

俯冲带中水流体的化学性质研究进展

邓鹤鸣^{1,2}, 苏根利¹, 李和平¹, 代立东¹, 孟宪武³1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 贵阳应用地质研究所, 贵阳 550004

摘 要:俯冲带中的水在壳幔演化和物质交换中起重要作用。本文就俯冲带中水的物理化学性质、溶液中的离子缔合、混溶、主量元素与微量元素组成等方面进行了阐述。重点剖析:1)超临界态下温度压力条件的改变导致水微观结构与性质的变化,扩散系数、粘度等性质随之改变,进而对水岩反应产生影响;2)富水流体中离子缔合影响着金属配合物数量,很大程度制约流体中矿物的溶解行为;3)低Cl流体中微量元素配分模式与岛弧玄武岩类似,意味着富水贫氯碱性硅酸盐成分的流体在地幔楔元素运移中起关键作用。并展望了俯冲带中流体化学性质研究的新手段。

关键词:俯冲带; 水; 富水流体; 元素循环

中图分类号:P529 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2006)02-0189-07

Advances of the Research on Chemical Features of Aqueous Fluid in Subduction Zones

Deng He-ming^{1,2}, SU Gen-li¹, LI He-ping¹, DAI Li-dong¹, MENG Xian-wu³

1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Guiyang Institute of Applied Geology, Guiyang 550004, China

Abstract: The aqueous fluid in subduction zone has played important role for the evolution of crust and mantle and the mass exchange. The physico-chemical properties, ion association, miscibility, and major/trace elements of the fluid in subduction-zone have been described in this paper. Some conclusions have been drawn as follows: 1) The variation of pressure and temperature under the supercritical condition resulted in the variation of microstructure, nature, diffusion coefficient and viscosity of the fluid, and then affected the water-rock interaction, 2) The ion association has influenced the amount of metal complex, which mainly constrained the solubility of minerals in fluids, 3) The similarity of trace-element patterns of the low Cl fluid in subduction zone and those of the island-arc basalts implies that the H₂O-rich, Cl-poor, alkali-silicate-bearing fluid is has played fundamental role for the element transportation in the mantle wedge. In addition, some prospective new research methods on the fluid in subduction zone have been discussed.

Key words: subduction zone; water; aqueous fluid; element cycling

俯冲带中的水引发火山与地震形成、壳幔演化和全球元素的循环^[1~5]。俯冲带岩石脱挥发分时产生的水进入地幔楔时,导致俯冲板块和地幔楔的变质作用^[3,4]。变质过程中,流体引起了熔融,产生大量玄武质岩浆,岩浆喷出时,它们带出从俯冲板和地幔获得的成分^[6,7]。俯冲带中的流体难以模式化,首先由于我们缺少就位流体成分的基本信息和控制

流体成分的要素。原始流体样不能直接从地幔楔中采集,而从已演化的岩浆中包裹体反演^[8],获取有关流体体系的信息仍较少。另外,在相应温度压力下流体的实验研究和计算机模拟是对地球化学的挑战^[9~11]。一些问题仍存在:这些流体是稀溶液还是处于水和熔体中间成分的富硅混合流体;配位体成分在流体中所起的作用;沿流体路径,矿物溶解度和

收稿日期:2005-08-29 收到,2005-10-26 改回

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-124)资助;国家自然科学基金资助项目(40373034)

第一作者简介:邓鹤鸣(1979—),男,硕士研究生,专业方向:高温高压实验研究。

元素配分变化的情况。解决这些问题需要更好地理解深部流体相特别是水的化学行为。本文阐述了俯冲带温度压力条件下水和溶液的化学性质,总结了水流体成分的控制因素,最后展望了俯冲带中流体化学性质的新的研究手段。

