

实验限定俯冲带地幔楔中 C-H-O-Cl-S 流体的分布及迁移

李茵苇^{1,2}, 吴国济^{1,2}, 黄永胜^{1*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 俯冲带地幔楔中流体的连通性是控制壳幔物质循环与元素迁移的关键。橄榄石作为上地幔中最主要的矿物, 其矿物-流体间二面角 (θ) 影响着地幔楔内流体的分布特征和迁移机制。硫 (S) 作为俯冲带流体中重要的组成部分, 对流体在橄榄岩中连通性的影响尚不明确。为此, 本研究旨在通过高温高压实验, 系统探究多组分 (C-H-O-Cl-S) 流体-橄榄石间 θ , 以揭示 S 在俯冲带流体迁移中的影响。研究采用活塞圆筒压机, 在 1~3 GPa、600~1100 °C 条件下, 对橄榄石-H₂O-NaCl-Na₂SO₄-CO₂ 体系开展实验, 系统限定了矿物-流体间 θ 。实验结果显示, Na₂SO₄ 的加入显著降低橄榄石-流体间 θ 。在 3 GPa、800 °C 和 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 5% 时, θ 达最小值 36.2°, 显著增强流体连通性, 表明 Na₂SO₄ 与 NaCl 对体系 θ 具有同等的降低效应; 相反, CO₂ 则表现为抑制连通性, 即 θ 随流体中 CO₂ 浓度增加而增大。在多组分流体中 (H₂O-NaCl-Na₂SO₄-CO₂), 由于 NaCl 和 Na₂SO₄ 的叠加效应, 流体中 CO₂ 对体系 θ 的影响较小。流体中 SO₄²⁻ 可能通过增加橄榄石的溶解度, 降低固-液界面能, 从而使得体系 θ 减小。可见, 矿物-流体间 θ 受控于体系的温度-压力、流体组分、矿物组分等因素协同控制。结合前人橄榄石-流体间的实验数据, 本研究拟合了包含温度-压力与流体组分 (NaCl、Na₂SO₄、CO₂) 的 θ 经验公式, 该经验公式可有效预测橄榄石-多组分流体间的 θ 。本研究系统揭示了 C-H-O-Cl-S 流体对地幔楔流体连通性的影响, 为理解俯冲带中 C-H-O-Cl-S 流体的迁移、高电导率异常成因及流体循环模型提供了关键实验依据, 对深化壳-幔物质循环认识具有重要科学意义。

关键词: 高温高压实验; 二面角; C-H-O-Cl-S 流体; 流体连通性; 地幔楔; 俯冲带

中图分类号: P542^{+.5} **文献标志码:** A

第一作者: 李茵苇, 女, 2001 年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: winnie13825007570@163.com。

Experimental constraints on the distribution and migration of C-H-O-Cl-S fluids in the mantle wedge of the subduction zone

LI Yinwei^{1,2}, WU Guoji^{1,2}, HUANG Yongsheng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Deep Earth Processes and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou Guangdong 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Fluid connectivity within the mantle wedge of the subduction zone is crucial for controlling the crust-mantle material cycling and element migration. Olivine is the dominant mineral in the upper mantle. The olivine-fluid dihedral angle (θ) influences the distribution patterns and migration mechanisms of fluids within mantle wedges. Sulfur (S) is a significant component of the subduction zone fluids. However, its influence on the fluid connectivity within olivine is not clear. This study, therefore, aims to systematically investigate θ between the multi-componental (C-H-O-Cl-S) fluid and

收稿日期: 2026-02-20。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项项目 (编号: XDB0840200); 国家自然科学基金项目 (编号: 42302060)。

*通信作者, E-mail: huangyongsheng@gig.ac.cn。

olivine through high-temperature and high-pressure experiments to reveal the role of S in fluid migration within the subduction zone. Experiments conducted by using a piston-cylinder press at 1-3 GPa and 600-1100°C for the olivine-H₂O-NaCl-Na₂SO₄-CO₂ system systematically constrained the olivine-fluid θ . Our results indicate that the input of Na₂SO₄ caused the significant decrease of the olivine-fluid θ . The minimum θ of 36.2° under conditions of 3 GPa, 800 °C, and 5% Na₂SO₄ markedly enhanced the fluid connectivity. This demonstrates that the Na₂SO₄ and NaCl have equivalent θ reduction effects on the system. Conversely, CO₂ has an inhibitory effect on the connectivity. This means that the θ is increased with the increase of CO₂ concentration in the fluid. In the multicomponent fluid (H₂O-NaCl-Na₂SO₄-CO₂), due to the combined effects of NaCl and Na₂SO₄, the influence of CO₂ on the θ is relatively small. The SO₄²⁻ in the fluid may cause the θ reduction of the system by increasing the olivine solubility and reducing the solid-liquid interfacial energy. Thus, the mineral-fluid θ is synergistically controlled by factors including temperature, pressure, fluid composition, and mineral composition of the system. By integrating data of this study and pervious experimental researches for θ of the olivine-fluid systems, we derived an empirical formula for calculating the θ with incorporated factors of temperature, pressure and fluid composition (NaCl, Na₂SO₄, CO₂). This empirical formula can be used to effectively predict the θ between olivine and multicomponent fluids. This study has systematically revealed the influence of C-H-O-Cl-S fluids on the fluid connectivity within mantle wedges. It provides crucial experimental evidences for understanding the migration of C-H-O-Cl-S fluids, origin of high-conductivity anomalies, and fluid circulation models of the subduction zones. This research is of great scientific significance for deepening our understanding of the crust-mantle material cycling.

Keywords: high temperature and high pressure experiment; dihedral angle; C-H-O-Cl-S fluid; fluid connectivity; mantle wedge; subduction zone

俯冲带是全球最大的物质循环系统，俯冲板片携带大量物质进入地球深部是壳-幔物质输送的关键环节^[1-3]。地球内部流体循环是理解地球内部如何运行的关键^[4-6]。流体可以通过板块俯冲作用进入地球内部，经历变质脱水、脱挥发分和部分熔融过程，再由火山喷发返回地表，形成了地球内部流体循环^[7,8]。少量的水即可显著影响地幔岩石的物理-化学性质，如改变岩石的固相线、黏度、电导率和地震速度等^[9-11]。俯冲带流体循环控制着岛弧岩浆作用、地震灾害的发生以及成矿元素的迁移富集^[12,13]。地球物理观测发现，俯冲带地幔楔具有显著的高电导率和低地震波速异常^[14-16]，这些异常通常被解释为是俯冲带流体所导致的。因此，准确限定俯冲带流体分布和迁移对于理解全球物质循环及动力学过程至关重要。

在高压和高温的塑性条件下，岩石中流体的空间分布和迁移机制受控于颗粒尺度的流体连通性^[17]。二面（润湿）角（ θ ）是表征流体连通性的重要参数。 θ 指固体矿物相与液体相接触时两个相邻固液界面的切线间夹角^[9,18-20]，由两个固体颗粒交界处的孔隙的两个相交界面定义。 θ 受控于界面能，可表示为： $\cos(\theta/2)=\gamma_{ss}/2\gamma_{sl}$ （ γ_{ss} 和 γ_{sl} 分别是固-固、固-液界面能）^[20]。在流体含量相对较低的深部岩石中，若 $\theta=0^\circ$ ，流体会以薄膜形式完全浸润晶体表面；若 θ 范围为 $0^\circ\sim60^\circ$ ，流体会沿着三联结点形成相互连通的流体管道；若 $\theta>60^\circ$ ，流体则会以孤立囊状或球状封存于颗粒间隙中，无法形成流体网络进行渗透^[21]。同时，von Barga和Waff^[22]的理论计算表明，在流体含量较高（超过特定阈值）的条件下，即使 $\theta>60^\circ$ ，粒间流体同样能够连通。

橄榄石作为上地幔中最主要的矿物^[23]，其矿物-流体 θ 影响着地幔楔中流体的分布特征和迁移机制。目前关于橄榄岩中多组分流体连通性的认识已取得了较大的进展。例如，Mibe等^[24]在纯水体系下研究 θ 对压力和温度的依赖关系，Huang等^[25,26]研究了在不同NaCl盐度和CO₂浓度下 θ 的变化。前人研究发现，体系温度-压力的增高、NaCl的引入，均能有效降低体系 θ ，而加入CO₂则会导致体系 θ 升高。可见， θ 受到温度、压强、流体组分、矿物组分、晶体取向等多种因素的共同影响^[9,27-30]。

近年来越来越多的研究表明，挥发分[如H₂O、碳（C）、硫（S）、氮（N）、卤素]是俯冲带流体的重要组成部分^[31]。在地幔条件下，硫（S）从还原（硫化物）到氧化（硫酸盐）的形式均可能存在，S

的价态变化控制着亲铜元素的分配和迁移, 成矿元素富集程度^[12]。Maffei等^[32]通过研究俯冲板片黄铁矿的歧化反应产生 SO_4^{2-} 的行为表明在深度>100 km的俯冲板块内形成了氧化的、富硫的C-O-H-S流体。Li等^[33]通过结构和热力学证据表明总俯冲S的6.4% (最大可达20%) 可在30~230 km深度释放, 其中硫酸盐可能是板块衍生流体中主要的S的种型^[34,35]。Wan等^[36]研究指出, 硫酸盐在俯冲带温压条件下具有较高的溶解度。然而, 硫酸盐将对橄榄石-流体间 θ 产生何种影响, 目前还不得而知。为此, 本研究在1~3 GPa、600~1100 °C条件下开展了高温高压实验模拟研究, 系统限定了橄榄石-H₂O-NaCl-Na₂SO₄-CO₂体系间 θ , 探究了不同浓度CO₂、NaCl、Na₂SO₄对流体连通性的影响, 并讨论了导致体系 θ 改变的主要原因。然后, 本文将实验结果与前人研究相结合, 拟合得到橄榄石-流体间 θ 的经验公式, 并进一步预测了俯冲带地幔楔中多组分流体的迁移模型。

1 实验方法

1.1 实验初始物

实验初始物质是来自美国的San Carlos橄榄石 (Fo₉₁Fa₉) (Fo为镁橄榄石, Fa为铁橄榄石)。橄榄石颗粒用碳化钨研钵精细研磨, 筛选得到粒径为38~53 μm的橄榄石粉末。在光学显微镜下仔细去除粉末中的尖晶石、单斜辉石、斜方辉石。用去离子-蒸馏水作为纯H₂O来源, 使用二水合草酸 (C₂H₂O₄·2H₂O) 提供CO₂。将试剂级NaCl和试剂级Na₂SO₄ (纯度均为99.999%) 在室温 (约25 °C) 和常压下溶于去离子-蒸馏水中, 得到NaCl和Na₂SO₄溶液。流体初始 X_{CO_2} 以摩尔分数表示 ($X_{\text{CO}_2} = \text{CO}_2 / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4)$), 浓度范围为0~0.2; NaCl及Na₂SO₄的含量以质量百分数表示, NaCl盐度范围为0~10% (NaCl盐度=NaCl/(H₂O+CO₂+NaCl+Na₂SO₄), 质量分数), Na₂SO₄盐度范围为0~7% (Na₂SO₄盐度=Na₂SO₄/(H₂O+CO₂+NaCl+Na₂SO₄), 质量分数)。

