科学通报 2013 年 第 57 卷 第 22 期: 2186 ~ 2191
进 展 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

大别山榴辉岩中超高压硬柱石脱水分解及其对俯冲带深部流体活动的制约

郭顺*, 叶凯, 陈意, 刘景波, 毛骞

中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029
* 联系人, E-mail: guoshun@mail.iggcas.ac.cn

2013-06-07 收稿, 2013-06-25 接受, 2013-07-30 网络版发表
国家重点基础研究发展计划(2009CB825001)、国家自然科学基金(41102034, 41090371)和岩石圈演化国家重点实验室专项基金(40923009)资助

摘要 硬柱石在基性岩石中通常稳定在低温-(超)高压的条件下. 它是控制俯冲板片吸水/脱水、俯冲带流体演化和微量元素迁移的关键矿物. 目前对大陆俯冲带榴辉岩中硬柱石分解过程和相关流体-元素活动的研究还很有限. 大别山超高压变质带港河地区含硬柱石假象榴辉岩及内部发育的绿辉石-绿帘石脉体是进行该项研究的理想样品. 通过矿物化学分析、相平衡模拟和质量平衡分析, 证实港河榴辉岩中早期存在过超高压硬柱石. 硬柱石在 650~680℃/2.8~3.0 GPa 的条件下发生分解, 释放大量超高压富水流体. 脱水过程导致榴辉岩体积收缩和局部水压破裂, 形成大量裂隙. 富水流体汇聚进入裂隙, 溶解裂隙(脉体)周围榴辉岩中绿帘石、蓝晶石、石英、金红石和磷灰石等矿物, 同时导致靠近流体榴辉岩中主微量元素发生不同程度地迁移. 逐渐靠近流体, 水/岩比增大, 溶解的强度和元素迁移的程度逐渐越大. 富集硅酸盐组分和微量元素的超高压流体在榴辉岩折返过程中结晶成绿辉石-绿帘石脉体, 残余的高压流体此后渗透进入榴辉岩, 形成晚期的多硅白云母和冻蓝闪石等富集水溶性元素的变斑晶含水矿物.

关键词
硬柱石
超高压榴辉岩
俯冲带流体
水-岩相互作用
元素迁移
大别山

硬柱石($CaAl_2Si_2O_7(OH)_2\cdot H_2O$)是深俯冲板片中一个极为重要的变质矿物. 其重要性表现为: (1) 硬柱石在基性岩体系中通常稳定在低温-(超)高压的变质条件下[1~3], 榴辉岩中硬柱石的出现预示着岩石曾经历了相对低温的俯冲过程和非常冷且快速的折返过程[4~9]; (2) 硬柱石是榴辉岩中最主要的含水矿物(含水量约为 11.5 wt%), 其形成和分解将极大地影响俯冲带的流体活动、中深源地震和板片流变学性质[5,10~12]; (3) 硬柱石是榴辉岩中最主要的 Sr 和 LREE 的载体矿物[13,14]. 因此, 对(超)高压榴辉岩中硬柱石形成和分解过程的研究可以为限定深俯冲带地温梯度、变质 *P-T* 轨迹、折返速率、熔/流体活动和元素迁移提供关键约束[4~6,9,13].

然而, 硬柱石对折返过程中的温度增加非常敏感, 特别是在发生变形或经历流体渗透的榴辉岩中极易分解[6]. 因此, 尽管大量的实验研究和相平衡模拟预测硬柱石可以广泛形成于俯冲带的变质条件下[3,6,9], 但是在自然界出露的硬柱石榴辉岩极其稀少[4~8]. 尽管硬柱石在分解后能够以特定的假象矿物集合体产出[12,15], 但是准确检验榴辉岩中是否早期存在过硬柱石仍然是岩石学家的一个难题. 大别山-苏鲁造山带是世界上超高压岩石出露面积最大、岩石种类最齐全的超高压变质带[16,17], 是我们认识俯冲带变质-流体演化和物质循环过程的天然实验室. 我们对大别山港河地区含硬柱石假象的超高压榴辉岩和内部发育的绿辉石-绿帘石脉体进行了详细研究,

