中国科学: 地球科学 2016 年 第 46 卷 第 5 期: 569 ~ 581
SCIENTIA SINICA Terrae earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述 地球内部水专题

地幔条件下富水流体状态方程

张志刚*, 张驰, 耿明

中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院地球与行星物理重点实验室, 北京 100029
* E-mail: zgzhang@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2015-11-17; 接受日期: 2016-04-06; 网络版发表日期: 2016-05-05
国家自然科学基金项目(批准号: 41590620, 41473060)资助

摘要 地幔中的富水流体以其独特的物理和化学性质影响着一系列地球化学和地球动力学过程. 受制于实验数据的缺乏, 人们对地幔中富水流体及其与周围岩石、熔体相互作用的认识仍然非常不足. 从热力学平衡计算的角度, 富水流体体系的状态方程是推进本领域建模工作的关键. 目前能用于地幔温压条件、被公认具有较好准确性和预测性的富水流体高压状态方程并不多见. 本文对若干代表性方程进行了介绍与评述, 并通过分析指出提高状态方程外延能力的主要途径: 借助于高质量分子模拟数据, 采用理论基础更好的方程形式, 优化方程的拟合过程与参数求取方法等. 根据典型富水流体体系的高压实验数据分布现状, 含离子成分的水溶液体系是本领域研究的重点与难点, 而当前实验与理论模拟工作正取得的重要突破将极大地促进相关研究的进展.

关键词 富水流体, 地幔, 状态方程, 分子动力学, 第一性原理, 水岩相互作用

1 引言

以C、H和O等元素为主的挥发性流体组分广泛存在于地球各层圈之中, 其中占地球总体积80%以上的地幔是浅部流体再循环和深部原始挥发分迁移的主要交汇地: 地表和地壳中的流体通过板块俯冲作用被带到地幔深处(Maruyama和Okamoto, 2007; Poli等, 2009; Zheng和Hermann, 2014), 地核与地幔中的大量原始挥发分也通过去气作用被逐渐带到地幔浅部直至地表(Kennedy和van Soest, 2007; Pepin和Porcelli, 2002). 因此可以说, 地幔是地球内部挥发性流体最为重要的储库.

源自地幔的捕掳体和金刚石中的包裹体提供了地幔中挥发性流体存在的直接证据(Luth, 2014; 刘丛强等, 2001a). 对大量地幔捕掳体的分析表明, 地幔中的挥发性流体以C-H-O流体为主(Andersen和Neumann, 2001; Pasteris, 1987; Roedder, 1994). 而越来越多的证据表明, 地幔中金刚石的形成可能与地幔中的C-H-O流体紧密相关(Shirey等, 2013; Tomlinson等, 2007). 最近人们在巴西马托格罗索州(Mato Grosso)的一块金刚石包体中找到含水林伍德石(ringwoodite), 表明至少局部地区, 深至地幔过渡带仍有可能存在大量的羟基水(Pearson等, 2014).

本文将要探讨的地幔富水流体, 指的是地幔中

中文引用格式: 张志刚, 张驰, 耿明. 2016. 地幔条件下富水流体状态方程. 中国科学: 地球科学, 46: 569–581, doi: 10.1360/N072015-00548
英文引用格式: Zhang Z G, Zhang C, Geng M. 2016. Equations of state for aqueous solutions under mantle conditions. Science China Earth Sciences, 59: 1095−1106, doi: 10.1007/s11430-016-5299-3

© 2016《中国科学》杂志社

含挥发性组分流体体系的富水端(aqueous solution) (Zheng和Hermann, 2014). 相比于其他组分, 地幔富水流体的物理与化学性质在三个方面发挥着非常重要的作用: (1) 超临界水具有独特的黏度和溶解特性, 因而其中的溶质随流体的运移而可以实现快速的物质搬运和能量的快速交换(Marcus, 2012); (2) 富水流体可以显著改变岩石和熔体的物理性质, 比如岩石的熔点、力学强度、流变特征和岩浆的黏度性质等(Mei和Kohlstedt, 2000); (3) 富水流体通过一系列的快速化学反应, 强烈地改变围岩及熔体中的元素和同位素组成(Zheng和Hermann, 2014; Yang, 2015). 因此, 地幔富水流体是地幔中物质迁移、能量传递和相关地球动力学过程中最为活跃的因素之一, 对板块俯冲、岩浆活动、地幔对流、岩石圈地幔与克拉通演化、成矿作用、深源地震等一系列地球化学和地球动力学过程均有重要的意义(Maruyama和Okamoto, 2007; 刘丛强等, 2001b; 邵同宾和嵇少丞, 2015; 朱日祥等, 2012).

地幔富水流体及其与围岩、熔体的相互作用是地幔流体研究领域的核心问题之一. 相比于浅层热液流体和低变质环境中的流体系统, 与该问题相关的地球化学样品分析、高温高压实验和理论模拟方面的研究都还非常不足(Manning, 2013). 地幔捕掳体的相对浅源性(一般小于200 km)和深源金刚石包体样品的稀缺性造成人们对地幔富水流体的直接认识并不充分. 考虑到包裹体中的流体只代表一系列物理化学过程后的残留或者产物, 要由它们还原出地幔流体的"原貌"往往需热力学模型与相图的配合(Andersen和Neumann, 2001; Luth, 2014). 得益于外加热金刚石压腔实验技术和拉曼光谱、X射线吸收光谱、布里渊散射谱等谱学技术的发展, 俯冲带深部与地幔流体高压实验的温压上限被不断刷新, 但其中绝大多数实验数据仍然集中在3GPa以下, 并且存在气相流体成分难以定量、压强定标困难等诸多需要改进或解决的问题(Mysen等, 2013; Sanchez-Valle, 2013). 量子力学、分子动力学和蒙特卡罗(Monte Carlo)等"计算机实验"方法被证明能较好地将实验数据扩展到高温高压, 并可以方便地对流体的成分与微观结构进行精细的分析, 但这些方法受制于模拟的时空尺度, 目前仍然难以准确地预测复杂系统的物理化学性质(Duan和Zhang, 2006; Sanchez-Valle, 2013). 总的来说, 借助于热力学模型将高温高压实验数据和计算模拟数据统合起来, 并与地球化学样品分析相结合, 是推进本领域研究的有效途径(图1).

在流体建模工作中(图1中绿色阴影部分), 状态方程是最为重要的热力学模型. 它是解决流体成分参与的相平衡与化学反应平衡问题的关键, 但同时也是地幔流体研究程度最为薄弱的部分(Hack等, 2007; Oelkers等, 2009). 为此, 本文将首先简单介绍与状态方程相关的理论与方法, 在此基础上重点分析与评述地幔富水流体体系的高压状态方程, 此后结合应用实例阐述该研究的发展方向.

2 理论与方法简介

2.1 状态方程

状态方程描述了热力学系统中不同热力学状态量之间的关系, 最常见的是描述压强、体积、温度和组成($PVTx$)之间关系的一类函数:

$$f(P,V,T,x)=0. \tag{1}$$

而由于压强或体积与亥姆霍兹(Helmholtz)自由能(A)或吉布斯(Gibbs)自由能(G)之间存在直接的联系:

$$P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,x},\quad V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x}. \tag{2}$$

本文将如下形式的热力学模型也作为广义的状态方程加以讨论:

$$f(P,V,T,x,A)=0,\ \text{或}\ \ f(P,V,T,x,G)=0. \tag{3}$$

这也符合前人的一些表达方式(Gottschalk, 2007; Dolejs, 2013).

利用状态方程, 可以直接得到热膨胀系数、压缩系数、维里系数, 也可以结合热力学关系方便地得到熵、焓、热容、声速等重要物性参数, 此外还可以得

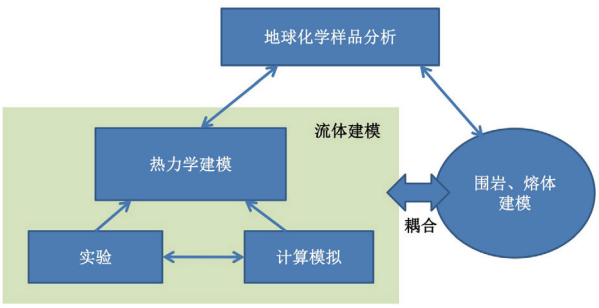

图 1 地幔富水流体体研究手段关系示意图

到逸度、活度、化学势等与相平衡或化学平衡有关的重要组分性质(傅献彩等, 2000). 因此, 状态方程是热力学原理实际应用研究的重要基础.

