高压物理学报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

第 32 卷 第 1 期
2018 年 2 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 32, No. 1
Feb., 2018

DOI: 10.11858/gywlxb.20170645

月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究*

谢梦雨[1,2],鹿亚飞[3],邹心宇[1,2],邓力维[1,2]

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029;
2. 中国科学院大学,北京 100049;
3. 中国地震局地震预测研究所,北京 100036)

摘要:利用高温高压实验技术,对月幔条件下水在橄榄石中的扩散行为开展实验模拟研究,考察氧逸度、压力和温度对水沿橄榄石晶体不同晶轴扩散速率的影响。实验结果表明:在高氧逸度条件下水在橄榄石中的扩散速率比低氧逸度条件下更高;扩散速率与温度正相关,与压力负相关;水沿橄榄石[100]轴的扩散速率较高,沿[001]轴的扩散速率较低,且随着压力的升高,扩散的各向异性减弱。月幔条件下,即使未完全饱和时橄榄石中的羟基含量仍超过 10^{-4},因此橄榄石可成为月球深部水的重要储库。通过对比岩浆上升及喷发速率与水在橄榄石熔体包裹体中的扩散速率可知,熔体包裹体在岩浆上升过程中不会出现水的丢失,而在岩浆喷发过程中极有可能由于扩散作用而丢失大量的水。因此,前人根据橄榄石熔体包裹体所推测的月幔水含量有可能仅是下限值。研究工作为准确推演月球演化历史提供基础科学依据。

关键词:水;橄榄石;扩散;月幔

中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

月球在形成或演化过程中经历了一个或一系列灾难性热事件,导致大部分挥发分丢失[1],其中最轻的元素氢在形成月球的大撞击事件中几乎完全丢失(H_2O 的质量分数$\leqslant 10^{-9}$)[2-3]。然而,随着原位分析技术(如二次离子探针、傅里叶转换红外光谱等)的分析精度和检出限等能力的提高,近年来人们在来自月球深部的返回样品(火山玻璃、磷灰石、橄榄石熔体包裹体等)中发现了大量的水(质量分数达 $4\times10^{-6}\sim7.5\times10^{-3}$)[4-14]。例如:采用二次离子探针技术,Saal 等[4]测得月球火山玻璃中水含量(质量分数)为 $4\times10^{-6}\sim4.6\times10^{-5}$,推测去气作用前原始玄武质岩浆中的水含量约为 7.45×10^{-4};Boyce 等[5]测得月球玄武岩 14053 中磷灰石的水含量为 0.16%~0.24%,基于结晶模型推测其母岩浆中的水含量为 0.01%~0.02%;采用纳米离子探针技术,Hauri 等[8]测得橄榄石熔体包裹体中水含量为 $6.15\times10^{-4}\sim1.41\times10^{-3}$,推测原始月幔中水含量为 $7.9\times10^{-5}\sim4.09\times10^{-4}$。

来自月球深部的返回样品可能经历了复杂的地质过程,在利用这些样品推算月幔原始岩浆的水含量时需要特别小心。例如,火山玻璃样品在上升过程中经历了极强烈的脱水过程(95%~98%的水在此期间丢失)[4],利用火山玻璃中的水含量反推原始岩浆的水含量时,严重依赖岩浆来源深度、岩浆上升速率、矿物-熔体之间的配分系数等,而人们对月球内部岩浆上升模型仍未有准确限定。Saal 等[4]所建立的模型只考虑了岩浆喷发前的去气作用,忽略了在玻璃形成和生长阶段的去气作用。月球玄武岩中的

* **收稿日期**:2017-09-21;**修回日期**:2017-09-30
基金项目:国家自然科学基金(41374096,41490632);中国科学院战略性先导科技专项(B 类)(XDB18000000);中国科学院重点部署项目(Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences)(QYZDJ-SSW-DQC001)
作者简介:谢梦雨(1991—),女,硕士,主要从事活塞圆筒压机、高压矿物物理研究.
E-mail:xiemengyu@mail.iggcas.ac.cn
通信作者:邓力维(1981—),女,博士,副研究员,主要从事高压科学与技术、地球深部矿物物性研究.
E-mail:dengliwei@mail.iggcas.ac.cn

© 2018 Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

磷灰石是岩浆结晶分异的产物，准确估算喷发前玄武质岩浆的水含量需要确定水在磷灰石-硅酸盐熔体之间的配分系数。遗憾的是，由于对月幔熔融硅酸盐组分的约束甚少，Boyce 等[5] 只能采用水在磷灰石-玄武岩熔体之间的配分系数粗略估算深部水含量。

熔体包裹体是被封存在矿物中的原始岩浆珠滴，是反映原始岩浆信息最直接的“见证人”[15]。由于熔体被其宿主矿物所包裹，人们常认为熔体包裹体是封闭体系。然而事实上橄榄石熔体包裹体极易与围岩岩浆发生物质交换[16-18]，如 Portnyagin 等[16] 将几乎无水的橄榄石熔体包裹体置于富水环境（200 MPa，1 140 ℃）仅两天时，通过橄榄石扩散进入熔体包裹体的水的质量分数高达 2.5%；火星陨石 GRV 020090 中橄榄石熔体包裹体核部水含量（1.7×10^{-4}）远低于边部（5.337×10^{-3}），这也是由于水通过橄榄石扩散进入熔体包裹体造成的[18]。因此，准确限定月幔条件下水在橄榄石中的扩散速率，将有助于更加可靠地通过橄榄石熔体包裹体限定月幔原始岩浆的水含量。

目前，含水橄榄石研究主要集中在橄榄石中水对熔融温度、电导率、板块运动等的影响[19-21]，而对于月幔条件下水在橄榄石中的高压扩散缺乏系统研究。本工作旨在利用高温高压实验技术，开展不同月幔氧逸度、压力和温度条件下水在橄榄石中的扩散研究，为准确理解月球深部水提供热力学基础数据。

