

超高压变质作用中水的相变增压

胡宝群 王方正

(中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074)

摘要: 据静水压力梯度计算, 榴辉岩形成深度至少要 70 km, 含柯石英榴辉岩的形成深度至少要 120 km, 而同时含有柯石英和金刚石的榴辉岩形成深度至少要 145 km, 超高压变质岩要从如此深的部位折返到地表是不可想象的. 大量资料表明水参与了超高压变质作用过程. 通过矿物的脱水行为、水的相变和地温曲线等研究, 指出由于存在水的相变增压等多种增压因素, 大大提高了超高压变质作用过程中的地压梯度, 据静水压力计算出的超高压变质岩形成深度只是最大深度, 其形成时的实际深度要比该最大深度小得多.

关键词: 超高压变质作用; 水; 相变; 压力.

中图分类号: P588.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2001)01-0013-05

作者简介: 胡宝群, 男, 副教授, 1965 年生, 1993 年毕业于中国地质大学(武汉)研究生院, 获硕士学位, 现从事地球化学、岩石学和铀矿地质学的教学与科研工作.

岩石圈中广泛存在相变, 如局部熔融、水合和脱水化学反应、碳和二氧化硅的同质多相转变等等. 在岩石圈的活动带中随着壳幔物质交换的加强, 各种相变更为发育. 在研究超高压变质作用中的相变时, 人们多把注意力集中在理想状态下的固体相变及对压力的影响等方面. 近年来有学者提出在超高压变质作用中存在固体和熔体之间的相变, 认为相变是压力增加的重要影响因素, 并估算了局部熔融可能引起的压力增量^[1], 另有报道在大别超高压变质岩折返过程中存在部分熔融现象^[2], 局部熔融的假设经常用于岩浆起源和低速带的解释等, 由此可见超高压变质作用中局部熔融相变越来越受到人们的关注.

在超高压变质作用过程中不仅有固体之间和固体与熔体之间的相变, 金刚石等超高压矿物中流体包裹体的发现显示出在超高压变质作用过程中有气、液相的参与. 探讨超高压变质作用过程中水的相变及其对压力的影响便是本文的目的.

1 超高压变质岩形成深度质疑

图 1 中列出几种最主要的超高压矿物的相图, 3

条典型地区地温曲线及水在 0 °C 以上的相图^[3~6]. 压力和深度是由初步参考地球模式(PREM)给出数据, 在岩石圈深度范围内, 压力与深度呈近似线性关系, 静水压力梯度为 0.033 GPa/km 左右^[7]. 图中水的临界点 A 与原点的连线之上区域为水的液相区, 连线之下为水的气相区.

据图可知: (1) 在不同的温度和压力区域, 分别可形成不含柯石英和金刚石的榴辉岩、只含柯石英的榴辉岩和同时含有柯石英及金刚石的榴辉岩, 它们有各自的温度和压力范围. (2) 各种榴辉岩形成的初始深度取决于地温曲线. 地温梯度愈高, 形成榴辉岩的初始深度愈大; 地温梯度愈低, 则形成榴辉岩的初始深度愈小. 地温梯度很高时, 地温曲线与金刚石的相变线到极深的部位(熔融区附近)成小角度相交, 难以形成金刚石.

大别—苏鲁超高压变质岩带是世界上最为重要的超高压变质岩产地, 正是形成于高地温场的背景中. 三叠纪前后该区是活动地区, 古地温梯度应该很高. 本区古地温资料少, 暂引用伊川—宜昌地质断面中部栾川至西峡段现代地温, 绘制出秦岭中部地温曲线^[8](图 1), 定性讨论各种榴辉岩的形成深度, 并把它当作各构造单元地温梯度的上限. 在该地区即使要形成不含柯石英和金刚石的榴辉岩也需要到很深的部位, 如在秦岭造山带中部要到 137.5 km 左右

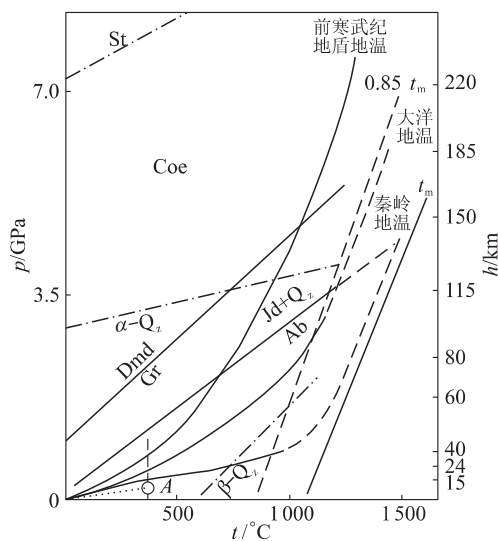


图 1 岩石圈内水和一些矿物的相图及地温曲线

Fig. 1 Phase diagram of water and some minerals and geothermal curves in the lithosphere

