

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

相互统一的稀有气体状态方程：对下地幔中稀有气体配分的启示

叶宇^{*}，朱曦

中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室，武汉 430074

稀有气体（包括氦，氖，氩，氪和氙）常被作为地球化学示踪剂，用以研究不同地质时期大气成分的变化。在早期地球冷却凝固的过程中，地幔中很可能会形成稀有气体的储库，而其中一大部分来自于原始太阳大气。洋中脊玄武岩（MORB）和洋岛玄武岩（OIB）样品有着显著的稀有气体成分特征：MORB 样品代表着去气作用比较明显的稀有气体储库，而 OIB 样品通常被认为是通过地幔柱上升而被带到地表，因而被认为去气作用相对较小，且保留了原始成分特征。但目前关于 OIB 样品的起源地幔深度，仍存在着较大的争议。

稀有气体在上地幔主体矿物（橄榄石，辉石和石榴子石）中的溶解度非常有限，而在下地幔矿物（以布里基曼石和铁方镁石为主）中的含量有着显著增加。主要是因为下地幔矿物的晶体结构中存在着明显的氧空位缺陷：比如布里基曼石可以以硅空位($\text{Si}^{4+} + 2\text{O}^{2-} = V_{\text{Si}} + 2V_{\text{O}}$)或者铝取代($2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} = 2\text{Al}^{3+} + V_{\text{O}}$)的形式形成氧空位；而在铁方镁石中，电中性的氧空位也是和铁离子的“缺陷团簇”形成密切相关的。因此，很可能下地幔中存在着一个巨大的稀有气体储库，而晶格应变模型(Lattice Strain Model)也被采用来描述下地幔主体矿物在结晶过程中，稀有气体在矿物晶格和岩浆洋（熔体）之间的配分规律(Shcheka & Keppler, 2012; Rosa et al., 2020)。在该模型的建立，

稀有气体在高温高压下的原子半径起着非常重要的基础作用，这依赖于可靠的“压强-体积-温度”状态方程。

另一方面，稀有气体的状态方程在静高压（金刚石压腔结合同步辐射）实验中有着广泛的研究；但不同的研究采用了不同的压力标尺（铂，金，氧化镁，红宝石），因而相互间存在着显著的差异。我们汇总了前人关于固化稀有气体（包括氦，氖，氩，氪和氙）的高压实验测量数据，并采用了相互校准的“铂-金-氧化镁-红宝石”压标体系的状态方程(Ye et al., 2018)，重新建立了相互统一的稀有气体的‘压力-体积’状态方程。我们通过比较发现，对于每种气体相，前人报道的状态方程差异主要（70~80%）来自于压标状态方程的选择。结合已有的高温高压数据，我们进一步建立了‘压力-体积-温度’状态方程；基于此，我们可以计算在不同的温度-压力条件下，稀有气体的原子半径，为重购晶格应变模型奠定了基础。结合前人关于稀有气体在下地幔矿物中溶解度的实验测量数据(Shcheka & Keppler, 2012; Rosa et al., 2020)，我们模拟了氦，氩，氪和氙沿地温曲线(Brown & Shankland, 1981)，在下地地幔不同深部的溶解度，得到的结果可以较好的解释早期地球在结晶过程中，原始气体同位素成分($^{130}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$ and $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$)的变化。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

高温高压原位测定还原性流体中 S 的赋存形式

刘康*, 倪怀玮*

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026

流体中 S 的赋存形式对于理解流体参与的 S 的分配、元素的迁移以及同位素分馏等过程具有重要意义。高温高压原位测定实验是认识流体 S 种型的重要手段, 然而前人的原位实验研究主要集中于氧化性流体(氧逸度高于 Re-ReO_2 缓冲值)或者较低温条件 ($\leq 500^\circ\text{C}$), 高温高压条件下相对还原性的流体中 S 的赋存形式还没有得到很好的约束。此外, 高温热液流体的酸碱度以及其中溶解的硅酸盐物质对流体中 S 种型的影响也不清楚。

我们利用水热金刚石压腔联合原位激光拉曼技术分别测定了 $\text{S}+\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}/\text{NaOH}/\text{Na}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{13}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{13}$ 作为初始物的体系中 S 的赋存形式。实验采用 Ir 垫片, 实验的温压范围在 800°C 和 2 GPa 以内。实验结果如下: (1) 在 $\text{S}+\text{H}_2\text{O}$ 体系中, S 的主要赋存形式为 S_3^- 、 H_2S 和 SO_2 , 并且随着温度的升高, S_3^- 相对 H_2S 和 SO_2 逐渐减少; (2) 在 $\text{S}+\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}$ 体系中, S_3^- 明显减少, H_2S 和 SO_2 成为更主要的种型; (3) 在 $\text{S}+\text{H}_2\text{O}+\text{NaOH}$ 体系中, HS^- 成为了唯一可以检测到的 S 种型; (4) 在 $\text{S}+\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{13}$ 体系中, H_2S 和 SO_2 明显减少, S_3^- 几乎成为最主要的种型; (5) 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ 体系中, S_3^- 为主要种型, 伴有少量 HS^- 和 SO_4^{2-} ; (6) 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{13}$ 体系中, S_3^- 的稳定性受到明显影响, 部分被分解为 HS^- 和 SO_4^{2-} 。

以上结果表明: (1)除了前人发现的 H_2S 和 SO_4^{2-} 可

以生成 S_3^- 这一机制外(Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Pokrovski and Dubessy, 2015), 我们发现 H_2S 和 SO_2 与 S_3^- 也可以相互转化, 温度升高会降低 S_3^- 的稳定性; (2)流体的酸碱度对流体中 S 种型有较大影响, 强酸性条件更有利于 SO_2 的存在, 强碱性条件更有利于 $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ 的存在, 而中间条件则有利于 S_3^- 的存在; (3) 流体中硅酸盐的加入会影响 S_3^- 的稳定性, 但在不同体系中的表现有所差异。

为了更好地理解和解释我们所观察到的实验现象, 我们利用 DEW 模型计算了实验条件下富水流体中 S 在不同氧逸度和酸碱度条件下的稳定域。计算结果同样显示, 酸碱度是影响流体中 S 种型的重要因素。而体系中加入硅酸盐的影响可能与溶解的硅酸盐物质改变了流体的酸碱度有关 (Galvez et al., 2016)。对于 $\text{S}+\text{H}_2\text{O}$ 体系, 其初始溶液接近中性, 硅酸盐的加入适当提高了流体的碱度, 从而增加了 S_3^- 的稳定性; 而对于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ 体系, 其初始溶液为碱性, 硅酸盐的加入使得溶液变得过碱性, 反而降低了 S_3^- 的稳定性。在俯冲带典型的氧逸度条件 ($\Delta\text{FMQ} = 0-2$) 和偏碱性 ($\Delta\text{pH}_n = 1.5-2$) 的条件下, H_2S 和 S_3^- 是最重要的 S 种型, 而 $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 或 SO_2 基本无法大量稳定存在。我们推测, 除 H_2S 外, S_3^- 可能是俯冲板片流体中非常重要的一种 S 种型, 这可能对流体迁移 S 和亲硫元素产生重要影响。

· 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 ·

地幔温压条件下 phase H 的弹性: 对下地幔不连续面和输运水的启示

宋子隽, 吴忠庆*, 王文忠, 郝尚钦

中国科学技术大学, 合肥 230000

致密含水镁硅酸盐被认为是输运水到地球内部的主要载体, phase H 作为地球内部存在最深的致密含水镁硅酸盐, 含有 15.3 wt% 的水, 其携带水至下地幔会显著影响地球内部的物理和化学性质以及动力学过程。我们利用基于密度泛函理论的第一性原理计算得到了地幔温度压力条件下 phase H 的热力学和弹性性质。温度对 phase H 的弹性模量和波速的影响随压力的增加而减小。在 30GPa 条件下, 由 300 K 到 2000 K, V_p 和 V_s 分别减少了 8.5% 和 10.0%, 然而在 60GPa 时对应的减少分别只有 4.7% 和 5.6%。

Phase H 的速度和密度低于下地幔的主要矿物布里奇曼石 (bridgmanite)。在冷的俯冲板块中, phase H 在深度约 1300-1700 公里处会分解为布里奇曼石和水 (e.g., Nishi et al., 2018), 导致横波速度、纵波速度和密度分别增加 2.7%、1.0% 和 15%, 其分解所带来的高阻抗差可以利用地震学手段观测。在西北太

平洋, 北太平洋俯冲带区域以及可能存在古俯冲带的美国南部, 太平洋中部区域, 都在深度约 1300-1700 公里处观测到多个不连续面 (e.g., Schumacher & Thomas, 2016)。因此, phase H 的分解可以解释这些不连续面, 这也进一步印证了水可以被输运至下地幔。另外, phase H 中的 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 可以被 Al^{3+} 取代形成 δ -AlOOH, 将水携带至更深的区域。

地震各向异性给 phase H 的存在提供了进一步证据。我们计算得到了 phase H 的单晶各向异性, 在下地幔顶部, 其波速各向异性显著高于其他主要矿物布里奇曼石和方镁石。各向异性层析成像模型 SGLOBE-rani (Chang et al., 2015) 表明, 在法拉龙和一些西北太平洋俯冲带内约 1200 公里深度处能够观测到较强的各向异性 (Ferreira et al., 2019)。因此, Phase H 的富集可能是下地幔俯冲带地震各向异性的主要成因之一。

第一作者简介: 宋子隽 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压矿物弹性的第一性原理计算. E-mail: songzj@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 吴忠庆, 主要研究地幔主要成分的状态方程以及温度、压强、相变和铁的自旋转变等因素对矿物热力学、弹性性质的影响; 探讨这些结果对认识地球深部分、温度和动力学结构的意义

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

深部上地幔和地幔转换带还原条件下的碳储存方式： 来自高温高压实验和机器学习的制约

雷佳莉, 张舟*

浙江大学 地球科学学院, 杭州 310027

碳不仅对地球的宜居性、气候、生命演化以及地质过程有重要影响, 而且其在地球内部的赋存状态也影响着深部碳的循环方式和地球内部物质的物理化学性质。在 250 公里或更深深度的地幔, 前人研究显示地幔处于可以使 Fe-Ni 合金稳定的还原环境。该环境对于碳的储存方式具有巨大影响。前人研究认为 Fe-Ni 合金、碳化物、金属质熔体和金刚石都可以储存深部碳, 但以上含碳相在地幔不同源区所占的比例还存在很大争议 (Deng et al., 2013; Tsuno and Dasgupta, 2015; Zhang et al., 2019)。为更好的理解上地幔底部和地幔转换带在还原条件下深部碳的储存方式, 本研究使用多面顶大压机在 10 GPa (1450 °C) 和 19 GPa (1600 °C) 下对不同配比的 Fe-Ni-C-S 成分进行了高温高压实验, 实验条件对应着相应深度的地幔绝热温度。此外, 本研究收集、整理了前人关于金属质熔体中的碳溶解度的实验数据, 并结合本次

