有区分不同峰位峰的贡献(Kohlstedt and Mackwell, 1998; Demouchy and Mackwell, 2003, 2006)。

H的提取实验一般在常压、 f_{O_2} 一定的环境里进行。橄榄石的H在加热过程中慢慢地从晶体中扩散出去,观察不同的含水峰随加热时间的变化趋势就可以比较不同缺陷形式H的相对稳定性。Kovacs等(私人通信)最近对来自Baromi地幔橄榄岩中的两个橄榄石颗粒(FO_{90} , C和D)在10% H_2 + 90% Ar的混合气体中,进行了900和1 000℃下的逐级加热的H的提取(脱水)实验。其中,通过样品D测定H在900℃时沿[100]方向的扩散速率,通过样品C测定H在1 000℃时沿[010]方向的扩散速率。橄榄石样品含有 Ti^{4+} 相关峰(3 520和3 570 cm^{-1})、 Me^{3+} 相

关峰 ($3\,300 \sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$) 和 Mg 空位相关峰 (约 $3\,230\text{ cm}^{-1}$)。作者发现这 3 种缺陷形式 H 的吸收峰的强度以几乎同步的速率减弱 ($D_{[\text{Ti}]} - D_{[\text{triv}]} - D_{[\text{Mg}]}$) 并且测得的 Mg 空位相关缺陷 H 的扩散速率与 Kohlstedt 和 Mackwell (1998) 得到的沿 $[010]$ 方向以氧化还原机制 ($\text{H}^+ - \text{h}^+$) 进行扩散的速率相似 (图 13)。表面上看, 实验结果似乎表明不同缺陷形式 H 的扩散速率并无差别。然而样品中高的铁含量以及 Mg 空位相关缺陷 H 较快的扩散速率 (近似于通过氧化还原机制进行扩散的速率) 指示该实验所观察到的扩散或许并不涉及不同缺陷 H 本身的扩散, 而只是氧化还原反应的结果。因此, 这项工作虽未能厘清不同缺陷形式 H 的扩散能力的差异, 却也证明了不同缺陷形式的 H 都可以通过氧化还原反应进行扩散。

相比之下, 最近 Navarta 等 (2013) 的脱水实验更能反映不同缺陷形式 H 在不同的耦合模式下 ($\text{H}^+ - \text{h}^+$ 或 $\text{H}^+ - \text{V}''_{\text{Me}}$) 的扩散速率的差异。该实验采用的样品

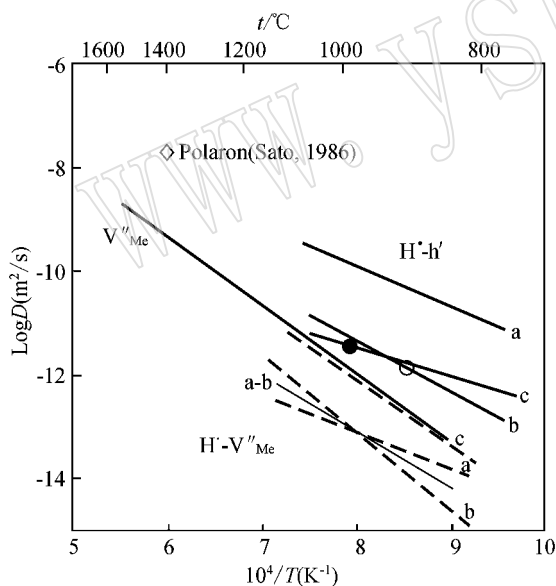


图 13 Kovács 等 (私人通信) 所得 H 的扩散速率与 Demouchy 和 Mackwell (2006) 所得 H 的扩散速率的比较

Fig. 13 Comparison between diffusivity of Kovács *et al.* (private communication) and that of Demouchy and Mackwell (2006)

实心圆圈表示样品 C 于 $1\,000^\circ\text{C}$ 沿 $[010]$ 方向的扩散速率,

空心圆圈表示样品 D 于 900°C 沿 $[100]$ 方向的扩散

solid circle represents H diffusivity for sample C along $[010]$ at

$1\,000^\circ\text{C}$, empty circle represents H diffusivity for sample D along

$[100]$ at 900°C

是合成的含 Ti 镁橄榄石 (不含铁), 含有 Si 空位相关峰、 Ti^{4+} 相关峰、 Me^{3+} (很可能是 B) 相关峰和 Mg 空位相关峰, 总水含量约为 $(308 \pm 20) \times 10^{-6} \text{ H}_2\text{O}$ 。作者在 800°C 、 900°C 和 $1\,000^\circ\text{C}$ 下对样品分别加热 296、432 和 $1\,304\text{ h}$ 。在加热过程中各峰表现出不同的稳定性: ① Me^{3+} 和 Mg 空位相关峰先行消失, Ti^{4+} 和 Si 空位相关峰则以低于以往报道值 1 个数量级的速率减弱; ② 当 Si 空位相关缺陷 H 减少至 $39 \times 10^{-6} \sim 46 \times 10^{-6} \text{ H}_2\text{O}$ 时不再减少并保持直至实验结束。作者提出 Si 空位相关峰的异常表现是因为在其它的缺陷 OH 峰减少时 Si 空位自身的扩散速率非常缓慢。因此, 虽然不同缺陷形式的 H 在不同的耦合模式下的扩散速率确实存在差异, 然而这种差别似乎并非简单取决于缺陷的不同, 缺陷之间的相互作用可能也起一定的作用。

另外, Libowitzky 和 Beran (1995) 在 $1\,000^\circ\text{C}$ 、 $1\,100^\circ\text{C}$ 、 $1\,200^\circ\text{C}$ 和 $1\,300^\circ\text{C}$ 下对近乎端员组成的镁橄榄石 (图 7a) 分别进行了持续 24 h 逐级加热的 H 的提取 (脱水) 实验。作者发现 $3\,674$ 、 $3\,535$ 和 $3\,514\text{ cm}^{-1}$ 这 3 个峰的扩散行为有别于其它的峰: 在 $1\,000^\circ\text{C}$ 时其吸收强度似乎反而增强了, 其它的峰均降低; 在 $1\,100^\circ\text{C}$ 时其吸收强度保持不变, 其它的峰继续降低; 至 $1\,200^\circ\text{C}$ 时其吸收强度降低, 其它的峰都消失; 直至 $1\,300^\circ\text{C}$ 时, 这 3 个峰才消失。这说明这 3 个峰对温度的稳定性高于其它的峰, 产生这 3 个峰的缺陷 H 的扩散速率较慢。由于作者将所观测到的 $3\,500 \sim 3\,680\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰均归属于 Si 空位相关峰 (Lemaire *et al.*, 2004; Matsyuk and Langer, 2004; 这是较为普遍接受的归属), 因此, 可能即使属于同一缺陷类型的 OH, 由于缺陷的具体构型不同或者缺陷周围化学环境不同, 也可能导致 H 的扩散速率不同。

