

## 摘 要

俯冲带沉积物及其变质脱水过程中所产生的流体,在壳-幔物质循环、俯冲带流体形成和岛弧岩浆起源等地质过程中都扮演着重要角色。泥质岩是地球上广泛分布的一种表壳沉积岩石,与上地壳平均化学组成接近,是俯冲带沉积物的典型代表。为确定俯冲沉积物(岩)在俯冲带的变质脱水过程,对泥质岩(KFMASH体系)进行了热力学计算和榴辉岩相温压条件下恒温恒压实验。对所获取的实验产物进行了X射线粉晶衍射、电子探针和微量元素分析。利用高压差热(HP-DTA)实验方法就位监测了泥质岩在高压下的脱水温度。

研究表明,受冷、热俯冲带不同温度梯度控制,沉积物(岩)在进入俯冲带深部后变质脱水作用开始和结束的深度范围明显不同。在冷、热俯冲带其变质脱水作用的深度范围分别是95~155 km和48~84 km。这一结果表明,沉积物可能携带一定量的流体进入到岛弧岩浆源区。随俯冲作用进行,温度、压力不断升高,泥质岩经历了一个区域进变质作用过程。随不同含水矿物的消失该过程可以被分为三个阶段:①绿泥石变质脱水阶段;②角闪石、白云母变质脱水阶段;③黑云母变质脱水阶段。在各阶段中,随含水矿物的变质脱水作用不断进行,流体被逐渐从体系中释放出来。最后以黑云母的消失为标志,指示了泥质岩体系变质脱水作用的结束。

在俯冲带深部温度压力条件下,泥质岩所释放出的流体是一种以 $H_2O$ 和 $CO_2$ 为主要组成的超临界流体。通过对比恒温恒压实验初始物和产物的微量元素组成,可以推断该流体的微量元素组成以富集Cu、Pb、Nd、Ba等流体活动性元素为主要特征。俯冲带沉积物(岩)在进入俯冲带深部前,受海水浸染而富集Cl,这导致其在俯冲带深部变质脱水过程中,所释放出的流体中富集Cu、Pb、Rb、Sr、Cs、La、Ba、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu等微量元素。而未受到海水浸染或浸染程度较弱俯冲带沉积物,在俯冲带变质脱水过程中所释放出的变质流体中,上述微量元素的富集程度则相对较弱。

本文的研究结果揭示了沉积物(岩)在俯冲带的变质脱水过程,以及这一过程中,从沉积物所释放出的流体量,并对沉积物变质脱水后的矿物和微量元素组

成, 以及这些组成特征与温度、压力的关系进行了较为深入的探讨。从沉积物的角度, 为俯冲带流体形成和岩浆起源提供了依据。对深入认识地壳物质的深俯冲作用、探讨俯冲带流体地球化学组成特征提供了实验证据。

关键词: 泥质岩; 沉积物; 俯冲带; 俯冲带流体; 高温高压; 热力学计算; 变质脱水作用; 微量元素

## Abstract

The fluids generated via metamorphic dehydration of sediments in subducted slab play important roles in many geological processes, such as the material circulation between the crust and mantle, the generation of slab-derived fluids and the generation of arc magmas. Pelite is a typical representation of sediments in subducted slab, which widely distributes in the crust and has similar chemical composition to the upper crust. The thermodynamic calculation and high-pressure experimental under constant pressure and temperature were conducted on natural pelites in order to investigate the metamorphic dehydration of subducted sediments under P-T conditions in subduction zones. The run products of high pressure experiments were analysed by XRD, Microprobe and ICP-MS. The dehydration temperatures of pelite dehydration were in situ measured through high-pressure differential thermal analysis (HP-DTA).

Thermodynamic calculation and HP-DTA results suggest that due to different thermal structures, dehydrations of subducted sediments in cold and hot subduction zones will take place in different depths, ranging from 95 to 155 km and from 48 to 84 km respectively. Consequently, there is a possibility for the fluids in sediments carried by subducted slabs to the depth where arc magmas are generated. The results of constant P-T experiments show three major dehydration stages which are characterized by the consuming of different hydrous minerals during the metamorphic dehydration of pelites: (1) chlorite dehydration, (2) amphibole-muscovite dehydration, and (3) biotite dehydration. The fluids released sediments during the dehydration of water-bearing minerals would play an important role in the fluid circulation in subduction zones. The dehydration of subducted sediments ceases as the vanish of biotite under the experimental P-T conditions..

Under the P-T conditions in the deep subduction zone, the fluid liberated from pelites is supercritical and mainly composed of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The comparison of the trace element compositions between starting materials and run products obtained by

constant P-T experiments indicates that the fluid released from subducted sediments is enriched in fluid-mobile elements, such as Cu, Pb, Nd, and Ba. In addition, our results show that the fluid released from the sediments with certain amounts of chloride due to possible contact with seawater has higher contents of some trace elements including Cu, Pb, Rb, Sr, Cs, La, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm and, Eu, than that liberated from the sediments being not or lightly disseminated by seawater.

This study provides data for understanding the dehydration of subducted sediments and the amount of fluids released during this process, and for explaining the mineral and trace element compositions of metamorphic sediments in subduction zone. This study also demonstrates the relationship between the mineral and chemical compositions and P-T conditions in pelitic system. It could be important in providing information for study on deep subduction of crustal materials, and on the compositions of fluid phases evolved during metamorphism in subduction zones.

**Key words:** pelite, sediments, subduction zone, subduction zone fluid, high pressure and high temperature, thermodynamic calculation, metamorphic dehydration, trace element

## 第一章 前言

### 第一节 俯冲带沉积物对俯冲带流体和岩浆演化的影响

俯冲带 (subduction zone) 是地球上构造岩浆作用和流体活动强烈的地区, 也是壳幔物质循环的重要场所。自上世纪 60 年代板块构造理论提出以来, 俯冲带及其相关领域, 如俯冲带的热结构、物质循环和岩浆演化等成为了地球科学研究的重要课题。在 1987 年召开的第二届科学大洋钻探国际会议 (COSOD II) 上, 提出了“迫切需要对汇聚板块边缘化学通量的研究, 并深入理解地壳再循环过程” (COSOD II Report, 1987)。板块俯冲带沉积物通过变质脱水作用所释放出的水, 影响到板块间地震发生带 (seismogenic zone) 的性质, 进而影响到地震活动和海啸的形成。俯冲带物质循环, 是岩石圈、水圈和大气圈之间物质循环的一个重要环节, 它对人类赖以生存的海洋和大气环境会产生重要影响 (金性春, 2003)。另外, 俯冲带也是成矿作用的重要场所。上述各种地质过程中俯冲带流体起到了重要作用。

由于俯冲板块变质脱水作用所释放出的流体具有较强的活动性, 它在俯冲带的迁移、演化对俯冲带岩浆起源、演化和地壳形成有重要影响。因此, 众多学者对俯冲带流体的来源和性质进行了较为深入的研究。

#### 1.1 洋壳俯冲带沉积物对俯冲带流体和岩浆演化的影响

在洋壳俯冲带, 尽管俯冲带流体主要来源于俯冲的蚀变洋壳, 但越来越多的研究证实, 随蚀变洋壳一起发生俯冲而进入俯冲带深部的大洋沉积物, 对俯冲带流体的形成同样起着不容忽视的作用 (Hawkesworth et al., 1997; You et al., 1996)。在地球上绝大多数的大洋板块俯冲带 (B 型俯冲带, 图 1-1), 都会有沉积物随俯冲板块进入到俯冲带深部。尽管进入到俯冲带深部的沉积物总量会受俯冲板块俯冲角、俯冲速率、沉积物沉积速率和沉积物的物理性质影响 (Shreve and Cloos, 1986)。Hawkesworth et al. (1997) 根据岛弧岩浆的 U/Th、 $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$  比值和  $^{10}\text{Be}$  组成推断俯冲带沉积物对于俯冲带流体的形成具有一定的贡献。

Kerrick and Connolly (2001) 通过热力学计算研究表明俯冲带沉积物可以携带流体进入到俯冲带深部 >140 km 的深度, 完成最后的变质脱水过程。在阿尔卑斯板块缝合带, 变沉积岩石中柯石英的发现, 证明沉积物至少会俯冲到俯冲带深部 90 km 的深度 (Chopin, 1984)。Zhang et al. (2003) 在中国西天山变泥质岩中证实了变质反应: “菱镁矿+方解石=白云石” 的发生, 由此根据峰期变质温度和压力计算得出结论, 俯冲带沉积物可以进入到俯冲带深部大于 150 km 的深度, 释放出以  $\text{CO}_2$  为主要组成的变质流体, 这一结论在前人研究基础上, 进一步增大了沉积物在俯冲带的稳定范围。

沉积物可以被不断向下俯冲的板块拖曳到俯冲带深部, 在俯冲带深部的高温高压条件下发生变质脱水作用, 释放出变质流体。根据 Peacock (1990a) 的估算, 覆盖在全球大洋板块表层的沉积物总量约为  $1.4 \times 10^{20}$  kg, 其中所包含的流体组分包括: 12 wt.%  $\text{CO}_2$ 、5 wt.% 矿物晶格水和 50 vol.% 孔隙水。俯冲带沉积物随俯冲板块进入到俯冲带深部后, 通过变质脱水作用每年所释放出的变质流体量可达  $2.3 \times 10^{11}$  kg, 约占俯冲带流体总量 ( $10.9 \times 10^{11}$  kg) 的 20 wt.%。由此可见, 俯冲带沉积物是俯冲带流体的重要来源。

前人根据理论计算 (Kerrick and Connolly, 2001) 和实际地质观察 (Zhang et al., 2003; Chopin, 1984) 证实, 俯冲板块表层的沉积物完全可以进入到俯冲带深部至少 120 km 的深度, 即岛弧岩浆源区。在板块俯冲带深部的高温高压条件下, 俯冲沉积物经过变质脱水作用, 产生流体, 该流体交代上覆的地幔楔, 使其发生部分熔融, 产生岛弧岩浆 (图 1-1)。由于沉积物在化学组成上明显不同于地幔物质, 所以沉积物变质脱水后, 所形成的流体进入到岛弧岩浆源区的楔形地幔, 从而对岛弧岩浆的化学组成产生明显的影响 (Armstrong, 1981)。这一作用最为显著的体现, 便在于岛弧岩浆中的  $\text{CO}_2$  含量明显高于大洋中脊玄武岩和大洋岛弧玄武岩。由于大洋沉积物中  $\text{CO}_2$  含量高达 12 wt.%, 而俯冲板块中的洋壳玄武岩和辉长岩则各自都含有 0.1 wt.% 的  $\text{CO}_2$ , 所以岛弧岩浆中的  $\text{CO}_2$  组分有很大一部分来自俯冲板块, 而且沉积物贡献了相当一部分的  $\text{CO}_2$  (Scholl et al., 1996; 金性春, 2003)。Bebout et al. (1999) 通过对位于加利福尼亚的一个白垩纪俯冲带内不同程度沉积变质岩的微量元素分异规律的研究, 为沉积物在俯冲带变质作用过程中元素地球化学行为的解释提供了依据。由于俯冲带流体对元素的

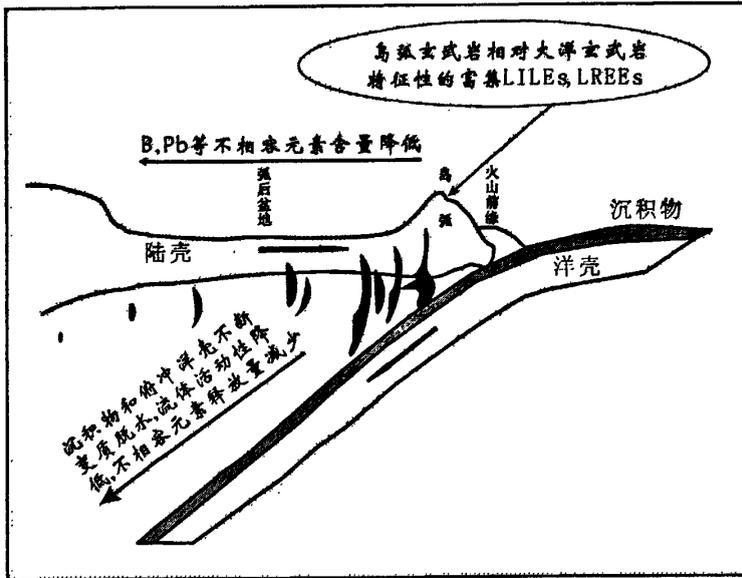


图 1-1 B 型俯冲带示意图 (据 Tatsumi and Eggins, 1995)