实验测试结果, 使用了机器学习的方法拟合了金属熔体成分, 温度, 压强和碳溶解度的关系。相较于前人的经典理论模型 (Tsuno et al., 2018; Zhang et al., 2018), 机器学习模型对于碳溶解度的预测具有显著改善, 诸如 Extra Trees 等树型集成学习方法, 可以达到更高的 R^2 (0.98) 和更低的平均绝对误差 (MAE=0.23) 及均方根误差 (RMSE=0.39)。此外, 十折交叉验证, 考虑分析误差的蒙特卡洛抽样测试均表明利用机器学习模型预测 Fe-Ni-C-S 熔体中的碳溶解度比经典模型更为可靠。结合高温高压实验和机器学习结果, 研究显示 Fe-Ni-C-S 熔体可以在达到地幔转换带深度的对流地幔中稳定存在, 并且 Fe-Ni-C-S 熔体和金刚石是深部上地幔和地幔转换带中最主要的含碳载体。而碳化物在深部上地幔绝热温度条件下可能并不存在, 更有可能在地幔转换带的底部出现, 成为深部碳的重要载体。

基金项目: 高温高压下 Fe-Ni-C-S 体系相平衡的实验研究及其对深部地幔中碳赋存机制的制约 (42072066)

第一作者简介: 雷佳莉 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 地球化学数据驱动型研究. E-mail: lejiali@zju.edu.cn

*通信作者简介: 张舟 (1986-), 百人计划研究员, 研究方向: 地球化学数据驱动型研究. E-mail: zhangzhou333@zju.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

超临界地质流体新演化过程和机制

王沁霞¹, 周冬媛¹, 李万财^{1,2}, 倪怀玮^{1,2}

1. 中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;

2. 中国科学院 比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

固体地球内部存在多种不同成分的流体相, 其中较为常见的是硅酸盐熔体和富水流体。在地球深部的高温高压条件下, 硅酸盐和水可以完全混溶, 形成一种化学组成介于硅酸盐熔体和富水流体之间的超临界流体。超临界流体具有特殊的物理化学性质, 能够在促成俯冲带物质循环、迁移和富集元素成矿、引发中深源地震、影响地表宜居性等方面发挥重要的作用。当超临界流体由于浮力作用向上运移, 温度和压力的降低使得硅酸盐和水的互溶能力降低, 超临界流体发生相分离形成硅酸盐熔体和富水流体。细致了解超临界流体的相分离过程对认识超临界流体的演化、岩浆热液作用及其相关的成岩成矿机制等具有重要意义。

我们利用水热金刚石压腔结合光学显微镜原位观测了硅酸盐($\text{Na}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{13}$)-水体系超临界流体的相

分离过程。实验结果显示, 除了常规的成核-生长机制外, 超临界流体还可以通过旋节分解(spinodal decomposition)机制发生相分离。而且, 由于硅酸盐组分和水的动力学性质存在很大差别, 弛豫较慢的硅酸盐组分可以支撑弹性应力, 在流体中形成了硅酸盐熔体的网络结构(相互联通的熔体球, 边界处有多个小的流体气泡)。当温度进一步降低时, 界面张力越来越大, 导致熔体网络坍塌。

我们首次发现超临界流体旋节分解和形成熔体网络, 从而揭示了一种全新的超临界流体演化机制。这种熔体网络结构有利于矿物结晶时同时捕获不同比例的硅酸盐熔体和富水流体, 形成一系列成分有别的流体包裹体。同时, 旋节分解这种整体分离机制可以极大地提高熔体和流体相分离的效率, 这可能对岩浆热液矿床的形成具有重要意义。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

深部碳循环与 520 千米不连续面分裂

毛竹^{*}, 魏玮

中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

俯冲板片的下沉能将地球表面的碳带入地球深内部。过去对碳在地球内部出现所产生的地球物理和化学效应主要集中在高温高压下碳酸盐的弹性和电导率、碳酸盐对地幔熔融曲线的影响等问题。我们在这里关注的是碳在地幔出现后对地幔过渡带 520 千米不连续面的影响。520 千米不连续面在地幔过渡带的存在性一直存在争议, 更为复杂的是在地幔过渡带不同区域还发现 520 千米不连续面在 520 和 560 两个深度

分裂成两个不同的不连续面。在本项研究中, 我们详细探讨了成分变化对 520 不连续面分裂带来的影响。特别提出, 由于碳在地球内部的出现改变了下沉俯冲板片中石榴石的氧化还原状态, 从而导致富 Ca 超硅石榴石的形成。这种富 Ca 超硅石榴石在 560 千米的出溶是形成 560 千米不连续面具有地震学可探测信号的关键。因此, 碳在地球内部的出现对地幔圈层结构的形成至关重要。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

数据驱动下的地幔辉石中 H 扩散的研究

陈欢^{1,2*}, 苏程^{1,2}, 李岸洲^{1,2}, 唐涌泉^{1,2}, 吴森森^{1,2}, 张舟^{1,2},
杜震洪^{1,2}, 夏群科^{1,2}

1. 浙江大学 地球科学学院, 杭州 310027;

2. 浙江省地学大数据与地球深部资源重点实验, 杭州 310027

通过单斜辉石 (cpx) 斑晶反演玄武质岩浆水含量的方法已经成为认识地球内部水循环的重要手段。然而, 由于 cpx 中错综的 H 结合机制以及复杂的岩浆演化过程, 使得在运用传统地球化学手段识别 cpx 是否保存了岩浆的初始水含量信息时是很困难的。近年来, 随着大数据研究的兴起, 基于机器学习在高维数据空间研究各数据维度之间复杂关系的新型研究范式得到了广泛的应用, 这为研究 cpx 中 H 的扩散提供了新思路。

在本项研究中, 我们收集了全球范围内的 cpx 斑晶水含量数据, 运用支持向量机 (Support Vector Machine, SVM) 对 cpx 斑晶的主要元素组成和水含量进行了机器学习 (共 1904 个样本), 建立了一个

可以有效区分 cpx 中 H 是否发生了扩散的二分类器 (总体准确率>92%)。进一步地, 在 SVM 模型的研究基础上, 通过极致梯度提升 (eXtreme Gradient Boosting, XGBoost) 的机器学习, 基于树型模型本身的强可解释性, 分别从全局和单个样本的角度, 揭示了单斜辉石斑晶各主要组成元素对氢扩散的相对贡献程度, 发现了在岩浆演化过程中与 Na 结合的 H 更容易发生扩散, 指示了 Na 含量高的 cpx 更容易发生 H 的扩散。我们建立的 SVM 和 XGBoost 模型对于区分 cpx 中 H 是否发生扩散, 认识 H 在 cpx 中的扩散行为, 制约玄武质岩浆的初始水含量、岩浆演化过程中水含量的变化以及地球内部的水循环具有广泛的意义。

基金项目: 博士后创新人才支持计划 (BX201700206)

第一作者简介: 陈欢 (1989-), 博士后, 研究方向: 地幔岩石学和地球化学. E-mail: huanchen@zju.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

N₂ degassing of low-melting iron nitrides and origins of Earth's missing nitrogen

Lv Chaojia, Liu Jin*

Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Beijing 100094

Iron nitrides and carbonitrides are the two primary hosts of deep nitrogen in the Earth's interior; hence, the storage and circulation of deep nitrogen can be largely controlled by the melting behavior of the Fe-N-C system. In this study, the melting temperatures of these minerals were determined individually and jointly using an electrical resistance jump diagnostics up to 80 GPa in laser-heated diamond-anvil cells. The solidus curves of these samples are extremely low at mantle pressures, and are marginally affected by the

iron spin transition, nitrogen concentration, and carbon incorporation, suggesting nitrogen-rich metallic liquids likely exist at depths of <1500 km in the present-day mantle. Meanwhile, our Raman spectra are indicative of N₂ degassing out of iron nitride liquids at <12 GPa. We propose a two-stage mechanism of low-pressure N₂ degassing in the proto-Earth coupled with nitrogen-rich liquids hidden in present-day lower mantle, shedding light on Earth's 'missing nitrogen' mystery.

Funds: National Key Research and Development Program of China (Grant: 2019YFA0708502); National Natural Science Foundation of China (Grant: 42072052)

First Author: Chaojia Lv (1993–), male, Ph. D. student, Research Field: high pressure mineralogy and geophysics. E-mail: chaojia.lyu@hpsar.ac.cn

*Corresponding Author: Jin Liu (jin.liu@hpstar.ac.cn)

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

上地幔温压条件下 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 石榴石含水量的研究

赵鑫宇¹, 陈陆瑶¹, 丰丙涛¹, 刘兆东^{1,2*}

1. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130000;
2. 吉林大学 综合极端条件高压科学中心, 长春 130000

水在地球深部的存储主要以羟基 (OH^-) 存在于地球深部矿物中, 对地球动力学和地球演化起着至关重要的作用 (Hirschmann, 2005)。研究表明名义上无水矿物 (NAMs) 是地幔中最主要的存水库之一。其中, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 石榴石是地幔的主要无水矿物之一, 占上地幔的 20vol%, 占地幔过渡带的 40vol%, 它的含水量研究目前一直有争议性, Lu 与 Keppler et al. (1997) 发现在 10GPa 与 1300 K, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 石榴石的含水量达到 200 ppm wt. H_2O 。Withers et al. (1998) 与 Mookherjee、Karato(2010) 发现 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

石榴石的含水量可以达到 1000 ppm.wt H_2O 。上述争议阻碍了我们了解地幔中水的循环和存储。

本研究利用大腔体压机高压合成技术, 在 5-12GPa 与 1300-1500 K 的温压条件下, 合成系列与熔体共存的单晶 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 石榴石样品, 其单晶晶粒尺寸达到 100 微米以上, 通过拉曼光谱确认了石榴石产物, 将进一步利用显微红外光谱测定单晶石榴石含水量, 解决上地幔温压条件下 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 石榴石含水量的国际争议, 帮助了解水在上地幔的存储和循环。

基金项目: (41902034)

第一作者简介: 赵鑫宇 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 地球科学研究. E-mail: 1264637171@qq.com

*通信作者简介: 刘兆东, 教授, 研究方向: 地球科学研究. E-mail: liu_zhaodong@jlu.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

基于橄榄石-熔体 Mn-Fe²⁺ 交换的氧逸度计

孙众星, 熊小林

中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640

The ratio of melt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ is the direct index for the oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) of a magma system. However, the advanced technologies for melt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ ratio measurements (e.g. Mossbauer spectroscopy and K-edge X-ray absorption near edge structure spectra (XANES)) are not yet all-pervading, which is inconvenient to acquire the $f\text{O}_2$ of a magma system and thus understand the role of $f\text{O}_2$ during magma generation and evolution. Here a mathematic expression for melt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ ratio calculation is derived on the basis of olivine-melt Mn-Fe exchange [$\text{Fe}_m^{3+}/\text{Fe}_m^{\text{T}} = 1 - \text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}} * (\text{Fe}_{\text{ol}}^{\text{T}}/\text{Mn}_{\text{ol}})/(\text{Fe}_m^{\text{T}}/\text{Mn}_m)$], where $\text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}}$ is the Mn-Fe²⁺ exchange coefficient between olivine (ol) and melt (m)]. The key parameter, $\text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}}$, showed a large range in previous experimental works, which might be resulted from varying experimental temperatures and compositions or inaccurate Mn analyses via low-current electron probe microanalysis (EPMA). Therefore, a series of graphite-buffered experiments, where almost all Fe are Fe²⁺ in graphite-buffered conditions, are conducted at experimental temperatures and melt MgO contents ranging from 1250°C to 1450°C and 8.61wt% to 19.37wt%, and the accurate MnO contents of olivines and coexisting melts are obtained via both high-current EPMA and laser ablation inductively coupled plasma

mass spectrometry (La-ICP-MS). Our experimental data, in combination with previous accurate experimental data show that $\text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}}$ values are nearly constant (0.730 ± 0.025) with varying experimental temperatures and melt compositions, which suggest that temperatures and melt compositions have no obvious effect on the $\text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}}$ and the significant variations of the $\text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}}$ observed in previous experiments are largely caused by inaccurate Mn analyses. Our mathematic expression, along with the constant $\text{KD}_{\text{ol/m}}^{\text{Mn-Fe}^{2+}}$ from our experiments allow us to calculate melt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ ratios without need for complex measurements (e.g. Mossbauer spectroscopy and XANES) and any temperature corrections, but only need for accurate Fe and Mn contents (or Fe/Mn ratios) in olivines and coexisting melts, which are readily measured via EPMA. The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ of previous experimental melts calculated via our method show excellent agreement with those measured via Mossbauer spectroscopy or XANES and calculated via olivine-melt Mg-Fe exchange method, which demonstrate that our new method is valid. In addition, no significant deviation from the olivine-melt Mn-Mg exchange equilibrium is the important precondition to apply our method to calculate the melt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ of natural olivine-bearing samples.