1.2 实验方法

本研究的实验使用中国科学院广州地球化学研究所的活塞圆筒完成 (德国沃根瑞特, Max Voggenreiter, LPC250)。对于低压 (1 GPa) 实验, 采用3/4英寸滑石-Pyrex玻璃-石墨组装; 高压 (3 GPa) 的实验则选择1/2英寸的组装, 其具体结构配置如图1所示。用高精度电子天平 (精度: 0.01 mg) 准确称量体系中橄榄石粉末和草酸二水合物粉末, 并将两种粉末混合均匀。用精密度为0.02 μL的微型注射器将约3% (质量分数) 溶液注射到一端焊接密实的Au或Au₈₀Pd₂₀的贵金属样品仓 (外径为2.2 mm, 内径为1.9 mm) 底部; 随后, 将混合好的粉末装入样品仓内, 用氩气微弧焊将样品仓顶端密封。焊封称量之后, 将整个样品管放置于110 °C烘箱中2 h后取出称量以判定样品仓是否漏水: 没有质量损失表明样品仓密封; 反之则表明密封性差。实验在600~1100 °C的温度区间进行。由于Au在低压下的熔点较低 (约为1050 °C), 因此, 温度为1000 °C以下的实验选用Au样品仓, 1000 °C以上的实验则使用Au₈₀Pd₂₀合金样品仓。根据目标温度, 实验运行时间为48~120 h。实验运行期间, 利用S型热电偶 (Pt/Pt₉₀Rh₁₀) 进行温度监控。本研究过程中并未引入缓冲对进行氧化还原控制, 体系的氧逸度大致可由实验组装进行推断。参照前人研究, 在使用滑石-Pyrex玻璃-石墨压力组件的活塞圆筒的实验中, 体系氧逸度 (f_{O_2}) 接近Ni-NiO缓冲范围 (NNO) ^[26,37,38]。实验淬火后, 将回收的样品仓固定在环氧树脂靶中, 依次使用不同目数的砂纸对树脂靶进行抛光, 然后依次用0.5 μm和0.05 μm的氧化铝抛光粉进行抛光, 最后用0.02 μm二氧化硅悬浊液进行精细抛光, 直至样品表面足够光滑平整, 以便后续分析测试。实验条件如表1所示。

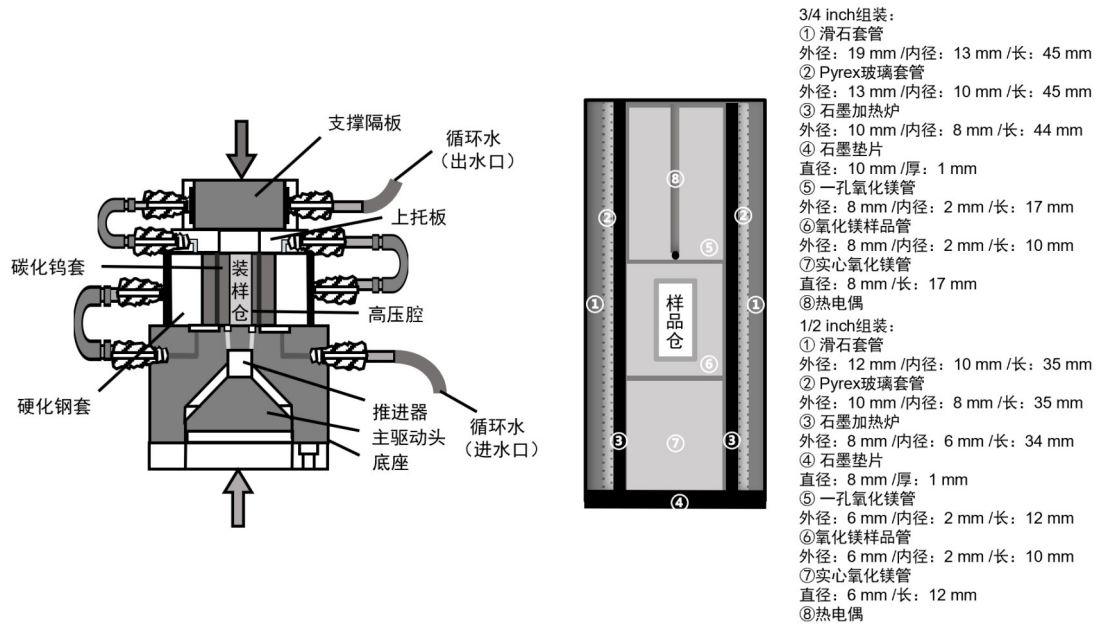


图 1 活塞圆筒压机主机部分及实验组装示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the main parts of the piston cylindrical press and experimental assembly

表 1 实验条件及结果

Table 1. Experimental conditions and results

样品编号	实验条件			实验初始物				实验结果		
	p/GPa	$t/^\circ\text{C}$	运行时间/h	实验前矿物相	X_{CO_2}	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	实验后矿物相	测量数量 (N)	二面角 $\theta/^\circ$
OCS-01	1	800	120	Ol	0	0	0	Ol	313	67.2
OCS-02	1	800	120	Ol	0	0	3	Ol	215	58.6
OCS-03	1	800	120	Ol	0	0	5	Ol	269	55.9
OCS-04	1	800	120	Ol	0	0	7	Ol	227	51.6
OCS-05	1	800	120	Ol	0	3	0	Ol	195	54.1
OCS-06	1	800	120	Ol	0	3	3	Ol	186	48.7
OCS-07	1	800	120	Ol	0	3	5	Ol	209	47.5
OCS-08	1	800	120	Ol	0	3	7	Ol	146	47.7
OCS-09	3	800	120	Ol	0	3	5	Ol	207	40.5
OCS-10	3	800	120	Ol	0	0	5	Ol	253	36.2
OCS-11	1	1100	60	Ol	0.2	3	5	Ol	249	45.5
OCS-13	1	850	96	Ol	0.2	3	0	Ol	135	60.5
OCS-14	1	850	96	Ol	0.21	3	5	Ol	232	54.7
OCS-15	1	850	96	Ol	0.2	5	5	Ol	170	48.8
OCS-16	1	850	96	Ol	0.2	10	5	Ol	185	47.8
OCS-17	1	850	96	Ol	0.07	3	5	Ol	127	52.6
OCS-18	1	850	96	Ol	0.15	3	5	Ol	179	52.8
OCS-19	1	850	96	Ol	0.2	3	7	Ol	177	46.5
OCS-20	1	850	96	Ol	0.2	3	3	Ol	172	55.2

(续表 1)

样品编号	实验条件			实验初始物				实验结果		
	p/GPa	$t/^\circ\text{C}$	运行时间/h	实验前矿物相	X_{CO_2}	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	实验后矿物相	测量数量 (N)	二面角 $\theta/^\circ$
OCS-32	1	600	96	Ol	0.2	3	5	Ol、Talc、Mgt	166	40.3
OCS-57	1	850	96	Ol	0	3	5	Ol	364	51.6
OCS-60	1	850	96	Ol	0.2	0	5	Ol	243	58.7

注: Ol-橄榄石, Talc-滑石, Mgt-磁铁矿; 测量二面角中位数 θ 的误差范围为 $\pm 1.5^\circ$ 。

1.3 分析方法

实验样品在中国科学院大学地球与行星科学学院的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 型号: TESCAN MIRA) 下进行观测, 设备工作加速电压为 15 keV, 加速电流为 1.0 nA。对每个样品采集超过 100 张高倍数 (2000~150 000 倍)、高分辨率的背散射电子 (BSE) 或二次电子 (SE) 图像, 图像分辨率为 1280×960 像素。使用 ImageJ 软件 (NHI) 依据 Huang 等^[25,26,30]描述的方法, 对电镜图像中三连接点处的 θ 进行了测量。当获取足够数量的高质量测量数据时, 二维截面测得的角度中位数被认为是真实三维 θ 的一个可靠估计^[39]。尽管样品表面制备过程可能引入假象 (如矿物颗粒剥落), 导致局部角度分布失真, 但采用高倍率场发射扫描电镜成像 (最长达 150 000 倍) 可获得清晰度堪比透射电镜 (TEM) 标准的图像, 从而最大程度地减少了测量偏差, 测量的角度数量最长达 364 个, 中位值的统计误差估计 $< 1.5^\circ$, 这与先前的研究结果一致^[25,26,30]。关于角度选择和测量标准的更多细节, 可参阅 Huang 等^[25]的论文。

