

文章编号: 1000-4734(2022)04-0440-13

单斜辉石的流变学性质及其影响因素

王晓宁^{1,2}, 宋茂双^{1,3*}, 李建峰^{1,3}, 王宝云^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640)

摘要: 单斜辉石作为大陆下地壳以及上地幔岩石的重要组成矿物, 其在高温高压条件下的流变行为已有大量的实验研究。本文在综述以往对单斜辉石流变实验研究的基础上, 讨论了影响其流变行为的各种因素及其地质意义, 并指出了现存的问题及今后的研究趋势。影响单斜辉石流变性质的因素主要有流体(包括水和熔体)、粒度、化学成分、氧逸度以及温度与压力条件等。微量结构水可以显著增大单斜辉石单晶和多晶集合体的蠕变速率, 降低其流变强度。熔体对单斜辉石强度的影响与熔体的含量和分布状态有关, 呈三联点分布于矿物颗粒间的熔体对样品强度影响较小, 只有当熔体呈薄膜状湿润颗粒边界时, 熔体的弱化作用才显著。粒度主要影响单斜辉石的变形机制, 单斜辉石集合体晶粒粒度的减小会促使变形机制由位错蠕变转变为扩散蠕变, 较细粒的单斜辉石在扩散蠕变域内的应力与粒度呈线性负相关, 而在位错蠕变域, 应力与粒度无明显相关性。关于铁含量对单斜辉石的影响尚未有直接的实验研究, 而对比前人在相同实验条件下采用不同铁含量的单斜辉石的扩散蠕变实验研究显示, 单斜辉石中铁含量与蠕变速率可能呈正相关。氧逸度的升高对单斜辉石单晶的蠕变强度有轻微的弱化作用, 而关于氧逸度对单斜辉石集合体流变性质的影响尚未有直接的定量研究。另外, 以往对单斜辉石的实验研究多采用下地壳来源的样品作为研究对象, 而对于上地幔来源的单斜辉石研究较少, 为了准确约束上地幔的流变行为, 需要对幔源单斜辉石开展高温高压变形实验研究。

关键词: 单斜辉石; 流变性质; 位错蠕变; 扩散蠕变; 影响因素

中图分类号: P579 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.041

第一作者简介: 王晓宁, 女, 1993年生, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: 1109183879@qq.com

Rheological properties of clinopyroxene and their influence factors

WANG Xiao-ning^{1,2}, SONG Mao-shuang^{1,3*}, LI Jian-feng^{1,3}, WANG Bao-yun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Clinopyroxene is an important component mineral of continental lower crust and upper mantle rocks. The rheological behavior of clinopyroxene under conditions of high temperature high pressure (in the lithosphere environment) has been clarified by a large number of experimental studies. On the basis of summarizing previous studies of the rheological experiments of clinopyroxene, we have discussed various factors that had influenced rheological properties of clinopyroxene and their geological applications, also have pointed out the existing problems and the future research trends in this field. Main factors influencing rheological properties of clinopyroxene are fluid (including water and melt), grain size, chemical composition, oxygen fugacity, temperature, pressure, and so on. Of the factors, a small amount of textural water can significantly increase the creep rate but decrease the rheological strength of single crystal and polycrystalline aggregates of clinopyroxene. The effect of melt on the strength of clinopyroxene is dependent on its content and distribution. The melt distributed among mineral particles as a triple point has little influence on the strength of sample,

收稿日期: 2021-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41874107; 42172243)

* 通讯作者, E-mail: msong@gig.ac.cn

while the weakening effect of melt is more obvious only when the melt distributed in the form of thin film wetting grain boundaries. The grain size mainly influences the deformation mechanism of clinopyroxene. The reduction of crystal grain size of clinopyroxene aggregate will cause the deformation mechanism to change from dislocation creep to diffusion creep, e.g., in diffusion regime, the flow stress has negative linear correlation with grain size of fine grained clinopyroxene, yet in dislocation regime, the creep strength is independent on grain size of clinopyroxene. There is no direct experimental study on the effect of iron content on clinopyroxene. The comparison among previous researches of diffusion-creep experiments of clinopyroxenes with different iron contents under the same experimental conditions shows that the iron content in clinopyroxene may be positively correlated with creep rate. The increase of oxygen fugacity can slightly weaken the creep strength of clinopyroxene single crystal, though there is no direct quantitative study on the effect of oxygen fugacity on the rheological properties of clinopyroxene aggregates yet. Moreover, the lower crust derived clinopyroxenes were commonly selected as experimental objects by previous researches, while the upper mantle sourced clinopyroxenes were limitedly studied. In order to accurately constrain the rheological behavior of upper mantle, it is necessary to conduct deformation experiments of the mantle derived clinopyroxene under high temperature and high pressure.

Keywords: Clinopyroxene; rheological property; dislocation creep; diffusion creep; influence factors

地球内部的动力学过程（如海底扩张、地幔对流、板块俯冲以及岩石圈拆沉）与地球内部物质在高温高压环境条件下的塑性变形密切相关，因此在建立地球内部动力学模型时，需要用表征地球内部物质流变性质的流变方程来模拟其流变行为^[1-4]。在地球内部的各个圈层中，大洋与大陆岩石圈的流变性质在板块构造的动力学演化过程中具有尤其重要的意义。单斜辉作为岩石圈内部岩石（如辉长岩、麻粒岩、辉绿岩、榴辉岩、辉石岩和橄榄岩）的主要组成矿物^[5-7]，它的相对流变强度及其在岩石中的分布特征对岩石圈内部岩石的变形行为会产生显著影响，特别是在单斜辉石富集的区域，如某些高级变质核杂岩、下地壳韧性剪切带以及俯冲带上覆地幔楔。因此，查明单斜辉石在高温下的蠕变行为，厘定其在不同条件下的流变参数，可以为深入认识地球内部动力学问题提供准确的实验约束，进而对一些地质现象进行合理的解释。

1 单斜辉石流变性质研究进展

实验研究和对天然单斜辉石变形的显微结构研究显示^[8-9]，伴随有动态重结晶的位错蠕变是该矿物的重要变形机制，而对于出露于地表的下地壳超糜棱岩剪切带中的细粒（< 50 μm）单斜辉石，其变形主要受扩散蠕变机制制约。对于位错蠕变或是扩散蠕变变形的岩石或矿物，其流变行为一般都遵循幂律蠕变规律^[10]，因此对单斜辉石单晶或多晶集合体的流变性质可以通过幂律本构方程来表征，表达公式如下：

$$\dot{\varepsilon} = A \sigma^n d^m f(\text{H}_2\text{O})^r \mathcal{A}(\text{O}_2)^k \exp[-(Q + pV^*)/RT] \quad (1)$$

式中 $\dot{\varepsilon}$ 为应变速率 (s^{-1})； A 为指前因子； σ 为差应力 (MPa)； n 为应力指数； d 为粒度 (μm)； m 为粒度指数； $f(\text{H}_2\text{O})$ 为水逸度 (MPa)； r 为水逸度指数； $\mathcal{A}(\text{O}_2)$ 为氧逸度 (MPa)； k 为氧逸度指数； Q 为活化能 (kJ/mol)； p 为围压 (MPa)； V^* 为活化体积 (cm^3/mol)； R 为气体常数 ($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)； T 为热力学温度 (K)。

高温高压变形实验是研究岩石与矿物流变性质最直接有效的手段。长期以来，为了了解单斜辉石的流变行为，许多研究学者利用恒载装置、Paterson 气体介质以及 Griggs 固体介质高温高压变形实验装置对单斜辉石（特别是 Sleaford Bay 单斜辉石）单晶^[11-17]和多晶集合体^[18-23]的流变性质开展了大量的高温高压实验研究，获得了单斜辉石在不同实验条件下的流变参数。这些研究结果为许多地质现象（如软流圈的成因）的解释和地球内部动力学（如地幔对流）的模拟提供了有效的实验依据与数据支持。下面我们将先从位错蠕变和扩散蠕变两个方面阐述单斜辉石流变性质的研究现状。

