

文章编号: 1000-4734(2020)01-0073-10

地球内部结构水含量的估算

杨华^{1,2}, 蒋佳俊^{1,2}, 余天成³, 张飞武^{1,4*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 苏州科技大学 数理学院, 江苏 苏州 215009; 4. 中国科学院 地质与地球物理研究所 地球与行星物理重点实验室, 北京 100029)

摘要: 深部地球中的结构水以其独特的物理和化学性质影响着一系列地球化学和地球动力学过程。本文根据近年来地球内部含水性研究的进展, 对地幔的储水能力进行估算, 得出上地幔平均含水 0.03%, 其储水能力约为海洋水的 0.12 倍。水在地幔过渡带矿物中的溶解度较高 (约 1.53%), 使得地幔过渡带储水能力约为海洋水的 4~5 倍, 下地幔矿物的含水性研究目前还存在很大的争议, 高温高压水溶性实验、理论计算以及地球物理方法等均不能对其进行很好的限制。现阶段已有的研究数据表明, 下地幔矿物的含水量相对较低 (约 0.13%), 但由于下地幔庞大的体积和质量, 使得其储水能力是海洋水的 2~3 倍, 整个地幔平均含水约 0.26%, 其储水能力约为海洋水的 6~8 倍。为了估算整个地球内部各圈层的储水能力, 本文基于 Murakami 关于地球起源于碳质球粒陨石, 其含水量约 2% 的结论, 估算得出地核的储水能力约为海洋水的 76.8 倍, 进而推断地核中可能含有 0.6% 左右的氢元素。

关键词: 结构水; 深部地球; 地幔矿物; 储水能力; 地核

中图分类号: P591.2

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.101

作者简介: 杨华, 男, 1995 年生, 硕士研究生, 从事理论地球化学研究. E-mail: yanghua@mail.gyig.ac.cn

Estimation of the water contents in the Earth's interior

YANG Hua^{1,2}, JIANG Jia-jun^{1,2}, YU Tian-cheng³, ZHANG Fei-wu^{1,4*}

(1. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;*
2. *University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;* 3. *School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;* 4. *State Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*)

Abstract: The constitutional water in the deep earth affects a range of geochemical and geodynamic processes due to its unique physical and chemical properties. Based on recent advances of researches on the internal water content of the Earth, the water storage capacity of the mantle has been estimated in this paper. We have calculated that the upper mantle has an average water content of 0.03%, which means its water storage capacity is about 0.12 times of that of ocean water. The solubility of water in minerals of the mantle transition zone is relatively high (~1.53%), making the water storage capacity of the mantle transition zone about 4 to 5 times of that of ocean water. The water storage capacity in minerals of the lower mantle is highly debated at present, as it could not be well constrained by using results of high temperature and high pressure water soluble experiment, theoretical calculation, and geophysical methods. The currently existed research data show that the average water content of minerals in the lower mantle is relatively low (~0.13%), but the water storage capacity of which is about 2 to 3 times of that of ocean water due to the huge volume and mass of the lower mantle. The entire mantle has average water content of ~0.26%, with its water storage capacity of about 6 to 8 times of that of ocean water. In order to estimate the water storage capacity of each layers within the entire Earth, based on the conclusion by Murakami that the Earth was originated from the carbonaceous chondrite which has a water content of ~2%, we have

收稿日期: 2018-12-09

基金项目: 基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41773057); 中组部“千人计划”青年项目; 中国科学院“百人计划”启动项目; 中国科学院地质与地球物理研究所地球与行星物理重点实验室开放课题项目(编号: DQXX201702)

* 通讯作者, E-mail: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn

estimated that the water storage capacity of the Earth's core is about 76.8 times of that of ocean water. Furthermore, we have inferred that the Earth's core could contain about 0.6% of H element.

Keywords: Constitutional water; deep earth; mantle minerals; water storage capacity; the Earth's Core

水是地球区别于太阳系其他行星最为显著的特征之一。正如我们所知,水是生命之源,但地球上的水是从哪里来的,已经存在多久了,是在地球形成初期就存在,还是在地球形成以后,或者是通过太阳系以外的彗星或“湿”的小行星把水带入原本完全干燥的早期地球?人类不断寻找答案。另一方面,液态水在地球上的质量分数(0.024%)却比大陆地壳(角闪岩+麻粒岩)的平均含水量(约1.3%)和海洋地壳(玄武岩+辉长岩)的平均含水量(约1.5%)要少数十倍^[1],或许我们不仅要询问地球上的水来自哪里,还更应该追寻早期地球上的水去哪了?

水(氢)是地球的一种特别组分,相比于 SiO_2 、 MgO 、 CaO 等,水的丰度要小很多,然而只需微量的水就能极大地改变岩石和矿物的诸多物理化学性质以及地球深部的各种地质作用^[2]。在地球内部,水的存在不仅能降低岩石和矿物的熔融温度、地幔岩石的强度和粘度,还制约着地幔的对流模式。水的流动会使板块活动更加活跃,从而成为地震发生的导火索。此外,水的存在可以直接决定含氢矿物的相变、变形、流变性质以及电导率等各种物理化学特性。因此,查明地球内部水的分布、含量与赋存状态等情况是了解地球演化、地球动力学以及研究火山地震机理、地球板块构造运动等最基本的先决条件^[3-5]。