1　实验与分析方法

1.1　高温高压扩散实验

实验初始样品为辽宁蛟河橄榄石（内部无明显裂隙或包裹体）。首先，利用中国科学院地质与地球物理研究所的日本电子 JXA-8100 型电子探针对橄榄石的化学成分进行测量（电子束斑直径约 5 μm，加速电压 15 kV，电子束流 20 nA，平均计数时间 20 s），确定橄榄石的化学组成为 $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$。然后，采用电子背散射衍射（Electron Backscatter Diffraction，EBSD）技术对晶体进行准确定向。该实验在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的场发射扫描电镜（FEI-Quanta650FEG）能谱与电子背散射衍射系统（Oxford-EDS＋EBSD）上开展（倾斜角度 70°，工作距离 15～25 mm，加速电压 20 kV，电子束流 5.5 nA），利用 HKL Channel 5 Oxford Instruments 软件对实验数据进行处理。之后使用划片切割机对样品进行定向切割，并用金刚石研磨膏将样品抛光（至表面粗糙度 0.5 μm），抛光后橄榄石的晶体尺寸见表 1。最后，在日本冈山大学气体混合炉 KANHTAL1760 中对样品进行退火处理，以干燥样品，并使晶体结构中的点缺陷浓度接近高温高压实验中的浓度水平[22]。为了防止高温下 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}，在密闭的高温炉中通入 Ar＋1% H_2 混合气体，退火温度为 1 200 ℃，退火时间为 12 h。为检验退火后样品中的 Fe^{2+} 是否被氧化成 Fe^{3+}，对样品开展穆斯堡尔谱分析（放射源为 ^{57}Co，强度为 0.925×10^8 Bq，测试温度为 293 K，用 α-Fe 箔做多普勒速度标定），如图 1 所示。结果显示，样品中的铁为二价，并未发生高温氧化。此外，利用红外光谱仪测得橄榄石样品的初始水含量几乎为零。

表 1　水在橄榄石中扩散的实验条件及样品尺寸

Table 1　Experimental conditions of water diffusion in olivine and crystal sizes of samples

Sample	Pressure/GPa	Temperature/℃	Duration/h	Buffer	Capsule	Size before hydration [100]×[010]×[001]/(mm×mm×mm)	Size for FTIR measurement [100]×[010]×[001]/(mm×mm×mm)
Ol-5-3	1.5	900	5	NNO	Ni	2.90×1.80×1.64	2.90×0.30*×1.64
Ol-7-1	2.5	900	5	NNO	Ni	2.44×2.10×2.09	2.44×0.36*×2.09
Ol-7-2	3.0	900	5	NNO	Ni	1.86×2.08×2.41	1.86×0.21*×2.41
No. 1-2	2.5	900	5	IW	Fe	2.42×2.47×1.65	2.42×0.22*×1.65
No. 2-3	2.5	1 050	2/3	IW	Fe	1.87×2.08×2.44	1.87×0.16*×2.44
No. 1-3	2.5	1 200	1/3	IW	Fe	2.31×2.33×1.75	2.31×0.33*×1.75

Note: The asterisk symbols represent sample thickness; NNO and IW stand for nickel-nickel oxide and iron-wüstite, respectively.

扩散实验在中国科学院地质与地球物理研究所高压实验室的 Mavo Press LPC 250-300/50 活塞圆筒压机上开展。实验温度为 900～1 200 ℃，压力为 1.5～3.0 GPa，共完成 6 次实验。实验采用 1/2 英寸样品组装，用 Ni 管或 Fe 管作为样品仓分别模拟氧化和还原环境。样品仓直径为 5 mm，高 10 mm。在样品仓底部铺一层 NiO 或 FeO 粉末，将定向切割的晶体放入样品仓中，周围填满橄榄石粉末（粒度≤5 μm），并加入过量的蒸馏水（见图 2）。氧逸度（f_{O_2}）采用 O'Neill 等[23-24]的计算公式进行计算（见表 2）。利用 S 型热电偶（$Pt_{0.9}Rh_{0.1}$-Pt）测温，测温点位于样品仓顶端，样品仓内的最大温差小于 25 ℃[25]。实验的降温速率为 150～200 ℃/min，快速降温有利于防止羟基缺陷作为流体包裹体析出以及次生含水相形成[26]。为了降低快速降压对样品完整性的影响，压力在几小时内卸载完成。尽管如此，部分实验样品依然发生破碎。

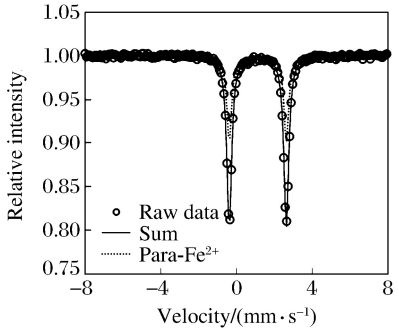

图 1　退火后橄榄石的穆斯堡尔谱（293 K）

Fig. 1　Mössbauer spectrum of olivine recovered from annealing experiment (293 K)

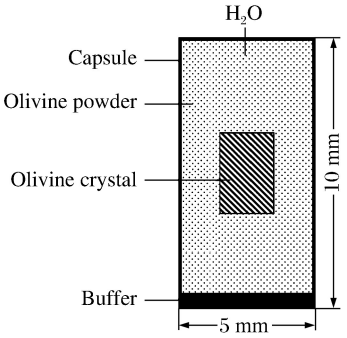

图 2　实验组装示意

Fig. 2　Schematic illustration of experimental assembly

表 2　水沿橄榄石各晶轴的扩散速率

Table 2　Diffusion coefficients of water along each axis in olivines

Sample	Pressure/GPa	Temperature/℃	$\lg f_{O_2}$	Duration/h	$C_0/10^{-5}$	$D_{[100]}/(10^{-12}\ m^2\cdot s^{-1})$	$D_{[001]}/(10^{-12}\ m^2\cdot s^{-1})$
Ol-5-3	1.5	900	−12.0	5	2.7	2.15	0.35
Ol-7-1	2.5	900	−12.0	5	6.0	2.35	0.26
Ol-7-2	3.0	900	−12.0	5	7.1	0.70	0.40
No. 1-2	2.5	900	−16.7	5	10.3	0.31	0.16
No. 2-3	2.5	1 050	−14.1	2/3	13.1	ND	3.50
No. 1-3	2.5	1 200	−11.9	1/3	12.5	8.50	6.75

Note: (1) $\lg f_{O_2}$ was calculated using O'Neill's equation[23] for NNO and O'Neill and Pownceby's equation[24] for IW;

(2) ND means "not detected", and $D_{[010]}$ in all samples were not detected.