1.1 位错蠕变

在一定的应力驱动下，矿物晶体内部的位错通过位错攀移（较高温度）和位错滑移（较低温度条件下）的方式进行传播，进而实现了矿物晶体的塑性流动变形，即发生了位错蠕变。位错蠕变机制主要发生在晶体内部，与晶粒大小无关，即粒度指数 $m = 0$ 。当矿物的变形机制由位错蠕变控制时，其内部晶格通常会出现某种定向排列而表现出一定的晶格优选方位。地球物理观测结果表明^[24-26]，上地幔内部的物性参数表现出各向异性特征（如地震各向异性），这种各向异性是由其组成矿物的晶格优选排列导致的。因此，对地幔主要组成矿物的位错蠕变性质的实验研究不仅能够为上地幔的流变性质提供实验约束，同时还可以为地球物理研究结果的解释提供有力的理论依据。

Avé lallemand (1978)^[11] 和 Kollé 和 Blacic (1983)^[13] 利用 Griggs 固体介质高温高压流变装置分别对壳源和幔源单斜辉石单晶开展了位错蠕变实验，厘定出单斜辉石在位错蠕变域的流变参数，如表 1 所示。Kollé 和 Blacic 获得的幔源单斜辉石的活化能 $Q = 526 \text{ kJ/mol}$ 和应力指数 $n = 3.6$ ，而 Avé lallemand 获得的壳源成分单斜辉石的活化能 $Q = 284 \text{ kJ/mol}$ 和应力指数 $n = 4.3$ ，表明壳源和幔源单斜辉石的流变性质存在显著差异。Amiguet 等^[17] 利用 D-DIA 流变仪首次在地幔压力条件下 ($p = 3.8 \sim 8.8 \text{ GPa}$) 对透辉石单晶进行的变形实验，量化了压力对透辉石位错蠕变的影响，厘定出活化体积 $V^* = (17 \pm 6) \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，同时指出压力越高时，透辉石的蠕变强度越大，并且相对于 [001] 滑移，这种压力效应对 $1/2 <110>$ 滑移的影响程度更为明显。另外，Kirby 和 Kronenberg^[18] 采用天然的壳源单斜辉石岩样品 (Sleaford, South Australia) 在 Griggs 变形装置上开展了高温高压变形实验，厘定出单斜辉石位错蠕变的活化能 $Q = 380 \text{ kJ/mol}$ 和应力指数 $n = 5.3$ 。此外，Boland 和 Tullis^[19] 首次开展了水对单斜辉石流变性质影响的实验研究，结果显示水的存在会显著弱化单斜辉石的流变强度，并且厘定出含水条件下的流变参数 $Q = 490 \text{ kJ/mol}$ 和 $n = 3.3$ ，但未对水的弱化程度进行定量研究。Bystricky 和 Mackwell^[21] 利用 Paterson 高温高压流变仪对脱水干燥处理过的壳源单斜辉石集合体开展了蠕变实验，厘定了无水单斜辉石位错蠕变的流变参数 $Q = 760 \text{ kJ/mol}$ 和 $n = 4.7$ 。随后 Chen 等 (2006)^[23] 在不同水逸度条件下对壳源

表 1 现有的单斜辉石高温高压变形实验条件及实验结果总结

Table 1. Summary of experimental conditions and results of previous studies on the rheological properties of clinopyroxene through the deformation experiment of clinopyroxene under high temperature and high pressure

变形机制	样品类型	流变参数					实验类型		样品来源		文献	
		n	$Q/(\text{kJ/mol})$	$A/(\text{MPa}^{-n}\text{s}^{-1})$	$V^*/(\text{cm}^3/\text{mol})$	m	r	无水	含水	壳源	幔源	
位错蠕变	单晶	4.3	284	$1.0 \times 10^{-4.5}$				√		√		[11]
		3.6 ± 0.4	526 ± 63	$1.0 \times 10^{8.3 \pm 0.2}$				√		√		[12-13]
		6.5 ± 0.4	740 ± 30	$4.0 \times 10^{-4.0 \pm 0.2}$				√		√		[16]
					17 ± 6					√		[17]
扩散蠕变	集合体	5.3 ± 1.1	380 ± 30	$1.0 \times 10^{-5.0}$				√		√		[18]
		3.3 ± 0.5	490 ± 80	$14.8 \pm 1 \times 10^{4.0}$					√	√		[19]
		4.7 ± 0.2	760 ± 40	$1.0 \times 10^{9.8 \pm 0.5}$				√		√		[21]
		5.5 ± 0.1	534 ± 32	$5.2 \times 10^{-33.0}$					√			[27] ^a
		5.5 ± 0.1	691 ± 46	$3.0 \times 10^{-28.0}$				√				[27] ^a
		2.7 ± 0.3	670 ± 40	$1.0 \times 10^{6.7 \pm 0.1}$		3 ± 0.6			√			[23]
		1	560	$1.0 \times 10^{15.1}$		3		√		√		[21]
		1	760	$1.0 \times 10^{23.5}$		3		√		√		[22]
	集合体	1	340	$1.0 \times 10^{6.1}$	14	3	1.4		√	√		
		1	320 ± 23	$1.1 \times 10^{-1.0}$				√				
		1	407 ± 34	$3.2 \times 10^{4.0}$				√		√		[27] ^a

注：表中流变参数皆是基于流变方程式 (1)；文献 [27]^a 中指前因子 A 的单位为 $\text{Pa}^{-n}\text{s}^{-1}$ 。

单斜辉石集合体开展了位错蠕变实验, 结果显示水的存在不仅会对单斜辉石强度产生弱化作用, 其弱化程度还会随着水逸度增加而增强, 并量化出表征水对单斜辉石流变强度影响程度的水逸度指数 $r = 3$ 。

1.2 扩散蠕变

对于矿物多晶集合体, 在低应力条件下, 矿物晶体的塑性变形一般是通过点缺陷在晶格中的迁移来实现的, 即扩散蠕变。扩散蠕变机制是一种重要的颗粒边界变形机制, 对矿物晶粒尺寸敏感。根据迁移通道的不同可以分为通过晶格内迁移, 称为 Nabarro-Herring 蠕变且粒度指数 $m = 2$; 沿着颗粒边界迁移, 称为 Coble 蠕变且粒度指数 $m = 3$ 。相比于 Nabarro-Herring 蠕变, Coble 蠕变在较低温度下更容易发生。当扩散蠕变主导岩石变形时, 变形样品中不会产生晶格优选方向。

目前对单斜辉石扩散蠕变性质的高温高压实验研究相对较少。Bystricky 和 Mackwell^[21]利用 Paterson 流变装置, 对热压合成的无水细粒的壳源单斜辉石集合体开展了变形实验, 厘定出无水条件下单斜辉石扩散蠕变的流变参数, 其中粒度指数 $m = 3$ (见表 1)。Hier-Majumder 等^[22]分别对无水与含水体系的单斜辉石进行了扩散蠕变实验, 并且首次量化了扩散蠕变机制下单斜辉石的活化体积 $V^* = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 与水逸度指数 $r = 1.4$ 。Dimanov 和 Dresen^[27]对细粒的幔源单斜辉石开展的变形实验, 分别厘定出无水与含水条件下单斜辉石扩散蠕变的活化能为: $Q_{\text{dry}} = 407 \text{ kJ/mol}$, $Q_{\text{wet}} = 320 \text{ kJ/mol}$, 但未对粒度指数 r 进行量化。

2 单斜辉石流变性质的影响因素

单斜辉石作为大陆下地壳和上地幔的重要矿物, 它的流变性质受许多物理和化学因素(如温度、围压、粒度、氧逸度、流体及化学组分等)的制约, 前人结合各种物理化学因素对单斜辉石流变性质的影响进行了广泛的实验研究, 阐明了岩石圈地幔环境条件下单斜辉石的流变性质。下面我们将分别阐述各种因素对单斜辉石流变性质的影响, 并探讨其中存在的问题。

