

地幔不同深度单斜辉石含水量的实验研究

唐学武, 易 丽, 肖本夫

TANG Xue-wu, YI Li, XIAO Ben-fu

中国地震局地震预测研究所, 北京, 100036

Institute of Earthquake Science, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China

摘要:在 1.5~5GPa、1100~1200℃条件下开展了含水大陆碱性玄武岩的熔融实验研究。通过红外光谱分析其中单斜辉石的结构水, 计算得到其量为 $1173(153) \times 10^{-6} \sim 2049(197) \times 10^{-6}$ 。结果表明: 当 $P < 3\text{GPa}$ 时, 随着压力增大, 单斜辉石的含水量逐渐增加, 在 3GPa 附近达到峰值, 之后随着压力的增大单斜辉石含水量又逐渐减少。单斜辉石含水量随压力的这种变化关系可能受单斜辉石中 Al 含量的影响。该研究为了解上地幔不同深度处水的分布提供了实验证据。

关键词: 高温高压; 上地幔; 单斜辉石; 含水量

中图分类号: P578.954; P579

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2012)07-1126-05

Tang X W, Yi L, Xiao B F. Experiment study on water contents of clinopyroxene at different depth in the mantle. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(7):1126-1130

Abstract: The melt experiments using the Continental Alkali Basalt + 6wt.% deionized water were conducted at 1.5–5GPa and 1100–1200℃. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to analyze the water content of clinopyroxene. The value varied from $1173(153) \times 10^{-6} \sim 2049(197) \times 10^{-6}$. The results indicated that the water content of clinopyroxene increased with pressure below 3.0GPa, while it decreased with pressure above 3.0 GPa. The relationship between the water content and the pressure was probably influenced by Al concentration of clinopyroxene. This study provided some evidences to understand the water distribution at different depth in the upper mantle.

Key words: high temperature and high pressure; upper mantle; clinopyroxene; water content

地幔中微量结构水的存在会对矿物乃至岩石的物理和化学性质产生极为显著的影响, 如: 降低熔融温度、影响熔体的成分和熔融程度^[1-3]; 加快矿物中阳离子的扩散速率^[4]; 影响矿物的形变^[5]、粘度^[6]、电导率^[7]、热传导^[8]等, 造成地震波的不连续性和不均一性^[9]。对上地幔橄榄岩包体矿物谱学的研究发现, 橄榄石、辉石、石榴子石等地幔主要造岩矿物中都不同程度地含有水, 它们可能成为地幔水最重要的贮存物^[10-13]。然而, 这些造岩矿物的理想化学式并没有 H 元素, 但是其晶格缺陷中却可以赋存一定量的 H, 所以将其统称为名义无水矿物。含水体系的高温高压实验及其产物的谱学分析为了解地幔水的

存在状态提供了实验依据。玄武岩直接来源于地幔, 是地幔岩的主要组成。因此, 对含水玄武岩的高温高压实验研究可以用来反演地幔岩发生熔融时, 水在残留物(结晶矿物中)和熔体中的分布。根据前人的研究, 辉石是上地幔岩石中主要的储水矿物, 其含水量与辉石的晶体结构、化学成分及其所处的环境(压力、温度、水活度)有很大的关系^[14-15]。本文在 1.5~5GPa 和 1100~1200℃的条件下, 对河北大麻坪的大陆玄武岩进行了加水高温高压熔融实验, 研究其主要结晶产物中单斜辉石的含水量(C_{H}^{wt}), 并讨论其含水机制, 结合本文和国外其他学者在不同压力条件下实验研究得到的数据, 推断地球不同深度单斜辉

收稿日期: 2012-03-15; 修订日期: 2012-04-05

资助项目: 国家自然科学基金项目《上地幔名义无水矿物与碱性玄武岩熔体之间水分配系数的实验研究》(批准号: 40904055)

