论文

5GPa、1500~1750℃条件下微量元素在柯石英与含水硅酸盐熔体之间分配行为的实验研究

严薇^{1,2}, 刘曦^{1,2*}, 孙赛军³, 孙卫东³, 吴丹⁴

1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

3. 中国科学院海洋研究所深海研究中心, 青岛 266071;

4. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640

* 通讯作者, E-mail: xi.liu@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-09-17; 收修改稿日期: 2021-02-10; 接受日期: 2021-02-22; 网络版发表日期: 2021-06-16

国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0600408)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(编号: XDB42000000)和国家岩矿化石标本资源库资助

摘要 对5GPa、1500~1750℃条件下柯石英与含水硅酸盐熔体间的微量元素分配行为开展研究. 通过高压实验成功合成与大面积硅酸盐熔体共存的大颗粒柯石英晶体(少数情况下有蓝晶石、刚玉共存), 通过扫描电子显微镜和显微拉曼光谱对实验产物进行形貌观察和物相确定, 电子探针测定不同相中的主量元素, 激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)分析微量元素. 最终, 本研究共得到33种元素的分配系数. 总体而言, 柯石英是一种极其纯净的矿物相; 可能除少数元素如Sc、Ti和V外, 几乎其他所有元素在柯石英中均表现为不相容. 此外, 除四价阳离子外的其他所有元素的分配行为都难以用晶格应变模型来解释, 这可能暗示着阳离子大小在柯石英与硅酸盐熔体间的微量元素分配过程中起的作用较小. 将本研究的结果与文献数据结合, 可以观察到温度、压力会对部分元素的分配行为产生影响: 温度似乎对不同的微量元素发挥不同的作用, 但压力基本上与所有元素的分配系数呈负相关. 考虑到柯石英在俯冲的大陆地壳物质中所占比例较大, 其可能在某些元素的分配中扮演重要角色, 例如Ti元素.

关键词 分配系数, 高压实验, LA-ICP-MS, 柯石英, 含水硅酸盐熔体, 温度和压力依赖性

1 引言

柯石英是超高压变质作用的一种关键性指示矿物, 其发现为揭示地壳岩石曾经俯冲至大于100~120 km的地幔深部提供了有力证据(例如,

Schreyer, 1995; Liou等, 1998; Chopin, 2003). 通常, 地壳岩石的俯冲与折返会伴随着温度、压力的显著变化, 并导致熔/流体的不断产生(Touret, 2001; Schmidt和Poli, 2003; Zack和John, 2007; Zheng等, 2011; Hermann等, 2013). 俯冲/折返超高压岩石释放出的富水流体或

中文引用格式: 严薇, 刘曦, 孙赛军, 孙卫东, 吴丹. 2021. 5GPa、1500~1750℃条件下微量元素在柯石英与含水硅酸盐熔体之间分配行为的实验研究. 中国科学: 地球科学, 51(8): 1375–1388, doi: 10.1360/N072020-0324

英文引用格式: Yan W, Liu X, Sun S, Sun W, Wu D. 2021. Experimental constraints on trace element partitioning between coesite and hydrous silicate melt at 5 GPa and 1500–1750℃. Science China Earth Sciences, 64(7): 1171–1183, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9745-2>

含水熔体可能进入上覆地幔楔, 从而导致俯冲地壳中的不相容元素再循环至上覆地幔. 迄今为止, 已有较多关于榴辉岩和其他超高压变质岩中石榴石、单斜辉石等矿物的微量元素分配行为的报道(例如, Klemme等, 2002; Pertermann等, 2004), 但对柯石英与硅酸盐熔体间的元素分配尚缺乏系统性的研究. 值得注意的是, Osborne等(2019)在水饱和条件下测定了柯石英中Ti的含量, 并以此为基础建立了一个地质温度计, 这极大地激起了地学界对柯石英中微量元素性质的兴趣.

柯石英是一种非常纯净的矿物, 其微量元素含量很难准确测定. 电子探针(Electron Microprobe, EMP)因相对较高的检测限而难以对柯石英中大多数微量元素进行准确定量. 二次离子质谱分析(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)能满足低检测限和高空间分辨率的要求, 但由于其是一种与目标元素本身有关分析方法(Element-Specific Method), 再加上其显著的基体效应(Matrix Effect), 它的成功运用往往依赖于一系列高质量的标样. 因此, SIMS仅被用于获取柯石英中少量微量元素, 如H、B、Li、Na、Al和Ti的含量(Koch-Müller等, 2001, 2003; Deon等, 2009; Frigo等, 2019; Osborne等, 2019). 另外, 通常认为激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS)无法成功剥蚀柯石英(Frigo等, 2019), 因而该方法在柯石英中的应用较少; 文献中仅能找到十分零星的数据(Bulatov等, 2014; Brey等, 2015; Miao等, 2019; Yan等, 2021).

为了更好地认识微量元素在柯石英与硅酸盐熔体间的分配行为, 本研究以名义上 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系为对象, 在5GPa、1500~1750℃条件下开展部分熔融实验. 所有高压实验均成功合成了大颗粒的柯石英晶体与大面积的熔体. 利用拉曼光谱对共存的矿物相与熔体相进行鉴定和表征, 电子探针分析主量元素, LA-ICP-MS技术测定一系列微量元素. 最终, 本研究获得33种微量元素在柯石英与硅酸盐熔体间的分配系数. 本研究对微量元素分配过程中阳离子大小所起的作用以及温度、压力的影响进行了初步探讨.

2 实验方法

高压实验的初始物质是Alfa Aesar公司生产的分析纯 SiO_2 粉末(99.5%或99.995%纯度)和蒸馏水. 考虑

到实验具有较高温度与富水特性, 本研究选择铂金管作为样品仓装载样品. 铂金管的内径为2.0mm, 外径为2.5mm, 截取的初始长度大约为5mm. 装样前, 先将一端已焊封的样品仓浸于乙醇中用超声波清洗15min, 再置于110℃高温炉中干燥至少24h. 然后, 将适量蒸馏水装入样品仓底部, 接着加入适量研磨充分的 SiO_2 粉末, 随即对样品仓的另一端进行电焊密封. 通过在特定模具中定型, 样品仓最终长度约为3mm. 本研究的所有高压实验均在北京大学高温高压实验室的CS-IV 6×14 MN型六面顶大压机上完成(Liu等, 2012a, 2017), 所用的实验组装为BJC-11(何强等, 2014; Liu等, 2017). 实验的压力是在常温下标定的(Liu等, 2017), 其误差不超过±0.5GPa. 实验的温度通过W5%Re-W26%Re热电偶进行调节与监测(不考虑压力对热电偶EMF的影响). 考虑到实验组装中存在一定的温度梯度, 估计本研究中温度测量的精度应优于±50℃(何强等, 2014; 陈涛等, 2018). 整个高压实验过程如下: 首先将实验压力升高至5GPa, 其次将实验温度升至目标温度, 然后在目标温度下运行完预定的时间后将实验温度快速降至室温, 最后将实验压力缓慢降低至室温.

高压实验结束后, 将样品仓从实验组装中取出, 并沿其纵向用低速金刚石锯切开, 再将其镶嵌于树脂中或粘在玻璃片上进行进一步制备, 从而使其达到各种分析、表征方法的要求, 例如扫描电子显微镜分析(SEM; Quanta 650 FEG和JCM-6000 PLUS)和拉曼光谱分析(Renishaw inVia Reflex系统; Liu等, 2018).