实验结束后将样品仓切开，置于 110 ℃干燥箱中 12 h，质量明显减少（通常有 1～20 mg 的差异），表明实验过程中水是过量的。每个回收样品仓中的氧化还原缓冲对依然存在，保证实验在限定的氧化还原条件下进行。利用金刚石研磨膏对回收的橄榄石晶体进行双面抛光（至表面粗糙度 0.5 μm），将其置于丙酮溶液中浸泡 24 h，彻底清除表面污染。开展傅里叶转换红外（Fourier Transform Infrared，FTIR）光谱测量的橄榄石样品尺寸列于表 1。

1.2　傅里叶转换红外光谱

利用中国科学院地质与地球物理研究所的 Bruker Vertex 70 V 红外光谱仪，在透射模式下对样品中的羟基进行非偏振红外光谱测量。仪器配有 MCT（Mercury Cadmium Telluride）探测器和一台红外显微镜（Bruker Hyperion 2000）。采用硅碳棒光源和 KBr 分束器产生非偏振红外辐射。扩散剖面沿样品中心进行测量，玻璃刀口光栅产生尺寸为 280 μm×200 μm 的矩形光束，步长为 40～50 μm，扫描次数

为 512，分辨率为 8 cm^{-1}，测量波段为 3 000～4 000 cm^{-1}，每个剖面在测量前都进行一次背景测量，以扣除背景干扰。所有红外光谱都进行了背景扣除、基线校正以及归一化处理(1 cm)。对于非偏振红外光谱，采用 Paterson[27] 的方法计算水含量(C_{OH}，即质量分数)，即

$$C_{OH}=\frac{\chi_i}{150\xi}\int\frac{k(\nu)}{3\,780-\nu}\mathrm{d}\nu \tag{1}$$

式中：χ_i 为矿物 i 的密度因子，对于含铁的橄榄石，$\chi_{Ol}=2.695\times10^{-3}$；$\xi$ 为取向因子；$k(\nu)$为厚度归一化后每个波数的吸光度；积分区域为 3 610～3 150 cm^{-1}。对于非偏振红外分析(未定向样品)，$\xi=1/3$；对于非偏振光源下定向后的[100]-[001]平面，$\xi=1/2$；对于偏振光源下定向后的晶体，$\xi=1$。本实验计算所得 C_{OH}的相对误差约为 15%。

1.3　扩散分析

扩散速率由水含量和扩散距离计算得到。本研究中所有实验均在水不完全饱和的条件下开展。当样品中心的 C_{OH}不超过溶解度的 10%时，样品的扩散剖面可以利用菲克第二定律计算

$$C_{OH}(x)=C_0\left(\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2\sqrt{D_it}}+\mathrm{erfc}\,\frac{X-x}{2\sqrt{D_it}}\right) \tag{2}$$

式中：$C_{OH}(x)$为距样品某边缘 x 处的水含量，x 的单位为 m；X 为样品宽度，单位 m；t 为时间，单位 s；erfc(x)为余误差函数；C_0 为样品边缘处的水含量，即最大水含量；D_i 为实验条件下平行于 i(i=[100]，[010]，[001])轴的扩散速率，单位 m^2/s。在测量扩散剖面时，应尽量减少不同方向扩散的重叠影响。因此，当测量某一个方向上的扩散数据时，通常沿样品中心进行。

计算得到的扩散速率代表化学扩散速率 D_{exch}，根据 Kohlstedt 等[28] 的计算公式，得到氧化还原机制下的化学扩散速率 D_{exch}，即

$$D_{exch}=2D_pD_H/(D_p+D_H) \tag{3}$$

式中：D_p 为极化子扩散速率，D_H 为氢离子扩散速率。由于 $D_p\gg D_H$，则

$$D_{exch}\approx 2D_H \tag{4}$$

需要指出的是，前人将水在橄榄石中的扩散机制分为氧化还原机制和空位缺陷机制[22,26,28-30]。本实验条件满足氧化还原机制，因此本研究仅在氧化还原机制下讨论。

2　实验结果

2.1　红外光谱

由于本扩散实验回收的橄榄石晶体大都平行于(100)面破裂，因此只得到沿[100]和[001]两个轴扩散的非偏振红外实验数据。图 3 为回收样品的非偏振红外光谱。扩散进入橄榄石中的水以羟基(质子 H 与硅酸盐骨干中的 O 原子结合)为主要存在形式(以下涉及的水代指 H)。羟基的红外吸收峰分为两组：较高波数的 Group Ⅰ(3 450～3 620 cm^{-1})和较低波数的 Group Ⅱ(3 200～3 450 cm^{-1})[31]。这两组峰对应 4 种主要的 OH 结合机制。(1) Group Ⅰ：Si 空位($[SiO_4]^{4-}\leftrightarrow[(OH)_4]^{4-}$)，吸收峰主要位于 3 613、3 580、3 566、3 555 和 3 480 cm^{-1}；Ti^{4+} 相关($M^{2+}+Si^{4+}\leftrightarrow Ti^{4+}+2H^+$)，吸收峰主要位于 3 572 和 3 525 cm^{-1}。(2) Group Ⅱ：M 空位(M 为橄榄石晶体结构中的阳离子 Mg^{2+}、Fe^{2+} 等，$M^{2+}\leftrightarrow 2H^+$)，吸收峰主要位于 3 160 和 3 220 cm^{-1}；Me^{3+} 相关(Fe^{3+}、