2 实验结果

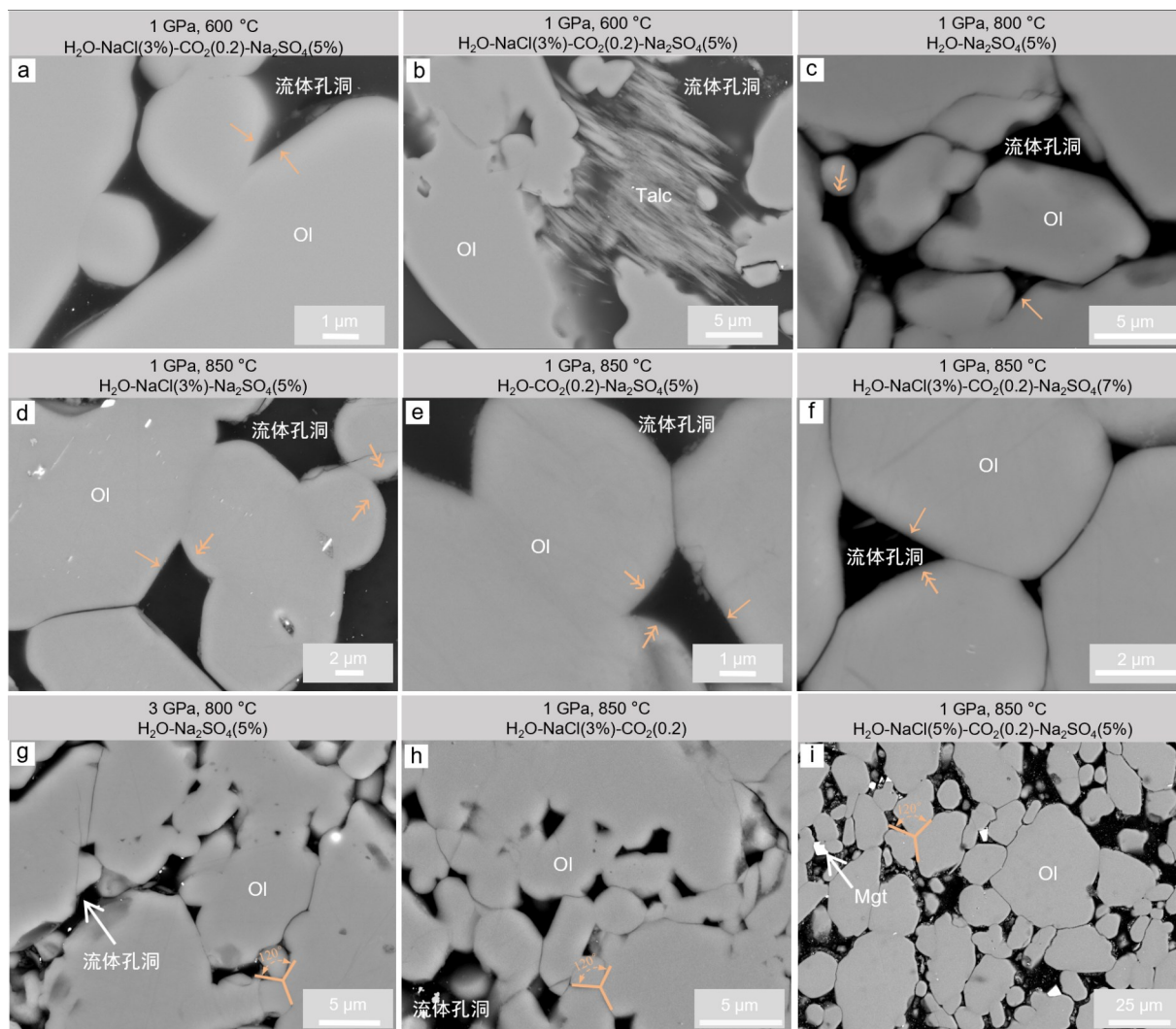
2.1 实验产物的显微结构和物相组成

实验产物主要由橄榄石和流体充填的孔隙组成, 部分样品含有少量磁铁矿 (图 2i)。在低温 (600 $^\circ\text{C}$) 体系中伴生有少量纤维状滑石 (图 2b)。橄榄石颗粒生长与温度成正比, 粒径最大可达 100 μm 。橄榄石-流体界面分为平板状界面 (F 面) 与光滑曲面状 (C 面) 两种 (图 2), 平板状界面是由晶体最小界面能所控制^[17,40], 弯曲的界面是为了使表面能最小化而达到的恒定平均曲率^[41]。由于矿物表面能具有各向异性, θ 的真值应为一个范围值, 因此本次研究进行了大量测量, 选用中位数代表该样品的真实 θ , 实验结果如表 1 所示。

图 3 展示了本研究中具有代表性的 θ 累计频率曲线图。其余实验体系的频率分布直方图和累计频率曲线图见补充材料 (附件 1)。累计频率在中位数附近急剧增加, 这与具有真实 θ 的各向同性体系中的理论预测曲线表现的特征一致。在某些实验中 (图 3a~c), 高角度视 θ 的测量数据与理论曲线存在明显偏差, 这与人前研究中观察到的现象一致^[25,26]。这种偏差可能源于相邻晶粒取向接近, 合并为一个晶体, 从而导致异常高的 θ ^[42]。然而, 由于低度数以下的测量值与理论分布吻合较好, 因此视 θ 的中位数仍能代表体系的真实 θ 。

实验体系的氧逸度对于流体中变价元素 C 和 S 的种型至关重要, 同时变价元素也能反映体系的氧逸度。Binder 等^[43]在岩浆-热液条件下 ($< 200 \text{ MPa}$) 发现, 当氧逸度在 Re-ReO_2 ($\text{NNO}+1\sim 2$) 的条件下, S 以 +6 价的形式存在。大量实验研究证实, 在低温含水条件下, 橄榄石中的 Fe^{2+} 能通过发生部分氧化, 生成磁铁矿和氢气, 有效提高体系 f_{O_2} , 这与俯冲板片释放的氧化性流体特征一致^[6]。在上述氧逸度条件下, 体系中硫的主要赋存形式应以硫酸盐为主, 而非硫化物。前人实验和热力学研究表明, 氧

逸度在NNO以上条件下,尤其是在富水、富 Cl^- 的俯冲带流体中,S以 SO_4^{2-} 为主要溶解形态,并可稳定存在至上地幔深度^[32,34,44]。与此同时,碳在该氧逸度范围内主要以 CO_2 或 HCO_3^- 等氧化态溶解于流体中,而非 CH_4 或石墨^[45]。与此同时,本研究的实验产物中均未观察到有石墨或其他金属硫化物等还原性固体产物(图2),表明体系氧逸度可能高于NNO。



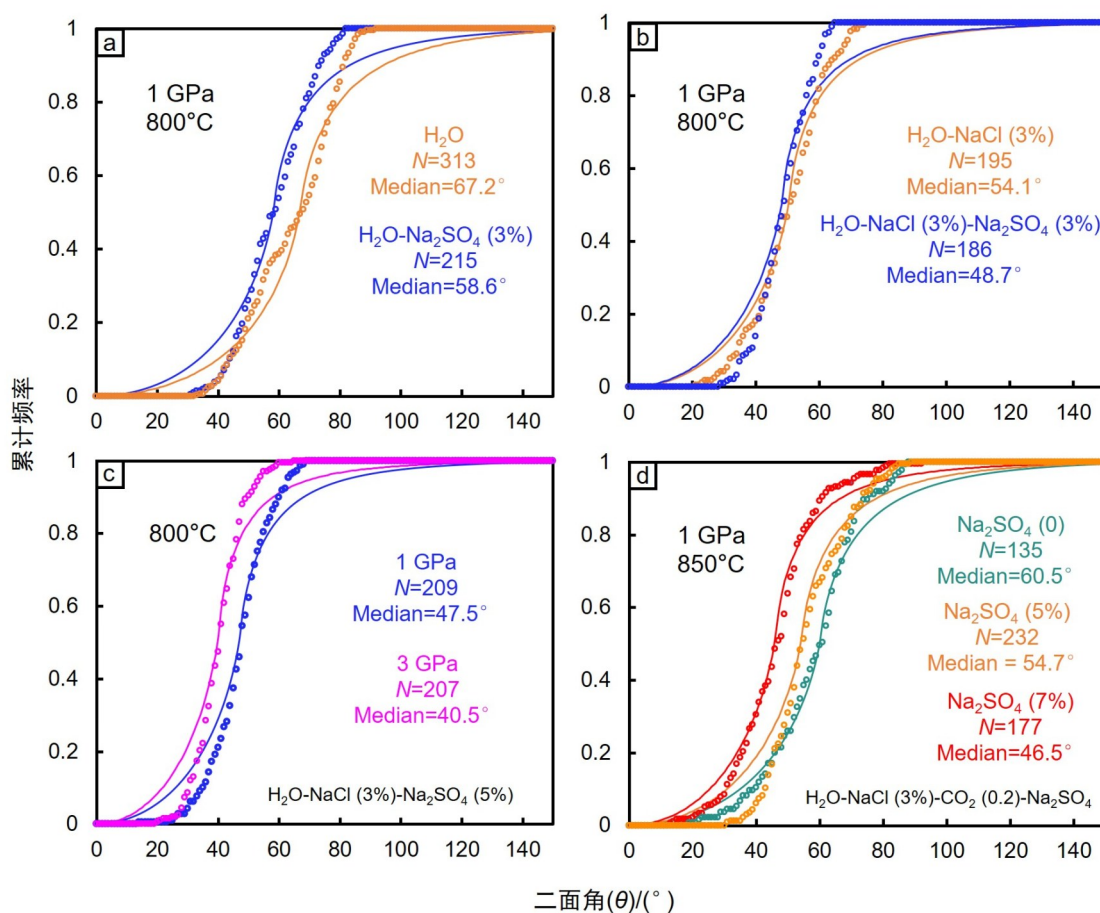
运行产物有橄榄石颗粒(灰色)和环氧树脂充填的孔隙(黑色)组成,这些孔隙之前在实验过程中是由含水流体充填;橙色双箭头代表具有光滑弯曲特征的C面,橙色单箭头代表具有平板状特征的F面;Ol-橄榄石,Talc-滑石,Mgt-磁铁矿;在运行条件下,橄榄石颗粒的三节点角为 120° ,表明结构平衡;流体初始NaCl及 Na_2SO_4 的含量以质量百分数表示, CO_2 含量以摩尔分数表示。

图2 实验产物背散射图像

Fig. 2. Backscattered images (BSE) of run products

2.2 温度和压力对含 Na_2SO_4 体系二面角的影响

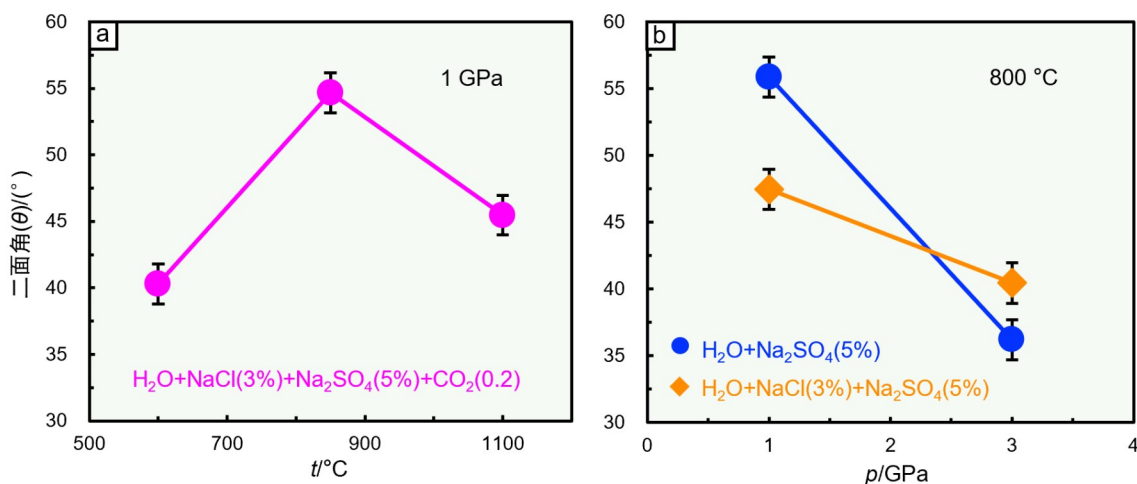
含 SO_4^{2-} 体系的 θ 随温度和压力变化的趋势如图4所示。在1 GPa条件下,在橄榄石- H_2O -NaCl- Na_2SO_4 - CO_2 体系中, θ 值随温度的升高呈现出先增加后降低的趋势: θ 在600 °C时为 40.3° ,在850 °C时增大到 54.7° ,但随后在1100 °C降低到 45.5° (图4a)。在800 °C条件下, H_2O - Na_2SO_4 和 H_2O -NaCl- Na_2SO_4 两种体系的 θ 随压力从1 GPa升高到3 GPa而单调减小(图4b)。例如,在 H_2O - Na_2SO_4 中, θ 从1 GPa时的 55.9° 降低至3 GPa时的 36.2° 。随着压力的升高, H_2O - Na_2SO_4 体系 θ 的降低速率较大。