分异作用, 导致与洋壳俯冲作用相关的岛弧玄武岩相对于大洋中脊玄武岩, 有明显富集大离子亲石元素 (LILEs)、轻稀土元素 (LREEs) 而亏损高场强元素 (HFSEs) 的元素地球化学特征 (Kushiro, 1983; Tatsumi et al., 1986; Wilson, 1989; Peacock, 1993; Hawkesworth et al., 1994)。众多学者通过多方面研究认为, 这一特征的形成是因为来自俯冲板块的俯冲带流体进入到了地幔源区, 并诱发地幔源区发生部分熔融 (Tatsumi, 1989; Schmidt and Poli, 1998)。

微量元素 B 是上述作用过程中较为典型的实例。Morris et al. (1990) 通过对俯冲带 B 的系统研究表明, 岛弧火山岩中 B 的来源包括: (1) 随俯冲板块进入到俯冲带的沉积物; (2) 蚀变的玄武质洋壳。这一结论也体现了沉积物对俯冲带微量元素组成的影响。硼的地球化学特征, 包括水流体中的高溶解度、强岩浆不相容性、同位素分馏, 使它及其同位素 ( $^{11}\text{B}$ ) 成为研究地球深部流体和俯冲带物质循环的有效示踪剂 (You et al., 1995)。壳、幔岩石中具有不同的 B 和  $\delta^{11}\text{B}$  值, 地壳岩石中的硼含量高于地幔岩石, 所以硼和硼同位素已经被广泛应用于壳—幔演化和板块俯冲作用的研究中。据估计, 沉积物每年从海水中吸附约  $0.8 \times 10^{10}$  mol 硼, 其中有  $(0.2-0.3) \times 10^{10}$  mol 硼随俯冲板块进入到俯冲带 (You et al., 1993)。在板块俯冲作用早期, 当俯冲板块下插至火山前缘下部时, 由去挥发分反应产生的大量富水流体从板块中流出, 使大量的硼被流体携带释放出来,

该流体向上运移并交代上覆地幔楔,最终导致高硼含量火山岩的形成 (Domanik et al., 1993; Bebout et al., 1993)。随着俯冲板块不断下插,从俯冲板块中释放出的流体逐渐减少,在弧前区 (forearc region) 下部,俯冲板块脱水作用已经基本完成 (Tatsumi, 1989; Peacock, 1990b),从俯冲板块中释放出来的硼逐渐减少,所形成火山岩的硼含量也降低。这种变化趋势说明俯冲板块中的硼在变质脱水作用过程中变得活泼。研究表明岩石中的硼含量随变质级别的升高而不断降低,所以硼在岛弧火山岩中的富集表明了俯冲板块的热液活动 (肖荣阁等, 1999; Leeman and Tonarini, 1998)。其它流体活动性元素,如 Cs、La、Ce、Pr、Nd、U、Th、Cu 和 Pb 等,在俯冲带有着与 B 类似的行为,表现出不同程度的活动性。所以沉积物在俯冲带的变质脱水过程对俯冲带流体和岛弧岩浆的地球化学组成起着重要作用,这一过程也是地球上元素循环过程中的一个重要环节。

## 1.2 陆壳俯冲带沉积物对俯冲带流体和岩浆演化的影响

陆壳俯冲 (A 型俯冲) 带自上世纪 80 年代以来已成为大陆动力学研究的重要对象。超高压变质岩的形成是陆壳岩石发生深俯冲作用的直接结果 (Sobolev and shatsky, 1990; Xu et al., 1992)。Ye et al. (2000) 根据在苏鲁地区榴辉岩中石榴子石内发现大量的单斜辉石、金红石和磷灰石的出溶,提出陆壳物质可以俯冲到地球内部大于 200 公里的深度。通过对大量榴辉岩围岩的详细研究表明,一些表壳岩石如长英质、泥质、钙质岩石,也可以像大洋板块沉积物一样发生深俯冲作用,而形成高压—超高压变质矿物组合。我国大别山发育的石榴多硅白云母片岩、石榴石英硬玉岩、蓝晶石石英岩、高压片麻岩、蓝晶黄玉石英岩等就是大陆沉积岩石发生深俯冲作用的产物 (刘晓春和胡克, 1994; 刘雅琴和胡克, 1999; Zhang et al., 1996)。

伴随着陆壳俯冲作用的发生,在陆壳俯冲带也发生与俯冲作用相关的岩浆活动。李曙光等对大别山同碰撞辉石岩—辉长岩侵入体进行的系列研究显示,陆壳俯冲带也具有与洋壳俯冲带相似的元素特征,即:富集 Rb、Ba、Pb、LREEs 等元素,亏损 HFSEs (李曙光, 1999),但大陆玄武质岩石并未像大洋的那样,受到过海水蚀变作用而富含挥发分,因此陆壳沉积岩尤其是其中的含水量较高的泥质岩,更是陆壳俯冲带流体的重要来源。

## 第二节 俯冲带沉积物体系中变质脱水作用实验研究现状

Kerrick et al. (2001)、Peacock (1990a) 和 Plank et al. (1998) 均强调了来自俯冲带沉积物的变质流体的形成机制、产生过程和形成深度等问题进行研究的必要性及其重要意义。这就要求我们对俯冲带沉积物(岩)在俯冲带深部的变质脱水过程,即其所含的含水矿物在俯冲带深部的稳定性进行研究,从而确定沉积物变质脱水的深度范围。

高温高压实验,是人类认识地球内部地质作用过程的重要途径,也是模拟地球深部地质作用的一个最为直观有效的方法。已经有众多学者,通过高温高压实验对来自俯冲玄武质洋壳的流体的形成机制、规模、深度范围及其影响因素等问题作出了深入、细致的研究(Tasumi et al., 1986; Ulmer et al., 1995; Liu et al., 1996; Schmidt et al., 1998; Forneris et al., 2003),并对俯冲带流体的认识取得了长足进展。然而,目前已有的对俯冲带沉积物(岩)中含水矿物在高温高压下稳定性的实验研究还比较薄弱,尤其是在榴辉岩相的 15~40 kbar 这一重要的俯冲带沉积物变质压力范围内。目前针对俯冲带沉积物体系的主要实验岩石学研究如表 1-1。

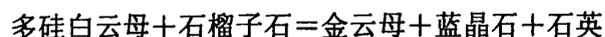
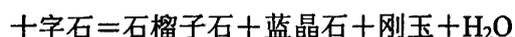
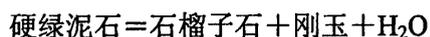
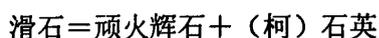
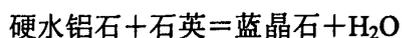
表 1-1 沉积物及相关体系高温高压实验研究现状

研究体系	实验压力、温度	研究结果	文献
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	19~35 kbar, 496~597℃	水铝石+石英在 300<T<400℃, 其稳定压力 P>12 kbar	Theye et al., 1997
K <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	20~29 kbar, 450~650℃	在所选定的实验条件下确定了反应: KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ·nH <sub>2</sub> O - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + nH <sub>2</sub> O 的温压曲线	Thompson et al., 1998
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	5~21 kbar, 485~699℃; 12~66 kbar, 34~100 kbar, 597~1050℃	确定了绿泥石+石英在该体系中的稳定范围(5~21 kbar)。确定了镁铝绿纤石 Mg <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>21</sub> (OH) <sub>7</sub> 的稳定范围: P>34 kbar, T<820℃; 镁十字石的稳定范围: 12 kbar<P<66 kbar, 608<T<918℃	Massonne, 1989; Fockenberg, 1998a; 1998b Pawley, 2003

研究体系	实验压力、温度	研究结果	文献
Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	1 atm~41 kbar, 室温	在所选定实验条件下确定了 2M <sub>1</sub> 型钠云母: [Na <sub>0.88</sub> K <sub>0.10</sub> Ca <sub>0.01</sub> Ba <sub>0.01</sub> ][Al <sub>1.97</sub> Ti <sub>0.007</sub> Fe <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.002</sub> Mg <sub>0.006</sub> ]Si <sub>3.01</sub> Al <sub>0.99</sub> O <sub>10</sub> OH <sub>2</sub> 的压缩系数和晶体结构	Comodi and Zanazzi, 1997
K <sub>2</sub> O-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	3~23 kbar, 450~700℃; 15~40 kbar, 576~796℃; 20~45 kbar, 850~1100℃; 15~30 kbar, 400~700℃	白云母在所选定的实验温度、压力范围内 (3~45 kbar, 450~1100℃) 均被合成, 但是热力学性质有所差异。确定了反应: “多硅白云母+石英+流体=长石+金云母+H <sub>2</sub> O” 和 “多硅白云母+滑石+富 K, Mg 的硅酸盐流体=金云母+(柯)石英+H <sub>2</sub> O” 在 15~30 kbar 内反应温度	Massonne and Schreyer, 1987; 1989 Massonne and Szpurka, 1997 Massonne, 1992
K <sub>2</sub> O-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	9~40 kbar, 550~800℃	确定了“滑石+多硅白云母”的稳定范围; 确定了多硅白云母和“滑石+蓝晶石+SiO <sub>2</sub> ”, “滑石+金云母+石英” 共存体系中, 多硅白云母中 Si 含量随温度压力变化方程	Massonne and Schreyer, 1989
K <sub>2</sub> O-FeO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	15~55 kbar, 600~900℃	在所选定的实验条件下, 白云母在体系中稳定存在, 但晶格常数不同。	Massonne and Szpurka, 1997
K <sub>2</sub> O-CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	20~45 kbar, 850~1150℃	在所选定的实验条件下, 确定了黑云母和多硅白云母在体系中的变质脱水温压曲线和熔融的温压曲线, 通过对产物中残留矿物相和熔体的微量元素组成分析, 提出 20 kbar 以上, 多硅白云母是体系中最重要 H <sub>2</sub> O 和 LILEs 的载体。	Hermann and Green, 2001
Na <sub>2</sub> O-CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	11 kbar, 1100~1310℃	实验结果显示体系中少量的 Na <sub>2</sub> O、H <sub>2</sub> O、CO <sub>2</sub> 的存在对尖晶石二辉橄辉岩的熔融温度有很大影响。	Liu et al., 2006
K <sub>2</sub> O-FeO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	65~110 kbar, 750~1050℃	体系中多硅白云母在 900℃, 65~90 kbar 之间稳定存在; 80~110 kbar, 750~900℃温压范围内开始脱水形成钾锰钡矿, 在 65~90 kbar, 900~975℃温压范围内多硅白云母开始熔融。	Domanik and Holloway, 2000
	21~27 kbar, 600~790℃; 50~11 kbar, 900~1300℃	在所选定的实验温度、压力范围内, 绿泥石和白云母的脱水主导整个体系的脱水过程, Pb、Cu 等微量元素在体系变质脱水过程中有明显的活动性。	Aizawa et al., 1999

从表列实验研究可以看出, 对于沉积物的高温高压实验研究还存在明显的不足

足, 如: (1) 已有的研究多采用简单体系进行实验岩石学研究, 主要是  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MSH)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (ASH)、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MASH) 和  $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (KMASH) 等简单体系进行实验岩石学研究。上述体系显然与天然泥质岩 ( $\text{K}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系) 有较大的差异。因为在实际天然泥质岩体系中, 某一矿物的变质脱水过程, 不仅仅是其自身的变质反应, 还包括与其他矿物之间的相互反应。因此从这种简单的模拟体系所得出的实验结果在应用到实际泥质岩体系时, 存在一定的偏差。例如, Delany 等 (1978) 报道, 纯绿泥石在 30 kbar 压力下分解 (绿泥石=顽火辉石+镁橄榄石+尖晶石+ $\text{H}_2\text{O}$ ) 的温度在  $900^\circ\text{C}$  以上, 然而, 在泥质岩体系中绿泥石的分解过程, 是其与石英、白云母、长石之间的相互反应导致其变质脱水, 在中等地热梯度的俯冲带, 温度低于  $650^\circ\text{C}$  便全部分解 (Goto and Tatsumi, 1990), 并且其分解产物在矿物相组成上也与纯绿泥石的分解产物有很大差别。显然, 如果以纯绿泥石分解的温度、压力条件作为其在俯冲带沉积物 (岩) 中的稳定界限, 是不符合实际的。(2) 已有的两项针对天然泥质岩体系 ( $\text{K}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) 的高温高压实验研究的实验压力集中于 21~27 kbar、50~110 kbar 和 65~110 kbar 内。而在 15~35 kbar 这一重要的榴辉岩相变质压力范围内, 缺少足够的实验数据。然而, 在板块俯冲带, 沉积物 (岩) 在这一压力范围内发生大量的变质脱水反应 (Massonne, 1999; Peacock, 1993), 如:



因此, 这一压力范围内的实验结果对于深入讨论泥质岩中含水矿物稳定性十分重要。

此外, 一些学者采用内部一致热力学数据库、固溶体活度模型, 利用计算机软件模拟计算变泥质岩 [即 KFMASH ( $\text{K}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) 体系和其亚体系 (KMASH、KFASH)] 中矿物相组成 (Massonne and Szpurka, 1997; Wei and Powell, 2003; 2004; 张翠光和魏春景, 2004), 得出岩石成因格子, 进而讨

论其中相平衡关系, 虽然其结果与实际岩石学研究接近, 但却缺少对俯冲带深部高温高压 (>30 kbar, 810°C) 条件下的研究, 这对于俯冲带深部榴辉岩相条件下含水矿物稳定性的研究是不充分的。

### 第三节 选题依据和研究内容

上世纪 60 年代以来, 高压技术的迅猛发展, 使得地质学家们能够采用实验手段探讨地球内部各种条件下的地质过程, 其中与岩石或矿物脱水作用有关的实验研究也取得了长足进展, 同时也说明采用实验手段来模拟岩石变质脱水作用过程的可行性。但是已有的与脱水作用相关的实验研究主要集中于以下方面: (1) 以天然矿物相为研究对象, 研究矿物的相变和稳定范围 (Ulmer and Trommsdorff, 1995; 刘晓春 等, 1999)。(2) 岩石的缺水熔融 (vapor-absent melting) (Rutter and Wyllie, 1988), 其研究重点在于岩石变质脱水后的熔融阶段, 以探讨岩浆的形成过程 (刘建忠等, 1998; Pickering and Johnston, 1998; 杨晓松等, 2001)。(3) 在天然矿物或岩石样品中加入 Mg、Ca、Cl 等元素进行高温高压实验, 探讨这些元素对岩石变质脱水温度和脱水过程中微量元素活性的影响 (Koster van Groos and Guggenheim, 1987; Keppler, 1996)。(4) 矿物和岩石脱水作用过程中弹性波速和电导率等物理性质的变化 (谢鸿森等, 2000; 周文戈等, 2000; 朱茂旭等, 1999; 2000; 宋茂双等, 1996; 代立东等, 2005a; 2005b; Popp and kern, 1993; Aboul-Gheit et al., 1990; Deshpandek et al., 1983)。但是, 对天然岩石变质脱水作用过程中含水矿物的稳定范围, 及这一过程中元素的地球化学行为等所进行的实验研究还较为薄弱。

Tatsumi et al. (1986) 进行的蛇纹石脱水过程中微量元素变化的实验研究, 首次从实验研究的角度解释了岛弧火山岩元素地球化学特征的形成机制。Kogiso et al. (1997) 报道了角闪岩在 900°C、55 kbar 条件下经过 20 小时的脱水作用转变为榴辉岩的过程中, 微量元素变化的实验研究结果, 为研究洋岛玄武岩起源和地幔 HIMU 端元的形成提供了重要的实验证据。Aizawa et al. (1999) 通过对天然泥质岩的高温高压实验研究也初步得出了该天然岩石体系中含水矿物的稳定范围和微量元素的活动性, 但是在 15~35 kbar 这一重要的榴辉岩相变质压力范

围内缺乏研究。上述研究证明高压实验方法对探讨岩石变质脱水过程中的相转变和微量元素变化的可行性。然而,目前国际上针对天然泥质岩体系的实验研究尚处于开始阶段,尤其是在15~40 kbar下的实验研究还十分不足。

为弥补国际上针对天然泥质岩体系研究的不足,并使实验条件更加接近地质实际,本文选择了俯冲带沉积物(岩)的典型代表—天然泥质岩为研究对象,通过热力学计算和高压实验,研究俯冲带沉积物的变质脱水过程,及该过程中矿物相转变和微量元素变化规律,研究结果为揭示俯冲带沉积物的深俯冲作用和解释俯冲带岩浆产物微量元素组成特征提供了重要依据。

研究内容包括:

- (1) 热力学计算。利用热力学数据库,对所选择样品的化学体系进行了热力学计算研究,得出了该岩石在一定温度压力范围内的P-T视剖面图。预测了该体系在高压下(10~35 kbar)的矿物相组成,阐明了俯冲带沉积物变质脱水作用中的流体释放过程。
- (2) 高压差热实验(HP-DTA)。确定了天然泥质岩在俯冲带高温高压条件下发生变质脱水的温度范围。
- (3) 利用活塞圆筒和多面顶两种高压设备,对天然泥质岩进行了高压下相转变的实验研究,揭示了泥质岩在榴辉岩相温度压力条件下的矿物相组成。
- (4) 通过对高温高压实验产物和实验初始物的微量元素组成对比分析,探讨了泥质岩在榴辉岩相温压条件下变质脱水作用过程中的微量元素活动性。

#### 第四节 论文工作量

全部野外和实验及分析工作完成情况列于表 1-2。

表 1-2 论文工作量

工作内容	数量	单位	所采用仪器	分析单位*
野外考察	8	天		
恒温恒压实验	6185	小时	YJ-3000t 六面顶压力机 活塞圆筒高压设备	①和②
高压差热实验	50	次	YJ-3000t 六面顶压力机	①
光薄片观察	62	件	偏光显微镜	①和②
矿物表面形貌观察	15	件	扫描电子显微镜	③
矿物相组成鉴定	35	件	X 射线粉晶衍射仪	①和②
矿物化学组成分析	30	件	电子探针	①和②
微量元素分析	15	件	ICP-MS	④
泥岩质玻璃制备	1	件	高频燃烧仪	⑤

\*注： ①中国科学院地球化学研究所，地球深部物质与流体作用实验室。  
 ②德国斯图加特大学矿物和晶体化学研究所  
 ③德国巴登符腾堡州立太阳能和氢研究中心  
 ④中国科学院地球化学研究所、中国科学院广州地球化学研究所  
 ⑤德国斯图加特大学无机化学研究所

## 第二章 实验样品和实验设备

### 第一节 实验样品

泥质岩是地球上分布最广泛的一种表壳沉积岩石，在化学组成上，泥质岩与上陆壳平均值接近，因此它也是俯冲带沉积物（岩）的典型代表。

本次研究的样品主要产自庐山地区双桥山群的泥质板岩（LS26）。前人已经对该区的地质背景进行了较详细的研究（谢国刚等，1997；唐红峰等，2000）。双桥山群是在江西北部地区广泛发育的一套地层，它以浅变质的粉砂质、泥质板岩为主要组成（图 2-1）。该地层中所含的微古植物化石组合特征和变细碧岩夹层的 Sm-Nd 同位素定年结果（ $1558.7 \pm 19$  Ma）显示其原岩形成时代为中元古代（彭作荣等，1995；胡恭任，1999）。双桥山群可以分为两个地层组：横涌组（下部）和计林组（上部）。在横涌组底部发育有一套变质复成分砾岩，研究表明该砾岩属双桥山群的底砾岩，即双桥山群与下伏早元古代星子群为不整合接触关系（谢国刚等，1997）。

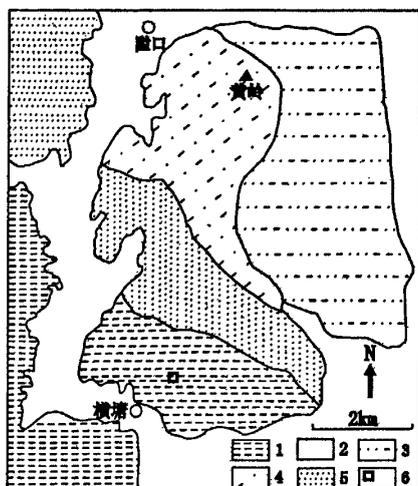


图 2-1 庐山双桥山群变泥质岩分布区地质简图（唐红峰等，2000）  
 1—绿泥石带；2—第四系；3—星子群变质岩；4—（十字）石榴石带；  
 5—黑云母带；6—样品采集位置

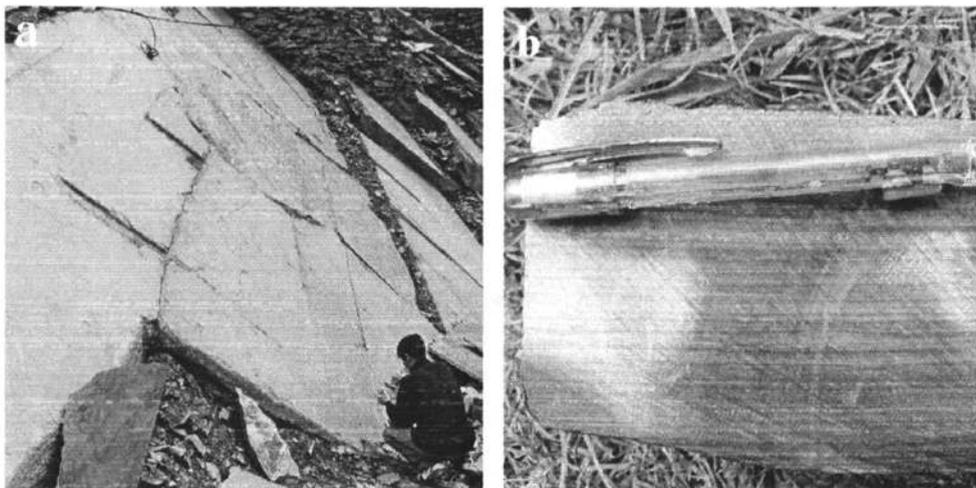


图 2-2 LS26 野外露头采集点和手标本

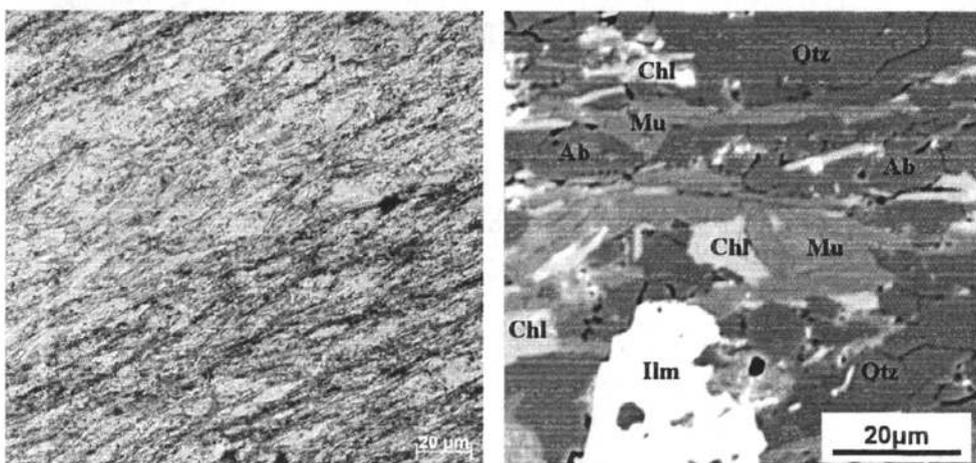


图 2-3 LS26 的显微照片和背散射照片(Qtz-石英, Chl-绿泥石, Mu-白云母, Ilm-钛铁矿, Ab-钠长石)

双桥山群岩石的原岩为一套泥质、泥砂质沉积岩，它们经过区域变质作用而成为现今的粉砂质、泥质板岩、黑云母片岩、石榴石片岩、十字石榴石片岩等。根据上述岩石的分布和岩石中特征变质矿物出现的次序，可将该地区双桥山群从南向北依次划分为 3 个变质带（图 2-1），即（1）绿泥石带，岩石类型为板岩，

表 2-1 实验初始物的主量元素组成和矿物组成

元素	实验初始物 (wt.%)	平均上地壳 (wt.%)	实验初始物 矿物组成	含量 (vol.%)
SiO <sub>2</sub>	63.31	66.00	石英	12
TiO <sub>2</sub>	0.63	0.50	伊利石和(绢)白 云母	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.89	15.20	绿泥石	16
<FeO>	7.00	4.50	斜长石	4
MnO	0.09	0.08	钛铁矿	Trace
MgO	1.50	2.20	蒙脱石	Trace
CaO	0.60	4.20	总量	97
Na <sub>2</sub> O	1.60	3.90	含水矿物	81
K <sub>2</sub> O	2.85	3.40		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10			
烧失量	4.28			
总量	99.85	99.90		

