



水与地幔的部分熔融

倪怀玮*, 张力, 郭璇

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

* E-mail: hwni@ustc.edu.cn

收稿日期: 2015-07-20; 接受日期: 2015-12-03; 网络版发表日期: 2016-02-18

国家自然科学基金项目(批准号: 41590622, 41473058)、高等学校学科创新引智计划项目、中央高校基本科研业务费专项项目和中组部“青年千人计划”项目资助

摘要 水对于地幔的部分熔融发挥了关键作用. 地幔岩浆作用主要发生在板块边界(俯冲带和洋中脊)和若干板内热异常区域. 在大洋俯冲带, 俯冲板片释出的水可以诱发上覆地幔楔甚至板片自身发生熔融, 导致弧岩浆作用, 也有可能形成超临界流体. 板片熔融和产生超临界流体的物理化学条件仍存在争议. 在洋中脊和板内热异常区域, 水和 CO_2 使上涌地幔发生熔融的起始深度增加, 熔融比例增大. 在地球深部层圈边界可能发生低程度的地幔熔融, 如岩石圈和软流圈边界、上地幔和过渡带边界、过渡带和下地幔边界等, 其成因一般认为与边界两侧矿物储水能力的差异有关. 水可以促进地幔岩石熔融的根本原因在于水是一种不相容组分, 强烈倾向于富集在硅酸盐熔体相(矿物-熔体的水分配系数远小于 1), 从而令其吉布斯自由能降低. 前人对水在橄榄石、辉石和石榴石等地幔矿物与熔体之间的分配行为已经研究得比较充分, 但水对硅酸盐熔体密度和迁移性质的影响还需要更进一步的高温高压实验和计算制约.

关键词 水, 地幔, 部分熔融, 硅酸盐熔体, 分配系数, 超临界流体

1 引言

地幔岩石中通常含有一定数量的水, 其丰度以 H_2O 质量分数形式表示一般仅为 50~1000 ppm (Bell 和 Rossman, 1992; Michael, 1995; Dixon 等, 2002; Workman 和 Hart, 2005). 除了以羟基(OH)形式赋存在角闪石、云母和高密度含水镁硅酸盐等含水矿物中, 少量的 H 还可以在长石、橄榄石(及其高压变体瓦兹利石和林伍德石)、辉石、石榴石、布里奇曼石(Bridgemanite, 即镁钙钛矿)和铁方镁石等名义上无水矿物中以点缺陷

的方式存在, 主要表现为 OH 种型, 在长石中也可能表现为 H_2O 种型 (Beran 和 Libowitzky, 2006; Johnson, 2006; Skogby, 2006; Smyth, 2006). 虽然只是地幔中的一种微量或次要组分, 水却在地幔的几乎所有熔融过程中都扮演了至关重要的角色, 这与水在矿物和硅酸盐熔体之间的分配行为之间存在密切的关系. 在总结高温高压岩石学实验最新研究进展的基础上, 结合天然岩石和矿物样品水含量分析结果, 本文将对水在地幔熔融过程中所起的作用以及水在矿物和熔体之间的分配系数展开系统的讨论, 简要分析水

中文引用格式: 倪怀玮, 张力, 郭璇. 2016. 水与地幔的部分熔融. 中国科学: 地球科学, 46: 329–340, doi: 10.1360/N072015-00217

英文引用格式: Ni H W, Zhang L, Guo X. 2016. Water and partial melting of Earth's mantle. Science China Earth Sciences, 59: 720–730, doi: 10.1007/s11430-015-5254-8

对硅酸盐熔体的密度等物理性质的影响, 并对相关领域的研究前景作出展望.

2 水与幔源岩浆作用

地幔熔融导致的岩浆作用大多发生在板块边界, 主要包括汇聚型的俯冲带和离散型的洋中脊; 另有少量的板内岩浆作用发生在温度异常高的区域, 形成洋岛玄武岩和大陆溢流玄武岩. 虽然不同构造环境的含水性存在很大差异, 但水对于地幔熔融过程都施加了关键影响.

2.1 大洋俯冲带

前人对俯冲带流体活动进行了广泛深入的研究, 认为大陆俯冲带相对缺乏流体活动(Rumble等, 2003; Zheng等, 2003). 与此相反, 大洋俯冲带是一个典型的富水环境, 洋底沉积物与经过热液蚀变的洋壳和岩石圈地幔中都含有大量的水. 随着俯冲过程中温度和压强的升高, 俯冲板片中含水矿物发生分解, 释放出富水流体(Poli和Schmidt, 2002). 低密度的流体向上运移, 与上覆地幔楔橄榄岩反应形成富化富集的交代岩, 由此部分熔融就产生玄武质或碧玄质弧

岩浆, 这是目前广泛接受的大洋俯冲带之上岩浆形成机制(Stern, 2002). 虽然不同研究者的实验或模型结果之间可能存在一定差别(Katz等, 2003; Grove等, 2006; Green等, 2010, 2014; Till等, 2012), 但它们均表明在50~150km深度, 水饱和条件下地幔橄榄岩的熔融温度要比无水条件下低300~600K, 而且在压强<1.5 GPa时熔融温度随深度的增加而降低(图1).

由于富水岩石体系容易在较低的温度下发生熔融(Hermann等, 2006; Zheng等, 2011), 俯冲板片表层的玄武质洋壳自身是否发生熔融也受到广泛关注(Prouteau等, 2001; Hack等, 2007; Kimura和Nakajima, 2014). Kessel等(2005a)通过淬火方法确定了玄武岩-水体系的固相线, 并发现固相线终止于1050°C和5.3 GPa, 即第二临界端点(Second critical endpoint)所处的位置(图2). Mibe等(2011)利用原位同步辐射X射线成像技术得到的玄武质熔体-流体临界曲线与固相线相交给出的第二临界端点位于770°C和3.4 GPa, 明显低于Kessel等(2005a)的结果. 造成这种不一致性的原因可能在于, Mibe等(2011)误认为体系中只存在一种液相就一定表明它处于超临界条件, 从而低估了临界曲线对应的压强.

确定玄武岩-水体系的第二临界端点对应的温度

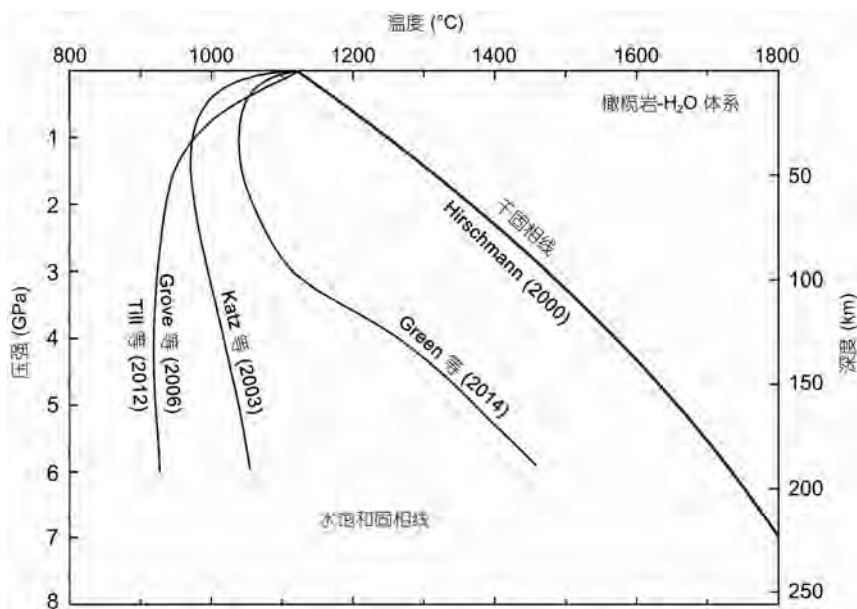


图1 无水和水饱和条件下的橄榄岩-H₂O 体系相图

综合无水(Hirschmann, 2000)和水饱和条件(Katz 等, 2003; Grove 等, 2006; Till 等, 2012; Green 等, 2014)研究结果绘制, 未考虑存在含水矿物的情形