SiO₂ 相图引自文献[4]; Dmd→Gr 和 Jd+Q_z→Ab 引自文献[6]; 前寒武纪地温和大洋地温据 Clark 和 Ringwood 据文献[5]; 秦岭中部地温线, 引用伊川—宜昌地质断面岩石圈地温分布图之栾川至西峡段地温, 据文献[8]绘制; A 为水的临界点, t_c 为 374 °C, p_c 为 0.022 1 GPa, 为了清晰, A 点的压力未按比例标出, 引自文献[3]; t_m 为地幔固相线, 在 0.85 t_m ~ t_m 之间温、压数据不准; 压力与深度的对应关系是据初步地球参考模型 (PREM), 引自文献[7]. 相变温度是温度区间. 不同的实验者结果有差异, 没有考虑体系中各组分相互作用对相变界线的影响, 此图不足以精确定 p 和 t . St, 斯石英; Coe, 柯石英; Q_z, 石英; α -Q_z, α 石英; β -Q_z, β 石英; Dmd, 金刚石; Gr, 石墨; Jd, 硬玉

(已接近熔融温度)的深部才能形成, 不可能形成含金刚石的榴辉岩.

作为超高压变质岩研究的热点, 如何解释各种榴辉岩形成与折返机制有不同的模式, 局部降低地温梯度假设是最为流行的假设之一. 据图 1 可知, 当地温梯度降低后, 各种榴辉岩形成的初始深度变小, 使折返的深度也变小, 可较好地解释榴辉岩的折返机制. 然而, 前寒武纪地温是所有构造单元中最低者, 假定它是局部冷地温的极限, 则形成不含柯石英和金刚石的榴辉岩、只含柯石英的榴辉岩和同时含有两者的榴辉岩的初始深度分别为 70 km, 120 km 和 145 km 左右, 从如此大的深度折返形成今日地表所见的各种榴辉岩, 这几乎是不可想象的, 大概只有火山作用才有这种可能.

相变增压的假设及许多学者提出构造超压的假设[9~11]事实上是一种局部提高地压梯度的假设. 图 1 中压力与深度的关系是近似线性的对应关系, 这

在稳定构造单元中是可能的. 在超高压变质岩区等特殊地区, 相变增压和构造超压的存在提高了地压梯度, 压力与深度关系就不再是近似线性关系, 此时的压力梯度将明显大于岩石圈中的静水压力梯度 0.033 GPa/km 左右. 由于地压梯度增高, 部分榴辉岩形成的初始深度就可能降至莫霍面附近, 这将非常有利于榴辉岩折返到地面的解释.

2 水可存在于岩石圈深部

现已发现金刚石中含有以水为主的包体[11], 在一些超高压变质岩中也有水参与的证据, 如白片岩的发现等, 表明水参与了超高压变质作用[12,13], 至少在这些有含水矿物和流体相包裹体的超高压变质岩的形成过程中有水参与.

2.1 矿物脱水行为

矿物中的水有自由水、吸附水、结合水(结晶水和结构水)等形式. 在一定压力下, 随着温度增加依次释出上述各种水.

常压下, 脱吸附水的温度多在 110 °C 左右(脱水峰值温度, 下同), 如白云母为 150 °C, 蛇纹石为 80 °C 和 130 °C, 脱吸附水的温度远低于水的临界温度. 常压下, 结晶水释出温度变化大, 如杆沸石为 210 °C 和 336 °C, 钙沸石为 248 °C, 271 °C 和 398 °C. 由于结晶水在晶体中位置不同, 常出现几个脱结晶水温度峰, 脱结晶水的温度多在水的临界温度以下. 常压下, 结构水释放温度最高, 不同的矿物相差较大, 沸石、水镁石、高岭土、铝土矿等脱结构水温度在 560 °C 以下, 绿泥石、蛇纹石、迪开石等脱结构水温度在 600~800 °C, 而云母、电气石、黄玉、滑石、绿帘石等脱结构水温度在 800~1 200 °C 之间, 脱结构水的温度都远高于水的临界温度[14,15]. 据含水矿物的相图, 随压力增大, 绝大部分含水矿物的脱水温度都会上升[16].