1 俯冲带水流体的化学性质

1.1 俯冲带中水的物理化学性质

俯冲板块岩石中大部分孔隙水在地壳浅部(15 km 以浅)被挤出而流向地表^[12]。俯冲带内水的质量平衡估算显示,通过岩浆作用返回地表的水(不包括孔隙水)很少留在俯冲板块中,大部分进入地幔楔或更深处^[13]。Brodholt 等^[14],指出温度高达 1500℃、压力可能超过 10 GPa 时,自由水可存在于地壳和上地幔中。水是流体主要成分和溶剂,在体积上占主导地位,控制流体的化学行为。水的溶剂特性依赖于密度、结构、氢键和水分子的离解度。临界点附近,温度升高,水密度迅速下降,离子积减小;远离临界点时,温度对密度的影响较小,温度升高,离子积增大。如 450℃ 和 25 MPa 时,密度约 0.1 g/cm³,离子积为 10^{-21.6},1000℃ 和密度 1 g/cm³ 时,离子积增加到 10⁻⁶,1000℃ 和密度上升到 2 g/cm³ 时,水将是高度导电的电解质溶液^[15]。弧后地幔深度水的密度为 1.2~1.4 g/cm³,在地幔楔中最大值为 1.0~1.1 g/cm³^[16]。至少 10 GPa 和 1000℃ 以下水保持分子溶剂状态,主要以单分子存在,俯冲带中水离解能力还可明显增加,弧后地幔深度,纯水中有 0.01%~0.1% H⁺(中性溶液的 pH 值为 3~4)^[17]。

超临界水非常无序,水分子小范围有序四面体的紧密性被打破,氢键也遭破坏,超临界水独特的性质,主要与氢键结构密切相关。Postorino 等^[18]通过中子衍射研究了水中的氢键,指出 400℃ 时水中几乎所有的氢键都裂解,大部分水分子以单体存在。Hoffmann 等^[19]利用 NMR 研究表明,在 400℃、40 MPa(即密度为 0.52 g/cm³)时氢键仅占常温下水(29℃)的 29%,这与 MD 模拟的基本一致。Kalinichev 等^[20]用 MD 模拟表明,超临界状态下(350<T<500℃、0.17<ρ<1.28 g/cm³、25 MPa<p<3 GPa),随着温度增大,分子中的 O—H 平均距离增大,分子内的 H—O—H 键角变小,这增加了水分子的平均偶极矩。当温度为 400℃,密度从 0.1666 g/cm³ 上升到 0.9718 g/cm³ 时,偶极矩从 1.99 德拜上升到 2.05 德拜。Kalinichev 等^[21]利用

混合氢键判据分析 MC/MD 模拟结果,发现在超临界状态下水中存在极少量由氢键形成的分子簇,其中主要是链状分子簇和三聚物。Marcus^[22]的研究表明,超临界状态下水的自扩散系数与氢键的数目负相关,而动力粘度与氢键的数目正相关。Zhang 等^[11]认为,MD/MC 模拟由于不依赖实验数据便可以预测地球深部富水流体的微观结构和热力学性质,它将成为研究地球与行星演化强有力的工具。

