



俯冲地表水转化为地球深部地幔中天然氢气的关键媒介: 铁氢化物(FeH_x)

朱金涛^{1,2,3}, 陶仁彪^{2,5*}, Takayuki ISHII³, Daijo IKUTA³, 徐文博², 张立飞^{1*},
苏宇通^{4,5}, 刘润超^{4,5}, 金之钧^{4,5}

1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

2. 北京高压科学研究中心, 北京 100193

3. Institute for Planetary Materials, Okayama University, Tottori 6820193, Japan

4. 北京大学能源研究院, 北京 100871

5. 北京大学鄂尔多斯能源研究院, 鄂尔多斯 017010

* 通讯作者, E-mail: renbiao.tao@hpstar.ac.cn(陶仁彪), lfzhang@pku.edu.cn(张立飞)

收稿日期: 2024-11-13; 收修改稿日期: 2025-02-19; 接受日期: 2025-03-10; 网络版发表日期: 2025-04-18

中国石油天然气集团有限公司-北京大学战略合作协议基础研究合作项目和地球多圈层相互作用下碳氢化合物富集理论项目(THEM-SIE04010102)、日本学术振兴会科研费基金(23K19067、24K00734、24K00735)和冈山大学行星物质研究所国际联合研究项目(I24-014)资助

摘要 地球深部释放的氢气(H_2)是一种潜在的天然清洁能源, 但其在深部地幔中的形成机制仍不明确. 本研究利用大腔体压机模拟实验, 结合原位同步辐射X射线衍射技术, 模拟了俯冲板片在上地幔深部温度压力条件下, 水(H_2O)与地幔硅酸盐矿物、金属铁(Fe^0)之间的相互作用. 实验结果表明, 随着压力和温度的升高, H_2O 能与 Fe^0 、硅酸盐矿物可以发生氧化还原反应, 形成富含二价铁的镁硅酸盐矿物(如顽火辉石、橄榄石及其高压多型)和铁氢化物(FeH_x)($0 < x < 1$). 在高温条件下, FeH_x 随压力的降低逐渐分解为 Fe^0 , 并同时释放出大量 H_2 . 综合实验结果和板块构造地质模型, 我们认为 FeH_x 在俯冲水向地球深部 H_2 的转化过程中起到关键作用. FeH_x 伴随深部地幔物质上涌过程中的分解可能是超深金刚石或地幔捕虏体中 $\text{H}_2 \pm \text{CH}_4$ 流体包裹体以及金属铁固体包裹体形成的原因. FeH_x 分解释放的 H_2 沿深大断裂系统或通过岩浆脱气向上运移, 或许参与了地球浅部天然 H_2 渗漏或气藏的形成.

关键词 天然氢气, 铁氢化物, 壳幔相互作用, 高温高压, 实验地球化学

1 引言

氢气(H_2)是一种清洁且不含碳的能源, 用氢气替代传统化石能源可以在缓解能源短缺问题的基础上, 解决环境污染问题(Osman等, 2022; Blay-Roger等,

2024). 尽管 H_2 可以通过水电解、蒸汽甲烷重整或煤气化等工业方法生产(Megia等, 2021), 但这些工艺通常都依赖于其他化石能源的消耗, 并产生二次污染(Connelly等, 2019). 近年来, 天然氢气因其环保价值受到广泛关注, 被誉为“金氢”(Hand, 2023; Blay-Roger等,

中文引用格式: 朱金涛, 陶仁彪, Ishii T, Ikuta D, 徐文博, 张立飞, 苏宇通, 刘润超, 金之钧. 2025. 俯冲地表水转化为地球深部地幔中天然氢气的关键媒介: 铁氢化物(FeH_x). 中国科学: 地球科学, 55(5): 1542–1553, doi: 10.1360/N072024-0331

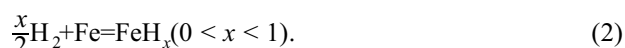
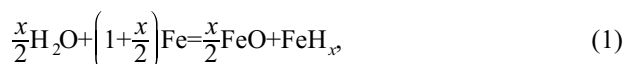
英文引用格式: Zhu J, Tao R, Ishii T, Ikuta D, Xu W, Zhang L, Su Y, Liu R, Jin Z. 2025. Iron hydride (FeH_x) as a crucial intermediate in transformation of subducted H_2O to abiotic H_2 in Earth's deep mantle. Science China Earth Sciences, 68(5): 1485–1496, <https://doi.org/10.1007/s11430-024-1544-6>

2024). 天然氢气可通过蛇纹石化作用(Coveney等, 1987)、水的辐射分解(Lin等, 2005)等多种机制在地壳中形成(Klein等, 2020; Zgonnik, 2020), 其中洋中脊(MORs)地幔橄榄岩蛇纹石产氢是天然氢气的重要形成方式之一, 产氢通量可达每年 1.4×10^6 百万吨(Welhan和Craig, 1979; Merdith等, 2020). 目前, 在火山、沉积盆地和深大断裂带等大陆地壳区域发现了数百处的天然氢气渗漏点(Moussallam等, 2012; Zgonnik, 2020; Hand, 2023; Etiope, 2023), 其中高纯度的渗漏点引起了研究者的兴趣. 例如, 马里地区发现的全球首口氢气勘探井中氢气/甲烷比例最高达98%(Prinzhofer等, 2018); 土耳其Chimaera地区天然氢气渗漏点的排放率最高达到每天每平方千米5000千克(Etiope, 2023); 阿尔巴尼亚的铬铁矿中发现氢气在脱气浓度中高达84vol.%, 年排放量可达200吨(Truche等, 2024). Jin等(2024)通过地表氢气调查, 在中国南方三水盆地发现了多个氢气渗漏点, 其中氢气浓度最高为6948ppm. 这些观测结果凸显了天然氢气的潜在经济价值, 推动了全球范围内对天然氢气储层勘探以及其形成机制的研究.

天然氢气也能够地球深部形成, 并通过深大断裂或岩浆脱气向上迁移, 成为地表氢气渗漏的重要来源(Hand, 2023). 氢气渗漏点与深部断层在野外具有较强的空间耦合, 表明氢气可能通过断层系统从深部释放(Zgonnik, 2020; Truche等, 2024). 地幔捕掳体和玄武质岩石中气体氢同位素分析也表明, 大量的天然氢气源于深部地幔(Lawrence和Taviani, 1988; Deloule等, 1991; Clog等, 2013; Loewen等, 2019; Liu等, 2025). 超深金刚石(>300km)中的氢气包裹体也揭示深部地幔可能是氢气的重要储库(Smith等, 2016, 2018). 另外, 在一些深部幔源岩石中观察到异常还原矿物(如VH、SiC)的存在, 可能与深部地幔释放氢气的交代有关(Shiryaev等, 2011; Bindi等, 2019). 因此, 地幔是一个能够形成和储存大量氢气的“加工厂”(Hand, 2023), 但迄今为止, 深部地幔中氢气的形成机制及其迁移过程仍不清楚.

