综述

俯冲带脱水作用与板片流体地球化学

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

* 通讯作者, E-mail: hwni@ustc.edu.cn

收稿日期: 2019-12-06; 收修改稿日期: 2020-05-26; 接受日期: 2020-07-02; 网络版发表日期: 2020-08-25

国家自然科学基金项目(批准号: 41590622、41825004、41721002、41603057)和中央高校基本科研业务费专项项目(编号: WK2080000102、WK3410000013)资助

摘要 俯冲大洋板片在深俯冲过程中随着温度和压力的升高而发生变质脱水反应. 脱水作用是俯冲带物质循环的关键一环, 板片流体是板片-地幔相互作用的主要介质. 脱水作用主要受俯冲带热结构和含水矿物的稳定性等因素控制. 俯冲板片在浅部主要脱出含NaCl等盐分的富水流体. 随着俯冲深度的增大, 流体中溶解的硅酸盐组分增多. 在弧下和弧后深度, 板片有可能发生部分熔融形成含水硅酸盐熔体, 也可能由于硅酸盐和水达到完全混溶而形成超临界流体. 不同类型板片流体的化学组成控制着流体与残余固相岩石之间的元素分配行为, 总体来说超临界流体对微量元素的迁移能力最强, 甚至可以有效迁移高场强元素. 对板片流体化学组成的研究需要依靠高温高压实验、理论计算与天然样品研究的有机结合. 文章重点讨论了板片流体中碳、氮、硫等关键挥发性元素的含量和种型及其主要控制因素, 并探讨了流体的氧逸度和酸度等重要物理化学性质. 板片流体的属性受矿物组合和温压条件控制而呈现复杂变化, 俯冲带深部的流体据推测为弱碱性, 而且不一定具有较强的氧化性. 对俯冲带脱水作用和板片流体组成及性质的研究迫切要求开发高温高压原位分析等革新性的实验和计算技术.

关键词 俯冲带, 脱水作用, 板片流体, 挥发分, 氧逸度, 酸度

1 引言

俯冲带位于汇聚型板块边界之下, 是地球深部和表层之间进行物质循环的重要场所. 俯冲板片携带着存储在岩石孔隙和含水矿物中的水向地球深部俯冲. 随着俯冲过程中温度和压力的升高, 俯冲板片发生变质脱水反应, 释放出富水流体、硅酸盐熔体乃至超临界流体等多种类型的板片流体(Manning, 2004; Schmidt和Poli, 2014; Frezzotti和Ferrando, 2015; 郑永

飞等, 2016; Ni等, 2017a, 2017b). 板片脱水作用是俯冲带物质循环过程的关键一环, 板片流体是板片-地幔相互作用的主要介质. 脱水作用不仅改变了俯冲板片的化学组成, 也进而导致了地幔不均一性与弧岩浆作用(Bebout, 2014; Zheng, 2019). 此外, 板片脱水也可以引发中深源地震、地震波速降低和能量衰减、电导率异常等多重地球物理效应(Green和Houston, 1995; Pommier, 2014).

本文将以大洋俯冲带为主要对象, 通过新近涌现

中文引用格式: 李万财, 倪怀玮. 2020. 俯冲带脱水作用与板片流体地球化学. 中国科学: 地球科学, 50(12): 1770–1784, doi: 10.1360/SSTe-2019-0285

英文引用格式: Li W, Ni H. 2020. Dehydration at subduction zones and the geochemistry of slab fluids. Science China Earth Sciences, 63(12): 1925–1937, <https://doi.org/10.1007/s11430-019-9655-1>

ning, 2004). 其后, 板片脱水作用主要受含水矿物的变质和熔融反应控制。

俯冲大洋沉积物中主要的含水矿物有角闪石、硬柱石、多硅白云母(高温低压下为黑云母), 蚀变洋壳中还含有绿泥石、硬绿泥石、帘石等, 而蛇纹石和绿泥石是水化的橄榄岩(蛇纹岩)中主要的含水矿物。根据高温高压实验确定的岩石-H₂O体系(特别是玄武岩-H₂O体系)的物相关系, 目前已基本确定了主要含水矿物的稳定域、板片脱水机制及残余水含量(图1)。角闪石稳定存在的压力<2.5 GPa, 绿泥石稳定存在的温度<600℃, 硬柱石可以稳定到很高压力, 但600℃以上高温可以使其分解(Koons, 1982; Schmidt和Poli, 1994; Martin等, 2014)。这几种含水矿物的分解使板片释放大量的富水流体(Koons, 1982; Bebout等, 2007), 对应于俯冲岩石从角闪岩相向榴辉岩相的变质转变, 即图1中所示的区域1。榴辉岩以名义上无水矿物石榴石和绿辉石为主, 也可含有少量硬绿泥石、硬柱石、多硅白云母、绿帘石或黝帘石等含水矿物(Xiao等, 2016)。与其他含水矿物相比, 多硅白云母可以稳定到很高的温度(>1000℃)和压力条件(>7 GPa)(Domanik和Holloway, 1996; Schmidt等, 2004)。这些含水矿物分解释放的流体量显著低于前一阶段, 对应于图1中的区域2。洋壳之下地幔中的蛇纹石一般可以稳定到超过60 km深度(Schmidt和Poli, 2014), 其后在超过650℃条件下发生脱水作用(图1)。蛇纹岩释放约5~12 wt%的水, 转变为绿泥石方辉橄榄岩(Ulmer和Trommsdorff, 1995); 绿泥石随后在750~800℃和约2.8 GPa下发生脱水作用, 形成石榴橄榄岩(Trommsdorff等, 2000)。蛇纹岩可以在弧下深度释放大量的流体, 这可能是诱发地幔楔熔融的主要原因(Ulmer和Trommsdorff, 1995; Scambelluri和Tonarini, 2012)。蛇纹岩脱出的水持续向上补给, 也可使已经历强烈脱水的洋壳处于水饱和条件并发生部分熔融(Schmidt和Poli, 2014; Walowski等, 2015)。另一方面, 俯冲板片在弧前深度释放的流体也可以交代地幔楔底部的橄榄岩(Hyndman和Peacock, 2003; Savov等, 2007), 所形成的地幔楔蛇纹岩与俯冲板片耦合俯冲, 又可在弧下深度发生脱水, 在俯冲通道中反向交代板片岩石(Chen Y X等, 2016, 2019)。

在热俯冲带, 当洋壳岩石或沉积物的俯冲 P - T 路径穿过其湿固相线时, 可在水饱和条件下发生熔融, 形成含水熔体, 最低熔融温度约为630℃(Schmidt和Poli,

2014)。而在水不饱和条件下, 沉积物中的白云母可在高于0.4 GPa和650℃条件下发生脱水熔融(Spear等, 1999; Anenburg和Katzir, 2014), 角闪石和黑云母可在900℃和2.5 GPa以上发生脱水熔融, 多硅白云母在更高的温压条件下发生脱水熔融, 对应于图1中的区域3。洋壳熔融在低于1 GPa压力下形成富钠的长英质熔体, 在高于3 GPa压力下形成富钾的熔体(Schmidt和Poli, 2014)。由于沉积物和蚀变洋壳含有碳酸盐, 板片熔体中一般也含有一定量的碳, 在特定条件下甚至可以形成碳酸盐熔体(Poli, 2015)。

在冷俯冲带, 俯冲 P - T 路径可以绕过岩石的湿固相线, 在第二临界端点(湿固相线的终点)之上的压力下形成溶质含量介于富水流体和硅酸盐熔体之间的超临界流体(Zheng等, 2011; Ni等, 2017a), 在成分上达到完全混溶, 对应于图1中区域4。为了与富水流体和含水熔体相区分, Ni等(2017a)建议将超临界流体的化学组成限定为硅酸盐含量和水含量均处在30~70 wt%(作为硅酸盐和水达到完全混溶的产物)。这个成分范围的流体最有可能具有超临界属性, 但是其物理化学性质是否进入超临界状态还需要以完全混溶来判断。