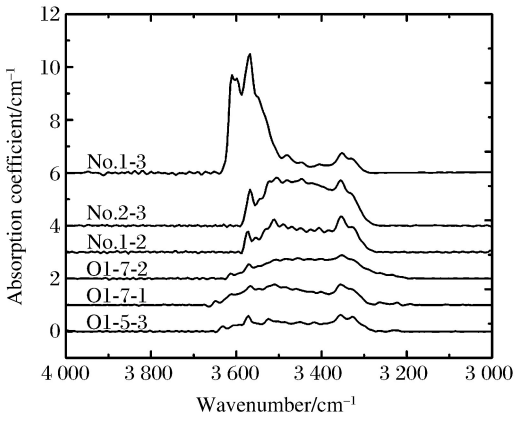

图 3　橄榄石[100]轴边缘处非偏振红外光谱
(所有光谱都进行了归一化处理)

Fig. 3　Unpolarized IR spectra of olivines (at the rim) along [100] axis (All the spectra are normalized to 1 cm of thickness)

Al^{3+} 等，$Me^{3+}+H^{+}\leftrightarrow 2Mg^{2+}$），吸收峰主要位于 3 300～3 400 cm^{-1}[29-30,32-41]。本实验测得羟基的吸收峰主要位于 3 610、3 599、3 572、3 568、3 502、3 444、3 417、3 356 和 3 329 cm^{-1}，对应的羟基的结合机制如表 3 所示。

表 3　回收橄榄石样品中的红外羟基波数和羟基结合机制

Table 3　Hydroxyl band positions in all recovered olivines and hydroxyl incorporation mechanisms

Hydroxyl band positions/cm^{-1}						Band assignments
Ol-5-3	Ol-7-1	Ol-7-2	No. 1-2	No. 2-3	No. 1-3	
3 182						M site
3 197	3 224					M site
3 232						M site
3 263	3 263					
3 329			3 329		3 321	Me^{3+} site
3 356	3 356	3 352	3 352	3 356	3 344	Me^{3+} site
	3402	3 398	3 390	3 394		Ti^{4+}
3 417	3 421	3 425	3 410	3 410		
			3 433			
3 448	3 456	3 452	3 452	3 444		Si site
3 487	3 483		3 475	3 479	3 475	
3 502			3 494	3 506		
	3 510		3 514			
3 525				3 521		Ti^{4+}
				3 545		
	3 568	3 568	3 556	3 568	3 560	Si site
3 572			3 575			Ti^{4+}
					3 591	
			3 599	3 599	3 602	
				3 610		Si site
3 629						

2.2　扩散剖面

沿橄榄石晶体[100]轴测量的非偏振红外光谱如图 4 所示，可见羟基在边缘处的红外吸收最强，向中心逐渐降低。利用扩散定律对橄榄石晶体沿不同轴向的红外数据进行拟合（见图 5），可以看出绝大部分实验数据能够被扩散定律较好地拟合，只有边缘位置的少量数据点落在拟合线之外，可能是淬火导致边缘出现微小裂隙造成的。扩散过程中的活化能由阿伦尼乌斯方程计算得到，即

$$D_i = D_{i0}\exp(-Q_i/RT) \tag{5}$$

式中：D_{i0} 为指前因子；Q_i 为扩散的活化能；R 为摩尔气体常数，$R=8.314$ J/(mol·K)；T 为温度，单位 K。根据(5)式计算得到本实验在 2.5 GPa 压力下平行于橄榄石晶体[100]轴的活化能和指前因子分别为 159.45 kJ/mol 和 $10^{-5.12}$ m^2/s，平行于[001]轴的活化能和指前因子分别为 182.94 kJ/mol 和 $10^{-4.22}$ m^2/s，与前人报道的结果（平行[100]轴和平行[001]轴的活化能分别为 145～210 kJ/mol 和 110～258 kJ/mol；平行[100] 轴和平行[001]轴的指前因子分别为 $10^{-1.4}$～10^{-5} m^2/s 和 $10^{-3.3}$～10^{-6} m^2/s）一致[22,26,28,42-43]。

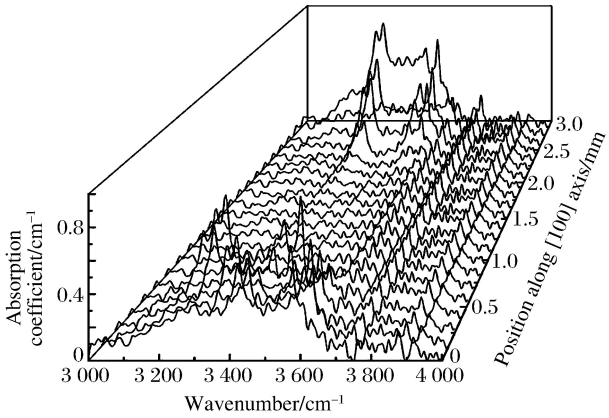

图 4　Ol-5-3 橄榄石晶体中平行[100]轴的非偏振红外光谱(900 ℃、1.5 GPa、5 h、NNO;主要的羟基峰位于 3 610、3 599、3 572、3 568、3 502、3 444、3 417、3 356 和 3 329 cm^{-1};所有光谱都进行了归一化处理)

Fig. 4　Unpolarized infrared spectra as a function of wavenumber and position along the [100] axis in sample Ol-5-3 (900 ℃, 1.5 GPa, 5 h, NNO. The major hydroxyl absorption bands are located at 3 610, 3 599, 3 572, 3 568, 3 502, 3 444, 3 417, 3 356 and 3 329 cm^{-1}. All the spectra are normalized to 1 cm of thickness.)

