

王曙光,刘雅静,宁杰远. 镁橄榄石相变长大率与水含量的关系及亚稳态橄榄石的存在深度. 地球物理学报, 2011, 54(7):1758~1766, DOI:10.3969/j.issn.0001-5733.2011.07.009

Wang S G, Liu Y J, Ning J Y. Relationship between the growth rate of forsterite phase transformation and its water content and the existing depth of metastable olivine. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2011, 54(7):1758~1766, DOI:10.3969/j.issn.0001-5733.2011.07.009

镁橄榄石相变长大率与水含量的关系及 亚稳态橄榄石的存在深度

王曙光¹,刘雅静²,宁杰远³

1 中国地震局地震预测研究所,北京 100036

2 美国伍兹霍尔海洋研究所(WHOD), MA 02543

3 北京大学地球与空间科学学院地球物理学系,北京 100871

摘 要 通过分析镁橄榄石相变长大率方程的指前系数和亥姆霍兹活化能在不同含水条件下的实验拟合值,本文研究了橄榄石相变长大率与水含量的关系. 结果表明含水量较高的镁橄榄石在相变过程中对应较低的亥姆霍兹活化能,而长大率方程中的指前系数几乎是一个与含水量无关的常数. 这个常数的数值在晶界控制长大的晶体相变动力学经典理论中相应于晶界是一层或几层分子的厚度. 亥姆霍兹活化能随水含量的增加而降低的结果既和利用淬火实验得到的结论相一致,也和流变学实验研究的结论相一致. 应用以上结果,我们估算了含水量对亚稳态橄榄石存在深度的影响. 镁橄榄石的亚稳性受到水的影响很大,具体表现是橄榄石到其高压相瓦士利石的动力学相变界面从下压了几十公里到一直下压到 660 km 间断面附近. 地幔橄榄石与镁橄榄石的亚稳性存在差异. 名义上干的地幔橄榄石实验结果显示地幔橄榄石具有更小的亚稳性,相变完成 10% 的深度比镁橄榄石浅了 20 km 左右. 以上结果仍然支持在冷的俯冲带中存在可探测的亚稳态橄榄石楔但很难达到 660 km 间断面深度的结论.

关键词 橄榄石,相变,长大率,含水量,深源地震,俯冲带

DOI:10.3969/j.issn.0001-5733.2011.07.009

中图分类号 P315

收稿日期 2010-09-28,2011-07-06 收修定稿

Relationship between the growth rate of forsterite phase transformation and its water content and the existing depth of metastable olivine

WANG Shu-Guang¹, LIU Ya-Jing², NING Jie-Yuan³

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

2 Department of Geology and Geophysics, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA02543, USA

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

Abstract We investigate the relationship between water content and the parameters in the growth kinetics of forsterite phase transformation, i. e., the pre-exponential factor and the Helmholtz free energy of activation, by analyzing the growth parameters of forsterite separately for water content varying from about 0.08 to 0.5 per cent in weight. Results show that increase of water content only decreases the Helmholtz free energy of activation for growth, while the pre-exponential factor of classical growth rate equation has weak dependence on the water content and

基金项目 国家自然科学基金(41004033),中国地震局地震预测研究所基本科研业务专项(02092413)和高校博士点基金(20100001110032)资助.

作者简介 王曙光,男,1979年生,2008年于北京大学地球与空间科学学院地球物理学系获得理学博士学位,主要从事地球内部物理学方面的研究. E-mail:sgwang@seis.ac.cn

is nearly a constant, of which the value corresponds to an interphase boundary with the thickness of one or a few layers of molecules. This fact is consistent with the observation of quench experiments on olivine and rheological studies. Accordingly, taking this fact as a constraint, we predict the survival depth of metastable forsterite with different water contents. The dynamic phase boundary of forsterite changes from several kilometers below the equilibrium boundary of forsterite phase transformation to almost the 660 km discontinuity. Different from forsterite, mantle olivine has smaller metastability. Under a nominal dry condition, the dynamic phase boundary of mantle olivine is 20 km shallower than that of forsterite. The current result agrees that there might exist detectable extent of metastable olivine in subduction zones although it is difficult to reach the 660-discontinuity.

Keywords Olivine, Phase transformation, Growth rate, Water content, Deep earthquake, Subduction zone

1 引言

地幔橄榄石在海洋岩石圈俯冲过程中的相变涉及到很多的地幔动力学问题, 例如深源地震的形成机制^[1,2], 俯冲带与周围地幔的相互作用等^[3].

根据橄榄石相似矿物, 如硅酸镍、硅酸镁等的实验研究, 人们认为在俯冲过程中, 橄榄石 (olivine) 到其高压相瓦士利石 (wadsleyite) 和林伍德石 (ringwoodite) 的相变过程主要为不连贯的晶面成核和晶界控制的长大^[4~12]. 在冷的俯冲带中, 成核对于橄榄石相变的影响很小^[10]. 因此, 长大成为了对橄榄石相变动力学研究的重点.

物理学界对晶体的相变动力学行为进行了系统研究. 在经典理论中, 晶界控制的长大率 Y 是温度 T 和压强 P 的函数, 表示如下^[13]

$$Y(T, P) = k_0 T \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)\right], \quad (1)$$

或者等效地表示为

$$Y(T, P) = k_0 T \exp\left(-\frac{\Delta F_a + PV^*}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)\right], \quad (2)$$

其中, k_0 是指前系数, R 是摩尔气体常数, ΔG_a 是摩尔吉布斯活化能, $\Delta F_a (= \Delta G_a - PV^*)$ 是摩尔亥姆霍兹活化能. ΔG_d 是摩尔吉布斯驱动力^[11,14]. V^* 是活化体积, 通常表示为常数或压强的函数^[10,15]:

$$V^* = V_0^* (1 + PK'_c/K_c)^{-1/K'_c}, \quad (3)$$

其中 V_0^* 是零压强下的活化体积, K_c 是空位的有效等压体积模量, K'_c 是 K_c 关于压强的导数. 方程(1)中的参数 k_0 和 ΔG_a , 通过应用方程(1)拟合长大率

的实验数据得到. 类似地, 参数 k_0 , ΔF_a 和 V^* (或者 V_0^*), 通过应用方程(2)(或者同方程(3)一起)拟合长大率的实验数据得到.

