

# 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\*

刘曦<sup>1,2</sup> 张立飞<sup>1</sup> HACK C Alistair<sup>3</sup> 郑海飞<sup>1,2</sup> 胡晓敏<sup>1,2</sup> 常琳琳<sup>1,2</sup> 何强<sup>1,2</sup>

LIU Xi<sup>1,2</sup>, ZHANG LiFei<sup>1</sup>, HACK C Alistair<sup>3</sup>, ZHENG HaiFei<sup>1,2</sup>, HU XiaoMin<sup>1,2</sup>, CHANG LinLin<sup>1,2</sup> and HE Qiang<sup>1,2</sup>

1. 北京大学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地球化学研究所, 北京 100871

3. Institute for Mineralogy & Petrology, ETH Zürich, Zürich CH-8092, Switzerland

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education of China, Peking University, Beijing 100871, China

2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

3. Institute for Mineralogy & Petrology, ETH Zürich, Zürich CH-8092, Switzerland

2009-05-21 收稿, 2009-06-21 改回.

Liu X, Zhang LF, Hack CA, Zheng HF, Hu XM, Chang LL and He Q. 2009. Effect of water on the partial melting process of some silicate systems: Important implication of the second critical endpoint. *Acta Petrologica Sinica*, 25(12):3407–3421

**Abstract** Water has substantial effects on many chemical-physical behaviors of the silicate systems. Specifically to the partial melting process, water can significantly depress the solidi, modify the melt properties, and change the partitioning patterns of trace elements between the melt and the solid phases. In recent years a large number of experimental studies at high pressures have been carried out to investigate the influence of large amounts of water on the partial melting process of the silicate systems, and special attention has been paid to the significance of the second critical endpoint which enormously changes the fundamental phase relationships of this process. Here we review these experimental studies in some wet silicate systems such as  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ , granite +  $\text{H}_2\text{O}$ , basalt +  $\text{H}_2\text{O}$  and peridotite +  $\text{H}_2\text{O}$ , and tentatively outline the future directions.

**Key words** Water; Partial melting; Silicate system; Second critical endpoint; High-pressure experimentation

**摘要** 水对硅酸盐岩体系的许多物理—化学行为有着非常重大的影响。具体对部分熔融过程来说,水可以显著地降低熔融温度、改变熔体性质、影响微量元素在固—液相之间的分配。近年来,科学家们就大量水对硅酸盐岩体系的部分熔融过程的影响进行了许多的高压实验,他们主要关注第二临界端点对熔融过程的重要作用;第二临界端点的出现极大地改变着部分熔融过程中的基本关系。本文主要针对这些高压实验研究做一总结,并对未来研究方向做一初步探讨。

**关键词** 水;部分熔融;硅酸盐岩体系;第二临界端点;高压实验

中图法分类号 P588.11

## 1 引言

地球是一个富含流体和挥发份的星体。地表有水圈、大气圈及生物圈;这些层圈构造都富含流体和挥发份。从地表往下是地壳、地幔及地核。地壳的组成岩石如碳酸盐岩含有大量碳酸根离子、花岗岩含有一定量的含水矿物如角闪石

及云母等。来自地幔的金刚石及其中的包体表明(Navon *et al.*, 1988; Schrauder and Navon, 1993),在低氧逸度的地方,碳可能以金刚石的形态存在;在高氧逸度的地方,水和二氧化碳可能作为某种流体而存在。地幔中那些名义上不含水的矿物(Nominally anhydrous minerals; NAMs)如橄榄石和辉石等事实上也含有水(Bell and Rossman, 1992)。综合各方面的资料,O'Neill and Palme (1998)认为,原始地幔中的水

\* 本研究受到国家自然科学基金项目(40872033 和 40821002)资助。

第一作者简介:刘曦,男,1971年生,博士,研究员,高温高压实验研究方向,E-mail: xi.liu@pku.edu.cn

含量约为  $1160 \times 10^{-6}$ , 亏损地幔中的水含量约为  $250 \times 10^{-6}$ 。至于二氧化碳, 有关研究表明其在原始地幔中的含量范围为  $230 \times 10^{-6} \sim 550 \times 10^{-6}$  (Zhang and Zindler, 1993; Jambon, 1994)。由于没有直接来自地核的样品, 地核的真实情况目前还不是很清楚; 但是很多研究表明, 地核中是有可能存在 H、S、O 及 C 等易挥发组分的 (Stevenson, 1977; Wood, 1993; Okuchi, 1997)。

目前, 我们普遍认为水等流体对地球内部的许多地质过程有着非常重要的影响。比如说, 它们可以增大各种反应的反应速率 (Kubo *et al.*, 1998), 加快物质的迁移与元素的扩散 (Harrison and Watson, 1983), 减缓岩石中的地震波波速 (Karato, 1995), 降低岩石的强度 (Karato *et al.*, 1986), 改变岩石的熔融温度、生成岩浆的成分及熔融过程的相关系 (Gaetani *et al.*, 1993; Nichols *et al.*, 1994; Kawamoto and Holloway, 1997; Gaetani and Grove, 1998; Dalton and Presnall, 1998a, b; Liu *et al.*, 2006), 降低岩浆的粘滞度 (Persikov *et al.*, 1990), 影响有关微量元素及同位素在不同相中的分配 (Stalder *et al.*, 1998; Hervig *et al.*, 2002; Rapp *et al.*, 2003; Gaetani *et al.*, 2003; Kessel *et al.*, 2005a; Spera *et al.*, 2007; Klimm *et al.*, 2008), 等等。

然而, 尽管流体这么重要, 流体的定义却一直并不十分明确: 一些科学家认为流体特指 C-H-O (-S-N) 体系中的挥发份, 另一些科学家认为流体包括一切非固态的相 (比如说含水的硅酸盐熔体); 具体表现是一些地质学家在研究变质作用、矿液运移、地幔楔部分熔融、亏损地幔再富集等地质过程时, 通常笼统地将一切介质称为流体。造成这种混乱局面的主要原因有两点: 一是我们过去对高压下的流体及含水的硅酸盐熔体本身认识不够; 二是随着压力的增大, 流体与含水的硅酸盐熔体确实变得越来越相似, 在一定的温压条件下甚至变成一个相。随着现代高温高压实验研究的发展, 这一混乱局面可能很快得到改观 (Shen and Keppler, 1997; Bureau and Keppler, 1999; Wyllie and Ryabchikov, 2000; Stalder *et al.*, 2000; Sowerby and Keppler, 2002; Mibe *et al.*, 2004a; Mibe *et al.*, 2007; Kessel *et al.*, 2005a, b; Kimm *et al.*, 2008)。

本文将主要关注水对硅酸盐岩体系的部分熔融过程的影响, 着重讨论第二临界端点的重要意义; 并借此机会将第二临界端点这一重要概念引入到中国科学界、特别是中国地球科学界。

## 2 纯水系统的超临界行为及其它添加组分的影响

在高温高压条件下, 水具有非常丰富的相变化 (图 1A)。纯水系统的超临界行为目前研究得比较透彻, 它的临界温度为  $374^\circ\text{C}$ 、临界压力为  $0.22\text{kbar}$ 、临界密度为  $0.323\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Haar *et al.*, 1984; Ohtaki, 2003)。当系统温度-压力高于临

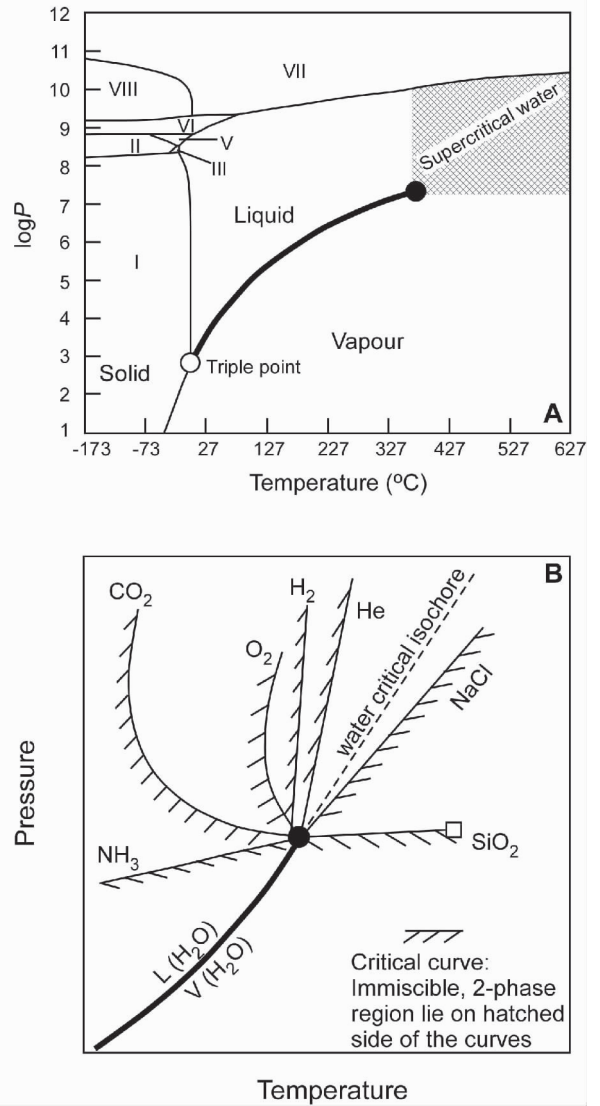


图 1 纯水的温度-常用对数压力相图 (A, 压力单位为帕斯卡, 据 Chou *et al.* (1998) 中图 1 改编) 及  $\text{H}_2\text{O}-X$  二元系在纯水临界点附近的临界曲线轨迹图 (B, 据 Hack *et al.* (2007a) 中图 1 改编)

图 A 中的 I、II、III、V、VI、VII 及 VIII 为具有不同结构的固态水; 图 B 中的  $\text{L}(\text{H}_2\text{O})$  及  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})$  分别为液态水及蒸汽  
Fig. 1 LogP-T diagram of pure water (A, P in Pascal; Modified from Fig. 1 in Chou *et al.*, 1998) and diagram of the critical curves of some  $\text{H}_2\text{O}-X$  systems (B, Modified from Fig. 1 in Hack *et al.*, 2007a)

界点的温度-压力时, 系统表现出超临界流体的物理化学性质; 比如说水由极性流体变为非极性流体, 其介电常数大幅减小, 溶解其它物质 (特别是有有机物) 的能力急剧改变; 再比如说其密度可以随压力的增加而接近甚至等于液体, 从而促进许多固体或高沸点的物质的溶解 (Kennedy *et al.*, 1962)。

往纯水系统中加入其它某种组分时, 系统的超临界行为

可能发生急剧变化 (Levelt Sengers, 1991; 图 1B)。如果加入的组分易溶于气相 (如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$  等), 那么体系的临界温度-压力将在该气相的临界温度-压力与纯水的临界温度-压力之间变化。以添加氨气 ( $\text{NH}_3$ ) 为例, 纯氨气的临界温度为  $132.4^\circ\text{C}$ 、临界压力约为  $0.11\text{kbar}$ ; 如果添加的量很少, 体系的临界温度-压力将接近于纯水的临界温度-压力; 如果添加的量很大, 体系的临界温度-压力将接近于纯氨气的临界温度-压力; 这样, 在二元系  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$  的  $P-T$  相图中就存在一条由无数个临界点组成的临界曲线 (critical curve), 其端点分别为水和氨气的临界点。值得指出的是, 这一类临界曲线 (不妨称为第一类临界曲线) 分布在超临界水的等容线 (water critical isochore) 的高压-低温一侧。另一方面, 如果添加的组分易溶于液相 (如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{SiO}_2$  等), 所导致的临界曲线 (不妨称为第二类临界曲线) 将分布在超临界水的等容线的低压-高温一侧 (Levelt Sengers, 1991; Anisimov *et al.*, 2004)。