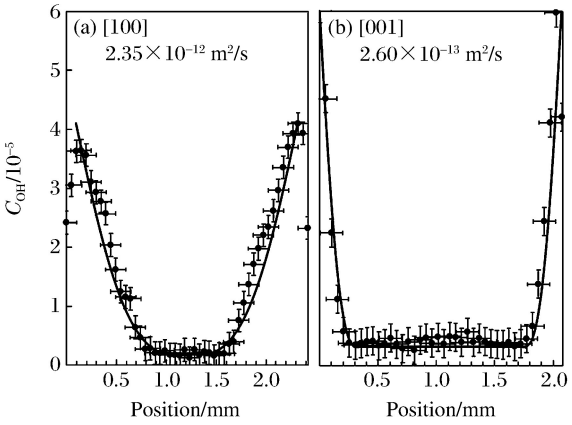

图 5　Ol-7-1 橄榄石晶体(2.5 GPa、900 ℃、NNO、样品尺寸 2.44 mm×0.36 mm×2.09 mm)中水沿[100]和[001]轴的扩散剖面(相应的化学扩散速率标记在图中,黑色圆点为实验数据,实线为根据扩散定律拟合的扩散剖面)

Fig. 5　Hydroxyl content as a function of position parallel to [100] and [001] crystallographic axes in sample Ol-7-1 (2.5 GPa, 900 ℃, 5 h, buffered by NNO, size 2.44 mm×0.36 mm×2.09 mm. Diffusion coefficients are shown in each plot. Black points are IR data, and the solid lines are fitted diffusion profiles.)

3　讨　论

3.1　氧逸度对扩散速率的影响

如前所述,月幔(温度、压力、氧逸度)条件下水在橄榄石中的扩散研究极为匮乏,而且现有低压实验数据存在较大争议。Mackwell 等[26]在 1 000 ℃、0.3 GPa 条件下分别以 NNO 和 IW 为氧化还原缓冲对得到水沿橄榄石[100]晶向的扩散速率,分别为 $D_{[100](NNO)}=(2\pm1)\times10^{-10}$ m^2/s,$D_{[100](IW)}=(4\pm1)\times10^{-10}$ m^2/s,表明在高氧逸度条件下水在橄榄石中的扩散比低氧逸度条件下稍慢些。然而,Demouchy 等[43]利用相同的氧化还原缓冲对在 1 000 ℃、1.5 GPa 条件下得到水沿[100]晶向的扩散速率,分别为 $D_{[100](NNO)}=(7\pm0.2)\times10^{-13}$ m^2/s,$D_{[100](IW)}=(4\pm1)\times10^{-13}$ m^2/s,沿[010]晶向的扩散速率,分别为 $D_{[010](NNO)}=D_{[010](IW)}=(3\pm0.2)\times10^{-13}$ m^2/s,与 Mackwell 等[26]的结论相反。

本实验选用 NNO 和 IW 两种氧化还原缓冲对对氧逸度加以限制,得到在 2.5 GPa、900 ℃条件下水沿橄榄石[100]和[001]晶向的扩散速率:$D_{[100](NNO)}=2.35\times10^{-12}$ m^2/s,$D_{[001](NNO)}=0.26\times10^{-12}$ m^2/s;$D_{[100](IW)}=0.305\times10^{-12}$ m^2/s,$D_{[001](IW)}=0.16\times10^{-12}$ m^2/s。实验结果表明,氧逸度越高,水在橄榄石中的扩散速率越大,与 Demouchy 等[43]的结论一致。

3.2　压力对扩散速率的影响

在氧化还原机制下,前人针对水在橄榄石中扩散的研究仅有压力为 0.3 GPa 时的数据[26,28]。Mackwell 等[26,28]的数据显示,氧化还原机制下沿[100]轴的扩散速率明显大于[001]轴。本研究结果也支持这一结论。此外,本研究的高压数据表明,随着压力的升高,沿不同晶轴的扩散速率降低,且[100]和[001]两轴的扩散速率差异变小,即水在橄榄石中扩散的各向异性减弱(见图 6)。

3.3　温度对扩散速率的影响

Mackwell 等[26,28]发现在压力为 0.3 GPa、氧化还原缓冲对为 IW 的条件下温度具有促进扩散的作用,即随着温度升高,沿各晶轴的扩散速率均增大。本实验的高压(2.5 GPa)数据也支持温度促进扩散

这一结论(见图 7)。此外，从图 7 可以看出，除了 Kohlstedt 等[28]报道的[001]轴扩散速率受温度的影响较小以外，其余数据均有相似的 $\lg D$-$10^4 T^{-1}$ 斜率。由于压力越高，扩散越慢，因此本实验的高压(2.5 GPa)数据远小于前人在 0.3 GPa 压力条件下得到的数据。

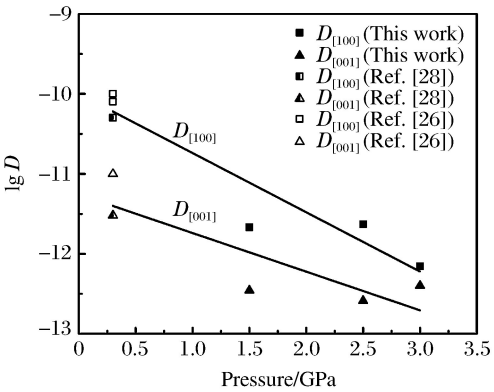

图 6　水沿橄榄石[100]和[001]轴的扩散速率与压力的关系

Fig. 6　Diffusion coefficients along [100] and [001] axes as a function of pressure in olivines

