中国科学: 地球科学 2015 年 第 45 卷 第 8 期: 1063 ~ 1087
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

专题: 大陆俯冲带

评 述

大陆深俯冲过程中的熔/流体成分与地球化学分异

肖益林*, 孙贺, 顾海欧, 黄建, 李王晔, 刘磊

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
* E-mail: ylxiao@ustc.edu.cn

收稿日期: 2014-11-27; 接受日期: 2015-06-17; 网络版发表日期: 2015-07-23
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2015CB856102)和国家自然科学基金项目(批准号: 41473033, 41172067, 41273037)资助

摘要 板块俯冲是地球内部系统最为宏伟的地质过程, 是实现地球表面-内部物质和能量交换、大陆地壳生长以及壳/幔相互作用的重要场所, 广泛深刻地影响着地壳的增生与消亡、火山和地震活动、地球表层物质循环、矿产资源分布、大陆造山运动、大陆的聚合及裂解等与人类生活息息相关的地质过程, 因此一直是固体地球科学研究所关注的热点. 20 世纪 80 年代中期关于大陆地壳能够俯冲进入地幔深度并大部分折返地表的发现, 是俯冲带研究和板块构造理论的革命性进展. 相较于俯冲洋壳, 大陆地壳具有较冷、较干、较轻的特点, 同时, 俯冲陆壳与地幔相比具有更加不均一的性质和化学成分以及同位素组成, 因此在局部而言会对上覆大陆岩石圈和大陆板块汇聚边界的结构、组成、变形和演化进程造成巨大影响. 在大陆俯冲过程中, 拆离的地壳碎块和岩片在俯冲隧道内受到构造剪切, 促使其经历变质脱水和部分熔融, 产生各种流体和熔体. 这些熔/流体的产生和演化在俯冲带壳/幔相互作用过程中扮演着非常重要的角色, 是俯冲过程中发生元素迁移、同位素分馏以及交代上覆地幔楔的不可或缺的介质. 本文综合国际上近年来有关俯冲带研究的最新进展, 总结了有关俯冲带流体和熔体的类型、存在条件、化学组成、熔体/流体-地幔相互作用的特点, 同时对于与大陆俯冲带流体相关的特征性元素(Nb-Ta-V)迁移和最新的非传统稳定同位素(Li-Mg)研究进行了系统介绍, 期望为中国读者较全面地认识板块俯冲过程中的熔/流体活动和元素迁移以及了解并运用 Li 和 Mg 同位素作为新兴的示踪手段提供一定帮助.

关键词
大陆深俯冲
壳幔相互作用
熔/流体成分
元素分异
同位素分馏

俯冲带是地壳/地幔之间实现物质循环的重要场所, 它不仅代表了地壳岩石进入地幔的主要途径, 也是大陆地壳增生的重要机制. 而地幔楔与深俯冲板片之间的相互作用在这些过程中扮演着非常重要的角色, 也是壳/幔相互作用最复杂的区域. 一方面, 由于受到俯冲板块产生的熔/流体的交代, 上覆的地幔楔岩石可发生地球化学特征的改变以及部分熔融, 从而导致大洋俯冲带岛弧岩浆作用, 由此产生的岛弧岩浆岩成为大陆地壳增生的重要部分; 另一方面, 在俯冲过程中, 岩石由于脱水作用会在不同的深度产生具有不同元素种类和含量以及同位素组成的流体或者熔体, 这些流体或者熔体的逃逸会导致俯冲岩石本身的微量元素和某些特定同位素的组成发生变化, 当这些俯冲残留体在深部进入地幔再循环时,

中文引用格式: 肖益林, 孙贺, 顾海欧, 黄建, 李王晔, 刘磊. 2015. 大陆深俯冲过程中的熔/流体成分与地球化学分异. 中国科学: 地球科学, 45: 1063–1087
英文引用格式: Xiao Y L, Sun H, Gu H O, Huang J, Li W Y, Liu L. 2015. Fluid/melt in continental deep subduction zones: Compositions and related geochemical fractionations. Science China: Earth Sciences, 58: 1457−1476, doi: 10.1007/s11430-015-5149-8

会对地幔的微量元素和同位素组成产生重要的影响(如与俯冲过程相关的地幔交代作用形成的 EMI, EMII, HIMU 等各种地幔端元).

俯冲过程根据俯冲板块的类型可以分为大洋俯冲带和大陆俯冲带. 在 20 世纪 70 年代, 人们已经认识到洋壳的深俯冲是引起地幔对流的主要因素, 同时也是地幔成分及密度不均一的主要来源(如 Richter 和 McKenzie, 1978). 相较于大洋俯冲带, 大陆俯冲带的概念建立较晚, 因为早期人们相信比重较小的大陆地壳不可能发生俯冲作用. 直到 80 年代挪威西片麻岩地区和西阿尔卑斯的典型陆壳岩石中柯石英的发现(Chopin, 1984; Smith, 1984), 人们才认识到类似于洋壳, 比重轻的大陆地壳也可以俯冲到至少 80 km 以上的地幔深度. 其后北哈萨克斯坦和中国大别山的片麻岩和榴辉岩中微粒金刚石的发现(Sobolev 和 Shatsky, 1990; Xu 等, 1992)更是说明大陆地壳能够俯冲到>120 km 的深度, 部分甚至可以俯冲到 200~350 km 的深度(如 Dobrzhinetskaya 等, 1996; Ye 等, 2000; Liu 等, 2007). 在大陆深俯冲带, 一个完整的过程一般包括以下几个阶段: (1) 大陆地壳(包括盖层和基底岩石)由于前置洋壳的牵引开始俯冲、变质、脱水并到达地幔深度, 构成地幔楔/俯冲板块界面; (2) 地幔楔岩石碎块和俯冲板块拆离碎片之间发生混合和变形, 构成地球表层与地幔楔之间的物质和能量交换; (3) 在经历超高压变质作用之后, 一部分岩石由于自身比重较小而产生的“浮力”向上折返并出露地表, 形成我们今天见到的超高压变质岩; (4) 部分深俯冲陆壳物质“拆离”进入地幔, 在熔融后通过再循环的方式影响地幔成分. 过去近 30 年来大陆碰撞/俯冲超高压地体在全球范围内的陆续发现, 特别是近年来围绕大陆地壳深俯冲和折返过程中俯冲板片与地幔楔相互作用以及俯冲物质地幔再循环这一领域开展的大量研究, 极大地丰富和发展了板块构造理论和地球动力学(详见 Zheng(2012)及其所引参考文献). 有关大洋俯冲带与大陆俯冲带的对比总结见表 1.

为描述俯冲带的结构和几何形态, Cloos 和 Shreve(1988a, 1988b)在总结前人研究的基础上(如 Shreve 和 Cloos, 1986), 提出了大洋俯冲带“俯冲隧道”这一概念. 按照这一模型, “俯冲隧道”被定义为汇聚板块边缘下伏俯冲板片与上覆板片之间的自由空间及其中发生运动的物质, 其厚度在不同的俯冲带可以从<1 km 变化到>10 km 的范围. 他们认为, “俯冲隧道”是壳/幔相互作用最活跃和最为复杂的区域.

表 1 大洋俯冲带与大陆俯冲带地质及总体地球化学特征对比总结

	大洋俯冲带	大陆俯冲带
对应威尔逊旋回阶段	衰退期-残余期	消亡阶段, 是洋壳俯冲的继续和终结
代表俯冲带	太平洋型俯冲带	阿尔卑斯俯冲带, 华力西构造带, 喜马拉雅造山带, 大别-苏鲁造山带
俯冲驱动力	自身重力、先前俯冲板块下拉力以及洋中脊推力, 相对主动	主要为前期俯冲洋壳的下拉力, 相对被动
俯冲物质组成	洋壳蚀变玄武岩, 大洋沉积物以及蛇纹岩、辉长岩等整体为玄武质	大陆结晶基底和沉积盖层等偏酸性岩石整体为安山质
俯冲物质年龄	较年轻, 均为显生宙岩石(<2 亿年)	俯冲物质可以很古老, 大部分为前寒武纪岩石
俯冲物质微量元素特征	整体为 MORB 型, 相对亏损 LILE 和 LREE, 无 Nb 和 Ta 负异常	整体为 Arc 型, 相对富集 LILE 和 LREE, 具 Nb, Ta, Ti 负异常和 Pb 正异常
俯冲初始物质含水量	较高, 主要赋存在大洋沉积物、蚀变玄武岩以及蛇纹岩中	较低, 主要赋存在地表沉积物和上地壳岩石中
俯冲过程中的脱水	脱水显著, 主要发生在<170 km	存在一定程度的脱水, 相比洋壳俯冲带规模较小
高压变质条件下水的赋存相	蛇纹石、绿泥石、硬柱石等	硬柱石、多硅白云母、角闪石、显微流体包裹体以及名义上无水矿物中的水
岩浆活动	大规模发育岛弧岩浆岩	岩浆活动较少, 发育少量同碰撞和碰撞后岩浆岩
典型折返岩石类型	蛇绿岩套, 变沉积岩(绿片岩、蓝片岩、榴辉岩), 经历强剪切变形的蛇纹岩, 蛇纹岩和基性岩的混杂岩	原岩为陆壳岩石或沉积盖层的变质岩(如片麻岩, 大理岩, 硬玉石英岩, 榴辉岩), 来自地幔楔或堆晶成因的石榴橄榄岩和榴辉岩
俯冲物质折返速率	折返较慢, 增生楔低温高压变质岩折返速度一般小于 5 mm/a, 蛇纹岩俯冲通道的高压-超高压岩石折返速度一般小于 10 mm/a	由于自身浮力作用折返迅速, 折返速度最高可达 40 mm/a, 折返时间一般小于 10 Ma

在这一隧道内部, 上覆的地幔楔岩石由于受到俯冲板块产生的熔/流体的交代, 可发生显著的地球化学特征改变以及部分熔融过程, 从而导致大洋俯冲带岛弧岩浆作用, 由此产生的岛弧岩浆岩成为大陆地壳增生的重要部分.

由于在物质组成上与地幔物质存在巨大差异, 大陆地壳碰撞后的深俯冲和折返必然会对上覆大陆岩石圈和大陆板块汇聚边界的结构、组成、变形和演化进程造成巨大影响, 相较于大洋俯冲过程可能更加复杂, 并必然造成陆壳物质和洋壳物质与岩石圈地幔相互作用性质上的差异(Zheng, 2012; 郑永飞等, 2013). 同时, 由于洋壳的密度较大, 大洋俯冲带岩石及其共存的地幔楔很难一起折返回地表, 使得我们在研究大洋俯冲带的壳/幔相互作用和地幔地球化学不均一性时往往缺乏直接的样品, 很多早期的研究只能通过岛弧岩浆岩的研究来间接了解俯冲岩石熔/流体的地球化学特征, 而这些通过岛弧岩浆岩的间接研究往往很难反映由俯冲板块产生的熔/流体的真实成分(Prouteau 等, 2001). 相反由于比重较轻, 大陆地壳在经历深俯冲后能够折返回地表, 从而可以为我们提供研究大陆俯冲带的直接样本. 因此, 最新研究将“俯冲隧道”这一概念应用到了大陆碰撞带(图 1, 详见 Zheng, 2012; 郑永飞等, 2013), 并运用这一模型很好地解释了大陆碰撞带的高压/超高压岩石的变质变形、深熔及壳幔相互作用的特征(Beaumont 等, 2009; Guillot 等, 2009; Zheng, 2012). 按照郑永飞等(2013)提出的模型, 在大陆俯冲隧道中, 拆离的地壳碎块和地幔楔碎片在俯冲隧道内受到构造剪切, 促使其变质脱水和部分熔融, 产生富水流体和含水熔体, 这样在板片-地幔界面上会发生显著的壳/幔相互反应(Zheng, 2012). 俯冲岩石由于脱水特别是当板块俯冲深度到达 100 km 左右时, 由于超临界流体的形成以及由这些流体导致的含水熔体的产生, 俯冲板块与上覆地幔楔之间的相互作用会大大加强(Mibe 等, 2011; Zheng 等, 2011). 陈意等(2013)和 Chen 等(2013a)的研究表明, 俯冲陆壳进入深部地幔楔经历高压和超高压变质, 含水矿物完全脱水分解, 释放出 LILE 和 LREE 富集的流体进入上覆高温地幔楔, 从而导致高温地幔楔发生交代和部分熔融作用, 表明在大陆深俯冲过程中流体与熔体的产生存在密不可分的关系. 因此, 对于大陆俯冲隧道中作为交代介质的熔/流体的成分特征以及特定同位素的地球化学行为的详细了解, 对于研究大陆俯冲带壳/幔相互作用、地幔地球化学不均一性以及岛弧岩浆作用和大陆增生机制等一级地质学问题具有重要意义.

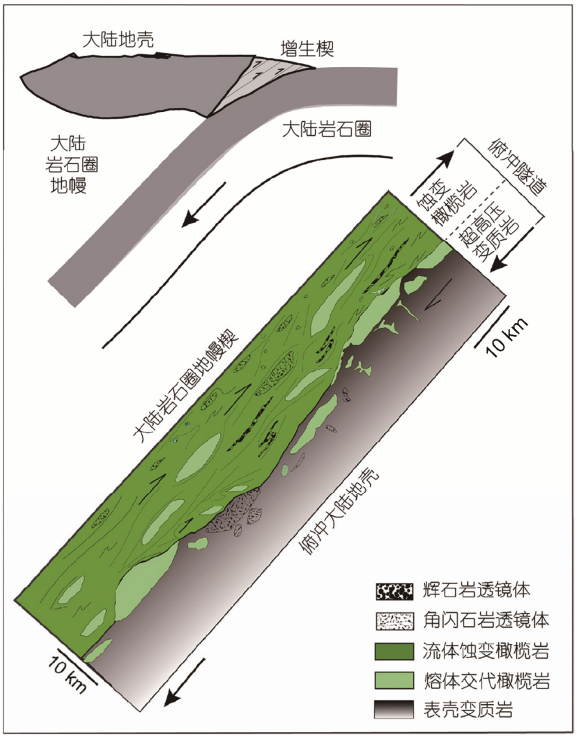

图 1　大陆俯冲隧道二维剖面及壳/幔相互作用示意图

转引自郑永飞等(2013)

近年来国际上已有较多的研究和评述介绍有关俯冲带的熔/流体地球化学(如 Peacock, 1990; Manning, 2004; Bebout, 2007; Zheng 等, 2003, 2009, 2011; Zheng, 2012; Hermann 等, 2013; Spandler 和 Pirard, 2013). 这些综述性文章较多地侧重于介绍大洋俯冲带的熔/流体地球化学行为, 仅有少数关注大陆俯冲带的熔/流体演化(Zheng 等, 2003, 2009, 2011; Zheng, 2012; Hermann, 等, 2013). 俯冲带过程是一个涉及众多地球科学学科的研究热点, 而且具体的俯冲过程和构造特征取决于板片的俯冲速度, 沉积物的供给, 下冲板块的几何形状以及上覆板块的形态和结构(Cloos 和 Shreve, 1988a), 特别是由于大陆地壳物质本身的物理和化学性质的巨大差异, 不同俯冲带的俯冲隧道过程可能存在差别, 一篇文章不可能概括世界上所有俯冲带有关熔/流体研究的最新进展. 基于此, 本文将以国际上近年来在俯冲带研究中取得的共识为主, 偏重于大陆俯冲带, 结合最新提

出的大陆“俯冲隧道”模型(即大陆俯冲板片和上覆地幔楔界面)和笔者近年来对世界上目前为止已经发现的最大的大陆俯冲带——大别-苏鲁造山带的研究成果, 对有关俯冲带流体和熔体的类型、存在条件、化学组成以及熔体/流体-地幔相互作用, 以及与俯冲流体相关的特征性元素(Nb-Ta-V)迁移和最新的非传统稳定同位素(Li-Mg)研究进行一个综述性介绍, 期望为对这些方面感兴趣的中国读者较全面地认识板块俯冲过程中的熔/流体活动和特征元素的迁移, 以及新兴的Li和Mg同位素特征提供一定帮助. 应该说明的是, 由于大陆俯冲带同碰撞岩浆作用的缺乏, 也由于大陆俯冲隧道是一个近年来正在完善的模型, 因此在总结以往研究成果时, 除了地幔楔外, 很难界定哪些超高压岩石样品来自于俯冲隧道内部. 因此, 在文中不可能清楚地划分来自于俯冲隧道之内和之外的俯冲板片样品.

1 俯冲过程中可能的熔/流体的种类

俯冲带的熔/流体根据其所含水和溶质(各种来自于俯冲物质的元素或者离子)比例的不同, 大致可以分为富水流体(aqueous fluid)、富水熔体(hydrous melt)、超临界流体(supercritical fluid)和含水熔体(melt)等几种类型(如 Mibe 等, 2011; Zheng 等, 2011). 综合自然样品分析及实验研究结果, Hermann 等(2013)认为, 在大陆深俯冲带, 富水流体表现为以水及挥发分为主, 只溶解有限的各种元素的离子(solutes); 这种富水流体可以在很大的压力范围内存在(1~>6 GPa), 但是其产生的温度一般低于650℃(图 2).

在650℃以上及1 GPa的条件下, 富水流体与俯冲陆壳中的片麻岩或变泥质岩在湿固相线(wet solidus)反应即可以形成富水熔体. 一般来说, 富水熔体的主要组成为 SiO_2, Al_2O_3 及碱性组分(alkalis), 总体表现为花岗质成分. 触发这一部分熔融的富水流体中各种溶质的含量可以低于2 wt%, 而水饱和熔融条件下产生的富水熔体的水含量约为12 wt%.