### 3 地球内部的富水流体与含水硅酸盐熔体: 超临界流体、超临界现象及第二临界端点

地球内部含有多种岩石和矿物, 它们与水怎样相互作用一直是地球科学中研究的一个热点和难点。长期以来, 科学家们认识到, 由于水岩相互作用, 地球内部可能存在有两种相对容易移动的相: 富水流体与含水硅酸盐熔体; 这两种相在岩浆形成、火山喷发、岩石变质、矿液运移与富集成矿等地质过程中有着举足轻重的地位 (Carroll and Holloway, 1994; Sun *et al.*, 2003)。考虑到地球内部的高温-高压环境及水的相图 (图 1A), 我们基本上可以肯定两点: 这种富水流体相在多数情况下实际上是一种超临界流体 (温度-压力极低条件下的非超临界流体不在本文讨论范围内); 由于地球内部的温度-压力变化范围很大, 这种富水流体相还可以进一步细分。在地球浅部、较低的温度-压力条件下, 富水流体相通常是以比较低的硅酸盐溶解度为特征的 (Zhang and Frantz, 2000; Spandler *et al.*, 2007), 我们把这种超临界流体称为第一种超临界流体 (supercritical fluid I; SCF-I)。第一种超临界流体与含水硅酸盐熔体的物理、化学性质完全不一样, 因而它们非常容易区分。随着压力的升高, 硅酸盐在第一种超临界流体中的溶解度增大 (Kennedy *et al.*, 1962; Anderson and Burnham, 1965; Schneider and Eggler, 1986; Paillat *et al.*, 1992; Manning, 1994; Stalder *et al.*, 2001; Mibe *et al.*, 2002; 图 2A), 水在硅酸盐熔体中的溶解度一般也增大 (Kennedy *et al.*, 1962; Hodges, 1974; Eggler and Burnham, 1984; Paillat *et al.*, 1992; 图 2A)。这一现象表明: 对某一硅酸盐-水体系来说, 可能存在一特定的临界压力; 当系统压力高于这一临界值时, 第一种超临界流体与含水硅酸盐熔体的成分及物理化学性质变得无法区分, 二者变成一个均一的相 (Kennedy *et al.*, 1962; Boettcher and Wyllie, 1969; McMillan

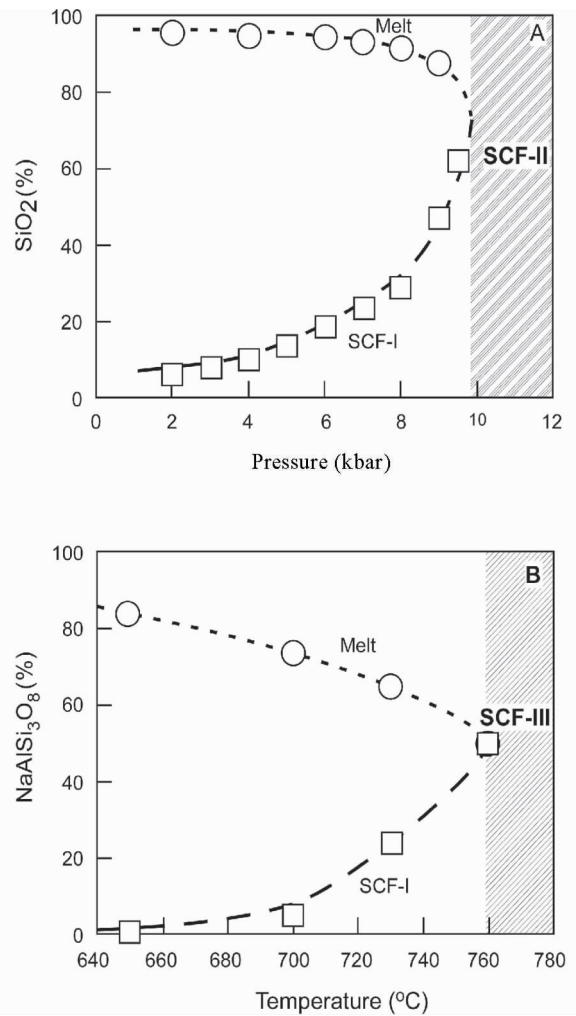


图 2  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  体系中的超临界流体与熔体成分随压力的变化关系图 (A) 及  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  体系中超临界流体与熔体成分随温度的变化关系图 (B)

数据来自 Kennedy *et al.* (1962) 及 Shen and Keppler (1997)。图 A 中所示数据的实验温度为  $1048 \sim 1105^\circ\text{C}$ ; 图 B 中所示数据的实验压力为  $14.5\text{kbar}$ 。当温度或压力足够高时, 这一超临界流体相 (SCF-I) 与熔体相的物理化学性质一致, 二者变成一个相, 即超临界流体 SCF-II (A) 或 SCF-III (B)

Fig. 2 Variation of the compositions of supercritical fluid and melt in the system  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  to changing pressure (A) or in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  to changing temperature (B)

Data sources are Kennedy *et al.* (1962), Shen and Keppler (1997)

and Holloway, 1987; Paillat *et al.*, 1992); 这个相就是我们本文中要重点讨论的第二种超临界流体 (supercritical fluid II; SCF-II)。第二种超临界流体的出现显然与压力体戚相关, 它的主要特点是: 只在较高压力下存在; 成分 (水-岩比例) 可以任意变化。另一方面, 随着温度的升高, 硅酸盐在第一种超

临界流体中的溶解度及水在硅酸盐熔体中的溶解度也通常增大(Shen and Keppler, 1997;图2B);如果温度足够高,二者也变成一个均一的相,这个相就是第三种超临界流体(supercritical fluid III;SCF-III)。第三种超临界流体的出现主要是由高温所导致的。应该指出:在温度、压力都很高的情况下,第三种超临界流体与第二种超临界流体有可能就是同一个东西。

如果水岩相互作用没有形成新矿物,同时假设所研究矿物或岩石为一理想端元,地球内部的高温高压环境所导致的超临界现象大致可以分为如下两种情况(由于地球上的岩石、矿物更倾向于溶于液相而不是气相,这两种情况显然都属于我们上一小节中所划分的第二类情况)。第一种情况如图3A所示:随着温度升高,极易溶于水的固体X在水中的溶解度不断增加(如NaCl-H<sub>2</sub>O体系),直至溶质X的量为100%(这时相当于固体X在高温下的熔融),形成一条连续而完整的溶解曲线(solubility curve);由于水的临界点及X的临界点的温度-压力都比较高,这一溶解曲线与连接两个临界点的临界曲线(X-H<sub>2</sub>O critical curve)因而不相交。第二种情况如图3B所示:随着温度升高,固体X在水中的溶解度增加有限(如压力较低时的SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系),这样就会导致溶解曲线与临界曲线的相交;这时,低温端的溶解曲线(X在水中的溶解曲线)可依旧称为溶解曲线,高温端的溶解曲线(更确切地说,水在熔体X中的溶解曲线)就是地球科学中常说的X的湿固相线(wet solidus);在临界曲线上,与水的临界点较近的交点可称为第一临界端点(the first critical endpoint),与X的临界点较近的交点可称为第二临界端点(the second critical endpoint;Paillat *et al.*, 1992;第二临界点为X的临界点)。很明显,硅酸盐+H<sub>2</sub>O体系的第二临界端点的温度-压力总是要高于第一临界端点的温度-压力。

由于地球内部的温度-压力较高,硅酸盐+H<sub>2</sub>O体系的第二临界端点比第一临界端点可能更重要一些;本文只讨论第二临界端点。到目前为止,第二临界端点研究得比较透彻的体系主要有SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系(第二临界端点温度-压力约为1100℃和9.7kbar;Kennedy *et al.*, 1962)、NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O体系(第二临界端点温度-压力约为680℃和16kbar;Paillat *et al.*, 1992;Shen and Keppler, 1997;Stalder *et al.*, 2000;Sowerby and Keppler, 2002)及SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O体系(第二临界端点温度-压力约为1020±50℃和42±2kbar;Mibe *et al.*, 2004a)。近十年来,针对花岗岩-H<sub>2</sub>O体系、玄武岩-H<sub>2</sub>O体系、地幔橄辉岩-H<sub>2</sub>O体系的高温高压实验工作也取得了飞速发展(见下面讨论)。

在进一步展开讨论之前,我们必须强调几点:一、目前对第一临界端点的研究还非常有限,进一步的深入研究非常有必要(Manning, 2004;张荣华等,2009);二、由于硅酸盐矿物或岩石的临界温度-压力非常高(比如说SiO<sub>2</sub>的临界温度-压力为11700℃、约2kbar;Guissani and Guillot, 1996),实验研

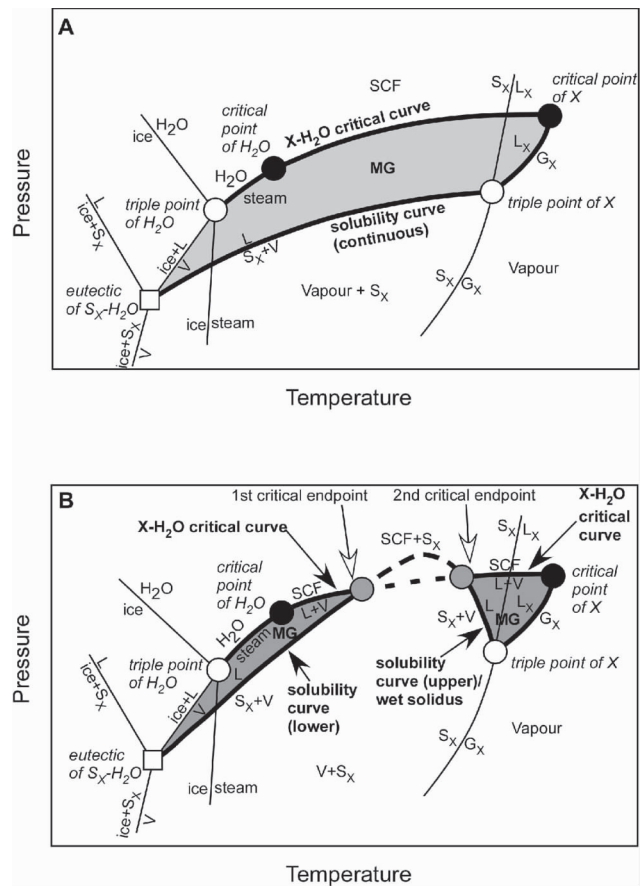


图3 地球内部温度-压力条件下可能出现的两种有关于二元系X-H<sub>2</sub>O的超临界现象的示意图(据Hack *et al.*, 2007b中图1改编)

究非常困难,因此对第二临界端点的实验研究就显得尤为重要;三、我们在本文中虽然是集中精力探讨水与硅酸盐体系的相互作用,但并不表示我们认为其它成分的流体(比如说CO<sub>2</sub>)在地球科学中不重要;四、我们说地球内部的高温高压环境所导致的超临界现象大致可以分为两种情况,这并不意

空心圆圈代表纯水体系或纯X体系的不变点(triple point);由每一个不变点,可引出3条单变线(固-液单变线、固-气单变线、液-气单变线)。实心圆圈代表纯水体系或纯X体系的临界点(critical point)。灰色圆圈代表二元系X-H<sub>2</sub>O的第一及第二临界端点(critical endpoint)。空心方块代表二元系X-H<sub>2</sub>O的固相X+固相冰+液相+气相不变点(invariant point)或低共熔点(eutectic point);由该不变点可引出4条单变线,其中的固相冰+液相+气相单变线与水的不变点相连、固相X+液相+气相单变线可以与X的不变点相连。S<sub>X</sub>,固相X;L<sub>X</sub>,液相X;G<sub>X</sub>,气相X;ice,固态水;H<sub>2</sub>O,液态水;steam,气态水;L,液相/熔体相;V,气相;SCF(supercritical fluid),超临界流体;MG(miscibility gap),不混溶区

Fig. 3 Schematic diagram showing two major topologies of the critical phenomena of system X-H<sub>2</sub>O under high *P*-high *T* conditions (Modified from Fig. 1 in Hack *et al.*, 2007b)

究非常困难,因此对第二临界端点的实验研究就显得尤为重要;三、我们在本文中虽然是集中精力探讨水与硅酸盐体系的相互作用,但并不表示我们认为其它成分的流体(比如说CO<sub>2</sub>)在地球科学中不重要;四、我们说地球内部的高温高压环境所导致的超临界现象大致可以分为两种情况,这并不意

意味着其它超临界现象在所有地质环境中都不存在(比如说二元液相-液相、气相-气相之间的超临界行为);五、在硅酸盐+水体系中,很多时候是可能形成中间相的,而且硅酸盐岩本身也并不是一个严格的端元,因此硅酸盐+水体系的相互作用比想象中的要复杂得多(见下面讨论)。