矿物相与熔体相中常规主量元素含量的测定是在北京大学的JEOL JXA-8230型电子探针上进行的. 该仪器配备有四通道波谱仪(WDS; 第一至第四通道, 分别命名为CH1至CH4). 本研究共采用四块衍射晶体, 含一块PETJ晶体、一块LIFH晶体与两块TAP晶体(Li等, 2018). 其中, 配于CH1通道的PETJ晶体用来测定K、Ca和Ti元素, 配于CH2和CH4通道的两块TAP晶体用来测定Na、Si、Mg和Al元素, 配于CH3通道的LIFH晶体用来测定Cr、Mn、Fe和Ni元素. 设定加速电压为15kV, 激发电流为5~10nA, 元素峰的采集时长为10~15s. 矿物相的分析是采用2μm的电子束斑结合10nA的激发电流, 而熔体相的分析则是利用8μm的电子束斑和5nA的激发电流. 标准样品由美国SPI公司提供, 其中透长石用于标定K元素, 透辉石用于标定Ca和Mg元素, 金红石用于标定Ti元素, 硬玉用于标定Na、

Al和Si元素, 氧化铬用于标定Cr元素, 蔷薇辉石用于标定Mn元素, 赤铁矿用于标定Fe元素, 硅化镍用于标定Ni元素. 最终, 采用PRZ方法对数据进行校正.

微量元素的测定在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室完成, 所用仪器为美国Resonetics公司的RESOLUTION S-155激光剥蚀系统(LA)和Agilent 7900型的ICP-MS(Li等, 2016). 采用双室激光剥蚀腔(Two-Volume Laser-Ablation Cell)和Squid信号平滑装置提高数据质量. 实验中选择He气作为剥蚀物质的载气, 并在进入ICP-MS前将其与Ar气和N₂气混合以提高分析灵敏度. 与石英类似, 柯石英因具极高的纯度和透明度而对剥蚀过程造成极大困扰(Flem和Müller, 2012), 导致激光能量难以传输至样品(例如, Frigo等, 2019). 在本研究的最初尝试中, 激光剥蚀束斑设定为43μm, 脉冲频率为8Hz, 并采用高达16J/cm²的能量密度, 最终成功剥蚀样品. 考虑到部分实验产物中的柯石英晶粒相对较小(~50μm), 在随后的测试中将激光束斑调小至29μm, 同时将能量密度和脉冲频率分别降至8.9J/cm²和6Hz; 我们发现也能成功剥蚀柯石英. 另外, 在激光剥蚀过程中存在部分柯石英晶体发生爆裂的现象, 导致不能获得有效数据.

对于每个LA-ICP-MS分析, 其背景分析时间为25s(激光关闭), 样品分析时间为40~50s(激光打开). 我们选择美国国家标准物质局人工合成硅酸盐玻璃NIST SRM 610和NIST SRM 612作为外标(Pearce等, 1997). 为校正仪器灵敏度与质量分辨率随时间的漂移, 每分析六个样品点后, 分别对两种外标物质各进行两次分析. 以²⁹Si为内标, 结合电子探针检测的SiO₂含量, 将信号值转换为元素含量数据. 后期对背景和样品信号的检查与积分、时间漂移校正、元素含量计算等均利用软件ICPMSDataCal 10.0完成(Liu等, 2008; Lin等, 2016).

3 结果与讨论

本研究的高压实验情况总结于表1. 在5GPa下一共进行4个实验, 初始装水量从~5.2wt%至19.7wt%不等, 温度区间为1750~1500℃. 实验产物均含大颗粒的柯石英晶体与大面积的干净熔体, 少数实验中还可见蓝晶石和/或刚玉(图1). 柯石英晶体为自形至半自形, 颗粒边界清晰, 粒径从~50至500μm不等. 拉曼光谱与

图1 典型的实验产物BSE图

(a) 实验LMD659, 合成于1500℃; (b) 实验LMD732, 合成于1750℃. 图中可见, 大面积的熔体几乎未经任何淬火改造

化学成分结果表明, 蓝晶石出现在实验LMD642和LMD730中, 而细粒刚玉仅出现在实验LMD730中. 由于实验初始物质中的SiO₂粉末可能含微量杂质和/或高压实验组装中含Al₂O₃片(何强等, 2014; Liu等, 2017), 实验产物中存在微弱Al污染, 从而导致蓝晶石、刚玉的出现. 然而, 正如后文所分析的, 微量Al的引入对本研究不仅无害反而有利.

表2总结了电子探针分析结果, 表3总结了LA-ICP-MS分析结果及微量元素分配系数.

3.1 柯石英与熔体的主量元素

与其高压相斯石英不同, 柯石英常被视作一种十分纯净的矿物(Mosenfelder, 2000; Frigo等, 2019), 而斯石英则可以容纳一些其他组分如Al₂O₃(Liu等, 2006;

表 1 5GPa下的实验条件与结果

实验编号	SiO ₂ ^{a)}	H ₂ O ^{b)}	温度(℃)	时长(h)	相组合	柯石英 ^{c)}	柯石英LA-ICP-MS分析
LMD732	99.995	5.2	1750	0.3	柯石英, 熔体	50~180	成功
LMD730	99.995	19.7	1700	1.3	柯石英, 蓝晶石, 刚玉, 熔体	50~150	所测试柯石英均爆裂
LMD642	99.5	8.9	1600	6	柯石英, 蓝晶石, 熔体	50~80	受到熔体的轻微污染
LMD659	99.5	15.8	1500	12	柯石英, 熔体	100~500	成功

a) 初始物质中SiO₂粉末的纯度(wt%). b) 加入样品仓的初始水含量(wt%). c) 柯石英的晶体粒径(μm)

表 2 矿物与共存熔体中的主量元素成分(wt%)

实验编号	温度(℃)	# ^{a)}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Total _{EMPA}	B ₂ O ₃ ^{b)}	Total ^{c)}
柯石英												
LMD732	1750	7	99.70(57) ^{d)}	b.d.l. ^{e)}	0.03(2)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	99.73(56)	0.001(1)	
LMD730	1700	6	100.55(69)	0.01(1)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100.56(70)	n.a. ^{e)}	
LMD642	1600	7	99.04(54)	0.17(5)	0.02(2)	b.d.l.	b.d.l.	0.02(1)	0.01(1)	99.26(57)	0.50(9)	
LMD659	1500	20	100.16(68)	0.02(1)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100.18(68)	0.06(4)	
蓝晶石												
LMD730	1700	5	36.90(23)	61.81(58)	b.d.l.	0.19(6)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	98.90(38)	n.a.	
LMD642	1600	3	38.54(161)	61.86(152)	b.d.l.	b.d.l.	0.02(2)	b.d.l.	0.03(2)	100.46(34)	n.a.	
刚玉												
LMD730	1700	6	0.45(32)	97.86(57)	b.d.l.	0.37(20)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	98.67(66)	n.a.	
熔体												
LMD732	1750	3	69.75(96)	7.42(12)	b.d.l.	0.02(2)	b.d.l.	b.d.l.	0.06(2)	77.25(85)	20.38(139)	97.63(224)
LMD730	1700	5	38.88(64)	25.34(37)	b.d.l.	16.97(23)	0.95(7)	b.d.l.	b.d.l.	82.14(35)	15.37(71)	97.51(106)
LMD642	1600	11	71.68(69)	8.67(76)	b.d.l.	0.46(14)	0.10(2)	0.17(5)	0.06(2)	81.15(41)	16.09(111)	97.24(152)
LMD659	1500	21	78.00(78)	0.70(6)	b.d.l.	0.03(2)	0.04(3)	0.07(3)	0.04(3)	78.88(80)	15.24(154)	94.12(234)

a) 电子探针分析的点数. b) 通过LA-ICP-MS手段测定, 详见表3. c) Total=Total_{EMPA}+B₂O₃(含量由LA-ICP-MS检测). d) 括号中数字代表分析误差, 以标准差的形式表示; 99.70(57)读作99.70±0.57. e) b.d.l., 低于检测限; n.a., 未作分析

Liu等, 2007). 正如本研究的电子探针结果所示, 几乎所有地球科学中的常规主量元素在柯石英中的含量均可近似忽略不计(表2). Al₂O₃是唯一可能的例外; 其在实验LMD642的柯石英中的含量可达~0.17wt%, 与Liu等(2007; ~0.14wt%)和Frigo等(2019; ~0.22wt%)的实验结果吻合. 因此, 柯石英中可容纳少量Al₂O₃(约0.2wt%)应是真实的. 然而, 在与实验LMD642温压条件接近的实验LMD730中, 尽管柯石英同样与某些富Al相(如蓝晶石)共存, 但其Al₂O₃含量却极低(表1和2). 因此, Al究竟如何进入柯石英的结构是一个比较复杂的问题. 前人认为Al的进入可能与柯石英结构中某些氧空位的形成相关(Koch-Müller等, 2003; Miao等, 2019; Yan等, 2021). 这里, 我们进一步推测, 柯石英中

氧空位的形成可能与温度呈负相关关系, 从而导致Al₂O₃含量与温度的负相关性, 这一点可由LMD642(1600℃)和LMD730(1700℃)实验较好地反映(表1和2).