1.2 离子缔合、离解和水化

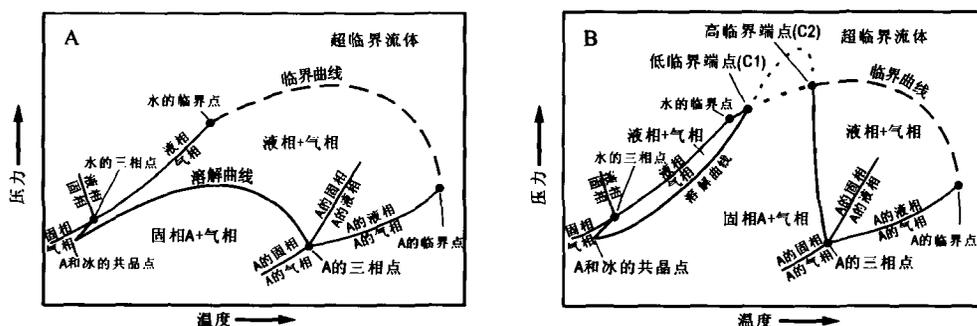
超临界水中压力和温度对盐的离解影响相反。恒定压力,升高温度,离子趋于缔合,并随水的介电常数减小,水合离子层趋于不稳定;温度恒定,压力增加可提高离子周围水的电缩性,缔合物趋于离解,溶液的体积减小。沿俯冲路径,温度的升高将提高稀溶液的离子缔合。高温流体中离子缔合影响着流体的 pH 值和其中金属配合物数量,很大程度上制约了流体中矿物的溶解行为。Oelkers 等^[23]用电导率的测量、静电理论和 MC 分子模拟得到的离解平衡常数证明,在超临界温度和压力下,低浓度的电解质溶液主要是由单个离子和中性离子组成,但随着溶液浓度的增高,溶质的缔合增强,多个离子组成的离子簇 NaCl₂⁻、Na₂Cl₂、Na₃Cl₃、Na₄Cl₄ 等逐渐在溶液中占主导地位。Driesner 等^[24]用 MD 模拟研究了从常温到超临界区域的范围内浓度从无限稀释到 1 mol/L 的 NaCl 水溶液离子水化和缔合,探讨了 Na⁺ 的水化数及 Na⁺ 和 Cl⁻ 的第一层水化厚度的变化,在对模拟结果进行数学分析后,他们发现在饱和蒸气压附近,随着温度的增加,Na⁺ 和 Cl⁻ 离子间的缔合作用增强,逐渐形成 NaCl 离子对,还形成 NaCl₂⁻、Na₂Cl₂、Na₃Cl₃、Na₄Cl₄ 等不同构型的离子簇。Oparin 等^[25]用 MD 和积分方程计算了高温时浓度为 5.41 mol/L 和 3.02 mol/L 的 NaCl 溶液,结果表明,高温对水结构的破坏很强,水的四面体序列消失,氢键减弱,离子第一水化层的水分子数减少,同时直接相连的离子对增加,由水隔开的离子对减少。Walther^[26~28]研究了 α-Al₂O₃ 在 H₂O、0.1~0.5 M NaCl 溶液和 0.1 M CaCl₂ 溶液中在 400~600℃、50~200 MPa 时的溶解度,发现了 α-Al₂O₃ 在纯水中的溶解度比在 NaCl 溶液中要小 1~3 个数量级,相对 CaCl₂ 溶液的溶解度,比 400℃ 时要大,而比 600℃ 时小。对比研究发现超临界水溶液中存在 Al(OH)₃⁰、Al(OH)₄⁻、NaAl(OH)₄⁰ 和 Al-Cl 配合物,NaAl(OH)₄⁰ 随 NaCl 浓度的增加比其他几

种配合物的浓度增加得更快,而 Al-Cl 配合物浓度则随温度升高上升幅度较大,Al(OH)₃ 和 Al(OH)₄⁻ 两种配合物浓度在溶液中上升的幅度较小。

综上所述,俯冲带富水流体中超临界条件下卤族元素(F、Cl等)、OH⁻等易与金属离子形成配合物,增强了富水流体的溶解能力。例如,榴辉岩包裹体中水和含氯成分的研究显示出俯冲洋壳中至少有(100~200)×10⁻⁶ Cl被带入地幔,其 Cl/H₂O 值为 3.6~7.5×10⁻²,与 E-MORB 相似,岛弧岩浆中高含量的 Cl 暗示流体中有可溶解氯化物^[29,30]。高压下 NaCl 溶液中方解石和石膏的溶解度随 NaCl 浓度的增加急剧增高^[31]。某些金属元素如 Fe 易与氯化物形成配合物,增加盐度促进金属元素的溶解和迁移,并有助于金属矿床的形成。微量元素配分模式也受这些配位体的影响,稀土元素内部的分异作用与稀土元素配合物种类的相对稳定性密切相关。

1.3 俯冲带中的混溶和多聚

矿物 A 和水体系有两个临界点,连接两临界点的曲线称为“临界曲线”,它将超临界流体相、液相和气相分开;从矿物 A、冰、气体和液体共存点(A 与冰共晶点)开始的一条曲线是“溶解曲线”,将矿物 A、气相和液相分开(图 1)^[32]。气、液和超临界流体的组成沿着临界曲线和溶解曲线变化。沿溶解曲线升温液体组分从纯水变化到纯矿物 A;高温下,溶液中 A 含量较高,溶解曲线相当于含水熔融曲线(即单体系的固相线)。地质意义上两组分体系有很宽的范围,以 H₂O-NaCl 为代表的体系中,临界曲线和溶解曲线在整个长度里不交叉(图 1A);以水和钠长石为代表的体系中,临界曲线和溶解曲线交叉产生两个超临界端点(图 1B),较低点即低临界端点(C1),靠近水的临界点,较高点即高临界端点(C2),温度和压力较高,很可能接近俯冲带路径的状态。