随俯冲的继续, 在高温高压条件下, 硅酸盐熔体中的含水量(Eggler 和 Burnham, 1984)和水溶液中的 SiO_2 含量(Manning, 1994; Stalder 等, 2001; Mibe 等, 2002)会随着压力的升高而升高, 当体系的温压达到某一特定的临界点(被称为第二临界点)后水溶液和硅酸盐熔体会达到完全的混溶相, 这一流体被称为超临界流体(supercritical fluids). 超临界流体相对于富水流体各种元素离子的含量更高, 但是相较于富水熔体其含量较低(Hermann 等, 2013), Mibe 等(2011)的研究表明其最大含水量在 65 wt%左右. 前人对水溶液和硅酸盐熔体体系的第二临界点进行了较多的实验岩石学工作, 并报道了一系列的第二临界点温压条件: 例如对 SiO_2-H_2O 体系, 第二临界点为 P=1.0 GPa, T=1080℃(Kennedy 等, 1962); 对 $NaAlSi_3O_8$-H_2O 体系, 第二临界点为 P=1.5 GPa, T=670℃(Paillat 等, 1992); 对于 $KAlSi_3O_8$-H_2O 体系, 第二临界点为 P=1.5 GPa, T=800℃(Mibe 等, 2008); 对于玄武岩-水体系, 第二临界点为 P=3.4 GPa, T=770℃(Mibe 等, 2011), 远低于以前估计的温压条件(Kessel 等, 2005a). 可以看出, 酸性熔体-水体系的第二临界点压力较低, 而基性熔体-水体系的临界压力较高, 因此在大洋俯冲板片(以基性玄武岩为主)和大陆俯冲板片(以酸性岩石为主)内部, 超临界流体出现的条件可能存在差别. 但是, Hermann 和 Rubatto(2014)认为在俯冲陆壳中超临界流体形成的温度一般在 700~800℃, 而形成压力以代表上地壳主要组成的花岗质岩石和变泥质岩为例大致为 3.3 GPa. 如果这一认识正确, 则酸性体系和基性体系中超临界流体形成条件的差别并不如以前估计的那么大.

在超高压条件下, 当温度到达 800~1000℃的区间时, 俯冲陆壳由于含水矿物多硅白云母的脱水分解将导致岩石的部分熔融(图 2); 但是, 由于这一阶段俯冲板片中的自由水相对较少(0~10 wt%), 会形成含水熔体(melt). 总体来说, 目前对于这几种熔/流体形成的温压条件虽然在实验室条件下有较严格的界定, 但是对于自然状况下俯冲带而言, 具体情况要复杂的多. 到底在俯冲脱水的过程中会产生熔体还是以水为主的流体, 取决于俯冲板块的温度和压力结构以及板块内部物质的相平衡关系, 其具体的存在状况和形成条件尚需要进一步的调查.

作为大陆深俯冲过程研究的经典实例之一, 在大别-苏鲁地区上述的几种熔/流体都有报道. 超高压变质岩中流体包裹体的研究表明(Xiao 等, 2000, 2001, 2002, 2006a; Fu 等, 2001, 2003), 在该地区大陆地壳从碰撞后俯冲到地幔深度经历超高压变质作用并随后折返地表的过程中经历了非常复杂的流体演化过程, 至少存在过5种不同成分的流体: (1) 富含 $CaCl_2$ 的高盐度流体, (2) 以 NaCl 为主体的盐卤水, (3) 富

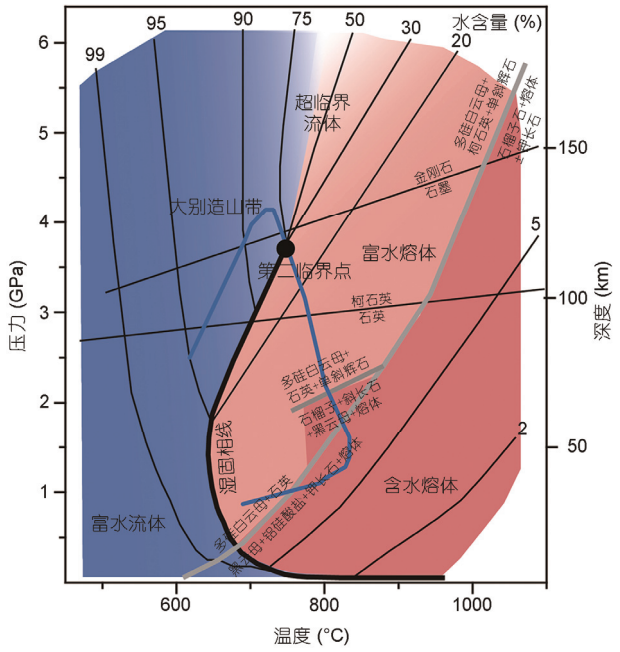

图 2　大陆俯冲带熔/流体与变质条件关系相图

修改自 Hermann 和 Rubatto(2014)

含 N_2 的流体, (4) 以 CO_2 为主的流体, (5) 俯冲板片折返过程中的低盐度-纯水流体. 这些成分的变化与俯冲-折返过程不同阶段的温压条件变化有关. 在超高压变质的过程中流体活动显著, 并可以形成高压脉体, 导致 Ti, Nb 和 Ta 等不活动的 HFSE 产生显著的迁移和分异(Xiao 等, 2006a; Zhang 等, 2008; Huang 等, 2012). 同时, 在超高压变质岩及其流体脉中保存了超临界流体出现的岩石学证据(Ferrando 等, 2005; Zhang 等, 2008; Xia 等, 2010; Huang 和 Xiao, 2015); 最近对于超高压榴辉岩与花岗片麻岩接触过渡带剖面详细的元素和同位素地球化学研究表明, 在两者之间的界面存在有由于超临界流体活动导致的各种主、微量元素和氧同位素的变化(Huang 和 Xiao, 2015). 同时, 俯冲岩石还可以在超高压条件下发生显著的部分熔融作用(Zhao 等, 2007; Xia 等, 2008; Zheng 等, 2011; Liu 等, 2012; Chen 等, 2013a). 此外, 大别-苏鲁地区的榴辉岩石榴石中保留有在俯冲陆壳抬升阶段由多硅白云母脱水熔融产生的含水熔体结晶形成于俯冲陆壳抬升阶段的多固相包裹体(Gao 等, 2012). 在榴辉岩中, 一些具有绿辉石核部辉石颗粒的边缘发现有麻粒岩相的代表矿物紫苏辉石存在, 很可能与流体导致的富含 SiO_2 的熔体同这些岩石的反应有关: garnet+Cpx+SiO_2(melt)=Opx+plagioclase(Xiao 等, 2001). 在代表地幔楔的大别山茅屋和苏鲁芝麻坊石榴橄榄岩中, 发现了多种类型的多相固体包裹体, 它们很可能反映了俯冲陆壳峰期超临界流体(或含水熔体)与地幔楔组成矿物(如橄榄石、辉石)反应后残余的 UHP 超临界流体或者富水熔体(Malaspina 等, 2006, 2009).

2　俯冲过程中的流体成分

地球表层广泛存在着海水、热液、河流和大气降水等对地壳岩石的蚀变和风化作用, 从而导致无论是大洋俯冲带还是大陆俯冲带, 俯冲下去的壳源物质(主要由洋壳、陆壳以及上覆的大洋和大陆沉积物组成)以及可能的含水岩石圈地幔(例如蛇纹岩)相比于地幔岩石都具有相对氧化和富含流体及挥发分的特征(如 Plank 和 Langmuir, 1998; Jarrard, 2003; Kelley 等, 2003). 总体而言, 除溶解于流体相中的各种来自俯冲板片的元素(离子)外, 俯冲下去的壳源物质所携带的流体及挥发分主要由 H_2O, CO_2, S, N_2, Cl 和 F 等组成, 其中水(H_2O)和 CO_2 是壳源流体最主要的组分, 并且其存在可以广泛影响矿物和岩石的物理化学性质以及部分熔融条件, 因此是俯冲带流体(这里指的是区分于熔体的部分)最为重要的组成部分.

2.1　俯冲带的水(H_2O)及其释放条件

从化学成分看, 俯冲板块中的水主要由以下几种形式存在(Zheng 和 Hermann, 2014): (1) 分子水, 最初主要以孔隙水存在于俯冲地壳上覆的沉积物中. (2) 以羟基(OH^-)形式存在于含水矿物中, 由于原岩性质的差别, 俯冲洋壳中的最主要含水矿物为粘土矿物、蛇纹石以及绿泥石; 但在低温高压的条件下俯冲洋壳也会形成硬柱石作为主要含水矿物(Martin 等, 2014); 此外, 绿帘石在某些情况下也是可能的富水矿物(Enami 等, 2004); 而深俯冲陆壳中主要含水矿物为硬柱石、多硅白云母和帘石等; 不过在大陆俯冲板片中目前发现的硬柱石(或假象)主要出现在基性岩石中, 长英质岩石在峰期是否存在过硬柱石还需要进一步研究. (3) 以 H^+形式存在于名义上无水矿物中, 主要分布于晶格缺陷处. 其中, 绝大部分的孔隙水和低温粘土矿物中所赋存的羟基水分别在俯冲初始的压实作用和 50~300℃下的粘土矿物脱水作用过

程中释放出来(Saffer 和 Tobin, 2011), 是构成俯冲带回流流体(subduction reflux)的主要组成部分. 这部分流体由于并不会参与后续的高压超高压变质作用以及脱水、交代和部分熔融等过程, 与岛弧岩浆岩无成因联系, 对壳幔相互作用影响较小, 因此受关注程度较低. Peacock(1990)认为, 尽管每年有 8.7×10^8 t 的水进入大洋俯冲带俯冲下去, 其中仅有 10%左右与弧岩浆形成有关.

随着俯冲的继续进行, 俯冲板片会经历绿片岩相-蓝片岩相(角闪岩相)-榴辉岩相的变质作用, 同时伴随着一系列的脱水反应(Schmidt 和 Poli, 1998; Kerrick 和 Connolly, 2001; Hacker, 2008). 这一阶段的脱水作用主要受俯冲板片的温压条件以及含水矿物相所控制, 不同的含水矿物具有明显不同的温压稳定域. 对于大洋俯冲带, 蛇纹岩(serpentinite, 含水量可高达 15 wt%~16 wt%)被认为是运载和输送大量水进入地幔的最有效岩性之一(Ulmer 和 Trommsdorff, 1995; Wunder 和 Schreyer, 1997; Bromiley 和 Pawley, 2003; Deschamps 等, 2013). 蛇纹岩在板块俯冲过程中会发生一系列的变质反应, 并最终在压力为 1.6~1.9 GPa, 温度为 600~700℃条件下发生蛇纹石分解并释放出流体(~9 wt%的流体, Bromiley 和 Pawley, 2003; López Sánchez-Vizcaíno 等, 2009; Padrón-Navarta 等, 2011), 一般以叶蛇纹石分解并形成含绿泥石的方辉橄榄岩加自由流体相的进变质反应来实现(Trommsdorff 等, 1998). 蛇纹岩脱水后, 其他的一些含水矿物相如绿泥石、云母等可以携带一部分流体进一步俯冲, 但总体来说这些矿物中的含水总量相比于蛇纹岩要少的多. 其中绿泥石含有~13 wt%的结构水, 一般情况下, 绿泥石广泛地存在于交代地幔橄榄岩中, 对于地幔橄榄岩来说, 其 Al_2O_3 含量可以稳定大约 3 wt%的绿泥石, 即全岩的水含量约为 2 wt%. 相比于蛇纹岩而言, 绿泥石具有显著高的温压稳定域(Pawley, 2003; Fumagalli 和 Poli, 2005; Grove 等, 2006; Dvir 等, 2011; Till 等, 2012), 在 2~3.6 GPa 压力区间内, 绿泥石在 850℃以下都可以保持稳定, 但当压力大于 3.6 GPa 时, 其稳定存在的温度区间会持续降低, 在 800℃左右即发生分解. 角闪石作为高压变质岩中一种常见的矿物相, 曾经被认为是携带流体进入地幔的潜在矿物(Wyllie 和 Sekine, 1982; Davies 和 Stevenson, 1992), 然而最近的橄榄岩水饱和部分熔融实验研究表明, 在板块俯冲过程中角闪石的压力稳定域较小, 为 0.8~2.0 GPa, 尽管其温度稳定区间可达到 850~900℃(Grove 等, 2006; Médard 和 Grove, 2006; Till 等, 2012).

对于大陆俯冲带而言, 由于最初的陆壳岩石含水量较少, 并且无大量的蛇纹岩参与俯冲, 因此陆壳俯冲带的高压含水矿物相主要为角闪石、硬柱石和多硅白云母(Li 等, 2004; Tsujimori 等, 2006; Wei 和 Clarke, 2011; Guo 等, 2012; Zheng, 2009, 2012). 角闪石含有 3 wt%~4 wt%左右的水, 一般在角闪岩相向榴辉岩相的转换过程中分解(50~60 km). 硬柱石一般具有较高的含水量(~11.5 wt% H_2O)以及较窄的温度稳定域和很宽的压力稳定区间(最高可达 8.5 GPa), 因此在低温高压变质岩中较为常见(Sinogeikin 等, 2000; Abers 等, 2013; Tsujimori 和 Ernst, 2013; Brovarone 等, 2014; Martin 等, 2014). 因此, 对于较冷的俯冲带, 硬柱石在超高压变质岩中可以稳定存在并保存了俯冲板片中大部分的流体, 这部分流体可能在超高压变质岩折返过程中由于减压加热超过其温度稳定域而释放出来(Clarke 等, 2006; Whitney 和 Davis, 2006; Zheng, 2009; Guo 等, 2012). 多硅白云母是白云母在高压条件下的稳定相, 其含水量约为 4 wt%. 高温高压实验研究表明, 多硅白云母在很高的温度和压力下(从<1 GPa, <750℃至<5 GPa, <1000℃)都可以保持稳定(Schmidt 等, 2004; Auzanneau 等, 2006; Hermann 和 Spandler, 2008), 但对于大别-苏鲁超高压变质岩的研究表明, 多硅白云母在超高压变质岩折返过程中可以发生分解并释放流体, 引发折返过程中的部分熔融(Xia 等, 2008; Zheng 等, 2011).

除上述典型的含水高压矿物外, 保存在名义上无水矿物中的水在俯冲/折返过程中也有可能被释放出来并参与变质反应、交代作用、脉体形成或部分熔融等过程. 在俯冲变质过程中, 随着压力的升高, 名义上无水矿物容纳水的能力会随之增强, 导致超高压变质岩中石榴石、绿辉石中含水量较高. 在折返过程中, 随着压力的降低, 这些名义上无水矿物中的水会被释放出来(Sheng 等, 2007; Chen 等, 2011; Zheng, 2009), 例如 Zheng(2009)认为超高压变质岩折返过程中角闪岩相退变质阶段的流体脉很可能起源于名义上无水矿物所释放的流体.

2.2 俯冲流体中的 CO_2

二氧化碳是除水以外在俯冲带最为常见的流体

相. 实际上, 每年有相当质量的海相碳酸盐随蚀变洋壳在大洋俯冲带进行再循环(Burton 等, 2013), 并且有大量的 CO_2 在岛弧火山岩喷发时被释放至大气中(如 Wallace, 2005). Peacock(1990)估计, 每年有 2.2×10^8 t 的二氧化碳从俯冲带俯冲下去. 但是, 现今仍然有很多学者认为, 由于碳酸盐矿物在板块俯冲过程中在很高的压力下仍然能保持稳定(Connolly, 2005), 因此可能很少参与地幔交代过程以及岛弧岩浆岩的形成(Gorman 等, 2006; Poli 等, 2009; Manning 等, 2013).

然而, 各种大陆俯冲带变质岩石中有关 CO_2 作为俯冲流体重要组分的证据大量存在. 如在陆壳深俯冲成因的超高压榴辉岩相岩石的流体包裹体中存在有大量含高密度 CO_2 流体的记录(如 Xiao 等, 2000, 2001, 2002, 2006a; Fu 等, 2001, 2003). 通过流体包裹体研究获得的交代地幔橄榄岩和辉石岩中的流体组分以二氧化碳为主(如 Berkesi 等, 2012; Frezzotti 等, 2011, 2012)或者二氧化碳和含水流体共存(如 Kawamoto 等, 2013). 此外, Sun 等(2013)在华北克拉通方城玄武岩中受到强烈壳源熔体交代作用的橄榄单斜辉石岩捕掳体中也发现有大量的 CO_2 流体包裹体和碳酸盐熔体包裹体, 表明由大陆深俯冲过程中产生的碳酸质熔体和二氧化碳流体参与并可能显著地影响了地幔橄榄岩的交代过程(图 3). 为了解释岛弧火山岩中释放大量的二氧化碳和俯冲板片受限的脱碳作用的矛盾, Pan 等(2013)进行了碳酸盐矿物在含水流体中的溶解实验, 发现在俯冲带环境下流体溶解碳酸盐的能力可以很强. 最近, Ague 和 Nicolescu (2014)对希腊始新世 Cycladic 俯冲带混杂岩的地球化学、流体包裹体以及 C, O 同位素研究表明, 靠近流体通道的大理岩在俯冲过程中发生了显著的溶解, 造成高达 60%~90%的全岩 CO_2 被流体所带走, 同时伴随着硅酸盐矿物的沉淀作用, 由此表明俯冲带流体导致的碳酸盐矿物溶解可以释放大量的 CO_2 流体进入上覆的地幔楔中. Tsay 等(2014)研究表明, Na_2CO_3 的加入会明显增加稀土元素的溶解度. 然而, 这些 CO_2 流体具体被释放的温压条件如何? 是否和含水流体一同进入地幔楔? 其元素运移能力如何? 在地幔交代过程中的作用如何? 能否显著影响岩石的部分熔融过程? 迄今为止, 这些问题都缺乏有效的约束并鲜有研究者关注.