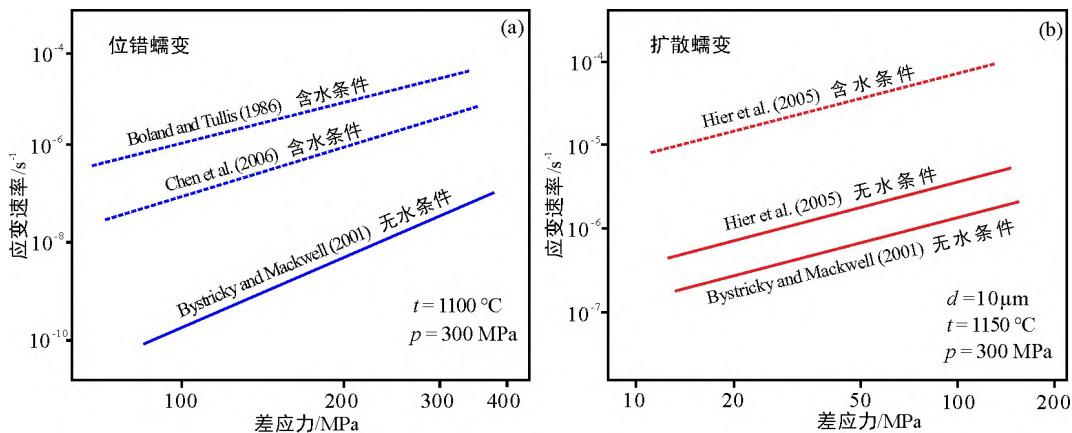
2.1 水的影响

地球内部的硅酸盐矿物通常含有一定量的结构水, 大量研究表明这些水的存在会显著弱化硅酸盐矿物的流变强度, 并且可能对地幔对流、造山运动、板块俯冲等地球动力学过程产生重要影响^[28-32]。另外, 岩石圈的变形大部分被流变强度较弱的岩石吸收, 导致应变局域化, 由于水在地球内部的普遍存在, 且其分布具有明显的区域不均一性, 因此地球内部的应变局域化极有可能与水对名义无水矿物流变强度的弱化有关。前人对单斜辉石红外光谱分析表明, 其结构中可溶解大量的水, 例如在天然和实验条件下其水含量 $w(\text{H}_2\text{O})$ 分别可高达 1840×10^{-6} (金伯利岩捕虏体)^[33-34] 和 2000×10^{-6} ^[35], 在常见的名义无水矿物中是最高的, 并且在不同的地质环境与岩石类型中均表现出明显的不均匀性^[16,22-23]。例如, 在大洋岩石圈地幔中单斜辉石的 $w(\text{H}_2\text{O})$ 平均约为 400×10^{-6} , 而克拉通地区水含量则较低(约 150×10^{-6})且分布更不均匀; 在榴辉岩及地幔捕虏体中单斜辉石的水含量从 200×10^{-6} 至 700×10^{-6} 不等, 而在变质岩中的水含量不超过 300×10^{-6} 。另外, 对地壳和地幔来源的单斜辉石含水量的分析显示^[36-37], 幔源单斜辉石的含水量(约 1000×10^{-6})明显高于壳源单斜辉石含水量(约 500×10^{-6})。

2.1.1 水对单斜辉石蠕变强度的影响

20世纪80年代以来, 研究者们针对水对单斜辉石流变性质的影响进行了广泛的实验研究^[19,22-23]。依据前人研究给出的含水和无水条件下单斜辉石位错蠕变和扩散蠕变流变参数, 我们可以分别绘制出位错蠕变域和扩散蠕变域单斜辉石的蠕变速率对差应力的双对数图解(图1)。可以看出, 水的存在对

单斜辉石的蠕变强度（包括位错蠕变和扩散蠕变）具有明显的弱化作用。Boland 和 Tullis^[19]首次报道了单斜辉石的水致弱化效应，实验得出含水条件下单斜辉石位错蠕变的应力指数 $n = 3.3 \pm 0.5$ ，活化能 $Q = 490 \text{ kJ/mol}$ ，并且发现加入 0.5%~1% 水的样品的强度明显低于相同条件下名义无水样品的强度，但未对水的弱化程度进行量化。Hier-Majumder 等^[22]对热压合成的细粒单斜辉石集合体进行的扩散蠕变实验结果显示，水饱和条件下单斜辉石的蠕变速率比无水条件下快约 30 倍，并厘定出水逸度指数 $r = 1.4$ 。随后，Chen 等^[23]采用与 Hier-Majumder 等^[22]相似的实验方法，量化了位错蠕变机制下水对单斜辉石流变强度的影响，获得水逸度指数 $r = 3$ ，并且水饱和条件下单斜辉石的蠕变速率比无水条件下快约 2.5 个数量级（即 $\dot{\epsilon}_{\text{wet}} \approx 10^{2.5} \dot{\epsilon}_{\text{dry}}$ ），比水对橄榄石蠕变速率的影响程度 ($\dot{\epsilon}_{\text{wet}} \approx 10^2 \dot{\epsilon}_{\text{dry}}$) 更为显著，但与顽火辉石的水致弱化效应相当。



Chen et al., 2006: [23]; By tricky and Mackwell, 2001: [21]; Boland and Tullis: [19]; Hier et al., 2005: [22]

a. 位错蠕变; b. 扩散蠕变

图 1 含水和无水条件下单斜辉石的蠕变强度对比

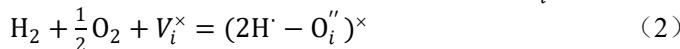
Fig. 1. Comparisons of creep strengths of clinopyroxene aggregates under hydrous and anhydrous conditions.

此外，对比 Bystricky 和 Mackwell^[21]与 Chen 等^[23]获得的无水与水饱和条件下粗粒 (> 300 μm) 单斜辉石的流变参数(表 1)可以看出，应力指数和活化能从无水条件下的 $n=4.7 \pm 0.2$ 和 $Q=(760 \pm 40) \text{ kJ/mol}$ ，显著降低至水饱和条件下的 $n=2.7 \pm 0.3$ 和 $Q=(670 \pm 40) \text{ kJ/mol}$ ，表明水的存在不仅对单斜辉石的蠕变强度有弱化作用，还会降低其流变参数，甚至改变其主导的变形机制（当应力指数降低至 $n \approx 1$ 时，主导的变形机制会发生从位错蠕变到扩散蠕变的转化）。因此，准确测定单斜辉石中的含水量，厘定水对单斜辉石流变性质的影响将有助于我们正确认识单斜辉石对大陆岩石圈流变性质的制约关系，从而进一步约束地球内部的各种动力学过程^[39-41]。

2.1.2 水的影响机制

水的弱化作用是由于溶解在矿物结构中与水有关的缺陷所致，水提供的 H 以带电点缺陷的形式进入晶体结构内部^[39,46]，增加晶格内部点缺陷（如阳离子空位）的浓度，点缺陷的增加有利于加快离子扩散速率，进而加快了位错攀移速率，最终导致了宏观上观察到的水致弱化现象^[31-32,44-45]。据 Kohlstedt^[46]的研究，名义无水矿物中氢的掺入机制主要有以下 2 种模式（元素点缺陷采用 Kröger-Vink 符号表示^[47]：

1) 模式 (i)，氢与带 2 个负电荷的间隙氧 O_i'' 合：



式中 V_i^x 表电荷中性的未填充间隙氧位置 (x 表示电荷中性；i 代表间隙氧位置)；H⁻上标代表带 1

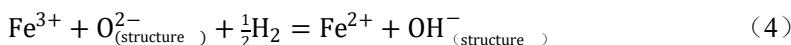
个正电荷 (· 表示带 1 个正电荷); O_i'' 上标代表带 2 个负电荷 (' 表示带 1 个正电荷), 下标 i 代表间隙氧位置; $(2H - O_i'')^x$ 代表 2 个带正电荷的氢离子 H^+ 电荷的间隙氧 O_i'' 组合。

2) 模式 (ii), 氢与带 2 个负电荷的金属空位 (V_{Me}'' , Me 代表 Mg 或 Fe) 结合:



式中 $(2H^+)_{Me}^x$ 代表被结合进入的一个未填充的金属位置的 2 个 H , MeO 代表被释放到表层的 1 个金属氧化物分子。

对于单斜辉石 (如绿辉石、含 Na 单斜辉石), 多项研究表明 OH 的溶解度与阳离子空位的数量有关, 例如, Smyth 等^[28]研究表明单斜辉石中的点缺陷主要形式为 V_{Me}^{2-} ; Skogby 和 Rossman^[48]研究指出, 含 Fe^{3+} 的透辉石的四面体位置能容纳大量的 OH , 因此单斜辉石结构中 H 的掺入机制主要用模式 (ii) 解释。另外, 对于含有变价元素 Fe 的单斜辉石, 为了维持电荷平衡, 单斜辉石中 H 的加入主要是通过还原-加氢反应进行电荷补偿的 (式 4), 即水的加入伴随着 Fe^{3+} 的还原。因此, 在四面体位置上用 Fe^{3+} 取代与 $Si-O$ 键中的 Si (从而使 O 欠结合) 可能是含铁单斜辉石中 OH 掺入的重要机制^[27]。



2.2 粒度的影响

由于大部分天然岩石为多晶集合体, 矿物粒度的差异通常会显著影响它们的变形行为^[31,49]。如图 2 所示, 单斜辉石的蠕变强度随着晶粒粒度的增大而明显提高, 尤其是对粒径敏感的扩散蠕变机制。在扩散蠕变机制主导变形的情况下, 岩石的黏度 (η) 会随着晶粒粒度 (d) 的变化而改变, 即 $\eta \propto d^{-m}$, 其中粒度指数 m 是介于 2 和 3 之间的常数, 因此, 晶粒尺寸变化 100 倍 (比如从 1 mm 到 10 μm) 将会导致岩石黏度变化 $10^4 \sim 10^6$ 倍。另外, Bystricky 和 Mackwell^[21]利用 Paterson 变形装置对热压合成的无水细粒的壳源单斜辉石集合体开展了变形实验, 厘定出无水条件下单斜辉石扩散蠕变的流变参数, 量化出粒度指数 $m=3$ 。

粒度的变化对岩石或矿物变形机制的转变具有重要的指示意义, 通过对岩石进行粒度分析, 可以了解岩石可能的变形机制以及不同机制作用下的相对颗粒粒度大小。如图 2 所示, 对于晶粒较粗的单斜辉石, 变形由位错蠕变机制控制, 而随着粒度的减小, 主导变形的机制由位错蠕变转变为对晶粒尺寸敏感的扩散蠕变, 特别是在低应力条件下这种转化更易发生^[11]。正是由于这种变形机制的转变和由此诱发的力学性质不连续界面决定了上地幔的流变结构 (如剪切的局部化^[50]), 并对上地幔的动力学过程产生了显著影响^[50-51]。另外, 流变学实验研究表明^[24-26], 当扩散蠕变主导岩石变形时, 变形样品中不会产生晶格优选方向, 而当岩石的变形机制由位错蠕变控制时, 岩石中的矿物颗粒将出现某种定向排列, 从而导致岩石在物理参数上表现出各向异性 (如地震各向异性)。由此看来, 了解制约地球内部物质颗粒粒度的因素对于理解其力学与物理特性至关重要。

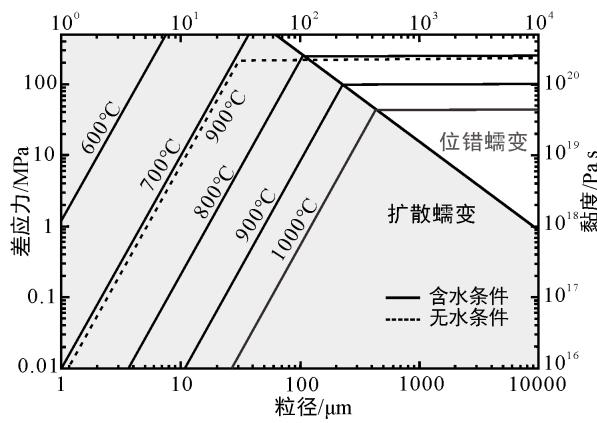


图 2 含水与无水条件下粒径 (粒度) 对单斜辉石变形机制的影响 (引自[31])

Fig. 2. The effect of grain size on the deformation mechanism of clinopyroxene under hydrous and anhydrous conditions.

2.3 氧逸度的影响

地幔氧逸度无论在空间还是时间分布上都具有明显的不均匀性。例如，随着时间的推移，上地幔可能变得越来越氧化^[52]，从上地幔顶部的近 FQM 可变化到核幔边界的近 IW^[53]。此外，不同构造活动（如地幔对流，板块俯冲）也会引起氧逸度的改变^[54-56]。例如，地幔对流使得地幔深部赋存于高密度含水硅酸盐或名义无水的地幔矿物中的结构水被带到浅部，结构水经脱水作用进入自由流体相使得地幔流体氧逸度发生变化；俯冲板块所携带的氧化物质在板块俯冲过程中被带入地幔使得地幔氧逸度发生变化。另外，由于绝大多数地幔矿物都含有变价元素（如 $\text{Fe}^{2+/3+}$ ），它们所处的氧逸度环境决定了其晶格内部点缺陷的特征，进而控制矿物自身的物理和力学性质^[57-58]。

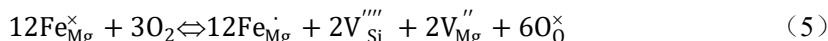
2.3.1 氧逸度对单斜辉石位错蠕变的影响

前人对含铁橄榄石单晶^[59]和纯橄榄岩^[57]的位错蠕变实验研究表明，氧逸度与橄榄石的蠕变强度呈负相关，如当氧逸度增加约 10^{3.5} 时（即由低氧逸度（IW）变为高氧逸度（FMQ）），样品的黏度降低约 5 倍。然而，截至目前尚未有关于氧逸度对单斜辉石流变性质影响的定量研究。本文通过分析 Bysticky 和 Mackwell^[21]分别在 Fe/FeO 和 Ni/NiO 氧逸度条件下获得的无水单斜辉石在差应力 $\sigma > 150 \text{ MPa}$ 的位错蠕变实验数据（PI-588、PI-588、PI-527）（图 3），发现当氧逸度条件较高时（Ni/NiO），样品的蠕变速率更快。这一结果与前人对橄榄石的研究结果类似^[57, 59]，即氧逸度越高，样品的蠕变速率越快。尽管与水对上地幔岩石流变行为的影响相比，氧逸度的影响相对较小，但对于氧逸度变化显著的区域，氧逸度会对大规模的塑性变形产生重要影响。例如，来自上地幔深部的岩石学研究结果表明，氧逸度随深度而降低意味着氧逸度的变化可能是

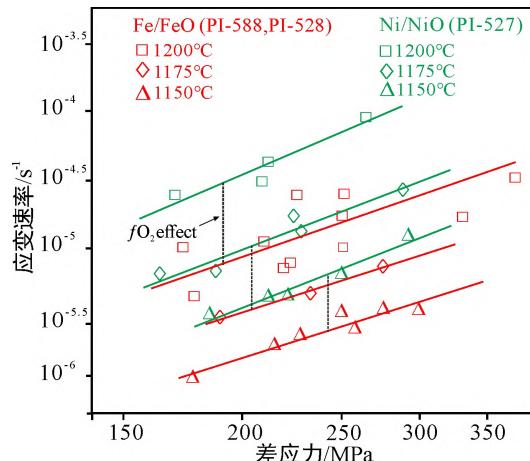
克拉通破坏的一个原因^[60]：在早期阶段，克拉通底部氧逸度较低^[54-56]，岩石主要组成矿物（如橄榄石、石榴子石和单斜辉石）强度较大，整个克拉通较稳定；随着后期大洋板块持续俯冲^[61]，大量氧化性物质（例如，自由流体（如自由 H_2O , CO_2 , O_2 等）、结构流体（如结构水、碳酸盐等）及高 Fe^{3+} 含量的矿物（如鲕状赤铁矿、角闪石等）。）被带入克拉通深部使得氧逸度升高^[62]，岩石矿物强度变弱，从而导致克拉通破坏。

2.3.2 氧逸度的影响机制

天然单斜辉石中通常含有少量 Fe（一般为 2%~16%），变价元素 Fe 随氧逸度变化引起的氧化-还原反应是含铁硅酸盐矿物中产生点缺陷的主要原因^[63]，并且氧逸度条件的不同对矿物晶格中点缺陷的形成、种类以及浓度也会有重要影响。Huebner 和 Voigt^[63]指出含铁单斜辉石结构中的 Fe 与 O 存在如式 5 所示的点缺陷反应：



式中 $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$ 和 $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$ 分别为单斜辉石的镁离子晶格位置上的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , O_0^{\times} 为晶格氧离子, $\text{V}_{\text{Si}}^{\prime\prime\prime}$ 和 $\text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime}$ 为晶格硅离子空位和晶格镁离子空位。上面反应表明，氧逸度的升高将单斜辉石结构中的 $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$ 氧



数据来自 Bysticky 和 Mackwell^[21] (PI-588, PI-528 and PI-527, $\sigma > 150 \text{ MPa}$)

图 3 Fe/FeO 和 Ni/NiO 氧逸度条件下位错蠕变的应变速率-应力图解

Fig. 3. The plot of strain rate versus stress for the dislocation creep under oxygen fugacities of Fe/FeO and Ni/NiO.