流体状态方程的具体形式各异. 常见的形式有立方型、维里型、统计缔合流体理论(SAFT)型和微扰理论型等多种(Gottschalk, 2007). 这些形式各有优劣, 适用的温压范围也有很大差异(网络版附表1, http://earth.scichina.com). 影响状态方程的准确性和预测性的因素有很多. 本文将结合若干实际状态方程的具体情况对此进行分析.

2.2　热力学平衡计算

从热力学的角度来看, 研究地幔富水流体成分及其与周围地幔矿物、熔体相互作用的关键在于得到系统的自由能(G)或者各物种的化学势(μ_i)与温度(T)、压强(P)和组成(x)之间的定量变化关系. 对于任一物种i, 其化学势可表示为

$$\mu_i\left(T,P,x\right)\equiv\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}=\mu_i^*(T,P)+RT\ln a_i(T,P,x), \tag{4}$$

其中, n_i和n_j为物种i和j的物质的量, μ_i^*为相应温压条件下纯物种i的化学势(本文使用上标*表示作为参考态的纯物种性质(真实的或假想的纯物质状态), 该参考态与a_i的计算相对应), a_i为物种i的活度, R为通用气体常数. 据此, 上述问题可以转化为如何得到参考自由能/化学势以及各物种的活度.

常压(即标准压强P_r=100kPa)下的自由能/化学势通常可以通过查阅相关的热力学标准数据库而得到, 如NIST标准数据库(Linstrom和Mallard, 2015)、CRC化学与物理手册(Haynes, 2015)等. 对于超临界或气态物种自由能/化学势的计算, 可以取相同温度、标准压力下的理想气体作为参考态(即标准态), 其化学势$\mu_i^*(T,P_r)$可以通过统计力学原理得到(McQuarrie, 2000; 傅献彩等, 2000):

$$\mu_i^*(T,P_r)=-RT\ln\left(q_ik_BT/P_rV_i^*\right), \tag{5}$$

其中, k_B为玻尔兹曼常数, V_i^*为标准压力下的体积, q_i为配分函数, 其值可以利用光谱数据计算得到(Zhang和Duan, 2009). 对于水溶液中的物种, 其标准自由能/化学势的定义与计算则要复杂一些, 并且有多种方式(Dolejs, 2013). 溶质的标准摩尔生成自由能$\Delta_fG_i^0(T_r,P_r)$可由相关反应的平衡常数或其他热力学性质的实验数据获取(Oelkers等, 1995; Tanger和Helgeson, 1988).

式(4)中的参考态并不一定是标准态(P_r=100kPa). 依据热力学基本原理, 任意温压相对自由能/化学势的计算常采用以下的关系:

$$\mu_i^*(T,P)=\mu_i^*(T,P_r)+\int_{P_r}^{P}V_i^*(T,P)\mathrm{d}P, \tag{6}$$

$$G_i(T,P,x)=\Delta_fH_i(T_r,P_r)+\int_{T_r}^{T}C_{P,i}(T,P_r)\mathrm{d}T$$
$$-T\left[S_i(T_r,P_r)+\int_{T_r}^{T}\frac{C_{P,i}(T,P_r)}{T}\mathrm{d}T\right]+\int_{P_r}^{P}\bar{V}_i(T,P,x)\mathrm{d}P, \tag{7}$$

其中, V_i^*为纯物种i的摩尔体积, $\bar{V}_i$、Δ_fH_i、S_i和$C_{P,i}$分别为溶液中物种i的偏摩尔体积、标准摩尔生成焓、标准摩尔熵和标准等压热容. 实际上, 水溶液中物种的自由能/化学势也有其他的计算方式, 详见Dolejs(2013)的讨论.

为了求取各物种的活度关系, 同样分成超临界或气态组分与水溶液中的物种两种情况. 对于前者:

$$a_i=\frac{f_i}{f_i^*}=\frac{\phi_ix_i}{\phi_i^*}, \tag{8}$$

$$\ln\phi_i=\frac{1}{RT}\int_0^P\left(\bar{V}_i-\frac{RT}{P}\right)\mathrm{d}P, \tag{9}$$

其中, x_i为组分i的摩尔分数, f_i和ϕ_i分别为混合物中组分i的逸度和逸度系数, 而f_i^*和ϕ_i^*分别为纯i物种在相应温压T和P下的逸度和逸度系数, $\bar{V}_i$为混合物中组分i的偏摩尔体积.

水溶液中溶质物种的活度可由半经验热力学模型计算(如, Pitzer等, 1984; Wang等, 1998; Sun和Dubessy, 2012), 其中很多模型通常基于Debye-Hückel模型的拓展形式(Manning, 2013):

$$a_i=\gamma_im_i, \tag{10}$$

$$\log\gamma_i=-\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}}+b_iI, \tag{11}$$

$$I=\frac{1}{2}\sum_i m_iz_i^2, \tag{12}$$

其中, m_i为质量摩尔浓度, z_i为离子的电荷数, γ_i为活度系数, I为离子强度, A、B为溶剂参数(依赖于水的密度(或压强)、介电常数和温度), a_i、b_i为溶质参数(依赖

于温度、压强, 与水的密度相关).

借助于状态方程得到各物种的自由能/化学势之后, 热力学平衡问题可以采用平衡常数法联立方程组求解各物种组成, 也可转化为下列的自由能最小化问题(Zhang和Duan, 2009):

$$\min G=\sum_{i=1}^{N} n_i\mu_i, \tag{13}$$

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji}n_i=b_j, \qquad j=1,2,\cdots,M, \tag{14}$$

其中, N 代表多组分系统中可能的物种数, M 是系统中元素种类的总数, 而 a_{ji} 是j元素在i物种中的化学计量数, n_i 和 b_j 分别是系统中 i 物种和 j 元素的量. 已有不少算法可用于解决式(13)和(14)中的自由能最小化问题, 例如Smith和Missen(1982)、Harvie等(1987)、Connolly和Kerrick(1987)等.

3 地幔富水流体体系的高压状态方程

有关富水流体体系的状态方程数以百计, 前人对这些方程已做过不少综述, 如Palmer等(2004)、Hu等(2007)、Gottschalk(2007)、Liebscher(2010)和Dolejs(2013)等. 与这些综述不同, 本文着眼于地幔富水流体及其水岩相互作用. 因此, 本文主要选取若干具有代表性、目前被公认为最为准确的地幔富水流体的状态方程及相关实验与计算模拟方面的研究进行讨论, 以期为本领域研究的不断拓展提供参考(Sanchez-Valle, 2013; Manning, 2013; Galvez 等, 2015). 作为补充, 含水流体体系的其余若干常见高温高压状态方程参见网络版附表1.

3.1 纯水

如图2所示, 目前有关纯水的*PVT*实验数据非常丰富, 其中绝大部分数据点落在273~1273K和0~1GPa范围内(图2的阴影区). 依据这个范围内的实验数据, Wagner和Pruss(2002)建立了一个形式与参数非常复杂的高精度专用型状态方程, 被国际水与蒸汽性质协会组织(IAPWS)推荐为标准模型(通常称之为IAPWS-95). 事实上, IAPWS-95外延至更高温压条件下也有较好的准确性: 与新的高压实验数据(至673K和7GPa)相比, 其密度的偏差在0.7%以内(Guo等, 2015; Sanchez-Valle, 2013); 其冲击压缩曲线预测结果在10GPa以内与实验数据吻合得很好(Wagner和Pruss, 2002). IAPWS-95在水的*PVT*性质方面之所以具有良好的预测性, 除了其建模过程中所采用的经过仔细挑选与评价的高质量实验数据、针对方程形式而精心设计的非线性优化方法等卓越工作之外, 更重要的经验在于其优化过程中加入了维里系数、热膨胀系数等有关体积对压强或温度的一阶及高阶偏导性质的约束. 这些偏导性质对于"规范"相应模型在拟合温压范围之外的体积/密度具有非常重要的作用. 当然, 随着压强升高, IAPWS-95的偏差首先显著反映在这些偏导性质上, 例如, Sanchez-Valle等(2013)发现, 673K和7GPa时热膨胀系数的实验值比IAPWS-95的预测值要高20%.