注：初始物主量元素组成引自唐红峰等(2000)；平均上地壳元素组成引自 Taylor and McLennan (1985)。<FeO>表示全铁

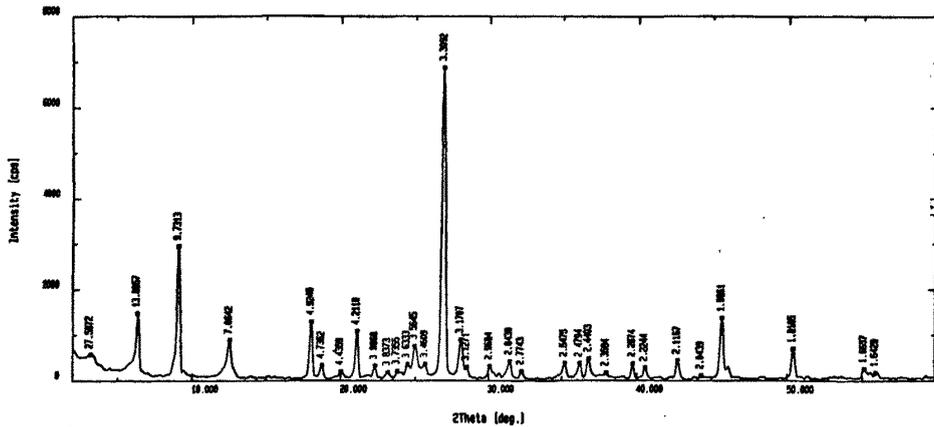


图 2-4 LS26 的 X 射线粉晶衍射图谱

(2) 黑云母带，岩石类型为黑云母片岩，(3) 石榴子石和十字石带，主要岩石类型为石榴石片岩和十字石榴石片岩，上述三个变质带构成了一个不完整的巴洛型递增变质带。

研究样品为深灰色泥质板岩，变余层理构造发育(图 2-2b)。在显微镜下，岩石中的粘土矿物(伊利石、绢云母)呈定向排列(图 2-3a)，背散射照片也清晰地反映出云母和绿泥石的定向排列特征(图 2-3b)，这两种矿物的颗粒大小都在 20 $\mu\text{m}$  以上(轴向)。岩石的主量元素组成与上陆壳平均值接近，矿物组成与

其他地区的后太古代泥质岩（如澳大利亚后太古代页岩）接近（表 2-1）。X 射线粉晶衍射分析结果（图 2-4）表明该岩石主要由石英（12%）、斜长石（4%）、绿泥石（16%）、伊利石和绢云母（65%）组成，并含有少量的钛铁矿和蒙脱石。

电子探针分析结果（表 2-2）表明，该岩石中云母主要是白云母，含少量绿磷石和钠云母。长石主要为钠长石，含铁矿物主要由钛铁矿组成。

表 2-2 LS26 中矿物的化学组成

	Mu		Ab		Chl		Ilm				
SiO <sub>2</sub>	46.89	46.86	67.97	67.65	26.90	31.94					
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.32	0.00	0.01	0.05	0.06	53.87	51.80			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.90	32.54	19.51	20.20	21.72	19.13					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.16	0.17							
FeO	1.97	2.12			29.53	27.75	40.58	43.30			
MnO	0.00	0.00			0.42	0.32					
MgO	1.33	1.12		0.04	9.75	8.73	3.40	2.56			
CaO	0.00	0.00	0.06	0.19			0.04	0.28			
Na <sub>2</sub> O	0.38	0.47	11.98	11.75							
K <sub>2</sub> O	9.71	9.78	0.05	0.03							
H <sub>2</sub> O	4.45	4.43			11.30	11.50					
Total	97.91	97.64	99.73	100.03	99.67	99.43	97.88	97.94			
Si	6.313	6.341	Si	2.983	2.960	Si	5.711	6.660	Ti	1.047	1.002
Al	1.687	1.659	Al	1.009	1.042	Al	2.289	1.340	sum	1.05	1.00
sum	8.00	8.00	Fe <sup>3+</sup>	0.005	0.006	sum	8.00	8.00	Fe <sup>2+</sup>	0.877	0.931
Al	3.533	3.531	Mn	0.000	0.001	Al	3.147	3.362	Mn	0.074	0.056
Ti	0.029	0.033	Ti	0.000	0.000	Ti	0.008	0.009	Mg	0.002	0.011
Fe <sup>2+</sup>	0.221	0.239	sum	4.00	4.01	Fe <sup>2+</sup>	5.244	4.838	sum	0.95	1.00
Mn	0.000	0.000	Ca	0.003	0.009	Mn	0.076	0.056			
Mg	0.266	0.227	Na	1.019	0.997	Mg	3.088	2.715			
sum	4.05	4.03	K	0.003	0.001	sum	11.56	10.980			
Na	0.098	0.124	sum	1.03	1.01	H	16.000	16.000			
K	1.667	1.688									
sum	1.77	1.81									
H	4.000	4.000									

注：矿物名称缩写见图 2-3

## 第二节 高压实验设备

高温高压实验设备是高压实验室的工作平台,它决定了一个高压实验室的研究领域。不同的高温高压设备能够满足不同研究的需要。由于本文的研究目标是通过高温高压模拟实验,探讨泥质岩在俯冲带榴辉岩相温度压力下(15~30 kbar, 500~1000℃)的相转变过程,揭示泥质岩在该条件下变质脱水作用,以及这一过程中微量元素的变化规律,阐明泥质岩在高压变质过程中的微量元素地球化学行为及其机制,为研究俯冲带物质的深俯冲作用和俯冲带岩浆产物独特的微量元素组成提供依据。这就需要进行两个不同系列的实验:

- (1) 相平衡实验。天然泥质岩体系,即 KFMASH ( $K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) 体系,是实验岩石学中较为复杂的体系。要想对该体系在高温高压条件下的变质脱水作用过程作出具体的研究,首先必需对该体系在高温高压条件下的相转变过程有一个详细的了解,这就需要对泥质岩进行相平衡实验,通过较长时间的高压模拟实验,使体系中各相在高温高压下达到平衡,通过对实验产物的相组成分析,得出该岩石体系在不同温度、压力条件下的相组成,从而探讨在俯冲带进变质作用过程中泥质岩发生的相转变及其矿物组合。
- (2) 开放体系下的高压实验。在相平衡实验研究的基础上,对泥质岩开展开放体系条件下的高温高压模拟实验。实验过程中流体能够从体系中释放并扩散到体系外部。通过对泥质岩及其高温高压实验产物的微量元素测定结果的对比,研究泥质岩发生榴辉岩相变质脱水作用过程中的微量元素活动性。

图2-5是目前世界上大多数高温高压实验室所配备的较为常用的高压—超高压设备(图2-5A)和中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学研究室已经具备的高压—超高压设备(图2-5B)所能达到的温度压力条件。本文实验工作所需的实验温度、压力范围在15~40 kbar, 500~1000℃内。本实验室的金刚石/白宝石压腔、高温超高压碳化硅压腔设备和多面顶大腔体压机系统可以满足这一温度压力需求,但前两种设备主要应用于高压—超高压下对矿

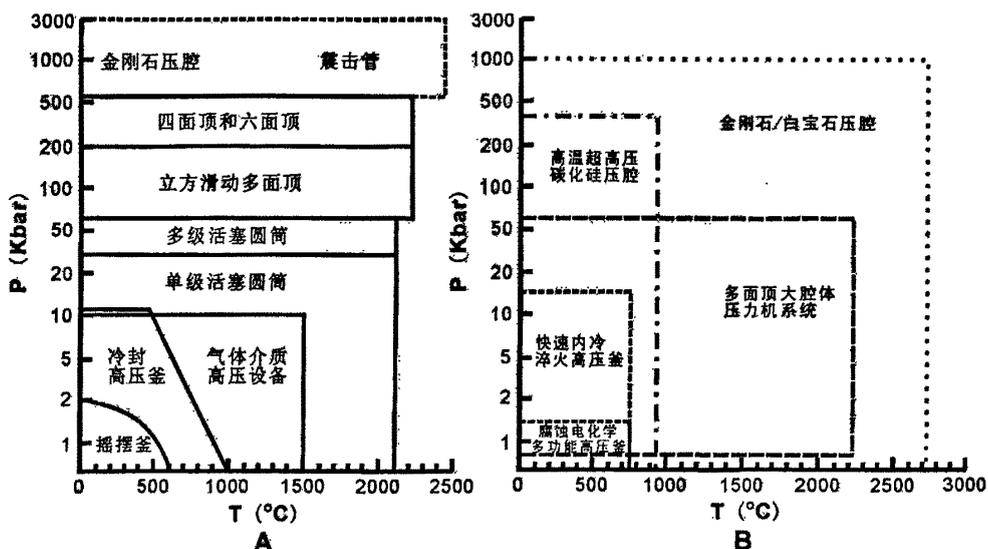


图 2-5 不同类型高压设备所能达到的温度压力条件 (A 引自 Holloway and Wood, 1988)

物或岩石物理性质就位监测，其样品室体积较小。本次研究以后者作为高温高压条件下泥质岩变质脱水实验的高压设备。此外，还有一部实验是在德国斯图加特大学矿物和晶体化学研究所的活塞圆筒 (End-loaded piston-cylinder) 上完成的。

### (1) YJ-3000 吨紧装式六面顶压机

该设备建造于 20 世纪 70 年代末期，是由谢鸿森等与第一机械工业部联合研制建造的 (谢鸿森, 1997)，属于立方滑动多面顶高压设备 (cubic sliding anvils)。以一台 3000 吨级的油压机作为压力源，六个碳化钨顶砧分别置于上下两个模框中，当油压机推动下模框向上运动时，安装在四个导向槽中的顶砧同时向中心运动，产生高压 (图 2-6)。压机的压力采用石英-柯石英，柯石英-斯石英的温度-压力相变方程和铜的熔融曲线校正，压力测量误差 < 1.5%。样品的加热是通过安装在传压介质中的加热器实现的，将一个大电流 (2000 A) 通过与加热器直接接触的上下两个顶砧加在加热器上产生热量，对样品加热。温度可以采用热电偶直接测量，将热电偶结点直接置于样品管边缘或样品中心，传过传压介质，从两个顶砧之间引出，连接在 HP-34401A 型高精度数字万用表上，这种温度测量方式的误差 < ±5°C。该设备的压力和温度控制系统均装配了微电脑编程控制系统，

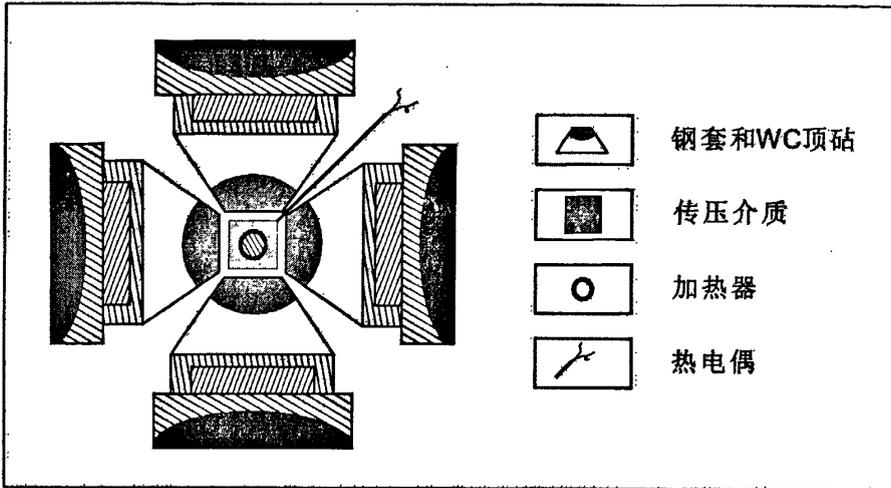


图 2-6 YJ-3000 吨六面顶压机部分俯视图

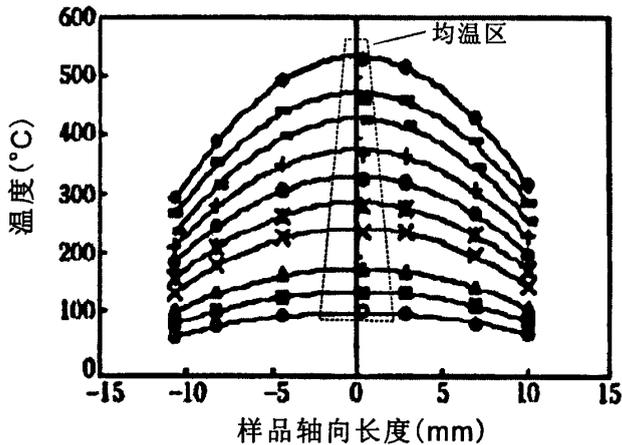


图 2-7 样品室温度分布图，引自刘巍等（2003）（横坐标零点为样品轴向中点）

可以实现对温度和压力在 1 秒到近 100 小时内升降速度的精确控制，这使得高压差热（HP-DTA）和差压（HP-DPA）实验都能够在该设备上得以很好地完成。

为了能够对温度进行更好的控制，在上下两个顶砧上装有循环水管。但同时这也导致了样品腔内轴向温度梯度的存在（谢鸿森等，1997；刘巍等，2003）。由图 2-7，随温度升高，样品轴向方向上的温度梯度增大，导致样品腔内均温区长度随温度升高逐渐缩小。这将对高压下岩石或矿物某些物理性质的就位测量产生一定影响的。为此，可以根据不同测量对象，针对测量信号进行校正（刘巍等，