地幔的氧化还原状态(即氧逸度 f_{O_2})控制着深部氢的存在形式(如氧化性的 H_2O 或还原性的 H_2). 地幔的氧逸度由地幔中含 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^0 矿物相之间的平衡反应所调控(Frost和McCammon, 2008; Stagno和Fei, 2020). 在250km深度以下, 单质铁(Fe^0)在地幔中饱和

并析出, 此时上地幔的氧化状态受到单质铁-方铁矿(IW)平衡反应所缓冲(即 $f_{O_2} \leq IW$)(Rohrbach等, 2007; Frost和McCammon, 2008). 前人研究表明, 在高温高压条件下, 水或氢气可以与 Fe^0 发生如下式(1)和(2)所示的化学反应形成铁氢化物(FeH_x)(Suzuki等, 1989; Badding等, 1992; Yagi和Hishinuma, 1995; Okuchi, 1997; Ohtani等, 2005):



因此, FeH_x 可能是深部地幔乃至地核中氢的主要载体(Terasaki等, 2012; Tagawa等, 2021). 随着板块构造的启动, 地表的水会随着板块俯冲进入深部地幔(Schmidt和Poli, 2013; Ohtani, 2020), 并与金属铁反应形成 FeH_x (Okuchi, 1997; Litasov和Ohtani, 2007; Iizuka-Oku等, 2017, 2021; Zhu等, 2019). 在核幔边界, Mao等(2017)发现, 进入深部的水可进一步与地核中的铁反应, 在核幔边界形成二氧化铁(FeO_2)和 FeH_x 构成的堆叠层. 另外, 由于 FeH_x 的熔点远低于地幔绝热温度(Sakamaki等, 2009), 因此它可以很容易进入熔体并随地幔对流运移. 因此, 我们推断 FeH_x 可能是连接俯冲板片循环水和地表氢气释放的桥梁, 但是相关的具体过程仍不明确. 尤其是在更符合实际地质情况下, 如在地幔硅酸盐矿物存在条件时, 水与金属铁的相互反应的研究较为有限. 本文通过大腔体压机实验结合同步辐射X射线衍射技术模拟了俯冲水和地幔铁之间可能发生的化学反应, 并结合板块构造理论, 分析对比前人研究数据, 提出了一个地质模型: 我们认为 FeH_x 作为中间相, 助力了地球深部地幔中俯冲水向天然氢气的转化过程.

2 实验方法

本研究进行了两组实验: (1) 同步辐射原位X射线衍射(XRD)实验, 用于研究 FeH_x 在高温高压条件下的形成过程及其稳定性; (2) 高温高压淬火实验, 用于确认与原位XRD实验相应条件下的淬火产物. 原位XRD实验在日本SPring-8同步辐射装置BL04B1线站的配有Osugi型模块的15兆牛顿(MN)Kawai型多面砧大腔体压机(SPEED-Mk. II)上进行(Katsura等, 2004; Ishii等, 2019). 高压实验采用切角边长为5mm的碳化钨压砧以

及边长为10mm的氧化镁八面体作为传压介质. 实验起始物质由氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、二氧化硅 SiO_2 和金属铁 Fe^0 高纯化学试剂按摩尔比1:1:3混合配制而成. 初始物化学计量比按照形成 FeH 的理想形成反应: $3\text{Fe} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeH} + (\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 配比. 原位XRD实验的样品组装及加压前的X射线透视情况见图1a和1b. 初始样品被封装入六方氮化硼($h\text{BN}$)样品仓(实验M4164)或氯化钠(NaCl)样品仓(实验M4189)中进行研究. 这些样品仓材料可以有效防止氢气在高达20GPa压力条件下的扩散(Yagi和Hishinuma, 1995; Shibazaki等, 2009; Sakamaki等, 2009; Terasaki等, 2012). 实验压力由掺10wt%黄金的氧化镁粉(即压力标定物)并根据氧化镁的状态方程(Tange等, 2009)来精确计算. 压力标定物被放置在起始物料附近, 并由 $h\text{BN}$ 片与初始样品分隔开(图1a和1b). 圆筒型石墨用作实验的加热器, $\text{W}_{97\%}\text{Re}_{3\%}$ - $\text{W}_{75\%}\text{Re}_{25\%}$ 热电偶从样品仓的顶部方向轴向插入组装用来测量实验温度. X光衍射信号由固定在与入射X光夹角 2θ 约为 6° 角处的Ge固态探测器记录并进行能量分析. 实验压力和温度变化遵循图1c所示的温压路径. 在实验M4164(图1c红色虚线箭头)中, 样品先加压至约12GPa, 然后在恒定油压载荷下加热至

1273K, 最终在1273K下缓慢降压至2GPa. 样品及压力标定物的X光衍射图谱在加热过程中每隔100~200K, 以及在降压过程中每隔1~2MN采集一次, 每次曝光时间均为300s. 在实验M4189(图1c蓝色虚线箭头)中, 首先将压力升至约5GPa, 随后在恒定油压载荷下加热至1073K, 然后在1073K下等温加压至约12GPa, 最后在恒定载荷下升温至1473K. 在加热及加压过程中, 样品和压力标定物的衍射图谱均按照与实验M4164相同的方法采集.

淬火高压实验在日本冈山大学行星物质研究所的5000吨Kawai型多面砧大腔体压机(USSA-5000, Sumitomo)上完成. 实验采用和原位XRD实验相同的初始样品和实验组装, 实验条件为8~12GPa和1273K(图1c黑色三角形), 加热时间为3个小时. 在实验中, 首先将样品加压至目标压力, 然后通过增加电路功率加热样品至所需温度. 保温完成后关闭电源对样品进行淬火. 然后将回收的样品嵌入环氧树脂中并抛光. 最后使用微区X射线衍射仪(RINT RAPID II-CMF, Rigaku)和场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM-7001F)分析来研究产物的相关系, 使用电子探针微分析仪(JEOL JXA-IHP200F)来测量矿物相的化学成分.

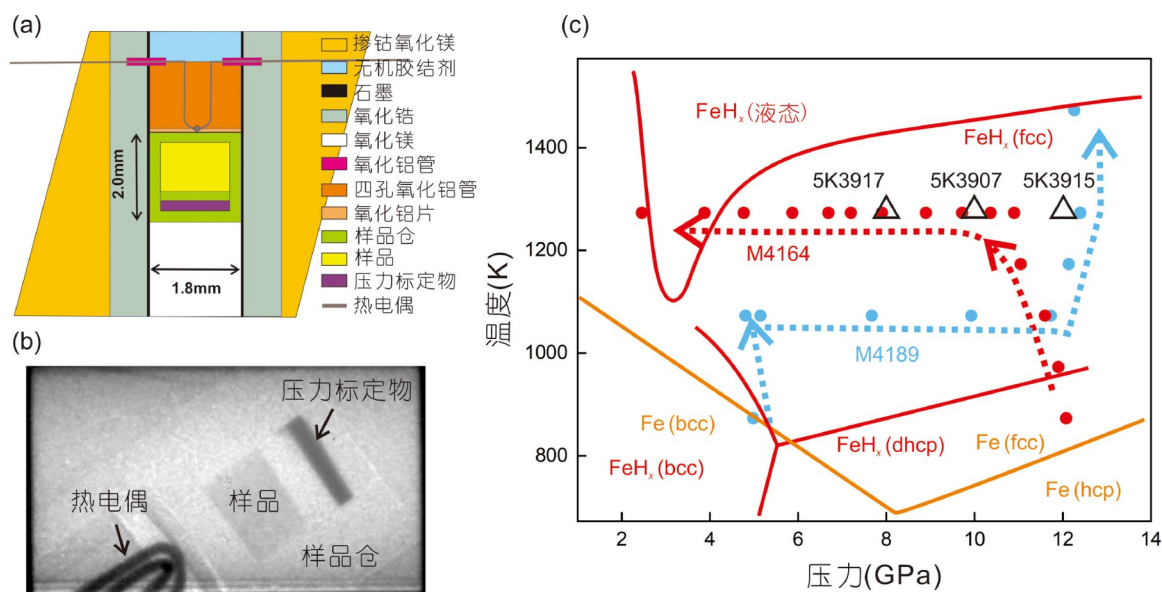


图1 高压实验的实验装置与温度压力条件

(a) 原位XRD和淬火实验的实验组装图; (b) 原位实验中样品及压力标记物的X射线图像, 其中样品封装于 $h\text{BN}$ 样品仓(实验M4164)或 NaCl 样品仓(实验M4189); (c) 原位实验(红色和蓝色圆点)及淬火实验(黑色三角形)的温度压力条件. 图中还标注 Fe (橙色线, Klotz等, 2008)和 FeH_x (红色线, Sakamaki等, 2009; Ikuta等, 2019)的相边界, 以作对比. 注释: bcc, 体心立方结构; fcc, 面心立方结构; hcp, 密排六方结构; dhcp, 双六方密堆积结构