此外, 柯石英中B₂O₃含量并不明显; 实验LMD642(实验温度为1600℃)的柯石英中检测到~0.50wt% B₂O₃极可能是分析误差. 这一点可从实验LMD732和LMD659的结果得到验证: 实验LMD732和LMD659(实验温度分别为1750和1500℃)中共存熔体同样富硼, 但这两个实验中柯石英容纳的B₂O₃却少得多(低1~2个数量级; 表2). 我们认为, 由于实验LMD642中柯石英的粒径相对较小(50~80μm; 表1), 其微量元素分析过程容易受到周围富硼熔体的影响, 从而导致检测到的B₂O₃含量比实际值偏高. 该分析污染也可由电子探

表 3 柯石英与熔体的微量元素成分及其分配系数

元素	LMD659(1500°C)			LMD642(1600°C)			LMD730 (1700°C)	LMD732(1750°C)		
	Coe(9) ^{a)}	Melt(9) ^{a)}	$D_{\text{Coe/Melt}}$	Coe(3)	Melt(8)	$D_{\text{Coe/Melt}}$	Melt(4)	Coe(3)	Melt(6)	$D_{\text{Coe/Melt}}$
Li	<0.3 ^{b)}	3(1) ^{c)}	— ^{d)}	0.4(3)	16(2)	— ^{e)}	10(0)	<0.44	0.7(2)	—
B	198(113)	47340(4793)	0.004(2)	1560(282)	49964(3433)	0.012(4) ^{e)}	47735(2205)	4(3)	63291(4303)	0.0001(0)
Na	<3.2	96(16)	—	9(6)	1004(583)	— ^{e)}	991(37)	<3.2	45(6)	—
Mg	<1.6	200(8)	—	60(17)	2841(449)	— ^{e)}	86489(1766)	1.3(7)	126(16)	0.010(5)
Al	156(22)	4035(349)	0.039(6)	1902(418)	51533(4982)	0.017(6) ^{e)}	127414(4359)	16(12)	41409(3192)	0.004(3)
K	<4	463(37)	—	115(30)	1453(220)	0.08(2)	58(3)	<7	64(6)	—
Ca	<206	<263	—	<202	1079(514)	—	6349(437)	<341	<353	—
Sc	1.4(4)	2.1(4)	0.64(21)	1.3(2)	2.9(3)	0.45(7)	0.7(1)	1.5(1)	1.0(2)	1.62(42)
Ti	4(2)	3(1)	1.19(58)	58(13)	18(4)	3.21(107)	9(1)	2.2(6)	5(2)	0.41(16)
V	<0.66	<0.13	—	0.7(2)	0.5(3)	1.66(118)	0.2(0)	<0.17	0.19(13)	—
Zn	<0.48	<0.55	—	0.3(0)	2.6(6)	0.12(7)	<0.64	0.7(6)	<0.93	—
Rb	<0.04	1.8(1)	—	0.5(2)	4.3(8)	0.12(6)	<0.2	<0.19	<0.2	—
Sr	<0.43	124(12)	—	67(16)	307(15)	0.22(5)	11(1)	<0.03	0.23(4)	—
Y	<0.06	11(1)	—	7(2)	24(2)	0.29(9)	282(34)	<0.01	0.6(1)	—
Zr	<0.42	19(1)	—	9(3)	51(6)	0.17(5)	50(2)	<0.12	14(1)	—
Nb	<0.005	<0.002	—	0.2(1)	<0.006	—	<0.001	<0.01	<0.003	—
Cs	<0.02	0.11(3)	—	0.05(3)	0.25(6)	0.19(14)	<0.08	<0.07	<0.08	—
Ba	<0.09	19(1)	—	11(3)	46(5)	0.24(6)	7(1)	<0.05	0.5(1)	—
La	<0.09	15(1)	—	10(3)	38(2)	0.27(9)	17(0)	<0.01	26(4)	—
Ce	<0.09	11(1)	—	7(2)	23(2)	0.31(10)	0.68(12)	<0.01	0.05(1)	—
Pr	<0.01	2.4(3)	—	1.6(5)	4.9(3)	0.32(11)	0.05(3)	<0.01	0.01(0)	—
Nd	<0.77	11(1)	—	7(2)	23(2)	0.32(10)	0.23(17)	<0.01	0.04(3)	—
Sm	<0.02	2.2(3)	—	1.4(3)	4.6(5)	0.30(7)	0.07(5)	<0.03	<0.02	—
Eu	<0.01	0.5(1)	—	0.3(1)	1.2(1)	0.23(9)	0.02(0)	<0.01	<0.01	—
Gd	<0.04	2.5(3)	—	1.6(5)	5.2(8)	0.32(12)	0.05(4)	<0.06	<0.05	—
Tb	<0.01	0.33(3)	—	0.20(5)	0.70(7)	0.29(8)	<0.012	<0.01	<0.01	—
Dy	<0.05	2.09(29)	—	1.38(48)	4.28(31)	0.32(11)	0.06(1)	<0.01	<0.02	—
Ho	<0.01	0.37(4)	—	0.23(6)	0.79(7)	0.29(8)	0.013(7)	<0.01	<0.01	—
Er	<0.02	0.75(13)	—	0.59(21)	1.53(17)	0.39(14)	0.03(0)	<0.01	<0.014	—
Tm	<0.01	0.07(2)	—	0.05(2)	0.18(3)	0.27(14)	0.01(0)	<0.01	<0.01	—
Yb	<0.01	0.46(8)	—	0.29(14)	0.91(15)	0.31(16)	0.03(2)	<0.02	<0.012	—
Lu	<0.01	0.05(1)	—	0.03(1)	0.13(4)	0.25(12)	<0.005	<0.004	0.005(3)	—
Hf	<0.01	0.5(1)	—	0.2(0)	1.2(2)	0.15(3)	1.2(2)	<0.01	0.3(1)	—
Ta	<0.002	<0.001	—	0.018(13)	<0.001	—	<0.004	<0.002	<0.004	—
Pt	<0.08	0.32(28)	—	0.08(4)	1.1(7)	0.08(6)	0.6(1)	<3.8	<2.8	—
Pb	<0.03	<0.05	—	0.12(4)	0.2(1)	0.58(37)	<0.04	<0.03	<0.06	—
Th	<0.02	0.8(1)	—	0.5(2)	1.5(1)	0.36(12)	0.1(0)	<0.01	0.03(1)	—
U	<0.02	1.0(3)	—	0.3(1)	2.9(4)	0.09(4)	0.2(0)	<0.01	0.04(1)	—

a) 柯石英(Coe)或熔体(Melt)中成功进行LA-ICP-MS分析的次数。b) 低于检测限的值; 例如<0.3(0.3为该元素的检测限)。c) 括号中数字代表分析误差, 以标准差的形式表示; 3(1)读作 3 ± 1 。d) 无法获取。e) 该分析受到周围少量熔体污染(熔体量为~1.9(6)wt%; 由Al含量约束)而极大地影响其分配系数, 因此被视作无法获取或重新计算。微量元素成分由LA-ICP-MS分析, 单位为wt ppm (1wt ppm=1 $\mu\text{g g}^{-1}$)