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

矿物成分与压力对名义无水矿物间水分配系数的影响

鞠东阳^{1,2}, 杜蔚^{1,3*}

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550081;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049;

3. 中国科学院比较行星学卓越创新中心, 合肥, 230026

辉石和橄榄石是地球上地幔主要的组成矿物, 同时作为名义无水矿物辉石和橄榄石含有 ppm 级别微量的水。这些微量的水将影响上地幔矿物的物理化学性质, 例如熔融温度、电导率、弹性模量和流变性质等, 从而影响上地幔的地球动力学过程以及地球内部的物质循环等(Tauzin 等, 2010)。

通常认为单斜辉石保留了水的初始状态, 因此通过不同矿物间水的分配系数可以反演岩石整体的水含量(Wade 等, 2008)。而高温高压实验能够控制不同的热力学参数, 以研究单一参数如压力、温度以及矿物成分等对水分配系数的影响。前人进行了一系列的实验研究, 认为矿物成分及压力等参数对水在名义无水矿物间分配系数的影响不大, 所得到的 $D_{\text{cpx/opx}}$ 大多数在 2 左右(Demouchy 等, 2017)。但天然样品中 $D_{\text{cpx/opx}}$ 并不是固定在 2 左右而存在一个较大的变化范围, 甚至一些天然样品中的 $D_{\text{cpx/opx}}$ 达到了 5 以上(Xia 等, 2019)。实验研究与天然样品的差异需要对水的分配系数压力和矿物成分等参数的影响进行更细致的研究。

本研究选取了两组不同成分的地幔橄榄岩作为初始物质(一组辉石相对富铝, 另一组辉石相对贫铝), 在接近固相线的条件下进行了一系列的高温高压实验, 实验压力范围为 1~7GPa, 温度范围为 900°C~1100°C, 利用非偏振红外光谱对样品的水含量进行测量。根据本研究实验结果, 在低压实验中, 1GPa 下 $D_{\text{cpx/opx}}$ 为 2.4 ± 0.6 , 3GPa 为 2.2 ± 0.6 。高压实验中(5 和 7GPa)得到的分配系数均为 1.8 ± 0.6 , 与前人实验相当(Novella 等, 2014)。本研究在 1GPa 条件下得到的水分配系数高于前人实验结果 1.4 ± 0.4 (Aubaud 等, 2004), 推测 CPX 与 OPX 间更高的水分配系数可能与斜方辉石的 Al_2O_3 含量有关(Tenner 等, 2009), 本研究的斜方辉石 Al_2O_3 含量为 1.23wt% 而 Aubaud 的斜方辉石 Al_2O_3 含量为 3.39wt%。水分配系数整体的趋势呈现为, 随压力增加而下降, 在高压条件下可能保持为一个常数。综上所述, 矿物成分和压力对水在名义无水矿物中的分配系数可能都存在一定的影响, 为了获取更准确的上地幔水含量信息以评估水的影响, 需要进一步量化这两者的影响。

基金项目: 贵州省科学技术基金重点项目(20201Z033)

第一作者简介: 鞠东阳(1996-), 博士研究生, 研究方向: 实验地球化学研究. E-mail: judongyang@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 杜蔚(1980-), 研究员, 研究方向: 实验地球化学和比较行星学研究. E-mail: duwei@mail.gyig.ac.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

地幔过渡带到下地幔顶部温压条件下镁铝石榴石与 布里奇曼石等名义无水矿物的含水量研究

陈陆瑶¹, 鞠东阳², 赵鑫宇¹, 丰丙涛¹, 杜蔚², 刘冰冰¹, 李鑫³, 刘兆东^{1,3*}

1. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012;

2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

3. 吉林大学 综合极端条件高压科学中心, 长春, 130012

水作为地球的一种最重要的组分,是地球区别于其他行星的最重要特征之一。水可以极大地改变岩石和矿物的许多物理化学性质以及地球深部的各种地质作用。高温高压实验研究表明,地球深部的水主要以 OH^{-1} 形式存在名义上无水矿物 (NAMs) 中, 且与上、下地幔相比,地幔过渡带中的主要矿物均具有较高的储水能力。

石榴子石广泛分布于各种地质作用产物中,在很宽的压力和温度条件下都能稳定存在,是地幔过渡带的主要成分之一,其中镁铝石榴石可以存在于下地幔的顶部,可以与布里奇曼石、 SiO_2 斯石英等共存。石榴子石的化学式为 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$, 其复杂的化学成分是很有意义的成因标型,使之成为许多地质过程的关键指示矿物。一系列实验研究表明,石榴子石可以溶解水,将羟基 (OH^{-1}) 结合到其晶体结构中,但不同

的实验结果存在较大差异,其含水量从几乎为零到几千 ppm 不等。水在不同化学成分的石榴子石中的溶解度及溶解机制上存在差异,镁铝石榴石作为石榴子石中的重要端元,对镁铝石榴石的水溶性研究却还不够深入,尤其是从地幔过渡带到下地幔顶部的压力和温度环境下。本报告中,我们发展了大腔体压机的高温高压合成实验技术,在 18-25GPa 和 1700K-1900K 的极端条件下,合成了系列平均晶粒尺寸约为 100 微米的镁铝石榴石单晶,此外我们合成少量布里奇曼石与斯石英单晶用电子探针分析合成样品的化学组成,傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱表征其中的羟基含量并确定羟基取代机制,并得出镁铝石榴石的水含量与压力和温度的关系,进一步阐明布里奇曼石与斯石英的含水量,研究结果将有助于了解地幔过渡带到下地幔顶部的水的存储。

基金项目: 超高压高温下三价铁和铝对布里奇曼石的化学缺陷和物理性质的影响 (41902034)

第一作者简介: 陈陆瑶 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 地幔过渡带名义上无水矿物的研究. E-mail: lychen20@mails.jlu.edu.cn

*通信作者简介: 刘兆东, 吉林大学教授, 研究方向: 地球深部物质科学. E-mail: liu_zhaodong@jlu.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

氧逸度对石榴石含水性影响的实验研究

张凯, 杨晓志*

南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023

氧逸度作为一个重要的热力学参数广泛地影响着各种地质过程。对于名义上无水矿物晶格缺陷中的结构水来说, 氧化还原状态发生变化时, 矿物中的一些变价元素 (如 Fe、Ti、Cr 等) 的价态和位置可能会发生改变, 点缺陷和结构水的数量也会相应发生变化。另一方面, 氧逸度还可能控制地幔中 C-O-H 流体和熔体的组成类型, 间接地影响矿物中水的溶解度。已有研究表明, 地幔的氧逸度在时间和空间上具有显著的不均一性, 因此, 要系统研究地幔矿物的含水性, 就必须在实验中严格控制氧逸度条件。石榴石是上地幔的主要组成矿物之一, 可能对整个上地幔的含水性有重要影响。相较于上地幔中的其他两种重要矿物——橄榄石和辉石而言, 对石榴石含水性的实验研究还很缺乏, 特别是氧逸度在其中起到的作用几乎没有被考虑。基于此, 我们通过高温高压实验系统性研究了氧逸度对石榴石含水性的影响。

实验初始材料是一块新鲜的橄榄岩捕虏体和 5 种不同成分且纯净均匀的天然宝石级石榴石单晶, 包括 1 个锰铝榴石、1 个钙铝榴石和 3 个镁铝榴石。高温高压实验在 1-3 GPa、800-1000 °C 和水饱和条件下进行, 所有实验都使用橄榄岩粉末作为传压介质并用于模拟上地幔环境 (比如硅活度)。初始样品经切割后使用金箔非封闭包覆, 用以避免石榴石与周围橄榄

岩介质间的反应, 分别使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HM), Ni-NiO (NNO) 和 Fe-FeO (IW) 作为氧逸度缓冲剂。实验结束后的样品经光学显微镜、扫描电镜、红外光谱和电子探针等检测, 只有过剩水和氧缓冲剂存在的实验才被用于进一步水含量的讨论分析。

实验结果表明: (1) 石榴石羟基溶解度都随温度和压强升高而增加, 但都随氧逸度增大而减少, 基本呈线性相关关系; (2) 随着石榴石中 FeO 含量的增加, 羟基溶解度与氧逸度的负相关程度呈指数式增大, 说明氧逸度可能是通过改变 Fe 的价态进而影响石榴石中的羟基溶解度; (3) 全球不同地区的地幔橄榄岩数据统计显示, 幔源石榴石的 FeO 含量为 ~6-9 wt. %, 根据实验结果推断, 地幔石榴石在还原条件 (IW) 下的羟基溶解度会比氧化条件 (NNO) 下高出 ~50-150%, 也就是说, 上地幔深部的石榴石在体积含量增加和氧逸度降低的双重作用下可能拥有更高的储水能力。上地幔石榴石以镁铝榴石为主, 其羟基溶解度只有 ~10-30 ppm, 同等条件下 (1-3 GPa、800-1000 °C 和 NNO) 相较于前人研究结果偏低 5-10 倍以上。这意味着, 地幔石榴石中的羟基储量可能被高估了, 需要重新考虑水对上地幔许多物理化学性质 (如电导率、离子扩散和流变强度等) 的影响。

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFA0702704) 和国家自然科学基金项目 (41725008)

第一作者简介: 张凯 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: zhangk@smail.nju.edu.cn

*通信作者简介: 杨晓志 (1980-), 教授, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: xzyang@nju.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