化成 Fe_{Mg} , 空位作为主要的缺陷形式在反应过程中伴生出来, 点缺陷浓度升高会提高位错攀移速率, 最终导致样品的蠕变速率加快^[65-66]。

此外, 氧逸度还会影晌单斜辉石中结构水的溶解度, Skogby^[30]和 Peslier 等^[67]对合成的单斜辉石与橄榄岩捕虏体中单斜辉石的研究均显示, 单斜辉石结构中 H_2O 的浓度随着 $f(\text{O}_2)$ 的升高而降低。结合现有的关于含铁硅酸盐矿物中脱氢反应的动力学数据可以解释这一现象^[27, 68], 如式(4)所示, 氢的掺入与丢失伴随着 Fe 的还原与氧化, 氧化程度的增加驱动单斜辉石中 Fe 发生氧化反应, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值升高, 同时发生脱水反应, 进而导致该条件下水的溶解度降低。根据这一反应, 地幔矿物中 Fe^{3+} 的含量可以用于估算氧化还原反应可能损失的最大 H_2O 含量^[29]。Ingrin 和 Skogby^[40]应用这一方法推断在含铁的上地幔单斜辉石和斜方辉石中观察到的 Fe^{3+} 含量对应的最大 H_2O 损失量分别为 900×10^{-6} 和 570×10^{-6} 。

2.4 铁含量的影响

深源岩石组成矿物的化学成分分析表明, 矿物的化学组分通常会随着产出环境条件发生改变。例如, 典型的超基性岩中橄榄石的平均成分接近 Fa_{10} , 而辉长岩中的橄榄石含铁量明显丰富, 其成分甚至可以接近 Fa_{50} ^[69]。我们将前人关于下地壳^[70-75]与上地幔来源^[76-80]的单斜辉石矿物中的 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}$ 成分的相对含量投在三元图解上(图 4), 结果显示壳源与幔源单斜辉石的化学成分存在明显差异, 特别是铁含量($[\text{Fe}]$)的差异明显($[\text{Fe}] = \text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Fe})$)。幔源单斜辉石相对贫铁($[\text{Fe}] \approx 3\%$), 而壳源单斜辉石相对富铁($[\text{Fe}] \approx 16\%$)。Zhao 等^[81]对橄榄石和 Katayama 和 Karato^[81]对石榴子石的位错蠕变实验结果显示, 在一定温度下, Fe 含量越高的样品的蠕变速率越快(即流变强度越低)。然而, 截至目前, 尚未有关于单斜辉石蠕变行为对铁含量依赖性的直接实验研究。

我们利用 Hier-Majumder 等^[22]以及 Dimanov 和 Dresen^[27]分别给出的壳源(富铁)和幔源(贫铁)单斜辉石在无水条件下的扩散蠕变本构方程, 将粒度标准化至 $d = 35 \mu\text{m}$, 绘制二者在不同温度条件下的应变速率-应力的双对数图来进行比较。如图 5 所示, 在应力相同时, 富铁单斜辉石($[\text{Fe}] \approx 13\%$)(Hier-Majumder 等^[22])的蠕变速率明显快于贫铁单斜辉石($[\text{Fe}] \approx 2.6\%$)(Dimanov 和 Dresen^[27])的蠕变速率, 表明与 Fe 含量对橄榄石和石榴子石位错蠕变影响类似, 单斜辉石中的铁含量与其扩散蠕变速率也可能存在正相关关系($\dot{\epsilon} \propto [\text{Fe}]$), 但这一推断仍需要开展相关的高温高压流变实验研究进一步证明。另外, 由于矿物蠕变活化能的大小取决于实验条件和样品的化学组分^[59, 83], 因此单斜辉石中铁含量的差异可能会影响其蠕变的活化能。为此我们对比 Hier-Majumder 等^[22]与 Dimanov 和 Dresen^[27]实验获得的单斜辉石扩散蠕变的活化能(表 1), 后者($Q = 528 \pm 42 \text{ kJ/mol}$)明显小于前者($Q = 760 \pm 20 \text{ kJ/mol}$)。另外, Kollé 和 Blacic^[13]和 Ratterron 和 Jaoul^[16]分别采用相对富铁和贫铁的单斜辉石单晶进行的位错蠕

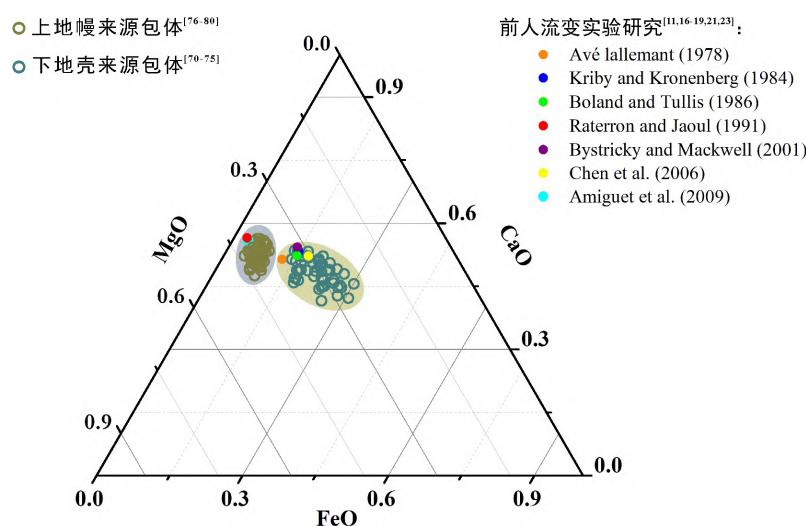


图 4 下地壳和上地幔捕虏体以及前人流变实验研究中单斜辉石的成分图

Fig. 4. A plot for compositions of clinopyroxenes from the lower crust and upper mantle xenoliths and those used for previous rheological experiments.

变实验获得活化能 $Q = 523 \text{ kJ/mol}$ 和 $Q = (442 \pm 29) \text{ kJ/mol}$ 。由此表明, 单斜辉石中铁含量的增加可能会增加其蠕变的活化能, 而具体的影响机制涉及点缺陷结构与点缺陷动力学, 较为复杂, 此处不再阐述。

此外, 对不同化学成分的透辉石的红外光谱研究表明^[33], 透辉石中 OH 红外光谱带与 3 价阳离子(特别是 Fe^{3+})的存在有关, 铁含量的增加导致样品中 OH 红外光谱带增强, 即水的溶解度增加。因此, 结合本文 3.1 节关于单斜辉石的水致弱化效应可知, 铁含量越高的单斜辉石, 其结构水含量越多, 进而对单斜辉石的弱化作用就越明显。另外, 如前所述, Fe 作为变价元素, 它对单斜辉石的变形行为的影响还会与氧逸度的影响相互耦合, 因此, 在研究铁含量对单斜辉石流变性质的影响时, 应保证样品之间的水含量和氧逸度等实验条件一致。