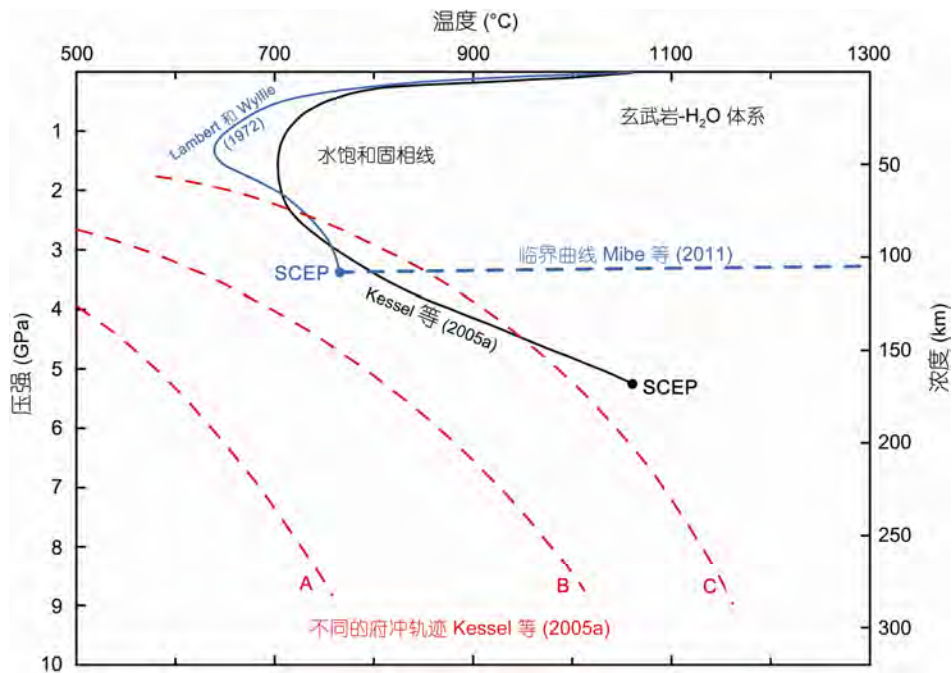


图2 水饱和条件下玄武岩-H₂O体系的固相线和第二临界端点

实线代表水饱和固相线, 蓝色虚线代表熔体-流体临界曲线, SCEP 代表第二临界端点, 3 条红色虚线代表不同的俯冲轨迹, 根据 Kessel 等 (2005a) 和 Mibe 等 (2011) 修改

T_c 和压强 P_c 十分重要, 因为这与超临界流体形成的物理化学条件密切相关。一般将温压条件位于第二临界端点之上的所有熔/流体都统称为超临界流体。在比 P_c 低的压强下, 熔体和流体是成分和物理化学性质存在明显差异的两相, 富水的岩石体系在升温并达到固相线时会发生一次由富水流体转化为含水熔体的熔融事件(图3a)。在比 P_c 高的压强下, 熔体与流体之间的混溶隙完全消失, 在升温时富水流体中的硅酸盐物质逐渐增多, 在温度到达 T_c 后演化为同时富含水和硅酸盐的中间成分超临界流体(图3b); 继续升温导致流体中的水含量进一步降低, 演化为含水超临界流体(单从成分上看也可视为含水熔体)。超临界流体(尤其是中间成分的超临界流体)是一种成分介于富水流体和硅酸盐熔体之间的特殊流体, 其物理化学性质与富水流体或硅酸盐熔体都存在显著差别。

对于沿着较冷 P - T 轨迹(如图2中的A和B)俯冲的古老洋壳来说, 其 P - T 轨迹与固相线不相交, 在不足100~160km深度(对应于3.4~5.3GPa)释放的是富水流体, 其所含硅酸盐溶质一般不超过20wt.%; 即便俯冲

至 $P > P_c$ 所对应的深度范围, 能否形成超临界流体还取决于温度是否达到或超过 T_c 。只有沿着较热 P - T 轨迹(如图2中的C)俯冲的年轻洋壳, 其 P - T 轨迹才会与固相线相交于约700°C和2GPa, 即在约60km深度发生部分熔融, 这样产生的往往是具有显著元素地球化学特征的埃达克质岩浆(Defant 和 Drummond, 1990)。按照Kessel等(2005a)的实验结果, 热的洋壳可能在约130km深度再次跨越固相线, 导致熔体转化为一种过碱性的流体, 继而在更高的温压条件下转化为超临界流体。

由于超临界流体兼具流体黏度低、易流动与熔体润湿性强的特点(Audéat和Keppler, 2004), 很多学者设想超临界流体是俯冲带元素(特别是Zr等高场强元素)迁移和地幔交代作用的重要介质(Shen和Keppler, 1997; Kessel等, 2005b; Adam等, 2014; Zheng和Hermann, 2014)。然而Manning(2004)认为, 超临界流体只在十分有限的温压区间才会形成, 而且在脱离俯冲板片后无法运移太长距离, 会发生相分离形成含水熔体和富水流体。关于玄武岩-水体系的相关系、板片熔体和超临界流体的形成条件及其对元素迁移

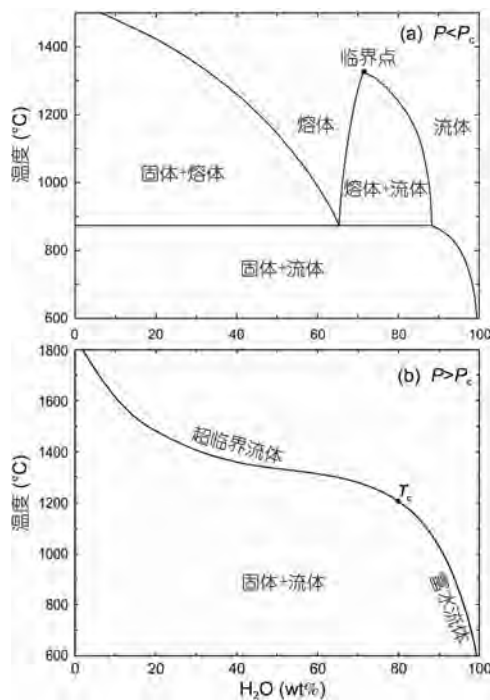


图3 玄武岩-H₂O体系等压相图

横坐标为体系中水的质量百分数; (a) 对应压强为 4GPa, 低于第二临界端点 $P_c=5.3\text{GPa}$; (b) 对应压强为 6GPa, 位于第二临界端点压强之上, T_c 为第二临界端点温度. 根据 Kessel 等(2005a)修改

所起作用等方面尚有很多问题亟待澄清.