指前系数 k_0 ^[13,16]:

$$k_0 = \frac{\delta k}{h}, \quad (4)$$

其中, k 是玻耳兹曼常数, h 是普朗克常量. 在传统的理论工作中^[16,17], δ 被解释为相变过程中不同相晶体之间的晶面厚度, 对于晶体相变, δ 是分子尺度的量级^[17]. 通常, 指前系数 k_0 被设定为常数, 通过拟合实验室的长大率数据确定. 因为缺乏高质量的原位实验数据, 过去很难准确利用实验资料确定橄榄石的长大动力学参数^[8~10].

最近, 一系列包括含水量定量测量的高质量镁橄榄石原位实验表明, 水可以极大地提高相变过程中橄榄石的长大率^[11,18]. 针对其影响机理, 人们做了进一步探索研究. Hosoya 等^[12]先验地假设水对长大率的影响只在于长大率方程的指前系数, 并以指数的形式引入橄榄石的长大率方程:

$$Y(T, p, C_{OH}) = ATC_{OH}^n \exp\left(-\frac{\Delta F_a + pV^*}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)\right], \quad (5)$$

其中 A 被定义为新的待定指前系数, C_{OH} 是羟基的含量, n 是 C_{OH} 的指数项. n , V^* 和 ΔF_a 通过应用方程(5)拟合长大率数据得到.

Wang 和 Ning^[19]指出 Hosoya 等^[12]的假设需要进一步验证, 并认为水对长大率的影响更可能表现为对活化能的影响. 随后, Diedrich 等^[20]基于淬火实验结果对公式(5)提出了质疑, 同样认为水对长大率的影响主要表现为对活化能的影响.

本文利用同一研究组一系列具有含水量观测数值的长大率原位实验结果,基于经典的长大动力学理论,分别拟合不同含水量的长大率,探讨水对长大率的影响方式.结果表明增加含水量只降低长大率方程中的亥姆霍兹活化能,而指前系数几乎是一个与含水量无关的常数.应用这一结论,我们进一步估算了亚稳态橄榄石的存在深度.

2 数据分析

考虑到淬火切片实验与原位 X 光衍射实验间可能存在的系统误差,以及目前淬火实验的数据点较少,并且原位实验数据能够较准地约束长大动力学参数的事实,本文采用目前已发表的具有含水量

测量值的原位实验数据(如表 1 所示)确定水的影响方式.我们根据镁橄榄石样品中的含水量^[11,12],将目前的长大率原位数据分为三组,对应水的质量分数分别为约 0.08%,0.3%和 0.5%;进而应用得到的活化体积和长大率方程(2)对不同含水量的数据分别进行最小二乘拟合,得到不同含水量条件下长大率方程的指前系数和亥姆霍兹活化能.这样可以有效避免人为假设可能导致的对实验数据的错误解释.

2.1 活化体积 V^* 的确定和长大动力学参数的拟合

为了确定指前系数和活化能,传统上人们将活化体积及压强作为已知项代入长大率方程(2),并做如下转换后对实验数据进行拟合:

表 1 确定长大率参数的实验数据及实验条件

Table 1 Experimental condition and data used in the determination of growth rate parameters

实验样品	温度 $T/^\circ\text{C}$	压强 P/GPa	水的质量分数(%)	长大率 $Y/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	来源
Ni_2SiO_4	925	3.7	nominal dry	$7.8 \times 10^{-9} (5.5 \times 10^{-9} \sim 9.3 \times 10^{-9})$	[7]
Ni_2SiO_4	825	3.6	nominal dry	$1.7 \times 10^{-9} (1.3 \times 10^{-10} \sim 2.2 \times 10^{-9})$	[7]
Ni_2SiO_4	870	3.6	nominal dry	$9.6 \times 10^{-9} (5.8 \times 10^{-9} \sim 1.8 \times 10^{-8})$	[7]
Ni_2SiO_4	980	3.6	nominal dry	$1.2 \times 10^{-6} (4.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6})$	[7]
Mg_2SiO_4	1100	13.6	0.0720 (± 0.0069)	$2.6 \times 10^{-9} (1.6 \times 10^{-9} \sim 3.7 \times 10^{-9})$	[11]
Mg_2SiO_4	1050	13.9	0.0662 (± 0.0069)	$1.4 \times 10^{-9} (7.8 \times 10^{-10} \sim 1.9 \times 10^{-9})$	[11]
Mg_2SiO_4	1050	13.5	0.0732 (± 0.0028)	$2.2 \times 10^{-10} (1.3 \times 10^{-10} \sim 3.2 \times 10^{-10})$	[11]
Mg_2SiO_4	1035	15.6	0.0729 (± 0.0037)	$2.1 \times 10^{-9} (1.2 \times 10^{-9} \sim 3.0 \times 10^{-9})$	[11]
Mg_2SiO_4	1000	13.7	0.0770 (± 0.0045)	$8.5 \times 10^{-10} (5.0 \times 10^{-10} \sim 1.2 \times 10^{-9})$	[11]
Mg_2SiO_4	980	13.4	0.0856 (± 0.0093)	$1.5 \times 10^{-10} (9.0 \times 10^{-11} \sim 2.1 \times 10^{-10})$	[11]
Mg_2SiO_4	930	15.3	0.0701 (± 0.0055)	$8.4 \times 10^{-11} (5.0 \times 10^{-11} \sim 1.2 \times 10^{-10})$	[11]
Mg_2SiO_4	890	15.8	0.0728 (± 0.0044)	$2.4 \times 10^{-11} (1.4 \times 10^{-11} \sim 3.3 \times 10^{-11})$	[11]
Mg_2SiO_4	850	14.5	0.1241 (± 0.0188)	$1.1 \times 10^{-11} (6.5 \times 10^{-12} \sim 1.5 \times 10^{-11})$	[11]
Mg_2SiO_4	900	15.2	0.3884 (± 0.0388)	$7.0 (\pm 4.9) \times 10^{-9}$	[12]
Mg_2SiO_4	810	14.2	0.5000 (± 0.0622)	$2.4 (\pm 1.6) \times 10^{-9}$	[12]
Mg_2SiO_4	730	14.5	0.2063 (± 0.0741)	$3.1 (\pm 2.0) \times 10^{-11}$	[12]
Mg_2SiO_4	900	15.1	0.3626 (± 0.0615)	$4.5 (\pm 1.5) \times 10^{-9}$	[12]
Mg_2SiO_4	830	14.3	0.2176 (± 0.0677)	$6.7 (\pm 2.5) \times 10^{-10}$	[12]
Mg_2SiO_4	820	14.3	0.2907 (± 0.0487)	$6.5 (\pm 2.1) \times 10^{-10}$	[12]
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	900	18	nominal dry	$1.8 (\pm 0.6) \times 10^{-10}$	[21]
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	1000	18	nominal dry	$9.4 (\pm 1.6) \times 10^{-10}$	[21]
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	1100	18	nominal dry	$2.7 (\pm 0.5) \times 10^{-8}$	[21]
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	700	18	0.0289 (± 0.0072)	$2.3 (\pm 0.6) \times 10^{-11}$	[20]
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	900	18	0.0289 (± 0.0072)	$1.6 (\pm 0.6) \times 10^{-9}$	[20]
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	1100	18	0.0289 (± 0.0072)	$1.5 (\pm 0.3) \times 10^{-7}$	[20]