#### 4 高压下含水硅酸盐体系的 $P$ - $T$ - $X$ 图:第二临界端点的重要意义

图4是高压下含水硅酸盐体系的简化压力-温度-成分相图,可以帮助我们进一步地理解高压下含水硅酸盐体系的一般特点和第二临界端点。更详细的讨论见 Paillat *et al.* (1992) 及 Stalder *et al.* (2000)。

在压力没有超过第二临界端点压力的情况下(图4A),体系在温度较低时有两个稳定的相组合,从左至右随着水含量的增加依次为固体+超临界流体 SCF-I 组合及超临界流体 SCF-I 组合。当体系温度升高到熔融温度(wet solidus)时,体系有四个稳定相组合:从左至右依次为固体+熔体组合、固体+熔体+超临界流体 SCF-I 组合、熔体+超临界流体 SCF-I 组合及超临界流体 SCF-I 组合。当体系温度升高到超过熔融温度时,体系也有四个稳定相组合:从左至右依次为固体+熔体组合、熔体组合、熔体+超临界流体 SCF-I 组合及超临界流体 SCF-I 组合。随着温度的进一步升高,包含

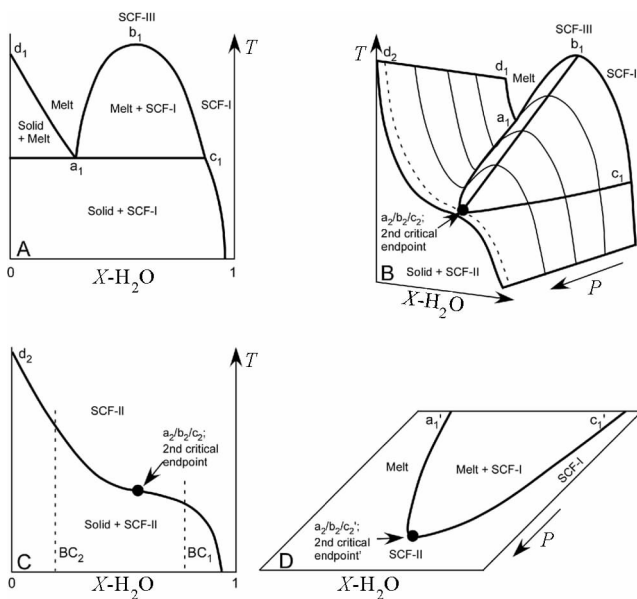


图4 简单硅酸盐+水体系的压力-温度-成分示意图

A-压力较低时的温度-成分关系图;B-压力由低至高逐步达到第二临界端点压力的温度-成分关系变化图;C-达到第二临界端点压力时的温度-成分关系图;D-共存超临界流体与熔体的成分随压力变化而变化的示意图。据 Stalder *et al.* (2000) 中的图1 改编

Fig. 4 Schematic diagram showing the  $P$ - $T$ - $X$  relations for the system of simple silicate + water

两个相的贫水组合(固体+熔体组合)及富水组合(熔体+超临界流体 SCF-I 组合)进一步发生变化,贫水组合中的固相含量减少而熔体含量增加,富水组合中熔体和超临界流体 SCF-I 的成分越来越接近;具体哪一个相组合先消失取决于研究体系。当温度很高时(达到临界温度),富水组合中熔体和超临界流体 SCF-I 的成分变得一致(点  $b_1$ ),二者混溶成超临界流体 SCF-III;这时可能的相组合有两种:第一种情况是固体+熔体组合(贫水端)及超临界流体 SCF-III 组合(富水端),第二种情况是超临界流体 SCF-III 组合(全部成分区间)。更高温度下的相关关系在此不做讨论。从以上关系可以看出,当压力没有超过第二临界端点压力时,体系的熔融温度(wet solidus)有着明确的定义,熔体与流体的关系也非常清楚。

当压力升高时(图4B),体系会发生如下的主要变化:1)假如没有其他相变,干体系的熔融温度会升高(曲线  $d_1$ ,  $d_2$ );2)由于水在熔体中的含量增大,湿体系的熔融温度会降低(曲线  $a_1$ ,  $a_2$ );3)临界温度急剧降低(临界曲线  $b_1$ ,  $b_2$ )。后两种变化导致的一个结果是:在一定的压力下,湿体系的熔融温度与临界温度重合(点  $a_2$  与点  $b_2$ ;这个点就是体系的第二临界端点);也就是说,在第二临界端点的压力条件下,湿体系的稳定相组合为固体+超临界 SCF-II 流体(温度较低时)或者超临界流体 SCF-II(温度较高时)。由此我们可以看出(图4C),在体系达到或超过第二临界端点的压力时,体系的熔融温度(solidus)不再存在,体系中不再有传统意义上的固体-熔体共存区间。这时如果体系富水(如成分  $BC_1$ ),温度较低时固体与超临界流体 SCF-II 共存,流体 SCF-II 本身比较稀,其特点比较接近传统意义上的低压下的超临界流体;温度升高,所有固体很快都溶于流体 SCF-II 中,形成单一的超临界流体 SCF-II。如果体系水含量低(如成分  $BC_2$ ),温度较低时固体与超临界流体 SCF-II 共存,流体本身比较稀,其特点比较接近低压下的超临界流体;随着温度升高,固体逐渐溶于流体 SCF-II 中,形成一系列成分连续的超临界流体 SCF-II,该超临界流体在低温下似传统意义上的超临界流体,在高温下似传统意义上的熔体。或者说,当体系压力达到或者超过第二临界端点的压力时,流体与熔体已经没有了明确的界线,体系也不再具有明确的熔融温度(wet solidus)。图4D示意性地表示了流体与熔体的关系随压力的变化:在压力较低时,传统意义上的流体 SCF-I 与熔体可以共存,二者都有着明晰的定义;当压力达到或者超过第二临界端点的压力时,传统意义上的流体与熔体合二为一,超临界流体 SCF-II 出现。

#### 5 $\text{SiO}_2$ + 水体系

Jackson (1976)、Kanzaki (1990)、Zhang *et al.* (1993) 及 Hudon *et al.* (2002) 等研究过不同结构的  $\text{SiO}_2$  (石英、柯石英、斯石英等)在不同压力下的熔融过程(图5A)。至于  $\text{SiO}_2$

+ 水体系的熔融过程,已有的实验工作主要有 Tuttle and England (1955)、Kennedy *et al.* (1962)、Stewart (1967)、Boettcher (1984)、Luth and Boettcher (1986) 及 Holtz *et al.*

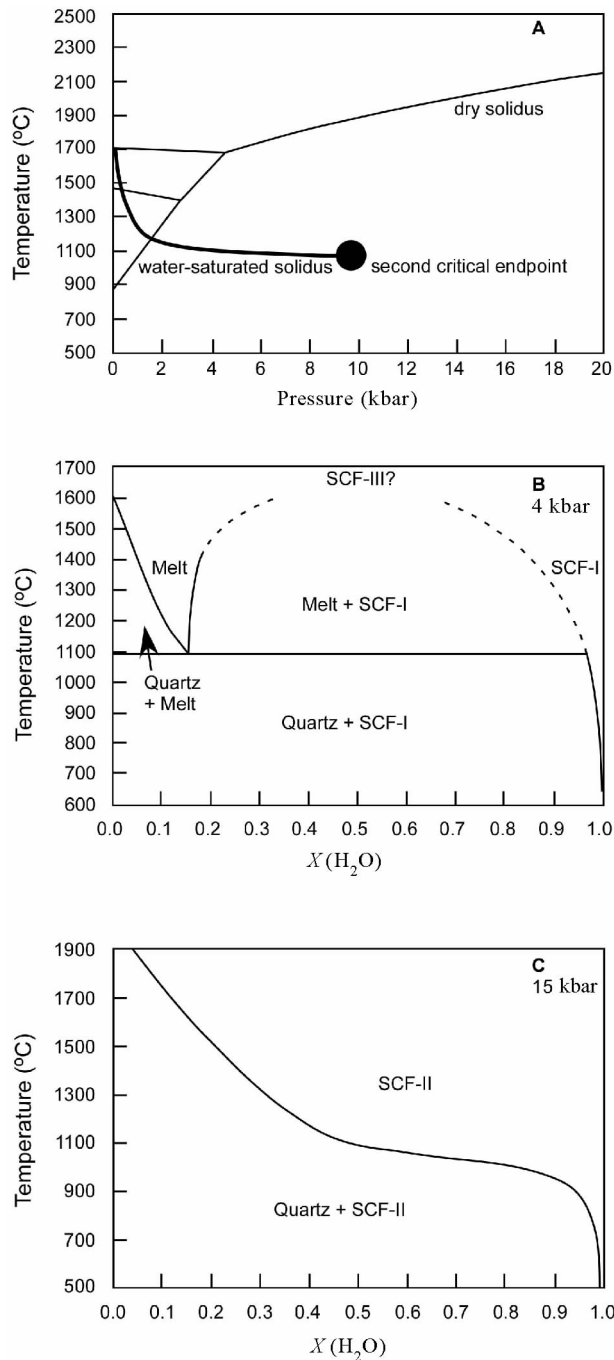


图5 高温高压条件下的  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  体系的相图(改编自 Hack *et al.*, 2007a)

A-无水及水过饱和情况下的熔融; B-4kbar 压力下的  $T-X$  图; C-15kbar 条件下的  $T-X$  图

Fig. 5 Phase diagram of the  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  system under high pressure-high temperature conditions (Modified after Hack *et al.*, 2007a)

(2000)等。1962年, Kennedy *et al.* 观察到了富含水的熔体相与富含  $\text{SiO}_2$  的超临界流体相 SCF-I 聚合成一个超临界流体相 SCF-II 的现象(图 2A); 这一现象随后被 Stewart (1967) 及 Nakamura (1974) 等的研究证实。到目前为止,  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  水体系中研究得还不十分透彻的问题主要是: 不同压力下少量水对  $\text{SiO}_2$  液相线(liquidus)的影响(图 4A 中曲线  $d_1 a_1$ ); 不过, 这一部分知识也许可以从  $\text{SiO}_2$  干体系及水过饱和体系的熔融温度、 $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{SiO}_2$  熔体中的溶解度、 $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{SiO}_2$  熔体中的种类及热力学平衡等方面的实验数据经过计算而得来。另一方面, 由于温度较高(特别是压力较低时),  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  水体系的临界曲线(critical curve; 见下面讨论)还没有通过实验得到确立。

水的临界温度为  $374^\circ\text{C}$ 、临界压力为  $0.22\text{kbar}$ (或者说,  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  水体系的第一临界点)。 $\text{SiO}_2$  的有关参数主要是通过计算得来的, 其临界温度-压力为  $11700^\circ\text{C}$ 、约  $2\text{kbar}$  (Guissani and Guillot, 1996; 或者说,  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  水体系的第二临界点)。 $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  水体系的第一临界端点的温度-压力条件与纯水的临界温度-压力条件非常接近 (Haar *et al.*, 1984); 其第二临界端点的温度-压力条件约为  $1100^\circ\text{C}$  和  $9.7\text{kbar}$  (Kennedy *et al.*, 1962), 与纯  $\text{SiO}_2$  的临界温度-压力条件相差甚远。由此可见,  $\text{SiO}_2$  对水的临界温度-压力的影响较小, 但水对  $\text{SiO}_2$  的临界温度-压力的影响非常大。

图 5B 及 5C 是  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  水体系在压力低于和高于临界压力条件下的  $T-X$  相图; 4kbar 与 15kbar 压力下的相关系显然是非常不一样的。

第二临界端点的出现受其他组分的影响。如果往石英 + 水体系中添加  $\text{H}_2$  或  $\text{CO}_2$  (容易进入气相), 第二临界端点的压力会大幅升高 (Boettcher, 1984; Luth and Boettcher, 1986); 如果添加  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (容易进入熔体相), 第二临界端点的压力会显著降低 (Urusova and Valyashko, 2001)。

## 6 钠长石 + 水体系

钠长石在常压下的熔融温度约为  $1115^\circ\text{C}$  (Anovitz and Blencoe, 1999)。随着压力的升高, 熔融温度的增幅大约为  $11 \pm 2^\circ\text{C}/\text{kbar}$  (Birch and LeComte, 1960); 更精确的实验测定与方程表征见 Boyd and England (1963)。这里有两点需要指出: 1) 钠长石熔融成为钠长石成分的熔体的压力范围约为  $30\text{kbar}$ , 在更高的压力下钠长石将先分解为硬玉 + 石英/柯石英, 然后再熔融 (Boyd and England, 1963; Presnall, 1995); 2) 压力对熔融温度的影响的实验测量结果与利用有关相之间的密度差异而得出的预期相差甚远 ( $26^\circ\text{C}/\text{kbar}$ ; Goranson (1938) 和 Birch and LeComte (1960))。