圆点代表对应温度压力及实验体系下所测量的数据；给出了相对应每种实验条件下测量的二面角角度的中位数（Median）和个数（N）；NaCl和 Na_2SO_4 以质量百分数表示， CO_2 浓度以摩尔百分数表示；细线表示各向同性体系的理论累计频率曲线，假设其中值为二面角的真值。

图3 累计频率曲线图

Fig. 3. Cumulative frequency curves of measured apparent dihedral angles



a. 1 GPa条件下 $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ （3%，质量分数）+ Na_2SO_4 （5%，质量分数）+ CO_2 （ $X_{\text{CO}_2}=0.2$ ）中 θ 与温度的关系；b. 800 °C条件下 θ 与压力的关系；蓝色代表 $\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ （5%，质量分数）体系，橙色代表 $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ （3%，质量分数）+ Na_2SO_4 （5%，质量分数）体系；中位值的统计误差估计为 $\pm 1.5^\circ$ 。

图4 二面角与温度压力的关系

Fig. 4. The relationships between temperatures, pressures and dihedral angles

2.3 NaCl浓度对体系二面角的影响

在 1 GPa、850 °C 条件下, θ 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ (5%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.2$) 体系中随 NaCl 浓度的变化如图 5 所示。在该温度压力条件下, θ 随 NaCl 浓度的增加而减小, 且 θ 始终 $<60^\circ$ 。NaCl 盐度从 0 上升到 5% (质量分数), θ 从 58.7° 急剧下降到 48.8° ; 随着 NaCl 盐度继续增加到 10% (质量分数), θ 继续缓慢下降到 47.8° 。表明 NaCl 的加入能有效降低 θ , 增加橄榄岩中流体的连通性。

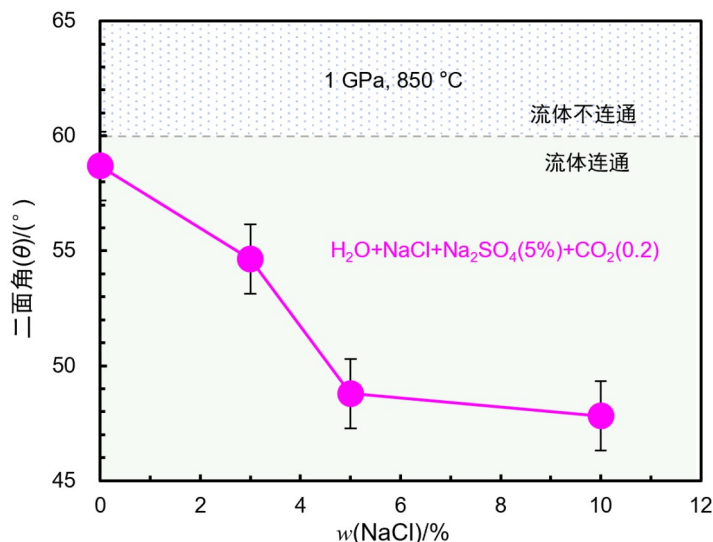


图5 流体中NaCl浓度对二面角的影响

Fig. 5. The effect of NaCl concentrations in fluids on the dihedral angle

2.4 Na₂SO₄浓度对橄榄石二面角的影响

在 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ (3%, 质量分数)、 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ (3%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.2$) 三种体系中, θ 随 Na_2SO_4 浓度的升高而降低 (图 6)。例如, 在 1 GPa、800 °C 条件下的 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中, 当流体中 Na_2SO_4 浓度从 0 升高到 7% (质量分数), θ 从 67.2° 降低至 51.6° (图 6a); 在 1 GPa、800 °C 条件下的 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ (3%, 质量分数) 体系中, 当流体中 Na_2SO_4 浓度从 0 升高到 7% (质量分数), θ 从 54.1° 下降到 47.7° (图 6c); 在 1 GPa、850 °C 条件下的 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ (3%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.2$) 体系中, 当流体中 Na_2SO_4 浓度从 0 升高到 7% (质量分数), θ 从 60.5° 减少到 46.6° (图 6b)。

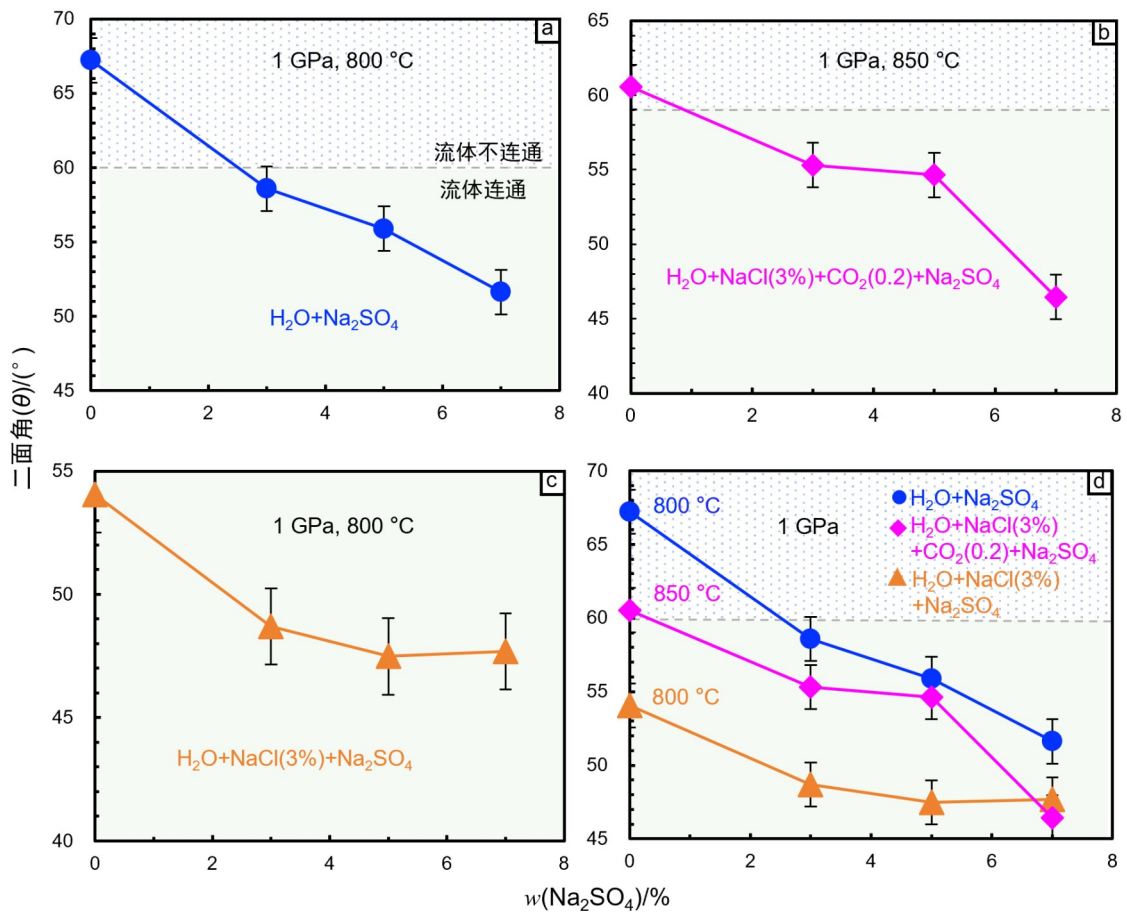
2.5 CO₂浓度对体系二面角的影响

在 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$ 系统中, θ 在 1 GPa、850 °C 条件下随 CO_2 浓度变化如图 7 所示。在不发生橄榄石与 CO_2 反应的情况下, 体系 θ 随着 CO_2 浓度的增加而轻微地升高。例如, 在 X_{CO_2} 为 0 时, θ 值为 51.6° ; 在 X_{CO_2} 升高到分别为 0.07 和 0.15 时, θ 分别缓慢增加到 52.6° 和 52.8° , 而当 X_{CO_2} 浓度继续增加至 0.21 时, θ 升高到 54.7° 。

3 讨论

3.1 与前人数据对比

本研究系统探究 SO_4^{2-} 对橄榄石-流体间 θ 的影响。本次研究数据可以和前人于纯水 (H_2O)、盐水



1 GPa、800 和 850 °C 条件下, $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中 Na_2SO_4 浓度对 θ 的影响 (a)、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中 Na_2SO_4 浓度对 θ 的影响 (b)、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中 Na_2SO_4 浓度对 θ 的影响 (c); 不同颜色分别代表不同流体体系随 Na_2SO_4 浓度的二面角度数; 蓝色圆形为 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系, 亮紫色菱形为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系, 橙色三角形为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系。

图 6 流体中 Na_2SO_4 浓度对二面角的影响

Fig. 6. The effects of Na_2SO_4 concentrations in fluids on dihedral angles

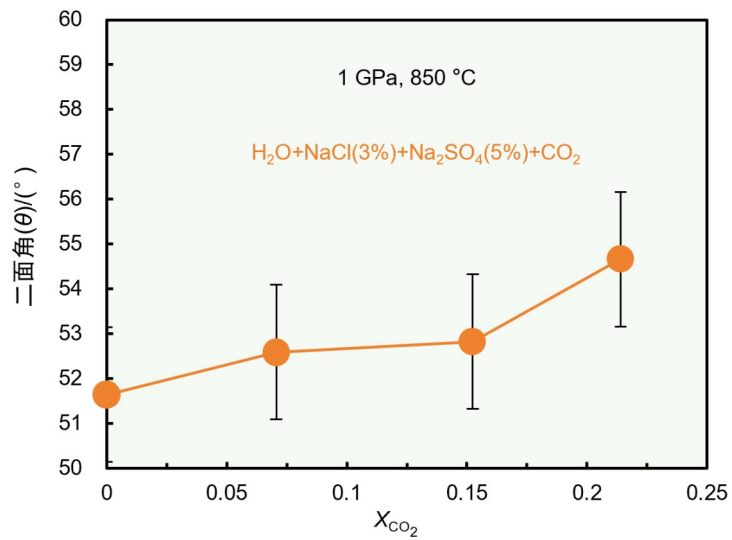
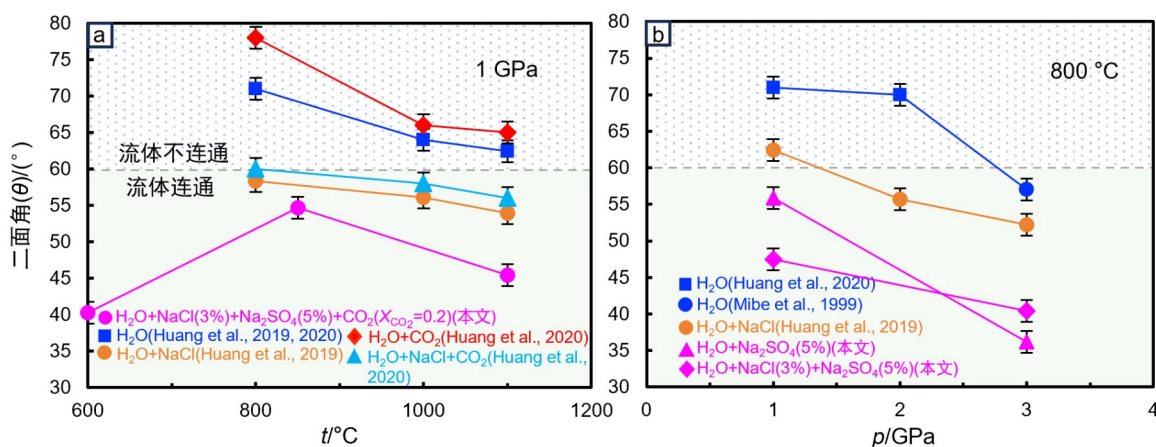