俯冲带深部硫循环：来自天然样品的制约

李继磊

中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室, 北京 100029

俯冲带是全球最大的物质循环系统, 控制着挥发分在地球内部圈层及表层的循环, 影响着大气圈、水圈、生物圈、岩石圈的稳定性以及人类的宜居性。硫(S)是连接上述各圈层的关键元素之一, 在诸多地质过程中扮演着关键的角色, 如控制着地球早期核幔分异、地球大气成分、岩浆作用与演化、成矿物质聚集、以及地球各储库的氧化还原状态等。相对于 MORB, 弧火山岩及弧下地幔的“高硫含量”、“重的硫同位素值($\delta^{34}\text{S}$)”、“高氧逸度”三大特征, 通常被认为是俯冲板片向地幔楔持续输送硫酸盐离子的结果。然而, 这一传统观点近年来也受到新兴研究的挑战和质疑。因此厘清 S 在俯冲带中的元素行为、循环特征及地球化学效应对理解上述地质过程具有重要意义。

俯冲带变质岩可以直接记录板片变质及脱水过程中硫的地球化学行为。相较于熔体, 俯冲带流体中硫的溶解度更高, 是运移硫的更有效的方式。本研究通过对榴辉岩/蓝片岩-蚀变带-脉体的细致研究, 揭示出俯冲带深部两类性质不同的含 S 流体: 1) 富 Fe 的中硫逸度 ($f\text{S}_2$) 流体, 在流-岩交换过程中不的损失 S (同位素交换依然显著), 有利于 S 迁移出俯冲板片以促进大规模俯冲带 S 循环; 2) 贫 Fe 的高 $f\text{S}_2$ 流体, 在流-岩交换过程中有大量黄铁矿在围岩中结晶, 流体中大量的 S 被锁固, 阻碍了 S 在板片中迁移, 不利于俯冲带 S 循环。

俯冲带流体中 S 含量 ([S]) 及其种型是厘定俯冲带对岛弧 S 效应的关键。利用 DEW 模型计算出在不同深度俯冲流体中 [S] 及种型比例, 结果显示在设定的 P-T- $f\text{O}_2$ 条件下, S 多是以还原态的 HS^- 及 H_2S 形式存在, SO_4^{2-} 离子含量非常低, 与岩相学、地球化学证据相一致。流体中 [S] 总体较低, 但在 ~90 km 处具有一个峰值 (0.5-1.0 wt.%), 对应于俯冲板片流体释放高峰期, 暗示俯冲板片在弧下深度可能存在一个短暂高效的 S 释放窗口。质量平衡计算显示全球俯冲带 S 输出通量为 2.91×10^{12} g/yr (30-230 km 深度), 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-2.1 \pm 3\%$ 。相对于全球俯冲带 S 输入通量 4.65×10^{13} g/yr, 仅有 6.3% 的 S 被释放到上覆地幔楔。

本研究基本厘清了俯冲带中硫的地球化学行为, 对理解俯冲带 S 循环具有重要意义: 1) 从板片角度给出全面定量的 S 循环解析, 揭示俯冲带脱硫效率仅 6.3%, 即使考虑误差, 俯冲带-岛弧 S 循环效率也 <20%; 2) 提出俯冲带的 S 不是岛弧的氧化剂, 俯冲带在弧下深度不能以 SO_4^{2-} 的形式为地幔楔提供氧化物质; 3) 俯冲带释放负 $\delta^{34}\text{S}$ 值的流体, 与岛弧火山岩中正 $\delta^{34}\text{S}$ 值可能无直接联系; 4) 板片俯冲导致深部地幔 $\delta^{34}\text{S}$ 值持续下降、地表储库 $\delta^{34}\text{S}$ 值持续上升, 对建立地球长期的 S 演化模型有重要指示意义。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

一个模拟含水硅酸盐熔体在硫化物饱和时硫溶解度 (SCSS) 的热力学模型: 对岛弧岩浆硫含量和硫循环的启示

李慧娟, 张立飞*

北京大学 地球与空间科学学院 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

模拟硅酸盐熔体在硫化物饱和时硫的溶解度, 也就是 sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) 对于理解岩浆形成和演化过程中硫和亲铜元素的行为至关重要, 其应用领域涉及地球科学多个研究方向, 从深部过程核幔分异, 地幔熔融, 到浅部过程火山去气, 岩浆成矿。针对不同过程, 实验岩石学都积累了很多数据, 然而流行的 SCSS 模型中以经验性模型居多, 特别是对于含水硅酸盐熔体的模拟差强人意。水含量与 SCSS 的正相关关系已经得到实验证实, 然而经验模型中水含量的系数有正有负, 甚至先正后负, 这必然影响了这些模型的应用。O'Neill and Mavrogenes (2002) 提出了模拟无水硅酸盐熔体中 S^{2-} 的热力学理论框架和基本表达式: $\ln[S]_{\text{SCSS}} = -\Delta G_{\text{FeS-FeO}}^{\circ} / RT + \ln C_{S^{2-}} - \ln a_{\text{FeO}}^{\text{melt}} + \ln a_{\text{FeS}}^{\text{sulfide}}$, 右手边的四项分别代表硫化物饱和反应的吉布斯自由能, sulfide capacity, 熔体中氧化铁的活度, 和硫化物中 FeS 的活度。这里我们介绍一个基于 O'Neill and Mavrogenes (2002) 提出的热力学理论框架的模型, 这一模型的基本思路是含水硅酸盐熔体的 S 以 S^{2-} and HS^{-}/H_2S 两种形式存在, 它们在熔体中的含量都可以按照以上表达式来模拟。对于 HS^{-}/H_2S , 表达式为 $\ln[S]_{\text{SCSS}} = -$

$\Delta G_{\text{FeS-FeO}}^{\circ} / RT + \ln C_{\text{HS}^{-}} - \ln a_{\text{FeO}}^{\text{melt}} + \ln a_{\text{FeS}}^{\text{sulfide}}$, 区别在于 sulfide capacity 由 $C_{\text{HS}^{-}}$, hydro-sulfide capacity 替代。基于已有的实验数据 (温压范围 0.15-3 GPa, 785-1600°C; 水含量~1-13 wt%), 我们得到一个 $C_{\text{HS}^{-}}$ 的表达式, 它是温度和熔体组分的函数。我们的模型能够很好的重现已有的实验数据, 较之前的经验模型有了很大进步。未用于回归的实验数据来自最新发表的 Liu et al. (2021), 对它们的重现证实了这一模型的应用价值。

我们将这一模型用于计算 Ruscitto et al. (2012) 报道的全球原始岛弧玄武岩的 SCSS 值, 发现对于大多数岛弧, SCSS 值高于实测的硫含量, 指示地幔熔融时硫化物不饱和的状态。对应于岛弧玄武岩的水含量 (0.3-6.2 wt%), 计算得到的 HS^{-}/H_2S 含量在 82-1410ppm 范围内变化, 因此岛弧玄武岩相对于 MORB 的高硫含量有来自 HS^{-}/H_2S 的贡献。我们的模型还可以用来计算俯冲板片熔体的 SCSS 值, 结果显示水含量和碱性金属离子的含量越高, SCSS 值越高。超临界流体具有高的水含量和过碱性的成分特征, 因此可以在还原条件下作为硫循环的有效介质。

基金项目: 国家重点研发计划; 青年科学基金项目 (2019YFA0708500; 41802052)

第一作者简介: 李慧娟 (1984-), 副研究员, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: huijuan.li@pku.edu.cn

*通信作者简介: 张立飞 (1963-), 教授, 研究方向: 变质岩石学; E-mail: lfzhang@pku.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

Partition Coefficients of Fe^{3+} and Fe^{2+} between Mantle Minerals and Melts: Implications for Redox Variations during Mantle Melting

Jintuan Wang (王锦团), Fangfang Huang (黄芳芳), Xiaolin Xiong (熊小林),
Eiichi Takahashi (高桥荣一)

中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

The redox state (described by oxygen fugacity, $f\text{O}_2$) of the Earth's mantle is governed by the phase assemblage and the accommodation capacity of Fe^{3+} and Fe^{2+} in each phase. During mantle melting, Fe^{3+} and Fe^{2+} redistribute between the minerals and newly formed melt. The redistribution of Fe^{3+} and Fe^{2+} will inevitably cause redox variations. However, how the $f\text{O}_2$ of the melt–mineral system varies during mantle melting remains unsettled. Because the partial melts faithfully record $f\text{O}_2$ of the system in their $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (i.e. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$) ratio, thus we can investigate the redox variations by exploring how $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ of the melts changes during mantle melting. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ ratio of mantle-derived melts depends on Fe^{3+} and Fe^{2+} content in the mantle and their partition coefficient ($D\text{Fe}^{3+}$ and $D\text{Fe}^{2+}$) between mantle minerals and melts. However,

$D\text{Fe}^{3+}$ is rarely determined due to the difficulties in determining Fe^{3+} content of silicate minerals. Here we perform high pressure experiments at 1.5–2.5 GPa, 1150–1420 °C and determine systematic $D\text{Fe}^{3+}$ from the relation amongst $D\text{Fe}^{3+}$, $D\text{Fe}_T$, $D\text{Fe}^{2+}$ and melt $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ ratio. The results show that Fe^{3+} is moderately incompatible in orthopyroxene and garnet, moderately incompatible to compatible in clinopyroxene, compatible in spinel and magnetite. Partial melting modelling reveals that $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ ratio remains almost invariable during partial melting of the oceanic mantle. But it increases slightly during the melting of the sub-arc and decreases slightly during the melting of plume mantle. Importantly, the elevated $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ in primitive arc basalts (ABs) and ocean island basalts (OIBs) reflects oxidizing nature of their mantle sources.

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

深俯冲板片中菱镁矿结构稳定性的实验研究

苏晓婉^{1,2}, 刘锦^{1,*}

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094;
2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

碳酸盐是地表氧化态碳的主要载体,也是地表碳进入地球深部的最重要载体,含量高达 80%及以上。地幔中的碳酸盐矿物主要是方解石和文石(CaCO_3),菱镁矿(MgCO_3),白云石($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) (Oganov et al., 2006)。前人实验模拟和岩石学研究表明随着俯冲带中白云石的分解和钙质碳酸盐的反应消耗,菱镁矿是深俯冲板片中最重要含碳相。虽然菱镁矿的高压稳定性已被诸多高温高压实验限定 (Fiquet et al., 2002; Stagno et al., 2011; Solopova et al., 2015)。

然而,前人研究中没有考虑到水、氧逸度等因素的影响。俯冲带低氧逸度环境下碳酸盐强烈水致甲烷作用,可能是无机成因碳氢化合物形成的重要机制。

为了确定水对菱镁矿在地幔中稳定性的影响,我们模拟了俯冲带温压条件(6-25 GPa, 800-1800 °C),探讨在 C-CO (CCO)、Fe-FeO (IW) 等氧逸度缓冲剂下菱镁矿的稳定性。实验结果表明,菱镁矿在上地幔底部受还原性富 H_2O 流体的高压蚀变,是俯冲带非生物成气的重要途径。

基金项目: 国家重点研发计划“变革性技术关键科学问题”重点专项课题(2019YFA0708502)

第一作者简介: 苏晓婉(1993-), 博士研究生, 研究方向: 深部碳-水循环. E-mail: xiaowan.su@hpstar.ac.cn

*通信作者简介: 刘锦(1984-), 研究员, 博士生导师, 研究方向: 高压矿物物理. E-mail: jin.liu@hpstar.ac.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

Constraints on fluids in the continental crust from laboratory-based conductivity of plagioclase

Haiying Hu¹, Lidong Dai^{1*}, Wenqing Sun¹, Mengqi Wang^{1,2}, Chengxin Jing^{1,2}

1. Key Laboratory for High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Highly conductivity anomalies have been extensively observed in the mid-lower crust by geophysical surveys and are closely associated with major constituent minerals (McGary et al., 2014). Electrical conductivity of synthetic plagioclase with different composition and water content was measured at 1.0 GPa and at temperature up to 1173 K. The influences of Na and water concentration on conductivity of dry and hydrous plagioclase were respectively investigated. The global conductivity–depth profiles of the continental crust constructed based on laboratory conductivity data

of plagioclase and other major constituent minerals indicate that even though crustal rock contain a certain amount of water in crystalline structure, it is still difficult to account for the global HCLs observed by the magnetotelluric surveys. The addition of aqueous fluid into rocks is required. To accurately constrain the fluid fraction and salinity in the HCLs, the bulk conductivity of fluid–rock systems was further calculated, and it is suggested that at least 1 vol.% of fluid with seawater salinity is necessarily present in the mid-lower crust for interpretation of the HC anomalies.