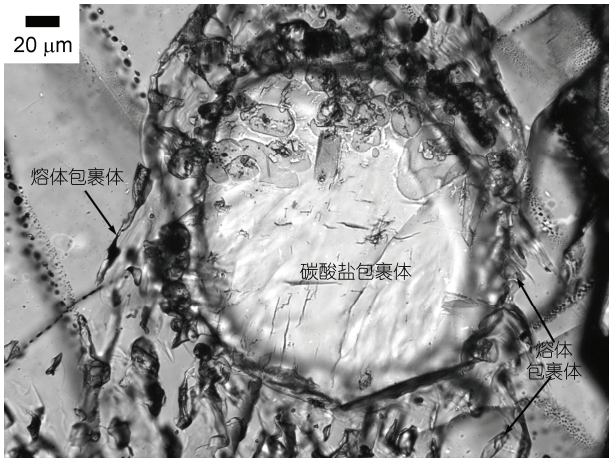

图 3　山东方城玄武岩中地幔捕掳体中的碳酸盐包裹体

与熔体包裹体共存于单斜辉石中. 其存在表明有大陆深俯冲过程中产生的碳酸质熔体和二氧化碳流体参与并可能显著地影响了地幔橄榄岩的交代过程. 据 Sun 等(2013)

2.3　俯冲流体中的 S

硫(S)是另一类在俯冲带普遍存在的挥发分, 岩浆或流体中的含硫挥发分可以显著影响岩浆上升、去气、地幔交代以及热液成矿作用(Webster 和 Botcharnikov, 2011; Simon 和 Ripley, 2011; Jégo 和 Dasgupta, 2013, 2014). Alt 及其合作者的研究发现, 蚀变洋壳表层可含有~1000 ppm 至 1 wt%的 S(Alt 等, 1989; Alt 和 Burdett, 1992; Alt, 1995), 加上洋底沉积物和蛇纹岩化大洋岩石圈地幔的 S, 估测现今俯冲带 S 的年平均俯冲通量为 6.4×10^{13}~8.0×10^{13} g/a(Alt 和 Shanks, 2011; Canfield, 2004; Alt 等, 2012). 而通过遥感获得的岛弧火山岩 SO_2 喷发量以及通过熔体包裹体估计的岛弧 S 年输出通量为~2.1×10^{13}g/a(Wallace, 2005; Wallace 和 Edmonds, 2011; Jégo 和 Dasgupta, 2013), 也就是说, 俯冲带输入的 S 只有 15%~30%通过岛弧岩浆岩返回至地表. 这种 S 的输入和输出不平衡表明, 要么一部分俯冲带释放的 S 被地幔所容纳并锁定, 要么一部分 S 随着深俯冲地壳再循环进入深部地幔. 在苏鲁地区(池庄)形成于~760℃和>3.0 GPa 的超高压脉体中的流体包裹体中发现了硬石膏等子矿物(daughter mineral), 表明在超高压的俯冲带流体中确实含有 S 的组分; 而且其与磁铁矿的共存说明其处于较高的氧逸度环境下(Zhang 等, 2008).

现阶段, 人们对于俯冲脱水过程中 S 的行为研究较少, Cervantes 和 Wallace(2003)根据墨西哥中部

Chichináutzin 火山岩中的熔体包裹体进行地球化学模拟得出, 从板片向地幔迁移的富水流体中可能含有几个质量百分比的 S. Wykes 和 Mavrogenes(2005)进行了硫化物和水的高温高压实验, 发现水的存在可以显著降低硫化物的熔点, 暗示硫化物熔体可以有较高的含水量. 最近, Prouteau 和 Scaillet(2013)对高温高压(2~3 GPa; 700~950℃)条件下的富水玄武岩熔体的S含量进行测定, 发现高压下的含水熔体具有非常高的 S 含量(高达 1 wt%), 由此提出了在俯冲带部分熔融过程中熔体会携带大量的 S 进入上覆地幔楔的观点, 即认为俯冲带的熔体是有效的迁移S的载体, 并且指出俯冲板片可能会在富集S的区域优先发生部分熔融. 然而, 此后 Jégo 和 Dasgupta(2013, 2014)对含水玄武岩的高温高压实验(2.0 和 3.0 GPa, 950~1050℃)却显示了完全不同的结果, 他们发现, 在各种氧逸度条件下, 含水熔体中的 S 含量都很低, 而富水流体相则强烈富集 S, 表明俯冲带熔体对 S 的迁移能力是非常弱的, 而富水流体在任何氧化还原条件下对 S 的迁移能力都很强. 由此可见, 有关俯冲带 S 的地球化学循环研究仍然是相对缺乏的并且存在着较大的争议, 需要大量的后续研究予以关注.

2.4 俯冲带流体中的 N_2, Cl, F

氮(Nitrogen)与 K 有相近的地球化学行为, 因此它在许多硅酸盐矿物中可以 NH_4^+的形式置换 K^+而保存在俯冲带岩石的矿物如多硅白云母中(Honma 和 Itihara, 1981). 研究表明, 地表沉积物及蚀变洋壳含有远较大陆地壳和地幔深部含量水平为高的 N(如 Goldblatt 等, 2009), 而俯冲带是把大量地表N输送进入地幔的唯一有效途径(Bebout 等, 2013a). Cartigny 和 Marty(2013)认为, 通过俯冲带进入地幔的 N 远超过其输出的量, 因此有较多的 N 被储存在地幔深部. 在代表地幔楔的石榴橄榄岩-榴辉岩石榴石变斑晶的核部, Xiao 等(2001)发现了含 N_2 的高浓度盐卤水流体包裹体, 并认为这些上覆地幔楔中含 N_2 的流体来源于俯冲到地幔深度的沉积物的脱水, 表明俯冲板片的流体确实可以进入地幔楔中. Fu 等(2001)在大别山双河地区超高压榴辉岩中发现了纯 N_2 的流体包裹体, 并认为它们代表了俯冲陆壳在进变质脱水时产生的流体, 其来源与陆源沉积物有关. Bebout 等(2013b)通过对 Western Alps 高压/超高压变质岩的研究, 指出俯冲沉积物和蚀变洋壳中超过 50%的 N 会被俯冲板片带入 100 km 以上的地幔深度. 这些观察都清楚地表明, 大陆俯冲带流体中, N_2 是重要的组分, 而且在改造地幔 N 的分布方面具有重要作用.

有关大陆碰撞带超高压岩石大量的高盐度流体包裹体(以 NaCl 为主)的报道已经清楚地显示了 Cl 是大陆俯冲带重要的组分之一. Xiao 等(2005)在北大别的麻粒岩中发现了具有不同 Cl 含量(最高达 4 wt%)的角闪石, 而且这些不同世代的角闪石反映了俯冲变质过程中水/岩相互反应的历史. Yang 和 Powell(2008)报道了在形成深度超过 180 km 的石榴橄榄岩中的富 Cl 的蛇纹石和富 F 的斜硅镁石包裹体. Liu 等(2011)在北大别经历了俯冲深度达 150 km 以上的超高压变质作用的榴辉岩中发现了含F达3 wt%的与流体有关的磷灰石. 但是, 有关Cl和F在俯冲流体和板片之间的关系了解的非常少. 有限的信息表明, 这些挥发分在俯冲流体中的行为与 Sr 及 LREE 相近(Vigouroux 等, 2012). 最新研究显示(Tsay 等, 2014), Cl^-的加入会显著增加 LREE 和 HREE 之间的分异(La/Yb= 17.4±4.3), 而 F 的加入只是稍微加大轻、重稀土的分异(La/Yb~4).

3 俯冲带熔体的产生

有关板块俯冲的早期模型认为, 大洋俯冲带的部分熔融主要发生在受到俯冲板片流体交代的上覆地幔楔中, 对于大部分的俯冲带, 特别是大陆俯冲带而言, 由于俯冲板片很冷因此板片物质很难发生部分熔融(Gill, 1981; Tatsumi 等, 1986; Davies 和 Stevenson, 1992; Gaetani 和 Grove, 2003; Hermann 等, 2006). 因此, 一般认为岛弧之下俯冲板片的部分熔融只发生在较热的俯冲带, 并且随后喷出地表, 这种部分熔融形成的岩石被定义为埃达克岩(adakite). 埃达克岩由于其特殊的形成条件因而具有一系列独特的地球化学性质, 例如高的 Sr/Y 和低的 Y 含量, 高的 La_N/Yb_N 和 Gd_N/Yb_N 比值等(Defant 和 Drummond, 1990; Rapp 和 Watson, 1995; Mibe 等, 2011).

然而, 应用改进后的热动力学以及温度/应力-相关的流变学模型, 越来越多的研究表明俯冲板片顶部的温度应该可以达到水饱和部分熔融条件(van Keken 等, 2002; Kelemen 等, 2003). Plank 等(2009)的基于新发展的地质温度计的研究也表明, 俯冲板片顶部的温度(>700℃)已达到板片自身发生部分熔融

的条件, 此后, 越来越多的研究证实了这一观点(Syracuse 等 2010; Cooper 等, 2012). 实验岩石学研究表明, 俯冲带泥质沉积物和经历严重蚀变的富钾玄武岩的湿固相线应该位于 700~750℃左右(Hermann 和 Spandler, 2008; Hermann 和 Martin, 2012), 而对于玄武岩则为 750~900℃(Kessel 等, 2005b). 此外, 在某些特殊的构造环境下, 俯冲板片的部分熔融也有可能发生, 例如当板块发生断离或撕裂后, 新涌入的地幔物质加热板块边界即可能会引发板片物质的部分熔融(如 Yogodzinski 等, 2001; Thorkelson 和 Breitsprecher, 2005). 这种板片物质发生部分熔融形成的熔体会和上覆的地幔楔橄榄岩发生反应, 形成硅不饱和至硅过饱和辉石岩, 这部分辉石岩相比于地幔橄榄岩会优先发生部分熔融, 形成具有类似OIB微量元素特征的碱性至拉斑玄武岩(Zheng, 2012).

俯冲板片上覆地幔橄榄岩的加水部分熔融被认为是大洋俯冲带岛弧火山岩形成的最主要形式, 然而不同研究者对橄榄岩湿固相线的实验岩石学研究却给出了不同的结果(如 Grove 等, 2006; Till 等, 2012; Green 等, 2010), 导致这一重要地质过程所发生的温压条件至今仍缺乏统一有效的认识. 其中 Grove 等(2006)和 Till 等(2012)进行了富集地幔橄榄岩的部分熔融实验并报道了较低的固相线温度(800℃, 3 GPa), 而 Green 等(2010)同样对富集地幔橄榄岩的部分熔融实验则获得了较高的固相线温度(1000℃, 3 GPa). 对此, Grove 等(2012)认为这两种不同的实验结果可能是对于初始熔体的解读不同而造成的, Green 等(2010)应用 $Mg^{\#}$为 70~85 的间隙角闪石以及淬火的单斜辉石, 云母和玻璃来代表淬火的含水熔体, 相反地, 淬火物质中若不出现镁铁质硅酸盐矿物相则被认为是亚固相线气相的淬火特征. 而 Till 等(2012)的研究则表明, 在 P=3 GPa, 温度为 800~1000℃条件下, 结晶矿物相的 $Mg^{\#}$变化特征表明了环境中已存在熔体相, 而非流体相. 如果这种解读正确的话, 那么压力为 3 GPa 的地幔楔橄榄岩的加水熔融固相线应该位于 800℃左右.

对于大陆俯冲带而言, 由于缺乏足够的流体来水化上覆岩石圈地幔, 因此其岩浆(熔体)活动规模和类型均与大洋俯冲带有着很大的差异(Zheng 等, 2003; Ernst 等, 2007). 如前所述, 在大陆俯冲带, 超高压变质岩的折返过程中会通过含水矿物分解以及名义上无水矿物的羟基出溶作用释放出流体, 这部分自由流体相的存在会显著降低部分熔融温度, 从而引发同折返的岩浆活动(Zheng 等, 2003; Zheng, 2009). 对于大别山地区同折返的镁铁质岩石以及碰撞后的镁铁-超镁铁质岩石地球化学研究表明, 由熔体-橄榄岩反应形成的富集地幔交代体(富辉石橄榄岩、辉石岩、角闪岩)是大陆俯冲带同折返和碰撞后镁铁质岩石的可能源区. 此外, 对于大陆俯冲带超高压变质岩中多相固体包裹体的研究表明, 在超高压变质岩片折返过程中可能普遍发生过深熔作用(如 Hermann 等, 2001; Wallis 等, 2005; Labrousse 等, 2011; Gao 等, 2012, 2013; Chen 等, 2013a). 总体来看, 大陆俯冲带发生大规模和大尺度部分熔融的可能性较小, 这也与大陆碰撞带缺少同碰撞岩浆活动的事实相一致. 但是, 即使是小规模的粒间熔体的存在, 也会导致俯冲陆壳的强度变小, 从而可能改变其俯冲行为.

4 俯冲带熔/流体与元素迁移

一般来说, 温度是影响水对矿物溶解能力的主要因素, 即水中能溶解物质的总量会随着温度的升高而显著升高, 压力的作用次之, 即高压下水的溶解能力会有一定提高(Manning, 2004). 因此, 俯冲带最初释放出来的低温低压流体溶解物质的总量一般较少, 并且其金属离子的溶解能力主要受控于水溶液中阴离子化学配体(例如 Cl^-, HS^-, OH^-等, Crerar 等, 1985). 随着温度和压力的升高, 俯冲带流体的聚合度逐步增加, 并且溶解能力大大增强, 可以溶解较多的主量元素(如 Si, Al, Ca, Na)和流体活动性元素(如 Li, Cs, Rb, Ba, K, Pb)以及高场强元素(如 REE, Ti, Zr, Hf)(Gao 等, 2007; Antignano 和 Manning, 2008). 当流体的温压条件接近亚固相线时, 俯冲带流体会以富水熔体的过渡态形式存在(Hack 和 Thompson, 2011). 实验研究表明, 尽管在高温高压下水溶液对矿物的溶解能力显著提升, 但俯冲带高温高压富水流体的溶解物质总量相比于熔体来说仍然较低, 一般介于 5 wt%~15 wt%, 并且主要溶解的是 Si, Al 以及碱金属元素, 微量元素主要包括流体活动性元素(FME)和大离子亲石元素(LILE), 相对亏损高场强元素(HFSE)(Hermann 和 Rubatto, 2009; Hermann 和 Spandler, 2008; Spandler 等, 2007). 因此, 一些研究者认为这种富水流体应该不具备携带足够多的物质进入、交代地幔楔并进一步部分熔融形成岛弧岩浆岩

的能力(Hermann 和 Rubatto, 2009; Spandler 等, 2007).

相比于富水流体, 熔体(包括富水熔体和含水熔体)能够携带的主量和微量元素的能力要高很多(除水以外), 可达富水流体的 5~10 倍(Hermann 等, 2013). 有关榴辉岩的部分熔融实验研究表明, 榴辉岩部分熔融会产生富 Si 熔体, 并且这种熔体易与地幔橄榄岩发生反应而形成辉石岩(Yaxley 和 Green, 1998). 微量元素组成上, 这种熔体一般强烈富集强不相容元素(如 Cs, Ba, Sr, Pb), 同时, 由于 HREE 和 Y 在部分熔融过程中更易进入残留相石榴石中, 导致熔体相中亏损这些元素并具有高的 Sr/Y(>30), La_N/Yb_N 和 Gd_N/Yb_N(>1)等特征(Defant 和 Drummond, 1990; Hauri 等, 1994; Rapp 和 Watson, 1995; Mibe 等, 2011). 接近湿固相线的基性榴辉岩的部分熔融产生的熔体总体上为安山质至流纹质, 并且具有高的 Na_2O(~3 wt%~9 wt%)和 K_2O 含量, 熔体的铝饱和指数($Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)_{molar}$)在 1 附近, 但随着温度的升高会逐渐向过铝质熔体演变(Kessel 等, 2005b; Klimm 等, 2008; Schmidt 等, 2004). 类似的, 变沉积岩的高压水饱和部分熔融实验研究也表明, 随着温度和压力的升高, 产生的熔体会具有更高的 K_2O 含量(Hermann 和 Spandler, 2008), 因此, 俯冲环境下变泥质岩(具有较高的铝含量)部分熔融会产生过铝质熔体(Skora 和 Blundy, 2010).