3.3 橄榄石中的 H-D 交换实验 (H 的自扩散)

H 的自扩散是 H 元素自身在晶格中的扩散, 它是 H 和环境介质之间的化学扩散的重要环节。H 的自扩散速率通常通过测定矿物结构中的 H 和环境中的 D 的同位素交换速率而获得。迄今为止对橄榄石进行的 H-D 交换实验还很少, 仅 Ingrin 和 Blanch (2006) (未发表数据), 最近的 Du Frane 和 Tyburczy (2012) 报道过。

Ingrin 和 Blanch (2006) 在 $700 \sim 1\,150^\circ\text{C}$ 温度范围内对近乎端员组成的镁橄榄石 (Fe 含量为 0.25% FeO, 吸收谱峰如图 7a) 进行了 H-D 同位素交换实验, 得到了 H 沿 $[001]$ 方向的自扩散的扩散方程:

$$D_H = D_0 \times \exp[(-134 \pm 7) \text{ kJ/mol} / (RT)], \log D_0 \text{ (m}^2/\text{s)} = -7.5 \pm 0.3 \text{ (图 14)}$$

Du Frane 和 Tyburczy (2012) 对来自 San Carlos 的橄榄石 (F_{089.1}) 进行了以含 D 的水为介质的 H-D 交换实验。在 H-D 交换实验之前,作者先对样品在高温下做了预热处理以使各种缺陷均一化(1300℃下加热超过 15 h),然后在水饱和的状态下加热 16~48 h 以使样品充分发生水合反应。最后在 750~900℃、2 GPa 下,经过以上过程处理的橄榄石在 D₂O_{90%}H₂O_{10%} 中加热 16~48 h 实现最终的 H-D 交换反应。通过对测得的扩散数据进行拟合,作者得到了沿 [100] 方向的扩散方程: $D_{H[100]} = D_0 \times \exp[(-140 \pm 30) \text{ kJ/mol} / (RT)], D_0 \text{ (m}^2/\text{s)} = -4.9 \pm 1.4$ (因只测得沿 [010] 和 [001] 方向的一个温度下的扩散数据,故而无法拟合出沿这两个方向的扩散方程)。与 Kohlstedt 和 Mackwell (1998) 提出的 H 通

过氧化还原机制进行的扩散相比,虽然扩散活化能与后者相似,但扩散速率却低于同一温度下后者的 $D_{\text{Redox}}[100]$ (D_{Redox} 为 H 通过氧化还原机制进行扩散的速率)约 0.83 个 log 单位 ($D_{\text{Redox}}[100] = 7.24 D_{H[100]}$) (图 14)。这与以往工作得到的 $D_{\text{Redox}} \approx 2 D_H$ 假定 D_h 远大于 D_H 时 (17) 式的简化不符,作者认为这个矛盾可能是由实验压力的不同导致活化体积不同造成的。另外,这种不一致也有可能是因为设定了不同的极化子浓度 (X_h) 和 H 的浓度 (X_H) 造成的(尚未有独立的工作限制橄榄石中极化子与 H 的含量的关系,后者假设 $X_H \approx X_h$)。通过一系列条件限制,作者假设 $X_h = 0.08 X_H$,由沿 [100] 方向的扩散速率 $D_{H[100]}$ 和 $D_{\text{Redox}}[100]$ 通过公式 $D_{\text{Redox}} = 2 D_H H_h / (D_H + D_h)$ 计算出沿 [100] 方向的极化子的扩散方程 $D_h[100] = D_0 \times \exp[-140 \text{ kJ/mol} / (RT)], D_0 \text{ (m}^2/\text{s)} = -3.8$ 。按照这个扩散方程外推

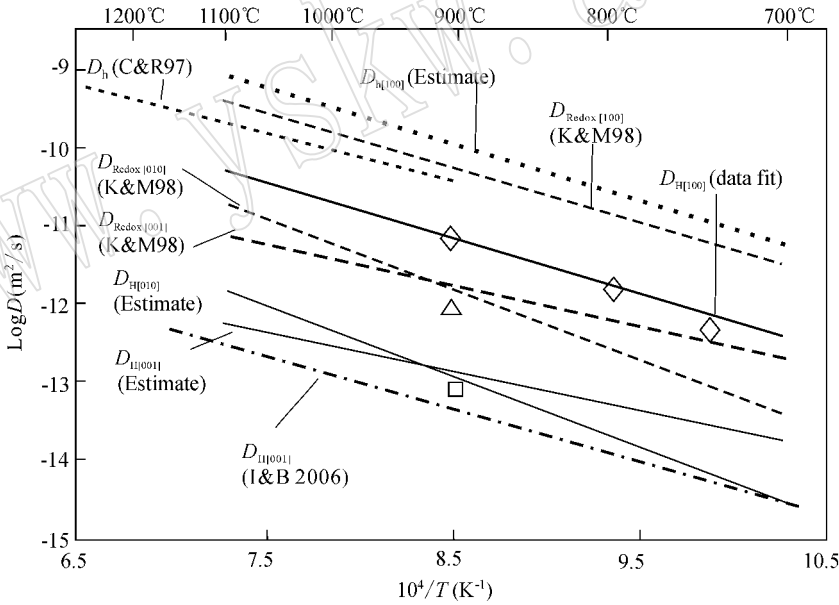


图 14 扩散速率相对于温度倒数的阿伦尼乌兹图 [据 Du Frane 和 Tyburczy (2012) 修改]

Fig. 14 Arrhenius plot of diffusion coefficients versus reciprocal temperature (modified after Du Frane and Tyburczy, 2012). 菱形、三角形和方形分别表示通过 H-D 实验得到的 H 沿 [100]、[001] 和 [010] 方向扩散的实验数据; 实线表示 H 的自扩散系数: 沿 [100] 方向扩散的数据的拟合- $D_{H[100]}$ (data fit), [001] 和 [010] 方向扩散的估算- $D_{H[001]}$ (Estimate) 和 $D_{H[010]}$ (Estimate); 虚线表示 Kohlstedt and Mackwell, 1998 中 H 通过氧化还原机制沿 [100]、[001] 和 [010] 方向进行扩散的速率- $D_{\text{Redox}}[100]$ 、 $D_{\text{Redox}}[001]$ 和 $D_{\text{Redox}}[010]$; 长点线表示估算的极化子的扩散速率- $D_{H[100]}$ (Estimate); 短点线为根据干的多晶橄榄石的电学性质计算得到的极化子的扩散速率 (Constable and Roberts, 1997); 点划线表示镁橄榄石中 H 沿 [001] 方向的自扩散速率 (Ingrin and Blanchard, 2006). Diamonds, triangle and square are data obtained according to D-H exchange along [100], [001] and [010] directions respectively; solid lines represent H self-diffusivities: fits of diffusion data along [100] ($D_{H[100]}$), estimated diffusivities along [001] and [010] ($D_{H[001]}$ (Estimate) and $D_{H[010]}$ (Estimate)); dashed lines represent diffusivities of H by "redox-exchange" process along [100], [001] and [010] respectively ($D_{\text{Redox}}[100]$, $D_{\text{Redox}}[001]$ and $D_{\text{Redox}}[010]$) (Kohlstedt and Mackwell, 1998); long dotted line represents estimated diffusivity of polaron- $D_{H[100]}$ (Estimate); short dotted line represents diffusivity of polaron calculated from electrical properties of dry, polycrystalline San Quintin dunite (Constable and Roberts, 1997); dash-dotted line represents H self-diffusivity of forsterite along [001] (Ingrin and Blanchard, 2006).