基金项目: 国家自然科学基金 (41772042; 41774099; 42072055); 中国科学院“西部之光”A类项目, 中国科学院青促会基金

第一作者简介: 胡海英 (1983–), 副研究员, 研究方向: 高温高压地球深部物质物性研究. E-mail: huhaiying@vip.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 代立东 (1977–), 研究员, 研究方向: 高温高压地球内部物理. E-mail: dailidong@vip.gyig.ac.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

氮在硅酸盐熔体中的溶解度

高增浩, 李元*

中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

氮元素是地球大气圈最重要的组成成分。氮元素在岩浆中的溶解度, 是阐明大气圈的形成以及氮气在地球体系中的迁移的重要信息。在地球地壳和地幔的温压条件下, 氮气是氮元素的主要存在形式。而目前对氮气的溶解度研究还很不足。在本研究中, 我们在 0.3-8 GPa, 1200-1700 °C 的实验条件下研究了氮元素在花岗岩、英安岩、安山岩和玄武岩中的溶解度, 并通过拉曼光谱、电子探针、离子探针等分析手段对实验样品中的氮元素的存在形式和含量进行了测定。拉曼光谱显示在我们的实验条件下, 氮气是熔体中唯一的氮元素存在形式。分析结果表明氮气在熔体中的溶解度随着压力的升高而增加, 同时随着熔体聚合度的

增加而增加。而温度对氮气的溶解度并没有明显影响。结合前人和我们的实验数据, 我们得到了一个可以预测氮气在熔体中溶解度的经验公式。通过对比氮气、氩气和碳的溶解度, 我们发现在流纹质岩中, 它们的溶解度次序为 $Ar > C > N_2$; 而在玄武质岩中, 次序为 $C > Ar > N_2$ 。氮气比碳更加不相容也许部分地解释了为什么地球地幔的 C/N 比值高于球粒陨石。而 Ar 的溶解度在不同 P-T 条件下轻微地或数倍地高于 N_2 , 这必然会导致氮气和氩气在岩浆去气过程中发生分异, 并不断降低地幔的 N_2/Ar 比值。而当今地幔的 $N_2 / ^{36}Ar$ 比值比大气圈高出两个数量级, 这应当是氮俯冲返回地球深部的速率远大于氩造成的结果。

第一作者简介: 高增浩 (1994-), 职称, 博士研究生, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: yuan.li@gig.ac.cn

*通信作者简介: 李元, 研究员, 中国科学院广州地球化学研究所

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

地核温压下 C、H、O 离子在 Fe 合金中的快速扩散和地震波速影响

何宇^{1,2,3*}, 孙士川^{1,3}, Duck Y. Kim², Bo G. Jang², 李和平^{1,3}, 毛河光²

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵阳 550081;

2. 北京高压科学研究中心, 上海 201203;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

地球内核是地球中最神秘的区域,地震学观测显示,地球内核密度比纯铁密度低,表示存在部分比铁轻的元素,其中 C, H, O, Si, S 被认为是最有可能存在于地球内核的轻元素 (Birch, 1952)。这些轻元素的存在将对地球内核物质的熔点、弹性、热导率等性质产生显著影响,因此研究地球内核轻元素的组成是内核研究的重要课题 (Li & Fei, 2007)。然而,前人很少关注这些轻元素的状态,因此,我们利用第一性原理分子动力学对六方密堆积铁 (hcp-Fe) 中轻元素在地核温压下的状态进行了计算研究 (He et al., 2020)。我们研究的轻元素包括 C、H、O、Si、S, 分别考虑其在间隙位和替代位的效应,我们模拟的压力为 250 至 400 GPa, 模拟温度为 2000 至 7000 K。我们模拟的时长达到 100 ps。并且我们还研究了这些 Fe 合金的熔点,已避免过热态对我们计算结果的影响。我们研究发现, H、O、C 可以在 hcp-Fe 的

间隙位稳定存在,并且在温度超过 3000 K 时, H、O、C 离子可以在 hcp-Fe 晶格中发生显著的扩散现象,而 Fe 原子仍然在其格点位置上振动。这种现象也被称为超离子态转变,自由扩散的离子表现出流体的性质,可以对超离子态物质的电导率和弹性的性质产生显著影响 (Hou et al., 2020; Sun et al., 2019; He et al., 2021)。因此,我们进一步对超离子态 Fe-H、Fe-C 和 Fe-O 的弹性性质进行第一性原理分子动力学研究,并计算了其在地核温压下的地震波速。我们计算研究显示,超离子态转变导致了明显的弹性软化和波速降低,特别是明显的横波波速降低,使其与地球内核的观测结果非常接近,从而为地球内核特殊的波速特征 (低横波波速高泊松比) 提供了解释 (Dziewonski & Anderson, 1981; Tkalčič & Pham, 2018)。因此,地球内核很有可能处于超离子态而非我们通常认为的固态。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

高温高压下超临界水中沥青溶解度实验研究的可视化记录及原位拉曼光谱的相关研究

闫顺风¹, 李林^{1,2*}

1. 中国地质大学(北京)北京 100083;

2. 地质过程与矿产资源国家重点实验室 中国地质大学(北京)北京 100083

水与有机质混合的高压物理和化学性质对于理解地球和行星系统中生命起源及物质循环许多现象至关重要(HSIEH, W, et al., 2015)。处在超临界状态的水可能将有机物萃取入超临界水相中而将一些金属元素滞留在固态相的晶体界面上形成一定的富集,俯冲带的流体浓度在幔壳岩石系统中可能相对较低(MANNING, C E, 2004),与实验模拟的条件较接近。而这种对金属元素的隔离富集,以及对有机物的萃取现象,会在地质过程中乃至生命演化过程中形成巨大的调节作用。本研究运用傅里叶变换红外光谱,金刚石压腔技术配合外加热设备,辅以原位高温高压可见光以及拉曼光谱等手段,对纯水相、冰VI相、冰VII相、冰VI、VII相转换带中乃至超临界水相中沥青溶解度进行研究,并对水的其他相态以及变化过程实时监控。得到如下初步认识:

天然沥青傅里叶红外光谱数据显示 2922 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 出现 C-H 的反对称及对称伸缩振动吸收峰,在 1420 cm^{-1} 附近及 720~810 cm^{-1} 出现 C-H 的变形振动吸收峰,证明该沥青中存在烷烃类物质; 3100~3000 cm^{-1} 及以上未出现吸收峰,说明沥青中不存在烯烃、炔烃等不饱和烃类,但 1680~1620 cm^{-1} 处出现吸收峰说明沥青中存在烯键; 芳香烃在

3100~3000 cm^{-1} , 2000~1650 cm^{-1} , 1625~1450 cm^{-1} 及 900~650 cm^{-1} 处有四个特征吸收,其中 1625~1450 cm^{-1} 为苯环的骨架振动,该沥青的红外光谱显示了芳香烃的存在; 1900~1650 cm^{-1} 羰基伸缩振动区,出现吸收峰说明羰基的存在, 2345 cm^{-1} 处出现 O=C=O 基团吸收峰; 1810 cm^{-1} 出现酰卤基团吸收峰; 1049 cm^{-1} 处出现吸收峰,指示沥青中可能存在芳香醚和乙烯基醚,元素组成主要为 C、H、O、S。

沥青中主要成分硫茆的纯净物为白色至无色,而自然采集到的沥青则为黑色,根据 REE 含量特征(表 1)及红外光谱(表 2),表明其不是硫茆的纯相。

表 1 天然沥青 REE 含量特征 单位: $\mu\text{g/g}$

Ce	Dy	Er	Eu
0.71	0.16	0.07	0.04
Gd	Ho	La	Lu
0.17	0.03	0.5	0.01
Nd	Pr	Sc	Sm
0.4	0.09	0.1	0.13
Tb	Tm	Y	Yb
0.03	0.01	0.9	0.06

表 2 天然沥青傅里叶红外光谱特征

CH 反对称伸缩振动 (cm^{-1})	CH 对称伸缩振动 (cm^{-1})	CH 变形振动 (cm^{-1})	烯键 (cm^{-1})	芳香烃 (cm^{-1})
2922	2853	1420 1380 720~810	1680~1620	3100~3000 2000~1650 1625~1450 900~650
苯环骨架振动 (cm^{-1})	羰基伸缩振动 (cm^{-1})	O=C=O 基团吸收峰 (cm^{-1})	酰卤基团吸收峰 (cm^{-1})	芳香族醚和乙烯基醚 (cm^{-1})
1625~1425	1900~1650	2345	1810	1049

第一作者简介: 闫顺风(1996-), 硕士, 研究方向: 高压矿物物理. E-mail: 2001200070@cugb.edu.cn.

*通信作者简介: 李林(1984-), 教授, 研究方向: 高压矿物物理, 成因矿物学. E-mail: clark.li@cugb.edu.cn.

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

The distribution of water in olivine: A thermodynamic model

Joshua Muir, 张飞武*

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

Water is a key volatile in the upper mantle. Previous work has shown that even small amounts of water can strongly affect some properties of olivine, such as conductivity and rheology, and thus can affect the properties of the upper mantle as a whole. Predicting the effect of water in the upper mantle is extremely difficult, however. Experimental measures of the effect of water on forsterite properties are limited to small pressure, temperature and composition regimes and show conflicting results.