图 7 流体中 CO_2 浓度对二面角的影响

Fig. 7. The effect of CO_2 concentrations in fluids on the dihedral angle

($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$) 以及含 CO_2 体系 ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$) 的数据进行对比。例如, Mibe 等^[24]和 Huang 等^[25,26]在 1~3 GPa、800~1200 °C 条件下, 研究了橄榄石- H_2O 、橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 、橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 和橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ 体系间 θ , 发现随温度和压力的升高, θ 降低。本研究结果显示 (表 1), 在 1 GPa、800 °C 条件下, 橄榄石- H_2O 体系 θ 为 67.2°, 略低于前人相同体系的 θ (71.0°, Huang 等^[30]), 但仍处于误差范围内, 因此本次实验具有可靠性。

在 1~3 GPa、800~1100 °C 条件下, 本研究的发现与前人报道的温度压力的效应相吻合, 在含 SO_4^{2-} 体系中, θ 随温度和压力的升高而降低 (图 4a)。然而, 在 1 GPa 的橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$ 系统中, 本文发现体系在 600 °C 时具有较小的 θ (40.3°), 在 850 °C 时 θ 最大 (54.7°), 在 1100 °C 时又减小到 45.5°。呈现出 θ 随温度升高而先增大后减小的趋势。这很大可能归因于在 1 GPa、600 °C 条件下, 体系中伴有滑石和磁铁矿的生成 (图 2b), 这将在后续进行讨论。



a. 含硫综合流体体系与前人不同体系的温度梯度比较, 含硫综合体系在 600~1100 °C 条件下 θ 值整体低于前人测量值; b. 含硫综合流体体系与前人不同体系的压力梯度比较, 含硫体系在 1~3 GPa 条件下 θ 值整体低于前人测量值。

图 8 二面角随温度压力的变化趋势与前人对比

Fig. 8. Comparison of the variation trends of dihedral angles with temperatures and pressures between data of this study and previous studies

对于流体中 NaCl 对体系 θ 的影响, 前人研究证实 NaCl 的加入能显著降低 θ , 当 NaCl 从 0 升到 3% (质量分数), θ 从 71.2° 降至 62.4°^[25]。本研究发现, Na_2SO_4 具有类似的“降低效应”, 即相比纯水体系, Na_2SO_4 的加入能有效地降低 θ (图 6a)。在 1 GPa、800 °C 条件下的橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中, 当 Na_2SO_4 从 0 升到 3% (质量分数), θ 从 67.2° 降低至 58.6°。在 1 GPa、800 °C 条件下的橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (3%, 质量分数)- Na_2SO_4 中, 当 Na_2SO_4 从 0 升到 3% (质量分数), θ 从 54.1° 降低至 48.7°, 进一步增加 Na_2SO_4 浓度至 7% (质量分数), θ 缓慢降低至 47.5°, 说明 SO_4^{2-} 的加入对 NaCl 的“降低效应”具有叠加效果 (图 9)。

与橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 体系相比, 含 SO_4^{2-} 系在相同 NaCl 浓度下普遍具有更低的 θ 。Huang 等^[25]发现 θ 与流体中的 NaCl 浓度呈现出非线性关系, 在低浓度时角度急剧减小, 然后随着 NaCl 浓度的增加轻微增大 (图 9)。本研究的橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$ 体系中, θ 在低 NaCl 浓度时 (0~5%, 质量分数) 迅速降低, 而在高浓度 (10%, 质量分数) 时略微降低。与此同时, 在本研究的橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和橄榄石- $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中, 随着体系中 Na_2SO_4 的引入, 体系 θ 迅速降低, 表现出与 NaCl 相同的效应。尽管本研究没有探究在更高浓度 Na_2SO_4 条件下体系 θ 的变化, 但根据低浓度条件下的数据以及其表现出与 NaCl 相似的效应, 本次研究可以推测高浓度 Na_2SO_4 条件下, 流体中水的活度

降低, 可能使得体系 θ 呈现出轻微的升高。总体而言, 溶液中的 Na_2SO_4 与 NaCl 将共同作用于橄榄石-流体间 θ , 对降低 θ 和增加流体连通性起到“叠加效应”。

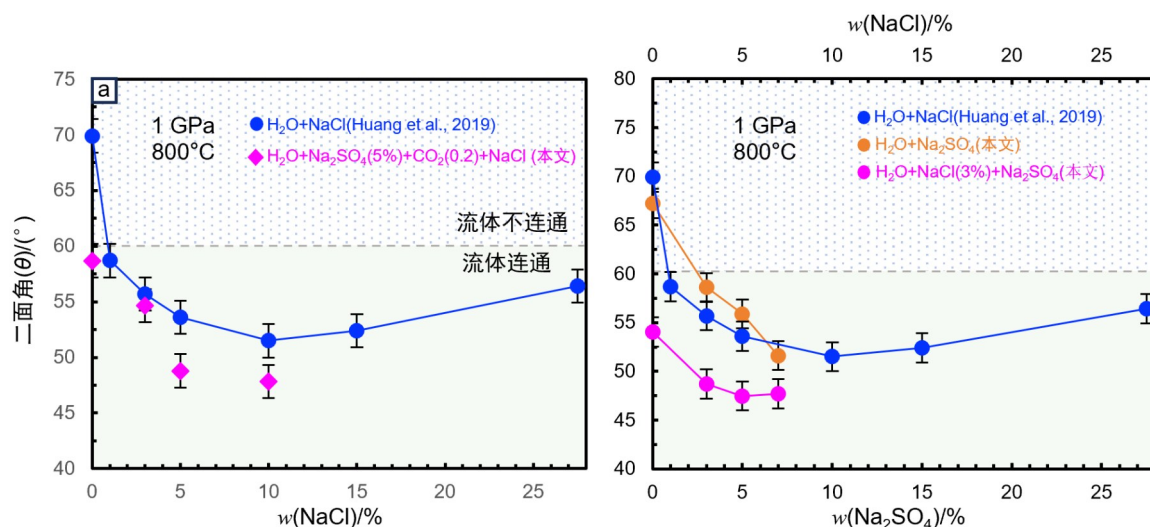


图9 二面角随盐度的变化趋势与前任对比

Fig. 9. Comparison of dihedral angle variation with salinity between data of this study and previous works

对于流体中 CO_2 对体系 θ 的影响, 本研究在 1 GPa、850 °C 条件下的橄榄石- H_2O - NaCl - Na_2SO_4 - CO_2 体系中进行了 CO_2 浓度梯度实验, 发现体系 θ 随 CO_2 浓度增加而增大, 这与前人所报道的实验数据相一致^[26] (图9)。Huang 等^[26]发现在 1 GPa、800 °C 条件的橄榄石- H_2O - CO_2 体系中, 高浓度 CO_2 可以将体系中 θ 从 71° ($X_{\text{CO}_2}=0$) 提升至 88° ($X_{\text{CO}_2}=0.5$)。此外, Huang 等^[26]的研究中指出, 当橄榄石和 CO_2 发生碳酸盐化反应后, 体系 CO_2 含量减少并生成新的辉石和菱镁矿, 使得体系矿物溶解度增大, 从而降低了体系固-液界面能和 θ 。本研究发现, 即便体系中 θ 随 X_{CO_2} 的增加而增大, 但体系 θ 总体均小于临界值 60° , 如在 $X_{\text{CO}_2}=0.2$ 时, θ 仍为 55° 。这表明即使在没有发生橄榄石碳酸化反应的情况下, 体系中 NaCl 和 Na_2SO_4 对 θ 的降低效应大于 CO_2 对 θ 的增加效应, 使体系具有更低的 θ 和较高的流体连通性。

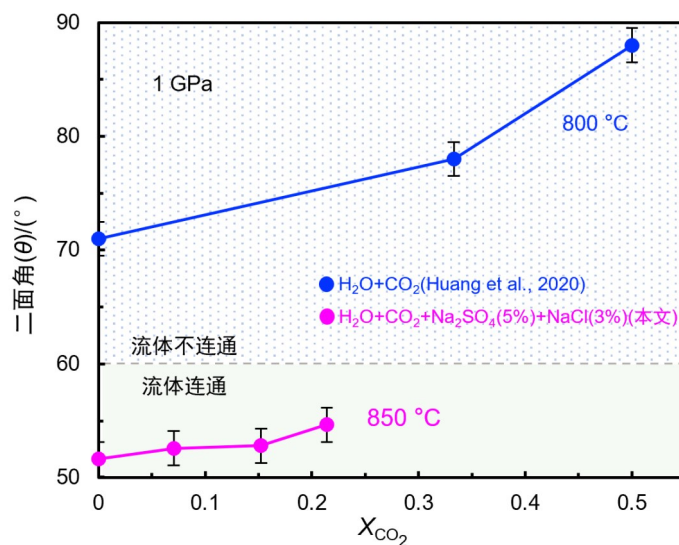


图10 二面角随 CO_2 浓度的变化趋势与前任对比

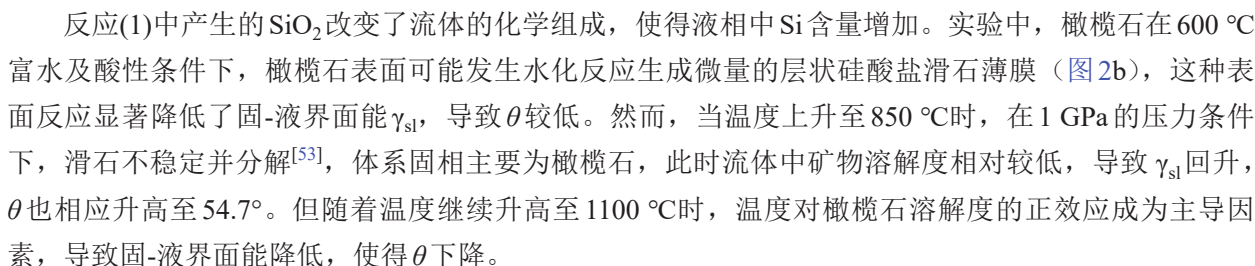
Fig. 10. Comparison of dihedral angle variation with CO_2 concentration between data of this study and previous works