针分析与LA-ICP-MS分析给出的不同 Al_2O_3 含量加以佐证: 前者仅为~0.17wt%(表2), 后者高达~0.36wt%(表3)。根据实验LMD642中柯石英与熔体的 Al_2O_3 含量, 我们估计该柯石英的LA-ICP-MS分析可能包含了约1.9wt%的熔体。

对含水熔体而言, 其电子探针分析的主量元素总量($\text{Total}_{\text{EMPA}}$)应小于100wt%。这与我们的观测结果吻合, 熔体的 $\text{Total}_{\text{EMPA}}$ 值从~82.14wt%至~77.25wt%不等(表2)。根据理想的 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相关系(刘曦等, 2009), 当压力不变时(此处为5GPa), 随着温度升高, 更多的非水组分将溶解至熔体中而导致含水熔体的 $\text{Total}_{\text{EMPA}}$ 增加, 即含水熔体的 $\text{Total}_{\text{EMPA}}$ 与温度呈正相关。然而, 本研究的电子探针分析结果却未能符合预期, 暗示熔体中尚存在某些没有被电子探针分析所检测到的组分。我们的LA-ICP-MS分析结果表明, LMD659、LMD642、LMD730、LMD732中的熔体分别含~15.24、16.09、15.37、20.38wt% B_2O_3 (表2和3), 所以熔体中非水组分的总量实际上分别为~94.12、97.24、97.51、97.63wt%, 整体上与温度呈正相关(表2)。 $\text{Total}_{\text{EMPA}}$ 的残余差值很可能代表熔体中的水。据此可见, 部分 B_2O_3 在很高的温度下会进入铂金样品仓, 然后富集在熔体相中; 这些 B_2O_3 可能来自高压实验组装中的 $h\text{BN}$ 小部件, 也可能纯粹是实验室污染(何强等, 2014; Liu等, 2017)。除此以外, 含水熔体一般还含有部分 Al_2O_3 组分(0.70~25.34wt%), 偶尔还含有 MgO (LMD730的熔体中约有16.97wt%)。

3.2 LA-ICP-MS分析与柯石英的微量元素

本研究成功将LA-ICP-MS技术应用于分析柯石英。早前我们曾采用193nm ArF准分子(Excimer)激光器(COMPEXPro102; Liu等, 2019)探测Liu等(2017)报道的柯石英晶体, 却无法获取有效信号。文献中也曾报道同样的现象, 导致部分测试成功, 部分尝试失败(Bulatov等, 2014; Brey等, 2015; Frigo等, 2019; Miao等, 2019)。

借助LA-ICP-MS手段, 本研究分析了柯石英与熔体中的38种微量元素, 包括Li、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Zn、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、Pt、Pb、Th和U(表3)。结果表明, 所有微量元素均倾向于进入熔体

相, 它们在熔体中的含量比在柯石英中的含量可高达4个数量级; 比如, LMD732实验中的柯石英仅含有~4wt ppm B, 而熔体可含多达~63291wt ppm的B。

如前所述, LMD642中柯石英的LA-ICP-MS测试受到周围少量硅酸盐熔体的污染(平均为~1.9wt%), 分析这些数据时尤需注意。本研究根据质量守恒原理对这些LA-ICP-MS测试结果进行了修正, 结果显示: 当柯石英与共存熔体中某一元素的含量差异达~2个数量级时, 需要对其进行修正; 当含量差异较小时, 不必进行修正。最终, 我们得到该实验中柯石英的B和Al的真实含量分别为~588和900wt ppm(未列于表3); 其他微量元素的含量基本不变。

除少数元素(如Al、B)外, 其余微量元素在柯石英中的含量都非常低, 从~0.018wt ppm至115wt ppm不等。主要因为本研究未在初始物质中特意添加任何微量元素。

图2评估了本研究中LA-ICP-MS测试结果的准确性。对于Al和K元素, LA-ICP-MS与电子探针两种手段得到的结果基本相同(图2a和2b); 对于Ti元素, 二者的一致性较差(图2c)。由于Ti含量较低, 我们的电子探针分析结果应该不是很准确。由此, 本研究的LA-ICP-MS分析应具有较高的准确性。

3.3 柯石英与含水硅酸盐熔体间的微量元素分配

本研究选用能斯特分配系数(Nernst's Partition Coefficient)探索微量元素分配行为, 该分配系数的计算公式如下:

$$D_{\text{mineral}}^i = C_{\text{mineral}}^i / C_{\text{melt}}^i \quad (1)$$

其中, C_{mineral}^i 和 C_{melt}^i 分别代表元素*i*在共存的矿物与熔体中的质量分数(wt ppm; Nernst, 1891)。当 $D_{\text{mineral}}^i > 1$ 时, *i*为相容元素富集在矿物相中; 当 $D_{\text{mineral}}^i < 1$ 时, *i*为不相容元素富集在熔体相中。研究微量元素分配的一个主要问题是其是否遵循亨利分配定律。考虑到本研究未特意在高压实验中引入微量元素, 并且合成的柯石英中微量元素的含量均很低(表2和3), 研究结果应能较好地服从亨利分配定律, 即 D_{mineral}^i 与 C_{mineral}^i 、 C_{melt}^i 均无关。

表3列出本研究得到的能斯特分配系数。显然, 几

图2 柯石英与熔体的电子探针分析(EMPA)和LA-ICP-MS结果对比

(a) Al; (b) K; (c) Ti

乎所有微量元素在柯石英中均不相容,这与长期以来对柯石英的认识一致,即柯石英是一种非常纯净的矿物相。然而,也可能存在少数例外情况,比如Sc、Ti和V在柯石英中可能具有弱相容性。

图3总结了5GPa下的能斯特分配系数(以方块表示),同时将其与Brey等(2015;以圆圈表示)在7.5GPa条件下获得的分配系数进行对比。基于5GPa下的数据,可以发现一价、二价和三价阳离子的能斯特分配系数

与其离子半径间存在正相关性,而四价离子的情况正好相反(图中灰色条带)。与Brey等(2015)的数据对比,尽管7.5GPa的分配系数整体较本研究的分配系数稍低,但总体上二者显示了类似的相关性(Pb除外)。不过需要注意的是,这种由一价、二价和三价阳离子所显示的正相关性是不寻常的,可能具有欺骗性(图3a~3c)。在正常情况下,应该出现相反的情况(如图3d中四价阳离子所示):当阳离子半径减小时,其值更接近于四面体位置的平均大小($\sim 0.2325\text{\AA}$; Smyth等, 1987), D_{Coe}^i (Coe代表柯石英)值应该更大。需要指出的是,由于缺少相关四配位的阳离子半径值,图3中部分元素采用了六配位的阳离子半径,这可能并不合适。

具体来说,图3a清楚地显示了所有一价阳离子(K^{1+} 、 Rb^{1+} 和 Cs^{1+})在柯石英中均不相容,它们的 D_{Coe}^i 值在5GPa下从 ~ 0.08 至 0.19 不等,在7.5GPa下从 ~ 0.007 至 0.016 不等(Brey等, 2015)。在图3b中,所有二价阳离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+})在柯石英中均不相容,5GPa下的 D_{Coe}^i 值从 ~ 0.01 变化至 0.24 ,在7.5GPa下从 ~ 0.007 变化至 0.037 。由图3c可见,所有三价阳离子(B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 和 REEs^{3+} ; REEs代表稀土元素)在柯石英中亦表现出不相容特征。图3d为四价阳离子(Ti^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Pb^{4+} 、 U^{4+} 和 Th^{4+})的分配情况,其中Ti可能是相容的,其他元素都是不相容的。