$$\ln Y'' = \ln k_0 - \Delta F_a / RT, \quad (6)$$

其中,

$$Y'' \equiv Y' \exp(\rho V^* / RT),$$

$$Y' \equiv \left(\frac{Y}{T}\right) / \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)\right].$$

利用不同含水条件下的实验数据分别对(6)式进行拟合,不仅可以确定(6)式中 k_0 和 ΔF_a 随水含量的变化关系,同时可以验证(5)式的适用性. 在以下的数据分析中,我们将表 1 中的实验数据,长大率 Y ,进一步变换为变量 Y'' ,对方程(6)进行最小二乘拟合,得出原位实验中,不同含水量的橄榄石长大率方程中的指前系数以及活化能. 需要说明的是,以上检验同样适用于 Hosoya 等^[12]的长大率方程(5),因为用 AC_{OH}^n 置换 k_0 ,方程(5)同样可以类似地转换为方程(6).

应用上述的数据分组方式,我们首先确定水的质量分数为 0.08% 和 0.3% 的两组镁橄榄石的活化体积:假定活化体积的形式,给定不同的活化体积参数 (V^* 或者 V_0^*),应用方程(6)拟合指前系数 k_0 和摩尔亥姆霍兹活化能 ΔF_a . 当拟合误差最小时,活化体积在相应形式下的取值即为所求.

结果表明,活化体积如果采取方程(3)的形式,对于水的质量分数为 0.08% 和 0.3% 的镁橄榄石长大率数据,最优的 V_0^* 值分别为 14.6 cm^3 和 12.0 cm^3 . 对应的拟合标准差为 5732 和 1529. 活化体积如果取为常数,对于水的质量分数为 0.08% 和 0.3% 的镁橄榄石长大率数据,最优的 V^* 值分别为 1.9 cm^3 和 1.4 cm^3 . 对应的拟合标准差为 5721 和 1531. 活化体积 $V^* = 0$ 等价于方程(3)中 $V_0^* = 0$ 及 $\Delta G_a = \Delta F_a$ 是常数. 对应的拟合标准差为 5862 和 1582. 针对目前原位实验的长大率数据,这三种形式的最优值所对应的拟合误差十分相近,为了进一步考察活化体积的可能影响,在下面的讨论中,我们将同时应用活化体积为零、常数或者方程(3)的形式. 具体的活化体积参数数值,对于水的质量分数为 0.08% 和 0.3% 的镁橄榄石,直接采用上述的最优值;对于水的质量分数为 0.5% 的镁橄榄石以及地幔橄榄石,因不能独立确定活化体积参数,所以采用水的质量分数为 0.08% 和 0.3% 的镁橄榄石对应的活化体积参数的平均值.

2.2 $\ln Y''-1/T$ 的线性关系和湿的长大率数据的可靠性

我们首先需要检验不同含水条件下 $\ln Y''$ 和 $1/T$ 是否存在线性关系,以检验经典长大动力学理

论的适用性. 根据以上讨论,我们分别取活化体积为零、常数或者方程(3)的形式,拟合 $\ln Y''-1/T$ 直线. 当采用 $V^* = 0$ 时,水的质量分数为 0.3% 和 0.08% 的镁橄榄石数据的拟合直线的标准差分别为 0.0057 和 0.0126;当活化体积取为常数时,水的质量分数为 0.3% 和 0.08% 的镁橄榄石数据的拟合标准差分别为 0.0054 和 0.0135;当活化体积取为方程(3)的形式时,水的质量分数为 0.3% 和 0.08% 的镁橄榄石数据的拟合标准差分别为 0.0062 和 0.0159. 如此小的拟合标准差表明,对确定的含水量,方程(6)中的 $\ln k_0$ 和 ΔF_a 都是常数,线性关系是成立的.(水的质量分数 0.5% 的镁橄榄石数据因为只有一个数据点,无法进行拟合.)