至 1 400℃ 时的扩散速率与 Satō (1986) 通过电导率测得的极化子的扩散速率吻合的很好, 并且与根据干的多晶橄榄石的电学性质计算得到的极化子的扩散速率也一致 (Constable and Roberts, 1997)。因为温度小于 1 300℃ 的干橄榄石 (电导率被认为由极化子主导) 的电导率仅有很小的各向异性 (Schock *et al.*, 1989; Du Frane *et al.*, 2005), 所以作者假设 $D_{H[100]} \approx D_{H[010]} \approx D_{H[001]}$ 。由 $D_{\text{Redox}[010]}$ 和 $D_{\text{Redox}[001]}$, 作者亦分别计算了沿 $[010]$ 和 $[001]$ 方向的 H 的扩散方程: $D_{H[010]} = D_0 \times \exp[-170 \text{ kJ/mol} / RT]$, $D_0 (\text{m}^2/\text{s}) = -5.4$; $D_{H[001]} = D_0 \times \exp[-100 \text{ kJ/mol} / RT]$, $D_0 (\text{m}^2/\text{s}) = -8.4$ 。这些计算结果与作者通过实验得到的两个扩散数据有着很好的吻合, 并且沿 $[001]$ 方向的扩散方程与 Ingrin and Blanch (2006) 的结果非常接近 (图 14)。H 沿 3 个结晶轴方向的扩散 (包括实验数据拟合和计算结果) 的各向异性也与前人通过水合实验得到的 H 通过氧化还原机制扩散的各向异性相一致 (Kohlstedt and Mackwell, 1998; Demouchy and Mackwell, 2006)。

总的来说, H 在橄榄石中的自扩散速率的各向异性和 H 通过氧化还原反应进入橄榄石的化学扩散速率的各向异性是一致的, 沿同一方向的自扩散速率都比后者要低 (相差 1 个数量级以内), 这可能是实验压力的不同导致活化体积的不同造成的, 也可能是对于极化子与 H 的相对含量的设定不一造成的。

3.4 橄榄石中不同缺陷 H 的扩散机制的探讨

橄榄石含有 4 种不同的 H 缺陷相关峰, 理论上来说 H 结合机制的不同会导致其扩散机制也不同。由于 Si 空位缺陷 H 的扩散行为非常不同于 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 和 Mg 空位缺陷 H (Navarta *et al.*, 2013), 这里我们从 San Carlos 橄榄石中的后 3 种缺陷 OH 峰 (基本不含 Si 空位缺陷 OH 峰) 在高温加热下产生的不同变化来探讨这 3 种缺陷 OH 在橄榄石中的扩散机制。

图 15 为 Demouchy 和 Mackwell (2006) 对 San Carlos 橄榄石在 900℃、200 MPa、加热时间分别为 1 h 和 20 h 下进行的水合实验后 OH 红外吸收的谱图。干的 San Carlos 橄榄石在水合后显示与幔源含水橄榄石非常相似的谱图特征, 仅 Si 空位相关峰强度非常弱。加热时间不同的两个样品, 其 OH 红外吸收谱图有很大的变化。短时间 (1 h) 加热时, 仅 Fe^{3+} 和 Mg 空位相关峰显著, Ti^{4+} 相关峰较弱; 长时

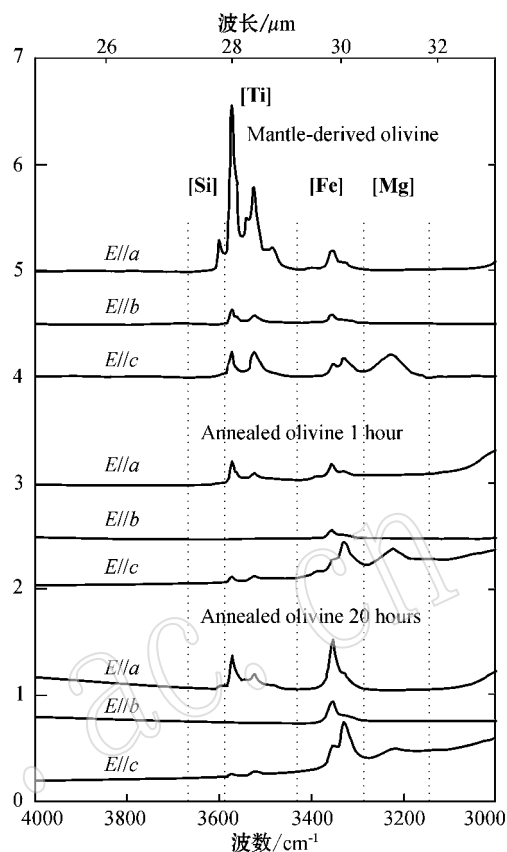


图 15 San Carlos 橄榄石在 900℃、200 MPa 加热时间分别为 1 h 和 20 h 下进行水合实验后 OH 红外吸收的谱图 (据 Demouchy and Mackwell, 2006)

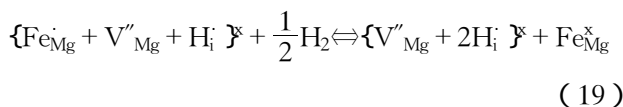
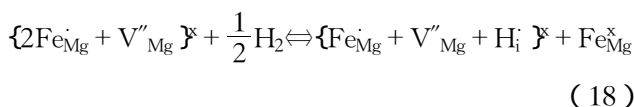
Fig. 15 Polarized IR spectra of San Carlos olivine annealed at 900℃, 200 MPa for 1 or 20 h (modified after Demouchy and Mackwell, 2006)

[Si], [Ti], [Fe] 和 [Mg] 分别为 Si 空位相关峰、 Ti^{4+} 相关峰、 Fe^{3+} 相关峰和 Mg 空位相关峰

[Si], [Ti], [Fe] and [Mg] are the OH bands associated Si vacancy, Ti^{4+} , Fe^{3+} and Mg vacancy respectively

间 (20 h) 加热时, Ti^{4+} 相关峰、 Fe^{3+} 相关峰增加显著, 而 Mg 空位相关峰反而降低。由此我们推理出两种可能的扩散机制:

(1) 短时间加热时, Fe^{3+} 、Mg 空位相关峰和很少量 Ti^{4+} 相关峰的结合机制



Nakamura 和 Schmalzried (1983) 提出橄榄石中的缺陷主要以 V_{Mg}'' 、 Fe_{Mg} 和 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{Fe}_{\text{Si}}'\}$ 的形式存在, 也可以少量的缺陷对 $\{2\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}''\}$ 的形式存在。对于以

$\{2\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}''\}$ 形式存在的缺陷对,较容易通过 Fe^{3+} 的氧化还原引入 H(反应涉及到电子空穴和 H^+ 的迁移)。因此通过氧化还原机制引入的两种 H 缺陷 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}''\text{H}_i\}$ 和 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$ 的含量及相对含量的多少即取决于 $\{2\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}''\}$ 缺陷对的含量。

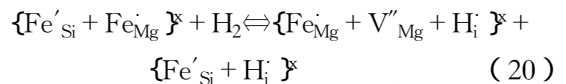
Stalder 和 Skogby(2007)在含 Fe 顽火辉石中 H 的扩散的研究中提出了反应式(18)和(19)。对于较低 Fe^{3+} 含量的样品 #127(FeO 含量为 0.70%, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{tot}}$ 为 0.047, Fe^{3+} 含量为 0.037% Fe_2O_3) 在 800℃ 时 H 的水合反应,反应式(18)的速率大于(19),故而 Fe^{3+} 相关峰 $\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}''\text{H}_i\}$ 的增长大于 M 空位相关峰 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$ 的增长。具较高 Fe^{3+} 含量的样品 #131(FeO 含量为 3.31%, $\text{Fe}_{\text{Oct}}^{3+}/\text{Fe}^{\text{tot}}$ 为 0.059, Fe^{3+} 含量为 0.217% Fe_2O_3) 在 800℃ 时 H 的脱水反应,反应式(18)和(19)的速率相近,故而 Fe^{3+} 相关峰的增长同于 M 空位相关峰的增长。San Carlos 橄榄石(FeO 含量为 10%, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{tot}}$ 低于检测限 0.02, Fe^{3+} 含量 < 0.22% Fe_2O_3) Fe^{3+} 的含量相近于 #127, 亦表现为 Fe^{3+} 相关峰的增长大于 M 空位相关峰的增长(图 15)。正因为这两种含 H 缺陷($\{\text{Fe}_{\text{Mg}}\text{V}_{\text{Mg}}''\text{H}_i\}$ 和 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$)的生成皆跟 Fe^{3+} 的氧化还原相关,故而短时间加热时得到的扩散速率即代表电子空穴与 H^+ 之间的化学扩散(互扩散)速率。

Walker 等(2007)理论计算提出 Ti 在无水镁橄榄石中最易以直接替换 Si 的缺陷形式即 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 存在。在含水条件下质子化在 Mg 位上的 H 缺陷($2\text{H}_{\text{Mg}}^{\text{x}}$, 即 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$)和 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 的最稳定的耦合方式为 $\{\text{Ti}_{\text{Mg}}(2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{y}}\}$, 即 Ti 由四面体位(Si 位)转移至八面体位(Mg 位), Mg 空位上的 2 个 H^+ 转移至 Si 空位上: $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\} + \text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}} \leftrightarrow \{\text{Ti}_{\text{Mg}}(2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{y}}\}$ 耦合反应为放热反应, $E = -145 \text{ kJ/mol}$ 。当然,这需要 Mg 空位扩散至 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 的邻位,并且 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$ 中的 H 通过间隙或 Mg 空位扩散至 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{x}}$ 邻位的 Mg 空位上。然而这一耦合反应的较大的负值提供了一个强大的推动力,使得最终表现出来的 Ti^{4+} 相关峰的扩散速率大于 Mg 空位的扩散速率,而小于基于电子空穴与 H^+ 之间的化学扩散速率。较慢的 Mg 空位扩散限制了 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$ 向 $\{\text{Ti}_{\text{Mg}}(2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{y}}\}$ 的转化,所以仅有部分 Mg 空位相关峰转化为 Ti^{4+} 相关峰,并且 Ti^{4+} 的增长小于 Fe^{3+} 相关峰和 Mg 空位相关峰(后两者的相对增长率取决于 Fe^{3+} 的含量)。

(2) 长时间加热时, Ti^{4+} 相关峰、 Fe^{3+} 相关峰继

续增加,而 Mg 空位相关峰降低的机制

Nakamura 和 Schmalzried(1983)提出橄榄石中的缺陷对主要以 $\{\text{Fe}_{\text{Si}}'\text{Fe}_{\text{Mg}}\}$ 的形式存在。另外在辉石中 $\{\text{Fe}_{\text{T}}\text{Fe}_{\text{M}}\}$ 也较常见且比较稳定,为 2 个 Fe^{3+} 分别替换原先的四面体和八面体位原子(Tschermakssubstitution): $\{\text{Fe}_{\text{T}}\text{Fe}_{\text{M}}\} \rightleftharpoons \{\text{Si}_{\text{Si}}^{\text{x}} + \text{Mg}_{\text{M}}^{\text{x}}\}$ (Stalder *et al.*, 2005)。长时间加热时大量增加的 Fe^{3+} 相关峰可能就是由此缺陷对通过以下反应引入 H 的(Stalder *et al.*, 2005),此转化反应涉及到 M 空位与 H^+ 的迁移:



Mg 空位相关峰的增加则是由于 H 质子化在 Mg 位上借助于 H^+ 和 Mg 空位化学扩散(互扩散)而实现:



长时间加热有利于 Mg 空位相关峰 $\{\text{V}_{\text{Mg}}''2\text{H}_i\}$ 转化为基于 Mg 空位扩散的 Ti^{4+} 相关峰 $\{\text{Ti}_{\text{Mg}}(2\text{H})_{\text{Si}}^{\text{y}}\}$ 。因此,长时间加热时表现为 Ti^{4+} 相关峰增加而 Mg 空位相关峰降低。

正因为这 3 种含 H 缺陷(Fe^{3+} 、M 空位和 Ti^{4+} 相关缺陷 H)的生成都涉及 M 空位与 H^+ 的参与,故而长时间加热时所测得的扩散速率即代表 M 空位与 H^+ 之间的化学扩散(互扩散)速率。

因此,可能对于 Fe^{3+} 、M 空位和 Ti^{4+} 相关峰而言,并不是不同的结合机制的峰会有不同的扩散机制而表现出不同的扩散速率,而是要看其扩散时所涉及的扩散物种是否相同。若扩散所涉及的扩散物种相同,则表现出相似的扩散速率及各向异性;若不同,则表现出有所差异的扩散速率和各向异性。Si 空位相关缺陷 H 的扩散低于其他缺陷 H 近 1 个数量级(Navarta *et al.*, 2013),可能是因为涉及到扩散速率较低的 Si 空位的扩散,并且 Si 空位相关缺陷 H 的热稳定性也很强(Libowitzky and Beran, 1995)。