假如将四价阳离子的分配系数用晶格应变模型拟合(Lattice Strain Model; Brice, 1975; Blundy和Wood, 1994),

$$D_i = D_0 \exp \left[\left(\frac{-4\pi E N_A}{RT} \right) \left(\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right) \right], \quad (2)$$

式中, r_0 为某晶格位置的最佳离子半径, r_i 为发生替代的阳离子*i*的离子半径, N_A 为阿伏伽德罗常数, E 为相关晶格位置的杨氏模量, R 为气体常数, T 为开尔文温度, D_0 为交换能为零的阳离子的分配系数。由于Pb和U可能存在多重价态, U和Th的四配位离子半径不详,因此在拟合中忽略Pb、U和Th元素。同时,假设 r_0 等于四配位的 Si^{4+} 的离子半径($\sim 0.26\text{\AA}$; Shannon, 1976),则本研究实验数据的拟合结果如图3d中的黑色抛物线所示($D_0 = 0.59 \pm 0.25$, $E = (112 \pm 40)\text{GPa}$; $R^2 = 0.641$)。同样地,将7.5GPa下的实验数据进行拟合,得到 $D_0 = 0.02 \pm 0.00$ 和 $E = (25 \pm 4)\text{GPa}$ ($R^2 = 0.974$),拟合结果如图3d中的蓝色抛物线所示。因此, D_0 和 E 的值似乎都随着压力的增加而

图3 5GPa下柯石英与熔体间的微量元素分配

(a) 一价离子; (b) 二价离子; (c) 三价离子; (d) 四价离子. 本研究得到的数据用方块符号表示; B、Al、Sc和Ti元素的数据来自实验LMD659(合成于1500℃; 黑色实心方块)和实验LMD732(合成于1750℃; 灰色实心方块), Mg元素的数据来自实验LMD732(合成于1750℃), 而其余元素均来自实验LMD642(合成于1600℃; 空心方块). 图中同时包含Brey等(2015)的数据, 以蓝色圆圈表示; 除Mg元素以外的数据都来自Run M432 (1300℃和7.5GPa), 而Mg的数据来自Run M438(1000℃和7.5GPa). 注意图中Rb、Cs、Sr、Ba、Sc、所有REEs、U和Th均显示为六配位的阳离子半径而非四配位. 考虑到它们在柯石英中应具有较低的配位数, 所以这些元素的符号应该朝低值处水平移动(如图中箭头所示). 阳离子半径数据来自Shannon(1976), 其中 Si^{4+} 的半径(0.26Å)在(c)和(d)中以短划线表示. 假如将5GPa下的温度固定为1625℃(1500、1600和1750℃的平均值), 将7.5GPa下的温度固定为1300℃, 本研究尝试将 $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}$ 、 $D_{\text{Coe}}^{\text{Hf}}$ 和 $D_{\text{Coe}}^{\text{Zr}}$ 数据用公式(2)拟合, 二者的拟合结果分别在(d)中用黑色抛物线和蓝色抛物线表示

减小, 从而导致了7.5GPa下的拟合曲线比5GPa的更低、更宽. 这里, D_0 的减小说明分配系数具有明显的压力依赖性, 可能与压力升高导致四价元素进入更小的四面体位置的难度增大有关; 另一方面, E 值随压力升高而减小是反常的, 意味着随压力升高四面体位置变得更软. 类似的高压下出现软化的现象在橄榄石结构中的八面体位置也曾被观测到; Imai等(2012)提议将此归因于共存的硅酸盐熔体发生了某些结构改变.

总之, 柯石英中的微量元素基本上都呈不相容, 这种行为必定与柯石英的一些结构特点密切相关. 首先, 柯石英结构中仅有两个四面体位置以供微量元素进入;

其次, 这两个位置的键长十分相近, 平均为~1.6117和1.6134Å(Smyth等, 1987), 这导致它们在微量元素分配过程中所起的作用基本相同; 再者, 四面体位置的平均大小仅为~0.2325Å, 与四配位 Si^{4+} 的半径大小相当(0.26Å), 但远小于多数微量元素的四配位离子半径(Shannon, 1976); 最后, 正常情况下该位置的电价为四价, 而这与多数微量元素的电价不匹配. 显然, 假如缺少某种特殊的机制, 大多数微量元素都将很难进入柯石英结构. 进一步地, 高压导致柯石英结构中四面体位置进一步减小, 从而增加具有较大阳离子半径的微量元素进入该位置的难度, 并最终引起能斯特分配系数的降低(图3).

3.4 温度、压力对微量元素分配行为的影响

温度、压力、氧逸度以及成分都可能影响微量元素的分配行为。一般而言, 硅酸盐矿物的正熔化焓会导致分配系数随温度的升高而降低, 而其正熔化体积则使分配系数随压力的增加而增大(Wood和Blundy, 1997)。

基于本研究得到的5GPa、1500~1750℃下的实验结果, 再结合文献中不同温度、压力条件下的数据(表4), 可以对温度和/或压力如何影响B、Al、Sc、Ti、Mg和K等元素的分配行为进行一定的约束。查阅相关文献发现, Irifune等(1994)给出了两个 $D_{\text{Coe}}^{\text{K}}$ 数据(MA686-1和MA686-2; 6GPa和1450~1550℃), Ono(1998)给出了一个 $D_{\text{Coe}}^{\text{K}}$ 数据(sh19; 6GPa和1400℃), Wang和Takahashi(1999)给出了 $D_{\text{Coe}}^{\text{Al}}$ 、 $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}$ 和 $D_{\text{Coe}}^{\text{Mg}}$ 数据各一个(5GPa和1400℃), Rosenthal等(2018)给出了两个 $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}$ 数据和两个 $D_{\text{Coe}}^{\text{Al}}$ 数据(CZ2697和UHPPC-56; 4~5GPa和1350~1425℃); 这些数据均通过电子探针分析而获得。另外, Bulatov等(2014)和Brey等(2015)给出了比较丰富的数据。Bulatov等(2014)给出了多个Al、Mg和K元素的分配系数(M387、M412、M395、M409、M377、M407、M389、M394、M406和M391; 7.5GPa和1000~1200℃), 而Brey等(2015)则给出了更多元素的分配数据(M463、M473、M440、M438、M433、M428、M482、M449、M445、M432、M505和M455; 7.5~8.5GPa和900~1300℃); 这些数据均通过电子探针和/或LA-ICP-MS技术而获得。

图4展示了 D_{Coe}^i 与温度间可能存在的某些相关性。对于B、Al和Ti元素(图4a、4b和4d), 它们5GPa下的分配系数随着温度升高而减小, 其中 $D_{\text{Coe}}^{\text{Al}}$ 在7.5GPa下也与温度有相似的关系(图4b)。同时, 在5~7.5GPa下, $D_{\text{Coe}}^{\text{Mg}}$ 与温度间也存在整体的负相关性(图4e)。与此相反, $D_{\text{Coe}}^{\text{Sc}}$ 随着温度升高而呈现增大的趋势, 在7.5GPa下其值从~0.08(1000℃)稍微增加至~0.12(1300℃), 但在5GPa下其值从~0.64(1500℃)显著增加至~1.62(1750℃)(图4c; 表4)。在这种意义上, K元素的分配行为与Sc相似, 在7.5GPa、较低温时其分配系数随温度增加并不明显, 但在6GPa、温度较高时其分配系数随温度迅速增加(图4f)。

图4中另一个值得关注的现象是, 对于大多数阳离子来说, 它们的分配系数与压力大致呈负相关; 该现象也可在图3中定性地观察到。

此外, 从图4还可发现, 在近似的温度、压力条件下, Wang和Takahashi(1999)、Rosenthal等(2018)给出的 $D_{\text{Coe}}^{\text{Al}}$ 和 $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}$ 值比本研究要小得多。在这两项研究中, 相关元素含量都通过电子探针测定, 所得结果的准确性相对有限。因此, 在接下去的讨论中, 我们将忽略这两项研究给出的 $D_{\text{Coe}}^{\text{Al}}$ 和 $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}$ 数据。