Zhang和Duan(2005)提出以下形式的维里型纯水状态方程(以下简称ZD05):

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V_r}+\frac{C}{V_r^2}+\frac{D}{V_r^4}+\frac{E}{V_r^5}+\left(\frac{F}{V_r^2}+\frac{G}{V_r^4}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right), \tag{15}$$

其中, $V_r=V/V_c$ 为体积对纯水临界体积V_c的对比值, B、C、D、E、F和G为与温度相关的参数, γ为常数. 该

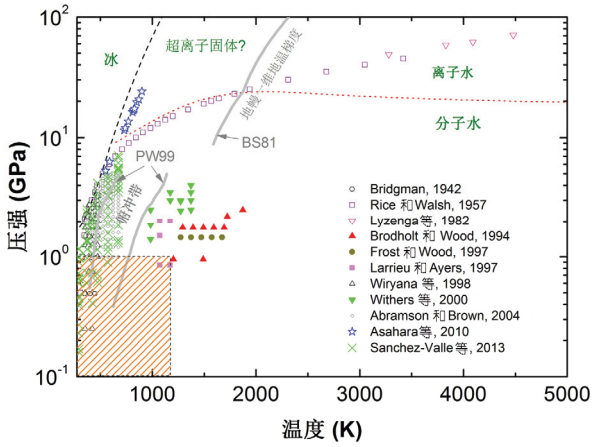

图 2 现有的纯水 *PVT* 实验数据所覆盖的温压范围

斜线覆盖的阴影区代表 $T\leqslant$1273.15K、$P\leqslant$1.0GPa 的常规实验区域. 黑色虚线表示实验得到的冰 VII 熔化曲线(Frank 等, 2004), 红色点线表示第一性原理模拟得到的分子水与离子水的边界, 而其中离子水可能存在离子液体与超离子固体之间的转变(Cavazzoni 等, 1999). 灰色实线 BS81 和 PW99 分别示意中地幔一维地温梯度(Brown 和 Shankland, 1981)与俯冲带地温梯度分布 (Peacock 和 Wang, 1999). 修改自 Zhang 和 Duan(2005)

方程最终只有15个可调参数, 相比IAPWS-95形式更为简洁, 因此越来越受到地学界学者的欢迎(Galvez等, 2015; Pan等, 2013; Sverjensky等, 2014a). ZD05受到欢迎的更为重要的原因在于其良好的准确性和预测性: 与最新的高压实验数据相比较, ZD05预测的体积误差在0.5%以内(Guo等, 2015; Sanchez-Valle等, 2013); Sverjensky等(2014a)通过与大量的最新实验数据进行对比, 认为ZD05至少在0.1~6GPa的压强范围内是目前最好的模型, 它在高压下的准确性甚至超过IAPWS-95.

与IAPWS-95不同, ZD05的外延性与预测性来自于其建模过程中大量采用了高温高压条件下分子动力学模拟的数据. 实际上, 利用分子模拟数据来拓宽状态方程外延能力的研究思路并不新鲜: 早年Belonoshko和Saxena(1991)(BS91)、Brodholt和Wood(1993b)(BW93)等工作也各自建立了纯水的高压状态方程, 但这些方程的预测性现在看来远不如ZD05(Guo等, 2015), 原因在于经典分子模拟数据本身的质量会受到分子势能模型的影响(Berendsen, 2007), BS91和BW93的模拟所分别采用的球形模型和四点模型在高压下的系统偏差逐渐增大, 导致其状态方程准确性大大降低(Guo等, 2015).

通过与冲击压缩实验数据相比较, Zhang和Duan(2005)注意到经典分子动力学模拟得到的冲击压缩曲线到10~20GPa附近与实验的偏差逐渐增大, 该压强正好与水的显著电离区域相对应(Cavazzoni等, 1999)(图2中的红色点线). 第一性原理模拟研究表明, 高压下纯水的行为非常奇特(Cavazzoni等, 1999; Wilson等, 2013): 随着压强的升高, 分子水逐渐分解为氢离子和氧离子, 使得分子水逐渐变为类似熔体的离子液体; 而随着压强的继续升高, 呈离子液体状态的水中氧原子首先被固定下来, 成为体心立方(bcc)或者面心立方(fcc)结构的固体, 氢则仍然呈液态特性"游走"于氧的周围, 成为超离子固体; 随后的压强效应使氢也固定下来, 最终形成特殊的VII或者X型的高压冰. 虽然不同状态水的分界线并不明确, 但从图2可以看出, 水在地幔过渡带以下的地幔深部可能与熔体性质相似, 特别是俯冲至下地幔的超深俯冲带中的水(作为假想反应物或生成物)甚至还可能进入到超离子固体态(Lin等, 2006). 弄清纯水在下地幔及更高温压条件下的实际物理化学行为仍有待更多的理论模拟与实验工作, ZD05(及IAPWS-95)在这些高压区域的预测也许能为水的离解反应提供制约(Guo等, 2015).

类似于Zhang和Duan(2005)的研究思路, 已有研究利用第一性原理模拟方法得到纯水在极限温压条件下的*PVT*性质并建立拓展的状态方程(如French等, 2009). 然而, 正如Alfe等(2014)所指出, 目前最为常用的基于密度泛函理论的第一性原理模拟方法对纯水中色散与氢键作用的描述还不够准确, 导致模拟出的液态水热力学性质仍有不小的系统偏差. 对泛函和赝势进一步优化与改进仍然是计算模拟领域研究的前沿与热点问题之一(Grimme, 2011). 正因为如此, 在实验数据覆盖的温压范围内, French等(2009)(以及类似研究)所得到的纯水状态方程的准确性远不如ZD05和IAPWS-95(Guo等, 2015).

3.2 分子成分的水气混合体系: H_2O-CO_2-CH_4-H_2-CO-O_2-C_2H_6

CO_2、CH_4、H_2、CO、O_2和C_2H_6等物种在它们与H_2O混合的气液平衡中倾向于在气相聚集, 导致水-气体系的临界温度低于纯水(Hack等, 2007; Liebscher, 2010)(图3), 从而使得俯冲带深部和地幔中的水-气体系基本都处于超临界相区(图4). 在这些水-气体系中, H_2O-CO_2的实验数据积累最多. 最近, Qin等(2010)还获取了几组该体系高达573K和6GPa的声速与密度数据(图4), 但对应于地幔与俯冲带的*PVTx*数据仍然非常缺乏; 其他二元和多元体系的实验数据更为缺乏, 一般均在0.3~0.5GPa以下(Mao等, 2010; Zhang等, 2007).

实验数据的缺乏使得相关热力学建模工作的推进遇到很大阻力. Mao等(2010)试图借鉴IAPWS-95的函数形式建立水-气多元体系的状态方程, 但由于未能将维里系数、热膨胀系数等性质加入到参数优化过程, 该方程在0.5GPa以上的准确性没有保证, 因而只能应用于地壳温压范围内.

为了克服数据不足的困难, Churakov和Gottschalk(2003a, 2003b)基于统计力学原理和微扰理论建立了以下基于亥姆霍兹自由能(*A*)的状态方程(简称CG03):

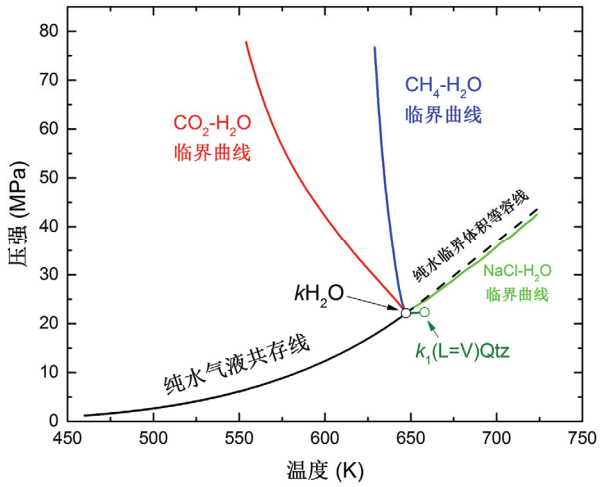

图 3　水中溶质对水临界点的影响

黑色实线表示纯水气液平衡曲线, kH$_2$O 表示水的临界点; 黑色虚线表示水的临界体积等容线; 红色、蓝色和绿色实线分别表示 CO$_2$-H$_2$O、CH$_4$-H$_2$O 和 NaCl-H$_2$O 体系的临界曲线; k_1(L=V)Qtz 表示 H$_2$O-SiO$_2$ 的第一临界端点位置(注意该位置其实非常接近 kH$_2$O (Kennedy, 1950), 图中放大了它们之间的距离). 修改自 Liebscher (2010)