4 讨论、结论和展望

4.1 Ti^{4+} 相关峰可能的影响因素讨论:压力和 Fe 的含量

3 573 和 3 525 cm^{-1} 这两个峰是幔源捕虏体橄榄石(尤其是尖晶石相橄榄岩的橄榄石)以及低压合成的橄榄石较为常见的峰。Mosenfelder 等(2006a)在 2~12 GPa、1 000~1 300℃ 和水饱和的条件下,通过

Opx 调节 a_{SiO_2} , 以天然橄榄石样品粉末为原料合成橄榄石(其中 San Carlos 橄榄石的温压条件为 8 GPa、1 200℃), 或以氧化物为原料合成镁橄榄石, 均仅发现 Si 空位相关峰, 未发现 Ti^{4+} 相关峰。Lemaire 等(2004)在 2 GPa 和 1 250~1 480℃ 的温压条件、不同的 a_{SiO_2} 下合成的镁橄榄石也同样仅显示 Si 空位或 M 空位相关峰, 而不含 Ti^{4+} 相关峰。而 Berry 等(2005)在 1.5 GPa、1 400℃(尖晶石相橄榄岩的温压条件)和水饱和的条件下, 通过 Opx 或 MgO 调节 a_{SiO_2} , 以天然橄榄石粉末或者氧化物为原料合成橄榄石, 发现在不同的 a_{SiO_2} 下, 无论是天然橄榄石还是合成的镁橄榄石都在 TiO_2 存在的条件下显示了 Ti^{4+} 相关峰。同样 Zhao 等(2004)在 0.3 GPa、1 000~1 300℃ 的温压条件下, 通过顽火辉石调节 a_{SiO_2} , 对 San Carlos 橄榄石单晶进行水合实验, 水合后的橄榄石以 Ti^{4+} 相关峰为主导(且随 Fe 含量和温度的增加而增加), Si 空位相关峰很弱[Bai 和 Kohlstedt (1993)相似的实验给出了相似的结果]。

由此, Mosenfelder 等(2006a)提出 H 在橄榄石中的结合存在一个结合机制的转换, 即低压下为 Ti^{4+} 相关缺陷机制, 产生的吸收峰以 Ti^{4+} 相关峰为主; 高压下为不同的缺陷机制, 产生的吸收峰以除 Ti^{4+} 相关峰以外的 Group 1 峰为主(作者不支持将这些峰归属于 Si 空位相关峰的观点)。理论计算(Walker *et al.*, 2007)表明, 低压下 Ti 倾向于以 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{S}}$ 的形式存在于无水镁橄榄石中(特别是与 MgO 相平衡时); 高压下 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{S}}$ 则渐趋于不稳定, 在 12 GPa 接近镁橄榄石-瓦兹利石转换的压力下(与 Opx 相平衡), Ti 趋向于以 $\{\text{V}_{\text{Mg}}'' \text{Ti}_{\text{Mg}}^{\text{M}}\}$ 的形式存在。且在水合条件下, 通过 Ti 的转移(由四面体 Si 位转至八面体 Mg 位)由 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{S}}$ 形成的含水的 Ti-斜硅镁石型缺陷($\{\text{Ti}_{\text{Mg}}^{\text{M}} (\text{2H})_{\text{Si}}^{\text{S}}\}$)比石榴石型缺陷($4\text{H}_{\text{Si}}^{\text{S}}$)更稳定。这在一定程度上支持了 Mosenfelder 等(2006a)的看法: ① 低压下, 大量存在的 $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{S}}$ 缺陷在水合条件下形成了较为稳定的 Ti-斜硅镁石型缺陷(相比石榴石型缺陷而言), 因此观察到的在低压下发生水合反应的天然橄榄石或者合成的橄榄石多数以较强的 Ti^{4+} 相关峰为主, 而 Si 空位相关峰则很弱; ② 高压下 Ti 倾向于以 $\{\text{V}_{\text{Mg}}'' \text{Ti}_{\text{Mg}}^{\text{M}}\}$ 的形式存在, $\text{Ti}_{\text{Si}}^{\text{S}}$ 缺陷很少, 使得形成的 Ti-斜硅镁石型缺陷也很少, 因此观察到的在高压下发生水合反应的天然橄榄石或者合成的橄榄石多数显示很弱的 Ti^{4+} 相关峰(甚至没有), 而 Si 空位相关

峰则很强。

另外, Hermann 等(2005)在 1.5~5.5 GPa、1 400℃ 的温压条件下, 以 Opx 作为缓冲剂合成含 Ti 的无水镁橄榄石时发现 Ti 的溶解度不变(0.2% TiO_2), 不随压力的升高而增大。这表明至少在这个压力范围内 Ti 的溶解度变化不大。Bell 等(2004)对生长于金伯利岩熔体(5 GPa、1 100~1 400℃)中的橄榄石的捕虏体进行研究时发现其谱峰以 Ti^{4+} 相关峰为主。然而这些橄榄石($\text{Fo}_{80} \sim \text{Fo}_{82}$)的 Fe 含量远高于以 Si 空位相关峰为主的橄榄石($\text{Fo}_{90} \sim \text{Fo}_{100}$: Mosenfelder *et al.*, 2006a), Fe 的存在可能稳定产生 Ti^{4+} 相关峰的缺陷。并且 Zhao 等(2004)对 San Carlos 橄榄石($\text{Fo}_{83} \sim \text{Fo}_{92}$)进行水合实验, 也发现 Ti^{4+} 相关峰随 Fe 含量的增加而增加。

4.2 结论

(1) 橄榄石中的 H 主要通过 4 种不同的机制进入晶体结构中, 分别为: Si 空位、M 空位、 Me^{3+} 相关(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等)和 Ti^{4+} 相关机制。各机制所产生的红外吸收峰大致分别位于 3 613、3 580、3 566 和 3 480 cm^{-1} , 3 220 和 3 160 cm^{-1} , 3 355 和 3 325 cm^{-1} , 3 572 和 3 525 cm^{-1} 。

(2) H 在橄榄石中的扩散主要通过两种不同的扩散机制进行: ① 在较低温度、较短时间反应时, 少量的 H 可以通过速率较快的氧化还原机制($\text{H}^{\cdot} \cdot \text{h}^{\cdot}$)进入晶体结构中。其活化能较低, 约为 110~180 kJ/mol, 沿 [100] 和 [001] 方向扩散的活化能依次为: 145、180 和 110 kJ/mol; ② 在较高温度、较长时间反应时, 大量的 H 可通过空位耦合机制($\text{H}^{\cdot} \cdot \text{V}_{\text{Me}}''$)进入晶体结构中, 这被认为是上地幔条件下橄榄石中 H 迁移的主要机制。其活化能较高, 约为 250~300 kJ/mol, 沿 [100] 和 [010] 方向扩散的活化能为 204 kJ/mol, 沿 [001] 方向为 258 kJ/mol。