A. 溶解曲线与临界曲线不交叉;B. 溶解曲线与临界曲线交叉;据 Manning,2004

图 1 A-H₂O 体系的 P-T 图

Fig. 1 Schematic P-T projections showing phase relations of the A-H₂O

水岩系统中临界端点(C2)的存在解释了含水熔体和水流体间的完全混溶现象。较低压力条件下,可以在含水富钠熔体体系中观察到硅酸盐和水的完全混溶现象,这些熔体包括霞石、硬玉、英安岩、人造花岗岩和富钙花岗岩。这些体系中,临界温度随压力的减小而迅速下降,并随硅含量的增加而增加。1500 MPa 时,霞石的临界温度约 550℃,硬玉为 800℃,花岗质成分的熔体接近 900℃。氟、硼和过量的钠改变临界曲线使其在固定的压力下温度急剧降低。伟晶岩中,富氟、硼和磷的流体混溶发生在 712℃、21.5% 的水溶液中^[33]。富钾和铁镁质体系中,临界曲线出现在较高的压力,如 MgO-SiO₂-H₂O 中约 1150℃,12 GPa^[35]。在 K₂O-SiO₂-H₂O 体系中保持亚临界状态需 1100℃,至少 2 GPa^[36]。

在俯冲带流体中,硅酸盐是主要的溶质,在超临界条件下,硅酸盐的溶解度非常大。俯冲带临界行为使流体可以从富水流体连续过渡到含水熔体,而硅酸盐熔体和水流体之间混溶是解决问题的关键。硅酸盐溶质在俯冲带流体中的形态有水合离子、分子、较小的簇合物和多聚物,解释完全混溶现象需要水中硅酸盐多聚物进行深入研究。Mysen^[36] 在高密度流体中直接观察硅酸盐多聚物的存在,鉴定了含水硅酸二聚物和三聚物与 K₂O-SiO₂-H₂O 熔体共存,多聚物是通过桥氧将硅链结起来形成的。Zotov 等^[37] 对已和石英达到平衡的水流体进行喇曼光谱就位测量结果表明,硅酸多聚物的形成主要受温度和压力控制,喇曼光谱显示在 600℃ 和 600~800 MPa 时,只有 H₄SiO₄ 单聚物,在更高的温压力下,

H_4SiO_4 单聚物和 $H_6Si_2O_7$ 二聚物共存。当温度超过 900°C , 压力超过 1300 MPa 时, 高级多聚物将大量出现, 二聚物占主导地位。在形成多聚物过程中, 硅酸起着主要作用, 过铝硅酸盐成分的气液混溶显示 Al 参与多聚作用, 并在硅酸盐溶液中的溶解度很高。超临界流体中多聚物解释了下地壳和上地幔温压条件下硅酸盐溶解度急剧增大的原因, 更强烈的多聚作用导致出现流体的熔体结构。水流体引起俯冲洋壳的部分熔融, 形成富硅熔体与亏损地幔橄榄岩的相互作用引起陆下岩石圈地幔富含 SiO_2 。流体和围岩的元素相互作用时, 硅酸盐多聚物影响着俯冲带流体中物质演化过程, 常态下难以溶解元素将在多聚物中提高溶解度。如果俯冲带流体离源区较远, 其性质处于水和硅酸盐熔体的中间态, 此时中间态流体可能是主要变质营力。沿流体上移路径, 随温度和压力的变化, 流体的物理化学环境改变, 流体与围岩发生不平衡反应, 导致许多溶质在很短时间内沉淀析出, 这是造成下地壳元素不均一的原因之一。

2 俯冲带流体的物质组成

2.1 主族元素的组成

深部流体中总溶解固体量(TDS)只有海水的 2~3 倍, 浅部流体约 1.5 倍, 超临界状态下 TDS 可能更高, 这与超临界流体中的硅酸盐多聚作用有关, 但变化幅度不大。俯冲过程流体中 TDS 随深度增大而增加。温度和压力的增大促进了水的溶解能力, 围岩矿物在水中的溶解也影响 TDS, Cl 含量的增加会形成许多配合物, 有助于 TDS 的增加。如 Costa Rica, 流体源于 $10\sim 15\text{ km}$, $100\sim 150^\circ\text{C}$, TDS 为 $28\text{ g/kg H}_2\text{O}$, 主要为 Na 和 Cl, Si 含量较低, Cl 含量低于海水, 碱和碱土元素含量中等^[38]。Mariana 前弧多孔隙流体样品深度为 $15\sim 25\text{ km}$, 靠近俯冲板块与地幔界面, Cl 含量低于海水, 与开始脱水时一致, 随深度增大, Ca 含量下降, CO_2 增加, 反映了 $15\sim 25\text{ km}$ 时俯冲板块脱 CO_2 开始, Mg 和 Ca 含量低可能是含 Cl 量低引起的, 低 Si 含量可能反映蛇纹质围岩^[39]。在 $400\sim 600^\circ\text{C}$, $1.0\sim 2.0\text{ GPa}$ 条件下, 镁铁质与后沉积体系中 SiO_2 溶解度随温压的增大而增大, 后沉积体系中, 超过 1.2 GPa 和 550°C 时, SiO_2 的浓度超过 2%; 镁铁质体系中, 富水流体中如果有 1M 浓度的 Cl(相当于 6% NaCl)可以溶解等量的 Na 和 SiO_2 (约 2%), 非常低的 Mg 和 Al(1%~0.1%), 榴辉岩相和蓝片岩相洋壳镁铁质