In this work we use density functional theory to build a thermodynamic model of the distribution of hydrogen (and thus water) in forsterite as a function of pressure, temperature and composition. We demonstrate that all of these variables can have large

effects on the distribution of hydrogen in forsterite and thus should have large effects on how water affects the properties of forsterite. In this way we demonstrate that there is no single effect of water on forsterite properties in the upper mantle and that the effect of water on forsterite cannot be constrained by an equation with a single exponent. When considering the rheology of the upper mantle the distribution of water, which varies strongly with temperature and depth, must therefore always be considered. As an example with a set amount of water we predict Si vacancies to become increasingly more prominent with depth and thus forsterite should also weaken considerably with depth due simply to a change in the water distribution.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41773057, 42050410319)

第一作者简介: Joshua Muir (1985-), 博士后, 研究方向: 理论地球化学和计算矿物物理. E-mail: j.m.r.muir@mail.gyig.ac.cn

*通信作者: 张飞武, E-mail: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

羟基稀土碳酸盐和稀土氟碳酸盐的高温氘代 红外光谱特征对比分析

王艳艳¹, 李林^{1,2*}

1. 中国地质大学(北京)北京 100083;

2. 地质过程与矿产资源国家重点实验室 中国地质大学(北京)北京 100083

稀土碳酸盐作为稀土元素的主要赋存矿物,吸引了众多研究学者的广泛关注。稀土氟碳酸盐和羟基稀土碳酸盐是携带不同基团的两种稀土碳酸盐,是稀土碳酸盐中具有重要研究意义的两类代表。前者是地表最常见的稀土矿物之一,是常温常压条件下碳、氟、稀土的主要载体;而后者为洋壳俯冲深部碳、水、稀土元素的可能运输载体。文章对天然氟碳铈矿(CeFCO_3)和合成羟基碳酸钕(NdOHCO_3)展开了高温(400、500、600 $^\circ\text{C}$)氘代反应实验,并进一步利用红外光谱测试分析方法,对高温氘代前后的 c 和 NdOHCO_3 的结构特征进行了对比分析。得到如下初步认识:

表 1 CeFCO_3 的傅里叶红外光谱特征

CeFCO_3	[CO_3] ²⁻ 四种振动模式红外特征峰			[OH] ⁻ 振动红外特征峰(cm^{-1})
	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$	
初始样	1090	871	717/750	3579
400 $^\circ\text{C}$ 氘代样	1060	848		/
500 $^\circ\text{C}$ 氘代样	1079/1122	854	696	/
600 $^\circ\text{C}$ 氘代样	1014/1081	808/846	703	/

傅里叶红外光谱数据表明, CeFCO_3 和 NdOHCO_3 和的红外光谱均由[CO_3]²⁻、[OH]⁻和晶格振动三部分组成。 CeFCO_3 的[OH]⁻振动吸收峰强度极弱,表明其含水量非常少,为氟基端元氟碳铈矿。经400 $^\circ\text{C}$ 高温氘代后, CeFCO_3 的[OH]⁻振动吸收峰消失,无[OD]⁻特征峰出现,可能由于[OH]⁻含量较低导致氘代失败; NdOHCO_3 常温下的[OH]⁻特征吸收峰强度较高,400 $^\circ\text{C}$ 高温氘代后[OH]⁻吸收峰明显减弱,只有少部分残留,并伴随2590 cm^{-1} 位置的[OD]⁻特征峰的出现,证明 NdOHCO_3 在400 $^\circ\text{C}$ 氘代成功,但是,温升高至600 $^\circ\text{C}$ 时,[OD]⁻特征峰消失,原来的[CO_3]²⁻特征吸收峰也都展宽或消失,推测在600 $^\circ\text{C}$ 条件下 NdOHCO_3 发生了分解。

表 2 NdOHCO_3 的傅里叶红外光谱特征

NdOHCO_3	[CO_3] ²⁻ 四种振动模式红外特征峰			[OH] ⁻ 振动红外特征峰(cm^{-1})
	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$	
初始样	1080/1100	873/854	727;767/788/800	3635/3648
400 $^\circ\text{C}$ 氘代样	1093	856/830	755/730;784	3650
500 $^\circ\text{C}$ 氘代样	1090	854/831	755/725	/

第一作者简介:王艳艳(1998-),硕士,研究方向:高压矿物物理. E-mail: 2001200016@cugb.edu.cn.

*通信作者简介:李林(1984-),教授,研究方向:高压矿物物理,成因矿物学. E-mail:clark.li@cugb.edu.cn.

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

俯冲带温压条件下蛇纹石矿物的弹性性质

邓忻¹, 罗晨星², Renata M. Wentzcovitch², Geoffrey A. Abers³, 吴忠庆^{1*}

1. 中国科学技术大学, 合肥 230026;

2. Columbia University, New York, 10027, USA;

3. Cornell University, Ithaca, 14850, USA.

地球内部水循环是理解地球演化与动力学过程的关键。在俯冲带, 水可以随着大洋板片一起俯冲进入地球深部。在海沟附近, 板片弯曲变形形成大量平行于海沟的正断层, 海水可以沿着断层面进入板片内部并与地幔矿物发生反应生成蛇纹石。其含水量为 13 wt%。地幔矿物的蛇纹石化通常会显著影响其地震波速、各向异性、泊松比和密度等一系列特征。因此, 作为俯冲带中最重要的水的载体, 蛇纹石的弹性性质对我们理解俯冲带中水的含量及俯冲带的地震波速各向异性有重要意义。

本研究利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 计算了在俯冲带浅部温压条件下蛇纹石矿物的热力学和弹性性质。计算结果与已有实验数

据比较一致。我们的结果表明蛇纹石具有很强的波速各向异性, 可以用来解释在许多俯冲带浅部观测到的剪切波分裂且快波方向平行于海沟的现象。此外, 我们发现利蛇纹石的横波速度比实验测量的纤蛇纹石与利蛇纹石聚合体的横波速度高, 和叶蛇纹石横波波速差不多。这可能是由于纤蛇纹石的特殊结构导致。纤蛇纹石是亚稳相, 主要存在于各向同性的应力条件下, 在俯冲条件下存在的可能性很低。因此, 俯冲带中的蛇纹石化程度以及带入地球内部的水量可能要比以前的研究结果估计的高得多, 远远超过目前估算的地幔中水的释放量。这意味着我们或许需要重新估算全球水循环, 特别是岛弧岩浆中释放的水量。

基金项目: 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0702703), 国家自然科学基金 (批准号: 41925017)

第一作者简介: 邓忻 (1998-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压矿物物性研究. E-mail: dxzy@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 吴忠庆 (1974-), 教授, 研究方向: 高温高压矿物物性研究. E-mail: wuzq10@ustc.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

单斜辉石对金伯利质熔体中 CO₂ 溶解行为的制约

朱仁智¹

1. 中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

CO₂ 是金伯利岩岩浆中的重要组成成分, 它的出溶对岩浆的快速运移上升起着重要的作用。过去的研究表明斜方辉石会和金伯利质熔体反应从而降低熔体中 CO₂ 溶解度, 并且推测作为实验产物的单斜辉石会继续和熔体反应并导致 CO₂ 的进一步出溶, 然而此过程尚未得到实验的验证。本次研究在高温高压实验的条件下, 系统开展单斜辉石和金伯利质熔体交代实验研究。根据金伯利岩初始岩浆组成成分, 将对应的氧化物(SiO₂、Al₂O₃、MgO)及碳酸盐(Na₂CO₃、K₂CO₃) 按比例混合, 在玛瑙研钵中充分研磨后置于高温炉中于 1600℃ 下熔融, 随后淬火成玻璃并研磨成粉末, 然后与碳酸盐(CaCO₃) 按比例混合均匀。混合粉末中的 CaCO₃ 在高温下会分解形成 CaO 和 CO₂, 分解获得的 CO₂ 约占到总组成的 24%。实验中用的单斜辉石为矿物单晶, 成分与地幔橄榄岩中的单斜辉石成分接近。将实验初始物(混合粉末+单斜辉石矿物颗粒)+去离子水(8 wt%) 放入样品容器 Pt 管中。高温高压实验在活塞圆筒压机中进行, 实验稳压条件为 1.0–2.0GPa 和 1300–1400℃, 实验时间为 24–60h。实验设置对照组, 不加入单斜辉石, 其余条件一致。

在没有单斜辉石的实验组中, 实验产物为两相(熔体玻璃+CO₂ 气相)。当温度从 1300℃ 增加到 1400

℃ 时(压力 1GPa), 金伯利质熔体玻璃中二氧化碳含量变化较小(18.91–19.56 wt.%)。当压力从 1GPa 增加到 2 GPa 时(温度 1400℃), 熔体玻璃中二氧化碳含量从 18.91wt. % 增加到 21.86 wt. %。对于含单斜辉石的实验组, 实验产物为两相(熔体玻璃+CO₂ 气相)或者三相(熔体玻璃+CO₂ 气相+单斜辉石)。实验初始物中单斜辉石含量高的情况下, 若实验时间足够长, 金伯利质熔体可以与单斜辉石一直反应下去。实验温度 1400℃, 实验时间 24 小时的条件下, 金伯利质熔体与单斜辉石反应会导致熔体主量元素变化, 并导致熔体中的二氧化碳含量从 18.91 wt. % 下降到 9.69 wt. %。实验温度 1300℃, 实验时间 24 小时的条件下, 金伯利质熔体与单斜辉石反应导致熔体中的二氧化碳含量从 19.56 wt. % 下降到 18.61wt. %; 实验温度 1300℃, 实验时间 48 小时的条件下, 熔体中二氧化碳含量从 19.56 wt. % 下降到 17.96wt. %。熔体中二氧化碳含量变化主要是由于单斜辉石的引入所带来的稀释效应。在这种情况下, 二氧化碳发生出溶的作用十分微弱。

实验结果表明单斜辉石和金伯利质熔体反应使得熔体中 CO₂ 溶解度下降, 但不会引起强烈 CO₂ 出溶并为熔体快速上升提供动力; 1–2GPa 下减压使得金伯利质熔体 CO₂ 出溶, 为熔体快速上升提供动力。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

地球深部原始挥发分储库研究进展

李云国¹

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院地球化学与行星科学系, 合肥 230026

反应惰性的稀有气体是重要的地质活动示踪剂, 其同位素尤其是稀有气体的非放射性成因同位素研究可以揭示地球的形成、大气演化以及地幔对流等地质事件的丰富信息, 是研究地球深部运行机制以及追索早期地质事件的重要工具。洋岛玄武岩中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值显著高于洋中脊玄武岩中的值, 反映了地球深部原始挥发分储库的存在。同时, 洋岛玄武岩的 $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ 值

和 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ 值均接近原始星云大气的值, 成为地球深部挥发分原始储库存在的有力证据。确定原始挥发分储库的位置将极大地推进我们对地球内部结构以及地球演化的认识, 近年来成为相关研究的热点, 陆续出现了多个模型来解释深部原始挥发分的存在和深部的演化。报告人将结合我们最近的相关工作, 报告领域内有关原始挥发分储库的最新进展。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

硅酸盐玻璃中的碳含量分析方法研究

王博, 李万财*, 倪怀玮

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026

硅酸盐熔体是地球内部碳迁移的重要载体, 碳在的溶解度是约束碳循环通量的关键参数。因此, 准确测定硅酸盐熔体/玻璃中的碳含量对查明全球碳循环至关重要。热转换元素分析仪-质谱 (TC/EA-MS), 傅立叶转换红外光谱 (FTIR), 拉曼光谱 (Raman) 是三种经济快速的常用碳含量分析方法。TC/EA-MS 是全分析方法, 不依赖其他方法标定, 但无法实现微区和种型分析。FTIR 和 Raman 都是光谱学测量, 能够实现微米级的空间分辨率, 也能给出碳种型信息, 但相关参数未知的情况下都需要其他分析方法标定, 且 FTIR 测量通常需要将样品双面抛光, 制样难度大。电子探针 (EPMA) 通过接收电子束轰击样品产生的特征 X 射线来分析碳含量, 它同样具有微米级的高空间分辨率, 且受基体效应影响较小, 可以广泛应用于地质样品和合成样品的微区碳含量分析, 是近年来正在发展的新兴分析方法。