俯冲带上覆地幔楔加水部分熔融是俯冲带最为重要的岩浆活动. 一系列的实验研究表明, 地幔橄榄岩的水饱和部分熔融所产生的熔体都落在了玄武质熔体的范围内(Kushiro, 1990; Hirose 和 Kawamoto, 1995; Hirose, 1997; Parman 和 Grove, 2004). 相比于地幔二辉橄榄岩无水部分熔融产生的熔体, 水饱和部分熔融产生的熔体具有高的 SiO_2 含量和高的 $SiO_2/(MgO+FeO)$特征(Gaetani 和 Grove, 1998). 微量元素组成上, 受板片流体交代的地幔楔橄榄岩部分熔融产生的熔体普遍具有富集 LILE, U 以及 LREE, 并显著亏损 HFSE(如 Nb, Ta, Ti)的特征(Tatsumi 和 Eggins, 1995; Zheng 和 Hermann, 2014). 俯冲带岛弧火山岩初始熔体中的水含量被认为对部分熔融程度、熔体 SiO_2 含量以及结晶分异作用都有着显著的影响, 并可能是造成地球相比于太阳系其他行星具有明显多的酸性陆壳的根本原因(如 Grove 等, 2012). 然而有关俯冲带初始熔体中水含量的研究具有一定挑战性, 现今常用的方法主要有: (1) 应用水在矿物/熔体的分配系数进行理论计算(Sisson 和 Grove, 1993); (2) 直接测定橄榄石中原生熔体包裹体的水含量(如 Sisson 和 Layne, 1993; Wallace, 2005; Blundy 等, 2006); (3) 通过矿物相平衡来估计熔体体系的水含量(Carmichael, 2002; Krawczynski 等, 2012). 综合这些方法获得的初始熔体的水含量为 0~7 wt%, 其中~7 wt%的水含量对应的是玄武质岩浆在较低压力下(6~8 km)的水饱和含量, 由此推测这些熔体可能也经历了去气作用, 表明在更高压力下熔体的水含量可能会 >7 wt%(Grove 等, 2012). 由于熔体中的水饱和含量会随着压力的降低而迅速降低, 并且矿物结晶不会在部分熔融后立即发生(矿物结晶往往是在地壳浅部的岩浆房内进行), 因此熔体包裹体中可能只记录了主晶矿物结晶时期熔体的水含量, 即可以用来代表初始岩浆中水含量的下限估计(Carmichael, 2002; Grove 等, 2003). Krawczynski(2011)研究发现 Mt. Shasta 中的熔体包裹体包含高 $Mg^{\#}$的韭闪石+橄榄石+辉石组合, 表明初始岩浆中应该具有非常高的水含量(可达~14 wt%). 之后, Krawczynski 等(2012)应用 Mt. Shasta 安山岩进行了水饱和条件下的结晶实验, 重现了上述矿物组合并验证了初始熔体中含水量为 10 wt%~14 wt%的结论. 因此, 通过以上的研究实例可以得出, 地幔楔橄榄岩的加水部分熔融产生的初始熔体其含水量可能较高, 最高甚至可达 14 wt%左右.

Kessel 等(2005b)首创性地测定了玄武岩-水体系的超临界流体的元素迁移能力, 并发现相比于普通富水流体, 超临界流体可以运载高得多的 LILE, Pb, Th, U, Sr 以及 LREE 元素, 在总体化学组成上, 超临界流体介于富水流体和含水熔体之间. 然而一些研究者指出, 由于在俯冲带超临界流体向上运移过程中很可能会超出超临界流体稳定存在的温压区间, 因此这种超临界流体在俯冲带环境很可能是瞬时存在的(Manning, 2004). 最近, Kawamoto 等(2012)的研究也表明, 俯冲沉积物起源的超临界流体在地幔楔中与橄榄岩会发生反应形成高镁安山质的超临界流体, 并随后在上升过程(深度~92 km)中会分离成富水流体和含水熔体, 其中富水流体会继续交代地幔楔橄榄岩并引发部分熔融形成岛弧岩浆岩, 而含水安山质熔体在上升过程中与地幔橄榄岩发生反应, 其主量元素组成会发生显著改变并演化为玄武质岩浆, 而其微量元素仍然继承了俯冲板片超临界流体的微

量元素组成特征.

5 俯冲隧道中流体/熔体-地幔楔相互作用

俯冲板片所释放出的物质(富水流体、熔体、超临界流体甚至岩石)进入上覆地幔楔后会与地幔橄榄岩发生机械混合、能量交换以及化学反应, 并对地幔橄榄岩的物理化学性质有着明显的改造作用, 是壳幔相互作用中最为重要的环节之一. 其中, 在位于板块边界的俯冲隧道内, 壳幔相互作用发生得最为剧烈也最为充分, 对此 Zheng(2012)和郑永飞等(2013)已经给出了全面详细的综述, 因此本小节主要关注俯冲板片所释放出的不同介质(流体、熔体、超临界流体等)对上覆地幔楔的影响.

如前所述, 俯冲带所释放的流体主要以水和 CO_2 为主, 并溶解有较高含量的流体活动性元素(FME)和大离子亲石元素(LILE). 富水流体中所携带的元素在交代过程中会分配进入地幔岩石内部, 例如 Malaspina 等(2006, 2009)的研究表明, 在超高压条件下酸性流体和超镁铁质岩石会发生强烈的交代反应, 并导致交代后的超镁铁质岩石富集 SiO_2, LILE 以及 LREE. 被流体所交代的地幔楔橄榄岩经常会出现含水矿物(例如绿泥石、滑石、金云母以及角闪石)(Fumagalli 等, 2009; Wunder 和 Melzer, 2003). Tomlinson 等(2009)通过对金刚石中所含流体包裹体及共存的 Cr-透辉石、石榴石和绿辉石矿物包裹体的 LA-ICP-MS 分析, 获得了自然条件下交代流体的化学组成; 他们的数据表明, 交代流体非常富集轻稀土(LREE, 如 La 高达 1700 ppm)和大离子亲石元素(LILE, 如 Ba 高达 45100 ppm), 并导致被交代矿物具有富集 LILE 和 LREE 的特征.

俯冲板片部分熔融产生的熔体由于富 Si, 因此容易和地幔橄榄岩发生反应形成富集地幔橄榄岩或辉石岩(Yaxley 和 Green, 1998; Zanetti 等, 1999; Prouteau 等, 2001; Zhang 等, 2012; Sun 等, 2013). 由于含水熔体相比于富水流体而言, 其含水量较低, SiO_2 含量更高, 并且黏度较大, 因此这类熔体加入至地幔楔橄榄岩并不能直接诱发地幔的部分熔融, 而是更多的与地幔橄榄岩发生反应而形成相比于橄榄岩更易熔的辉石岩, 并且在反应过程中相比于富水流体交代作用而言形成的含水矿物较少.

由于流体和富 Si 熔体与地幔橄榄岩的反应速度较快, 因此地幔橄榄岩中渗透性的流体迁移一般认为尺度较小, 较大尺度的流体以及元素迁移很可能是通过管道式的流动来实现(如 Scambelluri 等, 1997; John 和 Schenk, 2006; Spandler 和 Hermann, 2006; John 等 2008; Beinlich 等, 2010; Spandler 等, 2011). 另一种可能的俯冲物质进入地幔的方式是板片上部具有较低密度的混杂岩通过浮力作用底辟上升进入地幔楔(Behn 等, 2011; Marschall 和 Schumacher, 2012), 这种板片物质的塑性流动可以直接迁移至岛弧火山岩初始岩浆起源的深度并发生部分熔融, 从而是一种潜在的可以解释岛弧岩浆岩成因的假说.

近年来大量的研究表明, 在大别-苏鲁造山带陆壳俯冲/折返过程中, 特别是沿着扬子陆块和华北陆块的碰撞缝合带(俯冲隧道), 发生了非常显著的俯冲板块产生的熔/流体对地幔楔的交代作用和深俯冲陆壳物质在碰撞后拆离进入地幔再循环的地质过程, 具体表现为: (1) 造山带内石榴橄榄岩(地幔楔碎片)受到了来自俯冲板块在超高压条件下产生的含水熔体或者超临界流体的显著交代(如 Zhang 等, 2000, 2007, 2011; Zheng 等, 2005, 2006a, 2006b, 2008, 2011; Zheng, 2012); (2) 造山带内碰撞后镁铁质岩浆岩记录了深俯冲大陆地壳岩石再循环进入地幔的大量地球化学证据(如 Zhang 等, 2002, 2003; Yang 等, 2012a; Zhao 等, 2013). Xiao 等(2011)观察到, 在手标本尺度紧密接触的超高压榴辉岩与石榴橄榄岩边界(厘米尺度), 存在有大量的角闪石、绿泥石等含水矿物, 而且在转换区域内有代表石榴橄榄岩受到来自俯冲板块产生的熔体交代时形成的斜方辉石(Opx); 并在靠近接触界面的榴辉岩内部存在有大量的次生单斜辉石(CpxII)(大小可达 100~500 m, 图 4), 这些次生单斜辉石与主期绿辉石(CpxI)成分明显不同, 可能与岩石部分熔融有关, 并且在石榴橄榄岩和榴辉岩之间发生了显著的 Li 和 B 同位素分馏和元素的迁移(Xiao 等, 2011).

6 大陆俯冲带流体与 Nb-Ta 迁移及分异

有关俯冲带 Nb-Ta 的地球化学行为的知识是研究大陆地壳形成机制的关键(如 Rudnick 等, 2000). 由于 Nb 和 Ta 具有相同的电价(+5)以及相近的离子半径, 在绝大多数岩浆过程中不会发生显著分异, 因此俯

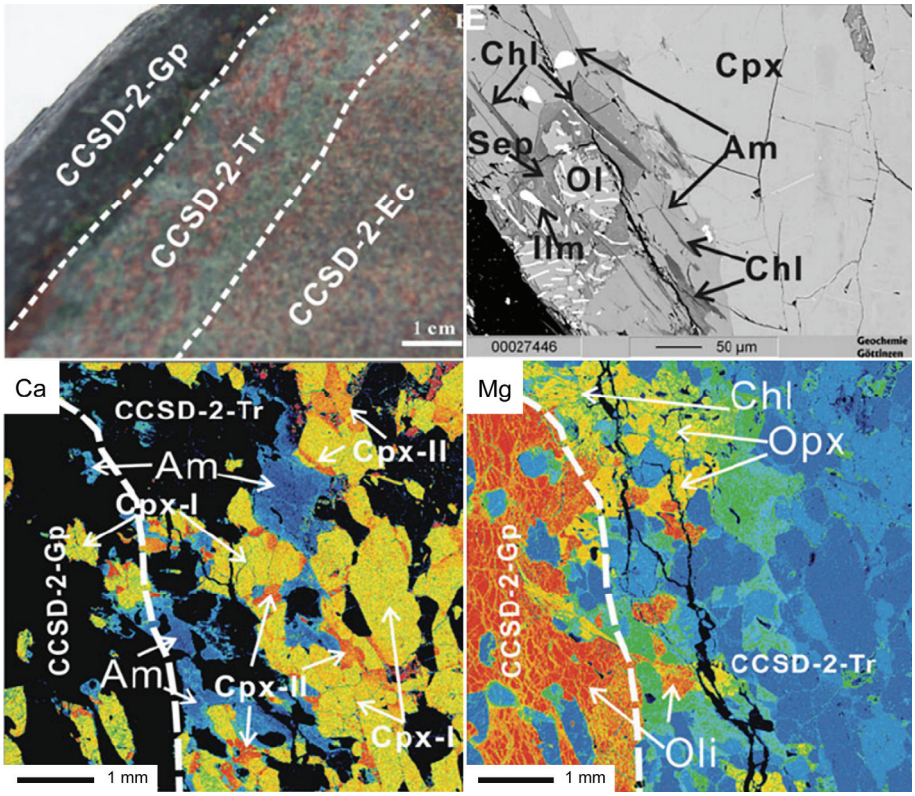

图 4　苏鲁地区榴辉岩-石榴橄榄岩界面相互作用的矿物学证据

在约 2 cm 的界面上, 保存有作为大陆俯冲带壳/幔相互作用证据的含水矿物角闪石(Am)、绿泥石(Chl)和与矿物-熔体反应相关的斜方辉石(Opx)、新生单斜辉石(CpxII). CCSD-2-Gp, 石榴橄榄岩; CCSD-2-Tr, 接触界面; CCSD-2-Ec, 超高压榴辉岩. 详见 Xiao 等(2011)

冲带的流体作用被认为是导致 Nb-Ta 发生分异的重要因素(Barth 等, 2000; Rudnick 等, 2000; Münker 等, 2003; Pfänder 等, 2007). 金红石是俯冲带高级变质岩中常见的副矿物, 它控制了全岩超过 95%的 Nb 和 Ta 及一部分的 V(Rudnick 等, 2000; Zack 等, 2002; 肖益林等, 2011). 因此, Nb 和 Ta 在金红石/熔体和金红石/流体中的分配行为是理解俯冲带中 Nb-Ta 迁移以及分异的关键因素.

大陆地壳的一个显著特征是具有 Nb-Ta 负异常和较低的 Nb/Ta 比值(12~13; Barth 等, 2000). Rudnick 等(2000)的研究开启了俯冲带 Nb-Ta 分异与大陆地壳形成机制联系的序幕. 考虑到与熔体平衡的金红石中 Nb 的分配系数小于 Ta 的分配系数, 而与熔体平衡的低 $Mg^{\#}$($Mg^{\#}$=100×Mg/(Mg+Fe_{total})<75)角闪石中 Nb 的分配系数大于 Ta 的分配系数(D_{Nb}/D_{Ta})$_{amphibolte/melt}$=1.23~1.63)(Tiepolo 等, 2000), Foley 等(2002)提出在没有金红石存在的情况下, 角闪岩低程度的部分熔融可以产生大陆地壳特征的低 Nb/Ta 值. 但是, 这种模型不能解释大陆地壳的 Nb-Ta 负异常和其他的主微量元素特征. 由于金红石是 Nb-Ta 的主要载体且能够强烈分异 Nb/Ta((D_{Nb}/D_{Ta})$_{rutile/melt}$=0.21~1.06; Xiong 等, 2005, 2011), Rapp 等(2003)提出大陆地壳是在有金红石存在的情况下, 由本就具有低 Nb/Ta 值的榴辉岩部分熔融产生的熔体形成. 最近的实验岩石学研究发现, Nb 在金红石中的扩散速率快于 Ta(Marshall 等, 2013), 因此作者认为大陆地壳低的 Nb/Ta 比值可能是由于在部分熔融过程中, Nb 和 Ta 在金红石中的差异性和不平衡扩散所致(Marshall 等, 2013). Xiao 等(2006b)第一次揭示了大陆深俯冲过程中金红石 Nb/Ta 高度分异的现象: 在约 8 mm 的颗粒尺度内其 Nb/Ta 比值的变化范围为 5.4~29.1, 覆盖了较低的大陆地壳值(12~13)以及较高的原始地幔值(17.5). Xiao 等(2006b)认为, 在俯冲板块脱水的初期, 其内部区域的受热是不均一的. 由较热部分脱水形成的具低 Nb/Ta 比值的流体会流向较冷的部分并被该部分的含水金红石榴辉岩吸收保存, 从而使较热部分的角

闪石榴辉岩具有高于球粒陨石的 Nb/Ta 比值, 而较冷部分的含水金红石榴辉岩具有低于球粒陨石的 Nb/Ta 比值. 由于金红石的存在, 含水金红石榴辉岩的进一步脱水不能改变其低的 Nb/Ta 比值, 因为在金红石存在时 Nb-Ta 在流体中的溶解度非常低. 但随后的部分熔融产生的熔体会具有 TTG 岩套的成分并具有大陆地壳的低 Nb/Ta 比值. 这一模型可以很好地解释目前的一些 Nb-Ta 数据: 大陆地壳的低 Nb/Ta 比值, 榴辉岩包体中的高度变化但总体高于球粒陨石的 Nb/Ta 比值, 以及现代岛弧岩浆中低 Nb/Ta 比值的缺失.

Huang 等(2012)进一步系统调查了大别-苏鲁造山带目前为止已经发现的最大超高压岩体碧溪岭榴辉岩岩体内部的 Nb-Ta 分布特征与俯冲流体的关系. 通过对比远离和靠近脉体榴辉岩, 以及脉体本身的地球化学特征, 对俯冲陆壳强烈水-岩相互作用过程中 Nb-Ta 的迁移和分异行为提出制约. Huang 等(2012)发现, 在水/岩相互作用较弱时, 由镁铁质岩石进变质转变为榴辉岩的过程中, Nb-Ta 几乎不发生迁移和分异. 相反, 靠近脉体的榴辉岩其 Nb/Ta 比值远高于对应的变质脉, 说明局部区域强烈的水-岩相互作用能导致显著的 Nb-Ta 迁移和分异(图 5). 此外, 脉体中金红石表现显著的核部低边部高的 Nb/Ta 环带, 与

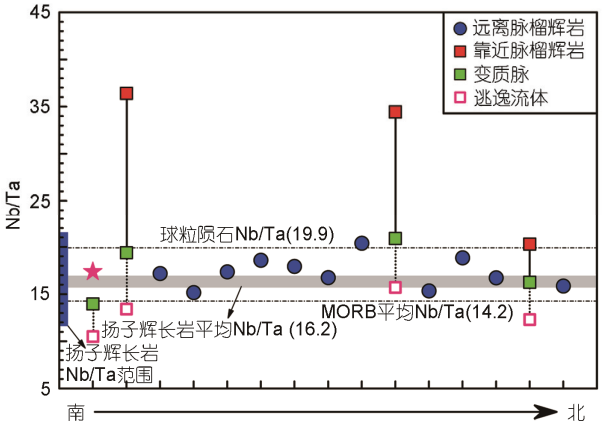

图 5　大别山碧溪岭超高压榴辉岩体穿越剖面的 Nb/Ta 比值变化图

剖面长度由南向北长约 2 km. 数据表明靠近脱水高压脉体的榴辉岩的 Nb/Ta 比值显著高于参考原岩(扬子新元古代辉长岩)的值, 但是当榴辉岩离脉体距离超过 20 cm 时, 其 Nb/Ta 与参考原岩相似, 这一观察表明, 化学性质相近的 Nb-Ta 分异与流体/板片相互作用的强度有关, 而且流体活动和 Nb/Ta 分异是区域性的(Huang 等, 2012)

靠近脉体的榴辉岩中金红石的 Nb/Ta 环带互补, 说明成脉流体来自围岩的脱水. 同时, 脉金红石存在显著的 Nb/Ta 环带, 暗示它是变质阶段多期次结晶的结果, 也说明成脉流体的 Nb/Ta 比值由早期的低值演化到晚期的高值. 在金红石出现之前, 角闪石控制着流体中 Nb-Ta 的分配且低 $Mg^{\#}$(<75)角闪石倾向于富集 Nb, 故早期角闪岩脱水会产生低 Nb/Ta 的变质流体, 它们至少有部分被储存在岩石的裂隙或空隙内, 与岩石一起俯冲到深部. 当变质压力高于玄武岩-H_2O 体系的第二临界点压力时, 富水流体转化为具有较高 Nb/Ta 的超临界流体.