2.5 熔体的影响

在下地壳和上地幔环境中, 随着温度升高, 岩石通常会出现一定程度的部分熔融, 这些熔体的含量及其分布状态会不同程度地影响岩石的流变强度^[51, 84-85]。例如, Dimanov 等^[84]对透辉石集合体的实验研究显示, 只要熔体未润湿颗粒边界(体积比<5%)或者局限仅分布于矿物颗粒之间的三联点处, 熔体的存在对岩石的流变强度影响就比较小; 当温度大于 1150 °C 时, 样品中出现部分熔融, 并且随着熔体数量的增加, 样品蠕变的应力指数(n)由 5 逐渐减小至 2, 这说明沿颗粒边界熔体的存在增强了扩散传输过程, 即扩散蠕变增强, 位错蠕变机制减弱。这与 Cooper 和 Kohlstedt^[86]与 Hirth 和 Kohlstedt^[87]对橄榄石, 以及 Dimanov 等^[88]对斜长石的关于熔体对矿物流变性质影响的研究结果一致。

熔体的存在对单斜辉石扩散蠕变的活化能也有影响, 与在较低温度下变形的无熔体样品相比, 随着温度的升高, 部分熔融程度的增加会提高样品的蠕变速率, 从而产生更高的表观活化能^[84]。此外, Kohlstedt 和 Zimmerman^[89]和 Daines 和 Kohlstedt^[90]指出在部分熔融地幔岩中玄武质熔体分布的各向异性导致了岩石流变强度的各向异性以及地震波速的各向异性。上地幔中深度在 50~150 km 范围内具有明显的地震波低速带, 在对其成因的解释中, 部分熔融的软流圈模型是为很多研究学者所认可的形成机制^[91]。

2.6 温度与压力的影响

2.6.1 温度的影响

地球内部岩石的强度或应变速率与其所处环境的温度条件密切相关^[51], 无论在何种变形机制下, 当温度改变时, 岩石的蠕变速率均会发生相应改变。例如, 随着温度升高, 样品的扩散蠕变和位错蠕变(图 6)速率均会明显升高。另外, 当温度过高时, 岩石或矿物会发生部分熔融, 这同样会对辉石的变形产生显著影响(详见 2.5 熔体影响)。

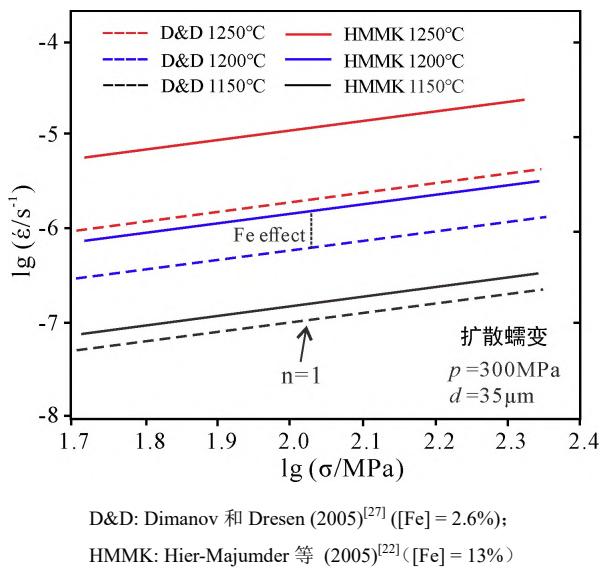


图 5 扩散蠕变条件下无水单斜辉石变形的应力-应变速率双对数投图

Fig. 5. The Lg-Lg plot of stress versus strain rate for the diffusion creep of clinopyroxene under anhydrous condition.

2.6.2 压力的影响

下地壳与上地幔环境条件下的岩石多处于塑性状态, 因此关于压力对单斜辉石变形行为的影响仅需要讨论塑性变形情况。通常认为岩石的强度在塑性变形条件下对压力不敏感^[92], 在讨论岩石的蠕变方程时一般都没有考虑压力(p)这一变量。然而, 近年来的岩石变形实验及显微结构观察表明, 在地球内部环境条件下, 压力对岩石塑性变形存在显著的影响, 例如, 压力的影响可以将大陆岩石圈的黏度改变 $10^3\sim 10^5$ 倍^[51]。

一般来讲, 压力对岩石流变性的影响主要通过两种途径:

1) 通过影响活化体积(V^*), 在恒定的差应力下, 蠕变速率随着压力而变化。Amiguet 等^[17]利用D-DIA流变仪, 首次在地幔压力条件下($p=3.8\sim 8.8$ GPa)对透辉石单晶进行的变形实验量化了压力对透辉石位错蠕变的影响, 厘定出活化体积 $V^*=(17\pm 6)\text{ cm}^3/\text{mol}$, 并指出当压力越高时, 透辉石的蠕变强度就越大, 并且相对于[001]滑移, 这种压力效应对 $1/2<110>$ 滑移的影响程度更明显。

2) 通过改变化学环境-水逸度^[22-23]: (a) 对于一个固定的水活度, 水逸度随着压力的升高而增加; (b) 水在名义无水矿物中的溶解度随着水逸度的增加而增加^[89]; (c) 岩石或矿物的蠕变速率随着水含量的增加而增加。因此, 为了确定压力对岩石或矿物流变性质的实际影响效果, 在实验研究中须仔细矫正微量水的影响。

3 结语

随着高温高压蠕变实验数据的积累, 人们对影响单斜辉石流变性质的各种因素都有了更多的认识。然而, 由表1可知, 以往对单斜辉石的变形实验研究多采用Fe含量相对较高的壳源单斜辉石(如Sleaford Bay单斜辉石)作为研究对象, 而对Fe含量较低的幔源单斜辉石的流变性质的研究缺乏系统性, 特别是缺少幔源单斜辉石多晶集合体的流变数据。因此, 为了准确认识单斜辉石对上地幔流变性质的制约关系, 我们有必要对幔源单斜辉石的流变行为进行实验研究。

软流圈作为岩石圈之下一个力学上的软弱层, 水的存在可以解释其强度的降低。然而, 通常地球内部力学上的软弱层也是地震波的低速层, 但是对橄榄石的研究显示^[93], 水对其波速的影响并不明显, 即使在水饱和的情况下, 在520 km深度以上水对波速的影响仅约为0.7%。因此, 单纯用水的存在很难解释上地幔软流圈的成因, 还需要考虑熔体、氧逸度或者区域性的成分变化对软流圈的贡献^[94]。单斜辉石作为下地壳与上地幔的重要组成矿物, 厘定其流变性质对熔体、氧逸度以及化学成分(如铁含量)依赖性是理解大陆岩石圈内部动力过程的关键。另外, 目前关于单斜辉石的研究结果主要集中在单晶和多晶集合体上, 由于天然的含有辉石的岩石矿物组成复杂, 不同矿物之间的流变性质和变形机制存在差异, 由单一矿物来代表上地幔岩石的流变性质并不严谨, 若要获得大陆岩石圈真实的流变

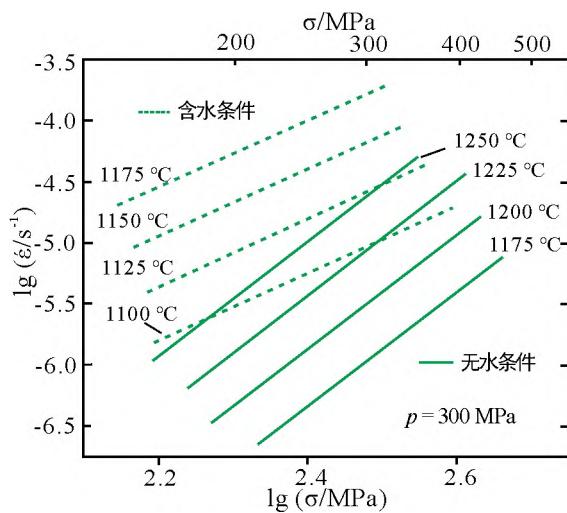


图6 天然单斜辉石集合体在位错蠕变域的应力-应变双对数图解

Fig. 6. The lg-lg diagram of stress versus strain rate for the dislocation creep of natural clinopyroxene aggregates.