在释放结构水过程中或之后会发生相转变, 有时出现非晶质化和熔融作用, 相应地出现吸热、膨胀现象. 有的矿物还会发生脱其他挥发份的反应, 如脱 CO₂, O₂, S, Cl 和 F 等组分, 这必然会引起压力等参数的变化.

2.2 水的相图

任何物质的存在形式不外乎气、液、固态和等离子体(宇宙中普遍存在)4 种, 水也不例外. 据图 1 可知: (1) A 点为水的临界点, 临界温度 t_c 为 374 °C, 临界压力 p_c 为 0.022 1 GPa. 当温度大于临界温度,

表 1 不同温度和压力下气态水的密度和摩尔体积
Table 1 Density and molar volume of vapor at various pressures and temperatures

	<i>t</i> /℃	<i>p</i> /GPa	气态水			脱水总体积增大/%	
			<i>V</i> _{m,r}	<i>V</i> _m /(10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹)	<i>ρ</i> /(g·cm ⁻³)	滑石	蛇纹石
前寒武纪地盾区	500	1.225	0.375	20.72	0.869	不脱水	9.75
	800	2.730	0.363	20.10	0.896	1.09	8.62
	1 200	5.950	0.354	19.57	0.920	0.72	7.78
大洋区	500	0.735	0.394	21.78	0.827	不脱水	11.53
	800	1.470	0.384	21.24	0.847	1.95	10.59
	1 200	3.360	0.368	20.35	0.884	1.29	9.09
秦岭中部	500	0.385	0.427	23.63	0.762	不脱水	14.62
	800	0.595	0.437	24.16	0.745	4.12	15.56
	1 200	1.750	0.395	21.83	0.824	2.40	11.62

水只能是气态形式,无论施加多大的压力,都不能使之变成液态.(2)3 条地温曲线均在水的液相区变动,即在正常的地温(10~20 ℃/km)条件下和温度小于临界温度处,水只能以液相存在.只有在火山地区等出现极端的地温梯度地区,才有可能在临界温度之下出现气液共存或纯气相.(3)据三条地温线,水的临界温度点即岩石圈中水的相态突变点相应的深度分别是:25.1 km(前寒武纪地盾),20.4 km(大洋)和 15.5 km(秦岭中部).在这些地区,深度大于以上相应深度时,水只能是气态.液态水难于进入到压力更大的岩石圈深部,因此,以上深度数据是这些地区中呈自由态地表水及地下水深循环的极限深度,也是近地表的水深循环成矿假设发生的极限深度.

综上所述,在发生壳幔物质交换的区域,水可以被带入到岩石圈中温度为 1 000 ℃的 50 km(秦岭中部)~140 km(前寒武纪地盾)的区域.云母、黄玉、滑石等脱结构水的温度更高,故水可进入更深的部位.该深度的水是含有其他挥发份的高温压、活泼性强的气体.因此,超高压变质作用有水参与是可以理解的.

正常地温条件下,地壳中上部的水为液态,地壳下部及上地幔中的水为气态,岩石圈中水液相与水气相的分界深度依地温线而定,变化于 15.5~25.1 km 之间.滑石等脱结构水温度极高,微量的水可呈气态存在于岩石圈下部,高温、高压下水和含水矿物的电导率远高于常态下水的电导率^[17~19],等离子体是电离程度达到 10%的气体,这些事实暗示在岩石圈深部的水可能是等离子体.水在岩石圈中迁移时会发生相变.

3 水的相变增压及相关问题的讨论

矿物脱水作用可以把水带入到地下很深的部位,水及其他气体成分从矿物中分离出来,必将引起压力等物理化学参数的变化,影响岩石圈中的各种物理化学过程,也必将导致一些物理参数的改变.

3.1 水的相变增压是超高压的重要组成部分
矿物脱水相变时的总体积变化与含水矿物种类、脱水时的温度和压力、体系性质等有关.表 1 是先从图 1 读出不同地区温度为 500 ℃,800 ℃和 1 200 ℃时相应的压力;后用范德华(Van der waals)对比方程,求出气态水的摩尔对比体积(*V*_{m,r})、摩尔体积(*V*_m)和密度(*ρ*)^[3].最后以蛇纹石和滑石脱水反应为例^[16],计算出脱水反应后的总体积增大值.

不考虑温度、压力对固体矿物密度的影响,以在一定温度下、封闭体系中蛇纹石(密度 2.60 g/cm³,下同)脱水生成橄榄石(3.22 g/cm³)、滑石(2.80 g/cm³)和水为例,计算出蛇纹石脱水反应后总体积增大 7.78%~15.56%.同样的条件下,又以滑石脱水生成顽火辉石(3.2 g/cm³)、石英(2.65 g/cm³)和水为例,计算得出总体积增大了 0.72%~4.12%.