作者简介: 唐学武(1987-), 男, 在读硕士, 从事名义无水矿物的高温高压实验研究。E-mail: t.xuewu@163.com

石含水量的变化。

1 实验样品

碱性玄武岩样品采自河北大麻坪地区，大麻坪玄武岩为汉诺坝玄武岩南缘的主体部分，为新近纪中新世(24.5~13.6Ma)火山喷发的产物。该样品的全岩化学分析结果如下(重量百分数 wt%)：SiO₂(42.58%)、TiO₂(2.66%)、Al₂O₃(13.22%)、Fe₂O₃(4.75%)、FeO(8.89%)、MnO(0.168%)、MgO(8.23%)、CaO(8.83%)、Na₂O(4.48%)、K₂O(1.54%)、P₂O₅(1.46%)、H₂O⁺(2.95%)、H₂O⁻(1.15%)、灼失量(3.56%)、总量(100.36%)。在实验前，选择新鲜样品粉碎，选取粒径小于 8μm 的粉末作为实验初始样品，将挑选出来的样品放入干燥箱中烘干，以除去样品表面的吸附水。

2 实验方法

实验在北京大学的紧装式六面顶压机上完成，以叶腊石立方块为传压介质，高压实验样品组装如图 1 所示。为了避免外界吸附水和结晶水对实验体系的影响，在样品组装前将叶腊石块放于电阻箱内焙烧至 800℃，以除去其吸附水。以石墨管作为加热器，内套氮化硼管(BN)作为样品仓的内传压介质，BN 管长 10mm，外径 10mm。用铂铑热电偶测量实验温度。

本实验采用恒压变温的研究方法，压力和温度分别为 1.5~5GPa 和 1100~1200℃。装样方法采用双囊法，外层使用具有很好封水效果的 Au₇₅Pd₂₅ 金属管，内层为镍薄膜，用于控制氧逸度，使样品腔内的氧逸度环境接近地幔环境(IW-FQM)。将碱性玄武岩粉末(15mg)+6wt.%的去离子水装入其中并焊封。实验均采用逐步降温途径以减少晶体成核，达到晶体生长的最大化。在实验过程中，先将温度短时间内升高至最高点，恒温 2h，使样品全部熔融，然后在 24h 内将温度缓慢降至 940℃，最后淬火。淬火后，用金刚石锯锯开样品，再用金刚石砂纸对切割后的样品双面抛光，厚度控制在 0.10~0.20mm 之间，烘干后在显微镜下选取均一、无杂质的单斜辉石颗粒进行红外光谱分析。本文的单斜辉石的红外光谱测试在中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室的布鲁克 Hyperion 1000 红外光谱仪上完成，采用非偏振光源，分辨率为 4cm⁻¹，扫描 128 次，光谱采集的波数范围为 2000~7000cm⁻¹。

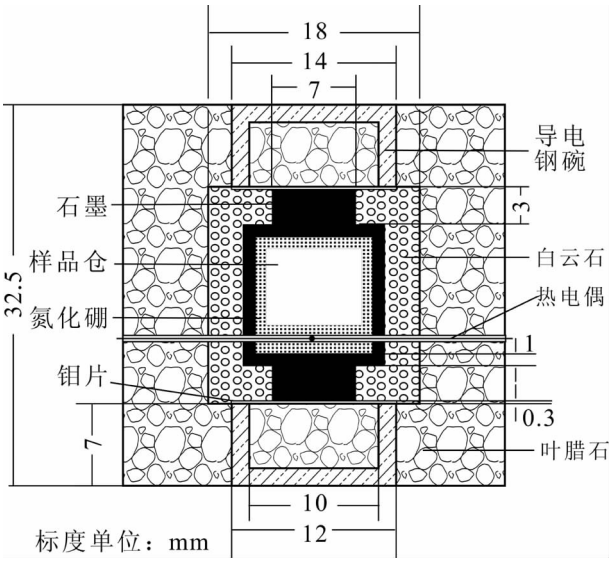


图 1 实验样品组装图

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental assembly

3 实验结果与讨论

3.1 实验产物的初步观察

实验条件和实验产物见表 1 与图 2。所有的实验产物中均含有一定比例的透明玻璃(GI)，它们代表与结晶相共存的熔体。通过偏光显微镜观察分析，在 3GPa 条件下结晶相包括单斜辉石(Cpx)、橄榄石(Ol)和长石(Fsp)(图 2)。

3.2 单斜辉石中 H 的赋存状态

3 个实验产物中的单斜辉石颗粒都在典型的 OH 红外吸收区域(3000~3700cm⁻¹)出现明显的吸收峰。代表性的红外光谱图如图 3 所示，样品的厚度、OH 吸收峰的位置、OH 吸收峰的积分面积和计算得到的结构水含量列于表 2。