7　大陆俯冲带流体导致的氧逸度变化对微量元素分配的影响

对于变价元素, 氧逸度对元素分配行为具有强烈控制作用(Foley 等, 2000; Klemme 等 2005; Schmidt 等, 2004; Xiong 等, 2005; Mallmann 和 O'Neill, 2009). 在大陆深俯冲带, 由于俯冲壳源物质相比于地幔具有相对氧化的特征, 因此俯冲板片释放的流体可能具有较高的氧逸度, 并在交代地幔过程中改变地幔的氧化状态. Malaspina 等(2012)对于中国苏鲁地区和挪威 Bardane 受交代地幔橄榄岩的研究发现, 当俯冲带释放的流体主要为具有高氧逸度的 H_2O 和 CO_2 的混合物时, 可以提高被交代地幔楔的氧化程度.

作为变价元素的代表之一, 钒(V)是俯冲带一个重要的微量元素, 在金红石中的含量一般能达到几百甚至超过 1000 ppm. 同时, 它可以 V^{4+}, V^{3+}和 V^{5+}等不同价态存在, 因此氧逸度可能对金红石中 V 的分配产生重要影响. 在金红石中, 由于 V^{4+}与 Ti^{4+}的价态一致, 且离子半径最接近于 Ti^{4+}, 而 V^{3+}和 Ti^{4+}的离子半径差异(3.5 pm)小于 V^{5+}和 Ti^{4+}(6.5 pm), 因此金红石中 V^{4+}应该是最相容的 V 离子, 而 V^{3+}相对于 V^{5+}更相容于金红石结构中; 不同价态 V 在金红石中的相容性顺序应为 $V^{4+}>V^{3+}>V^{5+}$. 这一顺序已为实验研究所证明, Xiong 等(2005)发现, 当 V^{4+}作为主要价态出现时, V 在金红石中的分配系数 $D_V>100$; V^{3+}作为主要价态出现时, D_V 变化范围在 10~100; 而当 V^{5+}作为主要价态出现时, D_V 减少到 0.1~5.

由于 Nb 和 V 取代的都是金红石中的 Ti^{4+}的八面体位置, 更多的 V 进入金红石会导致 Nb 所能取代的 Ti^{4+}位置的减少, 因此它们之间是一种竞争性关系,

理论上更多的 V 分配进入金红石会显著地减少 Nb 在金红石中的含量. 最近 Liu 等(2014)测定了大量来自大别-苏鲁超高压俯冲带榴辉岩中金红石的微量元素组成(Nb, Ta, Zr, Hf, V 和 Cr 等), 并结合已发表的阿尔卑斯的样品(Trescolemen 和 Alpe Arami; Zack 等, 2002, 2004), 发现这些陆壳俯冲成因金红石中 Nb 和 V 在不同的氧逸度状态下表现出不同的相关性(图 6), 其相关趋势可以区分为两部分(Trend A 和 B), Trend B 明显的比 Trend A 斜率陡峭. Trend A 可以解释为陆壳俯冲过程中残留的干榴辉岩组合脱水引起的氧逸度降低, 对应氧逸度低于 QFM+1(图 6 中的 stage A). 氧逸度降低导致金红石形成环境中 $V^{4+}/\Sigma V$ 的减少, 相应地, D_V 也减少, 而 Nb 含量增加. Trend B 中较大的分散可能指示了 V 含量对较低含量的 Nb 影响较小(如<200 ppm). 这一情况也许对应于原岩经历了退变质水化作用, 提升的氧逸度导致更低的 $V^{4+}/\Sigma V$, 对应的 D_V 更低. 结合氧逸度对金红石中 V 分配的影响, Liu 等(2014)认为榴辉岩金红石中 Nb 和 V 广泛的相关性是由于氧逸度变化导致了 V 分配系数的改变, 从而间接影响了金红石中的 Nb 分配. 在高 D_V 条件下, 金红石中的 Nb 分配会受到抑制, 反之亦然. 因此, 陆壳俯冲带金红石中的 V 分配行为是氧逸度的函数, 而且这一效应不仅对 Nb 在金红石中的分配具有影响, 对 Nb-Ta 的分异也产生一定的控制作用.

8 大陆俯冲过程的 Li 同位素分馏

应用 Li 同位素来示踪与俯冲带相关过程中的水/岩交换反应是近年来地球化学研究最重要的进展之一. 在一项先行性的 Li 同位素研究中, Zack 等(2003)观察到俯冲洋壳形成的榴辉岩具有极低的 δ^7Li 值(−11‰~5‰). 基于详细的定量模拟计算, 他们认为这些亏损的同位素组成代表了岩石在经历了与俯冲过程相关的一系列水/岩相互作用之后的 Li 同位素平衡分馏的结果. 并指出, 由于 ^{7}Li 优先进入由岩石进变质脱水产生的流体相, 使得俯冲残留相(岩石)相对亏损 ^{7}Li, 因此所有俯冲带榴辉岩应该具有低 δ^7Li 值的特征. 确实, 随后的实验结果(Wunder 等, 2006)以及对自然样品的分析均证明深俯冲的榴辉岩具有极低的 δ^7Li 值(Marschall 等, 2007; Xiao 等, 2007, 2011). 但是, Marschall 等(2007)对这些极低的 δ^7Li 的成因提出了与 Zack 等(2003)完全相反的解释. 通过利用 Wunder 等(2006)的实验数据的定量计算, 他们认为俯冲过程中单纯的脱水作用导致的 Li 在流体和矿物之间的分馏最多只可以降低岩石的 δ^7Li 值 3‰; 也就是说, 取榴辉岩的原岩玄武岩的平均 δ^7Li 值为 4‰, 则脱水导致的榴辉岩的 δ^7Li 值应不低于 1‰; 因此, 他们认为榴辉岩的极低 δ^7Li 值是岩石在抬升的过程中, 由围岩向其扩散 Li 而造成的(Marschall 等, 2007),

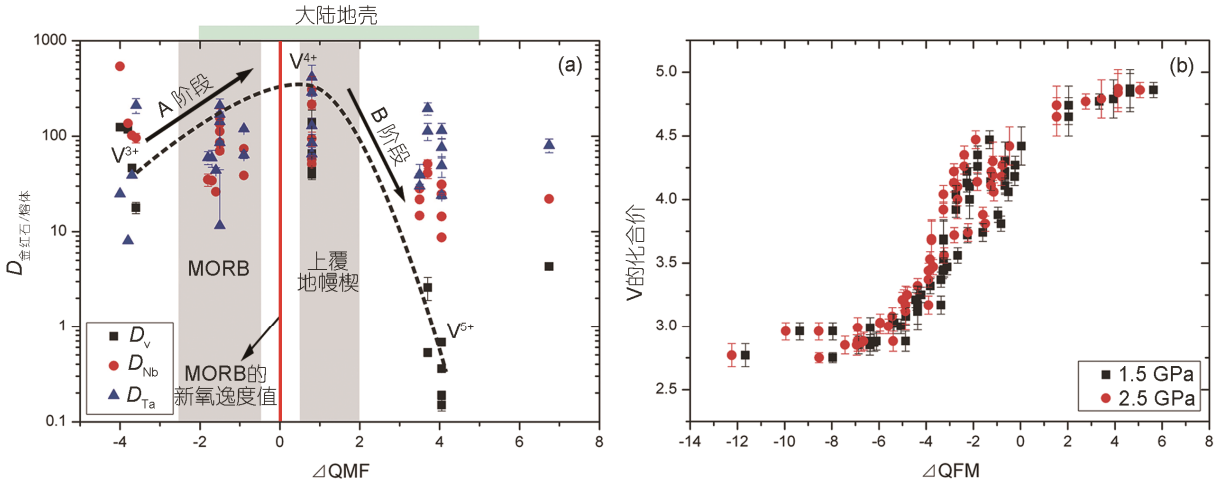

图 6 金红石和熔体间的 D_V 与氧逸度的关系图

氧逸度表达式 $\Delta\log fO_2=\log fO_{2sample}-\log fO_{2QFM}$. (a) 实验获得的 D_V 值, 数据来自文献(Schmidt 等, 2004; Xiong 等, 2005; Klemme 等, 2005; Foley 等, 2000). 上覆地幔楔和陆壳的氧逸度范围来自文献(McCammon, 2005; Parkinson 和 Arculus, 1999), MORB 的最新氧逸度参考 Cottrell 和 Kelley(2011). 虚线代表了根据晶格扭曲模型预测的 D_V 随氧逸度变化趋势(Blundy 和 Wood, 2003). (b) 不同氧逸度条件下的 V 价态, 数据来自 Sutton 等(2005). Liu 等(2014)

因为 ^{6}Li 相对于 ^{7}Li 其扩散速度要快 3‰~5‰(Richter 等, 2003; Dohmen 等, 2010). 不过, Marschall 等(2007)的观点也存在很多疑问. 首先, 目前所有发表的榴辉岩的 δ^{7}Li 平均值<–1‰, 这与玄武岩的平均 δ^{7}Li 值的差异已经超过 5‰, 特别是有些具低 δ^{7}Li 值的榴辉岩体的大小远远超出目前自然界 Li 同位素扩散所能够影响的范围. 另外这一论点也与后来越来越多的观察相矛盾. Agostini 等(2008)发现采自 Western Anatolia 系列火山岩的样品具有非常亏损的 Li 同位素组成, 其最低 δ^{7}Li 值达–8.6‰, 而且 B 同位素显示相似的变化, 因此 Marschall 等(2007)的模型不能解释他们的数据. 特别是近年来一系列有关矿物之间 Li 同位素平衡分馏的实验研究结果表明, 俯冲带变质岩的 Li 同位素组成与其矿物间 Li 的配位赋存状态密切相关(Wunder 等, 2006, 2007; Jahn 和 Wunder, 2009), 因此在俯冲带环境下, 扩散等动力学过程不是控制榴辉岩 Li 同位素组成的主要因素(Simons 等, 2010). 这些新的认识使俯冲带的 Li 同位素示踪研究进入一个新的热潮.

对于大陆俯冲带的 Li 同位素研究相对稀少, 仅有为数不多的数据发表(Marschall 等, 2007; Xiao 等, 2007, 2011). Xiao 等(2011)对采自中国大陆超深钻(CCSD)岩芯中代表了超高压榴辉岩前进变质、顶峰变质作用以及俯冲岩石抬升(退变质)作用的不同样品进行了详细的 Li, B 和其他同位素体系的综合调查. 结果表明, 在超高压岩石的不同变质阶段均可以观察到 Li 同位素的巨大分馏. Xiao 等(2011)的研究澄清了以下几个问题: (1) 在大陆俯冲带, 是板块俯冲的脱水过程而不是抬升时的动力学扩散主导了俯冲岩石的极度 Li 同位素分馏; (2) 大陆地壳俯冲到地幔深度后, 有非常显著的从俯冲板块向地幔楔的 Li 的转移, 导致地幔楔发生显著的 Li 同位素改变; (3) 在大陆深俯冲变质的不同阶段, 地球化学性质相似的 Li 和 B 显示出不同的地球化学行为, 而且矿物组合是控制 Li、B 同位素分馏的重要因素, 它们在超高压变质过程中的不同阶段完全可以表现出不同甚至相反的地球化学行为. 这一研究为解决俯冲带 Li 同位素地球化学研究领域现存的争议提供了重要证据.

最近有关 Li 同位素的实验研究和理论计算显示(Caciagi 等, 2011), 俯冲板片脱水产生的流体的密度会随着俯冲深度的增加而改变, 在低于 2.0 GPa 时流体密度小于 1.2, 表现为富集 ^{7}Li; 而在超高压条件下脱水产生的流体的密度则大于 1.2, 它很可能会富集 ^{6}Li, 即具有较低的 δ^{7}Li 值(图 7). 而流体的 Li 同位素组成发生变化主要与不同密度的流体有不同的配位数有关. Jahn 和 Wunder(2009)测定了 Li 在不同密度的流体中的配位数变化情况, 发现在流体密度在 1.0 g/cm^{3} 左右时其中的 Li 主要是 3 配位, 而随着流体密度的增加, Li 在流体中的配位数也增加; 当流体密度大于 1.2 g/cm^{3} 时, 5 和 6 配位的 Li 的数量大大增加, 流体中 Li 的平均配位数变为>4.5. 因此, 流体中 Li 的配位数的变化会引起流体与共存矿物相之间 Li 同位素分馏方向的变化, 如较低压力(<2.0 Gpa)的流体相(<4 配位)相对于绝大多数硅酸盐矿物富集 ^{7}Li, 但在压力达到 3.5 GPa 和 900℃以上时, 会相对某些矿物(如尖晶石)亏损 ^{7}Li.

按照 Caciagi 等(2011)的计算, 在超高压条件下地幔楔受到俯冲板片脱水产生的流体改造时, 其矿物与具有较低 δ^{7}Li 值的流体之间平衡分馏的结果会导致这些矿物(如橄榄石和辉石)也具有较低的 δ^{7}Li 值. 如果这一结论正确, 则表明在板块俯冲的过程中, 与俯冲板块相关的流体的 Li 同位素组成在不同的深度会有较大的变化, 因此对于受到其交代的地幔楔的 Li 同位素会有不同的影响. 这些异常的 Li 同位素特征可以在地幔条件下保存很长的时间(超过 15 亿年)

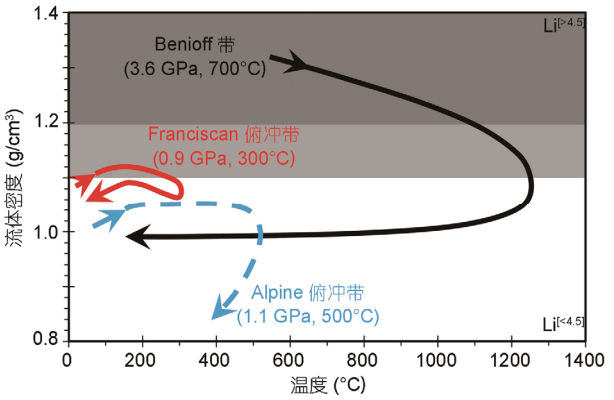

图 7　俯冲带深度(压力)与流体密度及流体中 Li 的配位数变化关系图

据 Caciagi 等(2011). Caciagi 等(2011)的实验和计算结果表明, 俯冲板片脱水产生的流体的密度会随着俯冲深度的增加而变大. 在超高压条件下脱水产生的流体的密度将大于 1.2 g/cm^{3}, 此时流体中 Li 的平均配位数会由浅部的<4.5 变为>4.5(Jahn 和 Wunder, 2009), 从而引起流体的 Li 同位素组成变轻. 当这些流体与共存的地幔矿物相之间反应时亦导致这些矿物的 δ^{7}Li 值变小. 因此预计在不同深度受到俯冲脱水流体交代的地幔楔可能有不同的 Li 同位素组成

而不被化学扩散所均一化(Vlastélic 等, 2009). 我们在最近的研究中发现(Xiao 等, 2011), 与超高压榴辉岩紧密接触的石榴橄榄岩的 δ^7Li 值为 2.4‰, 低于地幔岩石平均值(≈4‰). Tang 等(2012)发现华北东部以方辉橄榄岩为代表的古老岩石圈地幔楔受到了来自俯冲大洋板片的熔/流体改造, 因而具有较低的 δ^7Li 值(–4.0‰~–0.9‰). 这些观察似乎可以为这一论点提供佐证. 如果 Caciagi 等(2011)的结论正确, 那么理论上我们可以通过石榴橄榄岩及其矿物的 Li 同位素组成研究来限定地幔楔壳/幔相互反应发生的深度, 这一点对于了解壳/幔作用和俯冲物质再循环的尺度范围具有重要意义.

笔者及同事最近对大别-苏鲁地区的各类超高压变质岩(包括榴辉岩、片麻岩、大理岩和碰撞后花岗岩等)进行了一些 Li 同位素的研究(Xiao 等, 2007, 2011, 以及未发表数据), 分析结果表明这些岩石具有变化范围非常大的 Li 含量及同位素组成(图 8): 变沉积岩普遍具有高于 10‰的 δ^7Li 值, 最高可达 36‰, 但是 Li 的含量较低, 可能与俯冲脱水有关; 榴辉岩则普遍亏损重同位素, 其 δ^7Li 值与其他岩石相比为最低, 在–14~6 变化; 片麻岩的 Li 同位素组成介于超高压变沉积岩和榴辉岩之间, 而与花岗岩类似, 暗示花岗岩与片麻岩存在成因联系.