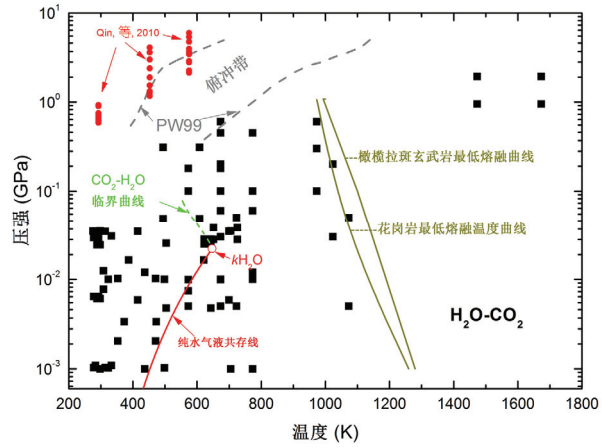

图 4　现有 H$_2$O-CO$_2$ 二元体系 *PVTx* 实验数据分布

kH$_2$O 表示水的临界点, 红色实线和绿色虚线分别是纯水的气液平衡曲线和 H$_2$O-CO$_2$ 临界曲线, 灰色虚线 PW99 示意的是俯冲带地温梯度分布(Peacock 和 Wang, 1999). 修改自 Duan 和 Zhang(2006)

$$A = A^{\text{ideal}} + A^{\text{LJ}} + A^{\text{perturb}}$$
$$\approx A^{\text{ideal}} + A^{\text{LJ}} + A_2^{\text{dip-dip}} + A_3^{\text{dip-dip}} + A_1^{\text{ind-dip}}, \quad (16)$$

其中, A^{ideal}、A^{LJ}和A^{perturb}分别为理想气体自由能、Lennard-Jones流体自由能以及偏离上述两部分之和的自由能残值. 严格来讲, A^{perturb}可以表达为实际各种相互作用相对于Lennard-Jones流体相互作用的残值(微扰)之和, 而CG03为了尽可能减少拟合参数, 仅取了其中的三部分: 偶极矩间二阶($A_2^{\text{dip-dip}}$)、三阶作用($A_3^{\text{dip-dip}}$)以及偶极矩与诱导偶极矩间一阶作用($A_1^{\text{ind-dip}}$). 基于参数选取与优化的细致讨论, CG03适合于计算包括上述C-H-O在内的98种气体端元物种(其中88种为有机物)及其混合物直至10GPa的性质, 对于某些体系其预测的准确性较好(Plyasunov, 2015; Zhang和Duan, 2009), 但对于富水体系, 某些情况下其压强误差可能超过20%(Plyasunov, 2015), 此时在式(16)中最右侧加入更多相互作用项理论上可以减小其误差, 但不可避免地涉及更多的拟合参数(Churakov和Gottschalk, 2003b). 总体来说, CG03具有很好的预测能力, 其重要经验在于: 从统计力学出发寻求状态方程参数的实际物理意义, 使得状态方程能在拟合范围之外大大减少"病态性", 至少能半定量地将其应用范围外延至高温高压和多元体系.

同样基于大量分子动力学模拟数据, 本文作者提出了一系列有关C-H-O混合体系的高压状态方程. Duan和Zhang(2006)以及Zhang等(2007)首先分别建立了CO$_2$-H$_2$O和CH$_4$-H$_2$O体系的专用型状态方程(分别简称DZ06和ZDZ07), 其基本形式与ZD05相同(式(15)), 只是B、C、D、E、F、G和γ通过端元物种相应参数的适当的混合规则而得到, 其中B、C和γ中还需引入三个与温度相关的参数. 为了保证分子动力学模拟数据的质量, 该研究基于量子力学模拟结果分别对CO$_2$-H$_2$O和CH$_4$-H$_2$O分子间相互作用的势能模型精心优化, 由此所得的分子动力学模拟结果的准确性比类似思路的前人研究(Brodholt和Wood, 1993a; Duan等, 1996)有显著的提高. 正因为如此, DZ06与ZDZ07的预测能力和可靠性被后续不少学者所检验和验证(Plyasunov, 2015), 因而得到广泛应用.

在Duan和Zhang(2006)与Zhang等(2007)分子动力学模拟数据的基础上, Zhang和Duan(2009)建立了H$_2$O-CO$_2$-CH$_4$-H$_2$-CO-O$_2$-C$_2$H$_6$的通用型状态方程(简称ZD09). 该方程的形式与ZD05、DZ06及ZDZ07不同:

$$Z = \frac{P_{\text{m}} V_{\text{m}}}{RT_{\text{m}}}$$
$$= 1 + \frac{a_1 + a_2 / T_{\text{m}}^2 + a_3 / T_{\text{m}}^3}{V_m} + \frac{a_4 + a_5 / T_{\text{m}}^2 + a_6 / T_{\text{m}}^3}{V_{\text{m}}^2}$$
$$+ \frac{a_7 + a_8 / T_{\text{m}}^2 + a_9 / T_{\text{m}}^3}{V_{\text{m}}^4} + \frac{a_{10} + a_{11} / T_{\text{m}}^2 + a_{12} / T_{\text{m}}^3}{V_{\text{m}}^5}$$

$$+\frac{a_{13}}{T_{\mathrm{m}}^3V_{\mathrm{m}}^2}\left(a_{14}+\frac{a_{15}}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)\exp\left(-\frac{a_{15}}{V_{\mathrm{m}}^2}\right), \quad (17)$$

其中, Z为压缩因子, $P_{\mathrm{m}}=\frac{3.0636\sigma^3P}{\varepsilon}$、$T_{\mathrm{m}}=\frac{154T}{\varepsilon}$和$V_{\mathrm{m}}=\frac{V}{1000}\left(\frac{3.691}{\sigma}\right)^3$引入了与物种有关的特征参数$\varepsilon$和$\sigma$, 混合物的参数由端元物种通过混合规则得到.

ZD09方程的主要意义在于实现了物种空间上的重要拓展, 为后面将要介绍的地幔流体成分研究打下了重要基础. 与实验数据相比较, ZD09的准确性与CG03接近, 高压下二者都要比早年的常见模型更为准确, 比如岩石学领域常用的CORK方程(Holland和Powell, 1998)、地质流体领域常用的SUPERFLUID方程(Belonoshko等, 1992)以及著名的Helgeson-Kirkham-Flowers模型(简称HKF模型)改进版(Shock等, 1989)等. 当然, 作为通用型方程, ZD09对H_2O、H_2O-CO_2和H_2O-CH_4体系的预测准确性尚不能与ZD05、DZ06和ZDZ07等专用型方程相比拟, 对于富含O_2、C_2H_6、H_2和CO等组分体系的准确性也仍有较大的提升空间, 但由于这些成分在地幔中的含量可能并不显著(Matveev等, 1997), ZD09目前仍不失为地幔中水-气多元体系状态方程的最佳选择之一.

3.3　含离子成分的水溶液: H_2O-CO_2-NaCl-SiO_2

在水中加入离子成分使得实验与理论工作都变得复杂许多, 含离子成分水溶液的高压实验与建模工作是本领域最富挑战的问题之一. 如图3所示, NaCl和SiO_2等成分会使得溶液临界点的温压高于纯水的临界温压, 使得这些体系在水的临界点之上的相关系仍然非常复杂(Hack等, 2007; Liebscher, 2010).

含离子成分的水溶液体系中以H_2O-NaCl和CO_2-H_2O-NaCl的实验数据最多, 这些数据基本都集中在1273K和0.5GPa以下. 近年来, 利用金刚石压腔辅以布里渊散射谱技术测量流体密度的研究取得了重要进展, Mantegazzi等(2013)首次得到了一批超过1GPa(至4.5GPa)的H_2O-NaCl密度数据(图5), 大大填补了地壳下部至上地幔中上部水-盐体系实验数据的空白.