3 结果

在原位XRD实验M4164(图1c中红色路径)中, 纯单质铁(Fe^0)或铁氢化合物(FeH_x)在所有实验测量点的X光衍射图谱上由于其明显的(111)、(200)和(220)的衍射峰位置(图2), 均被识别为面心立方结构(fcc). 实验体系所观察到的结果与图1所示纯单质铁(Klotz等, 2008)及 FeH_x 相边界(Ikuta等, 2019)一致. 当氢原子进入单质铁的间隙位点并在高压下形成 FeH_x ($0 \leq x \leq 1$)时, 单质铁的原子体积会呈现均匀膨胀. FeH_x 的氢含量 x 值可通过以下公式(3)进行计算(Fukai, 1992):

$$x = \frac{V(\text{FeH}_x) - V(\text{Fe})}{\Delta V(\text{H})}, \quad (3)$$

其中, $V(\text{FeH}_x)$ 和 $V(\text{Fe})$ 分别表示在一定压力和温度条件下 FeH_x 和纯铁的晶格体积, $\Delta V(\text{H})$ 为每个氢原子引起的体积增量. 本研究中 $\Delta V(\text{H})$ 选取为 $(2.22 \pm 0.36) \text{Å}^3$. 前人研究认为此数值在温度为1200K、压力高达12GPa的条件内基本保持不变(Ikuta等, 2019). $V(\text{FeH}_x)$ 由高温高压条件下的原位X光衍射图计算获得(见网络版附表), 而 $V(\text{Fe})$ 使用纯fcc-铁相的高温Birch-Murnaghan (HT-BM)状态方程(Tsujino等, 2013)计算得出. 其中 $K_{T0}=110.8 \text{GPa}$, $K'=5.3$, $V_{T0}=49.026 \text{Å}^3$ ($T_0=1273 \text{K}$). 计算得到fcc铁的氢含量见表1. 在压力为12GPa、温度低于873K时, 观察到含水相Phase A和橄榄石的衍射峰, 斜顽辉石和斯石英的衍射峰由于可能的重叠而难以分辨. 考虑到实验起始样品的整体成分(镁硅摩尔比为1)及质量平衡原则, 产物中应有富硅相, 如斯石英的存在. 这时fcc铁中的 x 值(氢含量)可忽略不计, 表明在12GPa、873K以下的含水相Phase A稳定区间内, 单质铁未通过氢化作用生成 FeH_x . 不含Fe的 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相平衡实验也报道了与本实验条件类似的含水相Phase A稳定温压区间(Komabayashi和Omori, 2006; Ishii和Ohtani, 2021). 当温度在12GPa下降高至1073K以上时, 含水相Phase A分解, 并伴随着林伍德石在体系中结晶(见图2中XRD衍射图的升温阶段). 此时, FeH_x 中的 x 值增加至0.58(图3). 淬火实验的回收样品证实产物中存在富铁的林伍德石和斜顽辉石, 它们在10~12GPa、1273K条件下分别含有高达40wt%和11wt%的FeO(图4; 表2). 林伍德石和斜顽辉石中高的铁含量是由单质铁被水氧化所引起. 富铁的林伍德石

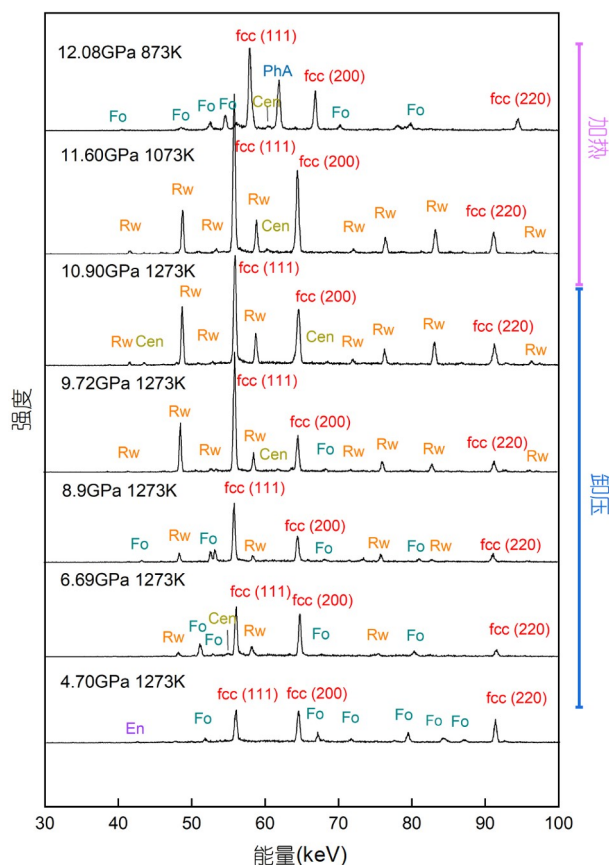
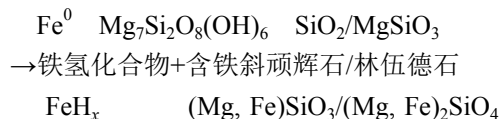


图2 原位XRD实验(实验M4164)样品代表性衍射图
X光衍射图右侧标注了在恒定油压负载加热阶段和等温降压阶段

的形成与 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 体系的高压相变结果一致, 即在12GPa时, FeO含量超过35wt%的林伍德石能够保持稳定(Chanyshev等, 2021). 富铁的斜顽辉石可能是由金属铁、含水相Phase A和斯石英反应形成, 或是氧化产物FeO与富镁斜顽辉石之间的Mg-Fe交换所致. 因此, 我们认为在12GPa、873K条件下, 随着实验温度升高, 下列反应向右推进以促进金属铁的氢化以及富铁林伍德石/斜顽辉石的形成:

单质铁+含水相Phase A+斯石英/富镁斜顽辉石



在1273K进行等温降压(图2中XRD衍射图的降压部分)到压力为9.7GPa时, 橄榄石和林伍德石的X光衍射峰同时出现, 表明体系中二者共存, 处于 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 体系相图中橄榄石和林伍德石的连接环中