3 板片流体化学组成的研究方法

对于板片流体化学组成的研究可采取天然样品分析、高温高压实验和理论计算模拟三种方法。俯冲带浅部(<25 km深度)富水流体的成分可以从大洋深钻以及泥火山样品中直接获得(Manning, 2004)。更深处的流体组成要依赖于从大洋俯冲带折返回地表的高压超高压岩石及共生脉体, 这种岩石产出相对稀少(Gao等, 2007; Li等, 2013, 2016, 2020; Su等, 2019)。产出较多、从大陆俯冲带折返的高压超高压变质岩可以提供很好的补充和借鉴, 特别是它们所含的流体包裹体和多相包裹体保存了深部流体的直接样本(Frezzotti和Ferrando, 2015; Zheng和Hermann, 2014)。受板片流体交代的地幔楔岩石及其衍生的弧火山岩也提供了关于板片流体化学组成的信息(Kawamoto等, 2013; Bénard等, 2018; 郑建平等, 2019)。对这些天然样品开展岩相学观察、拉曼及红外光谱鉴别、包裹体均一化及测温、微区原位的主微量元素和同位素分析工作, 同时结合放射性同位素定年、稳定同位素示踪、地质温压计、热力学相平衡和扩散动力学计算等方法, 可以反演板

片变质脱水过程与流体特征的时空变化. 这些样品构成了板片流体地球化学研究的基础, 也为检验实验和理论计算结果提供了重要的约束.

含水量高的流体难以淬火, 高温高压实验难度很高. 目前主要有三种技术路线. 第一种是间接计算法, 即通过与流体共存的固相矿物的化学分析和质量平衡计算, 间接获得流体组成信息(Manning, 1998; Kogiso等, 1997; Newton和Manning, 2002, 2005). 第二种是捕获分析法, 即采用金刚石阱或人工合成流体包裹体技术捕获高温高压下的流体, 淬火后分析流体的组成(Kessel等, 2005a, 2005b; Li和Keppler, 2014; Li, 2017). 从这两种方法获得的流体化学组成的准确性仍存在一定争议, 更严重的局限是它们难以可靠获取元素在高温高压下的存在形式(元素种型很可能已在淬火过程中发生改变). 高温高压原位分析法正得到快速发展, 将水热金刚石压腔等带窗口材料的高温高压设备与光谱方法相结合, 对流体成分进行原位分析(Shen和Keppler, 1997; Schmidt, 2014; Chen Q等, 2019). 虽然高温高压原位分析方法在技术上还存在一些难点, 但它从根本上避免了淬火效应, 可以实现不同温压条件下实时连续观测, 在流体组成研究方面具有先天性优势.

在流体理论计算方面, 目前得到广泛应用的是基于静电学的Helgeson-Kirkham-Flowers(HKF)模型(Helgeson等, 1981; Shock等, 1989; Johnson等, 1992), 但该模型只适用于0.5 GPa以内, 无法满足俯冲带流体研究所需. Pan等(2013)采用第一性原理模拟方法, 计算了上至11 GPa条件下纯水的介电常数. Sverjensky等(2014a)发现纯水的介电常数与密度之间存在良好相关性, 进而将HKF模型扩展到6 GPa和1200 °C, 命名为Deep Earth Water(DEW)模型. 除了更广的温压适用范围, DEW模型还包含了数百种分子和离子种型, 也可以处理固相岩石对流体成分的影响, 是近年来深部流体计算领域最重要的进展之一(张志刚等, 2016). 不过, DEW模型数据库中目前尚未纳入Si-Al-Na等组分的聚合团簇种型, 这在一定程度上限制了它对含硅酸盐溶质流体的适用性(Huang和Sverjensky, 2019).

4 板片流体的主微量元素组成

俯冲带折返岩石中的流体包裹体提供了研究板片

流体组成的直接样品(Frezzotti和Ferrando, 2015). 狭义的流体包裹体以富水流体或非极性分子(如 N_2 、 CO_2 、 CH_4 等)为主. 除此之外还存在多相固体包裹体, 包含以铝硅酸盐为主、也常见碳酸盐/硫化物/磷酸盐的若干种结晶矿物相, 一般认为代表先前存在的微量熔体. 但部分的多相固体包裹体中包含自由流体相或空腔, 它们可能代表了富含溶质的富水流体或超临界流体. 尽管包裹体的成分可能受到了后期改造(如与寄主矿物反应或发生水扩散丢失), 但仍可以通过适当的方法恢复被捕获流体的化学组成.

流体包裹体研究表明, 俯冲板片进变质早期脱出的流体较稀, 溶质以NaCl等盐分为主, 其含量通常低于8 wt%(Gao和Klemd, 2001), 流体迁移的微量元素也十分有限. 随着俯冲深度增大, 板片流体中的溶质增多, 成分也转变为以富碱的铝硅酸盐为主(Frezzotti和Ferrando, 2015). 部分多相固体包裹体形成于峰期变质条件($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P > 3\text{ GPa}$), 其原始水含量估计在40~60 wt%, 可能代表超临界流体(目前尚仅见于大陆俯冲带)(Ferrando等, 2005; Zhang等, 2008; Frezzotti和Ferrando, 2015). 一些多相固体包裹体中含有子矿物金红石, 暗示超临界流体能够迁移Ti等高场强元素(Frezzotti和Ferrando, 2015). 另一些多相固体包裹体含有金刚石, 反映在4 GPa或更高压力下存在富含C的超临界流体(Stöckhert等, 2001; Carswell和van Roermund, 2005; Frezzotti等, 2011). 许多多相固体包裹体具有与弧岩浆类似的微量元素特征, 即大离子亲石元素和轻稀土元素富集, 高场强元素亏损(Malaspina等, 2006; Frezzotti和Ferrando, 2015). 深部包裹体的微量元素组成表现出较强的不均一性, 这可能与特征矿物在变质或熔融反应中对不同类型元素的差异性调控有关: 如多硅白云母控制大离子亲石元素和Be(Schmidt和Poli, 1998; Hermann等, 2006; Hermann和Spandler, 2008), 绿帘石和硬柱石控制稀土元素和Sr-Th-Pb-U(Schmidt和Poli, 1998; Hermann, 2002; Hermann等, 2006; Martin等, 2011), 褐帘石/独居石控制La-Ce-Th(Hermann, 2002), 锆石和金红石分别控制Zr-Hf和Nb-Ta(Hermann和Rubatto, 2009).