2.2 洋中脊和板内热异常区域

洋中脊是一个相对贫水的地质环境, 不存在富水的流体相. 洋中脊玄武岩(MORB)的形成机制主要为地幔减压熔融, 即地幔沿绝热地温梯度上涌, 在约 65km 深度穿越固相线(图4). 然而微量元素地球化学方面的证据表明, 熔融早在超过 100km 深度的石榴石稳定域就已经发生了(Salters和Hart, 1989). 起始熔融深度的增加与水的作用密切相关(Aubaud等, 2004; Hirschmann等, 2009). 图4显示, 当地幔水含量为 50 ppm 时, 起始熔融深度增至 80km; 地幔水含量为 200 ppm 时, 起始熔融深度增至 115km. 水不仅令熔融提前发生, 也导致地幔部分熔融程度增大(Hirschmann等, 2009).

上地幔中还含有几十至几百ppm的CO₂(Salters和Stracke, 2004; Workman和Hart, 2005; Dasgupta, 2013). CO₂对地幔熔融的作用与水类似(图4), 它可以使橄榄岩的起始熔融深度增至 180km(Dasgupta等, 2013). 如果综合考虑CO₂和水的效应, 洋中脊之下地幔橄榄岩的起始熔融深度将高达 220~300km. 当然,

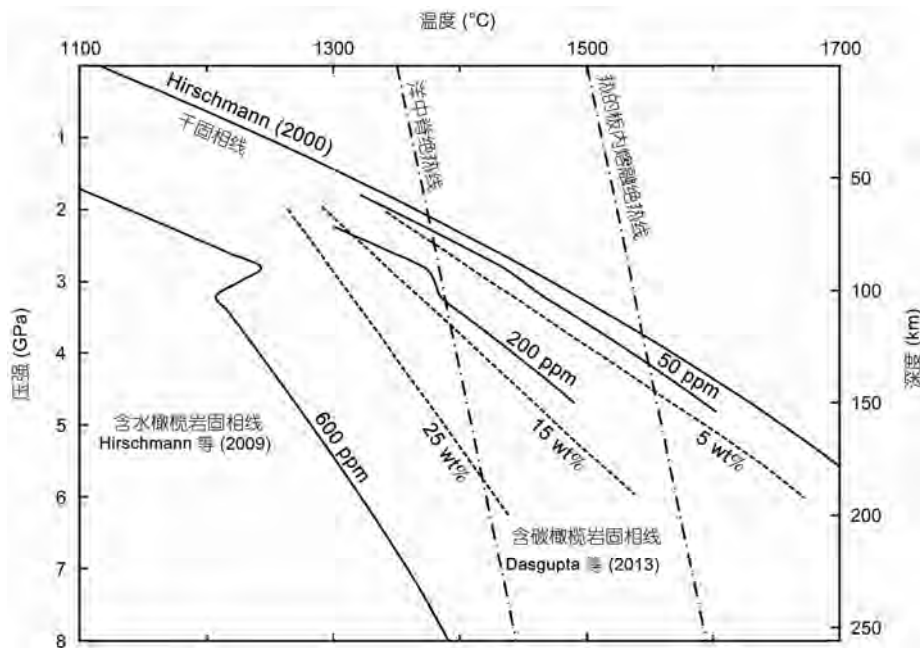


图4 水和 CO₂ 令地幔橄榄岩熔融温度降低

洋中脊和板内熔融的地幔位势温度(地幔沿绝热地温梯度线上涌但不发生熔融的地表温度)分别为 1350 和 1500°C; 含水橄榄岩固相线旁标注为橄榄岩的总体水含量, 含碳橄榄岩固相线旁标注为熔体中的 CO₂ 含量. 根据 Hirschmann(2006), Hirschmann 等(2009)和 Dasgupta 等(2013)修改

洋中脊的岩浆作用(5~20wt.%的部分熔融)主要还是发生在浅部,深度超过65km层位地幔的部分熔融程度较低,一般不超过1wt.%.在深部产生的是富含CO₂和水的玄武质熔体,但熔体中的挥发分含量随着深度的变浅和部分熔融程度的增大而降低.

与洋中脊之下的地幔橄榄岩相比,对于板块内部发生部分熔融形成洋岛玄武岩和大陆溢流玄武岩的情况,一般认为该区域对应的地幔位势温度可能要高出许多,导致地幔在约120km深度就会穿越橄榄岩的干固相线.此外,就洋岛玄武岩来说,其源区地幔的水含量一般为300~1000ppm,高于MORB源区地幔的50~200ppm(Dixon等, 2002).图4显示,含有600ppm水的橄榄岩的固相线温度远低于热的板内地温梯度线,板内部分熔融很可能早在超过300 km深度就已经发生了.

3 水与地球深部的低度熔融

目前对地球深部的认识基本上还处在一维模型阶段,即地球由不同的层圈构成,层圈之间在矿物组成或机械性质上存在明显差别,但在横向上变化不大.与岩浆作用主要发生在板块边界可以类比的是,地球深部的低程度熔融主要发生在层圈边界(Bercovici和Karato, 2003; Kawakatsu等, 2009; Schmandt等, 2014).一般认为,这是由于相邻层圈之间储水能力(Water storage capacity)的差异造成的.

文献中(如Keppler, 2013)常常将矿物与某种含水液相处于热力学平衡时矿物中的水含量笼统地称为水的溶解度(Water solubility),但Hirschmann等(2005)指出将其称为矿物的储水能力更为确切,这一概念逐渐得到推广.下面以1GPa下的镁橄榄石-水体系为例,解释狭义的水溶解度和矿物储水能力之间的区别(图5).在低温下与水的活度近似等于1的富水流体共存时,名义上无水矿物容纳的水含量为该矿物的水溶解度,即图5中的长划线.但在高温下,往矿物中添加水至一定程度时会引发矿物熔融而非富水流体的出溶,此时所生成熔体的水含量低于与富水流体共存的熔体(即水饱和熔体)水含量,水的活度小于1.图5中的短划线既是水不饱和条件下的橄榄石固相线,同时也对应Hirschmann等(2005)定义的矿物储水能力.储水能力的概念适用于各种温度和压强条件(包括 $P > P_c$),指在不形成含水流体或熔体相的前提下

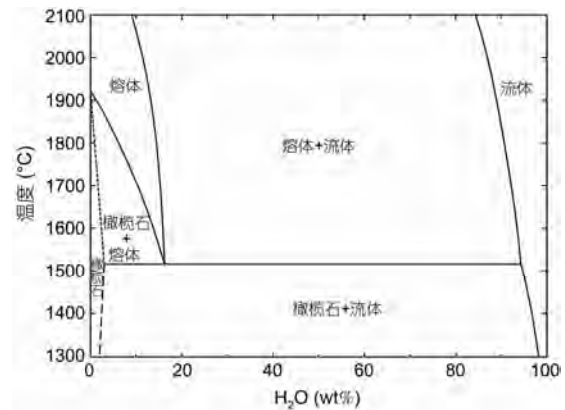


图5 镁橄榄石-H₂O体系在1GPa下的相图

在低于水饱和固相线温度 1520℃时,与橄榄石共存的是富水流体(水的活度接近于1),长划线代表水在橄榄石中的溶解度.在高于1520℃时,与橄榄石共存的是水不饱和的熔体(水的活度显著小于1),短划线代表橄榄石的储水能力.储水能力的概念可以涵盖溶解度.为了清楚显示,图中短划线和长划线指示的储水能力/溶解度有所夸大.根据Hodges(1974)修改

矿物中能够储存的最大水含量.