钠长石 + 水体系在高压下的熔融过程的相关系已经研究得比较透彻 (Goranson, 1938; Burnham and Jahns, 1962; Kadik and Lebedev, 1968; Currie, 1968; Boettcher and Wyllie, 1969; Goldsmith and Jenkins, 1985; Paillat *et al.*, 1992; Shen

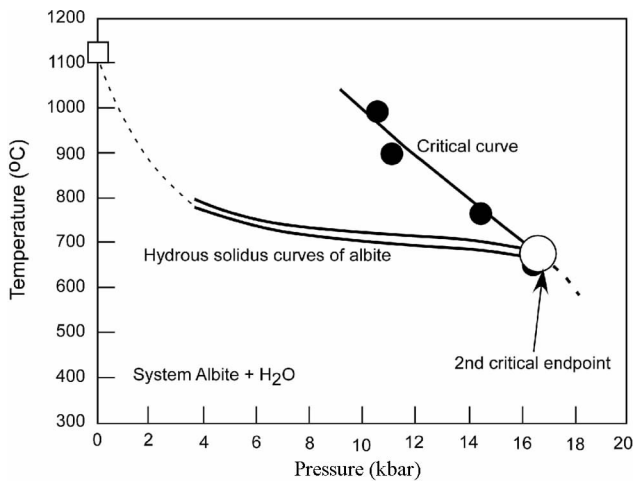


图6 高温高压条件下的钠长石 + 水体系的相图(水过饱和)

钠长石 + 水体系的湿固相线(wet solidus)来自 Goranson (1938)、Boyd and England (1963) 及 Birch and LeComte (1960)。钠长石 + 水体系的临界曲线(critical curve)来自 Shen and Keppler (1997) 及 Stalder *et al.* (2000)

Fig. 6 Phase relations of the albite + H<sub>2</sub>O system under high pressure-high temperature conditions (water-oversaturated)

Data are from Goranson (1938), Boyd and England (1963), Birch and LeComte (1960), Shen and Keppler (1997) and Stalder *et al.* (2000)

and Keppler, 1997; Stalder *et al.*, 2000; Sowerby and Keppler, 2002); 最主要的研究成果总结在图6中。图6表明,在压力较低的情况下,钠长石 + 水体系有确定的熔融温度;随着压力的升高,熔融温度降低。随着压力升高而同时降低的还有临界温度;不过,临界温度随压力升高而降低的速度要比熔融温度降低的速度快得多。在约16kbar和680°C时,钠长石 + 水体系的第二临界端点出现,这时体系不再有明确的熔融温度(Paillat *et al.*, 1992; Stalder *et al.*, 2000)。因此,当体系压力高于第二临界端点的压力时,超临界流体SCF-II可以在很低的温度下存在,我们就不能再说钠长石 + 水体系的熔融温度。同时,由于没有了初始熔融温度,我们不能再讨论体系的液化线相关关系(liquidus phase relation)及结晶顺序。

第二临界端点的出现同样受其他组分的影响。比如说,如果往钠长石 + 水体系中添加SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>或CO<sub>2</sub>, 第二临界端点的压力会升高(Boettcher and Wyllie, 1969; Luth and Boettcher, 1986; Boettcher *et al.*, 1987); 如果添加Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或F<sub>2</sub>O<sub>-1</sub>, 第二临界端点的压力会降低(Sowerby and Keppler, 2002)。

水对钠长石的液相线温度的影响目前还不是非常清楚(图4A中曲线d<sub>1a1</sub>)。Khitarov and Kadik (1973; 其中的图1a)的初步研究表明:熔体中水的含量每增加1个重量百分比,钠长石的液相线温度平均降低22至43°C。另一方面,我

们可以利用部分熔融实验的有关实验结果对这一影响进行估算:在压力为16kbar时,钠长石的熔融温度约为1292°C(Boyd and England, 1963);钠长石 + 水体系的第二临界端点为16kbar/680°C,压力稍低于第二临界端点压力时的硅酸盐岩熔体中水的最大含量约为50个重量百分比(Shen and Keppler, 1997);所以从平均上来说,熔体中水的含量每增加1个重量百分比,钠长石的液相线温度降低12°C左右。很明显,不同压力下水对钠长石的液相线温度的影响还有待进一步的研究。

## 7 花岗岩 + 水体系

有关花岗岩 + 水体系的高温高压实验研究工作并没有人们想象中的多,主要有Bowen and Tuttle (1950)、Tuttle and Bowen (1958)、Luth *et al.* (1964)、Piwinskii (1967)、Merrill *et al.* (1970)、Huang and Wyllie (1973, 1975)、Stern and Wyllie (1973)、Whitney (1975)、Johannes (1978, 1984)、Naney (1983)、Holtz *et al.* (1992)、Scaillet *et al.* (1995)、Bureau and Keppler (1999) 及 Attrill and Gibb (2003) 等。这种状况主要由两方面的原因造成:一是当用自然岩石粉末作为实验试料时,实验很难达到化学平衡(特别是在水不饱和的情况下; Piwinskii (1967)、Huang and Wyllie (1973)、Naney (1983) 及吴福元等(2007)等);二是这些实验在研究花岗岩的成因方面意义不大。有限的以自然岩石粉末作为实验试料的实验研究表明(Huang and Wyllie, 1973; Stern and Wyllie, 1973),由于水含量的不同,花岗岩 + 水体系中可能存在三种初始熔融温度(solidus):干体系的初始熔融温度(体系中的水含量为0; 温度较高,在1100°C左右);含有限水的体系的初始熔融温度(体系中的水全部储存于含水矿物如云母中,因而不含流体相; 温度在800°C左右);含大量水的体系的初始熔融温度(体系中的水部分储存于含水矿物如云母中,部分形成流体相; 温度在600°C左右)。本文中我们只关心含大量水的情况。同时,由于以自然岩石粉末作为实验试料的实验研究相对较少,我们不得不在模拟体系中讨论问题。

众所周知,花岗岩 + 水体系的部分熔融过程可以在模拟体系Ab + Or + Qz + H<sub>2</sub>O中得到很好的讨论(Tuttle and Bowen, 1958; Luth *et al.*, 1964; Johannes, 1984)。1964年, Luth *et al.* 测定了该体系在高压下的固相线温度(压力达10kbar; 图7); 1984年, Johannes发现,少量的An组分对该模拟体系高压下的固相线温度的影响非常小(图7)。另一方面, Whitney (1975) 和 Naney (1983) 的研究表明,花岗岩中的少量MgO-FeO组分对固相线温度的影响非常有限,大约降低40°C左右。这从侧面证明Boettcher and Wyllie (1968)、Huang and Wyllie (1973) 及 Stern and Wyllie (1973) 等人的实验结果; 这些研究以自然岩石粉末作为实验试料,它们所得出的固相线温度与模拟体系Ab + Or + Qz + H<sub>2</sub>O的固相线温度基本一致。

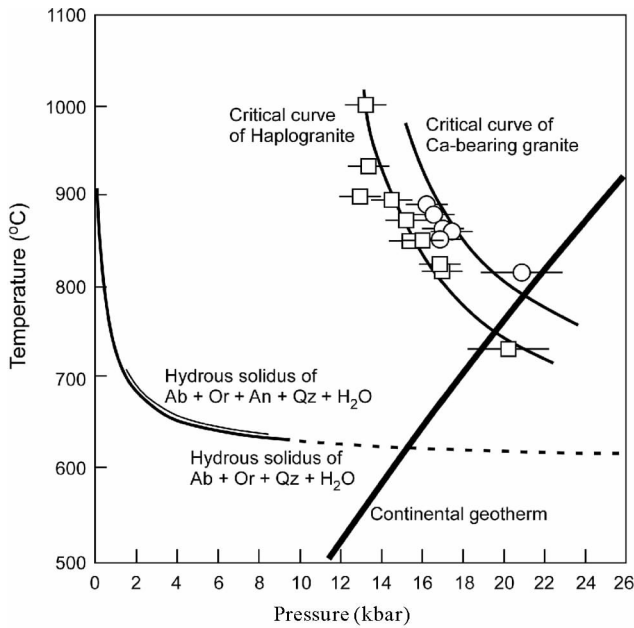


图7 高温高压条件下的花岗岩 + 水体系的相图(水过饱和)

Ab + Or + Qz + H<sub>2</sub>O 体系的湿固相线 (wet solidus) 来自 Luth *et al.* (1964); Ab + Or + An + Qz + H<sub>2</sub>O 体系的湿固相线来自 Johannes (1984); 含钙花岗岩 (Ca-bearing granite) 及人造花岗岩 (Haplogranite) 的临界曲线 (critical curve) 来自 Bureau and Keppler (1999)。大陆岩石圈的地温梯度来自 Jeanloz and Morris (1986)。Ab-钠长石; Or-钾长石; An-钙长石; Qz-石英

Fig. 7 Phase relations of the granite + H<sub>2</sub>O system under high pressure-high temperature conditions (water-oversaturated)

Data sources are Luth *et al.* (1964), Johannes (1984), Bureau and Keppler (1999) and Jeanloz and Morris (1986)

目前,针对花岗岩的模拟体系 (Ab + Or + Qz + H<sub>2</sub>O) 在高压条件下的部分熔融过程的研究还很有限 (Tuttle and Bowen, 1958; Luth *et al.*, 1964; Johannes, 1984; 图7)。因为 Qz + H<sub>2</sub>O 体系和 Ab + H<sub>2</sub>O 体系在高压下存在第二临界端点,所以我们倾向于相信花岗岩的模拟体系 Ab + Or + Qz + H<sub>2</sub>O 也应该存在第二临界端点,尽管该第二临界端点的温度—压力还没有得到测定。图7给出了模拟体系 Ab + Or + Qz + H<sub>2</sub>O 的固相线、以及人造花岗岩 + 水体系和含钙花岗岩 + 水体系在高压下的超临界曲线 (Bureau and Keppler, 1999),同时给出的还有大陆岩石圈的温度-深度曲线。图中有三点值得我们特别注意:1) 含钙组分对超临界温度的影响比对固相线温度的影响要大得多;2) 第二临界端点的压力可能要高于 30kbar、温度可能在 600℃左右,因此花岗岩 + 水体系在整个大陆地壳中可能都是有确定的熔融温度的;3) 如果没有其它热源,花岗岩的熔融深度将超过 45 km (压力约为 15kbar),其部分熔融过程所产生的岩浆的性质还有待进一步的研究。

## 8 玄武岩 + 水体系

随着板块的深俯冲或者地幔折沉,玄武岩完全有可能进入地球深部,重新经历高温高压的环境 (Hirschmann and Stolper, 1996; Sobolev *et al.*, 2007),逐步转变为绿片岩、斜角闪岩、榴辉岩等变质岩;其在高温高压条件下的部分熔融过程因而也就非常重要。玄武岩 + 水体系在高温高压条件下的部分熔融过程也可以有三种情况:(1) 干体系的部分熔融(体系中的水含量为0;初始熔融温度相对较高);(2) 含有限水的体系的部分熔融(体系中的水全部储存于含水矿物如角闪石中,因而不含流体相;初始熔融温度可能主要由含水矿物的分解温度决定);(3) 含大量水的体系的部分熔融(体系中的水部分储存于含水矿物如角闪石中,部分形成流体相;初始熔融温度大约在 600 至 700℃)。

由于与海水等流体长期接触等原因,玄武岩因水岩相互作用而含有一定量的水,因此,干玄武岩体系在高温高压下的部分熔融行为可能不具有非常重要的直接的地质意义。但是,干玄武岩体系是整个玄武岩 + 水体系的一个重要端元,因此,对它的深入研究可以加强我们对整个玄武岩 + 水体系的理解。就干的玄武岩体系进行的高温高压实验研究主要有 Green and Ringwood (1967)、Ito and Kennedy (1974)、Thompson (1975)、Johnston (1986)、Draper and Johnston (1992)、Yasuda and Fujii (1994)、Pertermann and Hirschmann (2003a, b)、Kogiso and Hirschmann (2006) 及 Spandler *et al.* (2008) 等。图8A总结了干玄武岩体系的初始熔融温度随压力的变化关系。图8A清楚地表明,已有的实验结果还比较分散,比如说在压力为 30kbar 时不同实验研究所确立的初始熔融温度相差约 300℃ (Green and Ringwood, 1967; Yasuda and Fujii, 1994; Pertermann and Hirschmann, 2003b; Spandler *et al.*, 2008),进一步的深入研究显然还很有必要。