高温高压实验可以更准确地约束流体化学组成和温压条件的对应关系. Kessel等(2005a, 2005b)利用金刚石阱捕获流体及冷冻LA-ICPMS分析方法, 测定了贫钾玄武岩体系在4~6 GPa和700~1400 °C条件下流体

图2 玄武岩-H₂O体系在不同温度和压力下所形成流体相的主要元素组成

黑色和紫色图标分别指示4GPa和6GPa. 阴影区为Ni等(2017a)定义的超临界流体组成(水和溶质含量均为30~70wt%). 数据出自Kessel等(2005b)的实验研究

图3 微量元素在板片流体与榴辉岩之间的分配系数

反映不同类型流体迁移元素的能力. 数据引自Kessel等(2005a). 蓝色为富水流体, 红色为含水硅酸盐熔体, 紫色为超临界流体

的主量元素(图2)和微量元素组成(图3). 在4GPa, 低温(700~850℃)下形成溶质含量为12~22wt%的富水流体, 其中SiO₂占总溶质一半以上; 在>850℃时发生熔融, 高温(900~1300℃)下形成的熔体中水含量为15~35wt%, 随温度升高而降低; SiO₂含量约为50wt%, Al₂O₃含量随温度升高从7wt%增加到14wt%. 而在6GPa, 从900~1400℃, 流体中的溶质含量随温度升高而持续增加(如SiO₂从14wt%增加到50wt%), 水含量相应从82wt%降低到11wt%, 指示流体类型从富水流体连续过渡到超临界流体, 再到含水熔体. 随着温压的升高, 溶质中的镁铁质组分增多. 在4GPa, 熔融前体系中的富水流体难以迁移高场强元素和稀土元素, 而熔融后形成的含水熔体可以有效迁移除重稀土之外的各种元素; 在6GPa下形成的超临界流体具有比熔体更强的元素迁移能力(图3). Hernández-Urbe等(2020)利用矿物和熔体之间的微量元素分配系数, 获得了与上述实验结果一致的板片熔体微量元素特征.

5 板片流体中的挥发分

在板片脱水时, H-C-N-S、卤素、稀有气体等挥发性元素倾向于富集在流体中. 其中C、N、S是主要的变价元素, 在流体中具有多种赋存形式, 与流体的氧逸度和酸度密切相关. 它们也是大气圈和生命圈的主要组成元素, 对地表宜居性演化影响重大, 所以本文主要关注这三种挥发性元素. 关于板片流体中的卤素和稀有气体, 可参见Barnes等(2018)和Hilton等(2002)的综述.

5.1 流体中的碳

俯冲板片中碳主要以碳酸盐矿物形式存在, 小部分为有机碳(Evans, 2012; Kelemen和Manning, 2015; Plank和Manning, 2019; 李曙光, 2015). 无水条件下碳酸盐矿物可以保持稳定至至少180km深度(Kerrick和Connolly, 2001; Dasgupta和Hirschmann, 2010). 但对弧火山释放CO₂通量的观测表明, 20~70%的俯冲碳得以返回大气圈(Sano和Williams, 1996; Dasgupta和Hirschmann, 2010; Kelemen和Manning, 2015), 这也与碳同位素研究结果基本一致(de Leeuw等, 2007; Plank和Manning, 2019). 一般认为板片流体是将碳迁移出俯冲板片的主要载体.

俯冲碳酸盐进入流体主要可以通过三种机制: (1) 变质反应脱CO₂(Poli等, 2009); (2) 碳酸盐溶解(Newton和Manning, 2002; Caciagli和Manning, 2003; Manning等, 2013); (3) 板片岩石熔融形成碳酸盐熔体或含碳酸盐熔体(Duncan和Dasgupta, 2014; Poli, 2015; Thomson等, 2016; Martin和Hermann, 2018). 显著的变质脱碳反应仅发生在热俯冲带的弧前区域, 对弧火山碳的贡献有限(Kerrick和Connolly, 2001). 蚀变洋壳可以在约120km深度发生部分熔融, 形成碳酸盐熔体(Poli, 2015), 但这也仅限于热俯冲带局部环境. 因此, 全球性的深部碳循环可能主要有赖于上述第二种机制, 即碳酸盐矿物直接溶解进入流体, 或在流体和硅酸盐诱导下发生脱碳反应(Plank和Manning, 2019).

常见的俯冲碳酸盐矿物包括方解石/文石(CaCO₃)、白云石((Mg,Ca)CO₃)、菱镁矿(MgCO₃)和菱铁矿(FeCO₃). 早期低压条件(0.1~0.3GPa)下的实验结果表明, CaCO₃在水中的溶解度随压力升高而增大, 随温度升高而减小(Walther和Long, 1986; Fein和Walther, 1987). Caciagli和Manning(2003)测定CaCO₃在0.6~1.6GPa和500~750℃条件下的溶解度为0.006~0.081mol kg⁻¹, 且温度和压力升高都使溶解度增大. 分子动力学(Pan等, 2013)和热力学模型(Kelemen和Manning, 2015)预测在上至10GPa和1000℃条件下, 碳酸盐矿物的溶解度随温度和压力的升高而增大; 不同的碳酸盐矿物溶解度略有差异, 次序为方解石/文石>白云石>菱镁矿>菱铁矿. NaCl的加入可以极大提高碳酸盐的溶解度. Newton和Manning(2002)在0.6~1.4GPa和600~900℃下测定CaCO₃在不同浓度NaCl溶液中的溶解度为0.02~3.6mol kg⁻¹, 并发现溶解度与NaCl含量的平方呈线性关系. 理论计算目前还只能处理NaCl浓度低于1mol kg⁻¹的稀溶液. 对菱镁矿和白云石等其他碳酸盐矿物在高温高压盐溶液中溶解度的研究还是空白.

碳酸盐矿物并非只是简单溶解在流体中. 近年来在俯冲带折返岩石中广泛发现了流体和硅酸盐诱导下的碳酸盐溶解或反应的证据. Frezzotti等(2011)在西阿尔卑斯超高压变沉积岩石榴石中发现了含金刚石、碳酸盐和硅酸盐的流体包裹体, 揭示碳酸盐在流体中的溶解程度很高. Brovarone等(2017)在西阿尔卑斯蛇纹岩和方解石接触反应带中发现大量石墨及CH₄-H₂流体包裹体, 表明方解石被还原. Galvez等(2013)在北阿

尔卑斯造山带也发现蛇纹岩脱出的流体促使方解石转变为石墨, 同时形成大量硅灰石. 在希腊地区与蓝片岩和超基性岩接触的不纯大理岩中, 大量 CaCO_3 在流体的诱导下转变为 CO_2 , 同时形成绿辉石、蓝闪石和帘石等硅酸盐矿物(Ague和Nicolescu, 2014; Piccoli等, 2016). 在西南天山, 蛇纹岩在退变质过程中被来自变基性岩和变沉积岩的含碳流体多次交代而发生碳酸盐化, 反映俯冲板片内部不同岩石单元之间以富水流体为媒介的碳酸盐的溶解、迁移和反应(Peng等, 2020). 因此, 与硅酸盐矿物共存的流体中的Si-Al-Na等溶质可以显著促进碳酸盐的溶解, 这也得到了实验和计算研究的证实(Sverjensky等, 2014b; Tiraboschi等, 2017; Tumianti等, 2017). 碳酸盐溶解/反应既能够将碳转化为随流体向上迁移的 CO_2 或 CH_4 (Ague和Nicolescu, 2014; Brovarone等, 2017), 也可以形成随板片继续俯冲的石墨或金刚石(Frezzotti等, 2011; Galvez等, 2013), 对俯冲带碳迁移通量具有至关重要的控制作用.

实验和计算结果表明 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 是低温流体中主要的碳种型, CO_2 分子占比很低(Facq等, 2016; Pan和Galli, 2016). 当流体中含有NaCl时, 高压下可能发生流体不混溶现象, 形成富 CO_2/CH_4 的气相(Li, 2017). 俯冲带深部流体中可能出现 CH_4 和 C_2H_6 等还原性的小分子碳氢化合物(Tao等, 2018)和更加复杂的碳种型. 在 600°C 和低氧逸度条件下, 与榴辉岩平衡的流体中的碳在压力 $<3\text{GPa}$ 时以 CH_4 和 $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 为主, 在 $>3\text{GPa}$ 时出现乙酸根(CH_3COO^-)(Sverjensky等, 2014b)

(图4a). Huang等(2017)结合实验和计算, 发现在约 3GPa 和 300°C 可以形成与富水流体不混溶的富含 CH_4 和 C_4H_{10} 的流体相. 在压力为 5GPa 、氧逸度为QFM-2 (QFM代表石英-铁橄榄石-磁铁矿构成的氧缓冲矿物组合)的俯冲带深部, 与含金刚石的榴辉岩平衡的流体在 600°C 时主要的碳种型为丙酸根($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$)和甲酸根(HCOO^-), 其占比随温度的升高而降低(转化为 CH_4 和 CO_2); 而在 1000°C 时, CO_2 约占60%, 丙酸根和 CH_4 各约20%(图4b). 因此, 在冷俯冲带弧下到弧后深度, 流体中的溶解的碳较少, 主要为小分子有机酸根; 而在热俯冲带, 流体中可以溶解大量的碳, 主要为 CO_2 和 CH_4 (Sverjensky等, 2014b). Frezzotti(2019)在西阿尔卑斯变沉积岩的流体包裹体中发现了深部流体中的确存在有机基团的证据.