如果在跨越层圈边界时矿物或岩石的储水能力由高转低,而其原本的实际水含量又大于转变后的储水能力,水必然从固相中逃逸出来,从而在高温条件下引发熔融.这样的情况至少可能发生在三处层圈边界,即岩石圈和软流圈边界、上地幔和过渡带边界以及过渡带和下地幔边界.

3.1 岩石圈和软流圈边界

在岩石圈和软流圈边界(简称LAB)存在着一个地震波低速带(简称LVZ),在大洋板块下面的深度大约为80~220km,大陆板块下面约为150~200km(Anderson, 1989).地震波速度和能量的衰减往往还伴随着电导率异常(Evans等, 2005; Naif等, 2013).有研究者认为这种低速高导现象是由富水或富Fe³⁺的橄榄石和辉石造成的(Karato, 2012; 杨晓志, 2013),但单凭固相导电机制是否足以产生与地球物理观测相符的结果仍存在争议(Yoshino等, 2006; Yoshino和Katsura, 2013).至少在部分地区,这种异常可能与地幔的低程度部分熔融有关(Anderson和Sammis, 1970; Kawakatsu等, 2009).根据对含Al斜方辉石的水溶解度的实验研究,Mierdel等(2007)发现在低速带深度由60%橄榄石+40%铝饱和辉石所代表的地幔橄榄岩的水溶解度出现一个低谷,溶解度最低可以达到700

ppm左右(图6)。熔融可以在较低的水的活度(如0.1)下发生, 因此100~200ppm的地幔水含量便足以引发熔融。因此, 他们认为低速带顶部名义上无水矿物地幔水溶解度或储水能力的迅速下降导致了低速带的部分熔融。Green等(2010, 2014)同样将低速带的部分熔融归因为储水能力的变化, 但认为这是由浅部的含水矿物(韭闪石)在~90km深度的分解造成的。

尽管在具体细节上仍存在一些分歧, 但岩石圈和软流圈边界可能存在少量(<1%)富含H₂O和CO₂的玄武质熔体的看法获得了众多来自于高温高压实验(Ni等, 2011; Dasgupta等, 2013; Sifré等, 2014)和地球物理观测(Kawakatsu等, 2009; Naif等, 2013; Evans, 2014)方面的证据支持。

3.2 上地幔和过渡带边界

地球物理观测表明在410 km深度, 即上地幔和过渡带边界(简称UTB)也可能有熔体层存在(Revenaugh和Sipkin, 1994; Toffelmier和Tyburczy, 2007; Tauzin等, 2010)。林伍德石和瓦兹利石等过渡带矿物可以容纳2~3wt.%的水(Kohlstedt等, 1996), 远远超过橄榄石

和辉石等上地幔矿物在410km深度的储水能力(<0.2 wt.%; Ferot和Bolfan-Casanova, 2012)。Bercovici和Karato(2003)据此假设在410 km深度广泛存在熔体层, 它在地球化学方面的作用相当于一个“水过滤器”(Water filter), 即地幔物质从富水的过渡带上涌到上地幔时发生普遍的脱水熔融, 导致包括水在内的不相容组分被过滤而富集在熔体中, 余下的贫水地幔物质继续上升并成为MORB的源区。

对410km深度条件下硅酸盐熔体密度的实验研究表明, 熔体层在重力上应该是稳定的(Matsukage等, 2005; Sakamaki等, 2006; Jing和Karato, 2012)。然而, “水过滤器”假说面临的一个重大挑战在于, 过渡带矿物的储水能力并不一定等同于过渡带的实际水含量。来自于过渡带的天然样品十分稀有, 而从上地幔橄榄岩或幔源岩浆反推的地幔水含量一般仅为几百ppm(Bell和Rossman, 1992)。不过, Pearson等(2014)最近报道了首个天然林伍德石样品(巴西Juina金伯利岩中金刚石所含的林伍德石包裹体)含有约1wt.%的水。如果可以证实这么高的水含量具有全球尺度上的普遍性, 将为过渡带富水和UTB可能存在熔体层