大多数先前关于地球内部水的研究,重点放在水在地幔矿物中的溶解度或溶解机制上,特别是对名义上无水矿物(Nominal Anhydrous Minerals, NAMs)的研究^[6-8]。研究发现,地幔 NAMs 中的微量 H 主要以 OH 的形式赋存于矿物的结构中,即构成了所谓的结构水,水的含量可以从数 ppm 至数千 ppm^[9-11]。虽然 NAMs 中的结构水含量甚微,但它对矿物自身的物理化学性质的影响却很大^[12]。此外,考虑到这些 NAMs 在地球圈层中所占的质量权重,它们构成了地球中最为重要的水储库。谢等^[3]曾以橄榄石和辉石高压相的含水量为依据,对过渡带和下地幔的含水量进行估算,其结果表明地幔水的 74% 以上存在于过渡带和下地幔上部。本文根据近十几年来国内外高温高压实验与地球内部含水性研究的新进展,重新对地幔的储水能力(特别是结构水)进行估算。需要特别说明的是,高温高压实验获得的水溶解度数据是热力学平衡条件下的最大含水量,是真实含水量的上限,本文根据高温高压实验的含水数据,尝试估算了地幔的最大储水能力。此外,本文还从碳质球粒陨石成分的角度,估算地核中 H 元素的可能含量,以讨论地核的含水特性以及整个地球内部的储水能力,以期形成对从“地表-上地幔-地幔过渡带-下地幔-地核”的整个地球水循环过程的初步认识。

1 地表水

从地球表面看,液态水覆盖了超过 70% 的地表面积,影响并控制着岩石和矿物的风化、剥蚀、搬运与沉积。那么地球表面的液态水是如何形成的呢?借鉴月球的研究和陨石熔融实验推断地球最初的演化可能与月球相似,以熔融-去气、原始地壳和原始大气形成作用为主^[13]。因熔融-去气作用进入原始大气的水是如何降落形成海洋的呢?侯等^[14]人的研究认为,原始地壳形成之后遭受强烈的撞击作用,这种作用除了引起地球表面原始地壳遭受强烈的机械破坏以外,大气中尘埃的含量也因此剧增,使地球的透明度大幅度下降,结果使这段时间内地球接受到的太阳辐射大大减少,从而使地球表面和原始大气的温度很快下降,大气中的水蒸气凝结成为液态水,地球表面普遍发生了降水,形成海洋。

根据已有的数据计算得到现代海水的总质量仅占地球总质量($5.97 \times 10^{24} \text{ kg}$ ^[15])的 0.024%^[14],由此推测地表水约为 $1.40 \times 10^{21} \text{ kg}$ 。如果早期地球由碳质球粒陨石组成,其含水约 2%^[16],是现今地表水在地球上的质量分数(0.024%)的 80 倍之多。地球经过长期的演化,俯冲作用可通过含水矿物的形式(如角闪石、绿泥石、金云母和蛇纹石等)将水带进地幔,在这个过程中含水矿物发生脱水,脱出来的水

与硅酸盐结合形成一系列的高密度含水镁硅酸盐(Dense Hydrated Magnesium Silicate, DHMS, 包括 phase A、Super hydrated phase B 和 phase D 等)^[17], 水以这些 DHMS 为载体既可能进入熔体参与岩浆活动返回地表, 也可能进入地幔矿物的晶格中得以保存。现今过渡带内局部富水的环境反映的是俯冲板片携水进入过渡带和过渡带去气脱水作用动态平衡的结果。

2 地幔含水量

通过对天然地幔橄榄岩样品以及高温高压实验合成的上地幔矿物的含水性研究, 发现上地幔矿物只能溶解少量的水^[10-11, 18-19]。最近, Pearson 等人^[20]发现了在金刚石内的林伍德石包裹体的含水量达到 1.5%, 这是地幔过渡带 (MTZ) 含水的最为直接的证据。此外, 高温高压实验测得瓦兹利石和林伍德石的最大储水量可以达到 3%, 因而使得过渡带的最大储水量是地表水的 6~8 倍^[21-22]。水在地幔过渡带矿物中的高溶解度表明, 地幔过渡带在控制全球水循环过程中起到了关键性作用^[23]。尽管水在下地幔矿物中的溶解度很小, 但由于下地幔矿物庞大的体积和质量, 很明显这些矿物总的含水量是远远大于海水量的^[16, 24]。

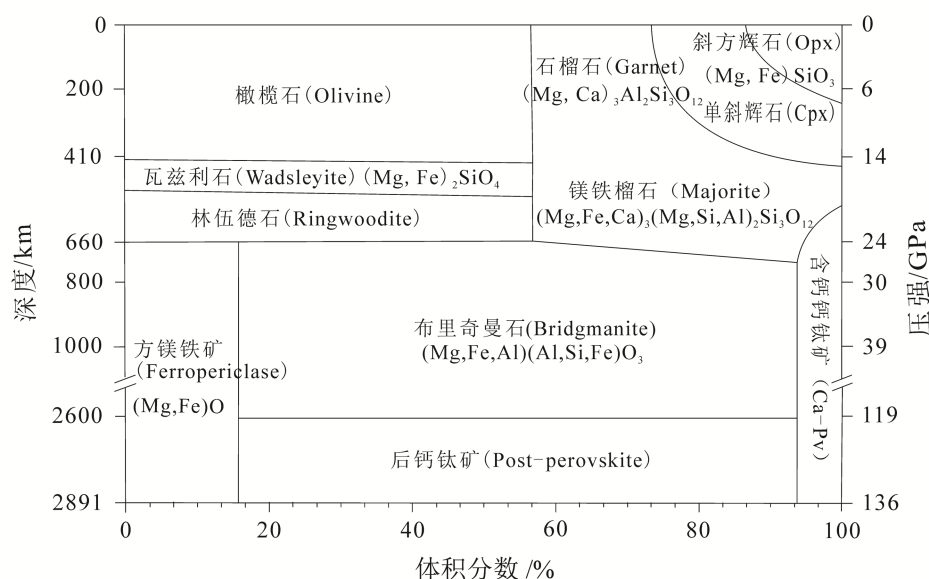


图 1 地幔的结构与矿物组成 (修改自 Frost, 2008)

Fig. 1. Structure and mineral compositions of the mantle (modified from Frost, 2008).