5.2 流体中的氮

现今的大气和生物圈含有地球总氮量的约30%(Goldblatt等, 2009; Palya等, 2011), 其余的氮储存在硅酸盐地球中, 主要以 NH_4^+ 形式替代白云母和长石等矿物中的 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} (Hall, 1999; Watenphul等, 2010; Luth, 2014). 在俯冲板片中, 沉积物、蚀变洋壳和岩石圈地幔的平均氮含量分别为 (560 ± 230) 、 (6.1 ± 0.7) 和 $(3.7\pm0.3)\mu\text{g g}^{-1}$ (Johnson和Goldblatt, 2015). 在 $400\sim600^\circ\text{C}$ 和 $0.4\sim1.5\text{GPa}$ 条件下, 含盐分的富水流体与白云母或钾长石之间 NH_4^+ 的分配系数都在5~7(Pöter等, 2004), 表明弧前深度脱水可以有效迁移俯冲沉积

图4 不同物理化学条件下板片流体中碳的存在形式

(a) 在 600°C 下, 与榴辉岩矿物组合(硬玉+镁铝榴石+柯石英+滑石)平衡的流体中碳种型随压力和pH的变化; (b) 在 5GPa 和QFM-2的氧逸度下, 与榴辉岩平衡的流体中的碳种型分布. 引自Sverjensky等(2014b)DEW模型计算结果

物中的 NH_4^+ 。而对高压变质岩的研究表明, 变质脱水并不明显改变岩石的氮含量和同位素组成(Halama等, 2014), 岩石甚至可能被沉积物脱出的含氮富水流体交代, 导致氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高(Bebout, 1997)。因此, 板片流体中的氮主要来源于沉积物, 并可能继承其高 $\delta^{15}\text{N}$ 特征(Bebout, 1997; Bebout等, 2013)。当泥质沉积物在低压条件下熔融时, 氮主要以 NH_4^+ 或 N_2 形式分别保留在转熔的钾长石或堇青石中, 很少进入熔体(Palya等, 2011)。在2~4GPa的高压和还原性条件下, 板片熔体中能够溶解0.4~1.0wt%的氮, 因此热俯冲带的板片熔体能够有效迁移板片中的氮(Mallik等, 2018)。据估计俯冲带的总体氮循环效率可能<50%(Bebout等, 2013; Mitchell等, 2010)。

除温度和压力外, 富水流体中的氮种型还受氧逸度和pH的影响(Li和Keppler, 2014; Mikhail和Sverjensky, 2014; Mikhail等, 2017)。Mikhail和Sverjensky(2014)及Mikhail等(2017)采用DEW模型计算了俯冲带条件下与榴辉岩/橄榄岩平衡的流体中的氮种型。在600°C和1GPa条件下与榴辉岩平衡的流体中氮主要以 NH_3 形式存在(图5a), 这有别于普通上地幔橄榄岩(以 NH_4^+ 为主)和地幔楔橄榄岩(以 N_2 为主)。Chen Q等(2019)采用拉曼光谱原位分析了上至800°C和2GPa条件下富水流体中的氮种型, 证实更高的温度、氧逸度和总氮浓度均使流体中 N_2 的占比增大, 而更高的压力有利于 NH_3 的形成(图5b), pH降低使 NH_3 转变为 NH_4^+ 。他们还发现

前人淬火实验研究(Li和Keppler, 2014)低估了 N_2 的热力学稳定性, 这意味着流体可以从板片中迁移出更多的氮(特别是氧化态的 N_2)返回地表, 促进氧化性大气圈的形成。实验研究也发现即便在俯冲带深部偏还原条件下, 板片熔体中的氮仍主要以 N_2 形式存在(Mallik等, 2018)。

5.3 流体中的硫

在地表氧化性环境下, 硫以硫酸盐形式溶解在海水中。未蚀变的洋中脊玄武岩含有950~1450 $\mu\text{g g}^{-1}$ 的硫, 主要为硫化物(Jenner等, 2010)。热液蚀变仅使洋壳表层局部氧化, 形成少量硫酸盐矿物(Alt和Shanks, 2011; Tomkins和Evans, 2015), 整体上俯冲板片中仍以还原性的硫化物为主。与碳和氮的情况不同, 洋壳是俯冲带最主要的硫输入源, 占俯冲板片硫总量的71%, 沉积物和岩石圈地幔分别只占23%和6%(Li等, 2020)。

硬石膏(CaSO_4)是俯冲板片中有代表性的硫酸盐矿物。Newton和Manning(2005)测定在600~800°C和1GPa条件下硬石膏在纯水的溶解度为0.015~0.15 mol kg^{-1} 。在300°C以内, 硬石膏溶解度随温度升高而减小; 当温度高于400°C时, 溶解度随温度和压力的升高都增大; 盐的加入可以显著提高硬石膏的溶解度。在赤铁矿-磁铁矿氧缓冲条件下, 硬石膏溶解主要生成 SO_2 ; 在略高于黄铁矿-磁黄铁矿-磁铁矿氧缓冲环境下, 生成等量的 H_2S 和 SO_2 ; 在更还原的环境下以 H_2S 为主。溶解产物硫种型的差异也导致硬石膏的溶解度随氧逸度的下降而

图5 不同物理化学条件下板片流体中氮的存在形式

(a) 在600°C和1.0GPa下, 流体中N种型随氧逸度和pH的变化, 引自Mikhail等(2017)DEW模型计算结果; (b) 在600°C和1~5GPa下, 流体中 N_2 占比随N含量和氧逸度的变化, 引自Chen Q等(2019)基于实验数据的计算结果

增大。Tomkins和Evans(2015)用热力学模型计算了1~5GPa和300~800℃条件下硬石膏在含4~10wt% NaCl流体中的溶解度,发现对于持续脱流体的半开放体系,在冷俯冲带板片表层温度达到420℃时,硬石膏就已经全部溶解;而在热俯冲带,完全溶解的温度升高为625℃。因此,硬石膏溶解主要发生在俯冲板片从蓝片岩相/角闪岩相向榴辉岩相转变过程中。与基性硅酸盐矿物+黄铁矿+磁铁矿±磁黄铁矿共存的流体中,主要的硫种型是还原性的 H_2S 和 HS^- ,其含量远低于同等条件下硬石膏的溶解度;但当板片俯冲至榴辉岩相且温度高于750℃时,黄铁矿大量溶解进入板片熔体或超临界流体(Evans, 2012; Evans等, 2014; Tomkins和Evans, 2015)。虽然在细节上仍存在一定分歧,但一般都认为硫酸盐溶解和硫化物溶解分别对应俯冲板片中硫的两次主要释放(Tomkins和Evans, 2015; Walters等, 2019)。