岩石中流体包裹体的 TDS 为 $10\sim 75\text{ g/kg H}_2\text{O}$, 这个范围与浅部流体类似^[40,41]。Brenan 等^[42]研究表明, 岛弧岩浆产生区域(900°C , 2 GPa), 5 M 的 NaCl 溶液与石榴子石-斜方辉石达到平衡时, 硅酸含量提高近两倍, Mg、Ca、Al 含量也大幅度提高, Na 和 Fe 含量较低, TDS 为 $83\text{ g/kg H}_2\text{O}$ 。Ayers 等^[43]发现 1000°C , 2 GPa 条件下, 尖晶石二辉橄榄岩与 H_2O 达到平衡时, Na、Al、Si 含量较低, 其它则与石榴子石-斜方辉石流体相似。

围岩中某些元素有助于水和硅酸盐熔体的混溶, 影响元素的分馏。London^[44]发现富 Li、稀有元素的结晶花岗岩含高浓度的 B、P、F, 在较低温度下与水相互作用时, 碱金属和高场强元素(HFSE)浓度随之改变, 并形成富 Na、Li 过碱质成分, 这种成分增加黑云母+石英早期的含水饱和度。F、P、特别是 B 的活度在结晶过程中不断改变, 并通过分异结晶作用富集在过碱质富 Na 过铝硅酸盐熔体中, 或从钠长岩中挥发出来, 富集于电气石、黑云母、绿柱石、锆石或 Nd-Ta-Sn 氧化物晶体中。

2.2 微量元素的组成

微量元素配分模式支持岛弧岩浆作用形成大陆壳, 岛弧岩浆由富水流体引起俯冲洋壳部分熔融形成的推论, 低 Cl 俯冲带流体的微量元素配分模式与岛弧玄武岩、大陆壳非常接近, 均富集大离子亲石元素(LILE)和 Pb, 亏损高场强元素(HFSE)^[43,45~49]。俯冲带流体中, 随着 Cl 含量(1M 以上)增加, 微量元素配分模式将发生局部变化^[45]; Cl 含量为 5 M 时, 流体表现出高 Rb/Ba 值, Th/U 值约 0.01, Pb 浓度上升, 而 Nb 更加亏损, 相邻元素分异则更明显^[46]。这些研究均表明源于岛弧玄武岩的流体可能为低 Cl 流体。

一些微量元素, 如 HFSE 富集于残余的金红石中, 如 Pb^{2+} 、 Rb^+ 易与 Cl^- 、 HS^- 、 OH^- 等形成离子缔合或配合物, 元素配分模式将随之变化, 这影响着元素循环。Brenan 等^[47]研究了流体-岩石痕量元素的分配系数, 发现俯冲板块中残余的金红石能使流体相中共存的 HFSE(Nb、Ta、Zr、Hf 等)相对于 LILE 发生选择性的亏损, HFSE 在金红石-流体中的分配系数都很大(100 以上), 而其他大半径阳离子(U、Th)的分配系数都较小(小于 1)。Ayers 等^[48]研究了在 $1.5\sim 2.0\text{ GPa}$ 和 1250°C 下多种微量元素在 NaCl 溶液和硅酸盐熔体中的分馏, 发现只有碱金属浓度随 Cl 含量增加而增大, 可能是碱金属