水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石长大率数据展现出更好的线性关系,但似乎与如下的判断相矛盾:①水的加入将增加长大动力学的复杂性;②对于含水量大的实验,其含水量的测量误差更大(见表 1),所以含水量大的实验数据点似乎应该更多地偏离 $\ln Y''-1/T$ 的线性关系. 不过,从以下几点来看水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石长大率数据具有更好的线性关系也是可以理解的.

首先,温度的误差对含水量小的数据的线性关系影响更大. 图 1a 显示,水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石样品的长大率数据对应的 $\ln Y''-1/T$ 拟合直线的斜率更大(绝对值更小),因此温度的测量误差对含水量小的样品的长大率影响更大;同样的温度测量误差,会使得含水更多的橄榄石表现出更好的 $\ln Y''-1/T$ 线性关系.

其次,含水量的误差对含水量小的数据的线性关系影响更大. 图 1a 同时显示,水的质量分数约为 0.08% 的这组数据的拟合直线,与水的质量分数约为 0.3% 的这组数据拟合直线的距离,明显比水的质量分数约为 0.3% 与水的质量分数约为 0.5% 的数据拟合直线的距离更大. 近乎相同的含水量差别,其间的距离相差近两倍. 这表明,当矿物含水量小时,含水量的误差对于长大率的影响更大,这将部分地抵消含水量大时,含水量误差大对 $\ln Y''-1/T$ 线性关系的影响.

最后,水的质量分数为 0.08% 的这组镁橄榄石数据具有更多的高温数据而带来更大的不确定性. 高温实验因为相变速度快,温度变化对相变过程影响更大,路径效应也更明显,水的质量分数为 0.08% 的这组镁橄榄石实验数据会有更大的不确定性.

考虑到水的质量分数为 0.3% 的这组镁橄榄石

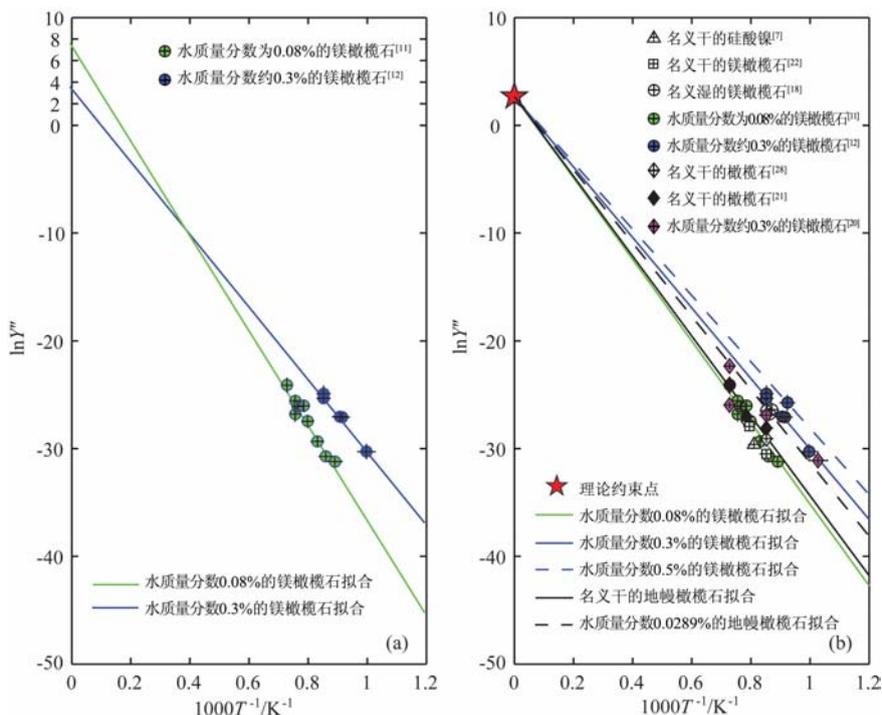


图 1 长大率数据及长大率参数的确定

(a) 无约束拟合; (b) 加约束拟合.

$\ln Y''$ 定义为 $\ln k_0 - \Delta G_a/RT$. 活化体积设为 0. 拟合所用的数据为: 绿色圆圈, Kubo 等^[12]; 蓝色圆圈, Hosoya 等^[12]; 其他参考数据: 黑色圆圈, Kubo 等^[18]; 黑色三角形, Brearley 等^[7]; 黑色方块, Kubo^[22] 的原位实验结果. 空心菱形, Liu 等^[28]; 实心菱形, 考虑了形核潜伏期后 Mosenfelder 等^[21] 对 Liu 等^[28] 的修正结果; 粉色菱形, Diedrich 等^[20]; 红色五角星是理论约束点. 绿实线: 对水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石数据的拟合; 蓝实线: 对水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石数据的拟合; 蓝色虚线: 对应于水的质量分数为 0.5% 的镁橄榄石数据的拟合线; 黑色实线: 对名义干的地幔橄榄石的拟合; 黑色虚线: 对水的质量分数为 0.0289% 的地幔橄榄石数据的拟合.

Fig. 1 Growth rate data and their fitting lines

(a) Best-fitting without any constraint; (b) Best-fitting with a theoretical constraint.

$\ln Y''$ is defined as $\ln k_0 - \Delta G_a/RT$ and the activation volume is set as zero. Data sources used in best-fitting: green circles, Kubo et al. ^[12]; blue circles, Hosoya et al. ^[12]; Other data: black circles, Kubo et al. ^[18]; black triangles, Brearley et al. ^[7]; black squares, in situ experiments of Kubo ^[22]; open diamonds, Liu et al. ^[28]; solid diamonds, Mosenfelder et al. ^[21]; pink diamonds, Diedrich et al. ^[20]; Red star is the theoretical constraint point. Solid green line: fitting to the data of the forsterite with water content of 0.08% in weight; solid blue line: fitting to the data of the forsterite with water content of 0.3% in weight; dashed blue line: fitting to the data of the forsterite with water content of 0.5% in weight; solid black line: fitting to the data of nominal dry olivine; dashed black line: fitting to the data of the olivine with water content of 0.0289% in weight.