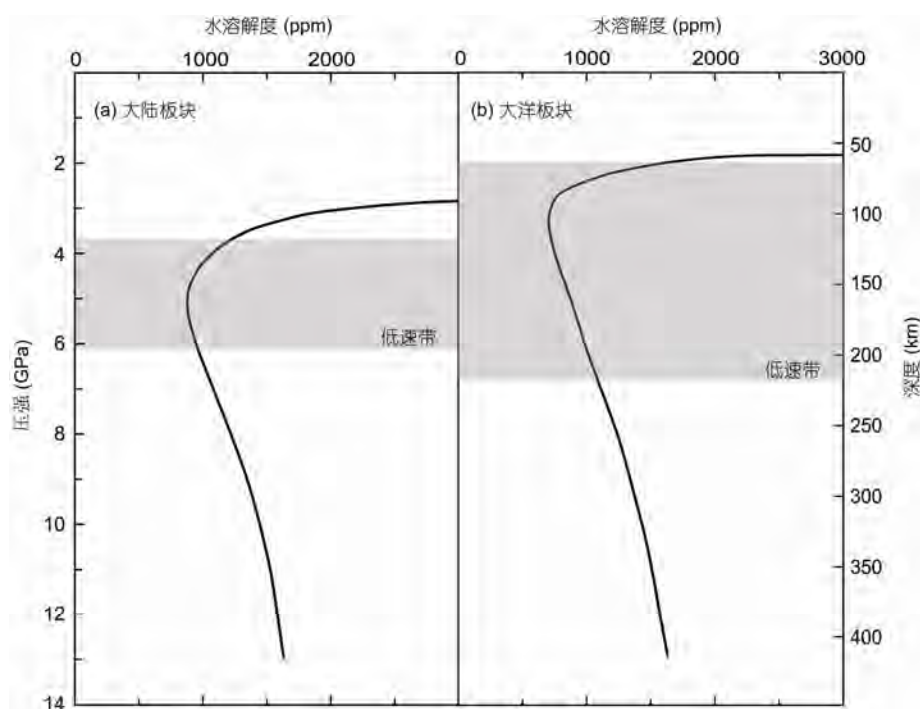


图6 地幔橄榄岩(60%橄榄石+40%铝饱和辉石)的水溶解度随深度的变化

(a) 为大陆板块, (b) 为大洋板块, 二者在地温梯度上存在较大差别(直至240km深度), 根据Mierdel等(2007)修改

的认识提供有力支持。

3.3 过渡带和下地幔边界

关于下地幔两种主要组成矿物布里奇曼石(最近有研究表明它在超过2000km深度可能分解为贫铁和富铁的两相, 见Zhang等, 2014)和铁方镁石储水能力的实验研究仍存在较大争议, 结果介于几ppm到4000 ppm之间(Bolfan-Casanova等, 2002, 2003; Murakami等, 2002; Litasov等, 2003). 无论如何, 只要不存在致密含水镁硅酸盐矿物(Dense Hydrous Magnesium Silicates, 简称DHMS), 下地幔的储水能力都远低于过渡带, 这意味着在地幔对流过程中富水的过渡带下沉到660km深度时很可能会引发熔融. 如果下地幔的储水能力不足20ppm, 即便是作为MORB源区的贫水上地幔在下沉到660km深度时也会发生熔融. 当然, 含有一定数量水的俯冲板片自身在到达过渡带和下地幔边界(简称TLB)时也可能发生熔融(图7).

Schmandt等(2014)通过金刚石压腔实验证实, 含

水的林伍德石在分解为布里奇曼石和铁方镁石时会发生脱水熔融. 他们同时还提供了地球物理方面的证据, 即在北美大陆下面地震波速在660km深度发生显著降低. 浮力作用可能使过渡带和下地幔边界的熔体向上渗透, 使水返回过渡带. 因此, 410和660km深度的脱水熔融可能使过渡带长期保持富水条件. 而下地幔是贫水区意味着它可能并非洋岛玄武岩(OIB)的潜在源区. OIB可能源自过渡带或上地幔中的少量富水端元(图7), 如软流圈地幔中的地壳交代岩, 即贫橄榄石的辉石岩或角闪石岩(Zheng, 2012).

4 水在地幔矿物和熔体之间的分配行为

上文表明, 无论是何种构造环境下的岩浆作用还是地球内部层圈边界的低程度部分熔融(图7), 水都对地幔的熔融发挥了显著的促进作用. 水可以促进地幔岩石熔融的根本原因在于水是一种不相容组分, 强烈倾向于富集在硅酸盐熔体相(矿物-熔体的水

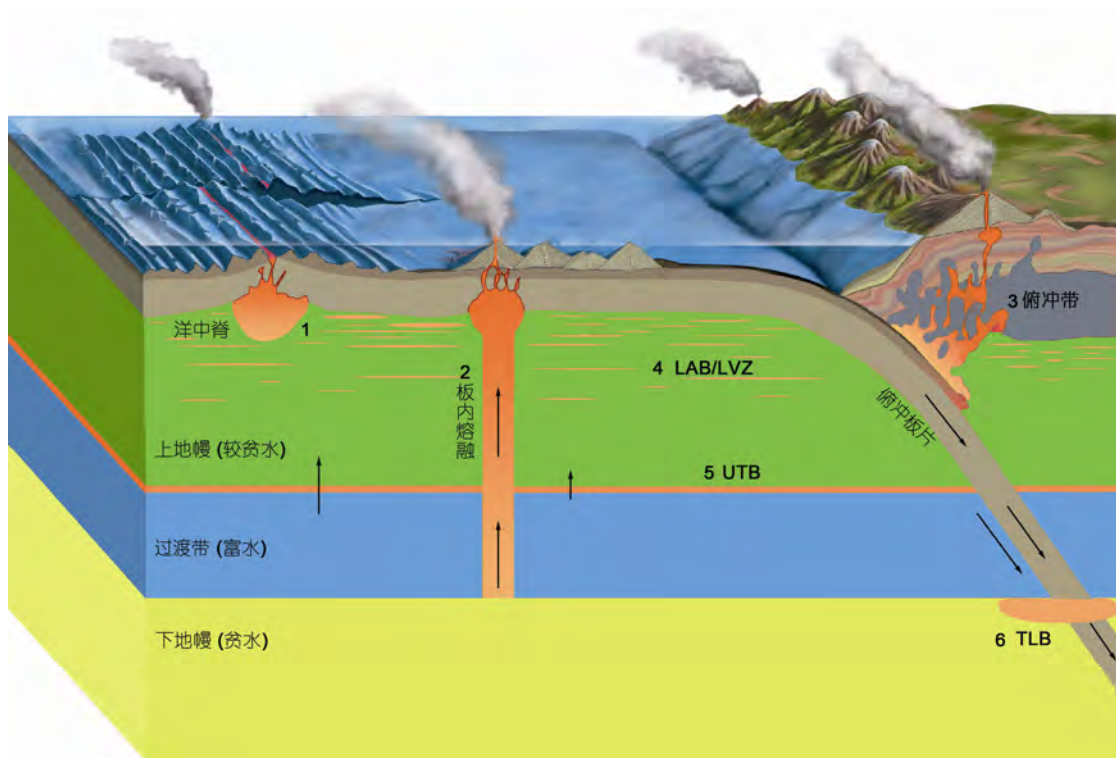


图 7 地球内部潜在的熔融区域

图中红色阴影区域代表不同的熔融区域: (1) 洋中脊; (2) 板内熔融; (3) 俯冲带地幔楔和俯冲洋壳; (4) 岩石圈-软流圈边界或软流圈低速带 (LAB/LVZ); (5) 上地幔和过渡带边界(UTB); (6) 过渡带和下地幔边界(TLB), 部分取材自大英百科全书图件

分配系数远小于1), 从而令其吉布斯自由能降低. 水分配系数越小, 岩石的熔融温度就下降得越多, 熔融比例也增大得越多; 一旦熔体脱离源区, 所产生的含水量分异效应也就越显著.

水在岩石与熔体之间的分配系数是各单矿物与熔体之间水分配系数的加权平均, 权重为矿物在固相中的质量分数. 对于固定的矿物成分和熔体成分, 矿物-熔体的水分配系数 $D^{\text{min/melt}}$ 是温度、压强和水逸度的函数, 其表达式为(Keppler和Bolfan-Casanova, 2006; Keppler, 2013)

$$D^{\text{min/melt}} = \frac{C^{\text{min}}}{C^{\text{melt}}} = A f_{\text{H}_2\text{O}}^n \exp\left(-\frac{\Delta H + P\Delta V}{RT}\right),$$

式中, C 代表矿物(min)或熔体(melt)的水含量(质量百分数或ppm), 水逸度 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 的指数 n 取决于 H 在矿物和熔体中的赋存形式, ΔH 和 ΔV 分别代表矿物相与熔体相之间水的偏摩尔焓和偏摩尔体积的差值, R 为普适气体常数.