表 1 同步辐射X射线衍射实验的实验条件和产物总结^{a)}

序号	压力(GPa)	温度(K)	产物	$V(\text{Fe})$	$V(\text{FeH}_x)$	ΔV	x
M4164010	12.08(6)	873	FeH_x 、Fo、Cen、PhA	44.23	45.06(3)	0.83	0.09(3)
M4164012	11.90(5)	973	FeH_x 、Fo、Cen	44.48	47.06(6)	2.58	0.29(2)
M4164014	11.60(5)	1073	FeH_x 、Rw、Cen	45.77	49.89(0)	5.12	0.58(2)
M4164016	11.05(4)	1173	FeH_x 、Rw、Cen	45.12	49.50(4)	4.38	0.49(2)
M4164018	10.90(4)	1273	FeH_x 、Rw、Cen	45.38	49.84(1)	4.46	0.50(2)
M4164020	10.37(3)	1273	FeH_x 、Rw、Cen	45.53	49.58(20)	4.05	0.46(3)
M4164024	9.72(3)	1273	FeH_x 、Rw、Fo、Cen	45.71	49.73(7)	4.02	0.45(2)
M4164027	8.90(2)	1273	FeH_x 、Rw、Fo、Cen	45.94	49.89(5)	3.95	0.44(2)
M4164028	7.90(2)	1273	FeH_x 、Rw、Fo、Cen	46.23	49.29(2)	3.06	0.34(2)
M4164031	7.20(2)	1273	FeH_x 、Rw、Fo、Cen	46.44	49.48(2)	3.04	0.34(2)
M4164033	6.69(7)	1273	FeH_x 、Rw、Fo、Cen	46.60	49.57(4)	2.97	0.33(2)
M4164035	5.87(1)	1273	FeH_x 、Fo、En	46.86	49.77(5)	2.91	0.33(2)
M4164036	4.77(7)	1273	FeH_x 、Fo、En	47.22	49.82(5)	2.60	0.29(2)
M4164039	3.88(1)	1273	FeH_x 、Fo、En	47.53	49.84(6)	2.31	0.26(2)
M4164040	2.46(2)	1273	FeH_x 、Fo、En	48.04	50.02(7)	1.98	0.22(3)
M4189006	4.98(8)	873	FeH_x 、Fo、En	46.71	47.62(3)	0.91	0.10(3)
M4189010	4.81(2)	973	FeH_x 、Fo、En	46.51	47.52(1)	1.01	0.11(2)
M4189011	5.51(3)	1073	FeH_x 、Fo、En	45.72	46.96(4)	1.24	0.14(3)
M4189014	7.67(4)	1073	FeH_x 、Fo、Cen	45.08	46.19(2)	1.11	0.12(0)
M4189016	9.93(8)	1073	FeH_x 、Fo、Cen	44.61	45.80(3)	1.19	0.13(0)
M4189019	11.73(3)	1073	FeH_x 、Fo、Cen	44.73	45.94(1)	1.21	0.14(2)
M4189021	12.40(5)	1173	FeH_x 、Rw、Cen	44.79	46.16(2)	1.37	0.15(2)
M4189023	12.40(3)	1273	FeH_x 、Rw、Cen	45.37	46.94(2)	1.57	0.18(2)

a) 本研究中的矿物缩写包括: Fo, 橄榄石; Rw, 林伍德石; En, 顽火辉石; Cen, 斜顽辉石; PhA, 含水相A; FeH_x , 铁氢化物。M4164010中的斜顽辉石可能是斯石英。 $V(\text{Fe})$, Fe的晶胞体积, 根据fcc铁的状态方程计算(Tsujino等, 2013)。 $V(\text{FeH}_x)$, FeH_x 的晶胞体积, 根据实验获得的XRD衍射峰计算(见网络版附表)。 ΔV , $V(\text{Fe})$ 和 $V(\text{FeH}_x)$ 的体积差($\Delta V = V(\text{FeH}_x) - V(\text{Fe})$)。 x , FeH_x 中氢含量, 利用公式(3)和 $(2.22 \pm 0.36) \text{\AA}^3$ 的 $\Delta V(\text{H})$ (Ikuta等, 2019)进行计算

(Chanyshhev等, 2021)。与此同时, FeH_x 中的氢含量在降压过程中逐渐从0.58降至0.22(图3)。当实验条件降到至室温高压状态时, XRD衍射图谱显示 FeH_x 发生相变, 转变为体心立方结构(bcc), 其体积几乎与纯bcc-铁相同(图4), 表明 FeH_x 在淬火过程中完全分解并释放出所有氢气。该降压过程中发生的脱氢反应可表示为反应(4):



实验M4189(图1c中蓝色路径)中, 林伍德石直至压力升高到12.4GPa时才出现。由于FeO的含量可以影响林伍德石的稳定性, 高FeO含量可以扩大林伍德石的低压稳定区间(Chanyshhev等, 2021)。据此可以推测实

验M4189在5GPa加热后产生的FeO少于实验M4164。在5GPa、873K以及12GPa, 1273K条件下进行等压加热时, FeH_x 的氢含量略有增加(x 值变化分别为0.10~0.14和0.14~0.18)(图3)。然而, 铁的总氢含量仍低于实验M4164(图3; 表1)。 FeH_x 中较低的 x 值(0.1~0.2)与Yagi和Hishinuma(1995)在4.9GPa及Iizuka-Oku等(2017)在3.9~4.4GPa的研究数据相一致。与实验M4164相比, 实验M4189中金属铁较低的氢含量可能由两个重要因素导致: (1) 水的存在形式。实验M4164的样品在~12GPa条件下被加热至1273K。根据MgO-SiO₂-H₂O体系的相平衡研究结果(Komabayashi和Omori, 2006; Ishii和Ohtani, 2021), 水在温度低于1273K时会以羟基(OH)的形式存在于含水相A中(图5)。然而, 实验M4189

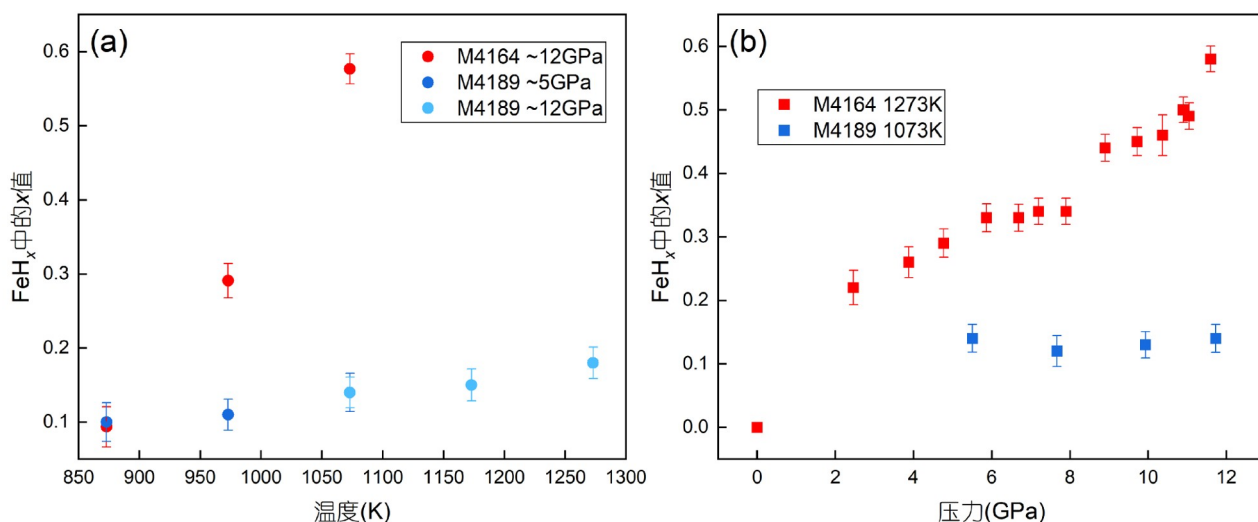


图3 同步辐射实验金属铁中氢含量随着实验温度(a)和压力(b)的变化

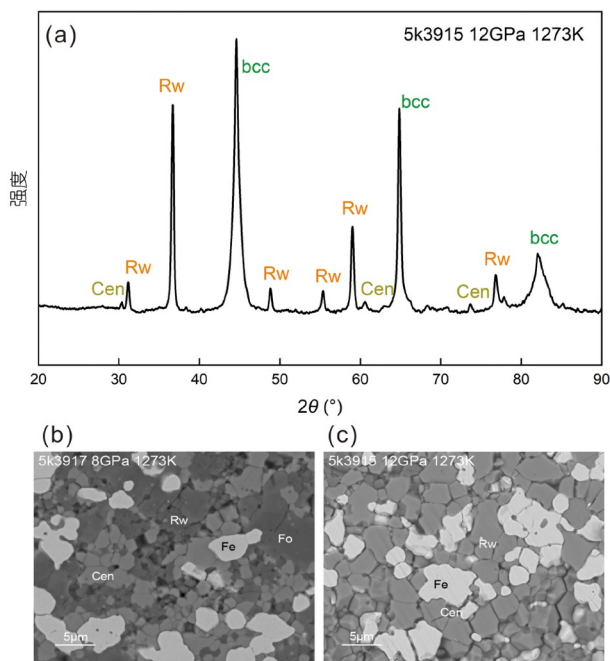


图4 淬火实验样品代表性的X射线衍射图谱(a)和背散射照片(b、c)