长大率数据所展现的更好的线性关系,同时考虑到低温实验数据更适合研究物理条件相类似的俯冲过程中橄榄石的相变动力学行为,本文将主要应用这组相变动力学数据来进一步确定长大率参数.

2.3 动力学参数 $\ln k_0$ 和 ΔF_a 的估算

确立了 $\ln Y''$ 和 $1/T$ 的线性关系以及经典长大动力学理论的适用性后,通过考察 $\ln Y''-1/T$ 拟合直线的截距与水含量的关系,我们可以检查方程(2)和方程(5)哪一个更为合理,进一步确定水对提高橄榄石长大率的影响机理. 如果方程(2)更合理,水含量的差异不会对拟合直线的截距产生很大影响,也就是说指前系数接近常数,水的主要作用在于降低活

化能;反之,如果截距随着水含量的增加而明显变大,而活化能接近常数,则表明水的主要作用在于影响指前系数.

当活化体积 V^* 采用方程(3)的形式,常数或者 $V^* = 0$, 指前系数拟合值如表 2 所示. 水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石数据的指前系数拟合值接近于水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石数据的拟合值,而且随水含量的增加反而略有减小. 这明显不同于方程(5)所预测的结果.

Ni_2SiO_4 和 Mg_2SiO_4 的分子直径大约为 0.70 nm, 晶界厚度为一层分子时,对应于 $\ln k_0 = 2.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (为了对比,原位相变动力学测量数据得到的 Ni_2SiO_4

的拟合结果^[7]也列于表 2)。各种原位实验数据(包括 Ni_2SiO_4 的数据)的拟合值和理论值接近,并且水的质量分数为 0.3% 的 Mg_2SiO_4 数据拟合的指前系数 $\ln k_0$ 的数值与理论值十分接近. 考虑到实验误差的影响,我们据此推测晶界厚度 δ 的量级可能是一层或几层分子. 指前系数 k_0 为常数,是一个与晶界厚度 δ 为一层或几层分子相对应的常数. 对于晶体相变,这个距离就应该是分子尺度的量级^[17]:晶体的定向排列特征不允许其间有大量非定向排列的分子存在. 当然,对于过量的水存在的情形,相变机制已经有所变化,情况可能会有所不同^[23].

同时,表 2 显示,摩尔亥姆霍兹活化能明显地随含水量的增加而降低. 这既和 Diedrich 等^[20]的结论相一致,也和流变学的观测结果相一致^[24~26].

以上两方面的拟合结果表明水对长大率的影响主要体现在对摩尔亥姆霍兹活化能的影响上:含水量增加,摩尔亥姆霍兹活化能减小.

基于以上讨论,在下面的相变动力学计算中,我们设定 $\ln k_0 = 2.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 这时唯一需要拟合的参数是摩尔亥姆霍兹活化能 ΔF_a . 我们用 Mosenfelder 等^[21]的数据表示名义干的地幔橄榄石,结合 Diedrich 等^[20]水的质量分数为 0.0289% 的地幔橄榄石数据,同时考虑活化体积取为零、常数或者方程(3)的形式,分别计算了地幔橄榄石在这两种含水条件下的摩尔亥姆霍兹活化能 ΔF_a . 水的质量分数分别为约 0.08%, 0.3% 和 0.5% 的镁橄榄石,以及名义干的、水的质量分数为 0.0289% 的地幔橄榄石数据对应的 ΔF_a 表示在表 3 中. 同时,图 1b 以活化体积取为

零的情形为例给出了用以确定摩尔亥姆霍兹活化能的实验点及长大率的拟合直线.

设定 $\ln k_0 = 2.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 进一步地,我们可以确定每一个实验点的摩尔亥姆霍兹活化能,计算结果以活化体积等于零的情况为例展示于图 2. 图 2 不仅显示摩尔亥姆霍兹活化能明显地随含水量的增加而降低的规律,而且进一步能显示出含水量和 ΔF_a 的关系很可能是一种非线性关系. 相对于水的质量分数为 0.3% 的情况,水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石 ΔF_a 对于含水量的变化更为敏感. 在水的质量分数为 0.3% 的状况下,0.2% 的水的质量分数变化,引起亥姆霍兹活化能的变化小于 20 kJ/mol. 但是在水的质量分数为 0.08% 的情况下,只要 0.05% 水的质量分数的变化,就可以导致亥姆霍兹活化能远大于 20 kJ/mol 的变化. 从另外一个角度说明水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石的相变动力学实验结果与水的质量分数为 0.3% 的相比,前者受含水量的影响更大.

3 含水量对亚稳态橄榄石存在深度的影响

基于上节的结果,我们估算了镁橄榄石的亚稳性. 为了便于比较,相变动力学计算中采取和 Hosoya 等^[12]相同的参数. 颗粒粒度为 5 mm. 镁橄榄石与其高压相瓦士利石的相边界应用 Morishima 等^[27]的结果. 俯冲带垂直俯冲速度为 12 cm/a. 地幔中 660 km 深的温度和温度梯度分别为 873 K 和 0.6 K/km.