2003), 或者将样品轴向长度尽可能缩短, 使其处于均温区内, 以减少温度误差。

## (2) 活塞圆筒高压设备

活塞圆筒设备的压力范围在 10~55 kbar 内, 以固体为传压介质具有比多面顶高压设备更高的压力精度 (Holloway and Wood, 1988), 而且相平衡实验中, 实验时间的长短是一个十分重要的因素 (Forneris and Holloway, 2003), 这使活塞圆筒高压设备成为了相平衡实验研究的最佳实验设备 (Boyd and England, 1960; Mirwald and Massonne, 1980; Holloway and Wood, 1988)。

德国斯图加特大学矿物和晶体化学研究所的活塞圆筒设备是 1965 年在德国波鸿大学建造的。其设计原理类似于 Boyd and England (1960) 的设计, 是一台两级压力缸 (end-load) 高压设备。采用碳化钨压腔, 直径为 12.7mm, 高度为 52mm。活塞也为碳化钨材料制造, 直径 12.7mm, 高 24mm。压力采用“石英=柯石英”和“钠长石=石英+硬玉”相转变压力来标定。在高压下固体传压介质内部都会产生内摩擦力 (Edmond and Patterson, 1971)。首先, 这会造成样品上所接受到的压力与读出的压力不同, 即压力丢失 (pressure loss)。其次, 还会导致样品在不同方向所接受到的压力不同, 产生差应力。最后, 传压介质内部的内摩擦还会导致实验过程中活塞在内向运动 (piston-in) 和外向运动 (piston-out) 两种状态下样品上所接受到的压力差异 (Mirwald et al., 1975)。NaCl、AgCl、滑石和叶蜡石作为固体传压介质, 在活塞圆筒设备上的传压效果是明显不同的, NaCl 和 AgCl 的传压效果要好于其他物质, 并已被广泛应用。所以, 德国斯图加特大学矿物和晶体化学研究所的活塞圆筒设备上全部采用了 NaCl 为传压介质。由于高压下活塞的侧向膨胀, 导致其横截面积增大, 所以把“读数压力- (读数压力 $\times$ 0.4%)”作为实际压力。除此之外, 为了更好地降低样品组装方式 (cell assembly) 对实验压力的影响, 在 Thomas Theye 博士的帮助下, 综合 Mirwald and Massonne (1980) 和 Massonne and Schreyer (1986) 的样品组装方式, 笔者重新设计了样品组装方式, 并得以成功运用。实验过程中压力波动导致的压力误差为 $\pm$ 200bar。

温度测量采用了 NiCr-NiAl 热电偶, 其结点置于黄金样品管的侧面。热电偶的压力效应校正根据 Getting and Kennedy (1970) 的数据。高温下, 活塞圆筒设备压腔内会产生较大的轴向温度梯度 (Leistner, 1979), 实验温度越高, 温度梯度

越大。如图 2-8 所示, 500~550℃和 550~600℃范围内的两条温度曲线明显不同。因此, 根据温度梯度曲线对实验温度进行了校正。实验过程中温度波动导致的温度误差为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

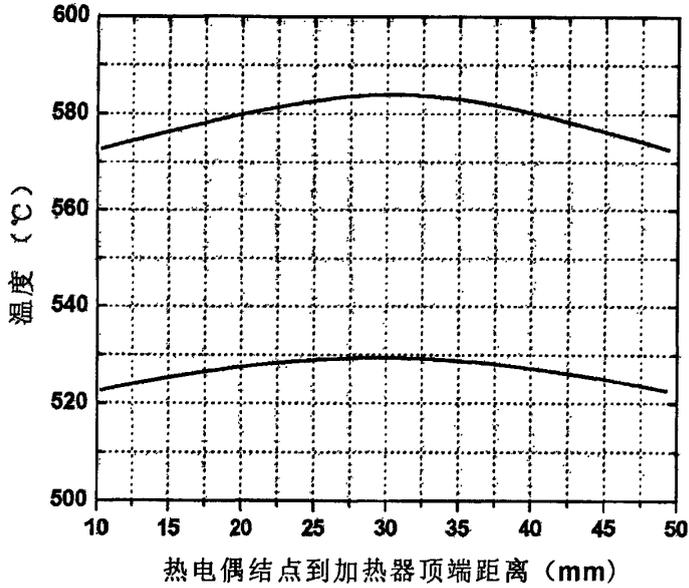


图 2-8 活塞圆筒设备加热器内的轴向温度梯度曲线

### 第三章 泥质岩变质脱水作用中 $H_2O$ 释放过程的热力学计算研究

前人研究表明, 沉积物(岩)在俯冲带的变质脱水作用对于俯冲带流体研究具有重要意义(Peacock, 1990a; Plank and Langmuir, 1998; Kerrick and Connolly, 2001)。沉积物(岩)中流体的释放, 是通过含水矿物的变质脱水作用来实现的。所以, 泥质岩中各种含水矿物(绿泥石、白云母等)及这些含水矿物变质脱水后的产物(黑云母、角闪石等)在俯冲带的稳定性便决定了整个沉积物体系的变质脱水过程。

热力学计算软件的开发和热力学数据库的不断更新(Holland, 1979; 1988; 1989; Holland and Powell, 1985; 1990; 1998)使得热力学计算方法成为研究各种岩石体系中相转变和相平衡问题的重要手段。因此, 本文也采用了热力学计算方法, 对天然泥质岩体系进行了热力学计算, 其计算结果首先可以为探讨泥质岩在俯冲带的流体释放过程提供依据。另外为探讨泥质岩体系在高温高压下的相转变过程, 我们还对这一岩石进行了高温高压条件下的相平衡实验, 而从热力学计算所得出的体系中自由水含量的变化趋势, 这一结果也可以为确定高温高压实验的温度、压力条件作出较好的预测。

#### 第一节 热力学计算方法

计算所采用的热力学软件为 THERMOCALC 3.1, 计算样本为中国庐山变泥质岩, 该岩石在化学组成上与上地壳平均值接近(表 2-1), 因此可以代表俯冲带沉积物。计算样本的化学组成包括:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$  和  $H_2O$ 。所采用的热力学数据库为 Holland and Powell (1998) 内部一致热力学数据库和 Gerya et al. (2001) 的 DEKAP 编码。

针对化学体系进行热力学计算的方法, 在过去几十年里有了迅速发展, 归结起来可以将这些方法分为两类(沈维道, 1988; 朱传征和许海涵, 2000): (1) 平衡常数法; (2) 吉布斯自由能最小化法。前一种方法需要给出体系中可能发生的化学反应方程, 对各化学反应方程的平衡常数加以计算, 并与参加反应的物质

浓度联系, 再通过数学方法求解非线性方程。很显然, 这是一种工作量很大、耗时、费力的方法。而后一种方法则是搜索整个体系中吉布斯自由能总和最小的各个子系统, 使得整个体系的吉布斯自由能最小, 这一方法避免了写出化学反应方程的必要, 为此我们选择了后一方法。

### 1.1 计算体系中固溶体端元

在一定温度和压力下, 体系达到平衡状态是以体系的吉布斯自由能最小为标志的。本文的研究对象—天然泥质岩体系 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, H<sub>2</sub>O) 是一个复杂体系, 因此可以将其分成若干子系统, 使各子系统吉布斯自由能最小化的状态将被定格为该温度压力条件下系统最稳定状态。我们计算的的压力温度范围是: 10~35 kbar, 300~900°C, 这一范围覆盖了俯冲沉积物在俯冲带的变质脱水范围, 即绿片岩相到榴辉岩相 (Peacock, 1993)。采用 Holland and Powell (1998) 的内部一致热力学数据库 (internally consistent thermodynamic data) 和 DEKAP 编码进行计算。在不影响整个体系化学组成基础上, 对体系内的各种矿物端元组分进行下列简化, ①对于固溶体矿物, 只取其主要的端元成分。如石榴子石, 取镁铝榴石、铁铝榴石和钙铝榴石三个端元成分; ②整个计算过程中, 只针对 9 种阳离子 (K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>) 进行计算, 这种简化模式前人已经使用 (Gerya et al., 2001; Tinkham et al., 2001), 其计算结果能够与实际岩石学研究相符合 (Massonne et al., 2006); ③在所计算的温度、压力范围内, 体系中 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 值是固定的 (13.3/1)。

体系中具体的固溶体及其端元组分包括: 1. 纤锰柱石 (Car): 镁纤锰柱石 (mg-Car)、铁纤锰柱石 (Fe-Car); 2. 绿泥石 (Chl): 斜绿泥石 (Clin)、镁铝蛇纹石 (Ames)、铁绿泥石 (Daph)、铝-铁绿泥石 (Afchl); 3. 硬绿泥石 (Ctd): 镁绿泥石 (Mctd); 铁绿泥石 (Fctd); 4. 绿帘石 (Ep): 斜帘石 (Cz)、绿帘石 (Ep)、铁绿帘石 (Fep); 5. 石榴子石 (Grt): 铁铝榴石 (Alm)、钙铝榴石 (Gr)、镁铝榴石 (Py); 6. 硬玉 (Jd) — 绿辉石 (Om): 硬玉 (Jd)、透辉石 (Di); 7. 斜方辉石 (Opx): 顽辉石 (En)、铁辉石 (Fs)、富 Mg 的契尔马克 (Tschermak) 辉石 (Mgts); 8. 钠云母 (Pa): 钠云母 (Pa)、珍珠云母 (Ma); 9. 斜长石 (Pl): 钙长石 (An)、钠长石 (Ab); 10. 含钾白云母 (potassic white mica) (Kwm): 白云母 (Mu)、Mg-Al 绿磷石 (MAcel)、Fe-Al 绿磷石 (FAcel)、钠云母 (Pa); 11.

尖晶石 (Sp): 尖晶石 (Sp)、铁尖晶石 (Herc); 12. 滑石 (Ta): 滑石 (Ta)、铁滑石 (Fta)、契尔马克滑石 (Tats); 13. 钙角闪石 (CAm): 透闪石 (Tr)、钙镁闪石 (Ts)、韭闪石 (Parg)、蓝闪石 (Gl)、铁阳起石 (Fact); 14. 钠角闪石 (NAm): 透闪石 (Tr)、钙镁闪石 (Ts)、蓝闪石 (Gl)、铁蓝闪石 (Fgl); 以及被视为单独相进行计算的: 金红石 (Ru)、石英 (Qtz)、柯石英 (Coe)、蓝晶石 (Ky)、红柱石 (And)、矽线石 (Sill)、硬柱石 (Law)、迪尔石 (Deer)、钾长石 (Kfed)、磁铁矿 (Mt)、钛铁矿 (Ilm) 和  $H_2O$ 。

## 1.2 P-T 视剖面图和地热梯度曲线

以 0.2 kbar/2°C 为步长, 计算了 10~35 kbar、300~900°C 范围内, 体系中矿物+ $H_2O$  的含量。每个温度压力点的相组成计算结果, 以数据方阵形式给出。结果包括各矿物相及其端元组分的摩尔数、摩尔体积、端元组分百分含量和整个体系在相应温度压力条件下的密度、体积。根据各点组成结果, 由计算软件将相组成结果相同的各点标示颜色编码, 生成一个彩色编码图。然后再利用数学统计软件, 统计出计算结果中全部的相组成结果, 按照颜色编码的顺序, 对照体系中的相组成结果, 手工绘制出 P-T 视剖面图 (pseudosection) (图 3-1)。

根据 Kerrick and Connolly (2001) 的讨论, 选择了日本东北和西南两个俯冲带的地热梯度线 (Peacock and Wang, 1999) 来讨论冷、热俯冲带表层沉积物变质脱水作用的水释放过程。两条地热梯度线均为曲线, 日本东北的俯冲带地热梯度线代表了冷俯冲带板块表层的温度压力条件, 在 35 kbar (~110 km), 温度仅为 500°C。日本西南的俯冲带地热梯度线代表了热俯冲带板块表层的温度压力条件, 在 35 kbar (~110 km), 温度已经超过了 800°C。大多数显生宙的俯冲带地热梯度均处于这两条地热梯度线之间 (Massonne, 2004)。因此这两条地热梯度曲线可以代表地球上大多数俯冲带的热结构状况。