根据 Frost^[25]的地幔结构与矿物组成 (图 1), 上地幔 (35~410 km) 主要由 60% 的橄榄石 (Olivine, Ol), 22% 的石榴石 (Garnet, Grt) 和 18% 的辉石 (Pyroxene, Py) 组成; 地幔过渡带 (410~660 km) 主要由 60% 的瓦兹利石 (Wadsleyite)、林伍德石 (Ringwoodite) 以及 40% 的镁铁榴石 (Majorite, Mj) 组成; 下地幔 (660~2891 km) 主要由 80% 的布里奇曼石 (Bridgmanite), 15% 的方镁铁矿 (Ferropervicite) 以及 5% 的钙-钙钛矿 (Ca-perovskite, Ca-Pv) 组成。而水则以结构水的形式赋存在这些名义上的无水矿物中。根据这些主要地幔矿物所占的比例以及其在深部条件下的密度, 先估算出这些主要地幔矿物的总质量, 再根据水在这些主要地幔矿物中的溶解度, 即可估算出地幔的最大含水量。含水量计算公式: $m_{\text{water}} = m_{\text{mineral}} \times w(\text{H}_2\text{O})$ 。

2.1 上地幔

相对于下地幔, 上地幔较低的温度和压力条件使得它的含水性研究最为详细。主要组成上地幔的矿物有橄榄石, 辉石和石榴子石。前人对天然地幔橄榄石的含水性研究表明, 其结构水的含量 (表示为 H_2O 的质量分数, 下同) 大多都小于 100×10^{-6} ^[9-10]。然而这些含水数据也只能代表地幔最浅部的橄

榄石的含水情况, 因为地幔橄榄岩在上升至地表的过程中会发生一系列的物理化学反应, 导致 H 的扩散丢失等。

高温高压矿物学实验表明, 在 12 GPa、1400 °C 条件下, 橄榄石可溶解 0.4% 的水, 水在橄榄石中的溶解度随着压力的增加而升高, 至上地幔的最底部 (过渡带) 时可溶解 0.5% 的水^[26]。此外, 杨等^[27]的研究发现水在橄榄石中的溶解度还与 C (或 CH₄) 的含量有关, 在相同的条件下, C 的存在会降低水在橄榄石中的溶解度约 2.3 倍。根据地幔的半径以及上地幔矿物相的比例计算得出橄榄石在上地幔的体积约为 $1.07 \times 10^{26} \text{ cm}^3$, 其密度在 410 km (1400 °C, 13.5 GPa) 处为 3.42 g/cm^3 ^[28], 如果考虑温度的影响, 那么在正常的地温梯度下, 橄榄石的平均密度约为 3.40 g/cm^3 , 计算得到橄榄石在上地幔的总质量为 $3.64 \times 10^{23} \text{ kg}$ 。根据 Smyth 等^[30]的橄榄石含水数据 (0.4%), 计算得到橄榄石的最大储水能力近 $1.46 \times 10^{20} \text{ kg}$ 。

来自榴辉岩捕虏体中的单斜辉石往往比来自橄榄岩捕虏体中的单斜辉石的含水量要多一些, 但也只有几十到一千 ppm 的含水量, 而地幔中的斜方辉石的含水量相对于地幔中的单斜辉石来说则要更少一些^[29]。Rauch 和 Keppler^[10]在 10 GPa、1100 °C 下合成的斜方辉石的含水量为 0.1%, 并随着压力以及 Al 含量的增加而增大^[11, 19]。辉石在上地幔的体积约为 $0.39 \times 10^{26} \text{ cm}^3$, 密度为 3.58 g/cm^3 ^[30], 故辉石在上地幔的质量为 $1.39 \times 10^{23} \text{ kg}$, 根据 Rauch 和 Keppler 的含水数据 (约 0.1%), 计算得到辉石的最大储水能力约 $0.14 \times 10^{20} \text{ kg}$ 。

富集钙铝榴石和钙铁榴石端元的天然石榴石的含水量通常为几个 ppm, 要比地幔捕虏体中的石榴石的含水量 (约 200×10^{-6}) 大得多, 但这些含水信息也只能代表浅部地幔石榴石的含水情况^[5]。Withers 等^[31]在 5 GPa、1100 °C 下合成的镁铝榴石的含水量为 0.1%; Mookherjee^[18-19]和 Hauri^[19]在 5~9 GPa 和 1373~1473 K 下, 测得石榴石最大可含水 0.1%。石榴石在上地幔的体积约为 $0.32 \times 10^{26} \text{ cm}^3$, 其平均密度为 3.85 g/cm^3 (石榴石的密度与成分有关, 为 $3.7 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$)^[32-33], 故石榴石的总质量为 $1.23 \times 10^{23} \text{ kg}$, 其最大的储水能力约 $0.12 \times 10^{20} \text{ kg}$ 。

根据地幔矿物相的高温高压实验含水数据 (表 1), 我们计算得到上地幔最大的储水能力约 0.03%, 约为海洋水的 0.12 倍。这个结果与谢等^[2]根据地幔岩主要矿物 (橄榄石) 的含水量估算得出的结果 (0.024%) 十分接近。

表 1 高温高压实验中上地幔矿物相的含水量

Table 1. Water contents of the upper mantle mineral phases found in high temperature and high pressure experiments

压力/GPa	温度/°C	相应深度/km	矿物相名称	含水量/%	参考文献
5~9	1100~1200	<410	石榴石	0.1	[17-19, 30]
10	1100	<410	辉石	0.1	[10, 18]
12	1400	<410	α-橄榄石	0.4	[25, 30]

2.2 过渡带

在 410 km 处, 辉石不再稳定并相变为镁铁榴石, 而橄榄石变为更致密的瓦兹利石, 而后者又在 520 km 处相变为林伍德石, 高温高压矿物学实验是获得这些过渡带矿物含水数据的主要途径。另外也有学者利用电导率等物理方法来获得过渡带矿物的含水数据, 例如 Dai 和 Karato^[34]利用电导率方法推测瓦兹利石含水约 0.2%。

高温高压实验结果表明, 瓦兹利石在地幔过渡带中最大可含 3.3% 的水^[35]。Kohlstedt 等^[23]通过高温高压实验合成的瓦兹利石和林伍德石用傅里叶变换红外光谱技术分别测得其含水量为 2.4% 和 2.7% (表 2), 该研究还发现, 水在瓦兹利石中的溶解度随温度的升高而降低。但关于压力对水在瓦兹利石中溶解度的影响, 不同的学者持有不同的观点。Litasov 和 Ohtani^[36]的研究发现在 1600 °C 时, 15 GPa 条件下瓦兹利石的含水量为 0.5%, 明显高于 16 GPa 下的 0.3%, 而 Kawamoto 等^[37]则认为压力对水在瓦兹