含有限水的玄武岩体系的部分熔融过程可能具有非常重要的地质意义,因而有关的高温高压实验研究也比较多,如 Holloway and Burnham (1972)、Lambert and Wyllie (1972)、Rapp *et al.* (1991)、Beard and Lofgren (1991)、Rushmer (1991)、Winther and Newton (1991)、Wolf and Wyllie (1991, 1994)、Sen and Dunn (1994)、Rapp and Watson (1995)、Lopez and Castro (2001)、Zhou *et al.* (2005)、Xiong *et al.* (2005) 及 Xiao and Clemens (2007) 等。我们在图8B中总结了含有限水的玄武岩体系的初始熔融温度随压力的变化关系;该图表明,已有的实验结果还比较分散,不同研究所得出的结果相差了约 300℃,这中间的原因目前还不清楚,但有一点可以肯定:进一步深入而系统地研究是很有必要的。

含大量水的玄武岩体系的部分熔融实验工作相对较少 (实验中出现独立的流体相),主要有 Lambert and Wyllie (1972)、Liu *et al.* (1996)、Schmidt *et al.* (2004)、Kessel *et al.*

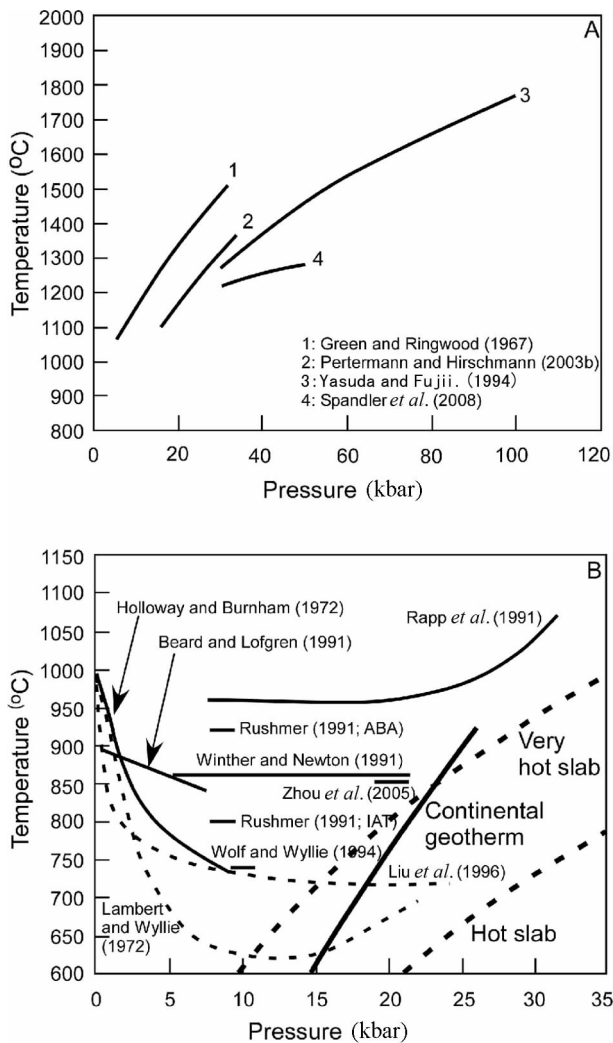


图 8 干玄武岩体系 (A, 水分压为零) 和含有限水的玄武岩体系 (B, 水分压小于实验压力) 在高压下的初始熔融温度

为了便于对比,水过饱和的玄武岩体系的初始熔融温度也示于图 B 中(水分压等于实验压力)。大陆岩石圈的地温梯度来自 Jeanloz and Morris (1986); 板块的地温梯度来自 Thompson (1992), 其中温度非常高的板块非常年轻、温度高的板块具有平均年龄、温度非常低的板块较老(其地温梯度图中没有显示)

Fig. 8 Anhydrous solidi of basalts at high pressures (A,  $P_{H_2O} = 0$ ) and dehydration melting of basalt + water at high pressures (B,  $P_{H_2O} < P_{Total}$ )

For the purpose of comparison, the hydrous solidi of basalts at high pressures are also plotted in Fig. 8B ( $P_{H_2O} = P_{Total}$ )

(2005b) 及 Klimm *et al.* (2008) 等。含大量水的玄武岩体系的固相线(wet solidus)主要是由 Lambert and Wyllie(1972) 及 Liu *et al.* (1996) 的实验工作确立的;图 8B 表明,在压力为 10kbar 附近时,所确立的固相线温度相差约 100°C (考虑到具体所用实验技术及实验时间的长短,我们认为 Liu *et al.*

(1996) 的结果可能更可靠些;当然,固相线的差异也许是由不同研究所选取的成分不同而造成的)。

针对玄武岩 + 大量水体系进行高温高压实验工作、从而确定其临界曲线(critical curve)、进而结合固相线数据而确定其第二临界端点的温度-压力条件和物理化学性质是近几年的事情(Mibe *et al.*, 2003, 2004b, 2005; Kessel *et al.*, 2005a, b; Klimm *et al.*, 2008)。值得指出的是:在这些实验研究中,大量地使用了现代先进实验技术,比如说带微孔的微晶金刚石块流体/熔体收集器、同步放射照相术及经液氮冷却的 LA-ICP-MS 等等。据 Mibe *et al.* (2003, 2004b, 2005), 玄武岩 + 大量水体系的第二临界端点的压力大约在 30kbar 附近;然而, Kessel *et al.* (2005b) 表明,第二临界端点的压力更可能出现在 50 ~ 60kbar 之间(图 9)。两个研究小组的研究手段各有优劣;Mibe *et al.* 利用同步放射照相技术直接观察到了熔体/流体的分离/聚合,但是无法清楚地建立熔体/流体成分与温度的变化关系(图 4); Kessel *et al.* (2005b) 则刚好相反,在某种程度上建立了熔体/流体成分与温度的变化关系,但无法明确确认熔体/流体的身份(Klimm *et al.*, 2008)。鉴于从含大量水的玄武岩熔融出来的熔体/流体成分大致为奥长花岗岩,它的超临界行为应该比较接近  $NaAlSi_3O_8 + H_2O$  体系,因此, Mibe *et al.* (2003, 2004b, 2005) 的结果有可能更可靠些。

## 9 橄榄岩 + 水体系

上地幔橄榄岩主要由橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和富铝相组成(随着压力增高依次为长石、尖晶石和石榴子石)。Bell and Rossman (1992) 的研究表明,这些名义上的不含水矿物实际上是含有一些结构水的(在这些矿物中, H 与 O 成键);对于上地幔橄榄岩来说,这些结构水可能达到  $300 \times 10^{-6}$ 。最近,他们对不含水矿物中的结构水的测量方法做了很大修正,指出上地幔橄榄岩中的结构水含量可能要高得多(Bell and Rossman, 2003)。因此对亏损地幔来说( $250 \times 10^{-6} H_2O$ ; O' Neill and Palme, 1998), 含水矿物如角闪石等不能稳定存在,所有的水以结构水的状态存在于不含水矿物中;上地幔橄榄岩的部分熔融主要受这些不含水矿物的控制(比如说熔体中每增加 1%  $H_2O$ , 熔融温度降低约 45°C; Liu *et al.*, 2006)。对于富集地幔来说( $1160 \times 10^{-6} H_2O$ ; O' Neill and Palme, 1998), 可能不是所有的水都以结构水的状态存在于不含水矿物中,低温条件下含水矿物如角闪石等可以稳定存在;上地幔橄榄岩的部分熔融可能主要受这些含水矿物的分解反应控制(Kushiro *et al.*, 1968; Green, 1973; Mysen and Boettcher, 1975)。被金伯利岩带到地表的橄榄岩包体中常有含水矿物如金云母及角闪石,这表明局部上地幔确实是富水的(许文良等, 2004)。

现有的高温高压实验岩石学研究大致确定了地幔橄榄岩 + 水体系的熔融温度(图 10; Kushiro *et al.*, 1968; Green,

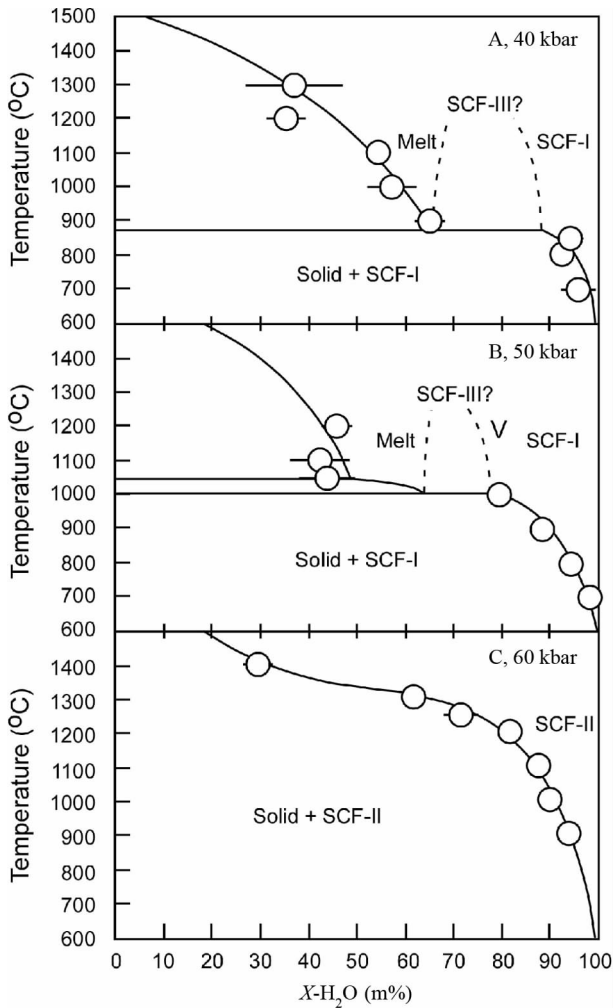


图9 高温高压条件下的玄武岩 + 水体系的  $T-X$  图(水过饱和;据 Kessel *et al.*, 2005b)

在压力小于或等于 50kbar 时,超临界流体或熔体中的水的含量是不连续的(A 及 B);在压力为 60kbar 时,这种不连续性已经消失,表明 60kbar 的压力已经高于第二临界端点的压力(C)

Fig.9  $T-X$  diagram of the system basalt +  $H_2O$  (water-oversaturated) under high temperature-high pressure conditions (from Kessel *et al.*, 2005b)

1973;Mysen and Boettcher, 1975;Grove *et al.*, 2006):当体系压力超过约 10kbar 时,地幔橄榄岩 + 水体系的熔融温度约为 1000°C 左右(水过饱和条件下)。图 10 同时表明,不同研究确定的熔融温度差异较大,这主要由两方面的原因所引起:1) 不同实验室使用了不同的成分进行实验,得到的熔融温度自然不同(Walter and Presnall, 1994; Gudfinnsson and Presnall, 2000;Liu and O' Neill, 2004a, b, 2007; Liu *et al.*, 2006;Green *et al.*, 2008);2) 含水体系的高温高压实验比较困难,如实验产物的正确鉴别(是熔体还是流体),再比如实验是否受其他流体的影响(如  $CO_2$ ;Liu *et al.*, 2006),这些困难导致实验误差通常较大。总之,地幔橄榄岩 + 水体系的熔