的样品在~5GPa便被加热到1073K, 这样的温压条件超过了含水矿物的稳定域. 体系会通过如下反应发生脱水作用产生游离水(图5; Komabayashi和Omori, 2006): 水镁石/含水相A+柯石英→顽火辉石/橄榄石+水
 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6+\text{SiO}_2\rightarrow\text{MgSiO}_3/\text{Mg}_2\text{SiO}_4+\text{H}_2\text{O}$

(2) 压力对 FeH_x 形成及含水矿物稳定性的影响. 压力影响 FeH_x 的生成, 并调控样品仓内水的存在形式. 如在3GPa以上, 金属铁和水开始反应形成 FeO 和 FeH (Badding等, 1991)(详见讨论4.1). 重要的是, $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中含水矿物的脱水边界受压力影响, 在4GPa以下呈负克拉伯龙斜率, 而在5~12GPa之间转变为正斜率(图5, Komabayashi等, 2005; Komabayashi和Omori, 2006). 与氢气或含水矿物中的羟基不同, 游离水难以被同步辐射实验的样品仓(如 $h\text{BN}$ 、 NaCl 或石墨)有效密封. 在4~5GPa进行加热实验时, 含水矿物易分解产生游离水. 然而, 在较低或更高压力下(如实验M41764及淬火实验), 含水矿物的稳定性增强, 可减少体系中游离水的产生, 进而促进金属铁与含水矿物的相互作用以及金属铁的氢化作用. 因此, 在4~5GPa条件加热含水体系样品时, 由于游离水的产生和扩散作用, 金属铁的氢化受限. 类似的现象也曾在使用其他样品仓材料的实验中被报道. 例如, Yagi和Hishinuma (1995)利用 $h\text{BN}$ 样品仓, 在2.2~2.9GPa、873~1473K对 $\text{Fe-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系进行原位X射线衍射实验时发现 FeH_x 的氢含量约为0.3. 然而, 在4.9GPa、973K时, x 值下降至0.1以下. Iizuka-Oku等(2017, 2021)在 $\text{Fe-MgO-SiO}_2\text{-D}_2\text{O}$ 体系中进行原位中子衍射实验, 使用石墨样品仓时发现 FeD_x 中 x 值在压力为3.9~4.4GPa时低于0.1, 而在6GPa以上略有增加. 这些研究表明, 游离水扩散至石墨或 $h\text{BN}$ 样品仓外造成了样品金属铁中H或

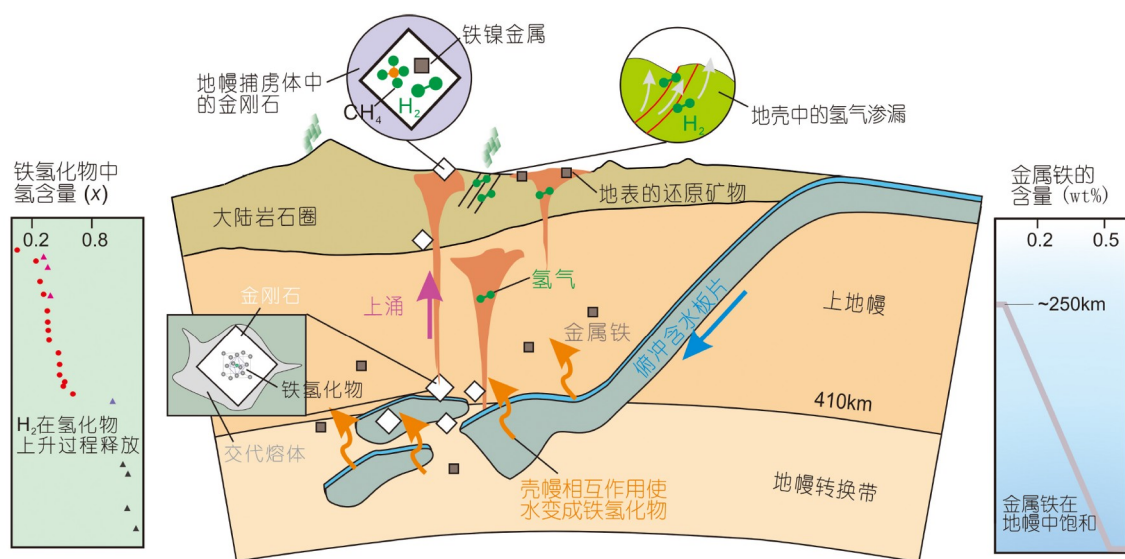


图6 深部地幔中俯冲水转化为非生物成因H₂的示意图

修改自Smith和Nestola(2021). 左侧图板展示了本研究(红色圆点)及先前研究中FeH_x中氢含量与地幔深度的相关性. 粉色三角形数据引用(Yagi和Hishinuma, 1995)、黑色三角形数据引用(Shibasaki等, 2009)、紫色三角形数据引用(Ikuta等, 2019). FeH_x的形成和分解受温度和压力条件控制. 右侧图板显示了深部地幔中的金属铁的饱和和状态, 它可作为还原剂与俯冲的含水板片发生氧化还原反应. 俯冲水转化为非生物H₂的整体地质模型可分为以下三个阶段: 地表水由俯冲板片中的含水矿物携带至地幔深处; 俯冲水与地幔金属铁发生反应形成铁氢化物; 在含铁氢化物的岩浆或超深金刚石从深部地幔上升过程中, FeH_x分解并释放H₂. 深部地幔释放的H₂可能成为地表H₂渗漏的重要来源

能源于装样方式的差异. 本研究使用的均匀混合粉末起始样品有助于体系快速达到化学平衡, 而Iizuka-Oku等(2017, 2021)Iizuka-Oku等(2017, 2021)采用的“夹心式”分层装样方式可能使内部的金属铁被硅酸盐/氧化物等反应产物包围, 抑制了H₂在金属铁中的持续反应和溶解. 此外, 在Iizuka-Oku等(2017)研究中, 3.9~4.9GPa条件下游离水的逸散也可以解释金属铁中较低的氢含量(<0.1), 这与本实验M4189在~5GPa条件的情况类似.

本研究也发现, 在~5GPa和~12GPa条件下, 氢的溶解度随温度升高而增加(图3), 表明氢在fcc铁中的溶解是一个吸热过程, 具有正的溶解热. 金属铁中氢含量的温度相关性与此前在Fe⁰-MgO-SiO₂-H₂O体系(2.2~2.9GPa; Yagi和Hishinuma, 1995)、Fe⁰-MgO-SiO₂-D₂O体系(~12GPa; Iizuka-Oku等, 2021)以及Fe⁰-H₂体系(<5GPa; Hiroi等, 2005)的研究结果一致. 随着实验压力和温度降低至室温条件, FeH_x分解并释放氢气.

4.2 俯冲的含水板片和地幔氢化

俯冲大洋岩石圈地幔中的致密含水高镁硅酸盐矿物(DHMS)是地表水向地球深部输送的主要载体(图5;

Komabayashi和Omori, 2006; Ishii和Ohtani, 2021). 在超深金刚石包裹体中发现的DHMS(Gu等, 2022; Carvalho等, 2024)、含水流体(Daver等, 2022)以及高水含量的名义上无水矿物(如含水的林伍德石; Pearson等, 2014)揭示了深部地幔至少在局部区域是富水的. 地幔转换带中的主要矿物—瓦兹利石和林伍德石, 由于其晶体结构可容纳大量水, 如果在水或氢没有大量分配到其他共存的矿物相时, 则是地幔中的主要储水矿物(Ohtani, 2020).