得益于低本底离子探针技术的快速发展, 针对橄榄石、单斜辉石、斜方辉石和石榴石等主要地幔名义上无水矿物与玄武质熔体之间水分配系数的实验研究已经取得了长足进展(Koga等, 2003; Aubaud等, 2004, 2008; Hauri等, 2006; Tenner等, 2009, 2012; O'Leary等, 2010; Novella等, 2014). 在0.5~6GPa压强下, 辉石与熔体之间的水分配系数基本介于0.01~0.03, 它在等压条件下的波动主要反映了水分配系数随辉石Al含量的增加而增大; 橄榄石或石榴石与熔体之间的水分配系数要低一个数量级左右, 介于0.001~0.004(图8). 在单矿物-熔体水分配系数基础上, Hirschmann等(2009)考虑矿物比例和矿物成分随压强的变化, 确定了不同压强下地幔橄榄岩-熔体的水分配系数. 全岩水分配系数在初始时随压强的升高而增大, 在2.8GPa达到0.0085的最大值, 这主要反映了辉石Al含量的提升; 全岩-熔体水分配系数其后随压强的升高而降低, 在上地幔底部降至0.003左右, 这源自于辉石Al含量的降低与辉石向石榴石的转变(图8). 当熔融程度增大时, 全岩-熔体水分配系数也会发生变化. 由于富水的单斜辉石率先被消耗, 全岩-熔体水分配系数一般随熔融的进行而降低.

5 水对硅酸盐熔体物理性质的影响

在熔融发生后, 水富集在硅酸盐熔体相(含量一

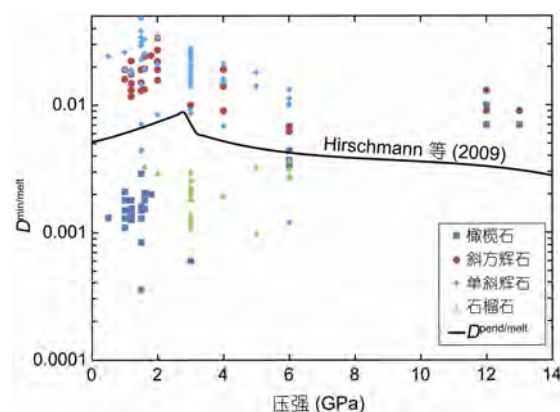


图8 地幔名义上无水矿物与熔体之间的水分配系数($D^{\text{min/melt}}$)随压强的变化

图中数据点分别代表橄榄石、斜方辉石、单斜辉石以及石榴石与熔体之间的水分配系数, 出自 Koga 等(2003); Aubaud 等(2004, 2008); Hauri 等(2006); Tenner 等(2009, 2012); O'Leary 等(2010); Novella 等(2014); 实线代表地幔橄榄岩与熔体之间的总体水分配系数(Hirschmann 等, 2009)

一般在几千ppm至wt.%量级), 并使熔体的物理性质发生显著变化(倪怀玮, 2013), 主要包括密度减小(Ochs和Lange, 1999), 黏度降低(Richet等, 1996; Hui和Zhang, 2007), 扩散系数增大(Watson, 1981; Zhang等, 2010), 电导率升高(Gaillard, 2004; Ni等, 2011; 郭璇等, 2016)等.

在1000℃和常压条件下, 水在硅酸盐熔体中的偏摩尔体积为22.9cm³/mol(Ochs和Lange, 1999), 小于纯水流体的摩尔体积, 但它对应的偏摩尔密度仅为0.786g/cm³, 远小于干的熔体2~3g/cm³的密度. 在讨论地球深部熔体的密度时, 水和FeO是最受重视的两种组分(Matsukage等, 2005; Jing和Karato, 2012). 水的存在增强了熔体的浮力效应, 使其更容易脱离源区而独自演化; 而FeO使熔体密度增大, 有助于使熔体长期停留在源区(如上地幔和过渡带边界的情况).

微量水的加入就可以使熔体的黏度发生数量级的下降(Richet等, 1996; Audéat和Keppler, 2004). 原始黏度越高, 加水的效果就越明显. 从微观角度看, 这与水的解聚作用有关, 即水分子与连接相邻硅氧四面体的桥氧反应, 生成两个羟基(OH): $\text{H}_2\text{O} + \text{Si-O-Si} = 2\text{Si-OH}$, 从而导致熔体的聚合度和黏度下降(Stolper, 1982; Malfait和Xue, 2010). 水对熔体黏度和密度的降低效应可以有效地促进熔体从其源区的分凝.

水也使各种离子在熔体中的扩散加快(Watson,

1981; Zhang等, 2010). 就水自身来说, 除了水含量极低的情况(如<100ppm), H_2O 而非 OH 主导了水的扩散(Zhang等, 1991; Ni等, 2013). 就其他离子和原子来说, 与Na和He等迁移快的元素相比, 水对Si和O等迁移较慢的元素扩散系数的提升效果要显著得多. 扩散系数的增大有利于促进晶体和气泡在岩浆中的生长.

水还可以显著提升熔体的电导率(Gaillard, 2004; Mookherjee等, 2008; 郭璇等, 2016). 将含水熔体电导率实验测定与大地电磁测深相结合已经成为探测地球内部熔融状态的一项重要手段(Ni等, 2011; Sifré等, 2014), 甚至有望为火山喷发的预测提供一定依据.

6 总结与展望

水对地球上不同构造环境下和不同深度的各种地幔熔融过程都发挥了显著的促进作用. 尽管在水与地幔熔融的关系、水在地幔矿物和熔体之间的分配以及水对于熔体物理性质的影响及其机制等研究方面已经取得了很大进展, 但仍有很多重要的科学问题亟待解决. 例如, 水饱和条件下橄榄岩和玄武岩固相线的位置存在相当大的争议(图1和2), 对于不同温度、压强、水含量和熔融程度下形成熔体的成分也知之甚少. 玄武岩-水体系的第二临界端点的位置仍存在较大的不确定性, 这直接关系到什么条件下才能产生中间成分的超临界流体. 在水不饱和条件下, 少量水对橄榄岩固相线的影响主要是通过水在矿物和熔体之间的分配系数结合凝固点下降的方法来确定的(Hirschmann, 2006; Hirschmann等, 2009), 其可靠性还需要接受更多高温高压熔融实验结果(如Liu等, 2006)的检验. 地幔矿物与熔体之间的水分分配系数随矿物和熔体成分的变化规律仍有待更深入的考察. 对于地球深部极高温度和压强条件下含水熔体和超临界流体的物理性质尚缺乏足够了解.

以上很多问题其实都受限于高温高压实验和分析技术的发展. 含水镁铁质熔体和超临界流体无法像含水长英质熔体那样在淬火过程中以玻璃的形式保存下来. 即便含水熔体侥幸得以保存, 从低程度熔融(<0.1wt.%)实验产物中几乎不可能检测出极微量的熔体(Hirschmann, 2006). 采用原位测试技术在成像和物理性质方面较为可行, 但在成分分析方面仍有未逮. 实验产物中的矿物晶体尺寸有限, 用显微红

外光谱(FTIR)进行水含量分析时在空间分辨率方面经常不能满足要求, 即使采用离子探针分析往往也难以避免亚微米级杂质(熔体/流体/含水矿物包裹体)的干扰. 将来一方面应继续加强实验和分析技术的创新, 另一方面需要大力推进热力学、统计力学和分子动力学计算和建模, 才有可能在地幔岩石体系的相关系、水的分配系数与含水熔体和超临界流体的物理性质等方面取得突破性进展.