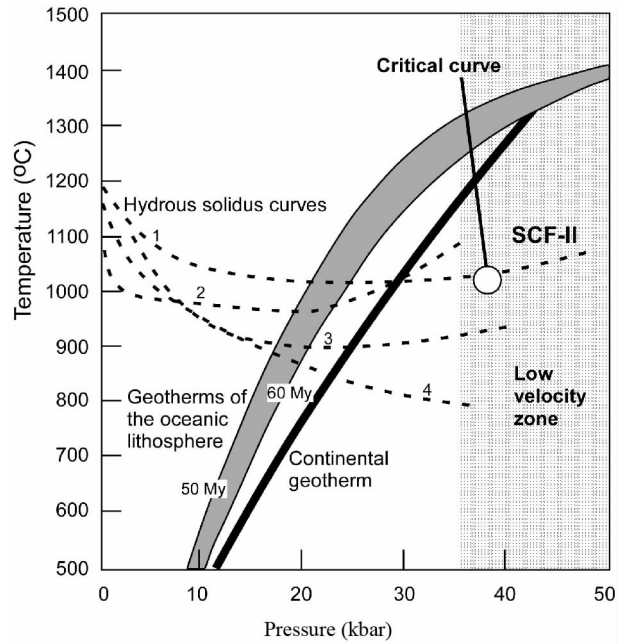


图 10 高温高压条件下的地幔橄榄岩 + 水体系(水过饱和)的相图

地幔橄榄岩 + 水体系的固相线 1、2、3 及 4 分别来自 Kushiro *et al.* (1968)、Green(1973)、Mysen and Boettcher(1975)及 Grove *et al.* (2006)。地幔橄榄岩 + 水体系的临界曲线来自 Mibe *et al.* (2007)。大陆岩石圈的地温梯度以及大洋岩石圈的地温梯度(50 和 60 百万年)都来自 Jeanloz and Morris (1986)

Fig.10 Phase relations of the peridotite +  $H_2O$  system (water-oversaturated) under high pressure-high temperature conditions

融温度虽然已经大致建立,但是进一步的深入研究依然是非常必要的。

与钠长石 + 水体系相似,在压力较高时,地幔橄榄岩 + 水这一体系也存在临界温度;当温度高于临界温度时,熔体和超临界流体 SCF-I 变得不可分辨,二者变成统一的超临界流体 SCF-III;不同压力下的临界温度在  $P-T$  图上表现为临界曲线(critical curve;图 10)。由于实验条件比较苛刻,地幔橄榄岩 + 水这一体系的临界曲线最近才得到确立。利用日本的第三代高能光源 Spring-8 和先进的 X-射线照相术,Mibe *et al.* (2007) 在 1.7 ~ 4.0 GPa 的压力区间内做了许多多面砧高压实验;在这些实验中,第二临界端点的压力可以直接由 X-射线照片上的有关相的形态变化而确立:当富水超临界流体相 SCF-I 与富水熔体相共存时,由于表面张力的不同,一相在另一相中形成球型结构;当体系达到第二临界端点的压力时,富水超临界流体相 SCF-I 与富水熔体相变成统一的超临界流体相 SCF-II,球型结构不再出现。Mibe *et al.* (2007) 的研究表明,地幔橄榄岩 + 水这一体系的第二临界端点的物理化学条件为:  $3.8 \pm 0.2$  GPa、 $1000 \pm 100$  °C、超临界流体 SCF-II 中的水的重量百分比为  $58 \pm 5\%$ 。图 10 显示,地幔橄榄岩

+水这一体系的临界曲线与纵坐标几近平行(温度),与熔融曲线交于第二临界端点( $P \approx 38 \text{ kbar}$ ,  $T \approx 1000^\circ\text{C}$ )。

大陆岩石圈的下部分为地幔橄榄岩,其通常为富  $\text{MgO}$  而贫  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及流体组分的方辉橄榄岩;但某些地区的岩石圈地幔也可能富流体组分(Schiano and Clocchiatti, 1994; Wang *et al.*, 2007)。在这些流体局部富集的地区,当压力低于约 25 kbar 时(图 10),该部分岩石圈地幔的温度低于橄榄岩+水体系的熔融温度,体系不发生部分熔融,稳定相组合为橄榄岩+超临界流体 SCF-I(目前,我们对这种潜在流体的物理、化学性质的了解还非常有限;Zhang and Frantz (2000)、Stalder *et al.* (2001) 及 Mibe *et al.* (2002));如果由于某种原因而导致地温梯度上升,该部分岩石圈地幔的温度达到或高于橄榄岩+水体系的熔融温度,系统将部分熔融,稳定相组合很可能为橄榄岩+含水熔体(图 4A;有关的高温高压实验研究主要有 Hirose and Kawamoto (1995)、Hirose (1997) 及 Gaetani and Grove (1998) 等)。当压力达到约 3.8 GPa 时(约 115 km 深度),体系出现第二临界端点(图 10);这时,不管地温梯度如何,超临界流体相 SCF-II 总是存在(目前,我们对这种超临界流体的物理、化学性质的了解也非常有限;有关的高温高压实验研究主要有 Mibe *et al.* (2007))。

相比于大陆岩石圈来说,大洋岩石圈较薄;其下部分也为地幔橄榄岩;由于大洋海水的长时间交代作用,大洋岩石圈的地幔橄榄岩是相对比较富流体组分的。大洋岩石圈的另一个特点是:其地温梯度与其形成年龄相关;越古老的大洋岩石圈的温度越低(Jeanloz and Morris, 1986)。在大洋中脊附近,上地幔的被动上涌导致橄榄岩中发生部分熔融作用,从而产生年龄为零的玄武质岩浆,冷却后就是洋中脊玄武岩;由于洋中脊玄武岩中水的含量一般较低,我们通常认为水在该过程中的作用不是非常重要。但是,对于年龄较老、温度较低、靠近海沟的经过长时间海水交代作用的大洋岩石圈来说,当因深俯冲而重新经历高温高压环境时,它与水的相互作用就不能再忽视了。图 10 表明,在压力没有达到第二临界端点的压力时,地幔橄榄岩+水体系中可能广泛存在超临界流体相 SCF-I;当压力达到甚至超过第二临界端点的压力时,地幔橄榄岩+水体系中可能存在超临界流体相 SCF-II。不管是超临界流体相 SCF-I 还是超临界流体相 SCF-II,有一点是共同的:它们可能在地幔楔的部分熔融过程中发挥了非常重要的作用(Kushiro, 1972; Keppler, 1996; Manning, 2004)。

## 10 讨论

水对硅酸盐岩体系的熔融过程有着非常重要的影响:它不仅能大幅降低初始熔融温度、改变熔体成分及其物理化学性质,尤为重要是导致第二临界端点的出现,进而改变了整个熔融过程的基本关系。在压力没有达到所研究体

系的第二临界端点压力的条件下,当温度较低时,体系中可能出现硅酸盐含量较低的第一种超临界流体(SCF-I)及富含水的硅酸盐熔体;当温度升高时,这两个相在成分上及物理化学性质上变得越来越相似;当温度达到或超过临界温度时,这两个相最终混溶成一个均一的相—第三种超临界流体(SCF-III),二者不再有任何区别(图 4A)。另一方面,在压力升高时,体系的初始熔融温度及临界温度都降低;由于后者降低得比前者快,这就为第二临界端点的出现创造了条件(图 4B)。当第二临界端点出现时,体系不再有传统意义上的初始熔融温度,体系中的流体相—第二种超临界流体(SCF-II)可以在非常低的温度下存在(图 4C);体系中依然有液相线,但是由于体系没有了初始熔融温度,传统意义上的随着温度降低各种固相从熔体中结晶出来的顺序因此可能变得完全不一样。

不仅如此,第二临界端点的出现可能极大地影响着有关过程的微量元素分配。微量元素的分配主要受温度、压力、晶体化学、流体/熔体成分等因素的控制,它本身是一个化学平衡问题,归根结底是由这些微量元素在这些相中的能量对比决定的。温度、压力能影响有关相的能量状态,它们在微量元素分配过程中的作用不言自明。晶体本身的对称性、其中其它元素的丰度、微量元素在晶格中的占位等都可能极大地影响着微量元素分配;这方面的例子不胜枚举。近年来的研究证实,流体/熔体成分对微量元素分配的影响也是不可忽视的。Hervig *et al.* (2002) 表明:如果熔体为流纹岩质的,硼倾向于富集在流体相中;如果熔体为玄武岩质的,硼倾向于富集在熔体相中。Spera *et al.* (2007) 表明:体系中有无流体的出现对那些易溶于流体中的微量元素在熔体及有关固相间的分配非常关键,忽略流体的作用将可能导致高达 100% 的误差。由于第二临界端点在硅酸盐岩+水体系的熔融过程中的重要作用,第二临界端点因而可以极大地影响有关过程的微量元素分配。Kessel *et al.* (2005a) 的针对玄武岩+水体系的高温高压实验结果证明:在体系没有达到第二临界端点的压力时,很多微量元素(比如 U/Th、Sr、Ba、Be 及轻稀土元素等)在第一种超临界流体(SCF-I)与熔体中的地球化学行为是非常不同的;然而在体系达到或超过第二临界端点的压力时,即使温度非常低,所研究的微量元素在第二种超临界流体(SCF-II)中的地球化学行为却与其在传统意义上的熔体中的地球化学行为相似。由此可见,利用微量元素在不同相中的分配这一研究工具来探讨地球深部过程时,我们必须充分考虑到所研究体系中的第二临界端点及其可能带来的影响。

第二临界端点的出现、第一种超临界流体(SCF-I)及富含水的硅酸盐熔体混溶成均一的第二种超临界流体(SCF-II)(图 4D)是有其确切的物理意义的。尽管富含水的硅酸盐熔体通常有着较高的密度,但是硅酸盐含量低的第一种超临界流体的密度一般非常低,因此由这两个相组成的混合物的密度总是比第二种超临界流体的密度要小。一般而言,密

度较高的相在压力较高时比较稳定;因此,高压最终导致硅酸盐含量低的第一种超临界流体及富含水的硅酸盐熔体逐渐混溶成均一的第二种超临界流体。

前面讨论过,水+硅酸盐岩体系在压力较低时有临界温度;在体系温度超过临界温度时,硅酸盐含量低的第一种超临界流体(SCF-I)及富含水的硅酸盐熔体混溶成均一的第三种超临界流体(SCF-III);所有不同压力下的临界温度在 $P-T$ 图上表现为一条临界曲线(critical curve;见图6、图7、图10)。在该临界曲线上,第一种超临界流体、富含水的硅酸盐熔体与均一的第三种超临界流体处于一种平衡状态,因此对临界曲线来说有: $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ ;公式中 $dP/dT$ 代表临界曲线的斜率, $\Delta S$ 为该反应的熵变化、 $\Delta V$ 为该反应的体积变化。迄今为止,所有通过高温高压实验而确立的临界曲线在 $P-T$ 图中的斜率都为负值( $dP/dT < 0$ ;见图6、图7及图10),也就是说 $\Delta S$ 及 $\Delta V$ 的符号相反。另一方面, $dP/dT < 0$ 意味着压力降低时,如果温度不变,第三种超临界流体将分离成两个相—第一种超临界流体及富含水的硅酸盐熔体。

水+硅酸盐岩体系中的第二临界端点及与之相关联的超临界现象显然只在比较高的压力条件下才出现;这一超临界流体(SCF-II)在温度-压力改变时怎样与周围环境相互作用(比如说是否会有某些组分晶出、是否会溶解吸收周围环境中的某些组分)、其又在什么条件下分离成第一种超临界流体(SCF-I)及富含水的硅酸盐熔体具有非常重要的地质意义。如花岗质伟晶岩通常被认为是花岗质岩浆经分离结晶作用后的富含水等挥发份的残余物进一步演化而来(见London, 2005);这一残余物是否为超临界流体、其怎样演变成花岗质伟晶岩还有待进一步的研究。值得一提的是这些演变过程有可能被记录在某些流体包裹体中,因此有关这些流体包裹体的详细研究非常有意义(Thomas *et al.*, 2000)。

尽管第二临界端点如此重要,我们对它的研究却还非常有限。前边的阐述表明,现在研究的比较透彻而且结果比较一致的系统还只是某些简单系统如 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 及 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ 等;针对复杂系统的研究不仅才刚刚开始(Bureau and Keppler, 1999; Kessel *et al.*, 2005b; Mibe *et al.*, 2007),而且所得的结果看上去矛盾的地方也较多(Kessel *et al.*, 2005b; Mibe *et al.*, 2007)。进一步的深入研究显然非常有必要。

**致谢** 谢谢两位匿名论文评审专家的细致工作。谢谢编辑俞良军博士的帮助。

## References

Anderson GM and Burnham CW. 1965. The solubility of quartz in supercritical water. *American Journal of Mineralogy*, 263: 494 – 511  
 Anisimov MA, Sengers JV and Levelt Sengers JMH. 2004. Near-critical behavior of aqueous systems. In: Palmer DA, Fernandez-Prini R and Harvey A (eds.). *Aqueous System at Elevated Temperatures and Pressures; Water, Steam, and Hydrothermal Solutions*. Elsevier  
 Anovitz LM and Blencoe JG. 1999. Dry melting of high albite. *American*