利石中的溶解度并无影响。根据地幔过渡带的半径以及地幔过渡带内的矿物相比比例, 计算得出瓦兹利石在地幔过渡带的体积约为 $3.01 \times 10^{25} \text{ cm}^3$, 瓦兹利石的平均密度为 3.60 g/cm^3 ^[38], 其总质量为 $1.08 \times 10^{23} \text{ kg}$, 再根据 Kohlstedt 等的瓦兹利石含水数据 (2.4%), 计算得到瓦兹利石总的储水能力约 $2.59 \times 10^{21} \text{ kg}$ 。

Pearson 等^[20]最近发现了金刚石包裹体中含有林伍德石, 利用傅里叶变换红外光谱测得其含水约 1.5%; Katayama 等^[39]认为林伍德石的最大储水能力为 2%, 由此得到过渡带的储水能力是地表含水量的 8 倍; 而 Ohtani^[24]却认为在正常的地温梯度下, 林伍德石的储水能力为 0.5%~1%, 进而得到过渡带的储水能力仅是地表含水量的 2~4 倍。同样, 林伍德石的含水量随温度的升高而降低^[36], 而压力对水在林伍德石中的含量影响很小^[40]。林伍德石在地幔过渡带中的体积约为 $3.53 \times 10^{25} \text{ cm}^3$, 密度为 3.84 g/cm^3 ^[38], 总质量为 $1.36 \times 10^{23} \text{ kg}$ 。此处根据 Kohlstedt 的林伍德石的含水数据 (2.7%), 计算得到林伍德石总的储水能力约 $3.67 \times 10^{21} \text{ kg}$ 。

水在镁铁榴石的溶解度相对于在瓦兹利石和林伍德石中要小很多。Bolfan-Casanova^[21]和 Katayama^[39]等的镁铁榴石的含水性研究表明, 镁铁榴石大约只含有几百 ppm 的水。而在南非金伯利岩中发现的石榴石包裹体也只含水几百 ppm, 这些石榴石的前身就是镁铁榴石。在此我们取镁铁榴石含水 500×10^{-6} , 即 0.05%, 镁铁榴石在地幔过渡带中的体积约为 $4.36 \times 10^{25} \text{ cm}^3$, 其密度在 18 GPa、1000 K 左右时为 3.90 g/cm^3 ^[41], 故镁铁榴石在过渡带的总质量为 $1.7 \times 10^{23} \text{ kg}$, 总储水能力约 $0.09 \times 10^{21} \text{ kg}$ 。

同样需要特别说明的是, 过渡带是局部富水的 (例如 Meier 等^[42]从地震波速度的异常和过渡带的宽度推断出的水分布: 西太平洋和东亚以下的贫水的过渡带以及中太平洋的富水的过渡带), 过渡带富水的样品可能就来自于这些水饱和的区域。Houser^[43]假设过渡带富水的区域占整个过渡带的 5%~30%, 则过渡带的储水能力约为海洋水的 1~2 倍。根据我们的估算, 地幔过渡带最大的储水能力约 1.53%, 约为海洋水的 4~5 倍。地幔过渡带是一个潜在的巨大的水储库, 在全球的水循环过程中起到至关重要的作用。

2.3 下地幔

下地幔主要由 80% 的布里奇曼石 (Mg-Pv), 15% 的方镁铁矿和 5% 的钙-钙钛矿 (Ca-Pv) 组成, 目前研究仅探明, 水在这些矿物中的溶解度要比在地幔过渡带矿物 (瓦兹利石和林伍德石) 中的溶解度小很多 (表 2)。但现阶段关于水在这些下地幔矿物中的溶解度的研究还存在很大的争议。例如 Murakami^[16]对下地幔布里奇曼石、方镁铁矿和钙-钙钛矿的含水性研究表明这些矿物中水的溶解度高达 0.19%~0.38%, 但 Bolfan-Casanova 等^[21, 44]的进一步的研究发现这些高的含水量很可能是由实验产物中的流体包裹体或 Super hydrous phase B 等造成的, 事实上结构水在这些矿物中的溶解度几乎低得可以忽略。而 Litasov 等^[45]对含铝的布里奇曼石的研究发现其水溶解度可达 $1400 \times 10^{-6} \sim 1800 \times 10^{-6}$, 表明布里奇曼石的含水量极大地依赖其成分。

表 2 高温高压实中地幔矿物的含水量

Table 2. Water contents of mantle minerals in high temperature and high pressure experiments

压力/GPa	温度/°C	相应深度/km	矿物名称	含水量/%	参考文献
14~15	1100	410~520	瓦兹利石	2.4	[23]
19.5	1100	520~660	林伍德石	2.7	
25.5	1600~1650	>660	布里奇曼石	0.2	[16]
			方镁铁矿	0.19	
			钙-钙钛矿	0.38	

现阶段下地幔矿物的含水性研究表明, 除了可能富含 Al 的布里奇曼石、方镁铁矿和钙-钙钛矿外, 水在布里奇曼石中的溶解度通常较低 ($< 1000 \times 10^{-6}$)^[21, 46-48]。有一些间接证据表明水会进入下地幔中, 例如 Pamato 等^[49]的研究发现含铝的 phase D 相在 2000°C、26 GPa 下稳定存在, 并可以与 phase Egg 相

在 1900 K、26 GPa 下共存。此外，下地幔顶部附近和核-幔边界附近的超低速区的存在，一种可能的解释是这些低速区对应于部分熔融的区域，如果这些低速区域是由部分熔融引起的，则可能存在一些水，或者水可以储存在地幔最低部位中的含铝的布里奇曼石中^[48, 50]。