引用格式: 郭顺, 叶凯, 陈意, 等. 大别山榴辉岩中超高压硬柱石脱水分解及其对俯冲带深部流体活动的制约. 科学通报, 2013, 58: 2186–2191
Guo S, Ye K, Chen Y, et al. Ultrahigh-pressure lawsonite breakdown in the Dabieshan eclogite: constrains on the fluid actions in deep subduction zone. Chin Sci Bull, 2013, 58: 2186–2191, doi: 10.1360/972013-585

结果证明该地区榴辉岩中早期曾存在过超高压硬柱石，认为高压脉体主要由硬柱石释放的超高压流体经过强烈的水-岩反应和元素迁移之后结晶形成. 本文综合已有的研究数据，对港河榴辉岩中硬柱石的稳定和分解的温压条件、脱水的岩石学过程和元素迁移规律进行了限定和讨论. 文中出现的矿物缩写据文献[18].

1 大别山榴辉岩中超高压硬柱石的早期存在

港河远离脉体榴辉岩中发育两期含绿帘石的榴辉岩相矿物组合[19]. 一期为长柱状疑似硬柱石假象矿物组合，由自形的变斑晶绿帘石、蓝晶石和石英组成(图 1(a), (b)). 其中，绿帘石变斑晶(Ep-P)中包裹有柯石英，表明假象组合稳定在超高压条件下[20]. 另一期为早期细粒的高压矿物组合，由它形绿帘石(Ep-In)、石英、金红石和磷灰石组成，它们通常作为包裹体保存在基质绿辉石(图 1(c), (d))以及硬柱石假象矿物所包裹的绿辉石中(图 1(e)). 细致的矿物结构观察和岩石学研究表明上述两个期次矿物生长时没有来自榴辉岩外部流体的渗透和物质参与[19]，晚期矿物生长主要继承了早期矿物组合中的物质组分.