θ 本质上由固-固界面能 γ_{ss} 与固-液界面能 γ_{sl} 的相对大小所控制^[20]。在假定橄榄颗粒间固-固界面能 γ_{ss} 不变的情况下,随着NaCl和Na₂SO₄的加入,体系 θ 减小。这暗示着NaCl和Na₂SO₄的加入使得体系固-液界面能 γ_{sl} 降低。Takei等^[46]从理论上证明,在硅酸盐矿物-流体、二元合金和二元有机等二元共晶体系中,固、液两相的界面能随着溶液中固相组分的增加而降低。固相在流体中的溶解度与固-液界面能之间存在显著的负相关,这就意味着,若流体组分能增大矿物的溶解度,将大幅降低体系 γ_{sl} ,从而减小 θ 。

研究表明, 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 以及 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$ 多组分体系中, 随着 Na_2SO_4 浓度的增加, 橄榄石-流体间 θ 均呈现降低趋势 (图6)。本文推测在本研究体系中 SO_4^{2-} 极有可能通过与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等形成稳定的硫酸根络合物, 从而提高了橄榄石的溶解度, 使体系的流体在化学成分及结构上更加“接近”固相矿物, 从而降低 γ_{sl} , 使得 θ 显著减小。 NaCl 可以显著提高硅酸盐矿物的溶解度^[49,50]。相反, 本研究中观察到的 θ 随 X_{CO_2} 增加而增大的现象 (图7), 这主要归因于 CO_2 作为非极性分子, 其加入会显著降低含水流体的介电常数^[26], 抑制了 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等电解质离子以及 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属阳离子的溶解度和活度, 导致 γ_{sl} 升高。

$$3\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad (1)$$

橄榄石
磁铁矿



在 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中, θ 随 Na_2SO_4 浓度增加而下降的速率低于 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系 (图 9b)。这可能是由于在 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系中, 高离子浓度条件下流体活度降低,

流体与矿物表面的相互作用减弱, 导致 θ 下降速率趋缓。这种“缓冲”效应使得复合盐体系在 Na_2SO_4 浓度变化时 θ 变化较为平缓, 与单一盐体系的显著下降形成对比。在含 CO_2 的体系中, NaCl 和 Na_2SO_4 的加入能大幅降低矿物-流体间 θ (图 10)。在 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CO}_2$ 综合体系中, 不同组分对 θ 的调控呈现出协同或对抗效应。 SO_4^{2-} 与 Cl^- 均能通过络合作用促进溶解、降低 γ_{sl} ; 但当两者共存时, 可能通过同离子效应部分抑制各自阴离子的活度。 CO_2 则作为“抑制剂”, 部分抵消了含盐流体的润湿增强效应, 但 SO_4^{2-} 与 Cl^- 对 θ 的叠加降低效应强于 CO_2 的升高效应。

3.3 橄榄石-多组分流体二面角经验公式

本次研究观察到温度、压力以及流体化学组成 (如 CO_2 、 NaCl 、 Na_2SO_4 的浓度) 对橄榄石与流体之间 θ 有显著影响。为了进一步量化这些因素的综合影响, 本文结合本研究及前人在橄榄石-流体体系的 θ 值^[21,24-26,54], 拟合得到一个经验公式, 以便于预测在特定条件下温度、压力及流体组成 (如 CO_2 浓度、 NaCl 的浓度、 Na_2SO_4 的浓度) 对 θ 的影响 (调整后 $R^2=0.86$):

$$\theta = 78.2655 - 0.0107t + 8.2902p - 3.23406 \ln(c_{\text{NaCl}} + 1) - 8.1575 \ln(c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 1) + 12.6945X_{\text{CO}_2} - 0.0147t \cdot p - 9.6544p \cdot X_{\text{CO}_2} + 0.0254t \cdot X_{\text{CO}_2} + 0.0545c_{\text{NaCl}} \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (3)$$

其中 t 和 p 分别代表温度 ($^{\circ}\text{C}$) 和压力 (GPa); c_{NaCl} 和 $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 为两类盐水的浓度 (% , 质量分数); X_{CO_2} 为 CO_2 摩尔分数。为了验证经验公式的准确性和可重复性, 本文将每一个实验数据的温度、压力、流体组分代入公式, 发现该经验公式能很好地重复实验数据 (图 11)。

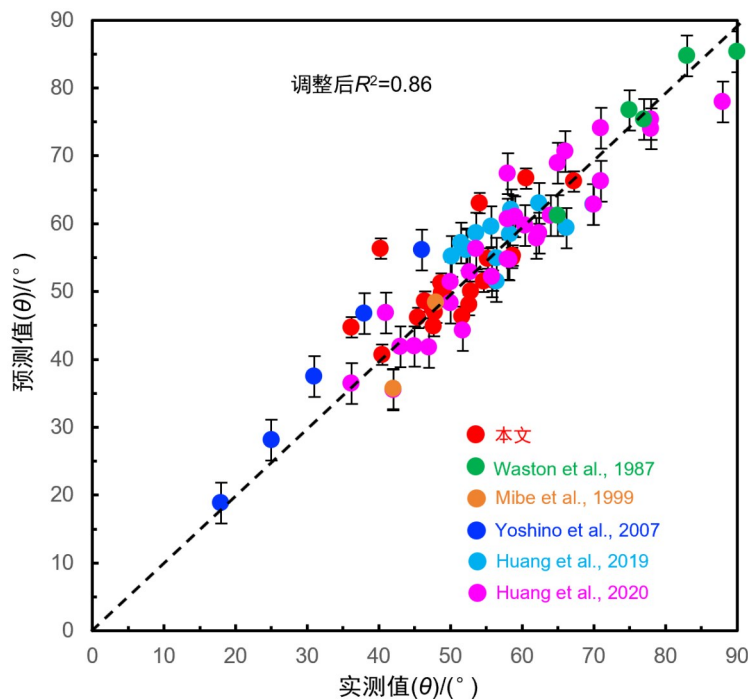


图 11 经验公式计算预测值与实测值对比

Fig. 11. Comparison between calculated predicted values by using the empirical formula and measured values

4 应用

俯冲带流体具有多组分 (C-O-H-S-Cl) 特征, 各组分之间存在复杂的相互作用, 影响地幔楔中矿物与流体间的表面能。橄榄岩是构成上地幔的主要岩石类型, 其中橄榄石占 60%~70%。橄榄石-流体

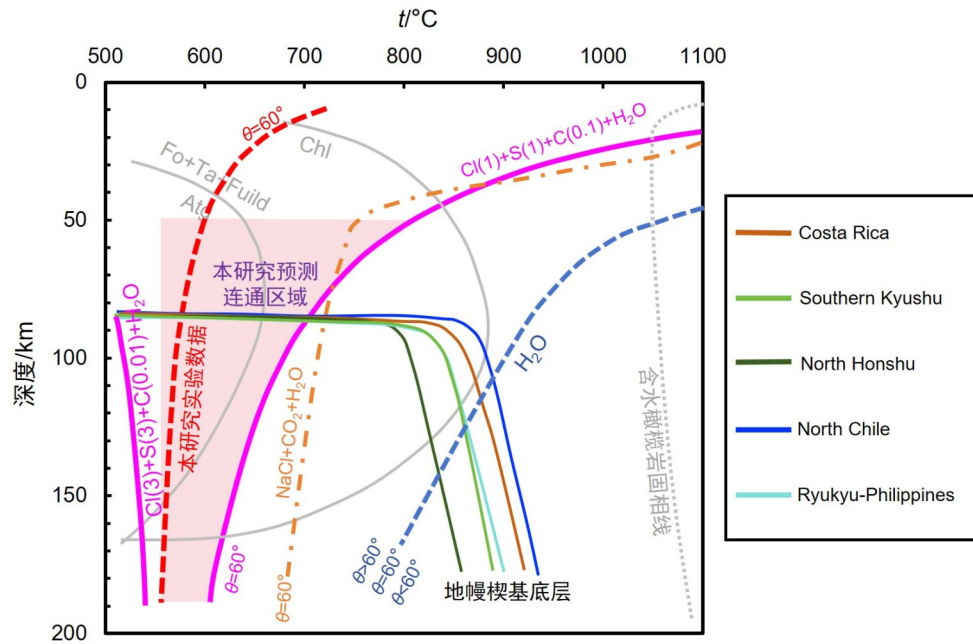
θ 基本决定了上地幔中流体的分布特征和迁移机制。

本研究通过结合前人研究中 θ 值与实验获得的橄榄石-含硫综合流体 θ 的实测值,归纳总结了针对橄榄石-流体体系关于温度(t)、压力(p)、 c_{NaCl} 、 $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 、 X_{CO_2} 共同作用的影响 θ 值的经验公式(公式(3))。可见,俯冲带流体中NaCl、 Na_2SO_4 、 CO_2 的含量变化对 θ 值具有显著影响。Kawamoto等^[55]研究地幔楔橄榄岩包体中的流体包裹体,发现其盐度为 $5.1\%\pm 1.0\%$ NaCl(质量分数)。Scambelluri等^[56]基于质量平衡计算得出,俯冲带流体盐度为 $4.0\%\sim 8.0\%$ NaCl(质量分数)。Li等^[57]指出,俯冲板片衍生流体的原始盐度为 $0.5\%\sim 2.0\%$ NaCl(质量分数)。在近期的研究中,Wan等^[36]研究指出,在热液体系中,硫酸盐溶解度随温度压力为非线性变化,而是在特定的温压区间($0.5\sim 1.5$ GPa、 $400\sim 500$ °C)出现溶解度激增的现象,这是由于 SO_4^{2-} 与阳离子的络合物稳定性发生变化所导致的。这种溶解度的非线性变化可能导致俯冲板片在特定深度释放出含较高硫酸盐浓度的流体,从而显著降低地幔楔矿物-流体间 θ ,有效地改善流体连通性和促进元素迁移效率。He等^[58]与Maffei等^[32]研究发现,在 $1\sim 3$ GPa、 $600\sim 900$ °C条件下,流体中总硫含量(以S计)可达 $0.1\%\sim 1\%$ (质量分数),其中约 $60\%\sim 90\%$ 以 SO_4^{2-} 存在,对应 $1\%\sim 5\%$ Na_2SO_4 (质量分数)。溶解度实验和热力学模型表明,俯冲带流体中的 X_{CO_2} 变化范围很大,为 0.001 到 0.7 ^[59]。然而,俯冲带流体是复杂的多组分体系,S的溶解行为和临界行为会受到其他组分的显著影响。 Cl^- 以及 CO_2 的存在可能抑制纯硫酸盐体系中所观察到的溶解度激增幅度^[26,50]。尽管如此,本研究的实验结果表明,即使在较低的 Na_2SO_4 浓度范围内($<7\%$,质量分数), SO_4^{2-} 仍能显著降低橄榄石-流体间的 θ (图6)。这说明,俯冲带流体中实际存在的硫含量($1\%\sim 5\%$ Na_2SO_4 ,质量分数)已足以对流体连通性产生重要影响。