与实验数据相适应, 除Mantegazzi等(2013)依据其数据建立的经验性状态方程以外, 目前已有的相关状态方程应用范围均在1273K和1GPa以内, 其中多数在0.5GPa以内(Mao等, 2015). 这些方程的形式各异, 总体来说可分为经验模型、统计力学模型和静电模型(Dolejs, 2013), 后两种模型是地球化学建模工作者关注的重点. 其中, 统计力学模型强调微观物理机制, 代表性工作包括Anderko和Pitzer(1993a, 1993b)以及Duan等(2003), 其基本形式类似于CG03模型(只是微扰项更为复杂), 未来辅以新的高压实验数据应该能拓宽其应用范围; 静电模型的代表是目前得到广泛地球化学应用的HKF模型(Helgeson等, 1981; Johnson等, 1992; Shock等, 1989), 该模型将溶质溶于溶液后的标准自由能变化表达为

$$\begin{aligned}\Delta G_i^0(T,P)&=\Delta G_{i,\mathrm{intrinsic}}^0+\Delta G_{i,\mathrm{collapse}}^0+\Delta G_{i,\mathrm{solvation}}^0(T,P)\\&=\Delta G_{i,\mathrm{non\text{-}solvation}}^0+\Delta G_{i,\mathrm{solvation}}^0(T,P),\end{aligned} \quad (18)$$

其中, $\Delta G_{i,\mathrm{intrinsic}}^0$表示由于溶质本身性质而引起的自由能变化, $\Delta G_{i,\mathrm{collapse}}^0$代表由于溶质加入而造成的水结构变化引起的自由能变化, $\Delta G_{i,\mathrm{solvation}}^0$则表示溶质离子与水的静电作用引起的自由能变化. 其中前面两项相互关联, 一般可表示成与温压无关而只与物种有关的函数, 而最后一项则可用玻恩静电学理论得到

$$\Delta G_{i,\mathrm{solvation}}^0=\omega_i\left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{H_2O}}}-1\right), \quad (19)$$

其中, 参数ω同样只与物种有关而与温压无关, $\varepsilon_{\mathrm{H_2O}}$为水的介电常数.

注意到传统HKF模型主要受制于水的介电常数, Sverjensky等(2014a)通过分析$\varepsilon_{\mathrm{H_2O}}$与水的密度$\rho_{\mathrm{H_2O}}$的关系, 得到下式:

$$\varepsilon_{\mathrm{H_2O}}(\rho,T[^\circ\mathrm{C}])=\exp(b_1T+b_2T^{1/2}+b_3)\rho_{\mathrm{H_2O}}^{(a_1T+a_2T^{1/2}+a_3)}, \quad (20)$$

其中水的密度通过ZD05方程计算得到. 该工作将HKF模型拓展至6GPa(图5). 改进后的HKF模型被命名为Deep Earth Water模型(简称DEW14模型). 由于有开发和改进HKF模型的丰富经验, Sverjensky等(2014a)还将HKF模型原有的超过200多个水溶液物种的参数都更新到新的DEW14模型中, 使之具有更为广阔的应用前景.

DEW14模型的提出无疑是近年来深部流体领域最为重要的进展之一. 它的提出很大程度上是因为

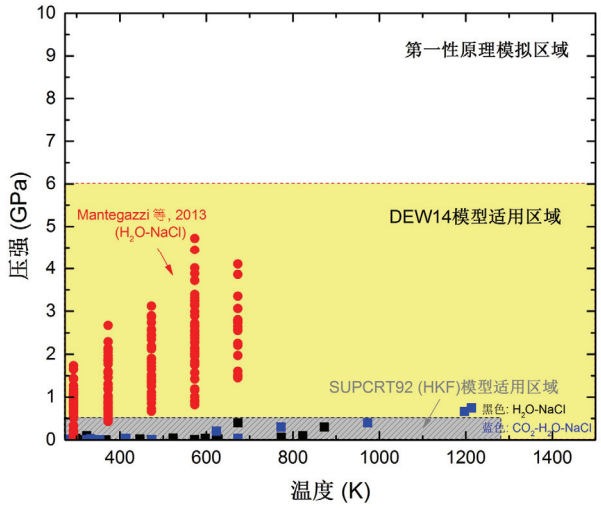

图 5　含离子成分水溶液体系实验数据分布与模型范围示意图

蓝色和黑色方块分别代表现有 CO_2-H_2O-NaCl 体系的 *PVTx* 实验数据分布和 2013 年以前 H_2O-NaCl 体系的 *PVTx* 实验数据分布, 红点是最新 Mantegazzi 等(2013)的 H_2O-NaCl 密度数据点. 灰色阴影区代表 HKF 模型的适用范围, 黄色阴影区代表 Sverjensky 等(2014a)建立的 DEW14 模型(HKF 模型的拓展)适用范围, 6GPa 以上区域目前没有实验数据, 是第一性原理模拟的"主战场"

受到了第一性原理模拟结果的启发. 由于经典分子动力学模拟很难得到与实验相一致的介电常数, Pan等(2013)采用基于密度泛函的第一性原理模拟方法, 得到了1000和2000K、压强高达11GPa的纯水介电常数数据, 这些数据与低压实验数据在误差范围内基本吻合. Sverjensky等(2014a)通过分析这些数据, 发现 $\ln \varepsilon_{H_2O}$ 与 $\ln \rho_{H_2O}$ 至少在已检验的温压范围内存在很好的线性关系, 为式(20)的提出奠定了很好的基础.

除经验模型之外, 含离子成分水溶液的状态方程均需选定水溶液中可能的物种成分. 各种阴阳离子以及水分子结合成团簇的可能性有很多, 这也是造成含离子成分水溶液建模富有挑战性的关键问题之一. HKF模型和DEW14模型的数据库中丰富的待选物种成分, 是它们得以广泛应用的重要原因. 而一系列新的实验表明, 随着压力升高, Si±Al±Na成分的聚合团簇越来越重要(Sanchez-Valle, 2013), 这些物种很多并未包含在HKF和DEW14模型的数据库中, 从而大大影响了它们在地幔温压条件下的预测能力. 以SiO_2的水溶液为例, 低压下其主要物种为H_4SiO_4 (SiO_2+2H_2O形成的团簇), 随着压力升高, 高聚团簇($H_6Si_2O_7$、$H_6Si_3O_9$和$H_8Si_3O_{10}$等)越来越重要(Zotov和Keppler, 2002), 使得SiO_2-H_2O体系富水端与熔体端的结构越来越相似, 直至高压下(第二临界端点之上)二者无限互溶(Mysen等, 2013). DEW14对高聚团簇的行为描述并不准确, 导致其预测的SiO_2溶解度在0.7GPa就开始逐渐偏离实验值(Sverjensky等, 2014a). 因此, 尽管DEW14通过纯水密度估算了介电常数这一关键参数, 从而拓展了其可应用的温压范围, 但受制于其热力学数据库中的物种参数, 它在高压下的准确性和可靠性仍然有很大的提升空间. 分子模拟对于"甄别"水溶液中的物种有着重要的辅助作用: 一方面, 分子模拟通过直接观察微观结构、计算平均力势能等方法能判别团簇的种类及其稳定性(Zhang和Duan, 2004; Li等, 2008; Ghosh等, 2013); 另一方面, 分子模拟与实验测定的结合可以解析与特定谱线峰位对应的团簇结构(Spiekermann等, 2012).

值得指出的是, 目前分子模拟描述含离子水溶液体系中微观相互作用的准确度有限, 因而影响了其直接用于拓展状态方程的定量预测能力. 对于基于势能模型的经典分子模拟来说, 由于其模拟出的介电常数往往大大偏离实验值, 加上对离子周围高度不均一的微观环境也很难准确刻画, 使得前述利用经典模拟定量预测分子成分水气混合体系高温高压性质的经验还难以在此推广(Pan等, 2013). 对于第一性原理模拟来说, 虽然其介电常数的预测能力相比经典模拟有很大提高, 但与纯水情况类似, 基于密度泛函理论的第一性原理模拟所预测的水溶液热力学性质的系统偏差还难以准确估计(Alfe等, 2014). 因此, 目前人们通常主要利用分子模拟(特别是第一性原理模拟)来考察含离子成分水溶液的微观结构(物种)与宏观性质随温压组成等变量的变化趋势. 上述Pan等(2013)的模拟工作对于Sverjensky等(2014a)的作用正是如此. Sverjensky等(2014a)在实际拟合式(20)的参数时只用到了实验数据, 而在与Pan等(2013)的介电常数比较时仍有不小的差别. 正因为如此, 目前通过分子动力学模拟直接得到含离子成分水溶液体系*PVTx*数据以期拓展相关状态方程外延能力的方法尚不成熟, 还有待于人们对相关模拟方法的不断发展与改进以及依据最新实验数据对模拟偏差的细致分析(Mantegazzi等, 2013; Alfe等, 2014).