参考Blundy等(1995)、Pertermann和Hirshmann(2003), 本研究将不同温度、压力下Al、Sc、Ti、Mg和K等元素的分配系数通过加权最小二乘法进行拟合, 所用经验方程如下:

$$D_{\text{Coe}}^i = \exp(l + m \times P + n \times T), \quad (3)$$

式中, 压力(P)的单位为GPa, 温度(T)单位为℃。拟合结果列于表5。从统计分析可以得出, 公式(3)能够较好地重复这些实验测定的分配系数, 同时也可用于其他温度、压力条件。拟合结果表明, 压力总是降低分配系数; 但温度导致Al、Ti和Mg的分配系数降低, 导致Sc和K的分配系数增大(图4)。

图5是不同温度、压力下实验测定的 $D_{\text{Coe}}^{\text{REEs}}$ 数据。一方面, 本研究在5GPa下获得的 $D_{\text{Coe}}^{\text{REEs}}$ 值基本相近(平均为 0.30 ± 0.04), 表明REEs元素在柯石英及熔体中的含量很好地遵循了奇偶分配规律(表3)。另一方面, Brey等(2015)在7.5GPa下得到的 $D_{\text{Coe}}^{\text{REEs}}$ 值虽然与我们的略有差异, 但整体配分模式与5GPa下的十分相似。从Brey等(2015)的数据还可发现, 7.5GPa下温度升高引起 $D_{\text{Coe}}^{\text{REEs}}$ 值增大。另外, 压力增大会导致 $D_{\text{Coe}}^{\text{REEs}}$ 值减小(注意实验温度的差异; 5GPa下平均为~0.30, 7.5GPa下平均为~0.009), 这一点与上文讨论的其他阳离子的情况相同。是否存在较低的温压条件下REEs在柯石英中变得相容的可能性? 综合考虑温度、压力的大致影响, 这个问题的答案或许是肯定的。但为了得到明确的答案, 显然还有大量的实验工作需要开展。

4 应用

柯石英在俯冲大陆和大洋地壳物质中所占的比例

表 4 不同温度、压力条件下部分微量元素在柯石英和熔体间的分配系数

来源 ^{a)}	实验编号	温度/压力 ^{b)}	方法 ^{c)}	D_{Al}	D_{Sc}	D_{Ti}	D_{Mg}	D_K
T. S.	LMD659	5/1500	ICP	0.039(6) ^{d)}	0.64(21)	1.19(58)	— ^{e)}	—
T. S.	LMD642	5/1600	ICP	0.017(6)	0.45(7)	3.21(107)	—	0.08(2)
T. S.	LMD732	5/1750	ICP	0.004(3)	1.62(42)	0.41(16)	0.010(5)	—
R2018	CZ2697	4/1350	EMP	0.012(2)	—	0.133(27)	—	—
W1999		5/1400	EMP	0.012	—	0.011	0.06	—
R2018	UHPPC-56	5/1425	EMP	0.016(7)	—	0.028(5)	—	—
O1998	sh19	6/1400	EMP	—	—	—	—	0.030(12)
I1994	MA686-2	6/1450	EMP	—	—	—	—	0.034
I1994	MA686-1	6/1550	EMP	—	—	—	—	0.040
B2015	M463	7.5/900	EMP	0.089(56)	—	—	0.013(4)	0.005(2)
B2015	M473	7.5/900	EMP	0.116(66)	—	—	—	—
B2014	M387	7.5/1000	EMP	0.021(9)	—	—	0.006(2)	—
B2014	M387	7.5/1000	EMP	—	—	—	0.008(4)	—
B2014	M412	7.5/1000	EMP	0.034(14)	—	—	0.013(5)	0.010(4)
B2014	M412	7.5/1000	EMP	0.051(38)	—	—	0.009(8)	0.008(5)
B2015	M440	7.5/1000	EMP	0.034(23)	—	—	—	—
B2015	M438	7.5/1000	ICP	—	0.08(1)	0.005(1)	0.007(1)	—
B2014	M395	7.5/1100	EMP	0.029(19)	—	—	—	—
B2014	M409	7.5/1100	EMP	0.012(4)	—	—	—	0.007(1)
B2014	M377	7.5/1100	EMP	0.020(8)	—	—	—	—
B2014	M407	7.5/1100	EMP	0.018(5)	—	—	—	—
B2014	M389	7.5/1100	EMP	0.017(4)	—	—	—	—
B2014	M394	7.5/1100	EMP	0.029(13)	—	—	—	0.005(1)
B2014	M394	7.5/1100	EMP	0.025(7)	—	—	—	0.006(5)
B2015	M433	7.5/1100	EMP/ICP	0.014(5)	0.22(7)	0.005(3)	—	0.008(4)
B2015	M428	7.5/1100	EMP	0.026(14)	—	—	—	—
B2014	M406	7.5/1150	EMP	0.018(2)	—	—	0.005(1)	0.005(1)
B2014	M391	7.5/1200	EMP	0.014(2)	—	—	—	—
B2014	M391	7.5/1200	EMP	0.013(4)	—	—	—	—
B2015	M482	7.5/1200	EMP	0.013(4)	—	—	—	—
B2015	M449	7.5/1300	EMP	0.014(3)	—	—	—	—
B2015	M445	7.5/1300	EMP	0.020(9)	—	—	—	—
B2015	M432	7.5/1300	EMP/ICP	0.018(8)	0.12(1)	0.020(1)	—	0.007(2)
B2015	M505	8/900	EMP	0.020(8)	—	—	—	—
B2015	M455	8.5/1200	EMP/ICP	0.018(9)	0.16(2)	—	—	0.008(2)

a) T. S., 本次研究; R2018, Rosenthal等(2018); W1999, Wang和Takahashi(1999); O1998, Ono(1998); I1994, Irifune等(1994); B2015, Brey等(2015); B2014, Bulatov等(2014). b) 压力的单位为GPa, 温度的单位为℃. c) 两种用于确定分配系数的方法: ICP代表LA-ICP-MS方法; EMP代表电子探针方法; EMP/ICP代表两种方法均被使用, 其中 D_{Al} 和 D_K 来自电子探针分析, 而 D_{Sc} 和 D_{Ti} 来自LA-ICP-MS分析. d) 括号中数字代表分析误差, 以标准差的形式表示; 0.039(6)读作 0.039 ± 0.006 . e) 无法获取

图 4 不同温度、压力下部分微量元素在柯石英与熔体间的分配系数(D_{Coe}^i)

数据来源: 除本研究测得的5GPa下的分配系数(黑色方块; T. S.-5)外, 另有4GPa的数据来自Rosenthal等(2018; 绿色星形; R2018-4); 5GPa的数据分别来自Wang和Takahashi(1999; 紫色方块; W1999-5)和Rosenthal等(2018; 绿色方块; R2018-5); 6GPa的数据分别来自Irifune等(1994; 绿色三角形; I1994-6)和Ono(1998; 棕色三角形; O1998-6); 7.5GPa的数据分别来自Bulatov等(2014; 粉色圆圈; B2014-7.5)和Brey等(2015; 蓝色圆圈; B2015-7.5); 8GPa的数据来自Brey等(2015; 蓝色菱形; B2015-8); 8.5GPa的数据来自Brey等(2015; 蓝色倒三角形; B2015-8.5)。实心符号代表该分配系数由LA-ICP-MS手段获取, 空心符号代表该数据由电子探针分析得到。(c)、(d)中的细短划线代表 $D=1$ 。注意对(a) B、(b) Al、(e) Mg和(d) Ti, 其 D_{Coe}^i 值与温度间存在整体的负相关性(以粗直线表示); 而对(c) Sc和(f) K而言, 其 D_{Coe}^i 值与温度间存在整体的正相关性(以粗直线表示)。投点实验数据详见表4。本研究的回归方程结果以彩色等压曲线表示, 压力(GPa)由数字表示。