单斜辉石出现了 3 组 OH 吸收峰：Ⅰ.3284cm⁻¹附近，Ⅱ.3601cm⁻¹附近，Ⅲ.3688cm⁻¹附近，与 Wither 等^[14]在 8~13.4GPa、1100~1400℃条件下研究 MgO+

表 1 实验条件和实验产物

Table 1 Experimental conditions and products

实验 编号	压力 /GPa	温度 /℃	时间 /h	实验产物
1	1.5	1100→940	24	Gl+Cpx+Fsp
2	3	1100→940	24	Gl+Cpx+Ol+Fsp
3	5	1200→940	24	Gl+Cpx+Fsp

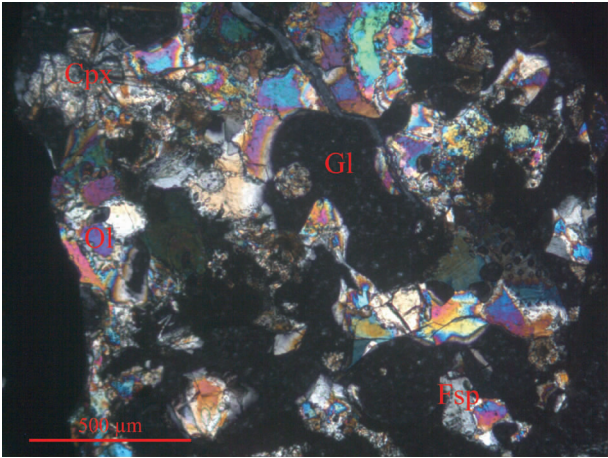


图 2 3GPa 实验产物的偏光显微镜图像
Fig. 2 Polarized microscope image of the experimental products at 3GPa
Cpx: 单斜辉石; Ol: 橄榄石; Fsp: 长石; Gl: 熔体

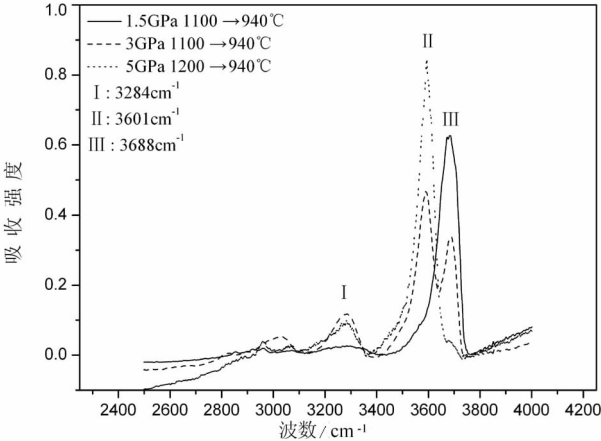


图 3 本研究得到的单斜辉石的代表性非偏振红外光谱
Fig. 3 Representative unpolarized infrared spectra of clinopyroxene in this study

SiO₂+Mg(OH)₂ 体系所得到的斜顽辉石的 OH 吸收峰大致相近。通过与已有的文献资料^[10,14]对比,笔者确认 3688cm⁻¹ 和 3601cm⁻¹ 两组主峰是单斜辉石的结构 OH 吸收峰, 这些峰很有可能是由氢与其它离子取代单斜辉石中的 Si 引起的; 而 3284cm⁻¹ 处吸收强度较弱, 可能与 H 单独占据晶体中的空穴有关。但是需要注意的是, 本文得到的吸收峰与前人研究天然单斜辉石得到的吸收峰有较大的出入, Skogby 等^[15]研究了来自世界许多地区约 50 个辉石后指出, 透辉质单斜辉石可出现 4 组结构 OH 吸收峰: 3620~3640cm⁻¹、3520~3535cm⁻¹、3450~

3465cm⁻¹ 和 3350~3355cm⁻¹; 而普通辉石质单斜辉石仅出现前 3 组峰。对比实验室得到单斜辉石红外光谱图与天然单斜辉石的红外光谱图, 笔者认为, 成分的不同是造成它们的吸收峰位置差异性的主要原因; 其次, 单斜辉石 OH 吸收峰的位置在不同的晶体方向上也有差异, 本文得到的是单斜辉石的非偏振光未定向红外光谱, 而前人^[15]得到的是单斜辉石的偏振光定向红外光谱图, 这也是 OH 吸收峰位置不同的原因之一; 最后, 实验室的条件不能完全模仿天然单斜辉石的形成条件, 也可能是它们不同的原因之一。