易与 Cl^- 形成离子缔合物的原因。Bureau 等^[49] 利用热液金刚石压腔在 0.83 GPa 和 847℃ 下,研究了 Ba 和 Pb 在 NaCl 溶液和硅酸盐熔体中的分馏。热液金刚石压腔可直接观察到元素在流体/熔体中的反应,分馏达到平衡时,硅酸盐熔体淬火成玻璃。他们利用质子诱导 X 射线发射光谱(μPIXE)分析玻璃中的元素,发现在 Cl 的影响下,Pb 大量进入熔体,而 Ba 偏向进入熔体。Noll 等^[50] 研究发现,高温、还原和酸性热液中,由于 HS^- 、 H_2S 、 OH^- 等配位体影响,B、Pb、As、Sb 比 LILE(包括 U)富集程度更高。以 Pb 为例,在整个地球演化史中,Pb 不断从俯冲板块进入岛弧岩浆源区域,与之同时,太古代末期,地幔中 U 的浓度减小,这可以解释 Pb 在上地幔中亏损、大多数岛弧火山岩与大陆壳中低 U/Pb 值的原因,再循环的俯冲板块深入地幔中,仍保持高的 U/Pb 值,所形成的岩浆进入大洋岛弧玄武岩源区,许多大洋岛弧玄武岩具有 HIMU 的特征。

3 展 望

俯冲带中的水在壳幔演化和物质交换中起重要作用。俯冲带流体中水是最主要的溶剂,主导着流体的行为。沿流体路径,水超过临界态时,水分子短范围有序四面体的紧密性被打破,氢键也遭破坏。硅酸岩在流体中的溶解度增大,并形成硅酸盐多聚物。超临界流体中多聚物的形成解释了在下地壳和上地幔温压条件下硅酸盐溶解度急剧增大的原因,混溶引起的俯冲洋壳部分熔融所形成的富硅熔体与亏损地幔橄辉岩的相互作用导致陆下岩石圈地幔富含 SiO_2 。某些配位元素如 Cl 可与一些难溶元素形成配合物,这可能对许多元素的迁移有关键的影响。

随实验技术的发展,如热液金刚石压腔^[9,48]、固体介质溶解技术^[31]和超临界下水溶液 pH 值测量技术^[51]将提供矿物溶解度和流体成分的基本资料。计算机模拟 MC/MD 的发展将深入了解水的微观结构、几何形状和离子水化等特性。最后,一些新的地球化学工具,如轻元素同位素(如 Li、B)、新的光谱法和 ICP-MS,逐步应用于包裹体、地幔楔捕虏体和岛弧岩浆的研究中,将扩大人们深入认识俯冲带富水流体的作用和岛弧岩浆起源的能力。

参考文献(References):

[1] Fyfe W S, Kerrich R. Fluid and thrusting[J]. Chem. Geol., 1985, 49(1-3): 352-362.

- [2] Belt D R, Rossman G R. Water in the earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals[J]. Science, 1992, 255: 1391-1397.
- [3] van Keken P E. The structure and dynamics of the mantle wedge[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 2003, 215: 323-338.
- [4] Ohtani E, Litasov K, Hosoya T, Kubo T, Kondo T. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone[J]. Physics of the Earth and Planet. Inter., 2004, 143-144: 255-269.
- [5] Abers G A. Seismic low-velocity layer at the top of subducting slabs: Observations, predictions, and systematics[J]. Physics of the Earth and Planet. Inter., 2005, 149 (1-2): 7-29.
- [6] Davies J H. The role of hydraulic fractures and intermediate-depth earthquakes in generating subduction-zone magmatism[J]. Nature, 1999, 398: 142-45.
- [7] Mibe K, Fujii K, Yasuda A. Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge[J]. Nature, 1999, 401: 259-262.
- [8] Scambelluri M, Philippot P. Deep fluids in subduction zones[J]. Lithos, 2001, 55: 213-227.
- [9] Abramson E H, Brown J M. Equation of state of water based on speeds of sound measured in the diamond-anvil cell[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, 68 (8): 1827-1835.
- [10] Bureau H, Keppler H. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: Experimental evidence and geochemical implications[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1999, 165: 187-196.
- [11] Zhang Z, Duan Z. Prediction of the pVT properties of water over wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation[J]. Physics of the Earth and Planetary Inter., 2005, 149(3-4): 335-354.
- [12] Bebout G E. The impact of subduction-zone metamorphism on mantle ocean chemical cycling[J]. Chem. Geol., 1995, 126(2): 191-218.
- [13] Peacock S M. Fluid processes in subduction zones[J]. Science, 1990, 248: 329-337.
- [14] Brodholt J, Wood B. Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high pressures and temperatures[J]. J. Geophys. Res., 1993, 98(B1): 519-536.
- [15] Shaw R W, Brill T B, Clifford A A, Eckert C A, Franck E U. Supercritical water - A medium for chemistry [J]. C&EN., 1991, 69: 26-38.
- [16] Wiryana S, Slutsky L J, Brown J M. The equation of state of water to 200°C and 3.5 GPa; model potentials and the experimental pressure scale[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 1998, 163(1-4): 123-130.
- [17] Kalinichev A G. Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, hydrogen bonding[J]. Rev. Mineral. Geochem., 2001, 42: 83-129.
- [18] Postorino P, Tromp R H, Ricci MA, Soper A K, Neilson G W. The interatomic structure of water at supercritical temperatures[J]. Nature, 1993, 366: 668-670.