基于本研究所获得的 θ 经验公式,本次研究进一步模拟预测俯冲带地幔楔中更真实的流体组成条件下的 θ 等值线(60°)。本文采用了较为宽泛的流体组成范围: $1\%\sim 3\%$ NaCl(质量分数)、 $1\%\sim 3\%$ Na_2SO_4 (质量分数)和 $0.01\sim 0.1$ 的 X_{CO_2} 值。通过计算,本文得到了一个等值线区间(图12):1)当 $c_{\text{NaCl}}=1\%$ (质量分数), $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=1\%$ (质量分数), $X_{\text{CO}_2}=0.1$ 时,为等值线上限;2)当 $c_{\text{NaCl}}=3\%$, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=3\%$, $X_{\text{CO}_2}=0.01$ 时,为等值线下限(图12)。图12也列出了Huang等^[25,26]的 H_2O 、 H_2O -NaCl- CO_2 体系以及本文实验获得的 H_2O -NaCl- Na_2SO_4 - CO_2 体系橄榄石-流体 θ 为 60° 的等值线。由于在 1.5 GPa、 550 °C条件位于叶蛇纹石的稳定边界,俯冲带流体在此温度压力区间左侧时,橄榄岩将会发生蛇纹石化,形成蛇纹岩^[38,60],因此本次研究将下限边界定为 550 °C温度线。该等值线区间表明在俯冲带多组分流体条件下,在相同NaCl浓度的前提下,即使存在 CO_2 非极性分子, SO_4^{2-} 仍能够降低固-液间表面能,促使 θ 下降。

尽管自然界中俯冲带地幔楔流体的成分可能存在较大差异,但本次研究的模拟预测已经很好地覆盖了这些流体组分范围。板片俯冲过程中,板片沉积物、蚀变洋壳、蛇纹岩化板片地幔逐渐变质脱水,持续释放出大量多组分(C-H-O-Cl-S)流体,这些流体能很好地湿润橄榄石颗粒,在地幔岩石中建立起相互连通的流体网络,促进俯冲带流体以颗粒尺度的弥漫流贯穿整个地幔楔(图13)。

地球物理观测发现,全球俯冲带地幔楔显示出高电导率异常和低地震波速异常,这表明地幔楔中存在流体活动^[14,15,61]。在岩石-流体体系中,全岩的电导率主要由流体电导率、流体含量以及流体的几何形态决定^[12,62]。俯冲带多组分流体中含有NaCl、 Na_2SO_4 盐分,具有较高的导电性,且在地幔楔中形成相互连通的网络显著提高了岩石的电导率。Huang等^[63]通过实验研究证实,大于 1.0% (体积分数)的含NaCl(5.0% ,质量分数)流体能解释在弧前深处区域观测到的高电导率异常成因。与此同时,流体还控制着岩石的地震波速^[26,64]。当矿物-流体间 θ 减小,矿物间孔隙结构发生改变,导致岩石体积模量和剪切模量变化,造成地震波速异常。前人通过研究了不同流体孔隙的几何形状模型^[65-67],发现对于相同的流体成分而言,不同的流体孔隙几何形状其 v_p/v_s 的变化也各不相同。当 $\theta<60^\circ$ 时,岩石中流



红色虚线为 $\text{Ol-H}_2\text{O-NaCl}$ (3%, 质量分数) - Na_2SO_4 (3%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.2$) 体系 θ 为 60° 时的深度-温度等值线; 亮紫色实线为 $\text{Ol-H}_2\text{O-NaCl}$ (1%, 质量分数) - Na_2SO_4 (1%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.1$) 和 $\text{Ol-H}_2\text{O-NaCl}$ (3%, 质量分数) - Na_2SO_4 (3%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.01$) 体系模拟 θ 为 60° 时的深度-温度等值线。粉色区域为各组分浓度在此区间变化时 θ 为 60° 的等值线范围; 黄褐色虚线和蓝色虚线分别代表 $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ (3%, 质量分数) - CO_2 ($X_{\text{CO}_2}=0.2$) [26] 和 H_2O 体系 [24] 下 θ 为 60° 的深度-温度等值线; 俯冲带下行板块深度-温度路径用五条不同颜色的实线表示。

图 12 二面角为 60° 时的深度-温度等值线图

Fig. 12. The contour map of depth and temperature at the dihedral angle of 60°

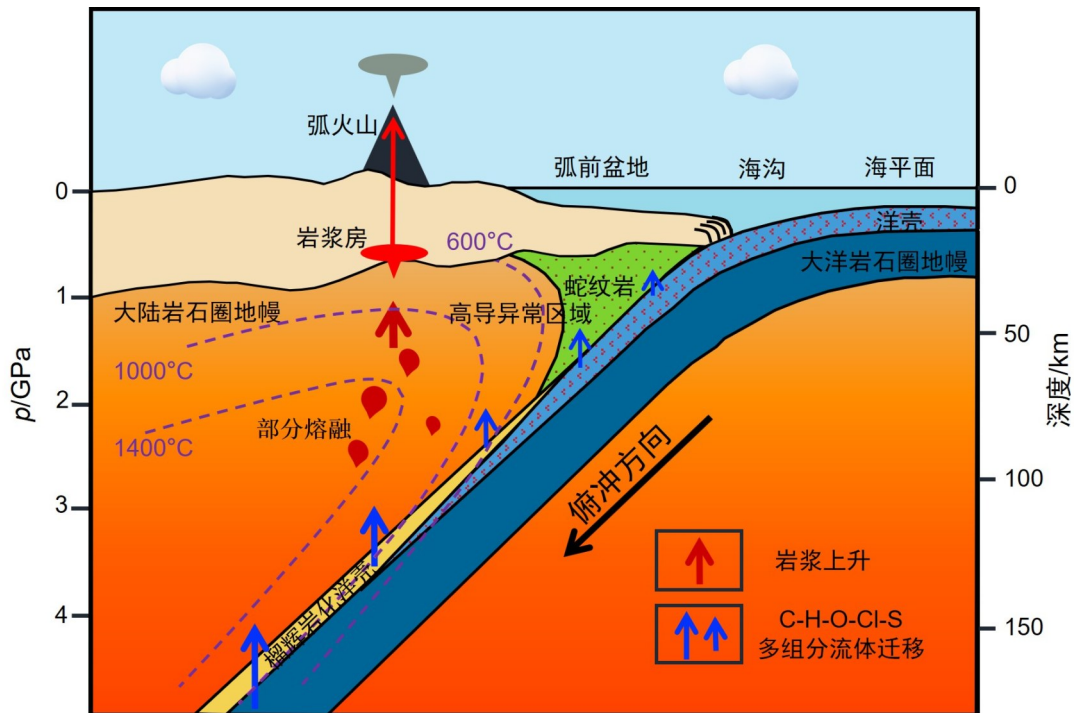


图 13 俯冲带 C-H-O-Cl-S 流体迁移示意图

Fig.13. Schematic model for the migration of the C-H-O-Cl-S fluids in the subduction zone

体孔隙的横截面从孤立的囊状或球状转变为相互连通的流体网络。Takei^[68]建立的平衡几何模型将 θ 与孔隙纵横比(α , 孔隙扁率, 即短轴/长轴)联系起来。根据该模型, 较小的二面角(如 θ 值为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 的熔体体系)对应于较小的等效纵横比(α 值约为 $0.1 \sim 0.15$), 而较大的二面角(如 θ 值为 $50^\circ \sim 80^\circ$ 的含水流体体系)对应于较大的等效纵横比(α 值约为 $0.15 \sim 0.3$)。且Huang等^[26]发现在1 GPa下, $\alpha=0.15$ 的时候, 当流体含量达到 $2\% \sim 3\%$ 时(体积分), v_p/v_s 值从1.73降低至1.72, v_p 从大约7.9 m/s降低至7.4 m/s, 波速变化幅度约5%。因此, 地幔楔中连通性良好的少量的流体也可造成地震波速异常。

本研究结果深化了对地幔楔流体循环及俯冲带地幔楔电导率异常的认识, 表明含 SO_4^{2-} 的多组分流体可经由相互连通的流体网络向上渗入上覆板块, 进一步支持了Huang等^[25,26]提出的地幔楔流体循环模型, 并证实了地幔楔中高电导率异常很可能与这一相互连通的流体网络有关。

5 结论

本研究通过高温高压实验系统测定了橄榄石- H_2O - NaCl - Na_2SO_4 - CO_2 体系的 θ 。结果表明, 在1~3 GPa、600~1100℃条件下, SO_4^{2-} 能显著降低橄榄石-流体间 θ (最低至 36.2°), 有效增强流体在橄榄岩中的连通性, 与NaCl呈现协同降低效应; 尽管 CO_2 仍表现为抑制连通性, 但在多组分流体中(H_2O - NaCl - Na_2SO_4 - CO_2)由于NaCl和 Na_2SO_4 的叠加降低效应, 流体中 CO_2 对体系 θ 的影响较小。含S流体对俯冲带流体连通性具有重要促进作用。这可能是由于 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等形成络合物, 提高流体中橄榄石的溶解度, 从而降低固-液界面能, 显著降低体系 θ , 促进流体网络的形成与流体迁移。综合本研究与前人数据, 本文建立了包含温度-压力与流体组分的 θ 经验公式, 可有效预测多组分体系中 θ 值。该公式为俯冲带C-H-O-Cl-S流体迁移模型的量化提供了重要工具, 对理解S的迁移路径、高导异常成因及壳幔物质循环过程具有关键科学意义。

致谢: 感谢中国科学院广州地球化学研究所刘志伟、李晨、牛盼盼等在实验操作方面的协助。

附录

附件1 补充图件

附件信息参见“录用定稿”首发版附加材料

参考文献:

- [1] Poli S. Carbon mobilized at shallow depths in subduction zones by carbonatitic liquids[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(8): 633-636.
- [2] Lara M, Dasgupta R. Carbon recycling efficiency in subduction zones constrained by the effects of H_2O - CO_2 fluids on partial melt compositions in the mantle wedge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 588: 117578.
- [3] Li J L, Stewart E M, John T, et al. Metasedimentary “carbon filter” and its implication for subduction zone carbon recycling[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2024, 646: 119007.
- [4] Zheng Y F, Chen R X, Xu Z, et al. The transport of water in subduction zones[J]. *Science China Earth Sciences*, 2016, 59(4): 651-682.
- [5] Zheng Y F. Subduction zone geochemistry[J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1223-1254.
- [6] Manning C E. Fluids of the lower crust: Deep is different[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2018, 46: 67-97.
- [7] Hirschmann M M. Water, melting, and the deep earth H_2O cycle[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2006, 34: 629-653.
- [8] Rüpke L, Phipps Morgan J, Eaby Dixon J. Implications of subduction rehydration for earth's deep water cycle[M]//Earth's Deep Water Cycle. Washington, D. C. American Geophysical Union 2013: 263-276.
- [9] 张宝华, 刘海博, 赵乘乘. 地幔熔体连通性的实验研究进展[J]. *岩石学报*, 2023, 39(1): 74-82.
- [10] Tatsumi Y. Formation of the volcanic front in subduction zones[J]. *Geophysical Research Letters*, 1986, 13(8): 717-720.
- [11] Rustioni G, Audétat A, Keppler H. Experimental evidence for fluid-induced melting in subduction zones[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2019: 49-54.
- [12] 王煜, 刘星成, 黄永胜, 等. 挥发分驱动的地幔深部过程: 实验岩石学的约束与启示[J]. *岩石学报*, 2025, 41(12): 4060-4091.
- [13] Okamoto A, Oyanagi R, Yoshida K, et al. Rupture of wet mantle wedge by self-promoting carbonation[J]. *Communications Earth & Environment*, 2021, 2: 151.