3.3 单斜辉石结构水的含量

矿物的含水量采用 Beer-Lambert 公式计算: $\Delta = \epsilon \times c \times t \times \gamma$, 式中 Δ 是吸收强度, 用 OH 吸收峰的积分面积 cm⁻¹ 表示, 积分的区域为 3000~3700cm⁻¹; ϵ 是矿物的吸收系数, 采用 Bell 等^[16]根据单斜辉石巨晶中的结构水含量(氢压力计法)和红外吸收强度得到的值($7.09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$); c 是矿物的含水量 ($10^{-6} \text{ H}_2\text{O}$), t 代表薄片中的颗粒厚度 (cm), γ 是 Paterson^[17]引入的各向异性因子, 由于矿物不同方向的吸收强度不同, 因此引入 γ 以便从沿某一方向的 OH 吸收强度近似得到三维的 OH 吸收强度, 对于颗粒未定向和非偏振光的情况, $\gamma=1/3$ 。为了减少误差, 取颗粒积分面积的平均值作为该矿物的吸收强度。

从表 2 中可以看出, 本实验得到的单斜辉石结构水含量 wt%(H₂O) 范围为 $1173(153) \times 10^{-6} \sim 2049(197) \times 10^{-6}$, 这与 Aubaud 等^[18-19]和 Wither 等^[14]在不同压力下研究洋中脊玄武岩(MORB)加水体系和 MgO-SiO₂-H₂O 体系得到单斜辉石的含水量在数量级上是一致的。对比 Aubaud 等^[18-19]、Wither 等^[14]与本文在不同压力下得到的单斜辉石含水量数据(图 4)可以发现, 当 $P < 3 \text{ GPa}$ 时, 随着压力的增大, 单斜辉石的含水量逐渐增加, 在 3GPa 附近其含水量达到峰值; 而当 $3 \text{ GPa} < P < 8 \text{ GPa}$, 单斜辉石含水量随压力增大又逐渐减小。本文得到的单斜辉石含水量与压力的关系同 Hirschmann 等^[20]统计前人的数据拟合得到的单斜辉石中 Al 含量与压力的变化关系相近, 在低压端($P < 8 \text{ GPa}$), $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 的取代机制是控制单斜辉石含水量随压力的变化主要因素。而在高压端(10~13.4GPa), Wither 等^[14]报道了简单体系(MgO-SiO₂-H₂O)中单斜辉石的含水量随压力的增大明显增大, 其得到的单斜辉石的含水量从

0.13wt.%增大至 0.67wt.%,这说明 $P>10\text{GPa}$ 时,压力是导致单斜辉石含水量增加的主要原因。高低压端单斜辉石含水量之间的差异可有以下 2 个解释:①随着压力的增大,单斜辉石的晶体结构发生了改变,点缺陷的类型不同;②体系中水活度可能是控制单斜辉石的含水量的重要因素之一。

本文的实验结果与前人对单斜辉石的研究成果,更进一步证实了单斜辉石可以含有(几百—数千) $\times 10^{-6}$ 的结构水。Xia 等^[21]研究了安徽女山下地壳麻粒岩包体中单斜辉石的含水量,得到不同样品中 $C_{OH}^{Cpx}=200\times 10^{-6}\sim 2340\times 10^{-6}$,不同样品之间含水量的差异反映了安徽女山下地壳含水量的不均一性;Bell 等^[22]对南非地幔源金伯利岩包体中单斜辉石的含水量进行了研究,得到 $C_{OH}^{Cpx}=195\times 10^{-6}\sim 620\times 10^{-6}$ 。随着高温高压技术的发展,对单斜辉石含水量的实验研究也取得很多成果。其中 Aubaud 等^[18-19]与 Tenner 等^[23]的研究比较具有实际意义,他们都采用了 MORB+水体系,Aubaud 等^[18-19]在 1GPa、3GPa 条件下,分别得到 $C_{OH}^{Cpx}=804(126)\times 10^{-6}\sim 1587(208)\times 10^{-6}$ 、 $1340\times 10^{-6}\sim 2330\times 10^{-6}$,而 Tenner 等^[23]在 3~5GPa 条件下,得到 $C_{OH}^{Cpx}=794\times 10^{-6}\sim 1426\times 10^{-6}$ 。本文在 1.5~5GPa 下对大陆碱性玄武岩+6wt.%的水的高压实验研究得到 $C_{OH}^{Cpx}=1173(153)\times 10^{-6}\sim$