性质，多矿物（例如橄榄石、辉石（包括单斜辉石和斜方辉石）等）的流变性质研究将是接下来关于上地幔流变学实验研究的一个重要内容，以期更准确的约束上地幔的流变行为。

参 考 文 献：

- [1] Anderson D L, Bass J D. Mineralogy and composition of the upper mantle[J]. *Geophysical Research Letters*, 1984, 11(7): 637-640.
- [2] Karato S I, Wu P. Rheology of the upper mantle: a synthesis[J]. *Science*, 1993, 260: 771-778.
- [3] Anderson D L. New theory of the Earth [J]. *Physics Today*, 2007, 61(4): 452-453.
- [4] 嵇少丞, 钟大赉, 许志琴, 等. 流变学: 构造地质学和地球动力学的支柱学科[J]. 大地构造与成矿学, 2008(3): 257-264.
- [5] Montanini A, Tribuzio R. Gabbro-derived granulites from the Northern Apennines (Italy): Evidence for lower-crustal emplacement of tholeiitic liquids in Post-Variscan Times [J]. *Journal of Petrology*, 2001 (12): 2259-2277.
- [6] Upton B, Aspen P, Hinton R. Pyroxene and granulite xenoliths from beneath the Scottish Northern Highlands Terrene: evidence for lower-crust/upper-mantle relationships [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 2001, 142(2): 178-197.
- [7] Halder S K. Igneous rocks[M]//Introduction to Mineralogy and Petrology. Oxford: Elsevier, 2014: 93-120.
- [8] Skrotzki W. Defect structure and deformation mechanisms in naturally deformed agate and enstatite [J]. *Tectonophysics*, 1994, 229(1/2): 43-68.
- [9] Godard G, Roermund H. Deformation-induced clinopyroxene fabrics from eclogites [J]. *Journal of Structural Geology*, 1995, 17(10), 1425-1443.
- [10] Poirier J P. Creep of crystals: high-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals [M]. Cambridge and New York: Cambridge University Press, 1985.
- [11] Avé Lallement H G. Experimental deformation of diopside and websterite [J]. *Tectonophysics*, 1978, 48(1/2): 1-27.
- [12] Kollé J J, Blacic J D. Deformation of single-crystal clinopyroxenes: 1. Mechanical twinning in diopside and hedenbergite [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1982, 87: 4019-4034.
- [13] Kollé J J, Blacic J D. Deformation of single-crystal clinopyroxenes: 2. Dislocationcontrolled flow processes in Hedenbergite [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88(B3): 2381.
- [14] Ingrin J, Doukhan N, Doukhan J C. High-temperature deformation of diopside single crystal: 2. transmission electron microscopy investigation of the defect microstructures [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1991, 96(B9): 14287-14297
- [15] Ingrin J, Doukhan N, Doukhan J C. Dislocation glide systems in diopside single crystals deformed at 800-900 degrees C [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1992, 4(6): 1291-1302.
- [16] Raterron P, Jaoul O. High-temperature deformation of diopside single crystal: 1. Mechanical data [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96:14277-14286.
- [17] Amiguet E, Raterron P, Cordier P, et al. Deformation of diopside single crystal at mantle pressure. 1: Mechanical data [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2009, 177: 122-129.
- [18] Kirby S H, Kronenberg A K. Deformation of clinopyroxenite: Evidence for a transition in flow mechanisms and semibrittle behavior [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1984, 89(B5): 3177-3192.
- [19] Boland J N, Tullis T E. Deformation behavior of wet and dry clinopyroxenite in the brittle to ductile transition region [J]. Hobbs B E, Heard H C. *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies*. Geophys Monogr, American Geophysical Union (AGU), 1986, 36: 35-50.
- [20] Kohlstedt D L, Evans B, Mackwell S J. Strength of the lithosphere: Constraints imposed by laboratory experiments [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1995, 100(B9): 17587-17602.
- [21] Bystricky M, Mackwell S. Creep of dry clinopyroxene aggregates [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 13443-13454.
- [22] Hier-Majumder S, Mei S, Kohlstedt D L. Water weakening of clinopyroxene in diffusion creep [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110: B07406.
- [23] Chen S, Hiraga T, Kohlstedt D L. Water weakening of clinopyroxene in the dislocation creep regime [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2006, 111(B8): B08203.
- [24] Raterron P, Chen J H, Geenen T, et al. Pressure effect on forsterite dislocation slip systems: Implications for upper-mantle LPO and low viscosity zone [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2011, 188(1/2): 26-36.
- [25] Karato S I. Rheology of the Earth's mantle: A historical review [J]. *Gondwana Research*, 2010, 18(1): 17-45.
- [26] 朱国臣, 马麦宁, 周晓亚, 等. 橄榄石矿物弹性研究进展 [J]. 地球物理学进展, 2013, 28(1): 89-101.
- [27] Dimanov A, Dresen G. Rheology of synthetic anorthite-diopside aggregates: Implications for ductile shear zones [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110(B7): B07203.
- [28] Griggs D. Hydrolytic Weakening of Quartz and Other Silicates[J]. *Geophysical Journal International*, 1967, (1/2/3/4): 19-31.
- [29] Mackwell S J, Kohlstedt D L, Paterson M S. The role of water in the deformation of olivine single crystals[J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1985, 90(B13): 11319-11333.
- [30] Hirth G and Kohlstedt D L. Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 144(1/2): 93-108.

- [31] Bürgmann R, Dresen G. Rheology of the lower crust and upper mantle: evidence from rock mechanics, geodesy, and field observations[J]. Annual Review of Earth & Planetary Sciences, 2008, 36(1): 531-567.
- [32] Green D H, Hibberson W O, Kovacs I, et al. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary[J]. Nature, 2010, 467: 448-451.
- [33] Smyth J R, Bell D R, Rossman G R. Incorporation of hydroxyl in upper-mantle clinopyroxenes [J]. Nature, 1991, 351: 732-735.
- [34] Bell D R, Rossman G R, Moore R O. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: Megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa [J]. Journal of Petrology, 2004, 45(8): 1539-1564.
- [35] Skogby H. OH incorporation in synthetic clinopyroxene [J]. American Mineralogist, 1994, 79: 240-249.
- [36] Johnson E A. Water in nominally anhydrous crustal minerals: speciation, concentration, and geologic significance [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2006, 62(1): 117-154.
- [37] Skogby H. Water in Natural Mantle Minerals I: Pyroxenes [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2006, 62(1): 155-167.
- [38] 惠鹤九, 徐永江, 潘明恩. 名义上无水矿物的水含量及其地质应用 [J]. 中国科学: 地球科学, 2016, 46(5): 639.
- [39] Bell D R, Rossman G R. Water in the Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals [J]. Science, 1992, 255: 1391-1397.
- [40] Ingrin J, Skogby H. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentrations levels and implications [J]. European Journal of Mineralogy, 2000, 12: 543-570.
- [41] Karato S I. Mapping water content in the upper mantle [J]. Geophysical Monograph Series, 2003, 138: 135-152.
- [42] Zhang G, Mei S, Song M. Effect of Water on the Dislocation Creep of Enstatite Aggregates at 300 MPa [J]. Geophysical Research Letters, 2020, 47(5).
- [43] Hirth G, Kohlstedt D L. Rheology of the Upper Mantle and the Mantle Wedge: A View from the Experimentalists [J]. Geophysical Monograph, 2003: 83-105.
- [44] Zhang G, Mei S, Song M, et al. Diffusion Creep of Enstatite at High Pressures Under Hydrous Conditions [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2017, 122(10): 7718-7728.
- [45] Tasaka M, Hiraga T, Zimmerman M E. Influence of mineral fraction on the rheological properties of forsterite + enstatite during grain size sensitive creep: 2. Deformation experiments [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2013, 118: 3991-4012.
- [46] Kohlstedt D L. The Role of Water in High-Temperature Rock Deformation [J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2006, 62(1): 377-396.
- [47] Kröger F, Vink H, Seitz F, et al. Solid state physics [M]. New York: Academic, 1956: 307-435.
- [48] Skogby H, Rossman G R. OH⁻ in pyroxene: An experimental study of incorporation mechanisms and stability [J]. American Mineralogist, 1989, 74: 1059-1069.
- [49] Karato S, Riedel M R, Yuen D A. Rheological structure and deformation of subducted slabs in the mantle transition zone: implications for mantle circulation and deep earthquakes [J]. Physics of Earth and Planetary Interiors, 2001, 127: 83-108.
- [50] Hidas K, Garrido C J, Tommasi A, et al. Strain localization in pyroxenite by reaction-enhanced softening in the shallow subcontinental lithospheric mantle [J]. Journal of Petrology, 2013, 54(10): 1997-2031.
- [51] Karato S I. Deformation of Earth Materials: An Introduction to the Rheology of Solid Earth [M]. New York: Cambridge Univ. Press, 2008.
- [52] Kasting J F, Eggler D H, Raeburn S P. Mantle redox evolution and the oxidation state of the archean atmosphere. Journal of Geology [J]. 1993, 101(2): 245-257.
- [53] Hirsch L M. The Fe-FeO buffer at lower mantle pressures and temperatures [J]. Geophysical Research Letters, 2013, 18(7): 1309-1312.
- [54] Woodland A, Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2003, 214(1/2): 295-310.
- [55] McCammon C A. Mantle Oxidation State and Oxygen Fugacity: Constraints on Mantle Chemistry, Structure and Dynamics [M]. American Geophysical Union, 2005: 219-240.
- [56] Foley S F. A Reappraisal of Redox Melting in the Earth's Mantle as a Function of Tectonic Setting and Time [J]. Journal of Petrology, 2011, 52(7/8): 1363-1391.
- [57] Keefner J W, Mackwell S J, Kohlstedt D L, et al. Dependence of dislocation creep of dunite on oxygen fugacity: Implications for viscosity variations in Earth's mantle [J]. Journal of Geophysical Research, 2011, 116(B5): B05201.
- [58] Hirsch L M, Shankland T J. Point defects in (Mg, Fe) SiO₃ perovskite [J]. Geophysical Research Letters, 1991, 18(7): 1305-1308.
- [59] Bai Q, Mackwell S J, Kohlstedt D L. High-temperature creep of olivine single crystals: 1. Mechanical Results for buffered samples [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1991, 96: 2441-2463.
- [60] Irfune T, Ohuchi T. Oxidation softens mantle rocks [J]. Nature, 2018, 555(7696): 314-315.
- [61] 朱日祥, 徐义刚. 西太平洋板块俯冲与华北克拉通破坏 [J]. 中国科学: 地球科学, 2019, 49(9): 1346-1356.
- [62] 刘丛强, 李和平, 黄智龙, 等. 地幔氧逸度的研究进展 [J]. 地学前缘, 2001, 8(3): 73-82.
- [63] 金振民, Bai Q. 氧分压对橄榄石单晶体高温蠕变影响的实验研究 [J]. 地质科学, 1994, 29(1): 19-28.
- [64] Huebner J S, Voigt D E. Electrical conductivity of diopside: evidence for oxygen vacancies [J]. American Mineralogist, 1988, 73(11/12): 1235-1254.
- [65] Hirsch L M, Shankland T J. Equilibrium point defect concentrations in mgo: understanding the mechanisms of conduction and diffusion and the role of Fe impurities [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1991, 96(B1): 385-403.
- [66] Schwandt C S, Cygan R T, Westrich H R. Mg self-diffusion in pyrope garnet [J]. American Mineralogist, 1995, 80(5/6): 483-490.