然而, 在深度超过~250km时, 地幔中的铁镍金属会因硅酸盐矿物中二价铁的歧化反应而达到饱和并在硅酸盐矿物中沉淀出来(Rohrbach等, 2007; Frost和McCammon, 2008), 在地幔过渡带底部, 其含量可达~0.5wt%. 氢表现出明显的亲铁性, 通过壳幔相互作用(图5)或核幔分异的过程分配进入金属铁中形成铁氢化物(Okuchi, 1997; Shibasaki等, 2009; Terasaki等, 2012; Zhu等, 2019; Tagawa等, 2021). 地幔中金属铁和水之间的相互作用也体现在超深部金刚石中金属铁和含水流体包裹体共存的样品记录中(Smith和Nestola, 2021; Daver等, 2022). 本研究的实验产物矿物颗粒尺寸较小(<10μm), 低于傅里叶变换红外光谱(FTIR)的空间分辨

率, 因此对和铁氢化物平衡的林伍德石/斜顽辉石水含量的定量分析具有一定难度。尽管存在上述问题, Shi-bazaki等(2009)假设红外吸收仅归因于林伍德石中的羟基, 仍使用FTIR研究 FeH_x 和林伍德石之间的氢分配。他们获得了在16~22GPa的压力范围内较高的氢分配系数(20~27)。此外, Zhu等(2019)采用同步辐射FTIR技术, 以合成的富水瓦兹利石(~2.3wt% HO)和铁箔作为起始材料, 发现与 FeH_x 共存的瓦兹利石几乎不含水。

另外, 在7.5GPa(Okuchi, 1997)和30~60GPa(Tagawa等, 2021)条件下, 熔融金属铁与硅酸盐熔体之间的氢分配系数也很高, 这进一步表明氢优先溶解于地幔金属铁。因此, 在含有金属铁的还原性地幔岩石中, 尤其是在高温条件下, 氢更倾向存在于 FeH_x 中, 而非含水矿物、名义上无水矿物或富水硅酸盐熔体。

4.3 FeH_x 在地幔物质上涌过程中分解形成 H_2

俯冲带弧下深度高温高压条件下的水岩反应(如前弧地幔楔中的蛇纹石化作用)可以有效地形成非生物 H_2 和/或 CH_4 (Brovarone等, 2017; Tao等, 2018; Peng等, 2021; Wang等, 2022)。本研究中, 我们发现俯冲的水在滞留板片上方的大地幔楔中, 可以进一步水化地幔中的金属铁并形成铁氢化物(FeH_x), 而 FeH_x 在深部地幔非生物 H_2 的形成过程中作为关键的中间相发挥着重要作用(图5)。

俯冲的含水板片与地幔对流和物质上涌过程密切相关(Zhao, 2004; Zhao和Ohtani, 2009; Griffin等, 2016)。俯冲板片受重力驱动会在深部发生回撤并在俯冲通道内触发对流, 将地幔物质(如超深金刚石、高压矿物和软流圈岩浆)输送至较浅、较冷的地表。这一过程可进一步促进板内火山作用(如金伯利岩的喷发)及大陆裂谷的形成(Zhao, 2004; Zhao和Ohtani, 2009; Griffin等, 2016)(图6)。地幔中的一小部分 FeH_x 可被超深金刚石捕获, 尤其是结晶于富水流体或熔融金属中的IIb型金刚石(Smith和Nestola, 2021)。事实上, 超深金刚石中广泛存在 $\text{H}_2 \pm \text{CH}_4$ 流体以及富 $(\text{Fe}, \text{Ni})^0$ 的金属包裹体(图6; Smith等, 2016, 2018; Daver等, 2022)。这些观察结果说明, 在低压条件下, FeH_x 分解导致 H_2 逸出。释放的 H_2 会沿金刚石包裹体壁聚集, 或与宿主金刚石反应生成非生物 CH_4 。大部分 FeH_x 会随着地幔物质上涌而被携带, 或因其较低的熔融温度(Sakamaki等, 2009)进入地幔熔体运移至浅层。当 FeH_x 从高温的地幔深部上升至较

冷的浅部软流圈地幔时, 会释放出大量的 H_2 。由于 H_2 与 H_2O 互不相溶(Bali等, 2013), H_2 可从富水流体中分离, 并持续向浅部地壳迁移(图6)。在地壳深度, 大型断裂带和火山通道为 H_2 的迁移提供了理想的路径(Moussallam等, 2012; Lodhia等, 2024)。 FeH_x 随地幔上涌释放 H_2 的过程, 不仅能够解释浅部地幔岩石中极还原矿物, 如单质硅(Si)、金属铁(Fe)、铁硅合金(FeSi)、钒氢化物(VH)、氮化铬(CrN)等的形成机理(Shiryaev等, 2011; Howarth等, 2017; Bindu等, 2019), 更重要的是它还提供了一个潜在的深部产氢机制。这种深部地幔氢源可能对地表深大断裂带、火山及地壳中 H_2 渗漏或储存具有一定贡献(Moussallam等, 2012; Zgonnik, 2020; Truche等, 2024; Lodhia等, 2024)(图6)。

5 结论

本文开展了高温高压原位X射线衍射实验, 模拟了铁氢化物(FeH_x)在含水地幔硅酸盐体系中的形成及其在上地幔条件下的稳定性。实验结果表明, 俯冲含水矿物与地幔金属铁和硅酸盐矿物发生反应, 形成富铁的林伍德石和斜顽辉石以及 FeH_x ($0 < x < 1$)。在~12GPa和1273K条件下, FeH_x 中的氢含量(x)可达0.58。氢在金属铁中的溶解是一个吸热反应, 在高温条件下降低压力时, 铁氢化物逐渐分解为金属铁, 并释放出大量的非生物 H_2 。通过以下地质过程: (1) 地表水通过含水板片的俯冲进入地幔深部; (2) 俯冲板片与地幔相互作用过程中, 地幔金属铁在高温高压条件下被俯冲的水氧化和氢化; (3) 含铁氢化物的地幔上涌, 铁氢化物发生分解; 铁氢化物可以有效地将俯冲水转化为深部地幔来源的非生物成因 H_2 。该机制为超深金刚石中 H_2 包裹体的形成提供了合理的解释。地幔铁氢化物可能是地表广泛分布的 H_2 渗漏乃至氢气藏的深部来源。

致谢 我们感谢日本冈山大学行星物质研究所Takashi Yoshino教授、F. Dilan、T. S. Satheesh和赵彬博士在实验过程中提供的帮助和建议。高温高压同步辐射实验在SPRING-8同步辐射装置的BL04B1线站上进行, 并得到日本同步辐射研究所的批准(2023A1210, 2023B1270, 2024A1115, 2024B1138)。我们衷心感谢三位匿名审稿人和副主编倪怀玮教授审稿。他们的建设性意见使得文章质量得以大幅提高。