4　应用实例

4.1　地幔流体成分预测

对于C-H-O流体体系，如果考虑到石墨/金刚石是许多与流体有关的火成岩和变质岩中的重要副矿物相，可以假设流体与石墨/金刚石处于化学平衡状态. 根据吉布斯(Gibbs)相律，除温度、压强条件以外，其平衡物种成分仅决定于氧逸度. 其中氧逸度与岩石中的矿物组合紧密相关.

地幔流体成分在很大程度上受氧逸度控制：在氧化性较强的环境下，地幔流体应以CO_2-H_2O成分为主；而在还原性逐渐增强的情况下，则应有越来越多的CH_4，甚至会有C_2H_6出现(刘丛强等，2001a). 如图6所示，根据ZD09方程，运用平衡常数法或者自由能最小化算法(见2.2节)所得到的C-H-O流体成分随氧逸度的变化与实验符合得非常好(Matveev等，1997). 上述模拟过程中并未利用任何化学平衡数据. 这充分证明本文所推荐的建模和计算方法的可靠性.

如果将C-H-O流体的状态方程应用到实际克拉通底部岩石圈地幔的温压、氧逸度条件下(图7)，可以根据计算结果对地幔流体的组成作如下预测：(1) 在上地幔中，H_2O一直是C-O-H体系的主要组分，可占流体总物质的量的50%以上；(2) 在大约125~175km以下，流体以H_2O-CH_4-C_2H_6-H_2为主；而在140~175 km以上，流体逐渐被H_2O-CO_2-CO所取代；(3) 在地球深部的还原条件下，流体中存在大量的CH_4甚至C_2H_6成分. 根据计算结果，深部C-O-H流体具备形成无机成因天然气的可能性.

4.2　水岩相互作用

前文中关于流体的讨论没有考虑离子成分，因而在处理实际地幔的流体成分问题时显得过于简单. 实验研究表明，上地幔条件下富水流体中硅酸盐成分的溶解度非常可观(Mysen等，2013). 如果不考虑流体中的硅酸盐成分，会与实际水岩体系的实验结果有较大偏差(Yang等, 2014; Yang, 2015).

为了更为充分地考虑富水流体中离子成分的影响，Sverjensky等(2014b)利用ZD05方程和DEW14模型考察了典型地幔岩石和俯冲板片与含水流体之间的相互作用，结果发现地幔流体中除了H_2O、CH_4和CO_2之外，在某些岩石的作用下还会形成其他特殊的

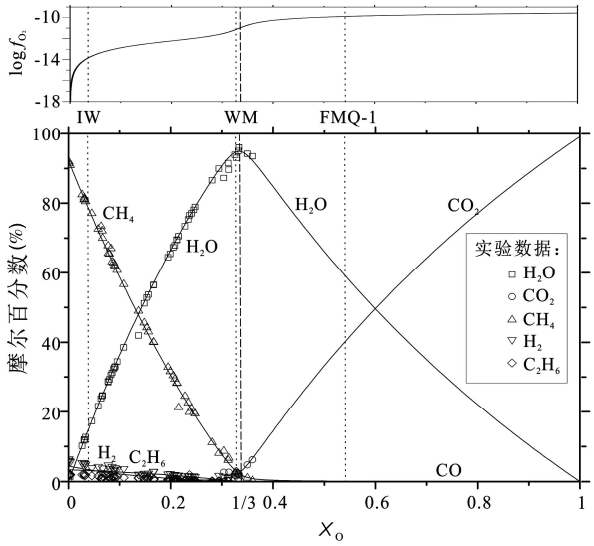

图 6　1273K 和 2.4GPa 时与碳共存的 C-H-O 流体成分随氧逸度的变化

横坐标 X_O 为体系中总氧氢原子数中氧的占比，即 $X_O=n_O/(n_O+n_H)$，其中 n_O 和 n_H 为体系中 O 和 H 的物质的量；实线为 ZD09 模型的计算结果，符号代表高温高压实验结果(Matveev 等，1997). 修改自 Zhang 和 Duan(2009)

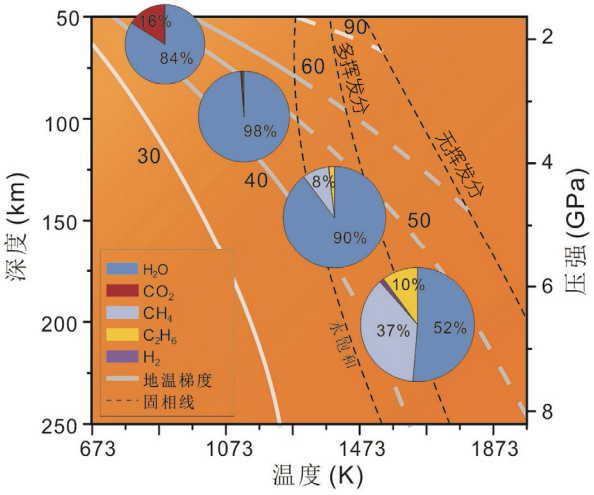

图 7　预测的克拉通底部岩石圈地幔中的流体成分

灰色粗线表示地温梯度，其中每条线附近的数字表示该地温梯度对应的地表热流值(单位：mW/m^2)；黑色虚线表示地幔橄榄岩在不同流体环境下的固相线；饼状图示意的是沿着地表热流为 45mW/m^2 时的地温梯度下不同深度地幔流体成分的变化. 修改自 Zhang 和 Duan(2009)

有机物(如乙酸CH_3COOH等). 在此研究基础上，Sverjensky和Huang(2015)进一步发现地幔流体在酸碱度变化时会造成金刚石的析出，而体系的氧逸度

可以保持基本不变. 这些发现与人们通常的认识并不一致, 表明地幔与俯冲带深部的流体成分会受到周围岩石的重要影响, 而这些影响经常被人们所忽略. 不过, 如前所述, DEW14模型对高压下新物种缺乏准确描述, 与此同时对电中性物种的预测也可能并不准确(Plyasunov, 2015). 因此, Sverjensky等(2014b, 2015)提出的流体成分模型仍然有待实验验证.

虽然加入了岩石对流体成分的影响, Sverjensky等(2014b, 2015)的计算并没有充分考察岩石固相间的平衡, 所以其预测结果与水岩相互作用的实际情况之间仍有差别. 最近Galvez等(2015)建立了一个计算框架, 试图将矿物平衡模型与C-H-O流体模型耦合起来, 这无疑又往实际地幔流体的建模方向上迈出了重要的一步. 这一思路正好与本文推荐的主题思想一致(图1). 不过, 本文更强调数据与方程质量的重要性, 因为这是实现对流体-岩石体系的真实情况进行可靠预测的先决条件.

5 小结与展望

地幔富水流体在一系列地球化学和地球动力学过程中发挥重要作用, 与此不相称的是相关流体体系的实验与理论模拟工作却还非常不足. 本文回顾了地幔富水流体体系高压状态方程的研究现状, 以及如何通过这些方程计算得到地幔流体的成分. 基于一系列被公认为准确、适合于地幔条件的状态方程的建模过程与特点分析, 本文总结出改善状态方程外延性和预测性的方法:

(1) 基于已有实验数据, 通过细致地分析分子间相互作用的势能模型或密度泛函假设的可靠性, 利用原子-分子水平上的"计算机实验"方法获得一批高温高压下的分子模拟数据, 并从中选用高质量的数据来优化状态方程, 一般都有可能大大增强方程的预测性. 本文介绍的ZD05、DZ06、ZDZ07和ZD09都属于这类工作.

(2) 基于微观作用与统计力学理论, 在模型建立和优化过程中充分考虑状态方程参数的物理意义, 其结果比纯粹经验拟合所得模型的预测性要好很多. 本文提到的CG03模型以及若干微扰模型就属于此类. IAPWS-95、HKF模型的预测性在一定程度上也得益于这方面的努力.

(3) 参数优化过程中将体积/密度的一阶甚至二阶偏导加入拟合的数据源, 这些偏导值可以较好地约束状态方程的高温高压行为. 这需要大量的高质量数据作保证. 纯水的IAPWS-95模型就属于这类.