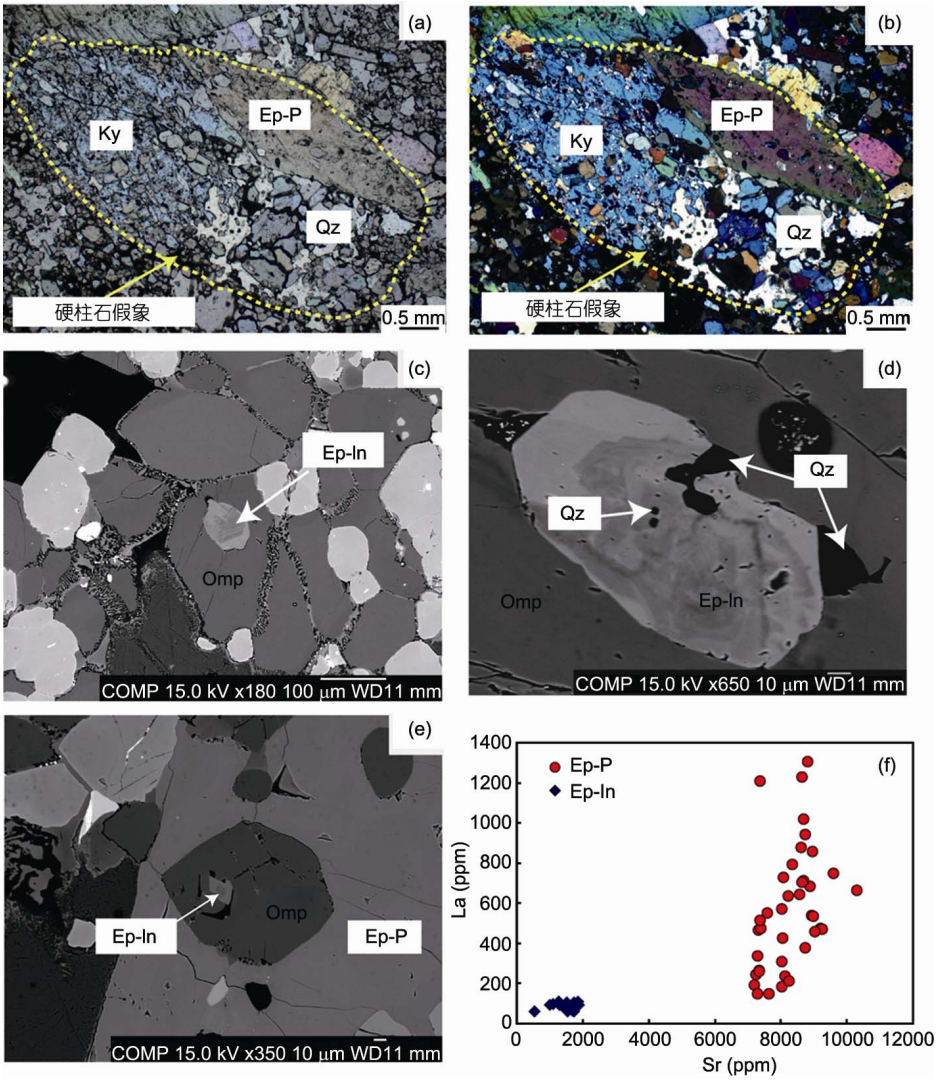

图 1　港河远离脉体榴辉岩中两期绿帘石的显微结构和成分

据文献[19]修改. (a), (b)榴辉岩中疑似硬柱石假象，由变斑晶绿帘石(Ep-P)、蓝晶石和石英组成，呈长柱状; (c), (d)榴辉岩基质绿辉石中早期绿帘石包裹体(Ep-In),常与石英共生; (e) Ep-P 中绿辉石包裹体中的早期绿帘石(Ep-In), (f) 两类绿帘石的成分对比

通过对这两期矿物成分的系统研究, 发现榴辉岩中 Sr 和 LREE 主要受控于绿帘石, 其他矿物(石榴石、绿辉石、石英、蓝晶石、冻蓝闪石、白云母和副矿物等)对全岩 Sr 和 LREE 的贡献非常小[19]. 两期绿帘石的微量元素含量变化很大. 如晚期超高压绿帘石变斑晶(疑似硬柱石假象矿物)具有较高的 Sr (7200~10300 ppm)和 LREE (La 为 160~1300 ppm)含量, 而早期高压绿帘石包裹体具有明显低的 Sr (990~1890 ppm)和 LREE (La 为 60~110 ppm)含量(图 1(f)). 早期高压矿物组合中 Sr 和 LREE 的总量远小于晚期超高压矿物组合. 根据质量守恒, 早期高压矿物组合中必然存在至少一个目前已经分解掉的富集 Sr 和 LREE 的矿物. 相平衡模拟显示, 早期可能存在的(超)高压矿物只有硬柱石可以显著富集 Sr 和 LREE[19]. 这说明港河榴辉岩中早期存在硬柱石. 港河榴辉岩中的硬柱石假象是降压折返过程中超高压硬柱石分解的产物[20]. 硬柱石的存在表明一部分扬子大陆地壳沿着较低的地温梯度俯冲. 早于硬柱石假象矿物组合中出现低 Sr 和 LREE 的绿帘石是判断早期硬柱石存在的一个重要依据.