(3) 由橄榄石的扩散速率可知, 通过这两种扩散机制丢失或者获得水在相对地质时间较短的时间内即可发生。其中 San Carlos 橄榄石在 800~1 000℃ 温度范围内, 在小时甚至分钟的时间尺度上 H 的扩散即可达到毫米级别(Mackwell and Kohlstedt, 1990)。因此, 捕虏体橄榄石在被运移到地表的过程中, 即使不会与新的环境(水饱和或者水不饱和)发生完全的再平衡, 其水含量也会发生很大的改变。这样, 捕虏体橄榄石样品的水含量仅可部分反映上地幔源区的水含量。

4.3 展望

(1) 对于橄榄石中 OH 吸收峰的影响因素,还没有统一的看法。多数作者认为 a_{SiO_2} 的影响作用很大:高 a_{SiO_2} 下合成的橄榄石产生 Group II 峰,因此这些峰被归属于 M 空位相关峰;低 a_{SiO_2} 下合成的橄榄石产生 Group I 峰,因此这些峰归属于 Si 空位相关峰(Matveev *et al.*, 2001, 2005; Lemaire *et al.*, 2004)。一些作者则认为 a_{SiO_2} 的影响作用很小。其中, Smyth 等(2006)在 12 GPa、1 250℃ 下分别于低 a_{SiO_2} 和高 a_{SiO_2} 下合成的橄榄石都只显示 Group I 峰,因此作者指出 a_{SiO_2} 对于水合反应的影响很小。另外一些学者同样认为 a_{SiO_2} 影响因素较小,并且提出 f_{O_2} 的影响因素很大(Bai and Kohlstedt, 1993; Mosenfelder *et al.*, 2006)。其中, Bai 和 Kohlstedt (1993)在 0.3 GPa、900~1 050℃ 的温压条件下对 San Carlos 橄榄石进行水合实验时发现,无论是以 Opx 或 MgO 作为缓冲剂又或者没有缓冲剂的情况下,橄榄石在低 f_{O_2} 时均仅显示 Group I 峰,并随着 f_{O_2} 的升高逐渐出现 Group II 峰(随着 f_{O_2} 的升高, Group II 峰的增长速率大于 Group I 峰)。因此,今后需进行更加精细的对照实验,在排除其它因素的影响下,专一地探测某一因素(温度、压力、 f_{O_2} 、 a_{SiO_2} 等)对于橄榄石中 H 的结合的影响。

(2) 对于含 H 缺陷峰的归属,除了主要的 4 种归属(Si 空位、M 空位、 Me^{3+} 相关和 Ti^{4+} 相关缺陷峰)外,可能还存在其他归属。Ingrin 等(2013)通过变温实验研究合成镁橄榄石中 OH 峰的变化时,在高波数段发现了不能简单归属于 Si 空位的两个宽峰 3 617 和 3 566 cm^{-1} , 基于其随温度升高而产生的异常大的峰位及峰宽变化(较之此波段的其它峰),作者认为可将其解释为间隙 H 缺陷。今后还需要更多的理论和实验研究去探明这两个峰所代表的 H 的具体结合方式。

(3) 目前得到的红外光谱数据皆是于常温常压下测得的,在地幔真实条件下的 H 的赋存状态及其在晶体中的位置可能会不同于室温。原位变温实验指出, H 在温度变化过程中会发生迁移,在不同的位置间转换(Watenphul and Wunder, 2009)。因此利用原位变温实验得到高温高压下 H 的红外光谱对于了解地幔真实条件下 H 的信息有着重要的作用。

致谢 感谢夏群科教授的约稿。

References

- Asimow P D and Langmuir C H. 2003. The importance of water to oceanic mantle melting regimes[J]. *Nature*, 421: 815~820.
- Bai Q and Kohlstedt D L. 1992. Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle[J]. *Nature*, 357: 672~674.
- Bai Q and Kohlstedt D L. 1993. Effects of chemical environment on the solubility and incorporation[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19: 460~471.
- Balan E, Ingrin J, Delattre S, *et al.* 2011. Theoretical infrared spectrum of OH- defects in forsterite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 23: 285~292.
- Beattie P. 1994. Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: implications for the nature of mineral/melt partitioning[J]. *Chemical Geology*, 117: 57~71.
- Bell D R and Rossman G R. 1992a. Water in the Earth's upper mantle, the role of nominally anhydrous minerals[J]. *Science*, 255: 1 391~1 397.
- Bell D R, Rossman G R and Moore R O. 2004. Abundance and Partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa[J]. *Journal of Petrology*, 45: 1 539~1 564.
- Bell D R, Rossman G R, Maldener J, *et al.* 2003. Hydroxide in olivine: a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum[J]. *Journal of Geophysical Research*, 108: B2, ECV 8~1/9.
- Beran A and Putnis A. 1983. A model of the OH positions in olivine, derived from infrared-spectroscopic investigations[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 9: 57~60.
- Berry A J, Hermann J, O'Neill H St C, *et al.* 2005. Fingerprinting the water site in mantle olivine[J]. *Geology*, 33: 869~872.
- Berry A J, O'Neill H St C, Hermann J, *et al.* 2007b. The infrared signature of water associated with trivalent cations in olivine[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261: 134~142.
- Berry A J, Walker A M, Hermann J, *et al.* 2007a. Titanium substitution mechanisms in forsterite[J]. *Chemical Geology*, 242: 176~186.
- Bershov L V, Gaiete J M, Hafner S S, *et al.* 1983. EPR- and EPR study of Cr^{3+} - Al^{3+} pairs in forsterite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 9: 95~102.
- Birle J D, Gibbs G V, Moore P B, *et al.* 1968. Crystal structures of