9 大陆俯冲带 Mg 同位素示踪

俯冲带变质过程中镁同位素的研究可以为“再循环”地壳物质镁同位素组成的特征提供制约. Li 等(2011)研究发现大别山碧溪岭榴辉岩全岩的 Mg 同位素组成(δ^{26}Mg=–0.44‰~–0.26‰)在误差范围内与“地幔值”(δ^{26}Mg=(–0.25±0.07)‰, Teng 等, 2010)基本一致, 从而与原岩辉长岩的 Mg 同位素组成之间表现为“继承”关系, 表明大陆深俯冲超高压变质过程中岩石的 Mg 同位素组成不发生显著的变化. Wang 等(2014)进一步研究了大别-苏鲁造山带及其邻区内具有不同变质等级的一系列岩石样品(包括绿片岩、角闪岩和榴辉岩), 结果显示它们的全岩 Mg 同位素组成相似, 表明陆壳俯冲过程进变质作用各个阶段中岩石的 Mg 同位素组成均不发生显著的变化. 目前文献中尚没有洋壳俯冲过程中镁同位素分馏行为的报道, 但是对热接触变质带样品的研究显示变质脱水过程中岩石 Mg 同位素组成的变化也很小. 例如, Li 等(2014)发现美国缅因州 Onawa 接触变质晕内代表一系列变质脱水反应产物的变泥质岩(样品烧失量反映脱水程度最高达到 75%)和其变质脱水前的原岩的镁同位素组成在误差范围内一致. 这些观察表明, 俯冲带变质、脱水过程中岩石 Mg 同位素组成不发生显著变化, 因此变质岩的镁同位素组成保存了其原岩特征.

尽管大陆深俯冲过程中全岩的 Mg 同位素组成变化很小, 榴辉岩中绿辉石和石榴子石之间可以发生显著的 Mg 同位素平衡分馏(Δ^{26}Mg$_{绿辉石-石榴子石}$=δ^{26}Mg$_{绿辉石}$–δ^{26}Mg$_{石榴子石}$可高达 1.65‰; Li 等, 2011; Wang 等, 2012, 2014). 造成这种矿物间 Mg 同位素平衡分馏的原因是矿物中 Mg 的配位数的差别, 即由于 Mg 在辉石中的配位数为 6 而在石榴子石中的配位数为 8, 因此辉石中 Mg–O 键的平均键能强于石榴子石中 Mg–O 键的平均键能, 从而导致两者之间 Mg 同位素交换反应达到平衡时辉石相比石榴子石显著地富集重 Mg 同位素(Li 等, 2011). 在此基础上, 可以建立“绿辉石—石榴子石 Mg 同位素地质温度计”(Li 等, 2011; Huang 等, 2013), 为俯冲过程中变质作用的温度提供新的制约手段.

由于高温部分熔融过程中 Mg 同位素不发生显著分馏(Bourdon 等, 2010; Li W Y 等, 2010; Teng 等, 2010a), 因此在俯冲过程中由不同岩石部分熔融产生的熔体预期将具有不同的 Mg 同位素组成: (1) 地幔或结晶基底熔融产生的熔体 δ^{26}Mg 值接近–0.25‰; (2) 俯冲硅酸盐沉积物熔融产生的熔体具有较重的 Mg 同

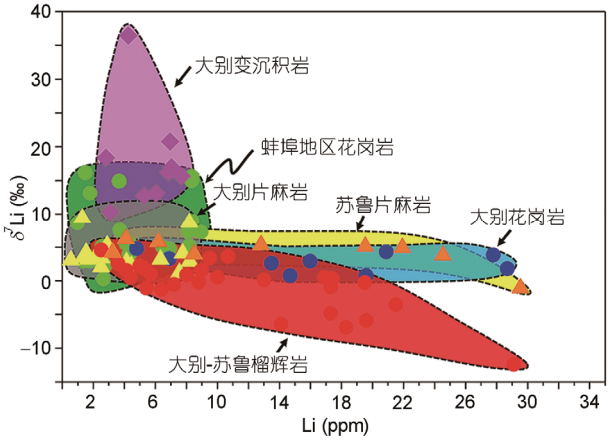

图 8 大别-苏鲁地区各类超高压岩石和中生代花岗岩的 Li vs. δ^7Li 图

数据来自 Xiao 等(2007, 2011)及未发表数据

位素组成; (3) 俯冲碳酸盐岩熔融产生的熔体具有非常轻的 Mg 同位素组成. 因此, 如果在大陆俯冲带地幔楔物质受到来自俯冲陆壳由硅酸盐沉积物或者碳酸盐岩熔融产生的熔体的交代, 地幔楔的 Mg 同位素组成会被改造并在地幔橄榄岩及其熔融产物(镁铁质火成岩)中表现出来, 可对壳/幔相互作用的认识提供重要信息. 类似地, Mg 同位素同样可以用于示踪参与大陆俯冲带壳-幔相互作用的熔体的可能来源. 最近的一些研究发现华北克拉通部分地幔橄榄岩包体和玄武岩具有较轻的 Mg 同位素组成(δ^{26}Mg 值低至 –0.60‰), 反映它们的地幔源区可能经历了俯冲的西太平洋板片所携带的碳酸盐岩熔融形成的熔体的交代(Yang 等, 2009, 2012b; Xiao 等, 2013). 这些研究提供了利用 Mg 同位素示踪俯冲带壳幔相互作用的实例.

10 问题与展望

虽然目前有关大陆俯冲带的流体和熔体的性质、成分和来源, 以及这些熔/流体对于俯冲带的质量运移和同位素分馏行为的影响已经取得了突出的进展, 但是在这一领域还存在较多的需要解决的问题. 就笔者的认识, 以下方面的工作代表了这一领域研究未来努力的方向:

(1) 相较于俯冲板片本身的岩石, 作为俯冲带壳幔相互作用研究同样重要的另一极, 有关地幔楔石榴橄榄岩的熔/流体成分及的研究过于稀少. 因此, 在进一步的工作中系统了解上覆地幔楔受到来自俯冲板块各种熔/流体交代后的记录, 查明各种熔/流体的来源以及运移过程, 将是了解大陆俯冲带深部的熔/流体活动的物理化学行为以及深部壳幔相互作用的关键.

(2) 流体包裹体是保留古俯冲带流体的唯一直接样本. 尽管在大陆深俯冲岩石折返冷却的过程中, 由于寄主矿物和流体包裹体具有不同的热力学参数, 导致大部分流体包裹体发生改造或爆裂, 但是仍然有很多的可以反映大陆深俯冲不同阶段流体成分的流体包裹体得以保存下来. 目前对于这些微小的流体包裹体(10~20 μm)的成分分析多限于传统的冷热台的方法, 应用显微分析技术(如 LA-ICPMS)来分析单个流体包裹体, 从而直接获得其成分信息仍然是一个正在发展和具有挑战性的任务. 开发对单个流体包裹体的显微分析方法并提取其成分信息将是以后俯冲带流体研究的一个重要方面.

(3) 俯冲板片脱水产生的流体是引发岩石部分熔融的重要介质, 同时脱水流体本身也在板片与地幔楔相互作用的过程中扮演了交代介质的重要角色. 系统了解俯冲过程中及俯冲物质再循环相关的富水流体, 超临界流体和含水熔体之间的关系以及它们之间可能的相互转化和各种流体出现的条件, 查明流(熔)体来源以及运移过程, 比较它们在俯冲板片本身和上覆地幔楔以及碰撞后岩浆岩体系中的异同, 能够为了解大陆俯冲带深部的熔/流体活动的物理化学行为以及深部壳幔相互作用提供重要信息.

(4) 矿物内部的微观结构, 诸如熔体包裹体、流体包裹体、多相固体包裹体以及出熔体等, 由于受到主矿物的保护, 相比于全岩和整体矿物颗粒来说更容易记录多期次的地质过程. 熔体包裹体作为矿物中包裹的残留岩浆的直接样本, 它的成分反映了被结晶矿物捕获前的岩浆成分, 因此可以提供对母岩浆非常有价值的信息, 包括结晶温度, 冷却过程中的相转变系列, 以及母岩浆的成分和挥发份的种类等对于熔体包裹体, 特别是较大尺寸的(如几十微米直径)包裹体, 它们总体上能够反映被捕获前的熔体成分. 传统的熔体包裹体分析方法, 是运用加热台进行高温加热使熔体包裹体发生重熔, 以了解其岩浆产生的最低熔融温度, 但限于分析技术, 对于其成分的了解几乎不可能. 这也使得熔体包裹体的地质应用受到了很大的限制. 而近年来现代微区分析技术特别是激光熔样技术的开发和发展, 使得了解自然样品中单个熔体包裹体的主量成分和微量元素特征成为可能. 因此, 利用现代微束(micro-beam; 如激光、离子探针等)分析技术, 通过熔体包裹体来研究俯冲隧道中板片与地幔楔之间熔体成因和成分演化以及熔/流体交代过程, 必将为了解俯冲带壳幔相互作用提供重要信息.

(5) 传统稳定同位素研究是示踪俯冲带流体成因的重要手段(Zheng 等, 2009), 也必将继续发挥重要作用. 如何通过直接提取与大陆深俯冲相关的流体包裹体中的 H, O 等同位素的信息, 是俯冲带流体研究的一个值得努力的重要方向. 同时, 非传统稳定同位素的地质应用是近年来地球化学最重要的进展之一, 最新的研究已经显示了它们可以作为俯冲带相关过程中的水/岩交换反应、壳幔相互作用以及俯冲

物质地幔再循环等重要地质过程的“示踪剂”; 随着各种分析方法的开发, 非传统稳定同位素已经成为俯冲带研究的重要手段, 同时也将是今后地球化学示踪领域最有生命力的研究方向之一.

(6) 尽管各种超高压地体(岩石)中的脉体的成分不能直接反映俯冲带流体的成分而只是反映了各种挥发分逃逸之后的残留相的特征, 但是对于这些脉体的研究仍然能够对俯冲带流体的了解提供非常重要的信息(如 Zhang 等, 2008). 因此, 加强对各种脉体的流体包裹体、稳定同位素及矿物成因学的研究, 将为俯冲带流体研究做出重要贡献.

(7) 有关俯冲带氧逸度变化对于变价元素分配行为的控制目前所知有限. 板块俯冲过程中, 脱水反应会导致残留相向氧逸度降低的方向演化, 而在折返过程中可能由于水化的因素导致板片内部氧逸度升高, 这样一种氧逸度的变化很可能会导致变价元素及其地球化学性质相近的其他元素分配系数的变化, 然而目前为止仍然是一个所知有限的领域, 这一方面的深入研究可能会成为将来地球化学研究的一个热点.

致谢 感谢审稿人和郑永飞主编详细而有帮助的评审意见, 使本文得以更加完善.

参考文献

陈意, 叶凯, 苏斌, 郭顺, 刘景波. 2013. 大别-苏鲁造山带橄榄岩的变质和交代过程. 科学通报, 58: 2294–2299

肖益林, 黄建, 刘磊, 李东永. 2011. 金红石: 重要的地球化学信息库. 岩石学报, 27: 398–416

郑永飞, 赵子福, 陈伊翔. 2013. 大陆俯冲隧道过程: 大陆碰撞过程中的板块界面相互作用. 科学通报, 58: 2233–2239

Abers G A, Nakajima J, van Keken P E, Kita S, Hacker B R. 2013. Thermal-petrological controls on the location of earthquakes within subducting plates. Earth Planet Sci Lett, 369: 178–187

Agostini S, Ryan J G, Tonarini S, Innocenti F. 2008. Drying and dying of a subducted slab: Coupled Li and B isotope variations in Western Anatolia Cenozoic Volcanism. Earth Planet Sci Lett, 272: 139–147

Ague J J, Nicolescu S. 2014. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. Nat Geosci, 7: 355–360

Alt J, Burdett J. 1992. Sulfur in Pacific deep-sea sediments (Leg 129) and implications for cycling of sediment in subduction zones. Proc ODP Sci Res. 283–294

Alt J C. 1995. Sulfur isotopic profile through the oceanic crust: Sulfur mobility and seawater-crustal sulfur exchange during hydrothermal alteration. Geology, 23: 585–588

Alt J C, Anderson T F, Bonnell L. 1989. The geochemistry of sulfur in a 1.3 km section of hydrothermally altered oceanic crust, DSDP Hole 504B. Geochim Cosmochim Acta, 53: 1011–1023

Alt J C, Garrido C J, Shanks W, Turchyn A, Padrón-Navarta J A, Sánchez-Vizcaíno V L, Pugnaire M T G, Marchesi C. 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. Earth Planet Sci Lett, 327: 50–60

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

Aulbach S, O'Reilly S Y, Pearson N J. 2011. Constraints from eclogite and MARID xenoliths on origins of mantle Zr/Hf-Nb/Ta variability. Contrib Mineral Petrol, 162: 1047–1062

Auzanneau E, Vielzeuf D, Schmidt M. 2006. Experimental evidence of decompression melting during exhumation of subducted continental crust. Contrib Mineral Petrol, 152: 125–148

Barth M, McDonough W F, Rudnick R L. 2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. Chem Geol, 165: 197–213

Beaumont C, Jamieson R A, Butler J P, Warren C J. 2009. Crustal structure: A key constraint on the mechanism of ultra-high-pressure rock exhumation. Earth Planet Sci Lett, 287: 116–129

Bebout G E. 2007. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones. Earth Planet Sci Lett, 260: 373–393

Bebout G E, Marilyn L F, Cartigny P. 2013a. Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. Elements, 9: 333–338

Bebout G E, Agard P, Kobayashi K, Moriguti T, Nakamura E. 2013b. Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP suites. Chem Geol, 342: 1–20

Behn M D, Kelemen P B, Hirth G, Hacker B R, Massonne H J. 2011. Diapirs as the source of the sediment signature in arc lavas. Nat Geosci, 4: 641–646

Beinlich A, Klemd R, John T, Gao J. 2010. Trace-element mobilization during Ca-metasomatism along a major fluid conduit: Eclogitization of blueschist as a consequence of fluid-rock interaction. Geochim Cosmochim Acta, 74: 1892–1922

Berkesi M, Guzmics T, Szabó C, Dubessy J, Bodnar R J, Hidas K, Ratter K. 2012. The role of CO_2-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. Earth Planet Sci Lett, 331: 8–20

Blundy J, Cashman K, Humphreys M. 2006. Magma heating by decompression-driven crystallization beneath and esite volcanoes. Nature, 443: 76–80