2 超高压硬柱石脱水分解和流体汇聚

相平衡模拟显示, 超高压硬柱石在 T = 650~680℃, P = 2.8~3.0 GPa 的条件下发生分解并释放大量水流体[20]. 硬柱石分解会导致榴辉岩的密度和岩石中自由水含量逐渐增大[20]. 持续释放的流体将产生空隙流体超压, 引起岩石水化破裂, 形成大量微小的裂隙[21,22]. 与此同时, 榴辉岩体积的收缩也进一步促进了这些微小裂隙的发育. 这些微小裂隙的出现会在榴辉岩内部形成一些低压区域, 已经释放的自由流体将向这些低压区域不断汇聚, 形成自由流体流动. 随着汇聚流体体积增大, 原有的微裂隙会进一步破裂发展成大裂隙, 导致流体发生更大规模的通道式运移[21~24]. 这一过程将一直持续到硬柱石脱水反应结束. 此时, 没有裂隙进一步产生, 岩石内部的低压条件消失, 流体流动停止.

硬柱石分解释放的原始富水流体运移速度很快, 在运移过程中并没有充分与榴辉岩发生反应[25,26]. 这些水流体一般只能携带少量极易溶于水的元素如 Cs, Rb, K 和 Ba 等, 而对其他元素如 Sr, Pb, REE, HFSE 等的溶解和迁移能力非常有限[26]. 因此, 汇聚进入裂隙中的原始超高压流体主要由水和水溶性元素为主. 硬柱石榴辉岩的脱水过程和显著的元素迁移过程并不是同时发生的[25,26].

3 超高压流体溶解作用和元素迁移

超高压富水流体汇聚进入裂隙之后, 裂隙周围的榴辉岩具有非常高的水/岩比, 导致成脉超高压流体与榴辉岩发生了强烈的反应, 并溶解榴辉岩中的矿物和组分[26]. 这些组分从榴辉岩迁移进入超高压流体中[20]. 其主要证据如下: (1) 远离脉体榴辉岩中保留了大量早期硬柱石分解的假象矿物组合; (2) 逐渐靠近脉体, 榴辉岩中绿帘石、蓝晶石和石英变斑晶的粒度逐渐变小, 含量逐渐降低, 颗粒形态由自形变为半自形或它形. 在最接近脉体的 1~2 cm 范围内, 上述矿物完全消失; (3) 脉体的全岩成分与靠近脉体榴辉岩的成分互补(图 2), 即靠近脉体榴辉岩中减少的组分在高压脉体中非常富集.

定量的质量迁移计算(图 3)表明, 溶解过程导致靠近脉体榴辉岩中的 SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, P_2O_5, Na_2O, TiO_2, LILE (Sr 和 Pb), REE 和 HFSE (Nb, Ta, Zr 和 Hf) 从榴辉岩中迁出[20]. 越靠近脉体, 迁移量越大, 表明水/岩比增大, 超高压流体的溶解能力增强. 不同性质的元素迁移程度变化很大, 如 LILE (Sr 可达−88%)、LREE (La 可达−70%)、Th (可达−67%) 和 U (可达−79%)迁移程度较大, 而 HFSE (Zr 可达−17%) 和 HREE (Tm 可达−11%) 的迁移程度较小. 由于磷灰石和金红石分别是榴辉岩中 P_2O_5 和 TiO_2 的唯一载体, 因此 P_2O_5 和 TiO_2 的迁移(图 3)表明磷灰石和金红石也经历了部分的溶解作用. 上述结果说明, 在深俯冲过程中超高压流体对矿物的溶解作用是其迁移和分异微量元素的重要机制.