表 2 指前系数对数和摩尔亥姆霍兹活化能的拟合值

Table 2 Fitting of the pre-exponential factor and the Helmholtz free energy of activation

	指前系数对数 $\ln k_0$ 的拟合值 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$			摩尔亥姆霍兹活化能 ΔF_a 拟合值 kJ/mol		
	Mg_2SiO_4 水的质量 分数为 0.08%	Mg_2SiO_4 水的质量 分数为 0.3%	Ni_2SiO_4	Mg_2SiO_4 水的质量 分数为 0.08%	Mg_2SiO_4 水的质量 分数为 0.3%	Ni_2SiO_4
$V^* = 0$	7.6 ± 2.6	3.6 ± 4.4	8.9 ± 5.7	366 ± 26	280 ± 40	319 ± 55
$V^* = \text{常数}$	6.5 ± 3.0	4.6 ± 5.0	—	337 ± 31	270 ± 46	—
V^* (方程(3))	6.6 ± 3.8	4.9 ± 6.3	12.6 ± 7.5	280 ± 40	231 ± 58	323 ± 73

表 3 摩尔亥姆霍兹活化能的拟合值(单位:kJ/mol)

Table 3 Fitting results of the molar Helmholtz free energy of activation (Unit:kJ/mol)

	Mg_2SiO_4 水的 质量分数 0.08%	Mg_2SiO_4 水的 质量分数 0.3%	Mg_2SiO_4 水的 质量分数 0.5%	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 名义干的	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 水的 质量分数 0.0289%
$V^* = 0$	314 ± 4	272 ± 5	256 ± 14	308 ± 6	283 ± 6
$V^* = \text{常数}$	287 ± 4	251 ± 5	233 ± 14	278 ± 6	253 ± 6
V^* (方程(3))	239 ± 4	210 ± 5	188 ± 14	234 ± 6	209 ± 6

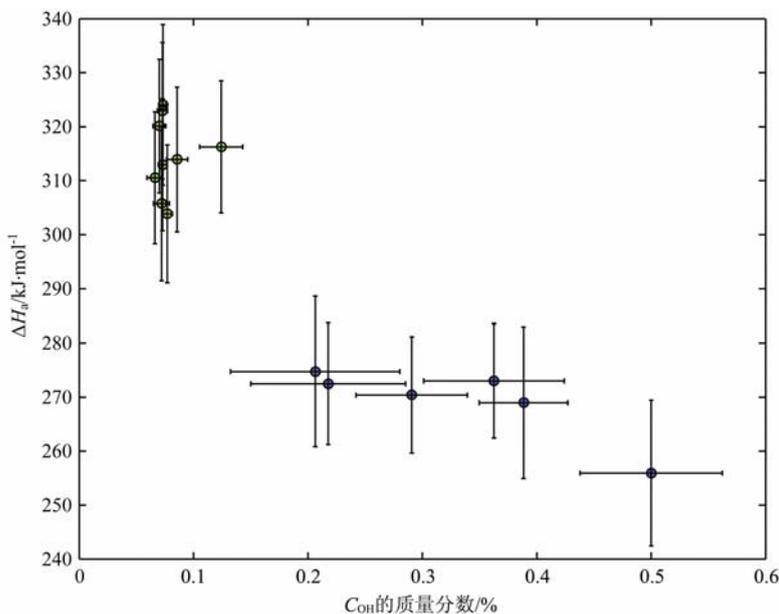


图 2 对不同含水量实验的亥姆霍兹活化能拟合结果

活化体积取为零. 绿色圆点为于 Kubo 等^[12]的数据, 蓝色圆点为 Hosoya 等^[13]的数据.

目前的数据不足以确定亥姆霍兹自由能和含水量的解析关系.

Fig. 2 Refined values of Activation energy of the runs with quantitative water content measurements

The activation volume is set as zero. Green dots are from Kubo et al. ^[12]. Blue dots are from Hosoya et al. ^[13].

Current data set could not describe the exact relationship between activation and water content.

从图 3 可以看到镁橄榄石的亚稳性受到水的影响很大, 动力学相变界面从只下压了几十公里到一直下压到 660 km 间断面附近. 本文的指前系数不受含水量影响的长大率公式与 Hosoya 等^[12]的含水量影响体现在指前系数的长大率公式对镁橄榄石的亚稳性的估算有显著的不同. 相较于 Hosoya 等^[12]的结果, 当活化体积等于零时, 本文的计算显示具有镁橄榄石较小的亚稳性: 相变完成 10% 的深度, 水的质量分数为 0.5% 和 0.3% 时, 本文的结果比 Hosoya 等^[12]的预测分别浅了约 40 km 和 50 km, 当水的质量分数为 0.08% 时, 本文的结果比 Hosoya 等^[12]的结果浅了约 70 km. 同时, 活化体积也有一定的影响. 当活化体积用方程 (3) 进行计算时, 体现了含水量对镁橄榄石亚稳性有更大影响的特点: 在相变完成 10% 的深度上, 水的质量分数为 0.5% 和 0.3% 时, 本文的结果比 Hosoya 等^[12]的预测分别浅了约 40 km 和 60 km, 比活化体积取为零的时候带来的变化更大; 但当水的质量分数为 0.08% 时, 本文的深度结果比 Hosoya 等^[12]的浅了约 50 km, 比活化体积取为零的时候带来的变化更小.

应用直接拟合的指前系数和亥姆霍兹活化能 (表 2 和图 1a) 进行的相变动力学计算结果, 同应用理论的指前系数和拟合的亥姆霍兹活化能 (表 3 和

图 1b) 的相变动力学计算结果存在差异: 水的质量分数为 0.08% 和水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石相变动力学过程, 应用拟合的指前系数预测的相变过程, 比应用理论的指前系数预测的相变过程分别深了约 70 km 和 10 km. 存在以上差异, 一方面说明指前系数的变化对相变动力学的影响比水的影响要小, 另一方面也说明对指前系数的确定是重要的, 这依赖于更多的高精度的原位实验数据.