- [19] Hoffmann M M, Conradi M S. Are there hydrogen bonds in supercritical water[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 3811—3819.
- [20] Kalinichev A G, Heinzinger K. Molecular dynamics of supercritical water: A computer simulation of vibrational spectra with the flexible B JH potential[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 641—650.
- [21] Kalinichev A G, Churakov S V. Thermodynamics and structure of clusters in supercritical water[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 183—184: 271—278.
- [22] Marcus Y. On transport properties of hot liquid and supercritical water and their relationship to the hydrogen bonding [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 164: 131—142.
- [23] Oelkers E H, Helgeson H C. Multiple ion association in supercritical aqueous solutions of single electrolytes[J]. *Science*, 1993, 261: 888—891.
- [24] Driesner T, Seward T M, Tironi I G. Molecular dynamics simulation study of ionic hydration and ion association in dilute and 1 molal aqueous sodium chloride solutions from ambient to supercritical conditions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62(18): 3095—3107.
- [25] Oparin R D, Fedotova M V, Trostin V N. Influence of temperature on the structure of concentrated aqueous solutions of sodium chloride, studied by the method of integral equations [J]. *Rus. J. General. Chem.*, 2000, 70 (11): 1674—1979.
- [26] Walther J V. Experimental determination and interpretation of the solubility of corundum in H₂O between 350 and 600°C from 0.5 to 2.2 kbar[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61(23): 4955—4964.
- [27] Walther J V. Experimental determination and analysis of the solubility of corundum in 0.1 and 0.5 m NaCl solutions between 400 and 600°C from 0.5 to 2.0 kbar[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 2843—2851.
- [28] Walther J V. Experimental determination and analysis of the solubility of corundum in 0.1 molal CaCl₂ solutions between 400 and 600°C at 0.6 to 2.0 kbar[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66(9): 1621—1626.
- [29] Philippot P, Agrinier P, Scambelluri M. Chlorine cycling during subduction of altered oceanic crust[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, 161(1—4): 33—44.
- [30] Webster J D, Kinzler R J, Mathez E A. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 729—738.
- [31] Newton R C, Manning C E. Experimental determination of calcite solubility in H₂O-NaCl solutions at deep crust/upper mantle pressures and temperatures: Implications for metasomatic processes in shear zones[J]. *Am. Mineral.*, 2002, 87: 1401—1409.
- [32] Manning C E. The chemistry of subduction-zone fluids[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, 223: 1—16.
- [33] Sowerby J R, Keppler H. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H₂O system [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2002, 143: 32—37.
- [34] Thomas R, Webster J D, Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2000, 139: 394—401.
- [35] Stalder R, Ulmer P, Thompson A B, Guenther D. High pressure fluids in the system MgO-SiO₂-H₂O under upper mantle conditions[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2001, 140: 607—618.
- [36] Mysen B O. Interaction between aqueous fluid and silicate melt in the pressure and temperature regime of the earth's crust and upper mantle[J]. *N. Jb. Miner. Ab.*, 1998, 172: 227—244.
- [37] Zotov N, Keppler H. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperature [J]. *Chem. Geol.*, 2002, 184: 71—82.
- [38] Silver E, Kastner M, Fisher A, Morris J D, McIntosh K D, Saffer D M. Fluid flow paths in the middle American Trench and Costa Rica margin[J]. *Geology*, 2000, 27: 679—682.
- [39] Fryer P, Wheat C G, Mottl M J. Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone[J]. *Geology*, 1999, 27: 103—106.
- [40] Becker H, Jochum K P, Carlson R W. Constraints from high-pressure veins in eclogites on the composition of hydrous fluids in subduction zones[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 160: 291—308.
- [41] Manning C E. Fluid composition at the blueschist-eclogite transition in the model system Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-HCl[J]. *Swiss Bull. Mineral. Petrol.*, 1998, 78: 225—242.
- [42] Brenan J M, Shaw H F, Ryerson F J. Experimental evidence for the origin of lead enrichment in convergent-margin magmas[J]. *Nature*, 1995, 378: 54—56.
- [43] Ayers J C, Dittmer S K, Layne G D. Partitioning of elements between peridotite and H₂O at 2.0—3.0 GPa and 900—1100°C, and application to models of subduction zone processes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, 150: 381—398.
- [44] London D. Internal differentiation of rare-element pegmatites: Effects of boron, phosphorus, and fluorine [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 403—420.
- [45] Keppler H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids [J]. *Nature*, 1996, 380: 237—240.
- [46] Stalder R, Foley S F, Brey G P, Brey G P, Horn I. 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 [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 1781—1801.