从高压超高压变质岩中硫主要以硫化物形式存在的现象出发, Li等(2020)采用DEW模型计算了板片脱出的富水流体中硫的种型和含量。他们发现硫主要以 H_2S 和 HS^- 形式存在,其含量一般小于 0.1mol kg^{-1} ,在弧下深度达到 $0.20\sim 0.35\text{mol kg}^{-1}$ 的峰值;俯冲板片在30~230km深度释放的硫仅占俯冲硫总量的6.4%。

6 板片流体的氧化还原性和酸度

氧化还原性(通常以氧逸度表示)和酸度(通常以pH值表示)是流体中的重要状态参量,与流体中溶解元素(特别是具有变价特征和能够形成酸碱对的碳、氮、硫等元素)的含量和种型密切相关,是俯冲带研究的重要前沿方向。

6.1 流体的氧化还原性

板片流体的氧化还原状态具体表现为流体中Fe、C、N、S等变价元素的种型分布。氧化还原反应本质上是电子转移,相对较慢,在温度较低时尤其如此。当板片在俯冲带浅部低温条件下脱水时,岩石和流体不一定具有相同的氧逸度,流体的氧逸度主要取决于易溶组分的组成。当温度升高时,氧化还原反应加快,板片岩石和流体的氧化还原状态耦合程度增大,岩石-流体体系的氧逸度趋于一致。由于流体的量远少于板片岩石,流体在体系中居于从属地位,可以认为其氧逸度

受控于固相岩石的氧缓冲反应。流体继承了固相岩石的氧逸度,这同固相岩石的变价元素组成(如 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$)与流体的变价元素组成之间存在质量平衡关系并不矛盾。板片流体包裹体主要来自于弧前深度(Frezzotti和Ferrando, 2015),包裹体中的Fe种型信息罕见报道,挥发性元素总体上以 CO_2 (包括 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-)、 SO_4^{2-} 、 N_2 等氧化态种型为主(Frezzotti和Ferrando, 2015),但也有还原态C种型的少量报道(Tao等, 2018)。

一般认为,板片在弧下深度释放的流体交代地幔楔并进而引发弧岩浆作用。与原始的洋中脊玄武岩相比,板片岩石(俯冲工厂的原料)含有更多的 Fe^{3+} 和 S^{6+} (Staudigel, 2014),弧岩浆(俯冲工厂的产物)也具有更高的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (Kelley和Cottrell, 2009)。因此,传统上认为板片在弧下深度释放的流体是氧化性的,这种氧化性又被地幔楔以及弧岩浆所继承(Kelley和Cottrell, 2009; Evans, 2012)。蛇纹岩在弧下和弧后深度脱水前后Fe含量和种型的变化也支持这种认识(Debret等, 2015; Debret和Sverjensky, 2017)。然而,这一看似严密的氧化性传递机制近年来受到多方面的挑战。首先,地球化学研究表明弧岩浆更高的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 可能是在岩浆演化过程中形成的,原始幔源岩浆的氧逸度与洋中脊岩浆并无本质差异(Lee等, 2005; Dauphas等, 2009; Tang等, 2018)。其次,有研究表明蛇纹岩脱出的流体也可以是还原性的(Piccoli等, 2019)。Evans等(2017)通过新喀里多尼亚和西阿尔卑斯蛇绿岩的对比研究,认为流体氧逸度与俯冲前超基性岩的蛇纹石化程度有关。对于未完全蛇纹石化的岩石,由于橄榄石、水镁石和铁镍矿的存在,脱出含 H_2 的还原性流体;而对于完全蛇纹石化的岩石,如洋中脊直接暴露在海水中的地幔岩,体系中不含铁镍矿,脱出氧化性的流体。再者,近期对西南天山洋壳岩石样品的研究也表明板片流体可能是还原性的。Li等(2016)发现榴辉岩中高压脉体指示弧下深度的流体氧逸度低于QFM。Li等(2020)对含硫化物的高压变沉积岩、蚀变洋壳、蛇纹岩及共生脉体的岩石学和硫同位素研究表明,进变质过程中板片流体中的硫以-2价为主。Tao等(2018)计算得到在2.5GPa下碳酸盐化榴辉岩的氧逸度约为QFM-2。不过,在洋壳折返晚期可能存在氧化性的流体活动(Li等, 2016; Peng等, 2020)。

关于板片流体氧化还原性的认识仍存在很大争议,其原因可能与板片岩石的化学组成以及脱水作用的时空条件变化有关.总体来说,随着俯冲加深,板片流体的氧逸度越来越受板片矿物相平衡的调控,趋于降低.

6.2 流体的酸度

从理论上说,酸碱对种型(如 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-)的相对含量可以反映流体的酸度,但由于流体中的元素种型信息难以保存,通过天然样品或高温高压实验评估板片流体酸度的研究十分稀少(Boiron等, 1999; Ding和Seyfried, 1996). Galvez等(2016)用热力学模型计算了在400~900°C和0.5~3.0GPa条件下,与变泥质岩和变玄武岩平衡的流体沿不同俯冲 P - T 路径的酸度变化(图6).由于 H_2O 的电离程度随温度和压力变化,用 $\Delta\text{pH}=\text{pH}-\text{pH}_n$ (pH_n 为对应温压条件下流体的中性 pH 值)表征流体的酸度.他们的计算结果表明,无论在热俯冲带还是冷俯冲带,流体都是偏碱性的, ΔpH 始终在2~2.5(图6a和6c).当岩石体系中存在C和Cl时(图6b和6d),水活度的降低导致400~500°C下流体 ΔpH 降至1左右,在更高温下与含石墨泥质岩平衡的流体比与碳酸盐化玄武岩平衡的流体更偏碱性. Mikhail等(2017)采用DEW模

型计算了俯冲带1~5GPa和600~1000°C条件下,分别与榴辉岩和橄榄岩平衡的流体的酸度,获得了与Galvez等(2016)类似的 ΔpH . 这些理论计算结果还需要得到实验的验证. 受限於高温高压设备的腔体体积、电极在高温高压下的有效性等问题,在实验设备中布设电极对流体 pH 值进行原位测量的技术难度仍然较高.

7 总结和展望

目前对俯冲带脱水作用和板片流体的化学组成已建立起框架性认识,对C-N-S等挥发性元素在流体中的存在形式和含量进行了定量考察,对流体的氧逸度和酸度等前沿方向也已开展了初步探索,但仍有很多重要科学问题未获解决.例如,对俯冲带超临界流体的形成条件还存在很大争议,对不同类型流体在不同温度-压力-成分-氧逸度-酸度条件对微量元素的溶解和迁移能力和同位素特征尚未充分了解,流体中碳、氮和硫的存在形式和含量数据尚不能满足准确约束全球尺度元素迁移通量的要求,关于板片流体的氧逸度和氧化能力还存在根本性的争议,对于高温高压下的流体酸度还未建立起可靠的实验测量方法.