由此可见,在不同的温度和压力条件下矿物脱水反应后体积增大程度是不同的,在高地温梯度的地区,矿物脱水后体积增大更为明显;另外,含水量多的矿物脱水后体积增加更多.

在岩石圈中矿物脱水对应的深度,岩石相当致密,没有相应的多余的空间可供占用,体积增量必然转化为体系压力的增加.据地球初步参考模型(PREM),在深度 24.4~220 km 范围内绝热体积模量变化于 127.0~131.5 GPa 之间^[7],即体积有 1%

的增量,就会引起 1.27~1.315 GPa 的压力增量.蛇纹石脱水后总体积增加 7.78%~15.56%,滑石脱水后体积增大 0.72%~4.12%.由此可知,蛇纹石和滑石脱水后体积增量可引起较大的压力增量.

据以上分析,若在封闭体系中,静岩载荷压力与矿物脱水产生的增压叠加,较容易形成局部超高压环境;若是在开放体系中,只要释压的速率小于增压的速率时,也可形成超高压环境^[1].超临界状态下水的行为是当今研究的热点和难点^[20~22],在高温、高压下各种固态矿物的密度等物理化学参数变化也是非常复杂^[7],目前要精确计算岩石圈中矿物脱水所产生的增压值是相当困难的,以上仅是简单估算矿物脱水后所产生的相变增压.相变增压及构造增压的存在,提高了地压梯度,使各种榴辉岩形成深度变浅,由静水压力梯度 0.033 GPa/km 所计算出的深度只是超高压变质岩形成时的最大深度.

图 1 中的地温线是平滑的抛物线,这种平滑抛物线型的地温线是在压力与深度的近似线性相关的前提下绘制而成的.若考虑有其他各种增压的因素,压力不是深度的近似线性函数,则图 1 中的地温线将变成复杂的曲线.

3.2 相变增压提供一种可能的折返机制

水的相变增压等存在提高了地压梯度,使超高压变质岩形成的深度变浅,其深度完全有可能浅到莫霍面附近^[1,9],从而与麻粒岩等一道抬升或折返到地表.在封闭体系中水或气态水的压力随温度升高而增大,高地温场是形成超高压变质岩的有利条件,这与超高压变质岩产出的高地温场背景不矛盾.

超高压变质岩从形成到折返的转折点深度与其所处区域的地温梯度、岩石的力学强度等有关.当相变增压等超过封闭体系的力学边界时,即是超高压变质岩由形成阶段转变为折返阶段的时刻,此时的深度也应是超高压变质岩形成时俯冲的最大深度.

3.3 低速高导带的解释

解释岩石圈中不同深度的高导低速带成因主要有两种假设,即局部熔融假设、水相变及水合反应假设^[17].局部熔融假设难于解释岩石圈中较浅部位的高导低速带的成因,而水相变及水合反应假设解释更为合理.

相变增压的逆过程是相变减压过程.相对快速、封闭地以矿物结构水形式把水带入高温、高压区,这种高温、高压的气态水极活泼,必定会向低温、低压区运移,一旦低于水临界温度,立即变成液相、或以

各种水结合到矿物中.岩石圈在横向和纵向上是不均匀的,这些水一旦富集,则形成水或水矿物(如合成滑石及蛇纹石等)高含量区域,表现在物理性质上的差异就是不同深度的低速高导带,其深度相当于地温线上水临界温度处的深度,该深度值取决于各区域的地温梯度,如前所述,这些因水所产生的高导低速带的深度一般变化于 15.5~20.4 km.这与大多数的高导低速带的深度相当.此时温度远低于岩石的熔融温度.

3.4 局部降低地温梯度假设的局限性

降低俯冲地质体的地温梯度可使俯冲地质体不发生熔融作用的深度变大,可降低超高压变质岩形成所要求初始深度,而且俯冲带愈冷,该深度愈浅.如此可解释高地温场出现超高压变质岩这一难题.

但这种假设必须要求有几个前提:被俯冲的地质体热传导率低,以保证相当长的时期内的低地温梯度,但超高压矿物的热传导率较高,相对较易与周围高地温场达到温度平衡;要在高地温场中形成局部冷俯冲带必须要求有很大的俯冲速度;还要建立一个与超高压变质岩所处的高地温场不协调的局部冷区域的假设.

相比之下,局部提高地压梯度的假设则不需要这些前提假设,与现在所观察到的超高压变质岩产出的高地温场、构造活动强烈等地质背景并不矛盾.