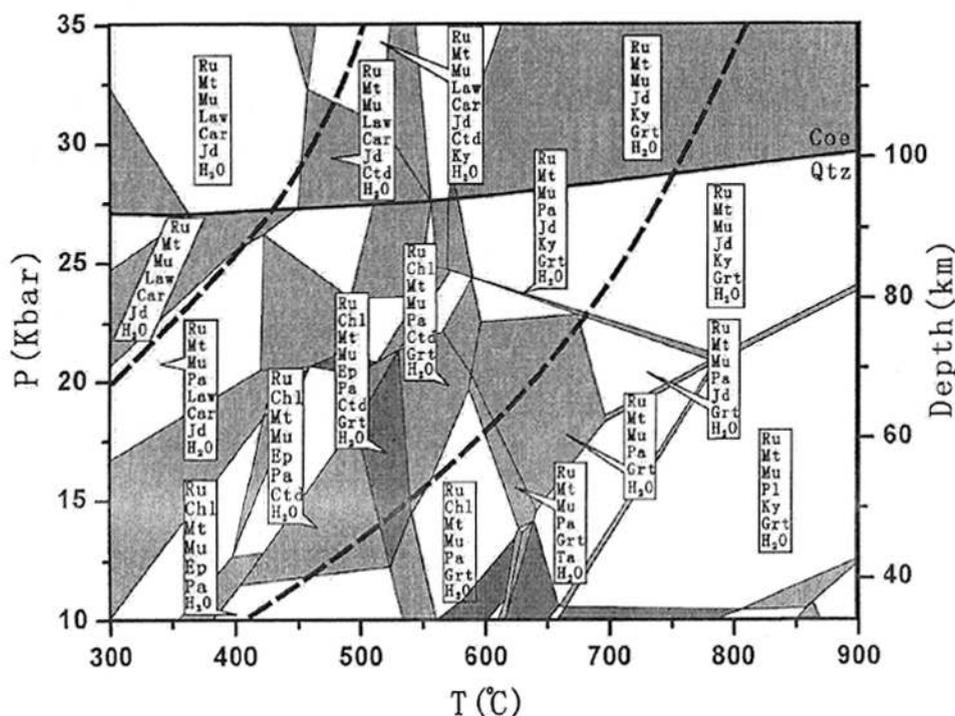


图 3-1 庐山变泥质岩热力学计算 P-T 视剖面图, 地热梯度曲线 (虚线) 引自 Peacock and Wang (1999); 矿物名称缩写见正文部分

## 第二节 泥质岩在俯冲带变质脱水作用中的 H<sub>2</sub>O 释放

热力学计算样本中 H<sub>2</sub>O 含量为 6 wt.%。计算结果中可以给出体系中自由水的含量 (体系中 H<sub>2</sub>O 含量 - 含水矿物所含 H<sub>2</sub>O 的总量), 这样可以定量研究俯冲带沉积物 (岩) 的变质脱水过程 (表 3-1)。从两条地热梯度曲线的起点开始, 沿地热梯度曲线, 压力每增加 2 kbar (~7 km) 选取一个点, 计算一次体系中自由水含量, 绘制出沉积岩随压力 (深度) 变化流体释放量的折线图 (图 3-2), 这一结果可以很好地反映沉积岩在冷热俯冲带释放出流体的过程。

### 2.1 冷俯冲带

在冷俯冲带, 从 68 km 处开始, 沉积物所释放出的流体量为 2 wt.% (图 3-2), 随俯冲作用的进行, 这一含量基本稳定, 直到进入到约 95 km (28 kbar) 处时,

从沉积物体系中所释放出的流体量开始逐渐升高。到达 115 km (34 kbar) 时, 沉积物释放出了共计 3wt.% 的流体。此时, 沉积物中尚存在一定含量的含水矿物, 这些矿物将携带着体系中剩余的约 3wt.% 流体, 进入到俯冲带更深的范围内 (> 120 km)。在泥质岩体系所释放出的水量等值线图 (图 3-3) 中, 冷俯冲带地热梯度曲线穿越了 3 条等值线, 这一过程中体系中释放出了共计约 1 wt.% 的 H<sub>2</sub>O。

## 2.2 热俯冲带

在热俯冲带, 沉积物的脱水过程相对冷俯冲带要复杂得多。从体系所释放出的水含量折线图 (图 3-2) 中可以看到两个明显的脱水阶段。首先, 从地热梯度曲线的起点, 即 35 km (10 kbar) 处开始, 沉积物已经释放出了总计 2.9 wt.% 的流体。这是因为体系中某些含水矿物如“绿泥石+石英”这一矿物组合在 35 km 以上的深度就已经发生了变质脱水反应 (Massonne, 1989)。体系中 2.9 wt.% 的

表 3-1 俯冲带温度压力条件下泥质岩体系释放出的水量

压力 (kbar)	深度 (km)	温度 (°C)	沉积物释放出的水量 (wt.%)
<b>冷俯冲带</b>			
20	68	300	2.05
22	75	340	2.04
24	82	380	2.04
26	88	410	2.04
28	95	440	2.04
30	102	460	2.30
32	109	480	2.78
34	116	495	3.03
<b>热俯冲带</b>			
10	34	410	2.88
12	41	465	2.91
14	48	515	2.95
16	54	560	3.62
18	61	610	4.31
20	68	640	4.31
22	75	670	4.31
24	82	700	5.11
26	88	725	5.12
28	95	745	5.13
30	102	765	5.13
32	109	785	5.14
34	116	805	5.14

自由水含量一直保持到了约 50 km 处 (14 kbar), 随即沉积物脱水阶段 (1) 开始, 一直到 60 km (18 kbar) 深度时, 这一脱水阶段结束, 并释放出了共计 4.3 wt.% 的流体。

在泥质岩体系所释放出的水量等值线图 (图 3-3) 上可以看出, 这一阶段中沉积物随俯冲板块俯冲了约 10 km, 穿越了 4 条等值线。然后, 又进入了一个相对稳定阶段, 体系中自由水含量一直保持在 4.3 wt.% 左右, 这一阶段含水矿物含量没有明显变化。直到进入俯冲带深部约 75 km (22 kbar) 时, 沉积物开始了脱水阶段 (2), 在这一过程中沉积物释放出的流体量从 4.3 wt.% 增加到了 5.1 wt.%, 并一直持续到约 80 km (24 kbar) 处结束。在脱水阶段 (2) 中, 5 km 的深度范围内, 沉积物释放出了 0.8 wt.% 的流体, 在等值线图 (图 3-3) 上, 地热梯度曲线穿越了 3 条等值线。然后沉积物又进入了一个相对稳定阶段, 一直到 115 km (34 kbar)。到此, 沉积物的脱水并没有结束, 体系中少量的含水矿物仍然携带着约 0.8 wt.% 的流体继续向俯冲带深部俯冲, 进入到俯冲带深部至少 120 km 深处。

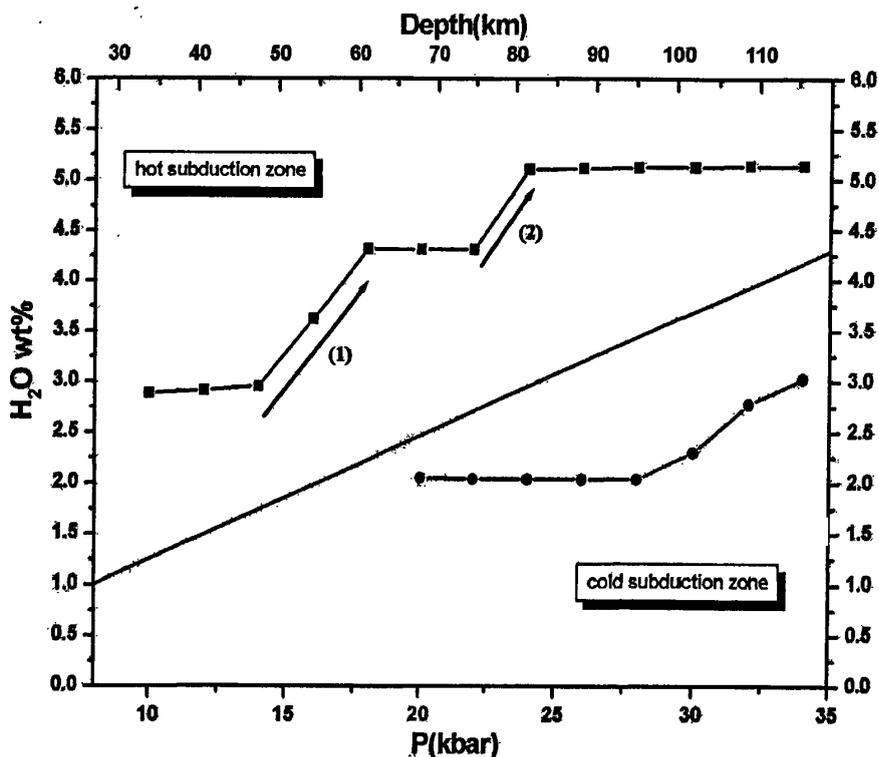


图 3-2 冷热俯冲带温度压力条件下泥质岩所释放出的水量

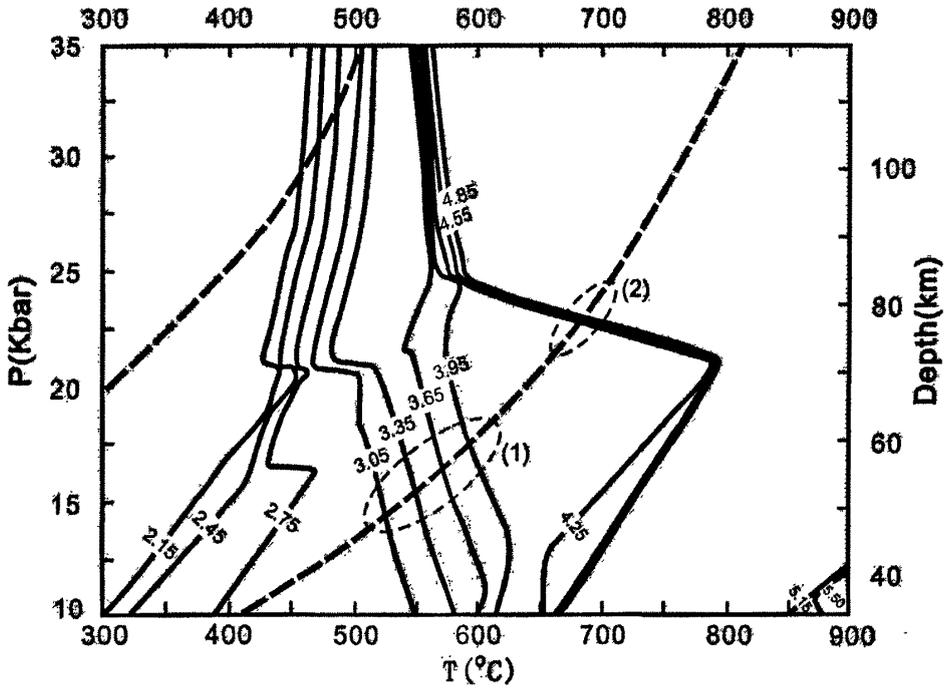


图 3-3 泥质岩体系所释放出的水量等值线图

### 2.3 结论

对天然泥质岩的热力学计算结果表明，在板块俯冲带深部的高温、高压条件下泥质岩发生了连续的变质脱水作用，为板块俯冲带贡献大量的变质流体。在冷俯冲带，由于温度较低，使得沉积岩在进入俯冲带深部 120 km 深度时，体系中仍然存在大量含水矿物，并携带着体系约 3 wt.% 的流体进入到俯冲带深部 (> 120 km)。

在热俯冲带，沉积物经历了两个脱水阶段，对应的深度范围分别是 48~60 km 和 75~82 km。从两个阶段中分别释放 1.4 wt.% 和 0.8 wt.% 的水。经历这两个脱水阶段后，体系中的少量含水矿物仍然携带着约 0.8 wt.% 的流体，继续向俯冲带深部俯冲 (> 120 km)。前人根据高温高压实验得出结论，玄武质洋壳在进入到俯冲带深部 90~110 km 的深度范围内，其中的含水矿物相将全部分解，不再释放出任何变质流体 (Forneris and Holloway, 2003)。结合本文结果，俯冲带沉积物将很可能是俯冲带流体在俯冲带深部 120 km 以下深度范围内的重要来源。