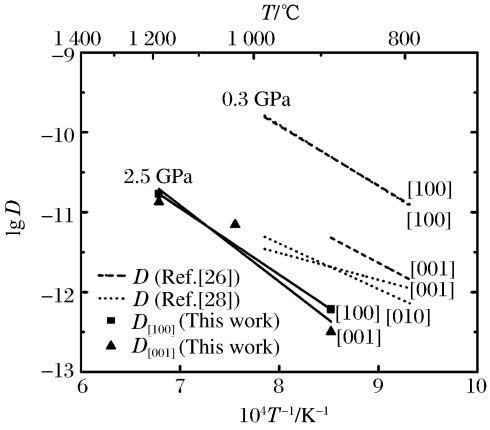

图 7　水沿橄榄石[100]、[010]、[001]轴的扩散速率与温度的关系

Fig. 7　Diffusion coefficients along [100],[010] and [001] axes as a function of temperature in olivines

3.4　月幔深部水的指示意义

月幔占月球绝大部分的体积和质量[44-46]，根据前人所建立的模型，月幔的温度和压力范围为 500～1 120 ℃、0.4～4.3 GPa[47-48]。本研究选取的实验条件为 900～1 200 ℃、1.5～3.0 GPa，基本覆盖月幔的温度和压力变化范围。本研究结果表明，即使在未完全饱和条件下，橄榄石中的水含量也达到 10^{-4} 以上(如 No. 2-3 橄榄石中，$C_0=1.31\times10^{-4}$)。高温高压模拟实验和遥感数据均证实橄榄石是月幔最主要的组成矿物[49-55]，因此橄榄石可能是月球深部水的重要储库。

熔体包裹体通常被认为是封闭体系，因此人们常利用橄榄石熔体包裹体中的水含量反演行星深部水含量[8,13]。事实上，包裹体从深部到达月表需要经历岩浆运移和快速喷发两个过程。目前研究认为，月球深部相对还原(IW-1)[56]，包裹体在岩浆房中的移动非常缓慢，蒙伟娟等[57]通过模拟得到地幔柱上升速度为 0.47～2.75 m/a。地震波数据显示，在月球 500 km 深度存在月震波速不连续面[58]，此深度或许代表了月球岩浆房最深位置。基于以上前提，本实验数据表明，在 500 km 不连续界面的温度压力条件下，水从直径为 0.5～1 mm、含有熔体包裹体的橄榄石晶体[16]中沿轴向完全扩散出去的时间(在 1 200 ℃、2.5 GPa 条件下，沿[100]轴为 8～33 h，沿[001]轴为 10～42 h)远远小于岩浆从该处运移至月表的时间(以百万年计)。因此，在岩浆运移过程中，橄榄石熔体包裹体中的水能够与外界熔体达到充分平衡，此时熔体包裹体中的水含量与深部熔体无异。

在岩浆喷发过程中，假设喷发深度为 50 km(月壳厚度)，岩浆上升速度为 0.1～6 m/s[22,59-60]，熔体包裹体需要 2 h～6 d 到达月表。熔体中的水在此过程中不断丢失，产生一定的浓度梯度，使得橄榄石熔体包裹体中的水发生扩散。在喷发条件下，水同样从直径为 0.5～1 mm、含有熔体包裹体的橄榄石中沿轴向完全扩散出去的时间极短(在 1 000 ℃、0.3 GPa 条件下，沿[100]轴为 20～82 min，沿[001]轴为 14～57 h)，在此过程中包裹体中的水可能拥有足够时间因扩散作用而丢失。因此，Hauri 等[8]测得的橄榄石熔体包裹体的水含量(6.15×10^{-4}～1.41×10^{-3})很可能是下限值。

4　结　论

在本实验的温度和压力(900～1 200 ℃，1.5～3.0 GPa)条件下，得到以下结论：

(1) 水在橄榄石中的扩散行为表现出各向异性，即沿[100]轴的扩散速率较高，沿[001]轴的扩散速

率较低；

(2) 在相同温压条件下，在氧逸度较高的环境下水在橄榄石中的扩散速率相对于氧逸度较低的环境下高；

(3) 水在橄榄石中的扩散速率与压力呈负相关，且随着压力的升高，水在橄榄石中沿不同晶轴的扩散速率差异减小，即各向异性减弱；

(4) 随着温度的升高，水沿着橄榄石各晶轴的扩散速率均增大；

(5) 橄榄石可能是月球深部水的重要储库；

(6) 岩浆喷发过程中，水因扩散作用丢失，由此推测前人根据橄榄石熔体包裹体所测得的水含量很可能仅是下限值。

根据中国探月计划三期，“嫦娥五号”将于 2017 年底实现月球采样返回，中国将成为世界上第 3 个能返回月球样品的国家。届时科学家们将对珍贵的月球样品开展多方位的全面分析，尽可能挖掘其中蕴含的宝贵信息。扩散速率等热动力学参数是理解月球深部挥发分演化的物理基础，橄榄石熔体包裹体是携带深部信息的重要载体，然而在根据它限定原始岩浆中水及其他挥发分含量时需要非常谨慎，本研究为准确推演月球演化历史提供基础科学依据。

参考文献：

[1] CANUP R M. Dynamics of lunar formation [J]. Annual Review of Astronomy & Astrophysics, 2004, 42(1): 441-475.

[2] TAYLOR S R, PIETERS C M, MACPHERSON G J. Earth-moon system, planetary science, and lessons learned [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, 60(1): 657-704.

[3] SHEARER C K, HESS P C, WIECZOREK M A, et al. Thermal and magmatic evolution of the Moon [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, 60(1): 365-518.

[4] SAAL A E, HAURI E H, CASCIO M L, et al. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior [J]. Nature, 2008, 454(7201): 192-195.

[5] BOYCE J W, LIU Y, ROSSMAN G R, et al. Lunar apatite with terrestrial volatile abundances [J]. Nature, 2010, 466(7305): 466-469.

[6] MCCUBBIN F M, STEELE A, HAURI E H, et al. Nominally hydrous magmatism on the Moon [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(25): 11223-11228.