可能分别高达~28wt%和>10wt%(例如, Irifune等, 1994; Aoki和Takahashi, 2004; Wu等, 2009; Liu等, 2012b)。其在部分微量元素分配过程中所发挥的作用

可能很重要, 但迄今为止仍未有较好的探索。

暂以Ti元素为例。在5GPa、1500℃条件下, $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}$ 为~1.19, 远高于相似温压条件下的 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}$ (Cpx代表单斜辉

表 5 拟合结果与统计分析

参数	Al	Sc	Ti	Mg	K
$l^a)$	6.2(29) ^{b)}	-4.6(16)	16.8(49)	10.8(70)	-3.3(30)
m	-0.708(237)	-0.130(125)	-2.607(421)	-1.480(616)	-0.532(246)
n	-0.004(1)	0.003(1)	-0.0024(19)	-0.005(3)	0.002(1)
R^2	0.57	0.68	0.77	0.79	0.69
$D_{-1}^c)$	0.009(13)	0.17(19)	0.42(91)	0.002(2)	0.003(2)
$D_{-2}^d)$	29(26)	35(20)	40(36)	16(14)	23(17)

a) 常数 l 、 m 和 n 用于回归方程 $D=\exp(l+mP+nT)$. b) 括号中的数字以标准差的形式表示; 6.2(29)读作 6.2 ± 2.9 . c) 由实验测定的分配系数(D_{exp} ; 表4)和由公式(3)计算得到的分配系数(D_{cal})间的绝对差值($|D_{\text{cal}}-D_{\text{exp}}|$). d) 由实验测定的分配系数(D_{exp} ; 表4)和由公式(3)计算得到的分配系数(D_{cal})间的相对差值($100\times|D_{\text{cal}}-D_{\text{exp}}|/D_{\text{exp}}$)

图 5 不同温度、压力下稀土元素在柯石英与熔体间的分配数据来源于: 5GPa、1600℃的数据来自本次研究(黑色方块; T. S.-5/1600); 7.5GPa下, 1300和1100℃的数据均来自Brey等(2015), 分别用蓝色圆圈(B2015-7.5/1300)和蓝色菱形(B2015-7.5/1100)代表. 图中可见, 5和7.5GPa的数据显示十分相似的配分模式, 但前者的 D_{Coe}^i 值整体较高

石)和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}$ (Grt代表石榴石). 基于5GPa、1500~1600℃条件下的苦橄岩部分熔融实验(S-1295和S-1314), Tuff和Gibson(2007)测得 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}=0.18\sim0.13$ 和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}\sim0.25$. 根据5GPa、1320~1400℃条件下的变泥质岩部分熔融实验(EP21和EP17), Spandler等(2010)给出 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}=0.60\sim0.70$ 和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}=0.45\sim0.54$. 通过开展四个5GPa、1580℃条件下的玄武岩部分熔融实验(U292、U293、U236和U206), Suzuki等(2012)提议 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}=0.22$ 和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}\sim0.37$. 以镁铁质地壳物质为对象, Spandler等(2017)在4~5GPa、1450~1550℃条件下合成单斜辉石和石榴石(MH23、MH22、MH25、MH31和MH29), 并确定 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}\sim0.28$

和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}=0.36\sim0.28$. 通过6GPa、1400℃下的含水沉积物部分熔融实验(sh19), Ono(1998)观察到 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}\sim0.22$ 和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}\sim0.48$. Green等(2000)分别在6GPa、1180℃(ma9)和1200℃(ma10)下研究碧玄岩和拉斑玄武岩的部分熔融过程, 并发现和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}=0.23\sim0.14$. 假设变泥质岩在5GPa和1400℃发生部分熔融, 且其化学成分中含有~0.67wt% TiO_2 (Plank和Langmuir, 1998; Spandler等, 2010), 那么各主要矿物相的质量分数分别如下: 柯石英27wt%, 单斜辉石16wt%, 石榴石11wt%, 蓝晶石5wt%, 熔体41wt%(Spandler等, 2010). 同时, 假设 $D_{\text{Coe}}^{\text{Ti}}\sim1.19$ 、 $D_{\text{Cpx}}^{\text{Ti}}\sim0.70$ 和 $D_{\text{Grt}}^{\text{Ti}}\sim0.54$, 并忽略含量最少的蓝晶石的影响, 则柯石英、单斜辉石、石榴石和熔体应分别容纳~35%、20%、16%和29% TiO_2 , 其固-液相间的总Ti分配系数应该接近于~0.91, 其中有很大一部分贡献来自柯石英(~65%). 据此可见, 柯石英可能在俯冲带的Ti分布中发挥重要作用, 特别是在那些不含金红石的情况下.

正如本研究 and Osborne等(2019)所展示, 柯石英中微量元素的含量会受到温度和压力的影响, 同时还可能与某些成分变化相关(Frigo等, 2019; Yan等, 2021), 因而其微量元素分配系数会发生相应的变化. 通过探索简单成分体系, 本研究可为进一步深入了解复杂体系下柯石英的微量元素分配特征奠定基础. 与此同时, 当本研究的结果应用于成分复杂的天然岩石时, 必须注意成分的潜在影响. 为了更好地约束各组分的影响, 显然还需开展更多的高温高压实验工作.

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所的王焰教授对本研究LA-ICP-MS测试提供的帮助. 感谢两位匿名审

稿专家对本文提出的宝贵修改意见.