## 第四章 泥质岩变质脱水作用的高压差热实验研究

大量研究证实, 岛弧玄武岩相对大洋中脊玄武岩有着明显不同的微量元素地球化学特征 (Kushiro, 1983; Tatsumi et al., 1986; Wilson, 1989; Peacock, 1993; Hawkesworth et al., 1994), 前人研究结果表明这与来自俯冲带沉积物变质脱水作用所产生的流体密切相关 (Hawkesworth et al., 1997; You et al., 1996)。

对大范围内深海沉积物的系统研究表明, 全球发生俯冲的沉积物以陆源物质为主体 (占 76%), 其组成与上部陆壳接近 (Plank and Langmuir, 1998)。而泥质岩作为分布最广的一种沉积岩, 不仅是大洋沉积物的主要物源, 而且也具有与平均上陆壳相似的化学组成。同时, 泥质岩的矿物组成中富含伊利石、绢云母、绿泥石和高岭石等粘土矿物, 它们在一定的温度—压力条件下将发生脱水作用而产生自由流体相, 如含水的泥质岩在 500℃、5 kbar 条件下的变质脱水作用可以产生约 12vol.% (或 5 wt.%) 的 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> (Walther et al., 1982)。因此, 泥质岩代表了在洋壳俯冲带发生俯冲作用的沉积物和在上陆壳俯冲带发生俯冲作用的沉积岩石。随着俯冲作用的进行, 俯冲板块上部岩石所经历的温度和压力不断升高的过程, 实际上是一个区域进变质过程 (Wyllie, 1982), 在此过程中泥质岩不断地发生变质脱水作用, 所产生的流体是俯冲带流体的重要来源。

然而, 已有的对俯冲带流体产生过程的认识, 主要是基于对玄武质蚀变洋壳的研究。通过对蚀变玄武岩及其含水矿物的实验研究, 揭示了来自蚀变洋壳的流体的产生过程、形成深度及流体对上覆楔形地幔的作用 (Tatsumi et al., 1986; Tatsumi, 1989; Ulmer and Trommsdorff, 1995; Schmidt et al., 1998; Forneris and Holloway, 2003)。而对起源于俯冲沉积物 (岩) 的流体的研究, 尤其是实验研究还很薄弱, 特别是对这部分流体的形成机制、过程和深度等规律认识不足。为此, 我们利用高温高压实验手段, 以天然泥质岩为对象, 研究其在相当于俯冲带榴辉岩相压力条件下的变质脱水作用, 以阐明俯冲带沉积物 (岩) 的变质脱水过程、探讨俯冲带深度 (即压力) 与脱水反应温度的关系、俯冲带沉积物及含水矿物的稳定条件等, 并对已有推论进行实验验证。

## 第一节 实验方法

### 1.1 方法选择

目前,在本实验室有三种比较成熟的实验方法,可以就位监测物质在高压下的物理和化学性质变化,即电导率法、弹性波法和差热法。本项研究工作中,为确定泥质岩在榴辉岩相压力条件下(15~40 kbar)的变质脱水温度,对其进行了高压差热实验研究。

高压差热实验方法是一种能够有效监测高压下物质发生物理化学变化过程,确定矿物、岩石相转变过程及其反应动力学的手段(Bose and Ganguly, 1995; 谢鸿森, 1997)。尤其是针对物质的变质脱水作用,差热方法更具有明显的灵敏性,因为绝大多数物质在变质脱水过程中,均会发生吸热反应,这一过程的热效应很容易被温度信号捕捉到,从而在差热曲线上反映出来。

### 1.2 实验原理和方法

高压差热分析实验在 YJ-3000 吨紧装式六面顶压机上进行,图 4-1 为该方法的样品组装图。将样品和参比物分别装入均热管的上部和下部,再将校正过的两对热电偶分别插入样品和参比物中,实验过程中同步监测样品和参比物的温度。当样品发生脱水反应时,必然引起热效应(一般是吸热),导致温度波动,如果所选择的参比物在此时不发生任何物理化学变化,那么样品和参比物的温度差  $\Delta T < 0$ ,差热曲线出现吸热谷,此时通过参比物中热电偶所记录的温度就是样品发生脱水反应的温度。

中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学研究室已在此设备上运用高压差热法成功地获得了单矿物—硬水铝石的高压差热曲线和水的高压差热分析结果(王筑明等, 1991; 谢鸿森, 1997; 2003)。本次研究是在已有方法的基础上进行了一定的改进。同样采用了 Cu 均热管,但样品管中间不打通,这样在使样品和参比物均匀受热的同时,可以使两者分离,避免样品脱水过程中产生的流体进入参比物中,影响实验结果。在实验中采用了 Pt-Rh<sub>10</sub>Pt 热电偶,防止实验过程中由于热电偶被氧化造成的影响。两对热电偶分别插入样品和参比物中,两结点位置对称,其距离为 8mm,处于由均热管形成的等温区中。

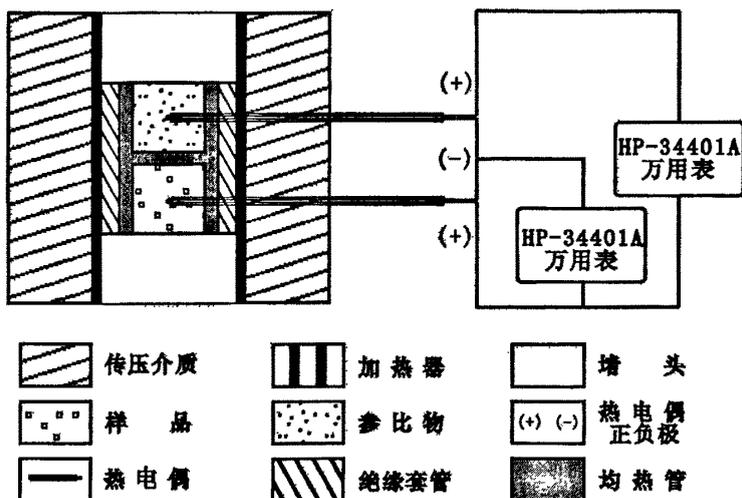


图 4-1 高压差热样品组装剖面图

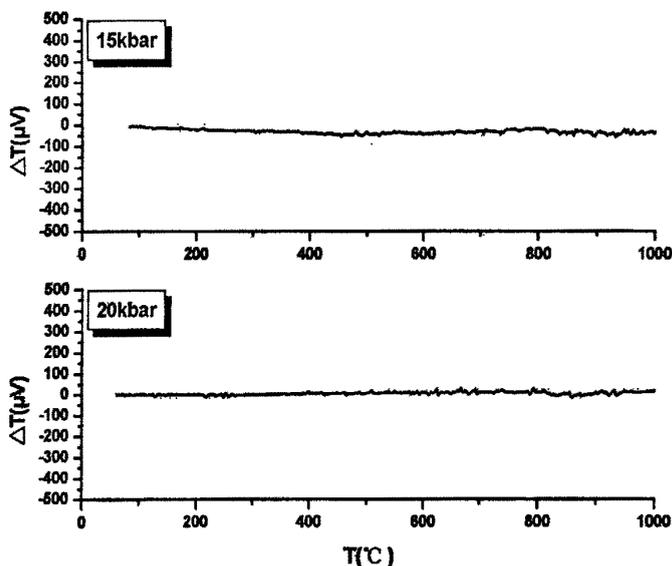


图 4-2 氧化铝空白实验差热曲线

传压介质采用叶蜡石立方块，规格为：32mm×32mm×32mm。为避免外界吸附水和结晶水对实验结果的影响，将叶蜡石立方块焙烧至 600℃。叶蜡石堵头、绝缘用的氧化铝管和氧化铝参比物都焙烧至 1000℃，以完全除去结晶水和吸附水。实验时将两对热电偶正极连接到 HP 数字万用表上，记录样品和参比物之间的热电势差，该万用表与计算机连接实现自动实时记录，记录精度达到  $10^{-9}$ V。同时利

用另一台万用表记录参比物中的温度。实验中先将压力缓慢升到预定值，然后将编制好的温度控制程序输入到压机的微电脑编程加热电功率控制系统中，通过对压机加热电功率的控制，来控制温度的上升速率，实验过程中以 20℃/min 的速度匀速升温。热电势差和温度由两台 HP-34401A 型高精度数字万用表同步记录，记录速度为每 2 秒一次，根据所得到的热电势差和温度数据绘制出差热曲线。运用上述方法先进行了氧化铝的空白实验，获得较平直的差热曲线（图 4-2），这一结果表明被焙烧过的氧化铝在 15~40 kbar，室温~1000℃条件下没有热效应产生，是理想的参比材料。实验过程中温度和压力的测量误差分别为±5℃和±1 kbar。

对实验方法进行改进后，我们成功地将该方法应用到岩石的高压脱水温度测量上，获得了一件泥质板岩（LS26）和两件泥质片岩（LS5-2 和 LP-2）的高压差热曲线（图 4-3，4-4，4-5），监测到了这三种岩石在 15~40 kbar 下的变质脱水温度。