- natural olivine[J]. *American Mineralogist*, 53: 807~824.
- Blanchard M and Ingrin J. 2004a. Kinetics of deuteration in pyrope[J]. *European Journal of Mineralogy*, 16: 567~576.
- Blanchard M and Ingrin J. 2004b. Hydrogen diffusion in Dora Maira pyrope[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31: 593~605.
- Braithwaite J S, Sushko P V, Wright K, *et al.* 2002. Hydrogen defects in Forsterite: a test case for the embedded cluster method[J]. *Journal of Chemical Physics*, 116: 2 628~2 635.
- Braithwaite J S, Wright K and Catlow C R A. 2003. A theoretical study of the energetics and IR frequencies of hydroxyl defects in forsterite[J]. *Journal of Geophysical Research*, 108(B6): 2 284.
- Brodholt J P and Refson K. 2000. An ab initio study of hydrogen in forsterite and a possible mechanism for hydrolytic weakening[J]. *Journal of Geophysical Research*, 105: 18 977~8 982.
- Buening D K and Buseck P R. 1973. Fe-Mg lattice diffusion in olivine[J]. *Journal of Geophysical Research*, 78: 6 852~6 862.
- Carslaw H S and Jaeger J C. 1959. *Conduction of Heat in Solids*(2nd edition)[M]. Oxford University Press.
- Chakraborty S, Farver J R, Yund R A, *et al.* 1994. Mg tracer diffusion in synthetic forsterite and San Carlos olivine as a function of P, T and f_{O_2} [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21: 489~500.
- Chen Y, Provost A, Schiano P, *et al.* 2013. Magma ascent rate and initial water concentration inferred from diffusive water loss from olivine-hosted melt inclusions[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165: 525~541.
- Colson R O, McKay G A and Taylor L A. 1989. Charge balancing of trivalent trace elements in olivine and low-Ca pyroxene: A test using experimental partitioning data[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 643~648.
- Constable S and Roberts J J. 1997. Simultaneous modeling of thermopower and electrical conduction in olivine[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(5): 319~325.
- Crank J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*(second edition)[M]. Oxford University Press.
- De Leeuw N H, Parker S C, Catlow C R A, *et al.* 2000. Proton-containing defects at forsterite {010} tilt grain boundaries and stepped surfaces[J]. *American Mineralogist*, 85: 1 143~1 154.
- Demouchy S and Mackwell S J. 2003. Water diffusion in synthetic iron-free forsterite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30: 486~494.
- Demouchy S and Mackwell S J. 2006. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33: 347~355.
- Demouchy S, Jacobsen S D, Gaillard F, *et al.* 2006. Rapid magma ascent recording by water diffusion profiles in mantle olivine[J]. *Geology*, 34: 429~432.
- Dixon J E, Dixon T H, Bell D R, *et al.* 2004. Lateral variation in upper mantle viscosity: Role of water. *Earth and Planetary Science Letters*[L]. 222: 451~467.
- Du Frane W L, Roberts J J, Toffelmier D A, *et al.* 2005. Anisotropy of electrical conductivity in dry olivine[J]. *Geophysical Research Letters*, 32, L24315.
- Du Frane W L and Tyburczy J A. 2012. Deuterium-hydrogen exchange in olivine: Implications for point defects and electrical conductivity[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(3).
- Gaetani G A, O'Leary J A, Shimizu N, *et al.* 2012. Rapid reequilibration of H₂O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions[J]. *Geology*, 40: 915~918.
- Gaite J M and Hafner S S. 1984. Environment of Fe³⁺ at the M₂ and Si sites of forsterite obtained from EPR[J]. *Journal of Chemical Physics*, 80: 2 747~2 751.
- Gaite J M and Rager H. 1997. Electron paramagnetic resonance study of Fe³⁺ at M1 position in forsterite[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 9: 10 033~10 039.
- Gerard O and Jaoul O. 1989. Oxygen diffusion in San Carlos olivine[J]. *Journal of Geophysical Research*, 94: 4 119~4 128.
- Gose J, Schmädicke E, Markowitz M, *et al.* 2010. OH point defects in olivine from Pakistan[J]. *Mineralogy and Petrology*, 99: 105~111.
- Grant K J, Kohn S C and Brooker R A. 2006. Solubility and partitioning of water in synthetic forsterite and enstatite in the system MgO-SiO₂-H₂O±H₂[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151: 651~664.
- Grant K J, Kohn S C and Brooker R A. 2007a. The partitioning of water between olivine, orthopyroxene and melt in the system Albite-Forsterite-H₂O[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 260: 227~241.
- Grant K J, Brooker R A, Kohn S C, *et al.* 2007b. The effect of oxygen fugacity on hydroxyl concentrations and speciation in olivine: implications for water solubility in the upper mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261: 217~229.
- Haiber M, Ballone P and Parrinello M. 1997. Structure and dynamics of protonated Mg₂SiO₄: An ab-initio molecular dynamics study[J]. *American Mineralogist*, 82: 913~922.
- Hauri E H, Gaetani G and Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O undersaturated conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 715~734.
- Hermeling J and Schmalzried H. 1984. Tracer diffusion of the Fe-cations in olivine(Fe_xMg_{1-x})₂SiO₄ III[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11: 161~166.
- Hermann J, Berry A J and O'Neill H St C. 2005. Titanium solubility in olivine in the system TiO₂-MgO-SiO₂: No evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivines[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148: 746~760.
- Hirose K. 1997. Melting experiments on ilherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts[J]. *Geology*, 25: 42~44.
- Hirth G and Kohlstedt D L. 1995. Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper mantle: Deformation in the dislocation creep regime[J]. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*, 100(B8): 15 441~15 449.
- Houlier B, Cheraghmakani M and Jaoul O. 1990. Silicon diffusion in San Carlos olivine[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*,