不仅高温高压实验很难限制下地幔矿物的含水量，地球物理观测得到的数据也无法直接用来推测和约束下地幔高温高压下的含水情况。下地幔的含水量的研究还存在很大的争议。根据 Bodnar^[1]和 Nestola^[51]的估算，下地幔的储水能力是海洋的 0.2~4.3 倍。我们按照下地幔 80%的布里奇曼石含水约 800×10^{-6} ，11%的方镁铁矿含水约 2000×10^{-6} 和 8%的钙-钙钛矿含水约 3500×10^{-6} 以及 1%的含水矿物相含水约 20000×10^{-6} 进行估算，得出下地幔平均含水约 1340×10^{-6} （相关含水量数据来自文献[46]），根据下地幔的质量占地球总质量的 49.2%，即 2.94×10^{24} kg^[15]，计算得到下地幔的储水能力约为海洋水的 2.8 倍（表 3）。根据以上地幔矿物的高温高压水溶性实验，我们计算得出整个地幔的平均储水能力约 0.26%，总储水量是海洋水的 7~8 倍。

通常不同的实验给出的地幔矿物的储水能力相差很大，为了更加准确地估计地球内部的储水能力，基于这种差别来分别估计是很有必要的。但目前并没有系统地研究温度、压力和水的逸度等对地幔矿物储水能力的影响。尤其是下地幔，其主要矿物相的储水能力目前还存在很大的争议，现阶段还没有高温高压实验可以表明，下地幔矿物的储水能力是如何随温度和压力变化的。因此，为了更好的估计地幔的储水能力，还需要做更进一步的工作。

表 3 地幔各层圈的储水能力

Table 3. Water storage capacity in each layer of the mantle

层圈	深度/km	各层圈的储水能力/kg	各层圈储水能力的占比/%	各层圈的储水能力与海洋水的比值
上地幔	35~410	1.72×10^{20}	1.64	0.12
过渡带	410~660	6.35×10^{21}	60.70	4.54
下地幔	660~2891	3.94×10^{21}	37.66	2.81

3 地核的含水特性

地核主要由铁镍合金（镍占 5%~10%）组成，其平均密度约为 10.7 g/cm^3 。在相同的温度和压力条件下，地核的密度比纯铁或铁镍合金的密度小 8%~10%，由此推断地核除了铁镍合金以外，至少还由 8%~10%的“轻”元素（原子序数低于 Fe 的元素，2%~3%聚集于内核，6%~7%聚集于外核）组成，例如 C、H、O、S、Si 和 Mg 等^[52-53]。这些“轻”元素在太阳系内应该有很大的丰度，并能够在合适的温度和压力条件下（地核分离的温度和压力）溶于 Fe。

Allègre 等^[54]根据陨石和地幔的化学成分认为，为了解释地震学确定的地核密度的缺陷（约 10%），需要的地核化学组成如下： $w(\text{Fe})=80\%$ 、 $w(\text{Ni})=5\%$ 、 $w(\text{S})=7.3\%$ 、 $w(\text{S})=2.3\%$ 、 $w(\text{O})=4\%$ 以及 1.4%的其他“轻”元素（如 C、H 等）。由于 O 在任何条件下都不易溶而被排除，但最近的研究认为地核至少存在 $(1.6 \pm 0.3)\%$ 的 O^[55]。而 H 所具有的高挥发性使其被忽略，然而 H 是宇宙中含量最丰富、地球内部分布最广的元素之一，在合适的温度和压力条件下也可能进入地核，与铁形成合金。

毛河光等^[56]通过 X 射线衍射和金刚石对顶砧的方法发现在下地幔条件下，含水矿物中的水分子的稳定性下降，氢元素因此从水中分离，以氢气的形式释放出来，并可能向地幔上方迁移，或者可能向下迁移进入地核。此外，Okuchi^[57]通过铁与水的高温高压实验发现液态铁（铁水）可以溶解约 4%的 H；Ohtani^[24]和 Saxena^[58]也从高温高压实验中合成铁的氢化物（ FeH_x ），并发现这些 FeH_x 在 1700 °C、84 GPa 下可稳定存在。

Nomura 等^[59]通过实验观察到核幔边界（CMB）处地幔固相线温度比以前认为的低 400 K，而认为外地核的熔点只有通过大量存在于外地核的 H 而得到降低，进而推断出外地核的含水量将会是海洋液

态水质量的 80 倍之多。在不考虑其它“轻”元素贡献的情况下, Bazhanova 等^[60]利用第一性原理计算方法理论预测了内地核高压条件下 Fe-H 的不同结构稳定相, 并预测为了使得内地核的密度比纯铁的密度小 8%~10%, 内地核中大约需要赋存 0.4%~0.5% 的氢元素。

关于地核内的 H 以及地核的含水特性, 目前还存在很多不确定性。一方面无法直接从地核取样观察, 另一方面采用高温高压实验来实现地核的温压条件具有极大的挑战性, 地核的 H 含量很难得到证实。我们可以通过 H 与 H₂O 的质量关系, 将地核内的含 H 量折算成相应的含“水”量。虽然地核含“水”并不是指地核含有实际意义上的水 (H₂O), 而是指在地核条件下, H 主要与 Fe 以各种配比结合形成铁氢合金。我们基于 Murakami^[16]的早期地球含水约为 2% 的前提, 再根据地表水与地幔水的储量, 对地核的储水能力 (或 H 含量) 可以做出定量估计。如果早期地球上的水 (或还原性 H) 未发生逃逸而是进入并存储于地球内部, 我们可以做如下估算:

早期地球的总含水量=地球总质量×2%=119.4×10²¹ kg, 再减去地表水与地幔水之和 (11.86×10²¹ kg), 即可得到地核的含水量约为 107.54×10²¹ kg, 这相当于海洋水的 76.8 倍。该计算结果与 Nomura 等^[59]通过实验观察方法得到的地核的储水能力 (约 80 倍于海洋水) 非常接近。此外, 我们还根据已得到的地核的储水能力以及 H 与 H₂O 的摩尔浓度关系, 进一步得出地核中 H 元素的含量约为 11.95×10²¹ kg, 约占地核总质量的 0.6%。如果 H 在内外地核中有着类似的分配特性 (例如 Si 和 S), 那么这个结果又与 Bazhanova 等^[60]根据 Fe-H 在地核条件下的密度计算得到的结果 (地核中 H 的含量 0.4%~0.5%) 相接近。