*Mineralogist*, 84: 1830 – 1842  
 Attrill GP and Gibb FGF. 2003. Partial melting and recrystallization of granite and their application to deep disposal of radioactive waste Part I—rationale and partial melting. *Lithos*, 67: 103 – 117  
 Beard JS and Lofgren GE. 1991. Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3, 6.9 kb. *Journal of Petrology*, 32: 365 – 401  
 Bell DR and Rossman GR. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391 – 1397  
 Bell DR and Rossman GR. 2003. Hydroxide in olivine: A quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of Geophysical Research*, 108; doi: 10.1029/2001JB000679  
 Birch F and LeCompte P. 1960. Temperature-pressure plane for albite composition. *American Journal of Science*, 258: 209 – 217  
 Boettcher AL and Wyllie PJ. 1968. Melting of granite with excess water to 30 kilobars pressures. *The Journal of Geology*, 76: 235 – 244  
 Boettcher AL and Wyllie PJ. 1969. Phase relationships in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  to 35 kilobars pressure. *American Journal of Science*, 267: 875 – 909  
 Boettcher AL. 1984. The system  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ : Melting, solubility mechanisms of carbon, and liquid structure to high pressures. *American Mineralogist*, 69: 823 – 833  
 Boettcher AL, Luth RW and White BS. 1987. Carbon in silicate liquids: the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CO}_2$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CO}_2$  and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CO}_2$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97: 297 – 304  
 Bowen NL and Tuttle OF. 1950. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ . *The Journal of Geology*, 58: 489 – 511  
 Boyd FR and England JL. 1963. Effect of pressure on the melting of diopside,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , and albite,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , in the range up to 50 kilobars. *Journal of Geophysical Research*, 68: 311 – 323  
 Bureau H and Keppler H. 1999. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle; Experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 165: 187 – 196  
 Burnham CW and Jahns RH. 1962. A method for determining the solubility of water in silicate melts. *American Journal of Science*, 260: 721 – 745  
 Carroll MR and Holloway JR. 1994. Volatiles in Magmas. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 30. Mineralogical Society of America  
 Chou IM, Blank JG, Goncharov AF, Mao HK and Hemley RJ. 1998. In situ observations of a high-pressure phase of  $\text{H}_2\text{O}$  ice. *Science*, 281: 809 – 812  
 Currie KL. 1968. On the solubility of albite in supercritical water in the range 400 to 600°C and 750 to 3500 bars. *American Journal of Science*, 266: 321 – 341  
 Dalton JA and Presnall DC. 1998a. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$  at 6GPa. *Journal of Petrology*, 39: 1953 – 1964  
 Dalton JA and Presnall DC. 1998b. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$  from 3 to 7GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131: 123 – 135  
 Draper DS and Johnston AD. 1992. Anhydrous  $P-T$  phase-relations of an Aleutian high-MgO basalt—an investigation of the role of olivine-liquid reaction in the generation of arc high-alumina basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112: 501 – 519  
 Eggler DH and Burnham CW. 1984. Solution of  $\text{H}_2\text{O}$  in diopside melts: A thermodynamics model. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 85: 8 – 66  
 Gaetani GA, Grove TL and Bryan WB. 1993. The influence of water on the petrogenesis of subduction-related igneous rocks. *Nature*, 365: 332 – 334  
 Gaetani GA and Grove TL. 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131: 323 – 346  
 Gaetani GA, Kent AJR, Grove TL, Hutcheon ID and Stolper EM. 2003. Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145: 391

- Goldsmith JR and Jenkins DM. 1985. The hydrothermal melting of low and high albite. *American Mineralogist*, 70: 924 – 933
- Goranson RW. 1938. Silicate-water systems; Phase equilibria in the  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  systems at high temperatures and pressures. *American Journal of Science* 5<sup>th</sup> Series, 35A: 71 – 91
- Green DH and Ringwood AE. 1967. The genesis of basaltic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 15: 103 – 190
- Green DH. 1973. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 19: 37 – 53
- Green DH, Hibberson WO and O'Neill HSC. 2008. Clarification of the influence of water on mantle wedge melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: A325
- Grove TL, Chatterjee N, Parman SW and Medard E. 2006. The influence of  $\text{H}_2\text{O}$  on mantle wedge melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 249: 74 – 89
- Gudfinnsson GH and Presnall DC. 2000. Melting behaviour of model lherzolite in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  at 0.7 ~ 2.8 GPa. *Journal of Petrology*, 41: 1241 – 1269
- Guisani Y and Guillot B. 1996. A numerical investigation of the liquid-vapor coexistence curve of silica. *Journal of Chemical Physics*, 104: 7633 – 7644
- Haar L, Gallagher JS and Kell GS. 1984. *Steam Tables. Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapour and Liquid States of Water in SI Units.* Hemisphere Publishing
- Hack AC, Thompson AB and Aerts M. 2007a. Phase relations involving hydrous silicate melts, aqueous fluids, and minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 65: 129 – 185
- Hack AC, Hermann J and Mavrogenes JA. 2007b. Mineral solubility and hydrous melting relations in the deep earth: Analysis of some binary  $\text{A-H}_2\text{O}$  system pressure-temperature-composition topologies. *American Journal of Science*, 307: 833 – 855
- Harrison TM and Watson EB. 1983. Kinetics of zircon dissolution and zirconium diffusion in granitic melts of variable water content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84: 66 – 72
- Hervig RL, Moore GM, Williams LB, Peacock SM, Holloway JR and Roggensack K. 2002. Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt. *American Mineralogist*, 87: 769 – 774
- Hirose K and Kawamoto T. 1995. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa; The effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on the genesis of basaltic magmas. *Earth Planetary Science Letters*, 133: 463 – 473
- Hirose K. 1997. Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts. *Geology*, 25: 42 – 44
- Hirschmann MM and Stolper EM. 1996. A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the “garnet signature” in MORB. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124: 185 – 208
- Hodges FN. 1974. The solubility of  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate melts. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 73: 251 – 255
- Holloway JR and Burnham CW. 1972. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. *Journal of Petrology*, 13: 1 – 29
- Holtz F, Pichavant M, Barbey P and Johannes W. 1992. Effects of  $\text{H}_2\text{O}$  on liquidus phase relations in the haplogranite system at 2 and 5 kbar. *American Mineralogist*, 77: 1223 – 1241
- Holtz F, Roux J, Behrens H and Pichavant M. 2000. Water solubility in silica and quartzofeldspathic melts. *American Mineralogist*, 85: 682 – 686
- Huang WL and Wyllie PJ. 1973. Melting relations of muscovite-granite to 35 kbar as a model for fusion of metamorphosed subducted oceanic sediments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42: 1 – 14
- Huang WL and Wyllie PJ. 1975. Melting reactions in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$  to 35 kilobars, dry and with excess water. *The Journal of Geology*, 83: 737 – 748
- Hudon P, Jung I and Baker DR. 2002. Melting of  $\beta$ -quartz up to 2.0 GPa and thermodynamic optimization of the silica liquidus up to 6.0 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 130: 159 – 174
- Ito K and Kennedy GC. 1974. The composition of liquids formed by partial melting of eclogites at high temperatures and pressures. *The Journal of Geology*, 82: 383 – 392
- Jackson I. 1976. Melting of silica isotopes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  and  $\text{GeO}_2$  at elevated pressures. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 13: 218 – 231
- Jambon A. 1994. Earth degassing and large – scale geochemical cycling of volatile elements. In: Carroll MR and Holloway JR (eds.). *Volatiles in Magmas.* Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 30: 479 – 517
- Jeanloz R and Morris S. 1986. Temperature distribution in the crust and mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 377 – 415
- Johannes W. 1978. Melting of plagioclase in the system  $\text{Ab-An-H}_2\text{O}$  and  $\text{Qz-Ab-An-H}_2\text{O}$  at  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5\text{ kbar}$ , an equilibrium problem. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66: 295 – 303
- Johannes W. 1984. Beginning of melting in the granite system  $\text{Qz-Or-Ab-An-H}_2\text{O}$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86: 264 – 273
- Johnston AD. 1986. Anhydrous  $P$ - $T$  phase relations of near-primary high-alumina basalt from the South Sandwich Islands. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92: 368 – 382
- Kadik AA and Lebedev YB. 1968. Temperature dependence of the solubility of water in an albite melt at high pressures. *Geochemistry International*, 5: 1172 – 1181
- Kanzaki M. 1990. Melting of silica up to 7.0 GPa. *Journal of the American Ceramic Society*, 73: 3706 – 3707
- Karato S, Paterson MS and Fitzgerald JD. 1986. Rheology of synthetic olivine aggregates; Influence of grain size and water. *Journal of Geophysical Research*, 91: 8151 – 8176
- Karato S. 1995. Effects of water on seismic wave velocities in the upper mantle. *Proceedings of the Japan Academy*, B70: 61 – 66
- Kawamoto T and Holloway JR. 1997. Melting temperature and partial melt chemistry of  $\text{H}_2\text{O}$ -saturated mantle peridotite to 11 gigapascals. *Science*, 276: 240 – 243
- Kennedy GC, Wasserburg GJ, Heard HC and Newton RC. 1962. The upper three-phase region in the system  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *American Journal of Science*, 260: 501 – 521
- Keppler H. 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380: 237 – 240
- Kessel R, Schmidt MW, Ulmer P and Pettke T. 2005a. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120 ~ 180 km depth. *Nature*, 437: 724 – 727
- Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt MW and Thompson AB. 2005b. 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 and Planetary Science Letters*, 237: 873 – 892
- Khitrov NI and Kadik AA. 1973. Water and carbon dioxide in magmatic melts and peculiarities of the melting process. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 41: 201 – 215
- Klimm K, Blundy JD and Green TH. 2008. Trace element partitioning and accessory phase saturation during  $\text{H}_2\text{O}$ -saturated melting of basalt with implications for subduction zone chemical fluxes. *Journal of Petrology*, 49: 523 – 553
- Kogiso T and Hirschmann MM. 2006. Partial melting experiments of biminerally eclogite and the role of recycled oceanic crust in the genesis of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 249: 188 – 199
- Kubo T, Ohtani E, Kato T, Shinmei T and Fujino K. 1998. Effects of water on the  $\alpha$ - $\beta$  transformation kinetics in San Carlos olivine. *Science*, 281: 85 – 87
- Kushiro I, Syono Y and Akimoto S. 1968. Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures. *Journal of Geophysical Research*, 73: 6023 – 6029
- Kushiro I. 1972. Partial melting of mantle wedge and evolution of island arc crust. *Journal of Petrology*, 13: 311 – 334
- Lambert IB and Wyllie PJ. 1972. Melting of gabbro (quartz eclogite) with excess water to 35 kilobars, with geological applications. *Journal of Geology*, 80: 693 – 708