对处于俯冲带研究前沿的这些问题的有效解决需

图6 与板片岩石平衡的流体的酸度随温度(代表俯冲进程)的变化

(a)和(c)中水是唯一的挥发分, (b)和(d)中增加了碳和氯. (a)和(b)为热俯冲板片的 P - T 路径, (c)和(d)为暖俯冲(Columbia)和冷俯冲(Honshu). 引自Galvez等(2016)

要有机结合高温高压实验、分子动力学计算、天然样品研究、地球物理探测等多种研究手段。建议未来的研究工作在以下三个方向重点推进: (1) 鉴于流体难以保存的特点, 加强高温高压条件下的原位实验研究, 特别是充分利用同步辐射等先进分析测试技术; (2) 随着计算能力的增强, 开展基于第一性原理和机器学习相结合的多尺度分子模拟研究; (3) 加强对流体氧逸度和酸度的研究。

致谢 感谢郑永飞院士邀稿。感谢李继磊博士及两名匿名审稿人对本文提出的多项有益的修改意见。

参考文献

- 李曙光. 2015. 深部碳循环的Mg同位素示踪. 地学前缘, 22: 143–159
- 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: 569–582
- 郑建平, 熊庆, 赵伊, 李文博. 2019. 俯冲带橄榄岩及其记录的壳幔相互作用. 中国科学: 地球科学, 49: 1037–1058
- 郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 张少兵. 2016. 俯冲带中的水迁移. 中国科学: 地球科学, 46: 253–286
- Ague J J, Nicolescu S. 2014. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nat Geosci*, 7: 355–360
- Alt J C, Shanks W C. 2011. Microbial sulfate reduction and the sulfur budget for a complete section of altered oceanic basalts, IODP Hole 1256D (eastern Pacific). *Earth Planet Sci Lett*, 310: 73–83
- Anenburg M, Katzir Y. 2014. Muscovite dehydration melting in Si-rich metapelites: Microstructural evidence from trondhjemitic migmatites, Roded, Southern Israel. *Miner Petrol*, 108: 137–152
- Barnes J D, Manning C E, Scambelluri M, Selverstone J. 2018. The behavior of halogens during subduction-zone processes. In: Harlov D, Aranovich L, eds. *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Cham: Springer. 545–590
- Bebout G E. 1997. Nitrogen isotope tracers of high-temperature fluid-rock interactions: Case study of the Catalina Schist, California. *Earth Planet Sci Lett*, 151: 77–90
- Bebout G E. 2014. Chemical and isotopic cycling in subduction zones. *Treatise Geochem*, 4: 703–747
- Bebout G E, Bebout A E, Graham C M. 2007. Cycling of B, Li, and LILE (K, Cs, Rb, Ba, Sr) into subduction zones: SIMS evidence from micas in high-*P/T* metasedimentary rocks. *Chem Geol*, 239: 284–304
- Bebout G E, Fogel M L, Cartigny P. 2013. Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. *Elements*, 9: 333–338
- Bénard A, Klimm K, Woodland A B, Arculus R J, Wilke M, Botcharnikov R E, Shimizu N, Nebel O, Rivard C, Ionov D A. 2018. Oxidising agents in sub-arc mantle melts link slab devolatilisation and arc magmas. *Nat Commun*, 9: 3500
- Boiron M C, Moissette A, Cathelineau M, Banks D, Monnin C, Dubessy J. 1999. Detailed determination of palaeofluid chemistry: An integrated study of sulphate-volatile rich brines and aquo-carbonic fluids in quartz veins from Ouro Fino (Brazil). *Chem Geol*, 154: 179–192
- Brovarone A V, Martinez I, Elmaleh A, Compagnoni R, Chaduteau C, Ferraris C, Esteve I. 2017. Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophicarbonates from the Italian Alps. *Nat Commun*, 8: 14134
- Caciagli N C, Manning C E. 2003. The solubility of calcite in water at 6–16 kbar and 500–800°C. *Contrib Mineral Petrol*, 146: 275–285
- Carswell D A, van Roermund H L M. 2005. On multi-phase mineral inclusions associated with microdiamond formation in mantle-derived peridotite lens at Bardane on Fjortoft, west Norway. *Eur J Mineral*, 17: 31–42
- Chen Q, Zhang Z, Wang Z, Li W C, Gao X Y, Ni H. 2019. *In situ* Raman spectroscopic study of nitrogen speciation in aqueous fluids under pressure. *Chem Geol*, 506: 51–57
- Chen Y X, Schertl H P, Zheng Y F, Huang F, Zhou K, Gong Y Z. 2016. Mg-O isotopes trace the origin of Mg-rich fluids in the deeply subducted continental crust of Western Alps. *Earth Planet Sci Lett*, 456: 157–167
- Chen Y X, Lu W, He Y, Schertl H P, Zheng Y F, Xiong J W, Zhou K. 2019. Tracking Fe mobility and Fe speciation in subduction zone fluids at the slab-mantle interface in a subduction channel: A tale of whiteschist from the Western Alps. *Geochim Cosmochim Acta*, 267: 1–16
- Dasgupta R, Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett*, 298: 1–13
- Dauphas N, Craddock P R, Asimow P D, Bennett V C, Nutman A P, Ohnenstetter D. 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth Planet Sci Lett*, 288: 255–267
- de Leeuw G A M, Hilton D R, Fischer T P, Walker J A. 2007. The He-CO₂ isotope and relative abundance characteristics of geothermal fluids in El Salvador and Honduras: New constraints on volatile mass balance of the Central American Volcanic Arc. *Earth Planet Sci Lett*, 258: 132–146
- Debret B, Sverjensky D A. 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones. *Sci Rep*, 7: 1–6
- Debret B, Bolfan-Casanova N, Padrón-Navarta J A, Martín-Hernández F, Andreani M, Garrido C J, López Sánchez-Vizcaino V, Gómez-Pugnaire M T, Muñoz M, Trcera N. 2015. Redox state of iron during

- high-pressure serpentinite dehydration. *Contrib Mineral Petrol*, 169: 36
- Ding K, Seyfried W E. 1996. Direct pH Measurement of NaCl-bearing fluid with an *in situ* sensor at 400°C and 40 megapascals. *Science*, 272: 1634–1636
- Domanik K J, Holloway J R. 1996. The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: Implications for deeply subducted sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4133–4150
- Duncan M S, Dasgupta R. 2014. CO₂ solubility and speciation in rhyolitic sediment partial melts at 1.5–3.0 GPa—Implications for carbon flux in subduction zones. *Geochim Cosmochim Acta*, 124: 328–347
- Evans K A. 2012. The redox budget of subduction zones. *Earth-Sci Rev*, 113: 11–32
- Evans K A, Tomkins A G, Cliff J, Fiorentini M L. 2014. Insights into subduction zone sulfur recycling from isotopic analysis of eclogite-hosted sulfides. *Chem Geol*, 365: 1–19
- Evans K A, Reddy S M, Tomkins A G, Crossley R J, Frost B R. 2017. Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. *Lithos*, 278–281: 26–42
- Faq S, Daniel I, Montagnac G, Cardon H, Sverjensky D A. 2016. Carbon speciation in saline solutions in equilibrium with aragonite at high pressure. *Chem Geol*, 431: 44–53
- Fein J B, Walther J V. 1987. Calcite solubility in supercritical CO₂-H₂O fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 1665–1673
- Ferrando S, Frezzotti M L, Dallai L, Compagnoni R. 2005. Multiphase solid inclusions in UHP rocks (Su-Lu, China): Remnants of supercritical silicate-rich aqueous fluids released during continental subduction. *Chem Geol*, 223: 68–81
- Frezzotti M L. 2019. Diamond growth from organic compounds in hydrous fluids deep within the Earth. *Nat Commun*, 10: 4952
- Frezzotti M L, Selverstone J, Sharp Z D, Compagnoni R. 2011. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nat Geosci*, 4: 703–706
- Frezzotti M L, Ferrando S. 2015. The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions. *Am Mineral*, 100: 352–377
- Galvez M E, Beyssac O, Martinez I, Benzerara K, Chaduteau C, Malvoisin B, Malavieille J. 2013. Graphite formation by carbonate reduction during subduction. *Nat Geosci*, 6: 473–477
- Galvez M E, Connolly J A D, Manning C E. 2016. Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. *Nature*, 539: 420–424
- Gao J, Klemd R. 2001. Primary fluids entrapped at blueschist to eclogite transition: Evidence from the Tianshan meta-subduction complex in northwestern China. *Contrib Mineral Petrol*, 142: 1–14
- Gao J, John T, Klemd R, Xiong X. 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 4974–4996
- Goldblatt C, Claire M W, Lenton T M, Matthews A J, Watson A J, Zahnle K J. 2009. Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth. *Nat Geosci*, 2: 891–896
- Green H W, Houston H. 1995. The mechanics of deep earthquakes. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 23: 169–213
- Halama R, Bebout G E, John T, Scambelluri M. 2014. Nitrogen recycling in subducted mantle rocks and implications for the global nitrogen cycle. *Int J Earth Sci-Geol Rundsch*, 103: 2081–2099
- Hall A. 1999. Ammonium in granites and its petrogenetic significance. *Earth-Sci Rev*, 45: 145–165
- Helgeson H C, Kirkham D H, Flowers G C. 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by 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 kb. *Am J Sci*, 281: 1249–1516
- Hermann J. 2002. Allanite: Thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chem Geol*, 192: 289–306
- Hermann J, Spandler C J. 2008. Sediment melts at sub-arc depths: An experimental study. *J Petrol*, 49: 717–740
- Hermann J, Rubatto D. 2009. Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones. *Chem Geol*, 265: 512–526
- Hermann J, Spandler C, Hack A, Korsakov A. 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. *Lithos*, 92: 399–417
- Hernández-Urbe D, Hernández-Montenegro J D, Cone K A, Palin R M. 2020. Oceanic slab-top melting during subduction: Implications for trace-element recycling and adakite petrogenesis. *Geology*, 48: 216–220
- Hilton D R, Fischer T P, Marty B. 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. *Rev Mineral Geochem*, 47: 319–370
- Huang F, Daniel I, Cardon H, Montagnac G, Sverjensky D A. 2017. Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle. *Nat Commun*, 8: 15798
- Huang F, Sverjensky D A. 2019. Extended Deep Earth Water Model for predicting major element mantle metasomatism. *Geochim Cosmochim Acta*, 254: 192–230
- Hyndman R D, Peacock S M. 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 212: 417–432