Blundy J, Wood B. 2003. Partitioning of trace elements between crystals and melts. Earth Planet Sci Lett, 210: 383–397
Bourdon B, Tipper E T, Fitoussi C, Stracke A. 2010. Chondritic Mg isotope composition of the Earth. Geochim Cosmochim Acta, 74: 5069–5083
Bromiley G D, Pawley A R. 2003. The stability of antigorite in the systems MgO-SiO_2-H_2O (MSH) and MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (MASH): The effects of Al^{3+} substitution on high-pressure stability. Am Mineral, 88: 99–108
Brovarone V A, Alard O, Beyssac O, Martin L, Picatto M. 2014. Lawsonite metasomatism and trace element recycling in subduction zones. J Metamorph Geol, 32: 489–514
Burton M R, Sawyer G M, Granieri D. 2013. Deep carbon emissions from volcanoes. Rev Mineral Geochem, 75: 323–354
Caciagli N, Brenan J, McDonough W F, Phinney D. 2011. Mineral-fluid partitioning of lithium and implications for slab-mantle interaction. Chem Geol, 280: 384–398
Canfield D E. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. Am J Sci, 304: 839–861
Carmichael I. 2002. The andesite aqueduct: Perspectives on the evolution of intermediate magmatism in west-central (105–99°W) Mexico. Contrib Mineral Petrol, 143: 641–663
Cartigny P, Marty B. 2013. Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere-Crust-Mantle Connection. Elements, 9: 359–364
Cervantes P, Wallace P. 2003. Magma degassing and basaltic eruption styles: A case study of ~2000 year BP Xitle volcano in central Mexico. J Volcanol Geotherm Res, 120: 249–270
Chen R X, Zheng Y F, Gong B. 2011. Mineral hydrogen isotopes and water contents in ultrahigh-pressure metabasite and metagranite: Constraints on fluid flow during continental subduction-zone metamorphism. Chem Geol, 281: 103–124
Chen Y X, Zheng Y F, Hu Z. 2013a. Petrological and zircon evidence for anatexis of UHP quartzite during continental collision in the Sulu orogen. J Metamorph Geol, 31: 389–413
Chen Y, Ye K, Wu Y W, Guo S, Su B, Liu J B. 2013b. Hydration and dehydration in the lower margin of a cold mantle wedge: Implications for crust-mantle interactions and petrogeneses of arc magmas. Int Geol Rev, 55: 1506–1522
Chopin C. 1984. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: A first record and some consequences. Contrib Mineral Petrol, 86: 107–118
Clarke G, Powell R, Fitzherbert J. 2006. The lawsonite paradox: A comparison of field evidence and mineral equilibria modelling. J Metamorph Geol, 24: 715–725
Cloos M, Shreve R L. 1988a. Subduction-channel model of prism accretion, mélange formation, sediment subduction, and subduction erosion atconvergent plate margins: 1, Background and description. Pure Appl Geophys, 128: 455–500
Cloos M, Shreve R L. 1988b. Subduction-channel model of prism accretion, mélange formation, sediment subduction, and subduction erosion at convergent plate margins: 2, Implications and discussion. Pure Appl Geophys, 128: 501–505
Connolly J. 2005. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. Earth Planet Sci Lett, 236: 524–541
Cooper L B, Ruscitto D M, Plank T, Wallace P J, Syracuse E M, Manning C E. 2012. Global variations in H_2O/Ce: 1. Slab surface temperatures beneath volcanic arcs. Geochem Geophys Geosyst, 13, doi: 10.1029/2011GC003902
Cottrell E, Kelley K A. 2011. The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. Earth Planet Sci Lett, 305: 270–282
Crerar D, Wood S, Brantley S, Bocarsly A. 1985. Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. Can Mineral, 23: 333–352
Davies J H, Stevenson D J. 1992. Physical model of source region of subduction zone volcanics. J Geophys Res, 97: 2037–2070
Defant M J, Drummond M S. 1990. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. Nature, 347: 662–665
Deschamps F, Godard M, Guillot S, Hattori K. 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. Lithos, 178: 96–127
Dobrzhinetskaya L F, Green II H W, Wang S. 1996. Alpe Arami: A pridotite massif from depths of more than 300 kilometers. Science, 271: 1841–1845
Dohmen R, Kasemann S A, Coogan L, Chakraborty S. 2010. Diffusion of Li in olivine. Part I: Experimental observations and a multi species diffusion model. Geochim Cosmochim Acta, 74: 274–292
Dvir O, Pettke T, Fumagalli P, Kessel R. 2011. Fluids in the peridotite-water system up to 6 GPa and 800°C: New experimental constrains on dehydration reactions. Contrib Mineral Petrol, 161: 829–844
Eggler D H, Burnham C W. 1984. Solution of H_2O in diopside melts—A thermodynamic model. Contrib Mineral Petrol, 85: 58–66
Enami M, Liou J G, Mattinson C G. 2004. Epidote minerals in high *P*/*T* metamorphic terranes: Subduction zone and high- to ultrhigh-pressure metamorphism. Rev Mineral Geochem, 56: 347–398
Ernst W, Tsujimori T, Zhang R, Liou J G. 2007. Permo-Triassic collision, subduction-zone metamorphism, and tectonic exhumation along the East Asian continental margin. Annu Rev Earth Planet Sci, 35: 73–110
Ferrando S, Frezzotti M, 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
Foley S F, Barth M G, Jenner G A. 2000. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. Geochim Cosmochim Acta, 64: 933–938
Foley S, Tiepolo M, Vannucci R. 2002. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones. Nature, 417: 837–840
Frezzotti M, Selverstone J, Sharp Z, 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, Tecce F, Castelli D. 2012. Water content and nature of solutes in shallow-mantle fluids from fluid inclusions. Earth Planet Sci Lett, 351: 70–83
Fu B, Touret J L R, Zheng Y F. 2001. Fluid inclusions in coesite-bearing eclogites and jadeite quartzite at Shuanghe, Dabie Shan (China). J Metamorph Geol, 19: 531–547
Fu B, Touret J L, Zheng Y F, Jahn B M. 2003. Fluid inclusions in granulites, granulitized eclogites and garnet clinopyroxenites from the Dabie-Sulu terranes, eastern China. Lithos, 70: 293–319
Fumagalli P, Poli S. 2005. Experimentally determined phase relations in hydrous peridotites to 6.5 GPa and their consequences on the dynamics of subduction zones. J Petrol, 46: 555–578
Fumagalli P, Zanchetta S, Poli S. 2009. Alkali in phlogopite and amphibole and their effects on phase relations in metasomatized peridotites: A high-pressure study. Contrib Mineral Petrol, 158: 723–737
Gaetani G A, Grove T L. 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. Contrib Mineral Petrol, 131: 323–346
Gaetani G A, Grove T L. 2003. Experimental constraints on melt generation in the mantle wedge. In: Eiler J, ed. Inside the Subduction Factory. Washington D C: AGU Geophysical Monograph Series. 107–134
Gao J, John T, Klemd R, Xiong X M. 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
Gao X Y, Zheng Y F, Chen Y X. 2012. Dehydration melting of ultrahigh-pressure eclogite in the Dabie orogen: Evidence from multiphase solid inclusions in garnet. J Metamorph Geol, 30: 193–212
Gao X Y, Zheng Y F, Chen Y X, Hu Z. 2013. Trace element composition of continentally subducted slab-derived melt: Insight from multiphase solid inclusions in ultrahigh-pressure eclogite in the Dabie orogen. J Metamorph Geol, 31: 453–468
Gill J B. 1981. Geophysical Setting of Volcanism at Convergent Plate Boundaries, Orogenic Andesites and Plate Tectonics. Berlin: Springer. 44–63
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 D H, Hibberson W O, Kovács I, Rosenthal A. 2010. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary. Nature, 467: 448–451
Grove T L, Chatterjee N, Parman S W, Médard E. 2006. The influence of H_2O on mantle wedge melting. Earth Planet Sci Lett, 249: 74–89
Grove T L, Elkins-Tanton LT, Parman S W, Chatterjee N, Müntener O, Gaetani G A. 2003. Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. Contrib Mineral Petrol, 145: 515–533
Grove T L, Till C B, Krawczynski M. 2012. The role of H_2O in subduction zone magmatism. Annu Rev Earth Planet Sci, 40: 413–439
Gorman P J, Kerrick D, Connolly J. 2006. Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs. Geochem Geophys Geosyst, 7, doi: 10.1029/2005GC001125
Guillot S, Hattori K, Agard P, Schwartz S, Vidal O. 2009. Exhumation processes in oceanic and continental subduction contexts: A review. In: Lallemand S, Funiciello F, eds. Subduction Zone Geodynamics. Berlin: Springer-Verlag. 175–205
Guo S, Ye K, Chen Y, Liu J B, Mao Q, Ma Y G. 2012. Fluid-rock interaction and element mobilization in UHP metabasalt: Constraints from an omphacite-epidote vein and host eclogites in the Dabie orogen. Lithos, 136: 145–167
Hack A C, Thompson A B. 2011. Density and viscosity of hydrous magmas and related fluids and their role in subduction zone processes. J Petrol, 52: 1333–1362
Hacker B R. 2008. H_2O subduction beyond arcs. Geochem Geophs Geosyst, 9, doi: 10.1029/2007GC001707
Hauri E H, Wagner T P, Grove T L. 1994. Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace-elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. Chem Geol, 117: 149–166
Hermann J, Martin L. 2012. CO_2 analysis in high-pressure melts and implications for carbon recycling in subduction zones. EGU General Assembly Conference Abstracts. 3800
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, Rubatto D. 2014. Subduction of continental crust to mantle depth: Geochemistry of ultrahigh-pressure rocks. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Vol 4. 309–340
Hermann J, Spandler C J. 2008. Sediment melts at sub-arc depths: An experimental study. J Petrol, 49: 717–740
Hermann J, Rubatto D, Korsakov A, Shatsky V S. 2001. Multiple zircon growth during fast exhumation of diamondiferous, deeply subducted continental crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan). Contrib Mineral Petrol, 141: 66–82
Hermann J, Spandler C, Hack A, Korsakov A V. 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
Hermann J, Zheng Y F, Rubatto D. 2013. Deep fluids in subducted continental crust. Elements, 9: 281–287
Hirose K. 1997. Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of CO_2 in alkali-basalt magma generation. Geophys Res Lett, 24: 2837–2840
Hirose K, Kawamoto T. 1995. Hydrous partial melting of iherzolite at 1 GPa-the effect of H_2O on the genesis of basaltic magmas. Earth Planet Sci Lett, 133: 463–473
Honma H, Itihara Y. 1981. Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granitic rocks. Geochim Cosmochim Acta, 45: 983–988
Huang F, Chen L J, Wu Z Q, Wang W. 2013. First-principles calculations of equilibrium Mg isotope fractionations between garnet,

clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for Mg isotope thermometry. Earth Planet Sci Lett, 367: 61–70
Huang J, Xiao Y L, Gao Y J, Hou Z H, Wu W P. 2012a. Nb-Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: Constraints from UHP eclogites- and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, Central-Eastern China. J Metamorph Geol, 30: 821–842
Huang J, Xiao Y L. 2015. Element mobility in mafic and felsic ultrahigh pressure metamorphic rocks from the South Dabie orogen, China: Insights into supercritical fluids in continental subduction zones. Int Geol Rev, 57: 1103–1129
Jarrard R D. 2003. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium. Geochem Geophs Geosyst, 4, doi: 10.1029/2002GC000392
Jégo S, Dasgupta R. 2013. Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. Geochim Cosmochim Acta, 110: 106–134
Jégo S, Dasgupta R. 2014. The fate of sulfur during fluid-present melting of subducting basaltic crust at variable oxygen fugacity. J Petrol, 55: 1019–1050
Jahn S, Wunder B. 2009. Lithium speciation in aqueous fluids at high *P* and *T* studied by ab initio molecular dynamics and consequences for Li-isotope fractionation between minerals and fluids. Geochim Cosmochim Acta, 73: 5428–5434
John T, Klemd R, Gao J, Garbe-Schönberg C D. 2008. Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogites-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). Lithos, 103: 1–24
John T, Schenk V. 2006. Interrelations between intermediate-depth earthquakes and fluid flow within subducting oceanic plates: Constraints from eclogite facies pseudotachylytes. Geology, 34: 557–560
Kawamoto T, Kanzaki M, Mibe K, Matsukage K N, Ono S. 2012. Separation of supercritical slab-fluids to form aqueous fluid and melt components in subduction zone magmatism. Proc Natl Acad Sci USA, 109: 18695–18700
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, Rilling J L, Parmentier E, Mehl L, Hacker B R. 2003. Thermal structure due to solid-state flow in the mantle wedge beneath arcs. Inside the subduction factory. Geophys Monograph, 138: 293–311
Kelley K A, Plank T, Ludden J, Staudigel H. 2003. Composition of altered oceanic crust at ODP Sites 801 and 1149. Geochem Geophs Geosyst, 4, doi: 10.1029/2002GC000435
Kennedy G, Wasserburg G, Heard H, Newton R. 1962. The upper three phase region in the system SiO_2-H_2O. Am J Sci, 260: 501–521
Kerrick D, Connolly J. 2001. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. Earth Planet Sci Lett, 189: 19–29
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, Thompson A. 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
Klemme S, Prowatke S, Hametner K, Günther D. 2005. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2361–2371
Klimm K, Blundy J D, Green T H. 2008. Trace element partitioning and accessory phase saturation during H_2O-saturated melting of basalt with implications for subduction zone chemical fluxes. J Petrol, 49: 523–553
Krawczynski. 2011. Experimental studies of melting and crystallization processes in planetary interiors. Doctoral Dissertation. Massachusetts Institute of Technology. 202
Krawczynski M J, Grove T L, Behrens H. 2012. Amphibole stability in primitive arc magmas: Effects of temperature, H_2O content, and oxygen fugacity. Contrib Mineral Petrol, 164: 317–339
Kushiro K. 1990. Partial melting of mantle wedge and evolution of island arc crust. J Geophys Res, 95: 15929–15939
Labrousse L, Prouteau G, Ganzhorn A C. 2011. Continental exhumation triggered by partial melting at ultrahigh pressure. Geology, 39: 1171–1174
Li W Y, Teng F Z, Ke S, Rudnick R L, Gao S, Wu F Y, Chappell B W. 2010. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. Geochim Cosmochim Acta, 74: 6867–6884
Li W Y, Teng F Z, Wing B A, Xiao Y L. 2014. Limited magnesium isotope fractionation during metamorphic dehydration in metapelites from the Onawa contact aureole, Maine. Geochem Geophys Geosyst, 15: 408–415
Li W Y, Teng F Z, Xiao Y L, Huang J. 2011. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in eclogite from the Dabie orogen, China. Earth Planet Sci Lett, 304: 224–230
Li X P, Zheng Y F, Wu Y B, Chen F, Gong B, Li Y L. 2004. Low-T eclogite in the Dabie terrane of China: Petrological and isotopic constraints on fluid activity and radiometric dating. Contrib Mineral Petrol, 148: 443–470
Liu F L, Robinson P T, Liu P H. 2012. Multiple partial melting events in the Sulu UHP terrane: Zircon U-Pb dating of granitic leucosomes within amphibolite and gneiss. J Metamorph Geol, 30: 887–906
Liu L, Xiao Y L, Aulbach S, Li D Y, Hou Z H. 2014. Vanadium and niobium behavior in rutile as a function of oxygen fugacity: Evidence from natural samples. Contrib Mineral Petrol, 167: 1026
Liu X W, Jin Z M, Green H W. 2007. Clinoenstatite exsolution in diopsidic augite of Dabieshan: Garnet peridotite from depth of 300 km. Am Mineral 92: 546–552
Liu Y C, Gu X F, Rolfo F, Chen Z Y. 2011. Ultrahigh-pressure metamorphism and multistage exhumation of eclogite of the Luotian dome, North Dabie Complex Zone (central China): Evidence from mineral inclusions and decompression textures. J Asian Earth Sci, 42: 607–617

López Sánchez-Vizcaíno V, Gómez-Pugnaire M T, Garrido C J, Padrón-Navarta J A, Mellini M. 2009. Breakdown mechanisms of titanclinohumite in antigorite serpentinite (Cerro del Almirez massif, S. Spain): A petrological and TEM study. Lithos, 107: 216–226

Malaspina N, Hermann J, Scambelluri M. 2009. Fluid/mineral interaction in UHP garnet peridotite. Lithos, 107: 38–52

Malaspina N, Hermann J, Scambelluri M, Compagnoni R. 2006. Multistage metasomatism in ultrahigh-pressure mafic rocks from the North Dabie Complex (China). Lithos, 90: 19–42

Malaspina N, Tumiati S. 2012. The role of C-O-H and oxygen fugacity in subduction-zone garnet peridotites. Eur J Mineral, 24: 607–618

Mallmann G, O'Neill H S C. 2009. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). J Petrol, 50: 1765–1794

Manning C E. 1994. The solubility of quartz in H_2O in the lower crust and upper-mantle. Geochim Cosmochim Acta, 58: 4831–4839

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. 2013. The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and uppermantle conditions: Experimental and theoretical constraints. Rev Mineral Geochem, 75: 109–148

Marschall H R, Dohmen R, Ludwig T. 2013. Diffusion-induced fractionation of niobium and tantalum during continental crust formation. Earth Planet Sci Lett, 375: 361–371

Marschall H R, Schumacher J. 2012. Arc magmas sourced from melange diapirs in subduction zones. Nat Geosci, 5: 862–867

Marschall H R, von Strandmann P A P, Seitz H M, Elliott T, Niu Y L. 2007. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. Earth Planet Sci Lett, 262: 563–580

Martin L, Hermann J, Gauthiez-Putallaz L, Whitney D, Vitale Brovarone A, Fornash K, Evans N. 2014. Lawsonite geochemistry and stability—Implication for trace element and water cycles in subduction zones. J Metamorph Geol, 32: 455–478

McCammon C. 2005. The paradox of mantle redox. Science, 308: 807–808

Médard E, Grove T L. 2006. Early hydrous melting and degassing of the Martian interior. J Geophys Res, 111, doi: 10.1029/2006JE002742

Mibe K, Chou I M, Bassett W. 2008. *In situ* Raman spectroscopic investigation of the structure of subduction-zone fluids. J Geophys Res, 113, doi: 10.1029/2007JB005179

Mibe K, Fujii T, Yasuda A. 2002. Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. Geochim Cosmochim Acta, 66: 2273–2285

Mibe K, Kawamoto T, Matsukage K N, Fei Y, Ono S. 2011. Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. Proc Natl Acad Sci USA, 108: 8177–8182

Münker C, Pfänder J A, Weyer S, Büchl A, Kleine T, Mezger K. 2003. Evolution of planetary cores and the earth-moon system from Nb/Ta systematics. Science, 301: 84–87

Padrón-Navarta J A, Sánchez-Vizcaíno V L, Garrido C J, Gómez-Pugnaire M T. 2011. Metamorphic record of high-pressure dehydration of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite in a subduction setting (Cerro del Almirez, Nevado-Filábride Complex, Southern Spain). J Petrol, 52: 2047–2078

Pfänder J A, Münker C, Stracke A, Mezger K. 2007. Nb/Ta and Zr/Hf in ocean island basalts—Implications for crust-mantle differentiation and the fate of Niobium. Earth Planet Sci Lett, 254: 158–172

Paillat O, Elphick S, Brown W. 1992. The solubility of water in $NaAlSi_3O_8$ melts—A reexamination of AB-H_2O phase-relationships and critical-behavior at high-pressures. Contrib Mineral Petrol, 112: 490–500

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

Parkinson I J, Arculus R J. 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites. Chem Geol, 160: 409–423

Parman S W, Grove T L. 2004. Harzburgite melting with and without H_2O: Experimental data and predictive modeling. J Geophys Res, 109, doi: 10.1029/2003JB002566

Pawley A. 2003. Chlorite stability in mantle peridotite: The reaction clinochlore+enstatite=forsterite+pyrope+H_2O. Contrib Mineral Petrol, 144: 449–456

Peacock S M. 1990. Fluid processes in subduction zones. Science, 248: 329–337

Plank T, Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem Geol, 145: 325–394

Plank T, Cooper L B, Manning C E. 2009. Emerging geothermometers for estimating slab surface temperatures. Nat Geosci, 2: 611–615

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

Prouteau G, Scaillet B. 2013. Experimental constraints on sulphur behaviour in subduction zones: Implications for TTG and adakite production and the global sulphur cycle since the Archean. J Petrol, 54: 183–213

Prouteau G, Scaillet B, Pichavant M, Maury R. 2001. Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. Nature, 410: 197–200

Rapp R P, Watson E B. 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8–32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. J Petrol, 36: 891–931

Rapp R P, Shimizu N, Norman M D. 2003. Growth of early continental crust by partial melting of eclogite. Nature, 425: 605–609

Richter F. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. Geochim Cosmochim Acta, 67: 3905–3923

Richter F M, McKenzie D P. 1978. Simple plate models of mantle convection. J Geophys, 44: 441–471

Rudnick R L, Barth M, Horn I, McDonough W F. 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle.