最后, 假设地幔橄榄石和镁橄榄石在相变的长大过程中, 晶界厚度的量级一致, 且设定 $\ln k_0 = 2.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 类似地, 根据 Liu 等^[28]的实验数据, 并考虑到 Mosenfelder 等^[21]对其数据的重新解释, 我们可以拟合 $(\text{Mg}_{0.89}\text{Fe}_{0.11})_2\text{SiO}_4$ 橄榄石的长大率方程参数. 地幔橄榄石到其高压相瓦士利石的相边界采用 Katsura 等^[29]的结果, 并且考虑水对于相边界的影响^[30]. 当活化体积 $V_0^* = 0$ 常数, 或者方程 (3) 的形式时, 拟合的亥姆霍兹自由能分别表示在表 3 中. 地幔橄榄石的亚稳性也展示于图 3 中. 水的影响是显而易见的. 很明显, 地幔橄榄石与镁橄榄石的亚稳性存在差异. 从图 1b 中地幔橄榄石和镁橄榄石拟合直线的相对位置来看, 名义干的地幔橄榄石与水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石更为相近, 也就是地幔橄榄石具有更小的亚稳性. 当活化体积取为

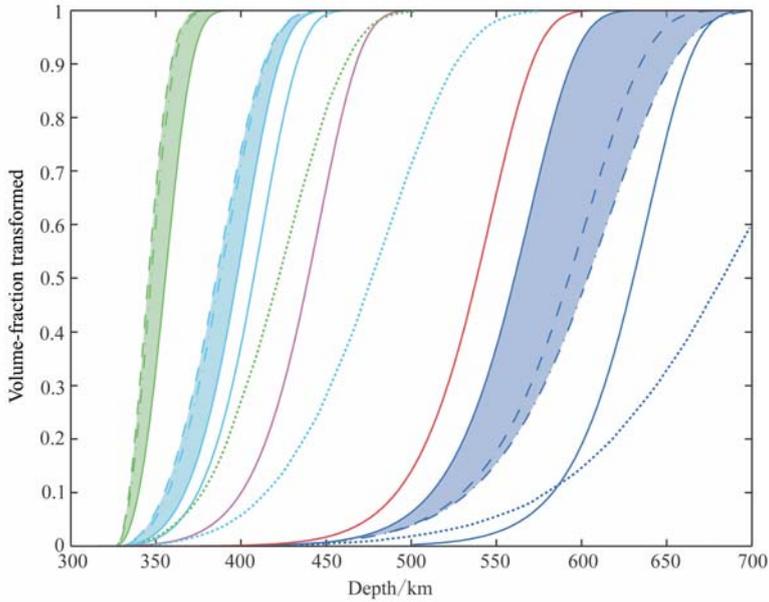


图 3 不同含水量的镁橄榄石和地幔橄榄石在冷的俯冲带中的亚稳态存在深度

计算中的参数为:地幔中 660km 深度的温度为 873 K, 温度梯度为 0.6 K/km, 俯冲带的垂直俯冲速度为 12 cm/a. 虚线(或点划线)和细实线包络的阴影区为本文结果(应用表 3 的参数), 点线为 Hosoya 等^[12]的结果, 其中虚线是当活化体积取为压强的函数时的计算结果, 点划线是当活化体积取为常数时的计算结果, 细实线是当活化体积取为零时的计算结果. 粗实线为直接应用指前系数和亥姆霍兹活化能的拟合值进行计算的计算结果(为应用表 2 的参数). 绿色、青色、蓝色分别对应于镁橄榄石水的质量分数为 0.5%, 0.3% 和 0.08%. 粉红色、红色分别对应于地幔橄榄石的水的质量分数为 0.0289%, 以及名义干的条件.

Fig. 3 Forsterite and olivine transformations with different water contents in a cold slab

The temperature at 660 km of 873 K, the thermal gradient of 0.6 K/km, and the vertical subduction speed of 12 cm/a are used in the computation. The shadow areas enclosed by dashed lines (dot-dash line) and thin solid lines are present results, dot lines are from Hosoya et al. ^[13]. Dashed lines, dot-dash line, and solid lines respectively correspond to the activation volume as function of pressure, as constant, and as zero (Table 3). Thick lines represent the parameters in use directly from the fittings to experimental data (Table 2). Green, cyan, and blue are respectively those of forsterite with the water contents of 0.5%, 0.3% and 0.08% in weight. Pink and red lines relate to olivine with water content of 0.0289% in weight and nominal dry condition.

零时, 地幔橄榄石相变完成 10% 的深度比镁橄榄石浅了 20 km 左右. 另外, 从图 1b 中地幔橄榄石和镁橄榄石拟合直线的相对位置来看, 水的质量分数为 0.0289% 的地幔橄榄石与水的质量分数为 0.3% 的镁橄榄石相距较远, 也就是地幔橄榄石和镁橄榄石同种含水量条件下的实验数据不能直接比较. 但从名义干的地幔橄榄石的存在深度浅于水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石来看, 地幔橄榄石的亚稳性小于镁橄榄石.

4 结 语

本文研究了水对橄榄石相变长大率的影响. 数据分析表明, 水的质量分数不同的三组镁橄榄石的长大率数据都展示了 $\ln Y''$ 和 $1/T$ 稳定的线性关系. 这意味着一定的含水量条件下, $\ln k_0$ 和 ΔF_a 是常数. 更重要的是, 本文的研究表明 $\ln k_0$ 接近常数 $2.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 意味着晶界厚度的量级是一层或几层橄榄石分子厚

度. 同时, 本文的拟合结果表明, 与长大率指前系数基本上不受水含量的影响不同, 摩尔亥姆霍兹活化能 ΔF_a 明显地随着水含量的增加而下降. 这既和 Diedrich 等^[20] 利用淬火实验得到的结论相一致, 也和流变学实验得到的结果相一致^[24~26].

镁橄榄石的亚稳性受到水的影响很大, 动力学相变界面从只下压了几十公里到一直下压到上下地幔的分界面附近. 而地幔橄榄石与镁橄榄石的亚稳性存在差异: 名义干的地幔橄榄石的结果与水的质量分数为 0.08% 的镁橄榄石结果相比, 地幔橄榄石具有更小的亚稳性, 当活化体积取为零时, 相变完成 10% 的深度比镁橄榄石浅了约 20 km.

目前的结果表明, 冷的俯冲带中存在可探测的亚稳态橄榄石楔, 但是亚稳态橄榄石很难达到 660 km 间断面的深度, 这同以前不考虑水的影响时进行相变动力学计算的结论^[14]是一致的.