- Jenner F E, O'Neill H S C, Arculus R J, Mavrogenes J A. 2010. The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *J Petrol*, 51: 2445–2464
- 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
- Johnson B, Goldblatt C. 2015. The nitrogen budget of Earth. *Earth-Sci Rev*, 148: 150–173
- Kawamoto T, Yoshikawa M, Kumagai Y, Mirabueno M H T, Okuno M, Kobayashi T. 2013. Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab. *Proc Natl Acad Sci USA*, 110: 9663–9668
- Kelemen P B, Manning C E. 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proc Natl Acad Sci USA*, 112: E3997–E4006
- Kelley K A, Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, 325: 605–607
- Kerrick D M, Connolly J A D. 2001. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, 411: 293–296
- Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005a. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature*, 437: 724–727
- Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt M W, Thompson A B. 2005b. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400°C. *Earth Planet Sci Lett*, 237: 873–892
- Kogiso T, Tatsumi Y, Nakano S. 1997. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth Planet Sci Lett*, 148: 193–205
- Koons P O. 1982. An experimental investigation of the behavior of amphibole in the system Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at high pressures. *Contrib Mineral Petrol*, 79: 258–267
- Lee C T A, Leeman W P, Canil D, Li Z X A. 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. *J Petrol*, 46: 2313–2336
- Li J L, Gao J, John T, Klemm R, Su W. 2013. Fluid-mediated metal transport in subduction zones and its link to arc-related giant ore deposits: Constraints from a sulfide-bearing HP vein in lawsonite eclogite (Tianshan, China). *Geochim Cosmochim Acta*, 120: 326–362
- Li J L, Gao J, Klemm R, John T, Wang X S. 2016. Redox processes in subducting oceanic crust recorded by sulfide-bearing high-pressure rocks and veins (SW Tianshan, China). *Contrib Mineral Petrol*, 171: 72
- Li J L, Schwarzenbach E M, John T, Ague J J, Huang F, Gao J, Klemm R, Whitehouse M J, Wang X S. 2020. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. *Nat Commun*, 11: 514
- Li Y. 2017. Immiscible C-H-O fluids formed at subduction zone conditions. *Geochem Persp Lett*, 3: 12–21
- Li Y, Keppler H. 2014. Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 129: 13–32
- Luth R W. 2014. 3.9. Volatiles in Earth's Mantle. *Treatise Geochem*, 3: 355–391
- Malaspina N, Hermann J, Scambelluri M, Compagnoni R. 2006. Polyphase inclusions in garnet-orthopyroxene (Dabie Shan, China) as monitors for metasomatism and fluid-related trace element transfer in subduction zone peridotite. *Earth Planet Sci Lett*, 249: 173–187
- Mallik A, Li Y, Wiedenbeck M. 2018. Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere-mantle system assessed by recycling in subduction zones. *Earth Planet Sci Lett*, 482: 556–566
- Manning C E. 1998. Fluid composition at the blueschist—Eclogite transition in the model system Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-HCl. *Schweiz Mineral Petrogr Mitt*, 78: 225–242
- Manning C E. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 223: 1–16
- Manning C E, Shock E L, Sverjensky D A. 2013. The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and uppermantle conditions: Experimental and theoretical constraints. *Rev Mineral Geochem*, 75: 109–148
- Martin L A J, Hermann J. 2018. Experimental phase relations in altered oceanic crust: Implications for carbon recycling at subduction zones. *J Petrol*, 59: 299–320
- Martin L A J, Wood B J, Turner S, Rushmer T. 2011. Experimental measurements of trace element partitioning between lawsonite, zoisite and fluid and their implication for the composition of arc magmas. *J Petrol*, 52: 1049–1075
- Martin L A J, Hermann J, Gauthiez-Putallaz L, Whitney D L, Vitale Brovarone A, Fornash K F, Evans N J. 2014. Lawsonite geochemistry and stability—Implication for trace element and water cycles in subduction zones. *J Metam Geol*, 32: 455–478
- Mikhail S, Sverjensky D A. 2014. Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere. *Nat Geosci*, 7: 816–819
- Mikhail S, Barry P H, Sverjensky D A. 2017. The relationship between mantle pH and the deep nitrogen cycle. *Geochim Cosmochim Acta*, 209: 149–160
- Mitchell E C, Fischer T P, Hilton D R, Hauri E H, Shaw A M, de Moor