Science, 287: 278–281
Saffer D M, Tobin H J. 2011. Hydrogeology and mechanics of subduction zone forearcs: Fluid flow and pore pressure. Annu Rev Earth Planet Sci, 39: 157–186
Scambelluri M, Piccardo G B, Philippot P, Robbiano A, Negretti L. 1997. High salinity fluid inclusions formed from recycled seawater in deeply subducted alpine serpentinite. Earth Planet Sci Lett, 148: 485–499
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, 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
Sheng Y M, Xia Q K, Dallai L, Yang X Z, Hao Y T. 2007. H_2O contents and D/H ratios of nominally anhydrous minerals from ultrahigh-pressure eclogites of the Dabie orogen, eastern China. Geochim Cosmochim Acta, 71: 2079–2103
Shreve R L, Cloos M. 1986. Dynamics of sediment subduction, mélange formation, and prism accretion. J Geophys Res, 91: 10229–10245
Simon A C, Ripley E M. 2011. The role of magmatic sulfur in the formation of ore deposits. Rev Mineral Geochem, 73: 513–578
Simons K K, Harlow G E, Brueckner H K, Goldstein S L, Sorensen S S, Hemming N G, Langmuir C H. 2010. Lithium isotopes in Guatemalan and Franciscan HP-LT rocks: Insights into the role of sediment-derived fluids during subduction. Geochim Cosmochim Acta, 74: 3621–3641
Sinogeikin S V, Schilling F R, Bass J D. 2000. Single crystal elasticity of lawsonite. Am Mineral, 85: 1834–1837
Sisson T W, Grove T L. 1993. Temperatures and H_2O contents of low-MgO high-alumina basalts. Contrib Mineral Petrol, 113: 167–184
Sisson T W, Layne G D. 1993. H_2O in basalt and basaltic andesite glass inclusions from 4 subduction-related volcanos. Earth Planet Sci Lett, 117: 619–635
Skora S, Blund J. 2010. High-pressure hydrous phase relations of radiolarian clay and implications for the involvement of subducted sediment in arc magmatism. J Petrol, 51: 2211–2243
Smith D C. 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. Nature, 310: 641–644
Sobolev N V, Shatsky V S. 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: A new environment for diamond formation. Nature, 343: 742–746
Spandler C, Pirard C. 2013. Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review. Lithos, 170: 208–223
Spandler C, Hermann J. 2006. High-pressure veins in eclogite from New Caledonia and their significance for fluid migration in subduction zones. Lithos, 89: 135–153
Spandler C, Mavrogenes J, Hermann J. 2007. Experimental constraints on element mobility from subducted sediments using high-*P* synthetic fluid/melt inclusions. Chem Geol, 239: 228–249
Spandler C, Pettke T, Rubatto D. 2011. Internal and external fluid sources for eclogite-facies veins in the Monviso Meta-ophiolite, Western Alps: Implications for fluid flow in subduction zones. J Petrol, 52: 1207–1236
Stalder R, Ulmer P, Thompson A, Günther D. 2001. High pressure fluids in the system $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ under upper mantle conditions. Contrib Mineral Petrol, 140: 607–618
Sun H, Xiao Y L, Gao Y J, Lai J Q, Hou Z H, Wang Y Y. 2013. Fluid and melt inclusions in the Mesozoic Fangcheng basalt from North China Craton: Implications for magma evolution and fluid/melt-peridotite reaction. Contrib Mineral Petrol, 165: 885–901
Sutton S, Karner J, Papike J, Delaney J, Shearer C, Newville M, Eng P, Rivers M, Dyar M. 2005. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2333–2348
Syracuse E M, van Keken P, Abers G A. 2010. The global range of subduction zone thermal models. Phys Earth Planet Inter, 183: 73–90
Tang Y J, Zhang H F, Deloule E, Su B X, Ying J F, Xiao Y, Hu Y. 2012. Slab-derived lithium isotopic signatures in mantle xenoliths from northeastern North China Craton. Lithos, 149: 79–90
Tatsumi Y, Eggins S. 1995. Subduction Zone Magmatism, 1. Cambridge: Blackwell Science
Tatsumi Y, Hamilton D, Nesbitt R. 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. J Volcanol Geotherm Res, 29: 293–309
Teng F Z, Li W Y, Ke S, Marty B, Dauphas N, Huang S, Wu F Y, Pourmand A. 2010a. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites. Geochim Cosmochim Acta, 74: 4150–4166
Thorkelson D J, Breitsprecher K. 2005. Partial melting of slab window margins: Genesis of adakitic and non-adakitic magmas. Lithos, 79: 25–41
Tiepolo M, Vannucci R, Oberti R, Foley S, Bottazzi P, Zanetti A. 2000. Nb and Ta incorporation and fractionation in titanian pargasite and kaersutite: Crystal-chemical constraints and implications for natural systems. Earth Planet. Sci Lett, 176: 185–201
Till C B, Grove T L, Withers A C. 2012. The beginnings of hydrous mantle wedge melting. Contrib Mineral Petrol, 163: 669–688
Tomlinson E L, Mueller W, Eimf. 2009. A snapshot of mantle metasomatism: Trace element analysis of coexisting fluid (LA-ICP-MS) and silicate (SIMS) inclusions in fibrous diamonds. Earth Planet Sci Lett, 279: 362–372
Trommsdorff V, Sánchez-Vizcaíno V L, Gomez-Pugnaire M, Müntener O. 1998. High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. Contrib Mineral Petrol, 132: 139–148
Tsay A, Zajacz Z, Sanchez-Valle C. 2014. Efficient mobiliztion and fractionation of rare-earth elements by aqueous fluids upon slab dehydration. Earth Planet Sci Lett, 398: 101–112
Tsujimori T, Ernst W. 2013. Lawsonite blueschists and lawsonite eclogites as proxies for palaeo-subduction zone processes: A review. J Metamorph Geol, 32: 437–454
Tsujimori T, Sisson V B, Liou J G, Harlow G E, Sorensen S S. 2006. Very-low-temperature record of the subduction process: A review of worldwide lawsonite eclogites. Lithos, 92: 609–624

Ulmer P, Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 268: 858–861
van Keken P E, Kiefer B, Peacock S M. 2002. High-resolution models of subduction zones: Implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle. Geochem Geophy Geosy, 3, doi: 10.1029/2001GC000256
Vigouroux N, Wallace P J, Williams-Jones G, Kelley K, Kent A J, Williams-Jones A E. 2012. The sources of volatile and fluid-mobile elements in the Sunda arc: A melt inclusion study from Kawah Ijen and Tambora volcanoes, Indonesia. Geochem Geophys Geosyst, doi: 10.1029/2012GC004192
Vlastélic I, Koga K, Chauvel C, Jacques G, Télouk P. 2009. Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HIMU-lavas from Rurutu Island, Austral Chain. Earth Planet Sci Lett, 286: 456–466
Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. J Volcanol Geotherm Res, 140: 217–240
Wallace P J, Edmonds M. 2011. The sulfur budget in magmas: Evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. Rev Mineral Geochem, 73: 215–246
Wallis S, Tsuboi M, Suzuki K, Fanning M, Jiang L, Tanaka T. 2005. Role of partial melting in the evolution of the Sulu (eastern China) ultra high-pressure terrane. Geology, 33: 129–132
Wang S J, Teng F Z, Li S G, Hong J A. 2014. Magnesium isotopic systematic of mafic rocks during continental subduction. Geochim Cosmochim Acta, 143: 34–48
Wang S J, Teng F Z, Williams H M, Li S G. 2012. Magnesium isotopic variations in cratonic eclogites: Origins and implications. Earth Planet Sci Lett, 359: 219–226
Webster J D, Botcharnikov R E. 2011. Distribution of sulfur between melt and fluid in SOHC-Cl-bearing magmatic systems at shallow crustal pressures and temperatures. Rev Mineral Geochem, 73: 247–283
Wei C, Clarke G. 2011. Calculated phase equilibria for MORB compositions: A reappraisal of the metamorphic evolution of lawsonite eclogite. J Metamorph Geol, 29: 939–952
Whitney D L, Davis, P B. 2006. Why is lawsonite eclogite so rare? Metamorphism and preservation of lawsonite eclogite, Sivrihisar, Turkey. Geology, 34: 473–476
Wunder B, Meixner A, Romer R L, Heinrich W. 2006. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. Contrib Mineral Petrol, 151: 112–120
Wunder B, Melzer S. 2003. Experimental evidence on phlogopitic mantle metasomatism induced by phengite dehydration. Eur J Mineral, 15: 641–647
Wunder B, Meixner A, Romer R L, Feenstra A, Schettler G, Heinrich W. 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. Chem Geol, 238: 277–290
Wunder B, Schreyer W. 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO_2-H_2O (MSH). Lithos, 41: 213–227
Wykes J L, Mavrogenes J A. 2005. Hydrous sulfide melting: Experimental evidence for the solubility of H_2O in sulfide melts. Econ Geol, 100: 157–164
Wyllie P J, Sekine T. 1982. The formation of mantle phlogopite in subduction zone hybridization. Contrib Mineral Petrol, 79: 375–380
Xia Q X, Zheng Y F, Hu Z C. 2010. Trace elements in zircon and coexisting minerals from low-*T*/UHP metagranite in the Dabie orogen: Implications for action of supercritical fluid during continental subduction-zone metamorphism. Lithos, 114: 385–412
Xia Q X, Zheng Y F, Zhou L G. 2008. Dehydration and melting during continental collision: Constraints from element and isotope geochemistry of low-T/UHP granitic gneiss in the Dabie orogen. Chem Geol, 247: 36–65
Xiao Y, Teng F Z, Zhang H F, Yang W. 2013. Large magnesium isotope fractionation in peridotite xenoliths from eastern North China craton: Product of melt-rock interaction. Geochim Cosmochim Acta, 115: 241–261
Xiao Y L, Hoefs J, Hou Z H, Simon K, Zhang Z M. 2001. Geochemical constraints of the eclogite and granulite facies metamorphism as recognized in the Raobazhai complex from North Dabie Shan, China. J Metamorph Geol, 19: 3–19
Xiao Y L, Romer R L, Hoefs J, Meixner A. 2007. Li and B isotope characteristics of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from Sulu, China. Geochim Cosmochim Acta, 71: A1132
Xiao Y L, Hoefs J, Hou Z H, Simon K, Zhang Z M. 2011b. Fluid/rock interaction and mass transfer in continental subduction zones: Constraints from trace elements and isotopes (Li, B, O, Sr, Nd, Pb) in UHP rocks from the Chinese continental scientific drilling program, Sulu, East China. Contrib Mineral Petrol, 162: 797–819
Xiao Y L, Hoefs J, van den Kerkhof A M, Fiebig J, Zheng Y F. 2000. Fluid history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: A fluid inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling. Contrib Mineral Petrol, 139: 1–16
Xiao Y L, Hoefs J, van den Kerkhof A M, Simon K, Fiebig J, Zheng Y F. 2002. Fluid evolution during HP and UHP metamorphism in Dabie Shan, China: Constraints from mineral chemistry, fluid inclusions and stable isotopes. J Petrol, 43: 1505–1527.
Xiao Y L, Hoefs J, Kronz A. 2005. Compositionally zoned Cl-rich amphiboles from North Dabie Shan, China: Monitor of high-pressure metamorphic fluid/rock interaction processes. Lithos, 81: 279–295
Xiao Y L, Zhang Z M, Hoefs J, van den Kerkhof A. 2006a. Ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Chinese continental scientific drilling project: II Oxygen isotope and fluid inclusion distributions through vertical sections. Contrib Mineral Petrol, 152: 443–458
Xiao Y L, Sun W D, Hoefs J, Simon K, Zhang Z M, Li S G, Hofmann A W. 2006b. Making continental crust through slab melting: Constraints from niobium-tantalum fractionation in UHP metamorphic rutile. Geochim Cosmochim Acta, 70: 4770–4782
Xiong X L, Adam J, Green T H. 2005. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis. Chem Geol, 218: 339–359
Xiong X L, Keppler H, Audétat A, Ni H W, Sun W D, Li Y. 2011. Partitioning of Nb and Ta between rutile and felsic melt and the fractionation

of Nb/Ta during partial melting of hydrous metabasalt. Geochim Cosmochim Acta, 75: 1673–1692
Xu S T, Okay A I, Ji S Y, Sengor A M C, Su W, Liu Y C, Jiang L L. 1992. Diamond from the Dabie-Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. Science, 256: 80–82
Yang W, Teng F Z, Zhang H F. 2009. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton. Earth Planet Sci Lett, 288: 475–482
Yang W, Teng F Z, Zhang H F, Li S G. 2012b. Magnesium isotopic systematic of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle. Chem Geol, 328: 185–194
Yang J J, Powell R. 2008. Ultrahigh-pressure garnet peridotites from the devolatilization of sea-floor hydrated ultramafic rocks. J Metamorph Geol, 26: 695–716
Yang Q L, Zhao Z F, Zheng Y F. 2012. Slab-mantle interaction in continental subduction channel: Geochemical evidence from Mesozoic gabbroic intrusives in southeastern North China. Lithos, 155: 442–460
Yaxley G M, Green D H. 1998. Reactions between eclogite and peridotite: Mantle refertilisation by subduction of oceanic crust. Schweiz Miner Petrog, 78: 243–255
Ye K, Cong B, Ye D. 2000. The possible subduction of continental material to depths greater than 200 km. Nature, 407: 734–736
Yogodzinski G, Lees J, Churikova T, Dorendorf F, Wöerner G, Volynets O. 2001. Geochemical evidence for the melting of subducting oceanic lithosphere at plate edges. Nature, 409: 500–504
Zack T, Kronz A, Foley S F, et al. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. Chem Geol, 184, 97–122
Zack T, Tomascak P B, Rudnick R L, Dalpé C, McDonough W F. 2003. Extremely light Li in orogenic eclogites: The role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. Earth Planet Sci Lett, 208: 279–290
Zack T, Moraes R, Kronz A, 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer. Contrib Mineral Petrol, 148: 471–488
Zanetti A, Mazzucchelli M, Rivalenti G, Vannucci R. 1999. The Finero phlogopite-peridotite massif: An example of subduction-related metasomatism. Contrib Mineral Petrol, 134: 107–122
Zhang H F, Sun M, Zhou X H, Fan W M, Zhai M G, Yin J F. 2002. Mesozoic lithosphere destruction beneath the North China Craton: Evidence from major-, trace-element and Sr-Nd-Pb isotope studies of Fangcheng basalts. Contrib Mineral Petrol 144: 241–254
Zhang H F, Sun M, Zhou X H, Zhou M F, Fan W M, Zheng J P. 2003. Secular evolution of the lithosphere beneath the eastern North China Craton: Evidence from Mesozoic basalts and high-Mg andesites. Geochim Cosmochim Acta, 67: 4373–4387
Zhang H F, Sun Y L, Tang Y J, Xiao Y, Zhang W H, Zhao X M, Santosh M, Menzies M A. 2012. Melt-peridotite interaction in the Pre-Cambrian mantle beneath the western North China Craton: Petrology, geochemistry and Sr, Nd and Re isotopes. Lithos, 149: 100–114
Zhang R Y, Liou J G, Yang J S, Yui T F. 2000. Petrochemical constraints for dual origin of garnet peridotites from the Dabie-Sulu UHP terrane, eastern-central China. J Metamorph Geol, 18: 149–166
Zhang R Y, Li T, Rumble D, Yui T F, Li L, Yang J S, Pan Y, Liou J G. 2007. Multiple metasomatism in Sulu ultrahigh-P garnet peridotite constrained by petrological and geochemical investigations. J Metamorph Geol, 25: 149–164
Zhang Z M, Shen K, Sun W D, Liu Y S, Liou J, 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
Zhang Z M, Dong X, Liou J Q, Liu F, Wang W, Yui F. 2011. Metasomatism of garnet peridotite from Jiangzhuang, southern Sulu UHP belt: Constraints on the interactions between crust and mantle rocks during subduction of continental lithosphere. J Metamorph Geol, 29: 917–937
Zhao Z F, Zheng Y F, Chen R X, Xia Q X, Wu Y B. 2007. Element mobility in mafic and felsic ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. Geochim Cosmochim Acta, 71: 5244–5266
Zhao Z F, Dai L Q, Zheng Y F. 2013. Postcollisional mafic igneous rocks record crust-mantle interaction during continental deep subduction. Sci Rep, 3, doi: 10.1038/srep03413
Zheng J P, Zhang R Y, Griffin W L, Liou J Q, O'Reilly S Y. 2005. Heterogeneous and metasomatized mantle recorded by trace elements in minerals of the Donghai garnet peridotites, Sulu UHP terrane, China. Chem Geol, 221: 243–259
Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, Zhang M, Pearson N. 2006a. Zircons in mantle xenoliths record the Triassic Yangtze-North China continental collision. Earth Planet Sci Lett, 247: 130–142
Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, Yang J, Zhang R Y. 2006b. A refractory mantle protolith in younger continental crust, east-central China: Age and composition of zircon in the Sulu ultrahigh-pressure peridotite. Geology, 34: 705–708
Zheng J P, Sun M, Griffin W L, Zhou M F, Zhao G C, Robinson P, Tang H Y, Zhang Z H. 2008. Age and geochemistry of contrasting peridotite types in the Dabie UHP belt, eastern China: Petrogenetic and geodynamic implications. Chem Geol, 247: 282–304
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, Fu B, Gong B, Li L. 2003. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie-Sulu orogen in China: Implications for geodynamics and fluid regime. Earth-Sci Rev, 62: 105–161
Zheng Y F, Chen R X, Zhao Z F. 2009. Chemical geodynamics of continental subduction-zone metamorphism: Insights from studies of the Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) core samples. Tectonophysics, 475: 327–358
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, 107: 342–374
Zheng Y F. 2012. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones. Chem Geol, 328: 5–48
Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. Earth Planets Space, 66: 93, doi: 10.1186/1880-5981-66-93