$2049(197)\times 10^{-6}$ 。笔者认为不同学者在相同的温压条件下得到的实验数据不同主要有以下解释:①初始体系中加入的水量不同;②采用的实验体系不一样,大陆碱性玄武岩与洋中脊玄武岩的物质成分有较大的差异,最终的实验产物也不同;③采用的分析手段不一样,本文采用红外光谱法测定单斜辉石的含水量,而 Aubaud 等^[18-19]和 Tenner 等^[23]采用的是二次离子质谱法(SIMS)。根据目前获得数据至少可以确定的是,单斜辉石在上地幔浅部可以含有大于 1000×10^{-6} 的水,而更高压力条件下,地幔岩体系中单斜辉石的含水量的研究需要进一步

表 2 单斜辉石的红外光谱分析结果
Table 2 FTIR analytical results of clinopyroxene

样品 谱图编号	厚度/cm	峰位/ cm^{-1}			吸收峰的积分 面积/ cm^{-1}	水含量/ 10^{-6}
		3284	3601	3688		
1.2	0.0185	*		*	57.224	1308
1.4		*		*	53.928	1233
1.6		*		*	60.722	1389
1.7		*		*	62.496	1429
1.8		*		*	60.275	1378
1.9		*		*	56.172	1284
1.10		*		*	63.466	1451
1.11	0.0135	*		*	42.588	974
1.12		*		*	58.866	1346
1.Avg						1310(143)
2.0		*	*	*	58.330	1828
2.2		*	*	*	66.802	2093
2.4		*	*	*	65.374	2049
2.6		*	*	*	60.070	1883
2.7	0.0210	*	*	*	65.610	2126
2.9		*	*	*	62.742	1966
2.10		*	*	*	77.838	2439
2.Avg						2049(197)
3.0	0.0210	*	*		45.582	918
3.1		*	*		49.712 ^a	1001
3.8		*	*		57.982	1168
3.9		*	*		68.69	1384
3.21		*	*		65.097	1311
3.25		*	*		59.221	1193
3.28		*	*		61.683	1242
3.29		*	*		57.967	1167
3.Avg						1173(153)

注: * 表示在该位置附近出现吸收峰,括号中的数值代表标准偏差

加强,以便更加了解水在地球深部的分布。

4 结 论

(1)与从自然界得到的地幔捕虏体中的单斜辉石含水量相比,本文得到的单斜辉石含水量能更真实地反映实际情况。首先,地幔捕虏体在随着岩浆上升的过程中,伴随压力的减小,其矿物含水量不可避免有一部分丢失,而高压实验得到的产物能完整地保留水在其结晶矿物与熔体中的储存信息;其次,本文采用的是大陆碱性玄武岩+6wt.%水体系,与其他作者^[14]的简单体系相比,物质成分更加接近地幔岩

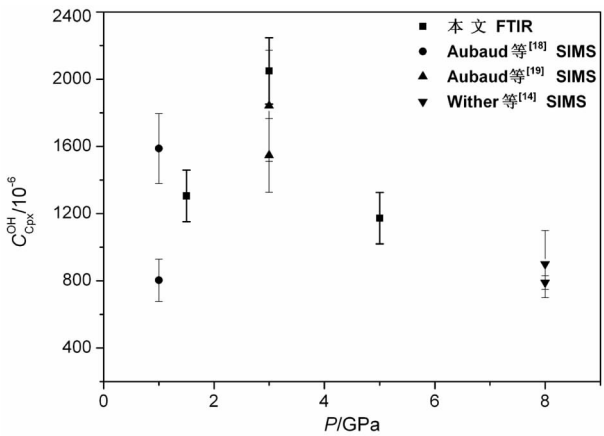


图 4 不同压力下单斜辉石的含水量

Fig. 4 Water contents of clinopyroxene at different pressure

组分, 因此实验产物中单斜辉石的物质成分与地幔岩中的单斜辉石也最相近。综合上面 2 个因素, 笔者认为本文得到的水含量能代表与实验压力相当的地球深度处地幔岩中单斜辉石的水含量。