- 62 : 329~340.
- Houlier B, Jaoul O, Abel F, *et al.* 1988. Oxygen and silicon self-diffusion in natural olivine at $T = 1\,300^{\circ}\text{C}$ [J]. *Phys Earth Planet Interiors*, 50 : 240~250.
- Ingrin J and Blanchard M. 2006. Diffusion of hydrogen in minerals [A]. Keppler and Smyth. Water in nominally anhydrous minerals [C]. Virginia : The Mineralogical Society of America, 291~320.
- Ingrin J, Hercule S and Charton T. 1995. Diffusion of hydrogen in diopside : Results of dehydrogenation experiments [J]. *Journal of Geophysical Research*, 100 : 15 489~15 499.
- Ingrin J, Liu J, Depecker C, *et al.* 2013. Low-temperature evolution of OH bands in synthetic forsterite, implication for the nature of H defects at high pressure [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40 : 499~510.
- Karato S, Paterson M S and Fitzgerald J D. 1986. Rheology of synthetic olivine aggregates : Influence of grain size and water. *Journal of Geophysical Research* [J]. 91 : 8 151~8 176.
- Karato S. 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature* [J]. 347 : 272~273.
- Kitamura M, Kondoh S, Morimoto N, *et al.* 1987. Planar OH-bearing defects in mantle olivine [J]. *Nature*, 328 : 143~145.
- Koch-Muller M, Matsyuk S S, Rhede D, *et al.* 2006. Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33 : 276~287.
- Kohlstedt D L, Keppler H and Rubie D C. 1996. Solubility of water in the α , β , γ phases of $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123 : 345~357.
- Kohlstedt D L and Mackwell S J. 1998. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine [J]. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 207 : 147~162.
- Kovács I, O'Neill H St C, Hermann J, *et al.* 2010. Site-specific infrared O-H absorption coefficients for water substitution into olivine [J]. *American Mineralogist*, 95 : 292~299.
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Kagi H, *et al.* 2006. Cation vacancy and possible hydrogen positions in hydrous forsterite, $\text{Mg}_{1.985}\text{Si}_{0.993}\text{H}_{0.06}\text{O}_4$, synthesized at 13.5 GPa and $1\,300^{\circ}\text{C}$ [J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 101 : 265~269.
- Lemaire C, Kohn S C and Brooker R A. 2004. The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite : A polarized infrared spectroscopic study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147 : 48~57.
- Libowitzky E. 1999. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals [J]. *Monatshefte fur Chemie*, 130 : 1 047~1 059.
- Libowitzky E and Beran A. 1995. OH defects in forsterite [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22 : 387~392.
- Libowitzky E and Beran A. 2006. The structure of hydrous species in nominally anhydrous minerals : information from polarized IR spectroscopy [A]. Keppler and Smyth. Water in Nominally Anhydrous Minerals [C]. Virginia : The Mineralogical Society of America, 29~52.
- Libowitzky E and Rossman G R. 1996. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23 : 319~327.
- Mackwell S J, Dimos D and Kohlstedt D L. 1988. Transient creep of olivine : point-defect relaxation times [J]. *Philosophical Magazine A*, 57 : 779~789.
- Mackwell S J and Kohlstedt D L. 1990. Diffusion of hydrogen in olivine : implications for water in the mantle [J]. *Journal of Geophysical Research*, 95 : 5 079~5 088.
- Matsyuk S S and Langer K. 2004. Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147 : 413~437.
- Matveev S, O'Neill H St C, Ballhaus C, *et al.* 2001. Effect of silica activity on OH-IR spectra of olivine : Implications for low a_{SiO_2} mantle metasomatism [J]. *Journal of Petrology*, 42 : 721~729.
- Matveev S, Portnyagin M, Ballhaus C, *et al.* 2005. FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magma [J]. *Journal of Petrology*, 46 : 603~614.
- Mei S and Kohlstedt D L. 2000a. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates : 1. Diffusion creep regime [J]. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*, 105 (B9) : 21 457~21 469.
- Miller, G H, Rossman G R and Harlow G E. 1987. The natural occurrence of hydroxide in olivine [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14 : 461~472.
- Morin F J, Oliver J R and Housley R M. 1979. Electrical properties of forsterite Mg_2SiO_4 [J]. *Physical Review B*, 19 : 2 886~2 894.
- Mosenfelder J L, Deligne N I, Asimow P D, *et al.* 2006a. Hydrogen incorporation in olivine from 2~12 GPa [J]. *American Mineralogist*, 91 : 285~294.
- Mosenfelder J L, Sharp T G, Asimow P D, *et al.* 2006b. Hydrogen incorporation in natural mantle olivine [A]. Jacobsen S D and van der Lee S. Earth's Deep Water Cycle [C]. Washington D C : American Geophysical Union, 45~56.
- Nakamura A and Schmalzried H. 1983. On the non-stoichiometry and point defects of olivine [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10 : 27~37.
- Nakamura A and Schmalzried H. 1984. On the $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ interdiffusion in olivine (II) [J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 88 : 140~145.
- Navarta P J A, Hermann J and O'Neill H St C. 2013. Hydrogen diffusion in Ti-bearing forsterite [J]. *Mineralogical Magazine*, 77(5) : 1 911.
- Peslier A H and Luhr J F. 2006. Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico : Mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 242 : 302~319.
- Rager H. 1977. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite, Mg_2SiO_4 [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1 : 371~378.
- Richmond N C, and Brodholt J P. 2000. Incorporation of Fe^{3+} into forsterite and wadsleyite [J], *American Mineralogist*, 85 : 1155~

1158.

- Risold A C, Trommsdorff V and Grob  ty B. 2001. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite type defects in olivine from Alpe Aram[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140 : 619~628.
- Ryerson F J, Durham W B, Cherniak D J, *et al.* 1989. Oxygen diffusion in olivine – effect of oxygen fugacity and implications for creep [J]. *Journal of Geophysical Research*, 94 : 4 105~4 118.
- Sato H. 1986. High temperature ac electrical properties of olivine single crystal with varying oxygen partial pressure : implications for the point defect chemistry[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 41 : 269~282.
- Schock R N, Duba A G and Shankland T J. 1989. Electrical conduction in olivine. *Journal of Geophysical Research*, 94(B5): 5 829 ~ 5 839.
- Smyth J R, Frost D J, Nestola F, Holl C M, *et al.* 2006. Olivine hydration in the deep upper mantle : Effects of temperature and silica activity[J]. *Geophysical Research Letters*, 33, L15301.
- Stalder R and Skogby H. 2007. Dehydration mechanisms in synthetic Fe-bearing enstatite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 19 : 201~216.
- Stalder R, Klemme S, Ludwig T, *et al.* 2005 : Hydrogen incorporation in orthopyroxene : interaction of different trivalent cations[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150 : 473~485.
- Stocker. 1978. Influence of oxygen pressure on defect concentrations in olivine with a fixed cationic ratio[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 17 : 118~129.
- Tsai T L and Dieckmann R. 1997. Point defect and transport of matter and charge in olivines ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x$)₂SiO₄[J]. *Materials Science Forum*, 239~241 : 399~402.
- Tsai T L and Dieckmann R. 2002. Variation of the oxygen content and point defects in olivines, ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$)₂SiO₄, $0.2 \leq x \leq 1.0$ [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29 : 680~694.
- Umemoto K, Renata M, Wentzcovitch, *et al.* 2011. A first-principles investigation of hydrous defects and IR frequencies in forsterite : The case for Si vacancies[J]. *American Mineralogist*, 96 : 1 475 ~ 1 479.
- Verma A K and Karki B B. 2009. Ab initio investigations of native and protonic point defects in Mg₂SiO₄ polymorphs under high pressure [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 285 : 140~149.
- Walker A M, Demouchy S and Wright K. 2006. Computer modeling of the energies and vibrational properties of hydroxyl groups in α - and β -Mg₂SiO₄[J]. *European Journal of Mineralogy*, 18 : 529~543.
- Walker A M, Hermann J, Berry A J, *et al.* 2007. Three water sites in upper mantle olivine and the role of titanium in the water weakening mechanism[J]. *Journal of Geophysical Research*, 112(B5).
- Wang Z, Hiraga T and Kohlstedt D L. 2004. Effect of H⁺ on Fe-Mg interdiffusion in olivine, (Fe, Mg)₂SiO₄[J]. *Applied Physics Letters*, 85 : 209~211.
- Watenphul A and Wunder B. 2009. Temperature dependence of the OH stretching frequencies of topaz-OH[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 37 : 65~72.
- Wright K and Catlow C R A. 1994. A computer simulation study of (OH) defects in olivine[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20 : 515~518.
- Yang Y, Xia Q K, Feng M, *et al.* 2010. Temperature dependence of IR absorption of OH species in clinopyroxene[J]. *American Mineralogist*, 95 : 1 439~1 443.
- Zhao Y, Ginsberg S B and Kohlstedt DL. 2004. Solubility of hydrogen in olivine : Dependence on temperature and iron content[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147 : 155~161.