此外, 我们还根据地核中 H 的含量, 将其折算为相应的 H₂O 含量, 并绘制了全球 H₂O 的总含量与地核中 H 含量的关系图 (图 2)。虽然“地核含水”现阶段还只是个概念, 目前并没有任何直接证据表明地核是含水的, 但已经有很多关于 Fe-H 在高温高压下的性质的研究了, 这对探索地球内部化学环境, 地球上水的起源以及核幔边界水的分布都具有重要的科学意义^[61]。

4 总结与讨论

本文根据近年来高温高压实验与地球内部含水性研究的进展, 对地幔的储水能力 (特别是结构水) 进行了估算, 并尝试探索了地核中 H 元素的含量, 以估算地球内部各个层圈的储水能力, 得到以下几点结论:

1) 上地幔平均含水约 0.03%, 其储水能力约为海洋水的 0.12 倍, 水在地幔过渡带矿物中的高溶解度 (约 1.53%) 使得地幔过渡带的最大储水能力约为海洋水的 4~5 倍。下地幔矿物的平均含水量相对较低 (约 0.13%), 但由于下地幔庞大的体积和质量, 使得其储水能力约为海洋水的 2~3 倍, 整个地幔平均含水约 0.26%, 其储水能力约为海洋水的 6~8 倍。

2) 基于 Murakami 关于地球起源于碳质球粒陨石其含水量约 2% 的结论, 如果早期地球上的水 (或还原性 H) 未发生逃逸而是全部进入地球内部, 我们计算得出地核的储水能力约为海洋水的 76.8 倍, 进而推断地核中可能含有 0.6% 左右的 H 元素。

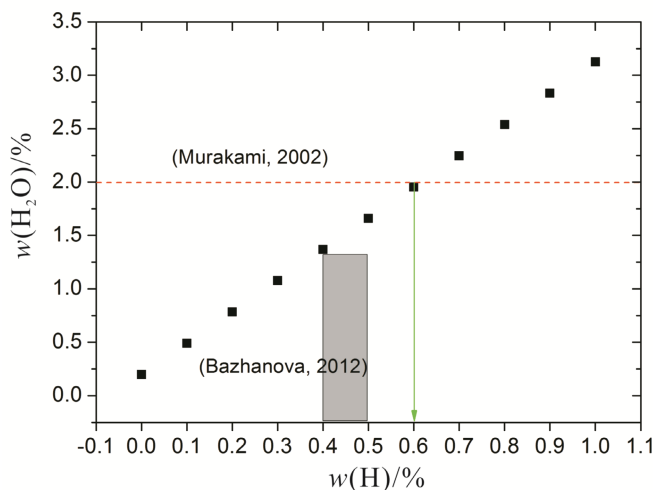


图 2 地核 H 含量与全球 H₂O 含量的关系

Fig. 2. The relationship between the H content in the Earth's core and the global H₂O content.

尽管本文并未考虑大气圈、地壳含水变质矿物、地球深部的熔体及流体等含水相对全球含水量的贡献。我们仍然非常惊讶于我们计算所发现的地核储水能力以及地核中 H 的含量。我们认为一方面,如果早期地球上的水(或还原性 H)发生了部分逃逸,则进入地球内部的水以及地核的储水能力(H的含量)都会相应的变小;另一方面,我们可能严重低估了地幔的储水能力,特别是下地幔的储水能力。最近 Toru Inoue 对下地幔含铝的布里奇曼的研究发现其含水量约为 0.8%,由此推测下地幔的储水能力是海洋水的 14 倍之多。

本文对于地核储水能力的估计,主要源自于 Murakami 的碳质球粒陨石模型,因此该模型的早期地球的含水量直接决定地核储水能力的大小。但如果该模型本身存在很大的误差,甚至对于地球总体成分也存在较大争议时,那么估算地核的储水能力就需要另辟蹊径了。但有趣的是,我们利用该模型来估计地核的储水能力不仅与 Nomura^[59]等通过实验观察方法得到的地核的储水能力相当,还与 Bazhanova^[60]等根据理论计算方法间接得到的地核的储水能力相接近,即从地球化学的角度和从理论计算的角度都很好的证明了该模型对地核储水能力估计的适用性。此外,早期地球上的水(或还原性 H)是否发生了逃逸,逃逸了多少等,这是利用该模型来估算地核储水能力的最大的不确定性。我们不妨假设早期地球上的水逃逸了一半(1%),即地球上仅保存了 1%的水,那么由此估算得出地核的储水能力仍为海洋水的 34 倍之多。Murakami 的碳质球粒陨石模型也许不能精确地给出地核的 H 含量以及地核的储水能力,但该模型却很好的支持了地核是一个潜在的最大的储水层,即地球上绝大部分的水可能以 H 的形式保存于地核中。

高温高压实验是了解深部地球水的种类、分布、储量和效应等的强有力手段。近年来,通过高温高压实验,关于硅酸盐地幔中水对部分熔融,电导性质和流变强度等物理、化学和动力学性质及其影响的研究已经取得了一系列重要进展,极大地丰富了人们对深部地球水循环的认识^[62]。除了高温高压实验方法以外,深部地球的含水特性也可以通过理论计算的方法获得。基于理论地球化学的分子模拟技术和第一性原理计算可以从微观理论角度探索地球内部结构水在地幔矿物中的微结构,赋存机制,矿物形变以及对矿物流变性和地幔地球动力学效应。我们课题组通过理论计算成功模拟了上地幔含水橄榄石的微观结构和赋存机制,以及 Li 和 3 价 Al 对橄榄石含水量的影响等^[63-64]。相比较高温高压实验研究,理论计算更容易模拟高温高压条件,且能更完整地提供硅酸盐矿物在高温高压条件下的特征^[65]。遗憾的是理论计算方法至今尚未给出合理的地幔矿物含水量的有效计算途径。