致谢 郑永飞主编约稿并提出了修改建议, 南京大学杨晓志教授、北京大学刘琼副教授与一位匿名评审人提出了修改建议, 在此一并致谢.

参考文献

- 郭璇, 陈琪, 倪怀玮. 2016. 含水硅酸盐熔体和富水流体电导率的实验测定和应用. *中国科学: 地球科学*, 46: 430–440
- 倪怀玮. 2013. 硅酸盐熔体的物理化学性质研究进展及其应用. *科学通报*, 58: 865–890
- 杨晓志. 2013. 上地幔顶部电导率异常的起因. *岩石矿物学杂志*, 32: 663–679
- Adam J, Locmelis M, Afonso J C, Rushmer T, Fiorentini M L. 2014. The capacity of hydrous fluids to transport and fractionate incompatible elements and metals within the Earth's mantle. *Geochim Geophys Geosyst*, 15: 2241–2253
- Anderson D L, Sammis C. 1970. Partial melting in the upper mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 3: 41–50
- Anderson D L. 1989. *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific Publications. 366
- Aubaud C, Hauri E H, Hirschmann M M. 2004. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts. *Geophys Res Lett*, 31: L20611, doi: 10.1029/2004GL021341
- Aubaud C, Hirschmann M M, Withers A C, Hervig R L. 2008. Hydrogen partitioning between melt, clinopyroxene, and garnet at 3 GPa in a hydrous MORB with 6 wt% H_2O . *Contrib Mineral Petrol*, 156: 607–625
- Audéat A, Keppler H. 2004. Viscosity of fluids in subduction zones. *Science*, 303: 513–516
- Bell D R, Rossman G R. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391–1397
- Beran A, Libowitzky E. 2006. Water in natural mantle minerals II: Olivine, garnet and accessory minerals. *Rev Mineral Geochem*, 62: 169–191
- Bercovici D, Karato S I. 2003. Whole-mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature*, 425: 39–44
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. 2003. Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in

- magnesium silicate perovskite. *Geophys Res Lett*, 30: 1905, doi: 10.1029/2003GL017182
- Bolfan-Casanova N, Mackwell S, Keppler H, McCammon C, Rubie D C. 2002. Pressure dependence of H solubility in magnesio-wüstite up to 25 GPa: Implications for the storage of water in the Earth's lower mantle. *Geophys Res Lett*, 29: 1449, doi: 10.1029/2001GL-014457
- Dasgupta R. 2013. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. *Rev Geophys Res*, 75: 183–229
- Dasgupta R, Mallik A, Tsuno K, Withers A C, Hirth G, Hirschmann M M. 2013. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature*, 493: 211–215
- Defant M J, Drummond M S. 1990. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, 347: 662–665
- Dixon J E, Leist L, Langmuir C, Schilling J G. 2002. Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt. *Nature*, 420: 385–389
- Evans R L. 2014. Geophysics: Making the Earth move. *Nature*, 509: 40–41
- Evans R L, Hirth G, Baba K, Forsyth D, Chave A, Mackie R. 2005. Geophysical evidence from the MELT area for compositional controls on oceanic plates. *Nature*, 437: 249–252
- Ferot A, Bolfan-Casanova N. 2012. Water storage capacity in olivine and pyroxene to 14 GPa: Implications for the water content of the Earth's upper mantle and nature of seismic discontinuities. *Earth Planet Sci Lett*, 349: 218–230
- Gaillard F. 2004. Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 218: 215–228
- Green D H, Hibberson W O, Kovács I, Rosenthal A. 2010. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature*, 467: 448–451
- Green D H, Hibberson W O, Rosenthal A, Kovács I, Yaxley G M, Falloon T J, Brink F. 2014. Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the upper mantle. *J Petrol*, 55: 2067–2096
- Grove T L, Chatterjee N, Parman S W, Médard E. 2006. The influence of H₂O on mantle wedge melting. *Earth Planet Sci Lett*, 249: 74–89
- Hack A C, Thompson A B, Aerts M. 2007. Phase relations involving hydrous silicate melts, aqueous fluids, and minerals. *Rev Mineral Geochem*, 65: 129–185
- Hauri E H, Gaetani G A, Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions. *Earth Planet Sci Lett*, 248: 715–734
- Hermann J, Spandler C, Hack A, Korsakov A V. 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. *Lithos*, 92: 399–417
- Hirschmann M M. 2000. Mantle solidus: experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochem Geophys Geosyst*, 1, doi: 10.1029/2000GC000070
- Hirschmann M M. 2006. Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 34: 629–653
- Hirschmann M M, Aubaud C, Withers A C. 2005. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 236: 167–181
- Hirschmann M M, Tenner T, Aubaud C, Withers A C. 2009. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Phys Earth Planet Inter*, 176: 54–68
- Hodges F. 1974. The solubility of H₂O in silicate melts. *Year Book Carnegie Inst Washington*, 73: 251–255
- Hui H, Zhang Y. 2007. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 403–416
- Jing Z, Karato S I. 2012. Effect of H₂O on the density of silicate melts at high pressures: Static experiments and the application of a modified hard-sphere model of equation of state. *Geochim Cosmochim Acta*, 85: 357–372
- Johnson E A. 2006. Water in nominally anhydrous crustal minerals: speciation, concentration, and geologic significance. *Rev Mineral Geochem*, 62: 117–154
- Karato S I. 2012. On the origin of the asthenosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 321–322: 95–103
- Katz R F, Spiegelman M, Langmuir C H. 2003. A new parameterization of hydrous mantle melting. *Geochem Geophys Geosyst*, 4: 1073, doi: 10.1029/2002GC000433
- Kawakatsu H, Kumar P, Takei Y, Shinohara M, Kanazawa T, Araki E, Suyehiro K. 2009. Seismic evidence for sharp lithosphere-asthenosphere boundaries of oceanic plates. *Science*, 324: 499–502
- Keppler H. 2013. Volatiles under high pressure. In: Shun-Ichiro Karato, ed. *Physics and Chemistry of the Deep Earth*. Wiley. 3–37
- Keppler H, Bolfan-Casanova N. 2006. Thermodynamics of water solubility and partitioning. *Rev Mineral Geochem*, 62: 193–230
- Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt M W, Thompson A B. 2005a. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400°C. *Earth Planet Sci Lett*, 237: 873–892
- Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005b. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature*, 437: 724–727
- Kimura J I, Nakajima J. 2014. Behaviour of subducted water and its role in magma genesis in the NE Japan arc: A combined geophysical and geochemical approach. *Geochim Cosmochim Acta*, 143: 165–188
- Koga K, Hauri E H, Hirschmann M M, Bell D. 2003. Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR: Comparison and calibration for nominally anhydrous minerals. *Geochem Geophys*