本研究利用高温高压活塞圆筒装置合成 6 个碳含量在 0~8 CO₂ wt.% 的高钙霞石岩玻璃作为样品,

分别采用 TC/EA-MS、FTIR、Raman 和 EPMA 分析碳含量, 建立和完善硅酸盐玻璃中碳含量定量分析的方法。我们以 TC/EA-MS 分析结果作为参考值, 建立了红外、拉曼光谱和电子探针分析方法。取得如下进展: (1) 高钙霞石岩玻璃在 1510 cm⁻¹ 碳酸根峰高的红外吸收系数为 329.65 ± 7.77 L·mol⁻¹·cm⁻¹, 1400~1600 cm⁻¹ 碳酸根双峰峰面积的红外吸收系数为 60232 ± 1862 L·mol⁻¹·cm⁻²。(2) 高钙霞石岩玻璃中碳含量与拉曼光谱峰面积满足 CO₂ wt.% = (15.91 ± 0.36) × (CO₃/HF) 关系, 其中 CO₃/HF 是 1074 cm⁻¹ 左右的碳酸根峰面积和 800~1200 cm⁻¹ 所有硅氧峰 (Qⁿ) 面积的比值。(3) 建立了 EPMA 碳含量分析的工作曲线, 可以在 0~8 CO₂ wt.% 的范围内准确分析常规组分硅酸盐玻璃中的碳含量。本研究的开展, 特别是拉曼和电子探针等微区碳分析方法的开发, 为我们下一步进行碳酸盐矿物饱和条件下洋壳低比例部分熔融熔体中碳溶解度的研究奠定了基础。

基金项目: 俯冲带典型碳酸盐矿物在流体中溶解度和碳种型的实验研究 (批准号: 42072074)。

第一作者简介: 王博 (1997-), 男, 博士研究生, 研究方向: 俯冲带碳循环. E-mail: pb71480@mail.ustc.edu.cn

*通讯作者简介: 李万财 (1986-), 男, 副研究, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: jifm@ustc.edu.cn.

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

H 在低水含量流纹质熔体中的扩散机制

张力, 周冬媛, 白博博, 胡坤, 倪怀玮*

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026

氢是岩浆熔体中的重要挥发性元素之一。除却在强还原条件下, 氢(H)在硅酸盐熔体中通常与氧(O)相连, 形成羟基(OH)和分子水(H₂O), 两者的加和为总水(H₂O_T)含量。前人实验研究结果表明, 在熔体水含量较高时, 中性的 H₂O 分子对 H 扩散(或称水扩散)起主导作用。在水含量较低(<1 wt%)的中基性熔体中, OH 对 H 扩散的贡献不可忽视。然而, 长英质熔体中 OH 对 H 扩散的贡献尚不清楚。此外, 是否存在 H₂O 和 OH 这两种稳定 H 种型扩散之外的 H 迁移机制, 也有待进一步研究。

我们在活塞圆筒压机和冷封式高压釜中对流纹质熔体开展了两个系列的 H 扩散实验: (1) 1200°C 和 1 GPa 下总水含量 0–2 wt% 的扩散偶实验; (2) 500–1600°C 和 0.1–1 GPa 下总水含量 0–0.16 wt% 的 H 扩散进入实验。通过显微红外光谱测量得到总水含量曲线, 通过误差函数拟合来获得表观 H 扩散系数。扩散偶实验中, H 扩散系数随着水含量上升而上升,

表明在高水含量时 H₂O 分子对 H 扩散有重要贡献; 外推至零水含量时的 H 扩散系数约为 $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 很可能代表了 OH 的扩散系数。基于 H 扩散系数随总水的变化趋势和水种型含量信息, 我们判断总水含量 0.16 wt% 以内 H₂O 分子的贡献并不显著。水扩散进入实验中, 高温下(1100–1600°C)的 H 扩散系数与较低温度下(750–950°C)的 F 扩散系数落于同一趋势线, 表明高温下 OH 主导 H 扩散(F 和 OH 具有相同电价和相似半径)。低温下(500–1000°C)的 H 扩散系数则明显位于该趋势线上方, 揭示了一种更快的 H 迁移机制。前人曾用质子(H⁺)跳跃机制解释水对硅酸盐矿物电导率的提升作用, 我们因而推测熔体中的这种快速 H 迁移机制很有可能也是质子跳跃。H 在流纹质熔体中的扩散系数与 H 在石英和长石中的扩散系数比较接近, 也支持质子跳跃这一机制。因此, 在低水含量的硅酸盐熔体中, OH 扩散和质子跳跃对于 H 扩散的贡献不容忽视。

第一作者简介: 张力 (1991–), 特任副研究员, 研究方向: 实验岩石学。 E-mail: zl12345@ustc.edu.cn

*通信作者简介: 倪怀玮 (1981–), 教授, 研究方向: 实验岩石学。 E-mail: hwni@ustc.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

俯冲带条件下菱镁矿的溶解度和碳种型的实验研究

李万财*, 王沁霞

中国科学技术大学地球和空间科学学院, 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥, 230026;

俯冲带是全球碳循环的关键界面之一, 但目前对俯冲带碳通量的约束还非常有限, 甚至对典型碳酸盐矿物在俯冲带流体中的溶解度和溶解碳种型等关键数据都缺乏约束。我们采用水热金刚石压腔, 首次在 0.7-2.4 GPa, 635-940°C 条件下测定了菱镁矿 (MgCO_3) 在纯水和 NaCl 稀溶液中的溶解度, 并通过原位拉曼光谱测量, 确定了溶解碳的种型和比例, 对俯冲带菱镁矿溶解对碳循环通量的贡献进行了制约。

我们的结果表明, 在上述实验条件下, 菱镁矿在纯水中的溶解度为 0.01-0.05 mol/kg, 比同等条件下碳酸钙的溶解度低约一个数量级。菱镁矿在纯水中的

溶解度主要随温度的升高而增大, 压力的影响较弱。NaCl 的加入可以提高菱镁矿的溶解度, 在 0-19 wt% NaCl 的范围内, 溶解度增加 3-5 倍。原位拉曼分析表明, 在高温高压的纯水和 NaCl 溶液中溶解的碳酸盐主要以 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的形式存在, 其中 HCO_3^- 占主导, 且种型比例的变化主要受温度控制。我们的实验结果表明, 在缺乏熔融的条件下, 俯冲带的菱镁矿, 如地幔楔底部由浅部富碳流体交代所形成的菱镁矿在弧下深度仅有少量能被板片脱出的流体溶解并迁移, 大部分都随板片及地幔楔的耦合俯冲进一步进入到地幔深部。

· 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 ·

地质玻璃样品 F-Cl-Nb-P 的电子探针分析

张慧丽¹, 曾罡^{1,2*}, 张超³, 张文兰¹, 陈立辉³, 于津海¹

1. 南京大学 地球科学与工程学院 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 南京大学 地球关键材料循环前沿科学中心, 南京 210023;

3. 西北大学 地质学系 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069

挥发分 F, Cl 的研究对地球化学和火山学的研究具有十分重要的意义。近年来, 海下玻璃和熔体包裹体中挥发分与不相容亲石元素的比值(如: F/P; Cl/Nb)被广泛用来评估地幔中挥发分的储库以及壳幔相互作用过程中挥发分的行为。因此, F, Cl, Nb, P 等元素的精确分析至关重要, 尤其是原位分

析。本文我们提供了一个 F, Cl, Nb, P 多元素原位电子探针分析方法, 并利用此方法对多个地质参考物质中 F, Cl 含量进行分析。分析结果表明我们可以对 ppm 级别的 F, Cl 样品进行原位精确分析, 且通过对多个地质参考物质的分析与对比提出了未来 F, Cl 分析时可能的地质监控标样。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 4168810341688103), 南京大学地球关键物质循环前沿科学研究中心 (No. DLTD2105), 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (No. 0206-14380114, No. 0206-14380128)

第一作者简介: 张慧丽(1997-), 女, 博士研究生, 研究方向: 火成岩岩石学 研究幔源岩浆及其源区的组成, 壳幔相互作用及深部物质循环. E-mail: 2970143759@qq.com

*通信作者简介: 曾罡(1985-), 男, 副教授, 研究方向: 火成岩岩石学 研究地幔物质组成、壳幔相互作用机制及幔源岩浆作用过程(如玄武岩成因、幔源岩浆的深部演化过程等). E-mail: zgang@nju.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

硫酸盐在富钙板片熔体中溶解度及其对俯冲带硫循环的启示

刘康, 张力, 倪怀玮

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026

板片熔体将硫从板片迁移至地幔楔的能力对于认识现代或者古老俯冲带硫循环至关重要。前人实验结果表明硅酸盐熔体中的 CaO 对于硬石膏(硫酸盐)在熔体中的溶解有促进作用, 但是 SCAS (硬石膏饱和时硅酸盐熔体中的硫含量, 下面简称硫溶解度)对熔体 CaO 含量的定量依赖关系以及相关的溶解机制尚不清楚。我们在活塞圆筒压机 1□3 GPa 和 1050□1350°C 的条件下开展了五组硬石膏与长英质熔体的相平衡实验, 分别探究了熔体 CaO 含量、熔体水含量、温度、Ca/(Ca+Mg)比值对于熔体 SCAS 的影响。对淬火产物的电子探针分析结果显示, 溶解在硅酸盐熔体中的硫主要是以+6 价的形式存在。SCAS 随着熔体 CaO 含量的增加而显著增大。在固

定熔体聚合度时(nbo/t = 0.43), SCAS 随着 Ca/(Ca+Mg)比值的增加而增大, 暗示 Ca²⁺与 SO₄²⁻之间具有比 Mg²⁺更强的亲和性。此外, SCAS 还随着温度和熔体水含量的增加而增加。通过将新的实验数据与前人文献数据相结合, 我们开发了一个新的 SCAS 经验定量模型。基于模型计算结果, 我们发现: 在太古代俯冲带中, 高 CaO 含量的板片熔体可以将大量的硫从板片迁移至地幔楔。在现代热俯冲带, 板片熔体也有能力携带超过 1800 ppm 的硫, 并通过交代作用将地幔楔的 S 含量提高至目前观测值的下限。而在现代中等俯冲带, 即使在熔体 CaO 含量>10 wt%的情况下, 板片熔体也无法成为迁移 S 的有效载体。

· 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 ·

高温高压下 CO₂ 在碳酸镁孔隙内的吸附行为

杨龙星¹, 刘雷^{2*}, 毛世德¹

1. 中国地质大学(北京), 资源与地球科学学院, 北京 100083;