4 高压脉体结晶和残余流体活动

在榴辉岩折返过程中, 随着压力和温度的下降, 超高压流体中硅酸盐组分的溶解度逐渐降低, 达到饱和, 逐渐结晶成绿帘石、绿辉石、石英、金红石和磷灰石等高压脉体矿物. 相应的元素如 SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, P_2O_5, Na_2O, TiO_2, LILE, REE 和 HFSE 等也沉淀在高压脉体中. 但是, Cs, Rb, K 和 Ba 等水溶性元素并没有在高压脉体中沉淀, 而是集中在脉体结晶之后的高压残余流体之中[28,29]. 残余流体中硅酸盐组分降低, 黏滞度变小, 因此运移能力大大

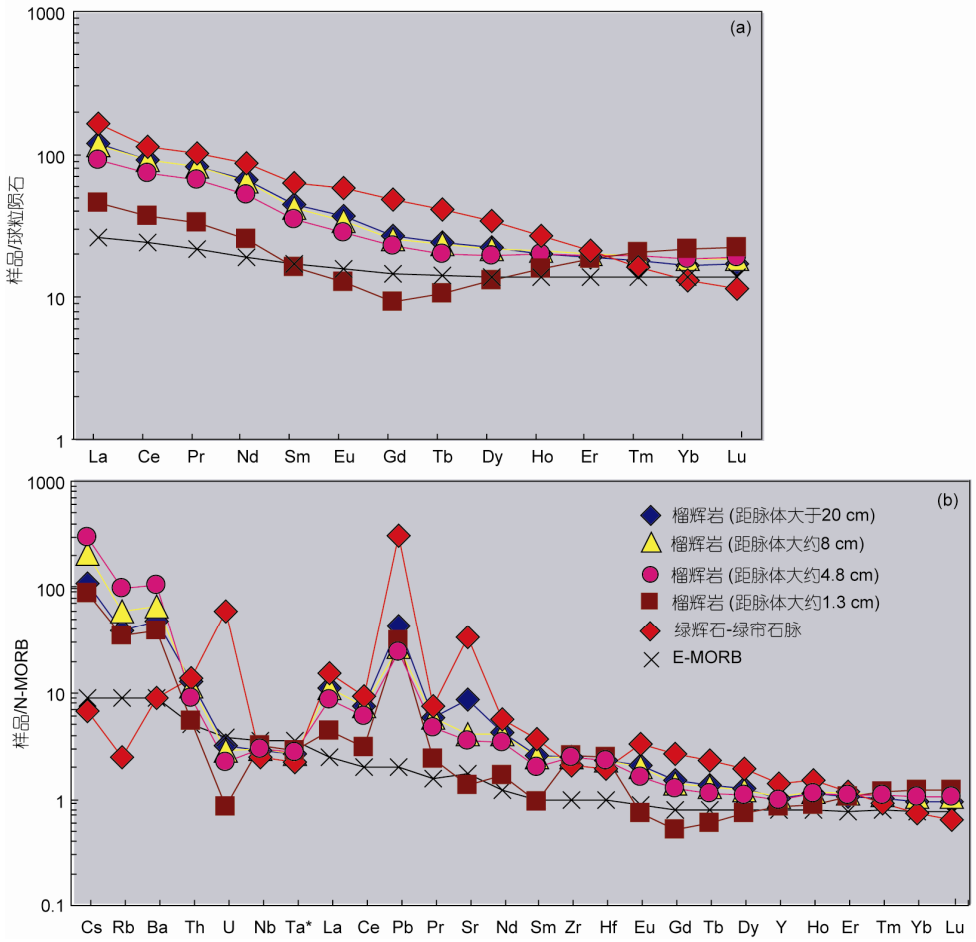

图 2　港河榴辉岩和脉体的全岩稀土元素(a)和微量元素(b)配分图