- [14] Vargas J A, Meqbel N M, Ritter O, et al. Fluid distribution in the central Andes subduction zone imaged with magnetotellurics[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(4): 4017-4034.
- [15] Pommier A, Evans R L. Constraints on fluids in subduction zones from electromagnetic data[J]. *Geosphere*, 2017: GES01473.1.
- [16] Worzewski T, Jegen M, Kopp H, et al. Magnetotelluric image of the fluid cycle in the Costa Rican subduction zone[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(2): 108-111.
- [17] Cmiral M, Fitz Gerald J D, Faul U H, et al. A close look at dihedral angles and melt geometry in olivine-basalt aggregates: A TEM study[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, 130(3/4): 336-345.
- [18] Toramaru A, Fujii N. Connectivity of melt phase in a partially molten peridotite[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B9): 9239-9252.
- [19] Kohlstedt D L. Partial melting and deformation[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 51(1): 121-135.
- [20] SMITH C S. Introduction to grains, phases, and interfaces an interpretation of microstructure[J]. *Transactions of the AIME*, 1948, 175: 15-51.
- [21] Bruce Watson E, Brenan J M. Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO₂ H₂O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 85(4): 497-515.
- [22] Von B N, Waff H S. Permeabilities, interfacial areas and curvatures of partially molten systems: Results of numerical computations of equilibrium microstructures[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B9): 9261-9276.
- [23] Frost D J. The upper mantle and transition zone[J]. *Elements*, 2008, 4(3): 171-176.
- [24] Mibe K, Fujii T, Yasuda A. Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge[J]. *Nature*, 1999, 401(6750): 259-262.
- [25] Huang Y S, Nakatani T, Nakamura M, et al. Saline aqueous fluid circulation in mantle wedge inferred from olivine wetting properties[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5557.
- [26] Huang Y S, Nakatani T, Nakamura M, et al. Experimental constraint on grain-scale fluid connectivity in subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 552: 116610.
- [27] 侯渭, 周文戈, 谢鸿森, 等. 高温高压岩石粒间熔体(和流体)形态学及其研究进展[J]. *地球科学进展*, 2004, 19(5): 767-773.
- [28] Cooper R F, Kohlstedt D L. Interfacial energies in the olivine-basalt system[M]//*High-Pressure Research in Geophysics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982: 217-228.
- [29] Faul U H, Toomey D R, Waff H S. Intergranular basaltic melt is distributed in thin, elongated inclusions[J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(1): 29-32.
- [30] Huang Y S, Nakatani T, Sawa S, et al. Effect of faceting on olivine wetting properties[J]. *American Mineralogist*, 2023, 108(12): 2244-2259.
- [31] 李继磊, 郭顺. 俯冲带元素循环综述[J]. *岩石学报*, 2025, 41(12): 4036-4059.
- [32] Maffei A, Frezzotti M L, Connolly J A D, et al. Sulfur disproportionation in deep COHS slab fluids drives mantle wedge oxidation[J]. *Science Advances*, 2024, 10(12): ead2770.
- [33] Li J L, Schwarzenbach E M, John T, et al. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 514.
- [34] Pons M L, Debret B, Bouilhol P, et al. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13794.
- [35] Walters J B, Cruz-Urbe A M, Marschall H R. Isotopic compositions of sulfides in exhumed high-pressure terranes: Implications for sulfur cycling in subduction zones[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(7): 3347-3374.
- [36] Wan Y, Chou I M, Wang X L, et al. Hydrothermal sulfate surges promote rare earth element transport and mineralization[J]. *Geology*, 2023, 51(5): 449-453.
- [37] Medard E, McCammon C A, Barr J A, et al. Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H₂O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules[J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(11/12): 1838-1844.
- [38] Wu G J, Huang Y S, Nakamura M, et al. Sequestration of carbon in the forearc mantle wedge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2025, 404: 93-114.
- [39] Jurewicz S R, Jurewicz A J G. Distribution of apparent angles on random sections with emphasis on dihedral angle measurements[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B9): 9277-9282.
- [40] Yoshino T, Price J D, Wark D A, et al. Effect of faceting on pore geometry in texturally equilibrated rocks: Implications for low permeability at low porosity[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 152(2): 169-186.
- [41] Waff H S, Faul U H. Effects of crystalline anisotropy on fluid distribution in ultramafic partial melts[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1992, 97(B6): 9003-9014.
- [42] Laporte D, Rapaille C, Provost A. Wetting angles, equilibrium melt geometry, and the permeability threshold of partially molten crustal protoliths [M]//Bouchez J L, Hutton D H W, Stephens W E. *Granite: From Segregation of Melt to Emplacement Fabrics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997: 31-54.
- [43] Binder B, Keppler H. The oxidation state of sulfur in magmatic fluids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 301(1/2): 190-198.

- [44] Jugo P J, Wilke M, Botcharnikov R E. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(20): 5926-5938.
- [45] Holloway J R. Graphite-CH₄-H₂O-CO₂ equilibria at low-grade metamorphic conditions[J]. *Geology*, 1984, 12(8): 455.
- [46] Takei Y, Shimizu I. The effects of liquid composition, temperature, and pressure on the equilibrium dihedral angles of binary solid - liquid systems inferred from a lattice-like model[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2003, 139(3/4): 225-242.
- [47] Jahn S, Schmidt C. Speciation in aqueous MgSO₄ Fluids at high pressures and high temperatures from *ab initio* molecular dynamics and Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(47): 15565-15572.
- [48] Takahashi N, Tsujimori T, Kamada S, et al. Rutile solubility in aqueous sodium salt solutions at high pressures and temperatures: *in-situ* observations using a diamond anvil cell[J]. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2025, 12: 26.
- [49] Macris C A, Newton R C, Wykes J, et al. Diopside, enstatite and forsterite solubilities in H₂O and H₂O-NaCl solutions at lower crustal and upper mantle conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 279: 119-142.
- [50] Newton R C, Manning C E. Solubility of anhydrite, CaSO₄, in NaCl-H₂O solutions at high pressures and temperatures: Applications to fluid - rock interaction[J]. *Journal of Petrology*, 2005, 46(4): 701-716.
- [51] Zelenski M, Plyasunov A V, Kamenetsky V S, et al. High-temperature water-olivine interaction and hydrogen liberation in the subarc mantle[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2022, 177(4): 47.
- [52] Kerrigan R J, Candela P A, Piccoli P M, et al. Olivine + quartz + water ± HCl At mid-crustal conditions: Controls on the growth of fibrous talc as determined from hydrothermal diamond anvil cell EXPERIMENTS[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2017, 55(1): 101-113.
- [53] Pawley A R, Wood B J. The high-pressure stability of talc and 10 Å phase; potential storage sites for H₂O in subduction zones[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(9/10): 998-1003.
- [54] Yoshino T, Nishihara Y, Karato S I. Complete wetting of olivine grain boundaries by a hydrous melt near the mantle transition zone[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 256(3/4): 466-472.
- [55] Kawamoto T, Yoshikawa M, Kumagai Y, et al. Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(24): 9663-9668.
- [56] Scambelluri M, Fiebig J, Malaspina N, et al. Serpentine subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling[J]. *International Geology Review*, 2004, 46(7): 595-613.
- [57] Li H J, Hermann J. Apatite as an indicator of fluid salinity: An experimental study of chlorine and fluorine partitioning in subducted sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 166: 267-297.
- [58] He D Y, Qiu K F, Simon A C, et al. Mantle oxidation by sulfur drives the formation of giant gold deposits in subduction zones[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(52): e2404731121.
- [59] Sieber M J, Yaxley G M, Hermann J. Investigation of fluid-driven carbonation of a hydrated, forearc mantle wedge using serpentinite cores in high-pressure experiments[J]. *Journal of Petrology*, 2020, 61(3): ega035.
- [60] Likhacheva A Y, Rashchenko S V, Semerikova A I, et al. The low-temperature shift of antigorite dehydration in the presence of sodium chloride: *in situ* diffraction study up to 3 GPa and 700 °C[J]. *American Mineralogist*, 2022, 107(6): 1074-1079.
- [61] England P C, Katz R F. Melting above the anhydrous solidus controls the location of volcanic arcs[J]. *Nature*, 2010, 467(7316): 700-703.
- [62] Harlov D E, Austrheim H. Metasomatism and the chemical transformation of rock: Rock-mineral-fluid interaction in terrestrial and extraterrestrial environments[M]//*Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock: The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013: 1-16.
- [63] Huang Y S, Guo H H, Nakatani T, et al. Electrical conductivity in texturally equilibrated fluid-bearing forsterite aggregates at 800°C and 1 GPa: Implications for the high electrical conductivity anomalies in mantle wedges[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2021, 126(4): e2020JB021343.
- [64] Takei Y. Constitutive mechanical relations of solid-liquid composites in terms of grain-boundary contiguity[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1998, 103(B8): 18183-18203.
- [65] Kuster G T, Toksoz M N. Velocity and attenuation of seismic waves in two-phase media; Part I, Theoretical formulations[J]. *Geophysics*, 1974, 39(5): 587-606.
- [66] O'Connell R J, Budiansky B. Seismic velocities in dry and saturated cracked solids[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1974, 79(35): 5412-5426.
- [67] Watanabe T. Effects of water and melt on seismic velocities and their application to characterization of seismic reflectors[J]. *Geophysical Research Letters*, 1993, 20(24): 2933-2936.
- [68] Takei Y. Effect of pore geometry on V_p/V_s : From equilibrium geometry to crack[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2002, 107(B2): ECV 6-1-ECV 6-12.