(4) 结合分子模拟结果找到数据的特定"模式", 将已有实验数据沿这一"模式"扩展至高温高压. 这类方法一般经验性比较强, 但实用性很好. DEW14模型属于这类.

需要强调的是, 虽然理论模拟与建模工作是本领域研究的重要方面, 推动人们对地幔流体认识的根本因素最终还是有赖于实验研究的进展. 为此, 针对不同的富水流体体系, 本文的图2、4和5分别给出了实验数据的分布现状. 从中可以看出, 最近发展的金刚石压腔+布里渊散射谱技术对不同流体体系均充当了弥补高压数据空白的"先锋". 这一技术以及流体高温高压实验方面的其他进展(比如有流体参与的高压矿物平衡实验研究), 有望在近期有效解决水-气-盐体系高压密度数据严重不足的问题.

总之, 对于地球化学建模工作来说, 数据库建设的重要性不言而喻. 在试图深入认识地幔流体及其与岩石、熔体相互作用的研究方向上, 强调实验与模拟数据的质量、并利用这些数据不断优化和发展相关模型是必由之路, 也是将热力学模型计算与地球化学实际样品分析紧密结合以实现真实流体-岩石相作用可靠模拟或预测的重要基础.

致谢 感谢郑永飞院士约稿. 论文承蒙河北地质大学胡家文教授、南京大学杨晓志教授和一位匿名审稿人仔细评阅并提出宝贵意见.

参考文献

傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 2000. 物理化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社

刘丛强, 苏根利, 李和平, 黄智龙. 2001a. 地幔流体作用-地幔捕掳体中流体包裹体的研究. 地学前缘, 8: 83–93

刘丛强, 黄智龙, 李和平, 苏根利. 2001b. 地幔流体及其成矿作用. 地学前缘, 8: 231–243

邵同宾, 嵇少丞. 2015. 俯冲带地震诱发机制: 研究进展综述. 地质论评, 61: 245–268

朱日祥, 徐义刚, 朱光, 张宏福, 夏群科, 郑天愉. 2012. 华北克拉通破坏. 中国科学: 地球科学, 42: 1135–1159

Alfe D, Bartok A P, Csanyi G, Gillan, M J. 2014. Analyzing the errors of DFT approximations for compressed water systems. J Chem Phys, 141: 014104

Anderko A, Pitzer K S. 1993a. Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H_2O above 573 K. Geochim Cosmochim Acta, 57: 1657–1680

Anderko A, Pitzer K S. 1993b. Phase equilibria and volumetric properties of the systems KCl-H_2O and NaCl-KCl-H_2O above 573 K: Equation of state representation. Geochim Cosmochim Acta, 57: 4885–4897

Andersen T, Neumann E R. 2001. Fluid inclusions in mantle xenoliths. Lithos, 55: 301–320

Belonoshko A, Saxena S K. 1991. A molecular-dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids. 1. H_2O. Geochim Cosmochim Acta, 55: 381–387

Belonoshko A B, Shi P F, Saxena S K. 1992. SUPER-FLUID: A FORTRAN-77 program for calculation of Gibbs free-energy and volume of C-H-O-N-S-Ar mixtures. Comput Geosci, 18: 1267–1269

Berendsen H J C. 2007. Simulating the Physical World: Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics. Cambridge: Cambridge University Press

Brodholt J, Wood B. 1993a. Molecular-dynamics simulations of the properties of CO_2-H_2O mixtures at high-pressures and temperatures. Am Miner, 78: 558–564

Brodholt J, Wood B. 1993b. Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high-pressures and temperatures. J Geophys Res, 98: 519–536

Brown J M, Shankland T J. 1981. Thermodynamic parameters in the earth as determined from seismic Profiles. Geophys J Roy Astr Soc, 66: 579–596

Cavazzoni C, Chiarotti G L, Scandolo S, Tosatti E, Bernasconi M, Parrinello M. 1999. Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions. Science, 283: 44–46

Churakov S V, Gottschalk M. 2003a. Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: I. Pure fluids. Geochim Cosmochim Acta, 67: 2397–2414

Churakov S V, Gottschalk M. 2003b. Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: II. Fluid mixtures. Geochim Cosmochim Acta, 67: 2415–2425

Connolly J A D, Kerrick D M. 1987. An algorithm and computer-program for calculating composition phase-diagrams. Calphad, 11: 1–55

Dolejs D. 2013. Thermodynamics of aqueous species at high temperatures and pressures: Equations of state and transport theory. Rev Mineral Geochem, 76: 35–79

Duan Z H, Moller N, Weare J H. 1996. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture *PVTX* properties. Geochim Cosmochim Acta, 60: 1209–1216

Duan Z H, Moller N, Weare J H. 2003. Equations of state for the NaCl-H_2O-CH_4 system and the NaCl-H_2O-CO_2-CH_4 system: Phase equilibria and volumetric properties above 573 K. Geochim Cosmochim Acta, 67: 671–680

Duan Z H, Zhang Z G. 2006. Equation of state of the H_2O, CO_2, and H_2O-CO_2 systems up to 10 GPa and 2573.15 K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. Geochim Cosmochim Acta, 70: 2311–2324

Frank M R, Fei Y W, Hu J Z. 2004. Constraining the equation of state of fluid H_2O to 80 GPa using the melting curve, bulk modulus, and thermal expansivity of Ice VII. Geochim Cosmochim Acta, 68: 2781–2790

French M, Mattsson T R, Nettelmann N, Redmer R. 2009. Equation of state and phase diagram of water at ultrahigh pressures as in planetary interiors. Phys Rev B, 79: 054107

Galvez M E, Manning C E, Connolly J A D, Rumble D. 2015. The solubility of rocks in metamorphic fluids: A model for rock-dominated conditions to upper mantle pressure and temperature. Earth Planet Sci Lett, 430: 486–498

Ghosh M K, Re S, Feig M, Sugita Y, Choi C H. 2013. Interionic hydration structures of NaCl in aqueous solution: A combined study of quantum mechanical cluster calculations and QM/EFP-MD simulations. J Phys Chem B, 117: 289–295

Gottschalk M. 2007. Equations of state for complex fluids. Rev Mineral Geochem, 65: 49–97

Guo T, Hu J W, Mao S D, Zhang Z G. 2015. Evaluation of the pressure-volume-temperature (*PVT*) data of water from experiments and molecular simulations since 1990. Phys Earth Planet Int, 245: 88–102

Grimme S. 2011. Density functional theory with London dispersion corrections. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 1: 211–228

Hack A C, Thompson A B, Aerts M. 2007. Phase relations involving hydrous silicate melts, aqueous fluids, and minerals. Rev Mineral Geochem, 65: 129–185

Harvie C E, Greenberg J P, Weare J H. 1987. A chemical-equilibrium algorithm for highly nonideal multiphase systems-free-energy minimization. Geochim Cosmochim Acta, 51: 1045–1057

Haynes W M. 2015. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2015. 96th ed. Boca Raton: Taylor and Francis

Helgeson H C, Kirkham D H, Flowers G C. 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous-electrolytes at high-pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kbar. Am J Sci, 281: 1249–1516

Holland T J B, Powell R. 1998. An internally consistent

thermodynamic data set for phases of petrological interest. J Metamorph Geol, 16: 309–343

Hu J W, Duan Z H, Zhu C, Chou I M. 2007. *PVTx* properties of the CO_2-H_2O and CO_2-H_2O-NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models. Chem Geol, 238: 249–267

Johnson J W, Oelkers E H, Helgeson H C. 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. Comput Geosci, 18: 899–947

Kennedy B M, van Soest M C. 2007. Flow of mantle fluids through the ductile lower crust: Helium isotope trends. Science, 318: 1433–1436

Kennedy G C. 1950. A portion of the system silica-water. Econ Geol, 45: 629–653

Li M Y, Duan Z H, Zhang Z G, Zhang C, Weare J H. 2008. The structure, dynamics and solvation mechanisms of ions in water from long time molecular dynamics simulations: A case study of $CaCl_2$ (aq) aqueous solutions. Mol Phys, 106: 2685–2697

Liebscher A. 2010. Aqueous fluids at elevated pressure and temperature. Geofluids, 10: 3–19

Lin J F, Schwegler E, Yoo C S. 2006. Phase diagram and physical properties of H_2O at high pressures and temperatures: Applications to planetary interiors. In: Jacobsen S D, Lee S V D, eds. Earth's Deep Water Cycle. Geophysical Monograph Series 168. American Geophysical Union