据文献[20]修改

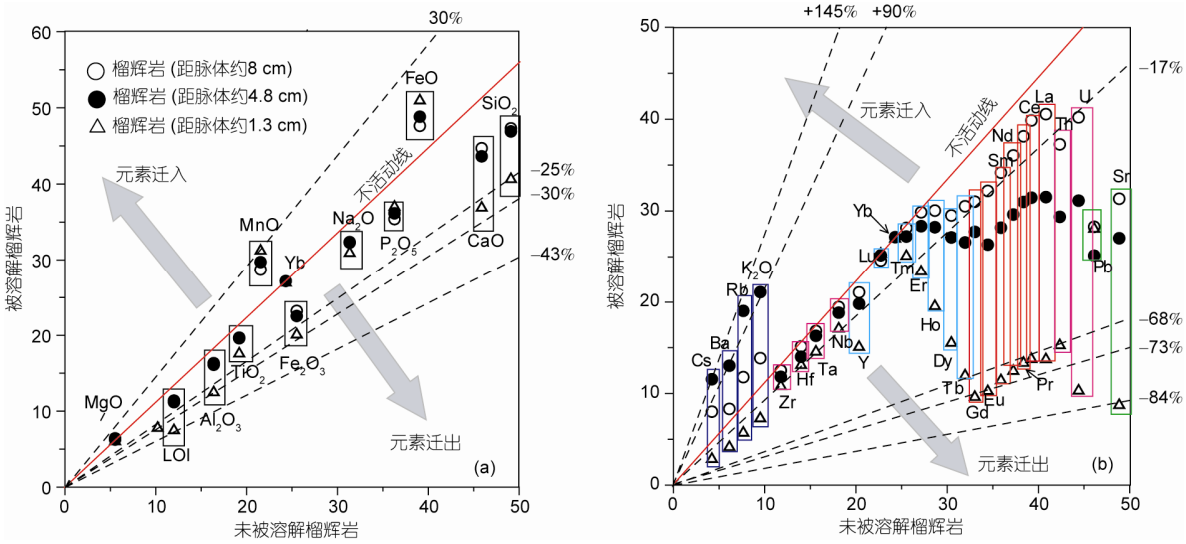

图 3　超高压流体溶解榴辉岩过程中主量元素(a)和微量元素(b)的迁移规律

据文献[20]修改. 图中红线代表不活动线(Yb 为不活动元素), 位于该线之上的元素从外部迁移进入榴辉岩; 位于该线之下的元素从榴辉岩中迁出. 偏离不活动线的程度越大, 元素的迁移程度越大

增强[30]. 由于俯冲岩石在折返过程中会发生明显的构造变形和破裂[23], 这些运移能力较强的残余流体会沿着变形产生的通道渗透进入周围的榴辉岩中, 导致榴辉岩中形成大量富集水溶性元素的晚期变斑晶含水矿物, 如多硅白云母和冻蓝闪石, 同时造成靠近脉体榴辉岩中水溶性元素的富集 (图2和3(b)).

致谢 感谢郑永飞院士对本文的建议和修改, 匿名审稿人的评审和建设性意见.