致 谢 在论文完成过程中, 和 D. Rubie 教授、F. Marton 教授、T. Kubo 教授、J. Mosenfelder 教授、

景志成博士等进行了有益的讨论. 匿名审稿人提出的中肯的修改意见亦对本文有所帮助. 在此一并表示感谢.

参考文献(References)

- [1] Green H W, Burnley P C. A new self-organizing mechanism for deep-focus earthquakes. *Nature*, 1989, **341**(6244): 733~737
- [2] Kirby S H, Stein S, Okal E A, et al. Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere. *Rev. Geophys.*, 1996, **34**(2): 261~306
- [3] Schelming H, Monz R, Rubie D C. The influence of olivine metastability on the dynamics of subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, **165**(1): 55~66
- [4] Burnley P C, Green H W. Stress dependence of the mechanism of the olivine-spinel transformation. *Nature*, 1989, **338**(6218): 753~756
- [5] Burnley P C. The effect of nonhydrostatic stress on the olivine-spinel transformation in magnesium germanate [Ph. D. thesis]. Davis: University of California, 1990. 187
- [6] Rubie D C, Tsuchida Y, Yagi T, et al. An in situ X ray diffraction study of the kinetics of the Ni_2SiO_4 olivine-spinel transformation. *J. Geophys. Res.*, 1990, **95**(B10): 15829~15844
- [7] Brearley A J, Rubie D C, Ito E. Mechanisms of the transformations between the α , β and γ polymorphs of Mg_2SiO_4 at 15 GPa. *Phys. Chem. Miner.*, 1992, **8**: 343~358
- [8] Fujino K, Irifune T. TEM studies on the olivine to modified spinel transformation in Mg_2SiO_4 . In: Syono Y, Manghnani M H, eds. High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences. Terra: AGU, 1975
- [9] Brearley A J, Rubie D C. Transformation mechanisms of San Carlos olivine to $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ β -phase under subduction zone conditions. *Phys. Earth Planet. Int.*, 1994, **86**(1-3): 45~67
- [10] Rubie D C, Ross C R II. Kinetics of the olivine-spinel transformation in subducting lithosphere: experimental constraints and implications for deep slab processes. *Phys. Earth Planet. Int.*, 1994, **86**(1-3): 223~241
- [11] Kubo T, Ohtani E, Funakoshi K I. Nucleation and growth kinetics of the $\alpha\beta$ transformation in Mg_2SiO_4 determined by in situ synchrotron powder X-ray diffraction. *Am. Miner.*, 2004, **89**: 285~293
- [12] Hosoya T, Kubo T, Ohtani E, et al. Water controls the fields of metastable olivine in cold subducting slabs. *Geophys. Res. Lett.*, 2005, **32**: L17305, doi: 10.1029/2005GL023398
- [13] Turnbull D. Phase Transformations in Metal and Alloys. In: Seitz F, Turnbull D, eds. Phase Change, in Solid State Physics, vol. 3. New York: Elsevier, 1956
- [14] Jing Z C, Ning J Y, Wang S G, et al. Phase and thermal structures of the subduction zones. *Geophys. Res. Lett.*, 2002, **29**(22): 2045
- [15] O'Connell R J. On the scale of mantle convection. *Tectonophysics*, 1977, **38**(1-2): 119~136
- [16] Christian J W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part I: Equilibrium and General Kinetic Theory. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1975. 449
- [17] Porter D, Easterling K. Phase Transformations in Metal and Alloys. New York: Chapman and Hall, 1975
- [18] Kubo T, Ohtani E, Kato T, et al. Effects of water on the α - β transformation kinetics in San Carlos olivine. *Science*, 1998, **281**(5373): 85~87
- [19] Wang S G, Ning J Y. Kinetics of olivine phase transformation and the role of water. Eos Trans. AGU, Fall Meet. Suppl., Abstract, DI53A-1105. 2007, **88**(52)
- [20] Diedrich T, Sharp T G, Leinenweber K, et al. The effect of small amounts of H_2O on olivine to ringwoodite transformation growth rates and implications for subduction of metastable olivine. *Chem. Geol.*, 2007, **262**(1-2): 87~99
- [21] Mosenfelder J L, Marton F C, Ross C R II, et al. Experimental constraints on the depth of olivine metastability in subducting lithosphere. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2001, **127**(1-4): 165~180
- [22] Kubo T. Transformation kinetics in the earth's interior. *Rev. High Press. Sci. Technol.*, 1999, **9**: 26~33
- [23] Ando J I, Tomioka N, Matsubara K, et al. Mechanism of the olivine-ringwoodite transformation in the presence of aqueous fluid. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, **33**(6): 377~382
- [24] Jung H, Karato S I. Water-induced fabric transitions in olivine. *Science*, 2001, **293**(5534): 1460~1463
- [25] Karato S I, Jung H. Effects of pressure on high-temperature dislocation creep in olivine. *Philos. Mag.*, 2003, **83**(3): 401~414
- [26] Nishihara Y, Shinmei T, Karato S I. Grain-growth kinetics in wadsleyite: Effects of chemical environment. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2006, **154**(1): 30~43
- [27] Morishima H, Kato T, Ohtani E, et al. The phase boundary between α - and β - Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray observation. *Science*, 1994, **265**(5176): 1202~1203
- [28] Liu M, Kerschhofer L, Mosenfelder J L, et al. The effect of strain energy on growth rates during the olivine-spinel transformation and implications for olivine metastability in subducting slabs. *J. Geophys. Res.*, 1998, **103**(B10): 23897~23909
- [29] Katsura T, Yamada H, Nishikawa O, et al. Olivine-wadsleyite transition in the system $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. *J. Geophys. Res.*, 2004, **109**(B2): B02209, doi: 10.1029/2003JB002438
- [30] Wood B J. The effect of H_2O on the 410-kilometer seismic discontinuity. *Science*, 1995, **268**(5207): 74~76