Linstrom P J, Mallard W G. 2015. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. 20899

Luth R W. 2014. Volatiles in Earth's mantle. In: Turekian H D H K, ed. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier. 355–391

Manning C E. 2013. Thermodynamic modeling of fluid-rock interaction at mid-crustal to upper-mantle conditions. Rev Mineral Geochem, 76: 135–164

Mantegazzi D, Sanchez-Valle C, Driesner T. 2013. Thermodynamic properties of aqueous NaCl solutions to 1073 K and 4.5 GPa, and implications for dehydration reactions in subducting slabs. Geochim Cosmochim Acta, 121: 263–290

Mao S D, Duan Z H, Hu J W, Zhang D H. 2010. A model for single-phase *PVTx* properties of CO_2-CH_4-C_2H_6-N_2-H_2O-NaCl fluid mixtures from 273 to 1273 K and from 1 to 5000 bar. Chem Geol, 275: 148–160

Mao S D, Hu J W, Zhang Y S, Lu M X. 2015. A predictive model for the *PVTx* properties of CO_2-H_2O-NaCl fluid mixture up to high temperature and high pressure. Appl Geochem, 54: 54–64

Marcus Y. 2012. Supercritical Water. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Maruyama S, Okamoto K. 2007. Water transportation from the subducting slab into the mantle transition zone. Gondwana Res, 11: 148–165

Matveev S, Ballhaus C, Fricke K, Truckenbrodt J, Ziegenbein D. 1997. Volatiles in the Earth's mantle. 1. Synthesis of CHO fluids at 1273 K and 2.4 GPa. Geochim Cosmochim Acta, 61: 3081–3088

McQuarrie D A. 2000. Statistical Mechanics. Mill Valley, California: University Science Books

Mei S, Kohlstedt D L. 2000. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 2. Dislocation creep regime. J Geophys Res, 105: 21471–21481

Mysen B O, Mibe K, Chou I M, Bassett W A. 2013. Structure and equilibria among silicate species in aqueous fluids in the upper mantle: Experimental SiO_2-H_2O and MgO-SiO_2-H_2O data recorded in situ to 900°C and 5.4 GPa. J Geophys Res, 118: 6076–6085

Oelkers E H, Benezeth P, Pokrovski G S. 2009. Thermodynamic databases for water-rock interaction. Rev Mineral Geochem, 70: 1–46

Oelkers E H, Helgeson H C, Shock E L, Sverjensky D A, Johnson J W, Pokrovskii V A. 1995. Summary of the apparent standard partial molal Gibbs free energies of formation of aqueous species, minerals, and gases at pressures 1 to 5000 bars and temperatures 25 to 1000 °C. J Phys Chem Ref Data, 24: 1401–1560

Pan D, Spanu L, Harrison B, Sverjensky D A, Galli G. 2013. Dielectric properties of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep Earth. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 6646–6650

Palmer D A, Fernandéz-Prini R, Harvey A H. 2004. Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures. Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions. Amsterdam: Elsevier

Pasteris J D. 1987. Fluid inclusions in mantle xenoliths. In: Nixon P H, ed. Mantle Xenoliths. New York: Wiley-Interscience Publication. 691–707

Peacock S M, Wang K. 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. Science, 286: 937–939

Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. Nature, 507: 221–224

Pepin R O, Porcelli D. 2002. Origin of noble gases in the terrestrial planets. Rev Mineral Geochem, 47: 191–246.

Pitzer K S, Peiper J C, Busey R H. 1984. Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. J Phys Chem Ref Data, 13: 1–102

Plyasunov A V. 2015. Correlation and prediction of thermodynamic properties of nonelectrolytes at infinite dilution in water over very

wide temperature and pressure ranges (2000 K and 10 GPa). Geochim Cosmochim Acta, 168: 236–260

Poli S, Franzolin E, Fumagalli P, Crottini A. 2009. The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: An experimental study to 5 GPa. Earth Planet Sci Lett, 278: 350–360

Qin J F, Li M, Li J, Chen R Y, Duan Z H, Zhou Q A, Li F F, Cui Q L. 2010. High temperatures and high pressures Brillouin scattering studies of liquid H_2O+CO_2 mixtures. J Chem Phys, 133: 154513

Roedder E. 1994. Fluid inclusion evidence of mantle fluids. In: De Vivo B, Frezzotti M L, eds. Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State Universtiy. 283–296

Sanchez-Valle C. 2013. Structure and thermodynamics of subduction zone fluids from spectroscopic studies. Rev Mineral Geochem, 76: 265–309

Sanchez-Valle C, Mantegazzi D, Bass J D, Reusser E. 2013. Equation of state, refractive index and polarizability of compressed water to 7 GPa and 673 K. J Chem Phys, 138: 054505

Shirey S B, Cartigny P, Frost D J, Keshav S, Nestola F, Nimis P, Pearson D G, Sobolev N V, Walter M J. 2013. Diamonds and the geology of mantle carbon. Rev Mineral Geochem, 75: 355–421

Shock E L, Helgeson H C, Sverjensky D A. 1989. Calculation of the thermodynamic and transport-properties of aqueous species at high-pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. Geochim Cosmochim Acta, 53: 2157–2183

Smith W R, Missen R W. 1982. Chemical Reaction Equilibrium Analysis. New York: John Wiley and Sons

Spiekermann G, Steele-McInnes M, Schmidt C, Jahn S. 2012. Vibrational mode frequencies of silica species in SiO_2-H_2O liquids and glasses from ab initio molecular dynamics. J Chem Phys, 136: 154501

Sun R, Dubessy J. 2012. Prediction of vapor-liquid equilibrium and *PVTx* properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part II: Application to H_2O-NaCl and CO_2-H_2O-NaCl System. Geochim Cosmochim Acta, 88: 130–145

Sverjensky D A, Harrison B, Azzolini D. 2014a. Water in the deep earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60 kbar and 1200°C. Geochim Cosmochim Acta, 129: 125–145

Sverjensky D A, Stagno V, Huang F. 2014b. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. Nature Geosci, 7: 909–913

Sverjensky D A, Huang F. 2015. Diamond formation due to a pH drop during fluid-rock interactions. Nature Comm, 6: 8702

Tanger J C, Helgeson H C. 1988. Calculation of the thermodynamic and transport-properties of aqueous species at high-pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. Am J Sci, 288: 19–98

Tomlinson E L, McMillan P F, Zhang M, Jones A P, Redfern S A T. 2007. Quartz-bearing C-O-H fluid inclusions diamond: Retracing the pressure-temperature path in the mantle using calibrated high temperature IR spectroscopy. Geochim Cosmochim Acta, 71: 6030–6039

Wagner W, Pruss A. 2002. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J Phys Chem Ref Data, 31: 387–535

Wang P M, Pitzer K S, Simonson J M. 1998. Thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa. J Phys Chem Ref Data, 27: 971–991

Wilson H F, Wong M L, Militzer B. 2013. Superionic to superionic phase change in water: Consequences for the interiors of Uranus and Neptune. Phys Rev Lett, 110: 151102

Yang X Z, Liu D D, Xia Q K. 2014. CO_2-induced small water solubility in olivine and implications for properties of the shallow mantle. Earth Planet Sci Lett, 403: 37–47

Yang X Z. 2015. OH solubility in olivine in the peridotite-COH system under reducing conditions and implications for water storage and hydrous melting in the reducing upper mantle. Earth Planet Sci Lett, 432: 199–209

Zhang C, Duan Z H. 2009. A model for C-O-H fluid in the Earth's mantle. Geochim Cosmochim Acta, 73: 2089–2102

Zhang C, Duan Z H, Zhang Z G. 2007. Molecular dynamics simulation of the CH_4 and CH_4-H_2O systems up to 10 GPa and 2573 K. Geochim Cosmochim Acta, 71: 2036–2055

Zhang Z G, Duan Z H. 2004. Lithium chloride ionic association in dilute aqueous solution: A constrained molecular dynamics study. Chem Phys, 297: 221–233

Zhang Z G, Duan Z H. 2005. Prediction of the *PVT* properties of water over wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation. Phys Earth Planet Int, 149: 335–354

Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. Earth Planets Space, 66: 93

Zotov N, Keppler H. 2002. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures. Chem Geol, 184: 71–82