参考文献

1 Pawley A R. The pressure and temperature stability limits of lawsonite: Implications for H_2O recycling in subduction zones. Contrib Mineral Petrol, 1994, 118: 99–108
2 Schmidt M W. Lawsonite: Upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases. Am Mineral, 1995, 80: 1286–1292
3 Okamoto K, Maruyama S. The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB+H_2O system. Am Mineral, 1999, 84: 362–373
4 Zack T, Rivers T, Brumm R, et al. Cold subduction of oceanic crust: Implications from a lawsonite eclogite from the Dominican Republic. Eur J Mineral, 2004, 16: 909–916
5 Tsujimori T, Sisson V B, Liou J G, et al. Very-low-temperature record of the subduction process: A review of worldwide lawsonite eclogites. Lithos, 2006, 92: 609–624
6 Whitney D L, Davis P B. Why is lawsonite eclogite so rare? Metamorphism and preservation of lawsonite eclogite, Sivrihisar, Turkey. Geology, 2006, 34: 473–476
7 Song S G, Zhang L F, Niu Y L, et al. Eclogite and carpholite-bearing meta-pelite in the North Qilian suture zone, NW China: Implications for Palaeozoic oceanic subduction. J Metamorph Geol, 2007, 25: 547–563
8 Zhang J X, Meng F C, Wan Y S. A cold Early Palaeozoic subduction zone in the North Qilian Mountains, NW China: Petrological and U-Pb geochronological constraints. J Metamorph Geol, 2007, 25: 285–304
9 Wei C J, Clarke G L. Calculated phase equilibria for MORB compositions: A reappraisal of the metamorphic evolution of lawsonite eclogite. J Metamorph Geol, 2011, 29: 939–952
10 Schmidt M W, Poli S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. Earth Planet Sci Lett, 1998, 163: 361–379
11 Connolly J A D, Kerrick D M. Metamorphic controls on seismic velocity of subducted oceanic crust at 100–250 km depth. Earth Planet Sci Lett, 2002, 204: 61–74
12 Li X P, Zheng Y F, Wu Y B, et al. Low-T eclogite in the Dabie terrane of China: Petrological and isotopic constraints on fluid activity and radiometric dating. Contrib Mineral Petrol, 2004, 148: 443–470
13 Spandler C, Hermann J, Arculus R, et al. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies: Implications for deep subduction-zone processes. Contrib Mineral Petrol, 2003, 146: 205–222
14 Usui T, Kobayashi K, Nakamura E, et al. Trace element fractionation in deep subduction zones inferred from a lawsonite-eclogite xenolith from the Colorado Plateau. Chem Geol, 2007, 239: 336–351
15 Castelli D, Rolfo F, Compagnoni R, et al. Metamorphic veins with kyanite, zoisite and quartz in the Zhu-Jia-Chong eclogite, Dabie Shan, China. Isl Arc, 1998, 7: 159–173
16 郑永飞. 超高压变质与大陆碰撞研究进展: 以大别-苏鲁造山带为例. 科学通报, 2008, 53: 2129–2152
17 Zheng Y F. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones. Chem Geol, 2012, 328: 5–48
18 Whitney D L, Evans B W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. Am Mineral, 2010, 95: 185–187
19 Guo S, Ye K, Wu T F, et al. A potential method to confirm the previous existence of lawsonite in eclogite: The mass imbalance of Sr and LREEs in multistage epidote (Ganghe, Dabie UHP terrane). J Metamorph Geol, 2013, 31: 415–435
20 Guo S, Ye K, Chen Y, et al. Fluid-rock interaction and element mobilization in UHP metabasalt: Constraints from an omphacite-epidote vein and host eclogites in the Dabie orogen. Lithos, 2012, 136-139: 145–167
21 Gao J, John T, Klemd R, et al. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71: 4974–4996
22 John T, Klemd R, Gao J, et al. Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). Lithos, 2008, 103: 1–24
23 Miller J A, Buick I S, Cartwright I, et al. Fluid processes during the exhumation of high-P metamorphic belts. Mineral Mag, 2002, 12: 827–840

24 Zack T, John T. An evaluation of reactive fluid flow and trace element mobility in subducting slabs. Chem Geol, 2007, 239: 199–216
25 Chalot-Prat F, Ganne J, Lombard A. No significant element transfer from the oceanic plate to the mantle wedge during subduction and exhumation of the Tethys lithosphere (Western Alps). Lithos, 2003, 69: 69–103
26 Spandler C, Hermann J. High-pressure veins in eclogite from New Caledonia and their significance for fluid migration in subduction zones. Lithos, 2006, 89: 135–153
27 Guo S, Ye K, Chen Y, et al. A normalization solution to mass transfer of multiple progressively altered samples using the Isocon diagram. Econ Geol, 2009, 104: 881–886
28 Becker H, Jochum K P, Carlson R W. Constraints from high-pressure veins in eclogites on the composition of hydrous fluids in subduction zones. Chem Geol, 1999, 160: 291–308
29 Rubatto D, Hermann J. Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps): Implications for Zr and Hf budget in subduction zones. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67: 2173–2187
30 Audétat A, Keppler H. Viscosity of fluids in subduction zones. Science, 2004, 303: 513–516