参考文献

- 陈涛, 王一川, 暴新建, 马云璐, 刘丽萍, 刘曦. 2018. 大压机高压实验中加热方法温度测量与实验组装中的温度分布. *地球科学与环境学报*, 40: 428–448
- 何强, 唐俊杰, 王霏, 刘曦. 2014. 一种适用于极端高温条件的六面顶压机实验组装. *高压物理学报*, 28: 145–151
- 刘曦, 张立飞, Hack C A, 郑海飞, 胡晓敏, 常琳琳, 何强. 2009. 水对硅酸盐岩体系部分熔融行为的影响: 第二临界端点的重要意义. *岩石学报*, 25: 3407–3421
- Aoki I, Takahashi E. 2004. Density of MORB eclogite in the upper mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 143–144: 129–143
- Blundy J D, Falloon T J, Wood B J, Dalton J A. 1995. Sodium partitioning between clinopyroxene and silicate melts. *J Geophys Res*, 100: 15501–15515
- Blundy J, Wood B. 1994. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372: 452–454
- Brey G P, Girmis A V, Bulatov V K, Höfer H E, Gerdes A, Woodland A B. 2015. Reduced sediment melting at 7.5–12 GPa: Phase relations, geochemical signals and diamond nucleation. *Contrib Mineral Petrol*, 170: 18
- Brice J C. 1975. Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *J Cryst Growth*, 28: 249–253
- Bulatov V K, Brey G P, Girmis A V, Gerdes A, Höfer H E. 2014. Carbonated sediment-peridotite interaction and melting at 7.5–12 GPa. *Lithos*, 200–201: 368–385
- Chopin C. 2003. Ultrahigh-pressure metamorphism: Tracing continental crust into the mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 212: 1–14
- Deon F, Koch-Müller M, Hövelmann J, Rhede D, Thomas S-M. 2009. Coupled boron and hydrogen incorporation in coesite. *Eur J Mineral*, 21: 9–16
- Flem B, Müller A. 2012. *In situ* analysis of trace elements in quartz using Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. In: Götze J, Möckel R, eds. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin/Heidelberg: Springer. 219–236
- Frigo C, Stalder R, Ludwig T. 2019. OH defects in coesite and stishovite during ultrahigh-pressure metamorphism of continental crust. *Phys Chem Miner*, 46: 77–89
- Green T H, Blundy J D, Adam J, Yaxley G M. 2000. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200°C. *Lithos*, 53: 165–187
- Hermann J, Zheng Y F, Rubatto D. 2013. Deep fluids in subducted continental crust. *Elements*, 9: 281–287
- Imai T, Takahashi E, Suzuki T, Hirata T. 2012. Element partitioning between olivine and melt up to 10 GPa: Implications for the effect of pressure. *Phys Earth Planet Inter*, 212–213: 64–75
- Irfune T, Ringwood A E, Hibberson W O. 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: An experimental study. *Earth Planet Sci Lett*, 126: 351–368
- Klemme S, Blundy J D, Wood B J. 2002. Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3109–3123
- Koch-Müller M, Dera P, Fei Y, Reno B, Sobolev N, Hauri E, Wysoczanski R. 2003. OH⁻ in synthetic and natural coesite. *Am Miner*, 88: 1436–1445
- Koch-Müller M, Fei Y, Hauri E, Liu Z. 2001. Location and quantitative analysis of OH in coesite. *Phys Chem Miner*, 28: 693–705
- Li C, Zhang R, Ding X, Ling M, Fan W, Sun W. 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geol Rev*, 72: 313–322
- Li X, Zhang L, Wei C, Slabunov A I, Bader T. 2018. Quartz and orthopyroxene exsolution lamellae in clinopyroxene and the metamorphic *P-T* path of Belomorian eclogites. *J Metamorph Geol*, 36: 1–22
- Lin J, Liu Y, Yang Y, Hu Z. 2016. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sci*, 1: 5–27
- Liou J G, Zhang R Y, Ernst W G, Rumble III D, Maruyama S. 1998. High-pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks. *Rev Mineral Geochem*, 37: 33–96
- Liu L, Liu X, Bao X, He Q, Yan W, Ma Y, He M, Tao R, Zou R. 2018. Si-disordering in MgAl₂O₄-spinel under high *P-T* conditions, with implications for Si-Mg disorder in Mg₂SiO₄-ringwoodite. *Minerals*, 8: 210
- Liu L, Ma Y, Yan W, Liu X. 2019. Trace element partitioning between MgAl₂O₄-spinel and carbonatitic silicate melt from 3 to 6 GPa, with emphasis on the role of cation order-disorder. *Solid Earth Sci*, 4: 43–65
- Liu L, Zhang J, Green II H W, Jin Z, Bozhilov K N. 2007. Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km. *Earth Planet Sci Lett*, 263: 180–191
- Liu X, Chen J, Tang J, He Q, Li S, Peng F, He D, Zhang L, Fei Y. 2012a. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa. *High Pressure Res*, 32: 239–254
- Liu X, Ma Y, He Q, He M. 2017. Some IR features of SiO₄ and OH in coesite, and its amorphization and dehydration at ambient pressure. *J Asian Earth Sci*, 148: 315–323
- Liu X, Nishiyama N, Sanehira T, Inoue T, Higo Y, Sakamoto S. 2006. Decomposition of kyanite and solubility of Al₂O₃ in stishovite at high pressure and high temperature conditions. *Phys Chem Miner*, 33: 711–721

- Liu X, Ohfuji H, Nishiyama N, He Q, Sanehira T, Irifune T. 2012b. High-*P* behavior of anorthite composition and some phase relations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system to the lower mantle of the Earth, and their geophysical implications. *J Geophys Res*, 117: B09205
- Liu Y, Hu Z, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C, Chen H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem Geol*, 257: 34–43
- Miao Y, Pang Y, Ye Y, Smyth J R, Zhang J, Liu D, Wang X, Zhu X. 2019. Crystal structures and high-temperature vibrational spectra for synthetic boron and aluminum doped hydrous coesite. *Crystals*, 9: 642
- Mosenfelder J L. 2000. Pressure dependence of hydroxyl solubility in coesite. *Phys Chem Miner*, 27: 610–617
- Nernst W. 1891. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapor. *Z Phys Chem*, 163: 142–154
- Osborne Z R, Thomas J B, Nachlas W O, Baldwin S L, Holycross M E, Spear F S, Watson E B. 2019. An experimentally calibrated thermobarometric solubility model for titanium in coesite (Titanic). *Contrib Mineral Petrol*, 174: 34
- Ono S. 1998. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *J Geophys Res*, 103: 18253–18267
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R, Chenery S P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostand Geoanal Res*, 21: 115–144
- Pertermann M, Hirshmann M M. 2003. Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite: Phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2–3 GPa. *J Petrol*, 44: 2173–2201
- Pertermann M, Hirschmann M M, Hametner K, Günther D, Schmidt M W. 2004. Experimental determination of trace element partitioning between garnet and silica-rich liquid during anhydrous partial melting of MORB-like eclogite. *Geochem Geophys Geosyst*, 5: Q05A01
- Plank T, Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem Geol*, 145: 325–394
- Rosenthal A, Yaxley G M, Crichton W A, Kovács I J, Spandler C, Hermann J, Sándorné J K, Rose-Koga E, Pelleter A-A. 2018. Phase relations and melting of nominally ‘dry’ residual eclogites with variable CaO/Na₂O from 3 to 5 GPa and 1250 to 1500 °C; Implications for refertilisation of upwelling heterogeneous mantle. *Lithos*, 314-315: 506–519
- Schmidt M W, Poli S. 2003. Generation of mobile components during subduction of oceanic crust. In: Rudnick R, ed. *Treatise on Geochemistry*, vol. 3, The Crust. New York: Elsevier. 567–591
- Schreyer W. 1995. Ultradeep metamorphic rocks: The retrospective viewpoint. *J Geophys Res*, 100: 8353–8366
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A*, 32: 751–767
- Smyth J R, Smith J V, Artioli G, Kvik Å. 1987. Crystal structure of coesite, a high-pressure form of silica, at 15 and 298 K from single-crystal neutron and X-ray diffraction data: Test of bonding models. *J Phys Chem*, 91: 988–992
- Spandler C, Hammerli J, Yaxley G M. 2017. An experimental study of trace element distribution during partial melting of mantle heterogeneities. *Chem Geol*, 462: 74–87
- Spandler C, Yaxley G, Green D H, Scott D. 2010. Experimental phase and melting relations of metapelite in the upper mantle: Implications for the petrogenesis of intraplate magmas. *Contrib Mineral Petrol*, 160: 569–589
- Suzuki T, Hirata T, Yokoyama T D, Imai T, Takahashi E. 2012. Pressure effect on element partitioning between minerals and silicate melt: Melting experiments on basalt up to 20 GPa. *Phys Earth Planet Inter*, 208-209: 59–73
- Touret J L R. 2001. Fluids in metamorphic rocks. *Lithos*, 55: 1–25
- Tuff J, Gibson S A. 2007. Trace-element partitioning between garnet, clinopyroxene and Fe-rich picritic melts at 3 to 7 GPa. *Contrib Mineral Petrol*, 153: 369–387
- Wang W, Takahashi E. 1999. Subsolvus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: Implication for the behavior of potassium in the mantle. *Am Miner*, 84: 357–361
- Wood B J, Blundy J D. 1997. A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contrib Mineral Petrol*, 129: 166–181
- Wu Y, Fei Y, Jin Z, Liu X. 2009. The fate of subducted upper continental crust: An experimental study. *Earth Planet Sci Lett*, 282: 275–284
- Yan W, Zhang Y, Ma Y, He M, Zhang L, Sun W, Wang C Y, Liu X. 2021. Water in coesite: Incorporation mechanism and operation condition, solubility and *P-T* dependence, and contribution to water transport and coesite preservation. *Geosci Front*, 12: 313–326
- Zack T, John T. 2007. An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. *Chem Geol*, 239: 199–216
- 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

(责任编辑: 倪怀玮)