4 结论

在超高压变质岩形成过程中,存在水的相变增压等多种增压因素,大大提高了超高压变质作用过程中的地压梯度,据静水压力梯度(0.033 GPa/km $\pm$)计算出的超高压变质岩形成深度只是最大深度,其形成时的实际深度要比该最大深度小得多.

参考文献:

- [1] 王方正. 高压超高压变质岩形成深度讨论[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 1996, 21(1): 42~44.
- [2] 钟增球, 张宏飞, 索书田, 等. 大别超高压变质岩折返过程中的部分熔融作用[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 1999, 24(4): 393~399.
- [3] 姚允斌, 朱志昂. 物理化学教程(上册)[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1991. 16~36.
- [4] 陈丰, 林传易, 张惠芬. 矿物物理学概论[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 397.

- [5] 路凤香. 地幔岩石学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1988. 32.
- [6] 周珣若, 王方正. 岩石物理化学[M]. 河南: 河南科学技术出版社, 1987. 52~54.
- [7] 安德森 D L. 地球的理论[M]. 关华平, 杨玉荣, 刘小伟, 等译. 北京: 地质出版社, 1993. 119~120, 176~180, 473~478.
- [8] 赵志丹, 张本仁, 高山. 秦岭造山带地球化学图[Z]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [9] 吕古贤, 陈晶, 李晓波, 等. 构造附加静水压力研究与含柯石英榴辉岩成岩深度计算[J]. 科学通报, 1998, 43 (24): 2590~2602.
- [10] Brace W F, Ernst W G, Kallberg R W. An experimental study of tectonic overpressure in Franciscan rocks [J]. Geol Soc Am Bull, 1970, 81: 1325~1338.
- [11] Mancktelow N. On metamorphic "pressure" during deformation [J]. Schweiz Mineral Petrogr Mitt, 1993, 73: 340~341.
- [12] 陈丰, 郭九皋, 王三学, 等. 金刚石中的高钾高氯包体和地幔交代作用[J]. 矿物学报, 1992, (12): 193~199.
- [13] 游振东. 变质地质学的三大前缘[J]. 地学前缘, 1999, (1~2): 111~124.
- [14] 陈国玺, 张月明. 矿物热分析粉晶分析相变图谱手册[M]. 成都: 四川科技出版社, 1989.
- [15] 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [16] 唐纳 W 海因德曼. 火成岩与变质岩岩石学(上册)[M]. 王方正, 邱家骧, 耿小云, 译. 武汉: 中国地质大学, 1989. 71~85.
- [17] 顾芷娟, 郭才华, 李彪, 等. 壳内低速高导带成因初步探讨[J]. 中国科学(D辑), 1995, 25(1): 108~112.
- [18] 朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 等. 高温高压下蛇纹石电导率实验研究[J]. 科学通报, 1999, 44(11): 1198~1202.
- [19] 郭尼克别尔格. M T. 高压下的化学平衡和反应速率[M]. 韦庆昆, 译. 北京: 科学出版社, 1966. 48~50.
- [20] 段振豪. 地质流体热力学研究现状与发展趋势[J]. 地质科技情报, 1998, (增刊): 2~12.
- [21] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Molecular dynamics simulation of pVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2 000 K and 20 000 bar[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 3839~3845.
- [22] Brodholt J P, Wood B J. Measurements of pVt properties of water to 25 kbar and 1 600 from synthetic fluid inclusions in corundum[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 2143~2148.

PHASE TRANSFORMATION BOOSTER IN WATER DURING ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM

Hu Baoqun Wang Fangzheng

(Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The calculation in the hydrostatic pressure gradient shows that the eclogites were formed in the depth of at least 70 km, and the coesite-bearing eclogites in the depth of at least 120 km. In addition, the eclogites containing both the diamond and coesite in the depth of at least 145 km. It is unimaginable that the ultrahigh-pressure metamorphic rocks are uplifted to the earth surface from such depths. Many references show that the water is indispensable to the ultrahigh-pressure metamorphism. Based on the studies of the mineral dehydration, the geothermal curves and the phase change diagram of water, this paper indicates that such supercharges as the phase transformation booster in water greatly increase the lithostatic gradient in the process of the ultrahigh-pressure metamorphism. The depth for the formation of the ultrahigh-pressure metamorphic rocks calculated with hydrostatic pressure is only the greatest depth. However, the actual depth for the formation of the ultrahigh-pressure metamorphic rocks was much smaller than the theoretical depth as calculated with hydrostatic pressure.

Key words: ultrahigh-pressure metamorphism; water; phase change; pressure.