虽然高温高压实验技术和理论计算方法极大地促进了深部地球的含水性研究,但至今仍然存在很多未解决的问题,例如:1)水在矿物中的赋存机制。虽然大量研究已经证实了 Al 元素能大大增强下地幔矿物的含水性,但对于主量元素 Fe 在下地幔硅酸盐矿物含水性质的作用却还认识不足;2)下地幔的真实含水情况。当前不仅对主要的下地幔矿物的含水性研究还普遍存在争议,对下地幔后钙钛矿的含水性研究也非常匮乏;3)地核氢元素的含量与循环。布里奇曼石和后钙钛矿中的结构水会不会以游离态 H 的形式释放出来,这种释放出来的游离态的氢与金属铁有什么地球化学作用?另外,从地球演化的角度来看,是地幔矿物中释放出来的 H 向下进入地核,还是地核里大量存在的 H 与金属铁分离并上升以离子或者结构水的形式进入矿物的晶格间隙中?因此,探明地球内部的含水量和氢循环,不仅对进一步认识地球上水的演化、氧逸度,及其引发的地幔熔融作用和动力学过程,而且对探究地球的早期分异和太阳系及其它类地星体上的水等方面都将有着重要启示。为了更好的限制地球内部各个层圈的储水能力,特别是下地幔和地核的储水能力,需要更好的方法与模型来约束。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所计算机模拟实验室(Computer Simulation Lab, IGGCAS)和国家超算深圳中心提供的计算资源和相关软件。

参 考 文 献:

- [1] BODNAR R J, AZBEJ T, BECKER S P, et al. Whole Earth geohydrologic cycle, from the clouds to the core: The distribution of water in the dynamic Earth system[J]. *Geological Society of America Special Papers*, 2013, 2500(13): 431-461.
- [2] KARATO S I. Water distribution across the mantle transition zone and its implications for global material circulation[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2011, 301(3/4): 413-423.
- [3] 谢鸿森, 侯渭, 周文戈. 地幔中水的存在形式和含水量[J]. *地学前缘*, 2005, 12(1): 55-60.
- [4] 杨翠平, 金振民, 吴耀. 地幔转换带中的水及其地球动力学意义[J]. *地学前缘*, 2010, 17(3): 114-126.
- [5] 夏群科, 杨晓志, 郝艳涛, 等. 深部地球中水的分布和循环[J]. *地学前缘*, 2007, 14(2): 10-23.
- [6] SMYTH J R, JACOBSEN S D. Nominally anhydrous minerals and earth's deep water cycle[J]. *Earths Deep Water Cycle*, 2016, 168: 13-27.
- [7] NI H, ZHANG Y F, MAO Z, et al. Distribution, cycling and impact of water in the Earth's interior[J]. *National Science Review*, 2017(6).
- [8] NISHI M, IRIFUNE T, TSUCHIYA J, et al. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 7(3): 224-227.
- [9] BELL D R, ROSSMAN G R. Water in Earth's Mantle: The Role of Nominally Anhydrous Minerals[J]. *Science*, 1992, 255(5050): 1391-1397.
- [10] BELL D R. Abundance and Partitioning of OH in a High-pressure Magmatic System: Megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa[J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45(8): 1539-1564.
- [11] RAUCH M, KEPPLER H. Water solubility in orthopyroxene[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 2002, 143(5): 525-536.
- [12] 夏群科, 陈道公, 支霞臣, 等. 名义上无水的地幔矿物中结构水的研究进展[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(5): 452-457.
- [13] 侯渭. 球粒陨石的熔融分异过程和地球的初期演化[J]. *中国科学: 化学生命科学地学*, 1992(4): 414-420.
- [14] 侯渭, 谢鸿森. 试论地球演化历史中水的总体行为[J]. *地球科学进展*, 1996, 11(4): 350-355.
- [15] ANDERSON D L, OLSON P. New theory of the Earth[J]. *Physics Today*, 2008, 61(4): 452-453.
- [16] MURAKAMI M. Water in Earth's Lower Mantle[J]. *Science*, 2002, 295(5561): 1885-1887.
- [17] 叶宇. 俯冲带及转换带中含水硅酸盐矿物的晶体结构和状态方程[J]. *中国科学: 地球科学*, 2016(3): 313-328.
- [18] HAURI E H, GAETANI G A, GREEN T H. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2006, 248(3/4): 715-734.
- [19] MOOKHERJEE M, KARATO S I. Solubility of water in pyrope-rich garnet at high pressures and temperature[J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(3): 202-217.
- [20] PEARSON D G, BRENNER F E, NESTOLA F, et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond[J]. *Nature*, 2014, 507(7491): 221.
- [21] BOLFANCASANOVA N, KEPPLER H, RUBIE D C. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2000, 182(3): 209-221.
- [22] INOUE T, WADA T, SASAKI R, et al. Water partitioning in the Earth's mantle[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 2010, 183(1/2): 245-251.
- [23] KOHLSTEDT D L, KEPPLER H, RUBIE D C. Solubility of water in the α , β , and γ , phases of (Mg,Fe)₂SiO₄[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 1996, 123(4): 345-357.
- [24] OHTANI E. Water in the mantle[J]. *Elements*, 2005, 1(1): 25-30.
- [25] FROST D J. The Upper Mantle and Transition Zone. *Elements*, 2008, 4(3): 171-176.
- [26] SMYTH J R, FROST D J, Nestola F, et al. Olivine hydration in the deep upper mantle: Effects of temperature and silica activity[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(15): 311-324.
- [27] YANG X, LIU D, XIA Q. CO₂-induced small water solubility in olivine and implications for properties of the shallow mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 403: 37-47.
- [28] BENZ H M, VIDALE J E. Sharpness of upper-mantle discontinuities determined from high-frequency reflections[J]. *Nature*, 1993, 365(6442): 147-150.
- [29] ROSSMAN G R. Studies of OH in nominally anhydrous minerals[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1996, 23(4/5): 299-304.
- [30] CHEN G, COOKE J A, GWANMESIA G D, et al. Elastic wave velocities of Mg₃Al₂Si₃O₁₂-pyrope garnet to 10 GPa[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(3): 384-388.
- [31] WITHERS A C, WOOD B J, CARROLL M R. The OH content of pyrope at high pressure[J]. *Chemical Geology*, 1998, 147(1/2): 161-171.
- [32] PAVESE, A, DIELLA V, PISCHEDDA V, et al. Pressure-volume-temperature equation of state of andradite and grossular, by high-pressure and -temperature powder diffraction[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2001, 28(4): 242-248.
- [33] WANG Y, WEIDNER D J, ZHANG J, et al. Thermal equation of state of garnets along the pyrope-majorite join[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 1998, 105(1): 59-71.
- [34] DAI L, KARATO S I. Electrical conductivity of wadsleyite at high temperatures and high pressures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287(1/2): 277-283.