- Geosyst, 4: 1019, doi: 10.1029/2002GC000378
- Kohlstedt D, Keppler H, Rubie D. 1996. Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib Mineral Petrol*, 123: 345–357
- Lambert I B, Wyllie P J. 1972. Melting of a gabbro (qtz eclogite) with excess H_2O to 35 kbars with geological applications. *J Geol*, 80: 693–708.
- Litasov K, Ohtani E, Langenhorst F, Yurimoto H, Kubo T, Kondo T. 2003. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 211: 189–203
- Liu X, O'Neill H S C, Berry A J. 2006. The effects of small amounts of H_2O , CO_2 and Na_2O on the partial melting of spinel lherzolite in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\pm\text{H}_2\text{O}\pm\text{CO}_2\pm\text{Na}_2\text{O}$ at 1.1 GPa. *J Petrol*, 47: 409–434
- Malfait W J, Xue X. 2010. The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses: Quantifying Si-OH and Al-OH abundances along the $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ join by ^1H , ^{27}Al - ^1H and ^{29}Si - ^1H NMR spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 719–737
- Manning C E. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 223: 1–16
- Matsukage K N, Jing Z, Karato S I. 2005. Density of hydrous silicate melt at the conditions of Earth's deep upper mantle. *Nature*, 438: 488–491
- Mibe K, Kawamoto T, Matsukage K N, Fei Y, Ono S. 2011. Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. *Proc Natl Acad Sci USA*, 108: 8177–8182
- Michael P. 1995. Regionally distinctive sources of depleted MORB: evidence from trace elements and H_2O . *Earth Planet Sci Lett*, 131: 301–320
- Mierdel K, Keppler H, Smyth J R, Langenhorst F. 2007. Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. *Science*, 315: 364–368
- Mookherjee M, Stixrude L, Karki B B. 2008. Hydrous silicate melt at high pressure. *Nature*, 452: 983–986
- Murakami M, Hirose K, Yurimoto H, Nakashima S, Takafuji N. 2002. Water in Earth's lower mantle. *Science*, 295: 1885–1887
- Naif S, Key K, Constable S, Evans R L. 2013. Melt-rich channel observed at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature*, 495: 356–359
- Ni H, Keppler H, Behrens H. 2011. Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: Implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib Mineral Petrol*, 162: 637–650
- Ni H, Xu Z, Zhang Y. 2013. Hydroxyl and molecular H_2O diffusivity in a haploandesitic melt. *Geochim Cosmochim Acta*, 103: 36–48
- Novella D, Frost D J, Hauri E H, Bureau H, Raepsaet C, Roberge M. 2014. The distribution of H_2O between silicate melt and nominally anhydrous peridotite and the onset of hydrous melting in the deep upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 400: 1–13
- O'Leary J A, Gaetani G A, Hauri E H. 2010. The effect of tetrahedral Al^{3+} on the partitioning of water between clinopyroxene and silicate melt. *Earth Planet Sci Lett*, 297: 111–120
- Ochs F A, Lange R A. 1999. The density of hydrous magmatic liquids. *Science*, 283: 1314–1317
- Pearson D, Brenker F, Nestola F, McNeill J, Hutchison M T, Matveev K, Mather K, Silvermit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507: 221–224
- Poli S, Schmidt M W. 2002. Petrology of subducted slabs. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 30: 207–235
- Prouteau G, Scaillet B, Pichavant M, Maury R. 2001. Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, 410: 197–200
- Revenaugh J, Sipkin S. 1994. Seismic evidence for silicate melt atop the 410-km mantle discontinuity. *Nature*, 369: 474–476
- Richet P, Lejeune A M, Holtz F, Roux J. 1996. Water and the viscosity of andesite melts. *Chem Geol*, 128: 185–197
- Rumble D, Liou J G, Jahn B M. 2003. Continental crust subduction and ultrahigh pressure metamorphism. *Treatise Geochem*, 3: 293–319
- Sakamaki T, Suzuki A, Ohtani E. 2006. Stability of hydrous melt at the base of the Earth's upper mantle. *Nature*, 439: 192–194
- Salters V J M, Hart S R. 1989. The hafnium paradox and the role of garnet in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 342: 420–422
- Salters V J M, Stracke A. 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochim Geophys Geosyst*, 5: Q05004, doi: 10.1029/2003GC000597
- Schmandt B, Jacobsen S D, Becker T W, Liu Z, Dueker K G. 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science*, 344: 1265–1268
- Shen A H, Keppler H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite- H_2O system. *Nature*, 385: 710–712
- Sifré D, Gardés E, Massuyeau M, Hashim L, Hier-Majumder S, Gaillard F. 2014. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. *Nature*, 509: 81–85
- Skogby H. 2006. Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes. *Rev Mineral Geochem*, 62: 155–167
- Smyth J R. 2006. Hydrogen in high pressure silicate and oxide mineral structures. *Rev Mineral Geochem*, 62: 85–115
- Stern R J. 2002. Subduction zones. *Rev Geophys*, 40: 1012, doi: 10.1029/2001RG000108
- Stolper E M. 1982. The speciation of water in silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 46: 2609–2620
- Tauzin B, Debayle E, Wittlinger G. 2010. Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth's upper mantle. *Nature Geosci*, 3: 718–721
- Tenner T J, Hirschmann M M, Withers A C, Ardia P. 2012. H_2O storage capacity of olivine and low-Ca pyroxene from 10 to 13 GPa: Consequences for dehydration melting above the transition zone. *Contrib Mineral Petrol*, 163: 297–316
- Tenner T J, Hirschmann M M, Withers A C, Hervig R L. 2009. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to

- hydrous peridotite partial melting. *Chem Geol*, 262: 42–56
- Till C B, Grove T L, Withers A C. 2012. The beginnings of hydrous mantle wedge melting. *Contrib Mineral Petrol*, 163: 669–688
- Toffelmier D A, Tyburczy J A. 2007. Electromagnetic detection of a 410-km-deep melt layer in the southwestern United States. *Nature*, 447: 991–994
- Watson E B. 1981. Diffusion in magmas at depth in the earth: the effects of pressure and dissolved H₂O. *Earth Planet Sci Lett*, 52: 291–301
- Workman R K, Hart S R. 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet Sci Lett*, 231: 53–72
- Yoshino T, Katsura T. 2013. Electrical conductivity of mantle minerals: Role of water in conductivity anomalies. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 41: 605–628
- Yoshino T, Matsuzaki T, Yamashita S, Katsura T. 2006. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature*, 443: 973–976
- Zhang L, Meng Y, Yang W, Wang L, Mao W L, Zeng Q S, Jeong J S, Wagner A J, Mkhoyam A, Liu W, Xu R, Mao H K. 2014. Disproportionation of (Mg, Fe) SiO₃ perovskite in Earth's deep lower mantle. *Science*, 344: 877–882
- Zhang Y X, Ni H, Chen Y. 2010. Diffusion data in silicate melts. *Rev Mineral Geochem*, 72: 311–408
- Zhang Y X, Stolper E M, Wasserburg G. 1991. Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochim Cosmochim Acta*, 55: 441–456
- Zheng Y F, Fu B, Gong B, Li L. 2003. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie-Sulu orogen in China: Implications for geodynamics and fluid regime. *Earth Sci Rev*, 62: 105–161
- Zheng Y F, Xia Q X, Chen R X, Gao X Y. 2011. Partial melting, fluid supercriticality and element mobility in ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. *Earth Sci Rev*, 107: 342–374
- Zheng Y F. 2012. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones. *Chem Geol*, 328: 5–48
- Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. *Earth Planet Space*, 66: 93