参考文献

- Badding J V, Hemley R J, Mao H K. 1991. High-pressure chemistry of hydrogen in metals: *In situ* study of iron hydride. *Science*, 253: 421–424
- Badding J V, Mao H K, Hemley R J. 1992. High-pressure crystal structure and equation of state of iron hydride: Implications for the Earth's core. In: Syono Y, Manghnani M H, eds. *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. Washington, DC: American Geophysical Union. 67: 363–371
- Bali E, Audétat A, Keppler H. 2013. Water and hydrogen are immiscible in Earth's mantle. *Nature*, 495: 220–222
- Bindi L, Cámara F, Griffin W L, Huang J X, Gain S E M, Toledo V, O'Reilly S Y. 2019. Discovery of the first natural hydride. *Am Mineral*, 104: 611–614
- Blay-Roger R, Bach W, Bobadilla L F, Reina T R, Odriozola J A, Amils R, Blay V. 2024. Natural hydrogen in the energy transition: Fundamentals, promise, and enigmas. *Renew Sustain Energy Rev*, 189: 113888
- Brovarone A V, Martinez I, Elmaleh A, Compagnoni R, Chaduteau C, Ferraris C, Esteve I. 2017. Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophicarbonates from the Italian Alps. *Nat Commun*, 8: 14134
- Carvalho L D V, Stachel T, Luth R W, Locock A J, Pearson D G, Steele-MacInnis M, Stern R A, Nestola F, Scholz R, Jalowitzki T, Fuck R A. 2024. Dense hydrated Mg-silicates in diamond: Implications for transport of H₂O into the mantle. *Sci Adv*, 10: eadl4306
- Chanyshiev A, Bondar D, Fei H, Purevjav N, Ishii T, Nishida K, Bhat S, Farla R, Katsura T. 2021. Determination of phase relations of the olivine–ahrensite transition in the Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄ system at 1740 K using modern multi-anvil techniques. *Contrib Miner Petrol*, 176: 1
- Clog M, Aubaud C, Cartigny P, Dosso L. 2013. The hydrogen isotopic composition and water content of southern Pacific MORB: A reassessment of the D/H ratio of the depleted mantle reservoir. *Earth Planet Sci Lett*, 381: 156–165
- Connelly E, Penev M, Elgowainy A, Hunter C. 2019. Current Status of Hydrogen Liquefaction Cost. Technical Report. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record. Department of energy, United States of America
- Coveney R M J, Goebel E D, Zeller E J, Dreschhoff G A M, Angino E E. 1987. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *AAPG Bull*, 71: 39–48
- Deloule E, Albarède F, Sheppard S M F. 1991. Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet Sci Lett*, 105: 543–553
- Daver L, Bureau H, Boulard E, Gaillou E, Cartigny P, Pinti D, Belhadj O, Guignot N, Foy E, Esteve I, Baptiste B. 2022. From the lithosphere to the lower mantle: An aqueous-rich metal-bearing growth environment to form type IIb blue diamonds. *Chem Geol*, 613: 121163
- Etiopé G. 2023. Massive release of natural hydrogen from a geological seep (Chimaera, Turkey): Gas advection as a proxy of subsurface gas migration and pressurised accumulations. *Int J Hydrogen Energy*, 48: 9172–9184
- Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 36: 389–420
- Fukai Y. 1992. Some properties of the Fe–H system at high pressures and temperatures, and their implications for the Earth's core. In: Syono Y, Manghnani M H, eds. *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, Washington, DC: American Geophysical Union. 67: 373–385
- Griffin W L, Afonso J C, Belousova E A, Gain S E, Gong X H, González-Jiménez J M, Howell D, Huang J X, McGowan N, Pearson N J, Satsukawa T, Shi R, Williams P, Xiong Q, Yang J S, Zhang M, O'Reilly S Y. 2016. Mantle recycling: Transition zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J Petrol*, 57: 655–684
- Gu T, Pamato M, Novella D, Alvaro M, Fournelle J, Brenker F, Wang W, Nestola F. 2022. Hydrous peridotitic fragments of Earth's mantle 660 km discontinuity sampled by a diamond. *Nat Geosci*, 15: 950–954
- Hand E. 2023. Hidden hydrogen—Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel? *Science*, 379: 630–636
- Hiroi T, Fukai Y, Mori K. 2005. The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe–H alloys revisited. *J Alloys Compd*, 404–406: 252–255
- Howarth G H, Day J M D, Pernet-Fisher J F, Goodrich C A, Pearson D G, Luo Y, Ryabov V V, Taylor L A. 2017. Precious metal enrichment at low-redox in terrestrial native Fe-bearing basalts investigated using laser-ablation ICP-MS. *Geochim Cosmochim Acta*, 203: 343–363
- Iizuka-Oku R, Yagi T, Gotou H, Okuchi T, Hattori T, Sano-Furukawa A. 2017. Hydrogenation of iron in the early stage of Earth's evolution. *Nat Commun*, 8: 14096
- Iizuka-Oku R, Gotou H, Shito C, Fukuyama K, Mori Y, Hattori T, Sano-Furukawa A, Funakoshi K, Kagi H. 2021. Behavior of light elements in iron-silicate-water-sulfur system during early Earth's evolution. *Sci Rep*, 11: 12632
- Ikuta D, Ohtani E, Sano-Furukawa A, Shibasaki Y, Terasaki H, Yuan L, Hattori T. 2019. Interstitial hydrogen atoms in face-centered cubic

- iron in the Earth's core. *Sci Rep*, 9: 7108
- Ishii T, Ohtani E. 2021. Dry metastable olivine and slab deformation in a wet subducting slab. *Nat Geosci*, 14: 526–530
- Ishii T, Liu Z, Katsura T. 2019. A breakthrough in pressure generation by a Kawai-type multi-anvil apparatus with tungsten carbide anvils. *Engineering*, 5: 434–440
- Jin Z, Zhang P, Liu R, Huang X, Wang X, Meng Q, Liu J, Su Y, Zhang H. 2024. Discovery of anomalous hydrogen leakage sites in the Sanshui Basin, South China. *Sci Bull*, 69: 1217–1220
- Katsura T, Funakoshi K, Kubo A, Nishiyama N, Tange Y, Sueda Y, Kubo T, Utsumi W. 2004. A large-volume high-pressure and high-temperature apparatus for *in situ* X-ray observation, 'SPEED-Mk. II'. *Phys Earth Planet Inter*, 143–144: 497–506
- Klein F, Tarnas J D, Bach W. 2020. Abiotic sources of molecular hydrogen on Earth. *Elements*, 16: 19–24
- Klotz S, Le Godec Y, Strässle T, Stühr U. 2008. The α - γ - ϵ triple point of iron investigated by high pressure-high temperature neutron scattering. *Appl Phys Lett*, 93: 091904
- Komabayashi T, Omori S. 2006. Internally consistent thermodynamic data set for dense hydrous magnesium silicates up to 35 GPa, 1600°C: Implications for water circulation in the Earth's deep mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 156: 89–107
- Komabayashi T, Hirose K, Funakoshi K, Takafuji N. 2005. Stability of phase A in antigorite (serpentine) composition determined by *in situ* X-ray pressure observations. *Phys Earth Planet Inter*, 151: 276–289
- Lawrence J R, Taviani M. 1988. Extreme hydrogen, oxygen and carbon isotope anomalies in the pore waters and carbonates of the sediments and basalts from the Norwegian Sea: Methane and hydrogen from the mantle? *Geochim Cosmochim Acta*, 52: 2077–2083
- Lin L H, Hall J, Lippmann-Pipke J, Ward J A, Sherwood Lollar B, Deflaun M, Rothmel R, Moser D, Gihring T M, Mislowack B, Onstott T C. 2005. Radiolytic H_2 in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochem Geophys Geosyst*, 6: 2004GC000907
- Litasov K D, Ohtani E. 2007. Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep-water cycle. In: Ohtani E, ed. *Advances in High-Pressure Mineralogy*. Geol Soc Am Spec Pap. 115–156
- Iizuka-Oku R, Yagi T, Gotou H, Okuchi T, Hattori T, Sano-Furukawa A. 2017. Hydrogenation of iron in the early stage of Earth's evolution. *Nat Commun*, 8: 14096
- Iizuka-Oku R, Gotou H, Shito C, Fukuyama K, Mori Y, Hattori T, Sano-Furukawa A, Funakoshi K, Kagi H. 2021. Behavior of light elements in iron-silicate-water-sulfur system during early Earth's evolution. *Sci Rep*, 11: 12632
- Liu Q, Wei Y, Li P, Huang X, Meng Q, Wu X, Zhu D, Xu H, Fu Y, Zhu D, Zhang W, Jin Z. 2025. Natural hydrogen in the volcanic-bearing sedimentary basin: Origin, conversion, and production rates. *Sci Adv*, 11: eadr6771
- Lodhia B H, Peeters L, Frery E. 2024. A review of the migration of hydrogen from the planetary to basin scale. *J Geophys Res-Solid Earth*, 129: e2024JB028715
- Loewen M W, Graham D W, Bindeman I N, Lupton J E, Garcia M O. 2019. Hydrogen isotopes in high $^3\text{He}/^4\text{He}$ submarine basalts: Primordial vs. recycled water and the veil of mantle enrichment. *Earth Planet Sci Lett*, 508: 62–73
- Mao H K, Hu Q, Yang L, Liu J, Kim D Y, Meng Y, Zhang L, Prakapenka V B, Yang W, Mao W L. 2017. When water meets iron at Earth's core-mantle boundary. *Natl Sci Rev*, 4: 870–878
- Megía P J, Vizcaino A J, Calles J A, Carrero A. 2021. Hydrogen production technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A mini review. *Energy Fuels*, 35: 16403–16415
- Merdith A S, del Real P G, Daniel I, Andreani M, Wright N M, Coltice N. 2020. Pulsated global hydrogen and methane flux at mid-ocean ridges driven by Pangea breakup. *Geochem Geophys Geosyst*, 21: e2019GC008869
- Moussallam Y, Oppenheimer C, Aiuppa A, Giudice G, Moussallam M, Kyle P. 2012. Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica. *Bull Volcanol*, 74: 2109–2120
- Ohtani E. 2020. The role of water in Earth's mantle. *Natl Sci Rev*, 7: 224–232
- Ohtani E, Hirao N, Kondo T, Ito M, Kikegawa T. 2005. Iron-water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core. *Phys Chem Miner*, 32: 77–82
- Okuchi T. 1997. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: Implications for Earth's core. *Science*, 278: 1781–1784
- Osman A I, Mehta N, Elgarahy A M, Hefny M, Al-Hinai A, Al-Muhtaseb A' H, Rooney D W. 2022. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: A review. *Environ Chem Lett*, 20: 153–188
- Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507: 221–224
- Peng W, Zhang L, Tumati S, Vitale Brovarone A, Hu H, Cai Y, Shen T. 2021. Abiotic methane generation through reduction of serpentinite-hosted dolomite: Implications for carbon mobility in subduction zones. *Geochim Cosmochim Acta*, 311: 119–140
- Prinzhofer A, Tahara Cissé C S, Diallo A B. 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int J Hydrogen Energy*, 43: 19315–19326