- [67] Peslier A H, Luhr J F, Post J. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2002, 201(1): 69-86.
- [68] Ingrin J, Blanchard M. Diffusion of Hydrogen in Minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 62(1): 291-320.
- [69] Parsons I. W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*[J]. 2nd edition. London: Longman Scientific & Technical, *Mineralogical Magazine*, 1992, 56(385): 617-619.
- [70] Rudnick R L, Taylor S R. The composition and petrogenesis of the lower crust: a xenolith study [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1987, 92(B13): 13981-14005.
- [71] Loock G, Stosch H G, Seck H A. Granulite facies lower crustal xenoliths from the Eifel, West Germany: petrological and geochemical aspects [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1990, 105(1): 25-41.
- [72] McGuire A, Stern R. Granulite xenoliths from western Saudi Arabia: the lower crust of the late Precambrian Arbian-Nubian Shield [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 1993, 114(3): 395-408.
- [73] Embey-Isztin A, Downes H, Kempton P D, et al. Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary. Part 1: mineral chemistry, thermobarometry and petrology [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 2003, 144: 652-670.
- [74] Ortega-Gutierrez F, Gomez-Tuena A, Elias-Herrera M, et al. Petrology and geochemistry of the Valle de Santiago lower-crust xenoliths: Young tectonothermal processes beneath the central Trans-Mexican volcanic belt [J]. *Lithosphere*, 2014, 6(5): 335-360.
- [75] Zhou Y, Hou Z Q, Zheng Y C, et al. Granulite xenoliths in Liuhe area: evidence for composition and genetic mechanism of the lower crust from the Neoproterozoic to Cenozoic [J]. *Acta Petrol. Sin.*, 2017, 33(7): 2143-2160.
- [76] Xu Y, Menzies M A, Vroon P, et al. Texture-Temperature-Geochemistry Relationships in the Upper Mantle as Revealed from Spinel Peridotite Xenoliths from Wangqing, NE China [J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39: 469-493.
- [77] Batanova V G, Suhr G, Sobolev A V. Origin of Geochemical Heterogeneity in the Mantle Peridotites from the Bay of Islands Ophiolite, Newfoundland, Canada: Ion Probe Study of Clinopyroxenes [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 853-866.
- [78] Zheng J P, Lu F X, O'Reilly S Y, et al. Trace elements in upper mantle clinopyroxene from Tunyun in Xinjiang and deep lithosphere process of the Tianshan Mountains [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 48(006): 497-502.
- [79] Sun J, Liu C Z, Wu F Y, et al. Metasomatic origin of clinopyroxene in Archean mantle xenoliths from Hebi, North China Craton: Trace-element and Sr-isotope constraints [J]. *Chemical Geology*, 2012, 328: 123-136.
- [80] Hong L B, Xu Y G, Ren Z Y, et al. Petrology, geochemistry and Re-Os isotopes of peridotite xenoliths from Yantai, Shandong Province: Evidence for Phanerozoic lithospheric mantle beneath eastern North China Craton [J]. *Lithos*, 2012, 155: 256-271.
- [81] Zhao Y H, Zimmerman M E, Kohlstedt D L. Effect of iron content on the creep behavior of olivine: 1. Anhydrous conditions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 287: 229-240.
- [82] Katayama I and Karato S I. Effects of water and iron content on the rheological contrast between garnet and olivine[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2008, 166(1/2): 57-66.
- [83] Mackwell S J. High temperature rheology of enstatite implications for creep in the mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 1991, 18(11): 2027-2030.
- [84] Dimanov A, Lavie M P, Dresen G, et al. Creep of polycrystalline anorthite and diopside [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003, 108(B1): 2061.
- [85] Holtzman B K, Kohlstedt D L, Zimmerman M E, et al. Melt segregation and strain partitioning: implications for seismic anisotropy and mantle flow [J]. *Science*, 2003, 301(5637): 1227-1230.
- [86] Cooper R F, Kohlstedt D L. Rheology and structure of olivine-basalt partial melts [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1986, 91(B9): 9315-9323.
- [87] Hirth G, Kohlstedt D L. Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper mantle: deformation in the diffusion creep regime [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1995, 100: 1981-2001.
- [88] Dimanov A, Wirth R, Dresen G. The effect of melt distribution on the rheology of plagioclase rocks [J]. *Tectonophysics*, 2000, 328(3/4): 307-327.
- [89] Kohlstedt D L, Zimmerman M E. Rheology of partially molten mantle rocks [J]. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 1996, 24(24): 41-62.
- [90] Daines M J, Kohlstedt D L. Influence of deformation on melt topology in peridotites [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1997, 102(B5): 10257-10271.
- [91] Kawakatsu H, Kumar P, Takei Y, et al. Seismic evidence for sharp lithosphere-asthenosphere boundaries of oceanic plates [J]. *Science*, 2009, 324(5926): 499-502.
- [92] Ranalli G. Rheology of the lithosphere in space and time [J]. *Geological Society London Special Publications*, 1997, 121(1): 19-37.
- [93] Tauzin B, Debaille E, Wittlinger, Gérard. Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth's upper mantle [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(10): 718-721.
- [94] Cline Ii C J, Faul U H, David E C, et al. Redox-influenced seismic properties of upper-mantle olivine [J]. *Nature*, 2018, 555(7696): 355.