- J M, Sharp Z D, Kazahaya K. 2010. Nitrogen sources and recycling at subduction zones: Insights from the Izu-Bonin-Mariana arc. *Geochem Geophys Geosyst*, 11: Q02X11
- Newton R C, Manning C E. 2002. Experimental determination of calcite solubility in H₂O-NaCl solutions at deep crust/upper mantle pressures and temperatures: Implications for metasomatic processes in shear zones. *Am Mineral*, 87: 1401–1409
- Newton R C, Manning C E. 2005. Solubility of Anhydrite, CaSO₄, in NaCl-H₂O solutions at high pressures and temperatures: Applications to fluid-rock interaction. *J Petrol*, 46: 701–716
- Ni H, Zhang L, Xiong X, Mao Z, Wang J. 2017a. Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physico-chemical properties. *Earth-Sci Rev*, 167: 62–71
- Ni H, Zheng Y F, Mao Z, Wang Q, Chen R X, Zhang L. 2017b. Distribution, cycling and impact of water in the Earth's interior. *Nat Sci Rev*, 4: 879–891
- Palya A P, Buick I S, Bebout G E. 2011. Storage and mobility of nitrogen in the continental crust: Evidence from partially melted metasedimentary rocks, Mt. Stafford, Australia. *Chem Geol*, 281: 211–226
- Pan D, Galli G. 2016. The fate of carbon dioxide in water-rich fluids under extreme conditions. *Sci Adv*, 2: e1601278
- 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
- Peng W, Zhang L, Menzel M D, Brovarone A V, Tumiaty S, Shen T, Hu H. 2020. Multistage CO₂ sequestration in the subduction zone: Insights from exhumed carbonated serpentinites, SW Tianshan UHP belt, China. *Geochim Cosmochim Acta*, 270: 218–243
- Penniston-Dorland S C, Kohn M J, Manning C E. 2015. The global range of subduction zone thermal structures from exhumed blueschists and eclogites: Rocks are hotter than models. *Earth Planet Sci Lett*, 428: 243–254
- Piccoli F, Vitale Brovarone A, Beyssac O, Martinez I, Ague J J, Chaduteau C. 2016. Carbonation by fluid-rock interactions at high-pressure conditions: Implications for carbon cycling in subduction zones. *Earth Planet Sci Lett*, 445: 146–159
- Piccoli F, Hermann J, Pettke T, Connolly J A D, Kempf E D, Vieira Duarte J F. 2019. Subducting serpentinites release reduced, not oxidized, aqueous fluids. *Sci Rep*, 9: 1–7
- Plank T, Manning C E. 2019. Subducting carbon. *Nature*, 574: 343–352
- Poli S. 2015. Carbon mobilized at shallow depths in subduction zones by carbonatitic liquids. *Nat Geosci*, 8: 633–636
- Poli S, Schmidt M W. 2002. Petrology of subducted slabs. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 30: 207–235
- 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
- Pommier A. 2014. Geophysical assessment of migration and storage conditions of fluids in subduction zones. *Earth Planet Space*, 66: 38
- Pöter B, Gottschalk M, Heinrich W. 2004. Experimental determination of the ammonium partitioning among muscovite, K-feldspar, and aqueous chloride solutions. *Lithos*, 74: 67–90
- Sano Y, Williams S N. 1996. Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. *Geophys Res Lett*, 23: 2749–2752
- Savov I P, Ryan J G, D'Antonio M, Fryer P. 2007. Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc. *J Geophys Res*, 112: B09205
- Scambelluri M, Tonarini S. 2012. Boron isotope evidence for shallow fluid transfer across subduction zones by serpentinized mantle. *Geology*, 40: 907–910
- Schmidt C. 2014. Raman spectroscopic determination of carbon speciation and quartz solubility in H₂O+Na₂CO₃ and H₂O+NaHCO₃ fluids to 600°C and 1.53 GPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 145: 281–296
- Schmidt M W, Poli S. 1994. The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 124: 105–118
- Schmidt M W, Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet Sci Lett*, 163: 361–379
- Schmidt M W, Poli S. 2014. Devolatilization during subduction: Treatise Geochem, 4: 669–701
- Schmidt M W, Vielzeuf D, Auzanneau E. 2004. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: The key role of white mica. *Earth Planet Sci Lett*, 228: 65–84
- Shen A H, Keppler H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. *Nature*, 385: 710–712
- 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
- Spear F S, Kohn M J, Cheney J T. 1999. *P-T* paths from anatectic pelites. *Contrib Mineral Petrol*, 134: 17–32
- Staudigel H. 2014. Chemical fluxes from hydrothermal alteration of the oceanic crust. Treatise Geochem, 4, 583–606
- Stöckhert B, Duyster J, Trepmann C, Massonne H J. 2001.

- Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical COH+silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany. *Geology*, 29: 391–394
- Su W, Schwarzenbach E M, Chen L, Li Y, John T, Gao J, Chen F, Hu X. 2019. Sulfur isotope compositions of pyrite from high-pressure metamorphic rocks and related veins (SW Tianshan, China): Implications for the sulfur cycle in subduction zones. *Lithos*, 348–349: 105212
- 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 kb 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. *Nat Geosci*, 7: 909–913
- Syracuse E M, van Keken P E, Abers G A, Suetsugu D, Bina C, Inoue T, Wiens D, Jellinek M. 2010. The global range of subduction zone thermal models. *Phys Earth Planet Inter*, 183: 73–90
- Tang M, Erdman M, Eldridge G, Lee C T A. 2018. The redox “filter” beneath magmatic orogens and the formation of continental crust. *Sci Adv*, 4: eaar4444
- Tao R, Zhang L, Tian M, Zhu J, Liu X, Liu J, Höfer H E, Stagno V, Fei Y. 2018. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. *Geochim Cosmochim Acta*, 239: 390–408
- Thomson A R, Walter M J, Kohn S C, Brooker R A. 2016. Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature*, 529: 76–79
- Tiraboschi C, Tumiati S, Sverjensky D, Pettke T, Ulmer P, Poli S. 2017. Experimental determination of magnesite and silica solubilities in graphite-saturated and redox-buffered high-pressure COH fluids in equilibrium with forsterite+enstatite and magnesite+enstatite. *Contrib Mineral Petrol*, 173: 2
- Tomkins A G, Evans K A. 2015. Separate zones of sulfate and sulfide release from subducted mafic oceanic crust. *Earth Planet Sci Lett*, 428: 73–83
- Trommsdorff V, Hermann J, Müntener O, Pfiffner M, Rösold A C. 2000. Geodynamic cycles of subcontinental lithosphere in the Central Alps and the Arami enigma. *J Geodyn*, 30: 77–92
- Tumiati S, Tiraboschi C, Sverjensky D A, Pettke T, Recchia S, Ulmer P, Miozzi F, Poli S. 2017. Silicate dissolution boosts the CO₂ concentrations in subduction fluids. *Nat Commun*, 8: 616
- Ulmer P, Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268: 858–861
- van Keken P E, Hacker B R, Syracuse E M, Abers G A. 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide. *J Geophys Res*, 116: B01401
- van Keken P E, Wada I, Abers G A, Hacker B R, Wang K. 2018. Mafic high-pressure rocks are preferentially exhumed from warm subduction settings. *Geochem Geophys Geosyst*, 19: 2934–2961
- Walters J B, Cruz-Uribe A M, Marschall H R. 2019. Isotopic compositions of sulfides in exhumed high-pressure terranes: Implications for sulfur cycling in subduction zones. *Geochem Geophys Geosyst*, 20: 3347–3374
- Walther J V, Long M I. 1986. Experimental determination of calcite solubilities in supercritical H₂O. *Int Symp Water-Rock Interaction*, 5: 609–611
- Walowski K J, Wallace P J, Hauri E H, Wada I, Clyne M A. 2015. Slab melting beneath the Cascade Arc driven by dehydration of altered oceanic peridotite. *Nat Geosci*, 8: 404–408
- Watenphul A, Wunder B, Wirth R, Heinrich W. 2010. Ammonium-bearing clinopyroxene: A potential nitrogen reservoir in the Earth’s mantle. *Chem Geol*, 270: 240–248
- Xiao Y, Niu Y, Wang K L, Lee D C, Iizuka Y. 2016. Geochemical behaviours of chemical elements during subduction-zone metamorphism and geodynamic significance. *Int Geol Rev*, 58: 1253–1277
- Zhang Z M, Shen K, Sun W D, Liu Y S, Liou J G, Shi C, Wang J L. 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: Petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UHP metamorphic veins from the Sulu orogen, eastern China. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 3200–3228
- Zheng Y F. 2009. Fluid regime in continental subduction zones: Petrological insights from ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *J Geol Soc*, 166: 763–782
- Zheng Y F, Xia Q X, Chen R X, Gao X Y. 2011. Partial melting, fluid supercriticality and element mobility in ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. *Earth-Sci Rev*, 104: 342–374
- Zheng Y F. 2019. Subduction zone geochemistry. *Geosci Front*, 10: 1223–1254
- Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. *Earth Planet Space*, 66: 93

(责任编辑: 郑永飞)