(2) 本文实验结果表明: 当压力小于 3GPa 时, 单斜辉石含水量随着压力的增大逐渐增加, 在 3GPa 附近达到峰值; 此后, 随着压力的增大单斜辉石的含水量逐渐降低。单斜辉石含水量随压力的这种变化关系可能主要受单斜辉石中 Al 含量的影响。

致谢: 实验样品由中国科学院研究生院王多君老师提供, 单斜辉石水含量分析是在中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室周永胜老师的帮助下完成的, 高温高压实验得到北京大学刘曦、李思诚老师和何强博士的指导, 在此一并致谢。

参考文献

[1]Asimow P D, Langmuir C H. The important of water to oceanic mantle melting regimes[J]. Nature, 2003, 421: 815–820.
[2]Gaetani G A, Grove T L. The influence of water on melting of mantle peridotite[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 131: 323–346.
[3]Inoue T. Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄–MgSiO₃–H₂O up to 15 GPa[J]. Physics of the Earth and Planetary Interior, 1994, 85: 237–263.
[4]Wang Z, Hiraga T, Kohlstedt D L. Effect of H⁺ on Fe–Mg interdiffusion in olivine, (Fe,Mg)₂SiO₄[J]. Applied Physics Letter, 2004, 85: 209–211.
[5]Mei S, Kohlstedt D L. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 1. Diffusion creep regime[J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105: 21457–21469.
[6]Dixon J E, Dixon T H, Bell D R, et al. Lateral variation in upper

mantle viscosity: role of water[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222: 451–467.
[7]Karato S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle[J]. Nature, 1990, 347: 272–273.
[8]Hofmeister A M. Enhancement of radiative transfer in the upper mantle by OH[–] in minerals[J]. Physics of the Earth and Planetary Interior, 2004, 146: 483–495.
[9]Jung H, Karato S. Water–induced fabric transitions in olivine[J]. Science, 2001, 293: 1460–1463.
[10]Bell D R, Rossman G R. Water in the earth’s mantle: the role of nominally anhydrous minerals[J]. Science, 1992, 255: 1391–1397.
[11]谢鸿森, 侯渭, 周文戈. 地幔中水的存在方式和含水量[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 055–060.
[12]夏群科, 杨晓志, 郝艳涛, 等. 深部地球水的分布和循环[J]. 地学前缘, 2007, 14(2): 10–23.
[13]徐有生, 谢鸿森, 宋茂双. 地幔中水的赋存状态的研究进展[J]. 地球科学进展, 1995, 10(4): 353–359.
[14]Wither A C, Hirschmann M M. H₂O storage capacity of MgSiO₃ clinoenstatite at 8–13 GPa, 1,100–1,400°C [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2007, 154: 663–674.
[15]Skogby H, Bell D R, Rossman G R. Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment[J]. American Mineralogist, 1990, 75: 764–774.
[16]Bell D R, Ihinger P D, Rossman G R. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxene[J]. American Mineralogist, 1995, 80: 465–474.
[17]Paterson M S. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials[J]. Bulletin de Mineralogie, 1982, 105: 20–29.
[18]Aubaud C, Hauri E H, Hirschmann M M. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts [J]. Geophysical Research Letters, 2004, 31: L20611, doi: 10.1029/2004GL021341.
[19]Aubaud C, Hirschmann M M, Withers A C, et al. Hydrogen partitioning between melt, clinopyroxene, and garnet at 3 GPa in a Hydrous MORB with 6 wt. % H₂O[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2008, 156: 607–625.
[20]Hirschmann M, Tenner T, Aubaud C, et al. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 176: 54–68.
[21]Xia Q K, Yang X Z, Deloulee E, et al. Water in the lower crustal granulite xenoliths from Nushan, SE China[J]. Journal of Geophysical Research, 2006, 111, B11202, doi: 10.1029 / 2006 JB 004296.
[22]Bell D R, Rossman G R, Moore R O. Abundance and Partitioning of OH in a High–pressure Magmatic System: Megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa[J]. Journal of Petrology, 2004, 45: 1539–1564.
[23]Tanner T J, Hirschmann M M, Withers A C, et al. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous partial melting[J]. Chemical Geology, 2009, 262: 42–56.