2. 中国地震局地震预测研究所 短临室, 北京 100036

碳是地球的重要组成成分之一。通过碳酸盐板块俯冲到地球内部的 CO₂ 有 $14.16 \times 10^{15} \text{t}$ 。CO₂ 来源于地核及地幔的脱气作用以及碳酸盐的热分解。地幔岩和流体包裹体研究结果表明地球深部含有大量的超临界 CO₂ 流体, 超临界 CO₂ 在地球深部的赋存对了解深部碳循环和地幔物质组成具有重要意义。然而, 也有人认为碳酸盐类矿物可能是地幔碳的主要宿主, 与此同时, 碳在地幔中的分布及赋存关系缺乏研究。本文采用巨正则蒙特(GCMC)方法研究超临界 CO₂ 气体在碳酸镁孔中的吸附行为和赋存特征, 讨论了浓度(0-100MPa)、温度(350-1500K)、孔径(7.5-30Å)对吸附作用的影响。优化后的碳酸镁的晶格参数为 $a=b=4.637 \text{ \AA}$, $c=15.023 \text{ \AA}$ 。蒙特卡洛模拟体系保持化

学势, 体积, 温度恒定, CO₂ 分子数随压力的变化而变化, 模拟的前 300 万步用来平衡体系, 后 300 万步为结果产出。结果表明碳酸镁对 CO₂ 的吸附属于物理吸附, 主要受分子间作用力的控制。CO₂ 浓度升高, 温度和孔径的降低均会导致吸附位由高能量位点向低能量位点转移, 使吸附更加稳定。孔径内的二氧化碳分子聚集在碳酸镁孔壁附近, 超临界 CO₂ 分子分布出现了密度涨落现象。同时, 计算了 CO₂ 在碳酸镁孔隙中超额吸附量随温度、CO₂ 浓度和碳酸镁孔径大小的定量变化特征, 发现超额吸附量随温度的增加而降低, 随 CO₂ 浓度和碳酸镁孔径大小的增加而增加。研究结果对了解地球深部的碳循环及热量传递过程有重要参考意义。

基金项目: 国家自然科学基金(42174115)

第一作者简介: 杨龙星(1994-), 博士, 研究方向: 矿物表面气体吸附. E-mail: 3001200067@email.cugb.edu.cn

*通信作者简介: 刘雷(1980-), 研究员, 研究方向: 高压下矿物物性的第一性原理及气体吸附特征. E-mail: liulei@ief.ac.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

钾硅酸盐含水熔体和超临界流体电导率的实验研究

丁家乐, 郭璇*, 倪怀玮

中国科学技术大学 地球和空间科学学院 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;

俯冲带熔/流体活动是地球内部物质和能量迁移的重要机制。俯冲板片可能会释放富水流体、含水硅酸盐熔体和超临界流体, 这三种介质具有不同的成分、结构和电导率等物理性质。大地电磁测深探测到俯冲板片与地幔界面附近存在电导率异常, 要鉴别高导异常的原因有赖于掌握不同介质的电导率数值。目前的熔体电导率实验研究中熔体的 H_2O 含量一般不超过 10 wt%, 对含水量更高的熔体乃至超临界流体 ($\text{H}_2\text{O} > 30 \text{ wt}\%$) 的导电性质缺乏了解。

我们在活塞圆筒压机 1173-1573 K 和 1.5 GPa 条件下, 利用阻抗分析仪测量了水含量从 6 wt% 到 35 wt% 的含钾硅酸盐熔体和超临界流体的电导率。实验结果表明, 随着水含量增加, 含钾硅酸盐熔体电导率迅速升高; 从 6 wt% 到 16 wt% H_2O , 电导率升高 0.8

个对数单位。但随着水含量的进一步增加, 水对电导率的提升效应减弱, 从含 16 wt% H_2O 的熔体到含 35 wt% H_2O 的超临界流体, 电导率仅提高 0.2 个对数单位。此外, 钾含量越高, 熔流体的电导率越高, 表明钾离子对电导率的重要贡献。

熔流体电导率随水含量的变化规律可以从离子活动性、钾离子 (K^+) 浓度和羟基 (OH^-) 浓度三个方面来认识。当熔体中的水含量刚开始增加时, 离子活动性显著增强 (对应于熔体黏度降低), 导致电导率迅速升高。当水含量大于 20 wt%, 离子活动性的影响变弱, 而水的加入会稀释钾离子, 造成电导率提升效应减弱。此外, 水含量的增加也提高了 OH^- 的浓度, 对电导率也有所贡献。超临界流体具有比含水硅酸盐熔体更高的电导率, 有潜力造成更强烈的电导率异常。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFA0702700)

第一作者简介: 丁家乐 (1996-), 研究生, 研究方向: 含水硅酸盐熔体和超临界流体电导率. E-mail: xiaoding@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 郭璇 (1982-), 副教授, 研究方向: 高温高压实验岩石学、熔体和流体的物理化学性质和作用. E-mail: guoxuan@ustc.edu.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

俯冲沉积物脱水和地幔流引发的莱曼不连续面

于英鑫¹, 毛竹^{1*}

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026;

俯冲板片是全球物质循环的重要通道, 大量的挥发份可以通过俯冲板片进入到地球内部。水是俯冲板片输送到地球内部的重要挥发份, 其在地球内部的存在对地球内部的动力学过程产生了重要的影响。L 不连续面(L-discontinuity)是分布在 180-240km 范围内的区域性不连续面, 其阻抗变化范围在 2%-6%之间, 并且具有负的克拉伯龙斜率。前人的研究结果认为, L 不连续面标志着地震各向异性到各向同性的转变, 并将这一界面归因于橄榄石在湿热地幔条件下变形机制的转变。然而, 北美地区的地震学观测结果表明各向异性到各向同性的转变并没有对这一界面起到作用。因此, 橄榄石在湿热地幔条件下变形机制的转变并不

能全面的解释 L 不连续面的起源。

后续的研究结果发现, 俯冲沉积物中的多硅白云母将在 7-9 GPa、900-1300 °C 的条件下脱水形成黄玉和利伯曼石, 并且这一反应也具有负的克拉伯龙斜率。为了理解俯冲沉积物脱水引发的地球物理效应, 我们利用外加热的金刚石对顶砧结合布里渊散射技术测定了俯冲沉积物脱水的产物——黄玉在高温高压下的弹性性质, 并结合前人的研究结果模拟了俯冲沉积物的速度结构。我们的研究结果认为俯冲沉积物脱水产生的阻抗变化足以解释 L 不连续面的地震学观测。而强烈的地幔流对滞留沉积物的大范围扩散起到了十分重要的作用。

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

Effect of faceting on olivine wetting properties

Yongsheng Huang^{1,4*}, Takayuki Nakatani^{1,5}, Sando Sawa¹, Guoji Wu², Michihiko Nakamura¹, Catherine McCammon³

1. Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-Ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan;

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, 19A Yuquan, Shijingshan, Beijing 100049, China;

3. Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, Bayreuth 95440, Germany;

4. Current address: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 511 Kehua Street, Wushan, Tianhe, Guangzhou 510640, China;

5. Current address: Geological Survey of Japan, AIST Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

Grain-scale pore geometry primarily controls the fluid distribution in rocks, affecting material transport and geophysical response. The dihedral angle (θ) in the olivine–fluid system is a key parameter determining pore fluid geometry in mantle wedges. In the system, curved and faceted olivine–fluid interfaces define θ , resulting in faceted–faceted (FF), faceted–curved (FC), and curved–curved (CC) angles. The effect of faceting on θ under various pressure and temperature (P–T) conditions and fluid compositions, however, have not been constrained, and mineralogical understanding remains unresolved. This study evaluated facet-bearing θ and their proportions in olivine–multicomponent aqueous fluid systems. Our results show that 1/3 of olivine–fluid θ are facet-bearing angles, regardless of the P–T conditions and fluid composition. Faceting produces larger dihedral angles than CC angles. The grain boundary plane (GBP) distribution reveals that the GBPs of faceted interfaces at

triple junctions have low Miller index faces ($\{100\}$, $\{010\}$, and $\{101\}$). The misorientation angle/axis distributions of adjacent grain pairs are in accord with a theoretical distribution of random olivine aggregate. Moreover, the calculation of the FF angles for adjacent grain pairs with low Miller index GBPs reproduces measured angle values based on the olivine crystal habit. Therefore, our study suggests that the FF angle is strongly affected by olivine crystallography. The presence of faceting increases θ and a critical fluid fraction (ϕ_c) for percolation, lowering permeability. In the mantle wedge, where olivine crystallographic preferred orientation (CPO) is expected owing to corner flow, increasing the FF angle proportion with associated changes in fluid pore morphology will lead to permeability anisotropy, controlling the direction of the fluid flow, and resulting in geophysical anomalies such as seismic wave attenuation and high electrical conductivity.

* Corresponding author. Email: huangyongsheng@gig.ac.cn

• 专题 13: 地球深部挥发分循环与效应 •

水镁石高温高压拉曼实验及其对部分脱水现象的解释

桂维彬¹, 刘锦^{2,*}

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094;

2. 燕山大学高压科学中心, 秦皇岛 066004

水镁石 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 是一种具有典型层状结构的含水矿物, 由 Mg-O 八面体构成平行层结构, 羟基则位于各层之间。在俯冲带中, 水镁石可以通过地幔楔水化过程形成。与此同时, 水镁石作为一种最简单的层状含水矿物结构模型, 其高温高压下性质的变化也为其他复杂的层状含水硅酸盐矿物提供了参考。此前的高温高压原位电导率研究发现, 3 GPa 下的水镁石在低于脱水温度 300 摄氏度时, 会出现类似于矿物脱水导致的电导率突增的现象, 而原位 X 射线衍射与退火样品观测则表明此时水镁石并未出现分解。目前对于这一现象的认识仍然存在争议, Guo et al., 2022 认为其与水镁石在高温高压下的部分脱水有关, 而实验中封闭体系下水活度的增加抑制了水镁石结构的进一步破坏, 维持了水镁石的稳定, 直到更高温度下发生完全脱水。而根据 Liu et al., 2017 对于水镁石脱

水的动力学机制的观察, 这种部分脱水现象是水镁石脱水过程中第一步脱羟基反应的体现。

为了直接地观测水镁石在高温高压下的部分脱水过程, 我们通过外加温金刚石压腔与激光拉曼光谱的结合, 对 0-2 GPa、50-600 摄氏度下水镁石进行了原位观测。实验结果显示, 在高压下随着温度的提高, 水镁石在完全脱水之前, 其羟基拉曼峰的振动出现了增强。这一现象可以有效提高水镁石层间的导电能力, 进而导致其在升温过程中的电导率增加。

因此, 我们认为水镁石在高温高压下羟基振动的增强, 可以比较好地解释水镁石在高温高压电导率实验中所表现的在脱水温度之前出现的电导率增加。同时, 这一机制的适用范围也包括了大部分具有层状结构的含水硅酸盐矿物, 如蛇纹石、滑石等, 可以为俯冲带出现的电导率异常提供新的思路。

基金项目: 国家重点研发计划“变革性技术关键科学问题”重点专项课题(批准号: 2019YFA0708502); 国家自然科学基金面上项目(批准号: 42072052)

第一作者简介: 桂维彬(1993-), 男, 博士研究生, 研究方向: 高压地球化学. E-mail: weibin.gui@hpstar.ac.cn

*通信作者简介: 刘锦(1984-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高压矿物物理. E-mail: jinliu@ysu.edu.cn