- [47] Brenan J M, Shaw H F, Ryerson F J, Phinney D L. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(16): 3331-3350.
- [48] Ayers J C, Eggler D H. Partitioning of elements between silicate melt and H₂O-NaCl fluids at 1.5 and 2.0 GPa pressure: Implications for mantle metasomatism[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 (20): 4237-4246.
- [49] Bureau H, Menez B, Khodja H, Daudin L, Gallien J P, Massare D, Shaw C, Metrich N. The partitioning of barium and lead between silicate melts and aqueous fluids at high pressures and temperatures[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 210: 434-440.
- [50] Noll Jr. P D, Newsom H E, Leeman W P, Ryan J G. The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 587-611.
- [51] Sue K, Murata Y, Matsuura Y, Tsukagoshi M, Adschiri T, Arai K. Potentiometric cell for measuring pH of supercritical aqueous solutions[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, 72: 4442-4448.

· 学会之声 ·

中国矿物岩石地球化学学会 2006 年学术会议

活动名称	主办单位	时间	规模 (人)	地点	主要内容
首届亚洲流体包裹体研究国际会议	中国矿物岩石地球化学学会、国家自然科学基金委、南京大学等	5月 26~28	200	南京	热液系统和成矿过程,以及岩浆过程、变质过程、沉积、成藏过程流体作用;构造运动与流体作用;流体包裹体分析实验新技术、新方法;地质流体热力学
第六届国际大陆火山作用学术研讨会	中国矿物岩石地球化学学会、中国科学院、国家自然科学基金委、IAVCEI、广东省科协	5月 14~18	300	广州	地球内部化学:大陆岩石圈的年龄、成分和演化,地幔柱、板块构造和大火成岩省;大陆火山作用:源区特征,岩浆形成,抽提和上升的过程与时间尺度,火山喷发的动力学和潜在灾害,碱性和酸性火山作用,大陆火山作用的环境和资源响应
第二届全国应用地球化学学术讨论会	中国矿物岩石地球化学学会应用地球化学专业委员会;昆明理工大学国土资源工程学院;有色金属矿产地质调查中心西南地质调查所	11月	60~80	昆明	金属矿产资源、油气及能源勘查地球化学;老矿山隐伏矿定位预测地球化学技术与方法;区域地球化学与元素地球化学;矿床地球化学与成矿作用地球化学;环境、生态及农业地球化学;地理信息系统及计算地球化学
全国环境生态地球化学调查与评价研讨会	中国矿物岩石地球化学学会 中国地质大学	5月 20~22	300	武汉	多目标地球化学调查成果交流;土壤与农业地球化学;城市生态与环境地球化学;江河流域生态与环境地球化学;湖泊与近海海域生态与环境地球化学;大气生态与环境地球化学;矿山环境与治理;生态与环境地球化学的新理论、新技术、新方法
第八届陨石学与天体化学学术研讨会	中国矿物岩石地球化学学会陨石学专业委员会、中国科学院地质与地球物理所、中国科学院国家天文台等	12月	80	北海	嫦娥工程研究进展;火星与小行星等的探测;研究动态和发展规划;有效载荷技术方法研究;南极陨石回收和富集机制;我国天体化学与比较行星及其发展规划