- Rohrbach A, Ballhaus C, Golla-Schindler U, Ulmer P, Kamenetsky V S, Kuzmin D V. 2007. Metal saturation in the upper mantle. *Nature*, 449: 456–458
- Sakamaki K, Takahashi E, Nakajima Y, Nishihara Y, Funakoshi K, Suzuki T, Fukai Y. 2009. Melting phase relation of FeH up to 20 GPa: Implication for the temperature of the Earth's core. *Phys Earth Planet Inter*, 174: 192–201
- Schmidt M, Poli S. 2013. Devolatilization during subduction. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*: Vol. 4. Amsterdam: Elsevier. 669–701
- Shibazaki Y, Ohtani E, Terasaki H, Suzuki A, Funakoshi K. 2009. Hydrogen partitioning between iron and ringwoodite: Implications for water transport into the Martian core. *Earth Planet Sci Lett*, 287: 463–470
- Shiryayev A A, Griffin W L, Stoyanov E. 2011. Moissanite (SiC) from kimberlites: Polytypes, trace elements, inclusions and speculations on origin. *Lithos*, 122: 152–164
- Smith E M, Shirey S B, Nestola F, Bullock E S, Wang J, Richardson S H, Wang W. 2016. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, 354: 1403–1405
- Smith E M, Nestola F. 2021. Super-deep diamonds: Emerging deep mantle insights from the past decade. In: Marquardt H, Ballmer M, Cottaar S, Konter J, eds. *Mantle Convection and Surface Expressions* Geophysical Monograph. Washington, DC: American Geophysical Union. 179–192
- Smith E M, Shirey S B, Richardson S H, Nestola F, Bullock E S, Wang J, Wang W. 2018. Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle. *Nature*, 560: 84–87
- Stagno V, Fei Y. 2020. The redox boundaries of Earth's interior. *Elements*, 16: 167–172
- Suzuki T, Akimoto S, Yagi T. 1989. Metal-silicate-water reaction under high pressure. I. Formation of metal hydride and implications for composition of the core and mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 56: 377–388
- Tagawa S, Sakamoto N, Hirose K, Yokoo S, Hernlund J, Ohishi Y, Yurimoto H. 2021. Experimental evidence for hydrogen incorporation into Earth's core. *Nat Commun*, 12: 2588
- Tange Y, Nishihara Y, Tsuchiya T. 2009. Unified analyses for P-V-T equation of state of MgO: A solution for pressure-scale problems in high P-T experiments. *J Geophys Res*, 114: 2008JB005813
- Tao R, Zhang L, Tian M, Zhu J, Liu X, Liu J, Höfer H E, Stagno V, Fei Y. 2018. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. *Geochim Cosmochim Acta*, 239: 390–408
- Terasaki H, Ohtani E, Sakai T, Kamada S, Asanuma H, Shibazaki Y, Hirao N, Sata N, Ohishi Y, Sakamaki T, Suzuki A, Funakoshi K. 2012. Stability of Fe-Ni hydride after the reaction between Fe-Ni alloy and hydrous phase (δ -AlOOH) up to 1.2 Mbar: Possibility of H contribution to the core density deficit. *Phys Earth Planet Inter*, 194–195: 18–24
- Truche L, Donzé F V, Goskolli E, Muceku B, Loisy C, Monnin C, Dutoit H, Cerepi A. 2024. A deep reservoir for hydrogen drives intense degassing in the Bulqizë ophiolite. *Science*, 383: 618–621
- Tsujino N, Nishihara Y, Nakajima Y, Takahashi E, Funakoshi K-i, Higo Y. 2013. Equation of state of γ -Fe: Reference density for planetary cores. *Earth Planet Sci Lett*, 375: 244–253
- Wang C, Tao R, Walters J B, Höfer H E, Zhang L. 2022. Favorable P-T- fO_2 conditions for abiotic CH_4 production in subducted oceanic crusts: A comparison between CH_4 -bearing ultrahigh- and CO_2 -bearing high-pressure eclogite. *Geochim Cosmochim Acta*, 336: 269–290
- Welhan J A, Craig H. 1979. Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophys Res Lett*, 6: 829–831
- Yagi T, Hishinuma T. 1995. Iron hydride formed by the reaction of iron, silicate, and water: Implications for the light element of the Earth's core. *Geophys Res Lett*, 22: 1933–1936
- Zgonnik V. 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Sci Rev*, 203: 103140
- Zhao D. 2004. Global tomographic images of mantle plumes and subducting slabs: Insight into deep Earth dynamics. *Phys Earth Planet Inter*, 146: 3–34
- Zhao D, Ohtani E. 2009. Deep slab subduction and dehydration and their geodynamic consequences: Evidence from seismology and mineral physics. *Gondwana Res*, 16: 401–413
- Zhu F, Li J, Liu J, Dong J, Liu Z. 2019. Metallic iron limits silicate hydration in Earth's transition zone. *Proc Natl Acad Sci USA*, 116: 22526–22530

(责任编辑: 倪怀玮)