[7] GREENWOOD J P, ITOH S, SAKAMOTO N, et al. Hydrogen isotope ratios in lunar rocks indicate delivery of cometary water to the Moon [J]. Nature Geoscience, 2011, 4(2): 79-82.

[8] HAURI E H, WEINREICH T, SAAL A E, et al. High pre-eruptive water contents preserved in lunar melt inclusions [J]. Science, 2011, 333(6039): 213-215.

[9] BARNES J J, FRANCHI I A, ANAND M, et al. Accurate and precise measurements of the D/H ratio and hydroxyl content in lunar apatites using NanoSIMS [J]. Chemical Geology, 2013, 337: 48-55.

[10] TARTÈSE R, ANAND M, BARNES J J, et al. The abundance, distribution, and isotopic composition of hydrogen in the Moon as revealed by basaltic lunar samples: implications for the volatile inventory of the Moon [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 122: 58-74.

[11] TARTÈSE R, ANAND M. Late delivery of chondritic hydrogen into the lunar mantle: insights from mare basalts [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 361: 480-486.

[12] BARNES J J, TARTÈSE R, ANAND M, et al. The origin of water in the primitive Moon as revealed by the lunar highlands samples [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 390: 244-252.

[13] CHEN Y, ZHANG Y X, LIU Y, et al. Water, fluorine, and sulfur concentrations in the lunar mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 427: 37-46.

[14] GOSWAMI J N. Water in the lunar interior [J]. Current Science,2016,110(8):1536-1539.

[15] 李霓,吴树青.熔融包裹体及其挥发分研究概况及分析方法简析 [J].地球与环境,2004,32(3):14-20.
LI N,WU S Q. Progress in the study of melt inclusions & their volatiles and analysis methods [J]. Earth and Environment,2004,32(3):14-20.

[16] PORTNYAGIN M,ALMEEV R,MATVEEV S,et al. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma [J]. Earth and Planetary Science Letters,2008,272(3):541-552.

[17] JOHNSON E R,WALLACE P J,CASHMAN K V,et al. Magmatic volatile contents and degassing-induced crystallization at Volcán Jorullo,Mexico:implications for melt evolution and the plumbing systems of monogenetic volcanoes [J]. Earth and Planetary Science Letters,2008,269(3):478-487.

[18] HU S,LIN Y,ZHANG J,et al. NanoSIMS analyses of apatite and melt inclusions in the GRV 020090 Martian meteorite:hydrogen isotope evidence for recent past underground hydrothermal activity on Mars [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2014,140:321-333.

[19] GAETANI G A,GROVE T L. The influence of water on melting of mantle peridotite [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology,1998,131(4):323-346.

[20] YOSHINO T,MATSUZAKI T,SHATSKIY A,et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters,2009,288(1):291-300.

[21] REGENAUER-LIEB,KOHL T. Water solubility and diffusivity in olivine:its role in planetary tectonics [J]. Mineralogical Magazine,2003,67(4):697-715.

[22] DEMOUCHY S,MACKWELL S. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine [J]. Physics and Chemistry of Minerals,2006,33(5):347-355.

[23] O'NEILL H S C. Free energies of formation of NiO,CoO,Ni_2SiO_4 and Co_2SiO_4 [J]. American Mineralogist,1987,72:280-291.

[24] O'NEILL H S C,POWNCEBY M I. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. Ⅱ. the MnO-Mn_3O_4 oxygen buffer,and implications for the thermodynamic properties of MnO and Mn_3O_4 [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology,1993,114(3):315-320.

[25] BROMILEY G D,KEPPLER H. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology,2004,147(2):189-200.

[26] MACKWELL S J,KOHLSTEDT D L. Diffusion of hydrogen in olivine:implications for water in the mantle [J]. Journal of Geophysical Research:Solid Earth,1990,95(B4):5079-5088.

[27] PATERSON M S. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz,silicate glasses and similar materials [J]. Bull Mineral,1982,105:20-29.

[28] KOHLSTEDT D L,MACKWELL S J. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie,1998,207(1/2):147-162.

[29] 张培培,刘佳.橄榄石中 H 的结合机制及扩散行为 [J].岩石矿物学杂志,2013,32(5):708-732.
ZHANG P P,LIU J. The incorporation mechanisms and diffusion kinetics of hydrogen in olivine [J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2013,32(5):708-732.

[30] MATVEEV S,O'NEILL H S C,BALLHAUS C,et al. Effect of silica activity on OH^- IR spectra of olivine:implications for low-$a$$SiO_2$ mantle metasomatism [J]. Journal of Petrology,2001,42(4):721-729.

[31] BAI Q,KOHLSTEDT D L. Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine [J]. Physics and Chemistry of Minerals,1993,19(7):460-471.

[32] LEMAIRE C,KOHN S C,BROOKER R A. The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite:a polarised infrared spectroscopic study [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology,2004,147(1):48-57.

[33] ZHAO Y H,GINSBERG S B,KOHLSTEDT D L. Solubility of hydrogen in olivine:dependence on temperature and iron content [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology,2004,147(2):155-161.

[34] BERRY A J,HERMANN J,O'NEILL H S C,et al. Fingerprinting the water site in mantle olivine [J]. Geology,

2005,33(11):869-872.

[35] MATVEEV S,PORTNYAGIN M,BALLHAUS C,et al. FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magmas [J]. Journal of Petrology,2004,46(3):603-614.

[36] DEMOUCHY S,JACOBSEN S D,GAILLARD F,et al. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine [J]. Geology,2006,34(6):429-432.

[37] GRANT K J,KOHN S C,BROOKER R A. Solubility and partitioning of water in synthetic forsterite and enstatite in the system $MgO-SiO_2-H_2O\pm Al_2O_3$ [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology,2006,151(6):651-664.

[38] GRANT K J,BROOKER R A,KOHN S C,et al. 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,2007,261(1):217-229.