- Levelt Sengers JMH. 1991. Solubility near the solvent's critical point. *Journal of Supercritical Fluid*, 4: 215 – 222
- Liu J, Bohlen SR and Ernst WG. 1996. Stability of hydrous phases in subducting oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 143: 161 – 171
- Liu X and O' Neill HStC. 2004a. Partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ± K<sub>2</sub>O at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 45: 1339 – 1368
- Liu X and O' Neill HStC. 2004b. The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 45: 2261 – 2286
- Liu X, O' Neill HStC and Berry AJ. 2006. The effects of small amounts of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ± H<sub>2</sub>O ± CO<sub>2</sub> ± Na<sub>2</sub>O at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 47: 409 – 434
- Liu X and O' Neill HStC. 2007. Effects of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 1.1 GPa. *Canadian Mineralogist*, 45: 649 – 655
- London D. 2005. Granitic pegmatites: An assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos*, 80: 281 – 303
- Lopez S and Castro A. 2001. Determination of the fluid-absent solidus and supersolidus phase relationships of MORB-derived amphibolites in the range 4 ~ 14 kbar. *American Mineralogist*, 86: 1396 – 1403
- Luth RW and Boettcher AL. 1986. Hydrogen and the melting of silicate. *American Mineralogist*, 71: 264 – 276
- Luth WC, Jahns RH and Tuttle OF. 1964. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars. *Journal of Geophysical Research*, 69: 759 – 773
- Luth WC. 1969. The systems NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> to 20 kb and the relationship between H<sub>2</sub>O content, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, and P<sub>Total</sub> in granitic system. *American Journal of Science*, 267A: 325 – 341
- Manning CE. 1994. The solubility of quartz in H<sub>2</sub>O in the lower crust and upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4831 – 4839
- Manning CE. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 223: 1 – 16
- McMillan PF and Holloway JR. 1987. Water solubility in aluminosilicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97: 320 – 332
- Merrill RB, Robertson JK and Wyllie PJ. 1970. Melting reactions in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O to 20 kilobars compared with results for other feldspar-quartz-H<sub>2</sub>O and rock-H<sub>2</sub>O system. *The Journal of Geology*, 78: 558 – 569
- Mibe K, Fujii T and Yasuda A. 2002. Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2273 – 2285
- Mibe K, Kanzaki M, Kawamoto T, Matsukage KN, Fei Y and Ono S. 2003. Direct observation of immiscible aqueous fluid and silicate melt using X-ray radiography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: A289
- Mibe K, Kanzaki M, Kawamoto T, Matsukage KN, Fei Y and Ono S. 2004a. Determination of the second critical end point in silicate-H<sub>2</sub>O systems using high-pressure and high-temperature X-ray radiography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 5189 – 5195
- Mibe K, Kanzaki M, Kawamoto T, Matsukage KN, Fei Y and Ono S. 2004b. Search for the second critical endpoint in basalt-H<sub>2</sub>O and peridotite-H<sub>2</sub>O systems. *Japan Earth and Planetary Science Joint Meeting*, I021 – 026
- Mibe K, Kanzaki M, Kawamoto T, Matsukage KN, Fei Y and Ono S. 2005. Second critical endpoint in the basalt-H<sub>2</sub>O system. *American Geophysical Union, Fall Meeting: JHJV33C-03*
- Mibe K, Kanzaki M, Kawamoto T, Matsukage KN, Fei Y and Ono S. 2007. Second critical endpoint in the peridotite-H<sub>2</sub>O system. *Journal of Geophysical Research*, 112, doi:10.1029/2005JB004125
- Mysen BO and Boettcher AL. 1975. Melting of a hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, hydrogen, and carbon dioxide. *Journal of Petrology*, 16: 520 – 548
- Nakamura Y. 1974. The system SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> at 15 kbar. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 73: 259 – 263
- Naney MT. 1983. Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granite systems. *American Journal of Science*, 283: 993 – 1033
- Navon O, Hutcheon ID, Rossman GR and Wasserburg GJ. 1988. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*, 335: 784 – 789
- Nichols GT, Wyllie PJ and Stern CR. 1994. Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. *Nature*, 371: 785 – 788
- Ohtaki H. 2003. Effects of temperature and pressure on hydrogen bonds in water and in formamide. *Journal of Molecular Liquids*, 103: 3 – 13
- Okuchi T. 1997. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: Implications for earth's core. *Science*, 278: 1781 – 1784
- O'Neill HStC and Palme H. 1998. Composition of the silicate earth: Implications for accretion and core formation. In: Jackson (ed.). *The Earth's Mantle-Composition, Structure and Evolution*, 1, 3 – 126
- Paillet O, Elphick SC and Brown WL. 1992. The solubility of water in NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melts; Re-examination of Ab-H<sub>2</sub>O phase relationships and critical behaviour at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112: 490 – 500
- Persikov ES, Zharikov VA, Bukhtiyarov PG and Pol'skoy SF. 1990. The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. *European Journal of Mineralogy*, 2: 621 – 642
- Pertermann M and Hirschmann MM. 2003a. Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite: Phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2 ~ 3 GPa. *Journal of Petrology*, 44: 2173 – 2201
- Pertermann M and Hirschmann MM. 2003b. Partial melting experiments on a MORB-like pyroxenite between 2 and 3 GPa: Constraints on the presence of pyroxenite in basalt source regions from solidus location and melting rate. *Journal of Geophysical Research*, 108 ( B2 ), 2125, doi:10.1029/2000JB000118
- Piwinskii AI. 1967. The attainment of equilibrium in hydrothermal experiments with "granitic" rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 2: 161 – 162
- Presnell DC. 1995. Phase diagrams of Earth-forming minerals. *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*. AGU Reference Shelf 2. American Geophysical Union
- Rapp RP, Watson EB and Miller CF. 1991. Partial melting of amphibolite/eclogite and the origin of Archean trondhjemitic and tonalities. *Precambrian Research*, 51: 1 – 25
- Rapp RP and Watson EB. 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8 ~ 32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. *Journal of Petrology*, 36: 891 – 931
- Rapp RP, Shimizu N and Norman MD. 2003. Growth of early continental crust by partial melting of eclogite. *Nature*, 425: 605 – 609
- Rushmer T. 1991. Partial melting of two amphibolites: Contrasting experimental results under fluid-absent conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107: 41 – 59
- Scaillet B, Pichavant M and Roux J. 1995. Experimental crystallization of leucogranite magmas. *Journal of Petrology*, 36: 663 – 705
- Schiano P and Clochiatti R. 1994. Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals. *Nature*, 368: 621 – 624
- Schmidt MW, Vielzeuf D and Auzanneau E. 2004. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: The key role of white mica. *Earth and Planetary Science Letters*, 228: 65 – 84
- Schneider ME and Eggler DH. 1986. Fluids in equilibrium with peridotite minerals; Implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 711 – 724
- Schrauder M and Navon O. 1993. Solid carbon dioxide in a natural diamond. *Nature*, 365: 42 – 44
- Sen C and Dunn T. 1994. Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1.5 and 2.0 GPa; Implications for the origin of adakites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117: 394 – 409
- Shen AH and Keppler H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite-H<sub>2</sub>O system. *Nature*, 385: 710 – 712

- Sobolev AV, Hofmann AW, Kuzmin DV, Yaxley GM, Arndt NT, Chung SL, Danyushevsky LV, Elliott T, Frey FA, Garcia MO, Gurenko AA, Kamenetsky VS, Kerr AC, Krivolutskaya NA, Matvienkov VV, Nikogosian IK, Rocholl A, Sigurdsson IA, Sushchevskaya NM and Teklay M. 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*, 316: 412–417
- Sowerby JR and Keppler H. 2002. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H<sub>2</sub>O system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143: 32–37
- Spandler C, Mavrogenes J and Hermann Jörg. 2007. Experimental constraints on element mobility from subducted sediments using high-*P* synthetic fluid/melt inclusions. *Chemical Geology*, 239: 228–249
- Spandler C, Yaxley G, Green DH and Rosenthal A. 2008. Phase relations and melting of anhydrous K-bearing eclogite from 1200 to 1600°C and 3 to 5 GPa. *Journal of Petrology*, 49: 771–795
- Spera FJ, Bohron WA, Till CB and Ghorso MS. 2007. Partitioning of trace elements among coexisting crystals, melt, and supercritical fluid during isobaric crystallization and melting. *American Mineralogist*, 92: 1881–1898
- Stalder R, Foley SF, Brey GP and Horn I. 1998. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900 ~ 1200°C and 3.0 ~ 5.7 GPa: New experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1781–1801
- Stalder R, Ulmer P, Thompson AB and Günther D. 2000. Experimental approach to constrain second critical end points in fluid/silicate systems: Near-solidus fluids and melts in the system albite-H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist*, 85: 68–77
- Stalder R, Ulmer P, Thompson AB and Günther D. 2001. High pressure fluids in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140: 607–618
- Stern CR and Wyllie PJ. 1973. Water-saturated and undersaturated melting relations of a granite to 35 kilobars. *Earth and Planetary Science Letters*, 18: 163–167
- Stevenson DJ. 1977. Hydrogen in the Earth's core. *Nature*, 268: 130–131
- Stewart DB. 1967. Four-phase curve in the system CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O between 1 and 10 kilobars. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 47: 35–59
- Sun W, Bennett VC, Eggins SM, Kamenetsky VS and Arculus RJ. 2003. Enhanced mantle-to-crust Rhenium transfer in undegassed magmas. *Nature*, 422: 294–297
- Thomas R, Webster JD and Heinrich W. 2000. Melt inclusions in pegmatite quartz: Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139: 394–401
- Thompson AB. 1992. Water in the Earth's upper mantle. *Nature*, 358: 295–302
- Thompson RN. 1975. Primary basalts and magma genesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 52: 213–232
- Tuttle OF and England JL. 1955. Preliminary report on the system SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geological Society of America Bulletin*, 66: 149–152
- Tuttle OF and Bowen NL. 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geological Society of America Bulletin, Memoir*, 74: 153
- Urusova MA and Valyashko VM. 2001. Solubility and immiscibility behavior in ternary hydrothermal systems with critical phenomena in saturated solutions. *High Pressure Research*, 20: 447–455
- Walter MJ and Presnall DC. 1994. Melting behaviour of simplified lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O from 7 to 35 kbar. *Journal of Petrology*, 35: 329–359
- Wang F, Gao S, Niu B and Zhang H. 2007. Geochemistry of Dabeigou basalt in Chengde Basin, Hebei Province and constrains on lithospheric mantle thinning of North China Craton. *Earth Science Frontiers*, 14: 98–108
- Whitney JA. 1975. The effects of pressure, temperature, and X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> on phase assemblage in four synthetic rock compositions. *The Journal of Geology*, 83: 1–31
- Winther TK and Newton RC. 1991. Experimental melting of anhydrous low-K tholeiite: Evidence on the origin of Archaean cratons. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 39: 213–228
- Wolf MB and Wyllie PJ. 1991. Dehydration-melting of solid amphibolite at 10 kbar: Textural development, liquid interconnectivity and applications to the segregation of magmas. *Mineralogy and Petrology*, 44: 151–179
- Wolf MB and Wyllie PJ. 1994. Dehydration-melting of amphibolite at 10 kbar: The effects of temperature and time. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115: 369–383
- Wood BJ. 1993. Carbon in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 593–607
- Wu FY, Li XH, Yang JH and Zheng YF. 2007. Discussions on the petrogenesis of granites. *Acta Petrologica Sinica*, 23: 1217–1238 (in Chinese with English abstract)
- Wyllie PJ and Ryabchikov ID. 2000. Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle. *Journal of Petrology*, 41: 1195–1206
- Xiao L and Clemens JD. 2007. Origin of potassic (C-type) adakite magmas: experimental and field constraints. *Lithos*, 95: 399–414
- Xiong XL, Adam J and Green TH. 2005. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis. *Chemical Geology*, 218: 339–359
- Xu WL, Wang DY, Wang QH, Gao S and Lin JQ. 2004. Metasomatism of silica-rich melts (liquids) in dunite xenoliths from Western Shandong, China: Implication for Mesozoic lithospheric mantle thinning. *Acta Geologica Sinica*, 78: 72–80 (in Chinese with English abstract)
- Yasuda A and Fujii T. 1994. Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 ~ 20 GPa; Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle. *Journal of Geophysical Research*, 99: 9401–9414
- Zhang JZ, Liebermann RC, Gasparik T, Herzberg CT and Fei Y. 1993. Melting and subsolidus relations of SiO<sub>2</sub> at 9 ~ 14 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 98: 19785–19793
- Zhang RH, Zhang XT and Hu SM. 2009. Critical fluids and mineral (rock) interactions in extreme conditions of the Earth interior. *Earth Science Frontiers*, 16: 53–67 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YG and Frantz JD. 2000. Enstatite-forsterite-water equilibria at elevated temperatures and pressures. *American Mineralogist*, 85: 918–925
- Zhang Y and Zindler A. 1993. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 331–345
- Zhou W, Xie H, Liu Y, Zheng X, Zhao Z and Zhou H. 2005. Dehydration melting of solid amphibolite at 2.0 GPa; Effects of time and temperature. *Science in China (Series D)*, 48: 1120–1133

## 附中文参考文献

- 吴福元,李献华,杨进辉,郑永飞. 2007. 花岗岩成因研究的若干问题. *岩石学报*, 23: 1217–1238
- 许文良,王冬艳,王海清,高山,林景仟. 2004. 鲁西纯橄岩捕虏体中富硅质熔(流)体的交代作用:对中生代岩石圈地幔减薄的意义. *地质学报*, 78: 72–80
- 张荣华,张雪彤,胡书敏. 2009. 临界区流体与矿物和岩石在地球内部极端条件下的反应. *地学前缘*, 16: 53–67