- [35] SMYTH J R . A crystallographic model for hydrous wadsleyite (β - Mg_2SiO_4): An ocean in the Earth's interior?[J]. *American Mineralogist*, 1994, 79:1021-1024.
- [36] LITASOV K, OHTANI E. Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite- H_2O system up to 25 GPa[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, 30(3): 147-156.
- [37] KAWAMOTO T. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1996, 142(3): 587-592.
- [38] INOUE T, WEIDNER D J, NORTHRUP P A, et al. Elastic properties of hydrous ringwoodite (γ -phase) in Mg_2SiO_4 [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1998, 160(1): 107-113.
- [39] KATAYAMA I. Water solubility in majoritic garnet in subducting oceanic crust[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(22): 2155.
- [40] OHTANI E, MIZOBATA H, Yurimoto H. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems Mg_2SiO_4 - H_2O and MgSiO_3 - H_2O at pressures up to 27 GPa[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2000, 27(8): 533-544.
- [41] IRIFUNE T, HIGO Y, INOUE T, et al. Sound velocities of majorite garnet and the composition of the mantle transition region.[J]. *Nature*, 2008, 451(7180): 814-817.
- [42] MEIER U, TRAMPERT J, CURTIS A. Global variations of temperature and water content in the mantle transition zone from higher mode surface waves[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 282(1-4): 91-101.
- [43] HOUSER C. Global seismic data reveal little water in the mantle transition zone[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 448: 94-101.
- [44] BOLFAN-CASANOVA N, KEPPLER H, RUBIE D C. Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(17): 169-172.
- [45] LITASOV K, OHTANI E, LANGENHORST F, et al. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211(1-2): 189-203.
- [46] OHTANI E. Hydrous minerals and the storage of water in the deep mantle[J]. *Chemical Geology*, 2015, 418: 6-15.
- [47] PANERO W R, PIGOTT J S, REAMAN D M, et al. Dry (Mg,Fe) SiO_3 perovskite in the Earth's lower mantle[J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 2015, 120(2): 894-908.
- [48] TOWNSEND J P, TSUCHIYA J, BINA C R, et al. Water partitioning between bridgmanite and postperovskite in the lowermost mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 454: 20-27.
- [49] PAMATO M G, MYHILL R, BOFFA BALLARAN T, et al. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate[J]. *Nature Geoscience*, 2014, 8(1): 75-79.
- [50] WALTER M J, THOMSON A R, WANG W, et al. The Stability of Hydrous Silicates in Earth's Lower Mantle: Experimental constraints from the System $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *Chemical Geology*, 2015, 418: 16-29.
- [51] NESTOLA F, SMYTH J R . Diamonds and water in the deep Earth: a new scenario[J]. *International Geology Review*, 2016, 58(3): 263-276.
- [52] ALFÈ D, GILLAN M J, PRICE G D. Temperature and composition of the Earth's core[J]. *Contemporary Physics*, 2007, 48(2): 63-80.
- [53] O'ROURKE, JOSEPH G, STEVENSON D J. Powering Earth's dynamo with magnesium precipitation from the core[J]. *Nature*, 2016, 529(7586): 387-389.
- [54] WASHINGTON H S. The chemical composition of the earth[J]. *Earth Planet.sci.lett*, 1995, 134(3/4): 515-526.
- [55] FISCHER R A, NAKAJIMA Y, CAMPBELL A J, et al. High pressure metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 177-194.
- [56] HU Q, KIM D Y, LIU J, et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(7): 1498-1501.
- [57] OKUCHI, T. Hydrogen Partitioning into Molten Iron at High Pressure: Implications for Earth's Core[J]. *Science*, 1997, 278(5344): 1781-1784.
- [58] SAXENA S K, LIERMANN H P, SHEN G. Formation of iron hydride and high-magnetite at high pressure and temperature[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 2004, 146(1): 313-317.
- [59] NOMURA R, HIROSE K, UESUGI K, et al. Low Core-Mantle Boundary Temperature Inferred from the Solidus of Pyrolite[J]. *Science*, 2014, 343(6170): 522-525.
- [60] BAZHANOVA Z G, OGANOV, A R, & GIANOLA O. Fe-C and Fe-H systems at pressures of the Earth's inner core. *Physics-Uspeski*, 2012, 55(5), 489-497.
- [61] GENDA H. Origin of Earth's oceans: An assessment of the total amount, history and supply of water[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(1): 27-42.
- [62] 杨晓志. 高温高压实验和硅酸盐地幔中的水[J]. 中国科学: 地球科学, 2016, 46(3):39-52.
- [63] ZHANG F, WRIGHT K. Coupled (H^+ , M^{3+}) substitutions in forsterite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(20): 5958-5965.
- [64] ZHANG F, WRIGHT K. Coupled (Li^+ , Al^{3+}) substitutions in hydrous forsterite[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(2/3): 425-429.
- [65] 吴忠庆, 王文忠. 矿物高温高压下弹性的第一性原理计算研究进展[J]. 中国科学: 地球科学, 2016(5): 22-57.