[39] WALKER A M,HERMANN J,BERRY A J,et al. Three water sites in upper mantle olivine and the role of titanium in the water weakening mechanism [J]. Journal of Geophysical Research:Solid Earth,2007,112(B5):B004620.

[40] KOVÁCS I,O'NEILL H S C,HERMANN J,et al. Site-specific infrared OH absorption coefficients for water substitution into olivine [J]. American Mineralogist,2010,95(2/3):292-299.

[41] INGRIN J,LIU J,DEPECKER C,et al. 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,2013,40(6):499-510.

[42] DEMOUCHY S,THORAVAL C,BOLFAN-CASANOVA N,et al. Diffusivity of hydrogen in iron-bearing olivine at 3 GPa [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors,2016,260:1-13.

[43] DEMOUCHY S,MACKWELL S. Water diffusion in synthetic iron-free forsterite [J]. Physics and Chemistry of Minerals,2003,30(8):486-494.

[44] SMITH D E,ZUBER M T,NEUMANN G A,et al. Topography of the Moon from the Clementine lidar [J]. Journal of Geophysical Research:Planets,1997,102(E1):1591-1611.

[45] WIECZOREK M A,JOLLIFF B L,KHAN A,et al. The constitution and structure of the lunar interior [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry,2006,60(1):221-364.

[46] WEBER R C,LIN P Y,GARNERO E J,et al. Seismic detection of the lunar core [J]. Science,2011,331(6015):309-312.

[47] HESS P C,PARMENTIER E M. A model for the thermal and chemical evolution of the Moon's interior:implications for the onset of mare volcanism [J]. Earth and Planetary Science Letters,1995,134(3/4):501-514.

[48] ZIETHE R,SEIFERLIN K,HIESINGER H. Duration and extent of lunar volcanism:comparison of 3D convection models to mare basalt ages [J]. Planetary and Space Science,2009,57(7):784-796.

[49] TAYLOR S R,JAKES P. The geochemical evolution of the Moon [C]//Lunar and Planetary Science Conference Proceedings,1974,5:1287-1305.

[50] SNYDER G A,TAYLOR L A,NEAL C R. A chemical model for generating the sources of mare basalts:combined equilibrium and fractional crystallization of the lunar magmasphere [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1992,56(10):3809-3823.

[51] LONGHI J. A new view of lunar ferroan anorthosites:postmagma ocean petrogenesis [J]. Journal of Geophysical Research:Planets,2003,108(E8):5083.

[52] ELARDO S M,DRAPER D S,SHEARER C K. Lunar Magma Ocean crystallization revisited:bulk composition,early cumulate mineralogy,and the source regions of the highlands Mg-suite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2011,75(11):3024-3045.

[53] YAMAMOTO S,NAKAMURA R,MATSUNAGA T,et al. Possible mantle origin of olivine around lunar impact basins detected by SELENE [J]. Nature Geoscience,2010,3(8):533-536.

[54] LIN Y H,TRONCHE E J,STEENSTRA E S,et al. Evidence for an early wet Moon from experimental crystallization of the lunar magma ocean [J]. Nature Geoscience,2016,10(1):14-18.

[55] LIN Y,TRONCHE E J,STEENSTRA E S,et al. Experimental constraints on the solidification of a nominally dry lunar magma ocean [J]. Earth and Planetary Science Letters,2017,471:104-116.

[56] WADHWA M. Redox conditions on small bodies,the Moon and Mars [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemis-

try,2008,68(1):493-510.

[57] 蒙伟娟,陈祖安,白武明.地幔柱与岩石圈相互作用过程的数值模拟[J].地球物理学报,2015,58(2):495-503.
MENG W J,CHEN Z A,BAI W M. Numerical simulation on process of the plume-lithosphere interaction [J]. Chinese Journal of Geophysics,2015,58(2):495-503.

[58] WIECZOREK M A. The interior structure of the moon:what does geophysics have to say? [J]. Elements,2009,5(1):35-40.

[59] SPERA F J. Aspects of magma transport [M]. New Jersey:Princeton University Press,1980:265-323.

[60] SELVERSTONE J,STERN C R. Petrochemistry and recrystallization history of granulite xenoliths from the Pali-Aike volcanic field,Chile [J]. American Mineralogist,1983,68(11/12):1102-1112.

Water Diffusion in Olivine under Lunar Mantle Conditions

XIE Mengyu[1,2],LU Yafei[3],ZOU Xinyu[1,2],DENG Liwei[1,2]

(1. *Institute of Geology and Geophysics*,*Chinese Academy of Sciences*,*Beijing* 100029,*China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences*,*Beijing* 100049,*China*;
3. *Institute of Earthquake Forecasting*,*China Earthquake Administration*,*Beijing* 100036,*China*)

Abstract:High-pressure water diffusion experiments in olivine crystal were conducted in a piston-cylinder press in the present work to investigate systematically the diffusion coefficients of water in view of changes of pressure,temperature and oxygen fugacity. It was found that diffusion coefficients increase with elevated temperatures and decreased pressures,and become relatively larger at high oxygen fugacity. The rate of the diffusion along [100] axis is faster than that along [001] axis and the anisotropy becomes weaker with the increase of the pressure. The measured hydroxyl concentrations in the olivine under lunar mantle conditions are higher than 10^{-4},thus indicating that the olivine could be a major water reservoir in the deep lunar mantle. By comparing the diffusion rate of the water in the olivine melt inclusions with the magma ascent and the eruption rates,we found that the water in the melt inclusions in the olivine xenocrysts will be well maintained during the magma ascent,whereas water will diffuse out of the xenocrysts during the magma eruption process. The estimated water concentration in the lunar mantle based on the melt inclusion data could be the lower limit. Our work provides significant thermodynamic parameters for exploring the moon evolution history.

Keywords:water;olivine;diffusion;lunar mantle