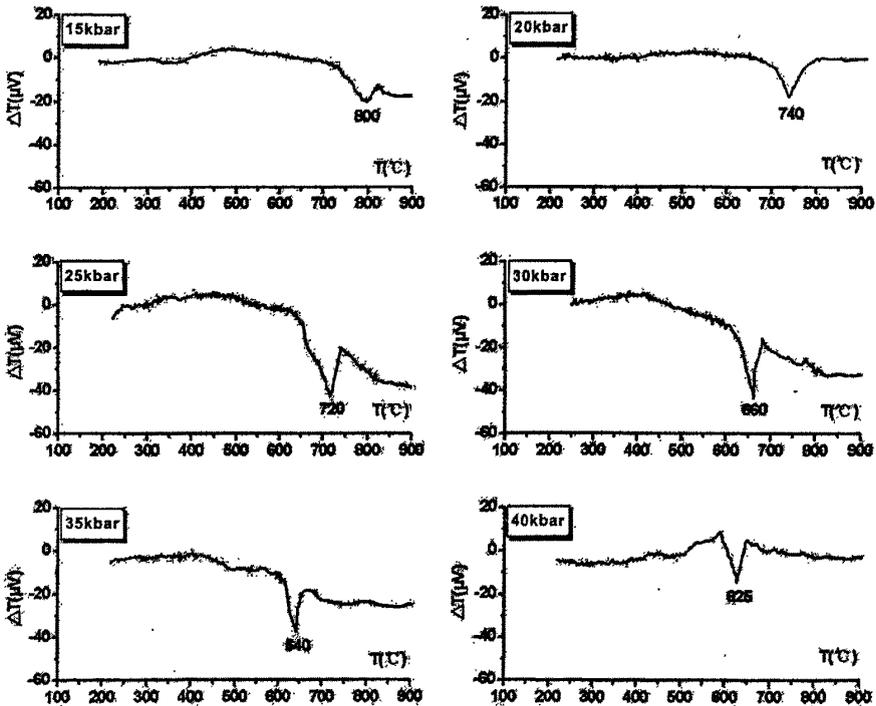


图 4-3 不同压力下泥质板岩（LS26）的差热曲线

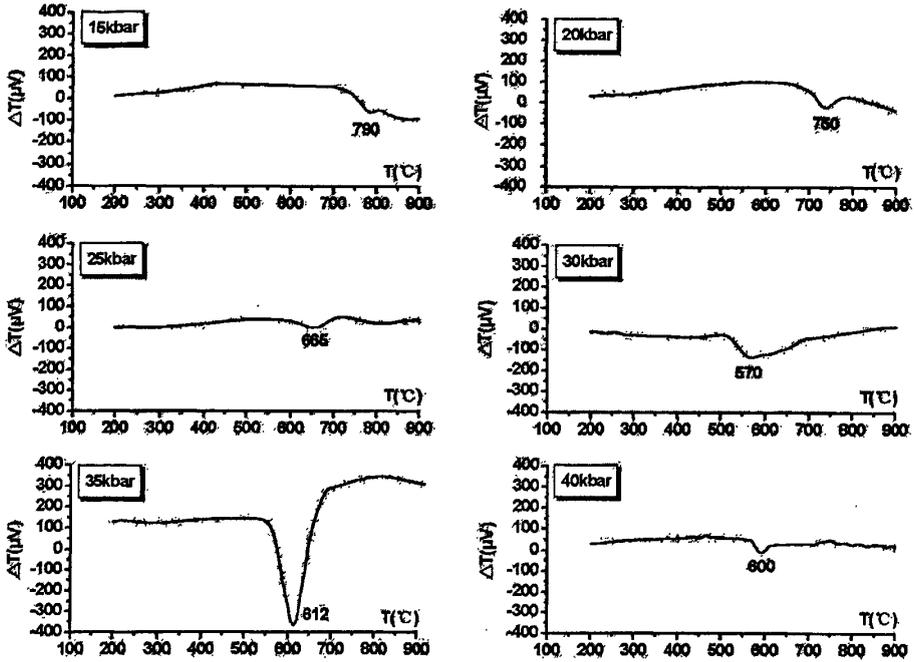


图 4-4 不同压力下泥质片岩 (LS5-2) 的差热曲线

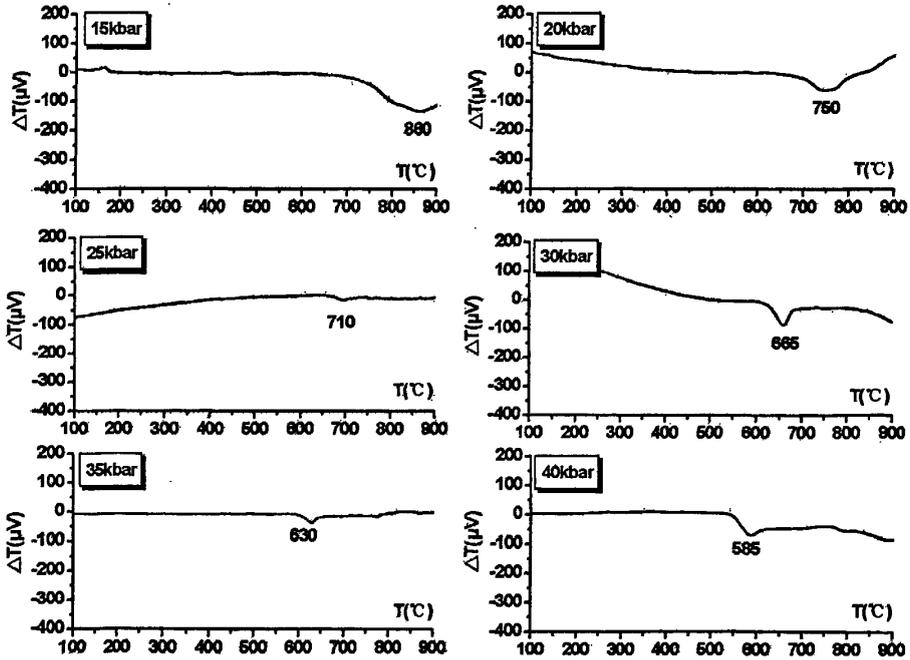


图 4-5 不同压力下泥质片岩 (LP-2) 差热曲线

## 第二节 泥质岩变质脱水温度及其与压力的关系

### 2.1 泥质岩变质脱水温度

对三件天然泥质岩样品分别进行了 15、20、25、30、35、40 kbar 条件下的高压差热分析实验，分别获得了对应压力下的差热曲线（图 4-3，4-4，4-5）。差热曲线上，谷开始偏离基线的温度是脱水反应发生的温度，谷回到基线的温度代表脱水反应结束的温度（陈国玺和张月明，1989），而吸热谷底所对应的温度处于这两个温度之间，代表体系内脱水反应最为剧烈的温度，我们选择各曲线上吸热谷底对应的温度作为泥质岩的脱水温度，结果见表 4-1。

### 2.2 泥质岩变质脱水温度与压力的关系

高压差热实验结果显示，泥质岩的脱水温度与压力呈显著的线性关系，利用最小二乘法所拟合出的脱水温度—压力的线性方程为：

$$T (^{\circ}\text{C}) = 892 (\pm 22) - 7.1 (\pm 0.8) P (\text{kbar}) (r = - 0.98) \quad \text{—LS26}$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = 894 (\pm 63) - 8.3 (\pm 2.2) P (\text{kbar}) (r = - 0.88) \quad \text{—LS5-2}$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = 980 (\pm 33) - 10.2 (\pm 1.1) P (\text{kbar}) (r = - 0.99) \quad \text{—LP-2}$$

T-脱水温度；P-压力；r-相关系数

上述结果表明，3 件泥质岩的脱水温度均与压力呈很好的负相关关系，即脱水温度随压力升高而降低（图 4-6）。这是受体系的变质脱水反应控制的，为了获得样品较完整的差热曲线，在高压差热实验中单次实验的最后温度都超过了 1000℃，这样最后的实验产物已经发生了强烈的部分熔融，而无法确定其矿物相组成，也就不能确定泥质岩变质脱水过程中的变质脱水反应。

3 件泥质岩样品虽然在主量元素组成上较为接近，但是它们的矿物组成有着明显区别（表 4-2）。这可能导致了不同的变质脱水反应，从而脱水温度不同。由于 LS26 的变质级别相对另外 2 件泥质岩要低，矿物组成上含有绿泥石、绢云母等大量粘土矿物，与俯冲带沉积物（岩）的矿物组成要更为接近。而本文的研究目的是探讨俯冲带沉积物（岩）在俯冲带深部的变质脱水过程。为此，我们另外对 LS26 进行了脱水作用恒温恒压实验，以确定俯冲带沉积物（岩）在俯冲带深部高温高压条件下的变质脱水反应，实验方法将在第五章中叙述。为了使样品的脱水作用进行得更加完全而有利于相变研究，设定恒温恒压实验的温度高于差热

实验所确定的脱水温度，并且在恒定的温度压力下保持 10 小时以上，从而能够使产物中矿物晶体尽可能生长的大些。

对比恒温恒压实验产物与实验初始岩石的 X 射线粉晶衍射图谱可以看到，原岩中的含水矿物绿泥石、伊利石和绢云母的衍射峰消失，而在产物中出现了石榴子石、蓝晶石等无水矿物和新的含水矿物—黑云母（表 4-2，图 4-8）。这些实验产物的矿物组合说明实验过程中样品发生了后面所述的变质脱水反应（I）和（II）。

表 4-1 15~40 kbar 下泥质岩脱水温度

压力 (kbar)	脱水温度 (°C)		
	LS26	LS5-2	LP-2
15	800	790	860
20	740	750	750
25	720	665	710
30	660	570	665
35	640	612	630
40	625	600	585

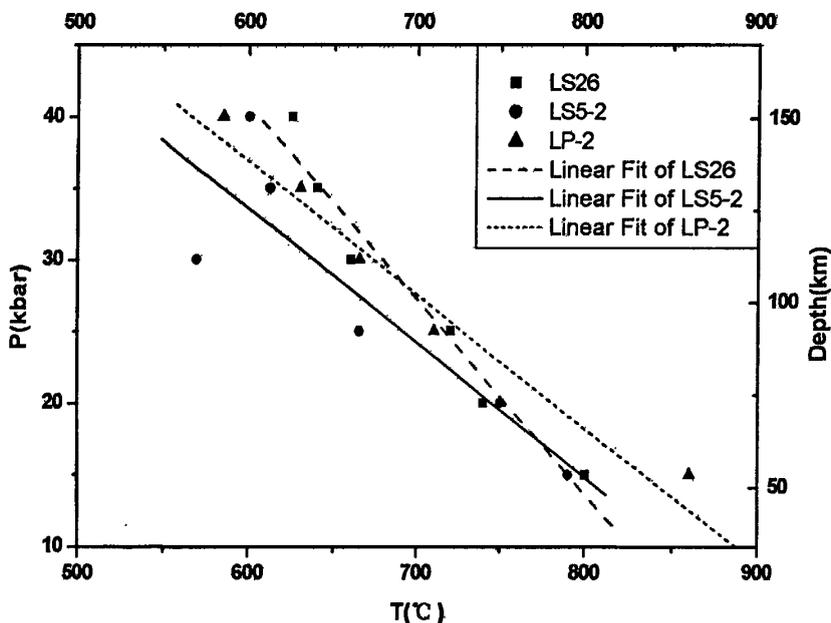


图 4-6 泥质岩变质脱水温度—压力关系

表 4-2 泥质岩原岩和 LS26 恒温恒压实验产物的矿物相组成

样品号	实验条件			矿物组成
	P (kbar)	T (°C)	T(小时)	
LP-2		泥质片岩		石英, 白云母, 斜长石, 黄铁矿
LS5-2		泥质片岩		石英, 十字石, 石榴子石, 黑云母, 白云母
LS26		泥质板岩		石英, 伊利石 (绢云母), 绿泥石, 斜长石
R18	15	820	40	石英, 石榴石, 黑云母, 蓝晶石
R25	28	930	10	石英, 石榴石, 黑云母, 蓝晶石
R26	30	900	10	石英, 石榴石, 黑云母, 蓝晶石, 斜长石
R16	35	840	11	柯石英, 石榴石, 黑云母

注: 矿物组成为 X 射线衍射分析结果

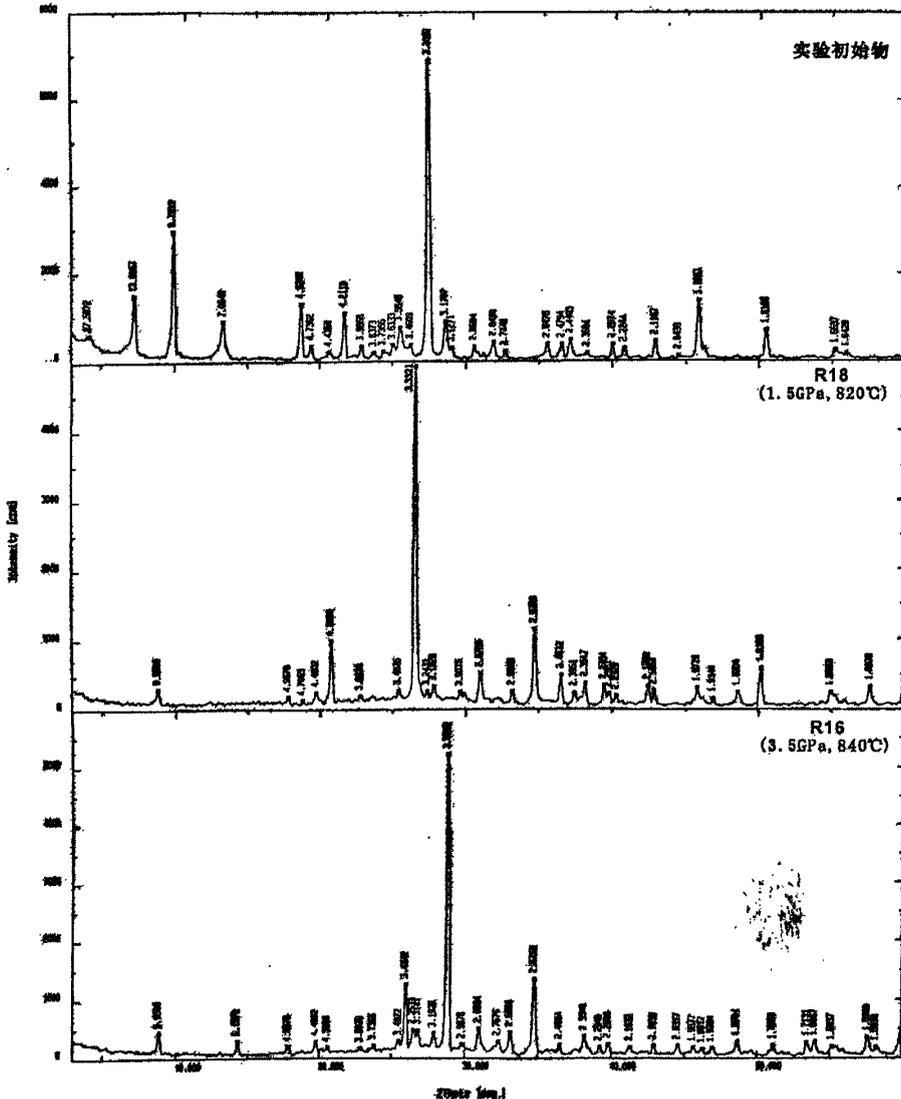


图 4-7 泥质岩 (LS26) 及其恒温恒压实验产物的 X 射线粉晶图谱

恒温恒压实验结果为确定泥质岩在高压下变质脱水过程中所发生的变质脱水反应提供了依据。实验初始物主要由含水矿物绢云母和绿泥石（含量超过了80%）组成，并含有一定量的石英（12%），恒温恒压实验产物中生成了石榴子石、蓝晶石、柯石英和黑云母（表4-2），所以该岩石在变质脱水作用过程中将主要受反应（I）和（II）控制，电子探针分析结果也证实如此（图4-8，表4-3）。

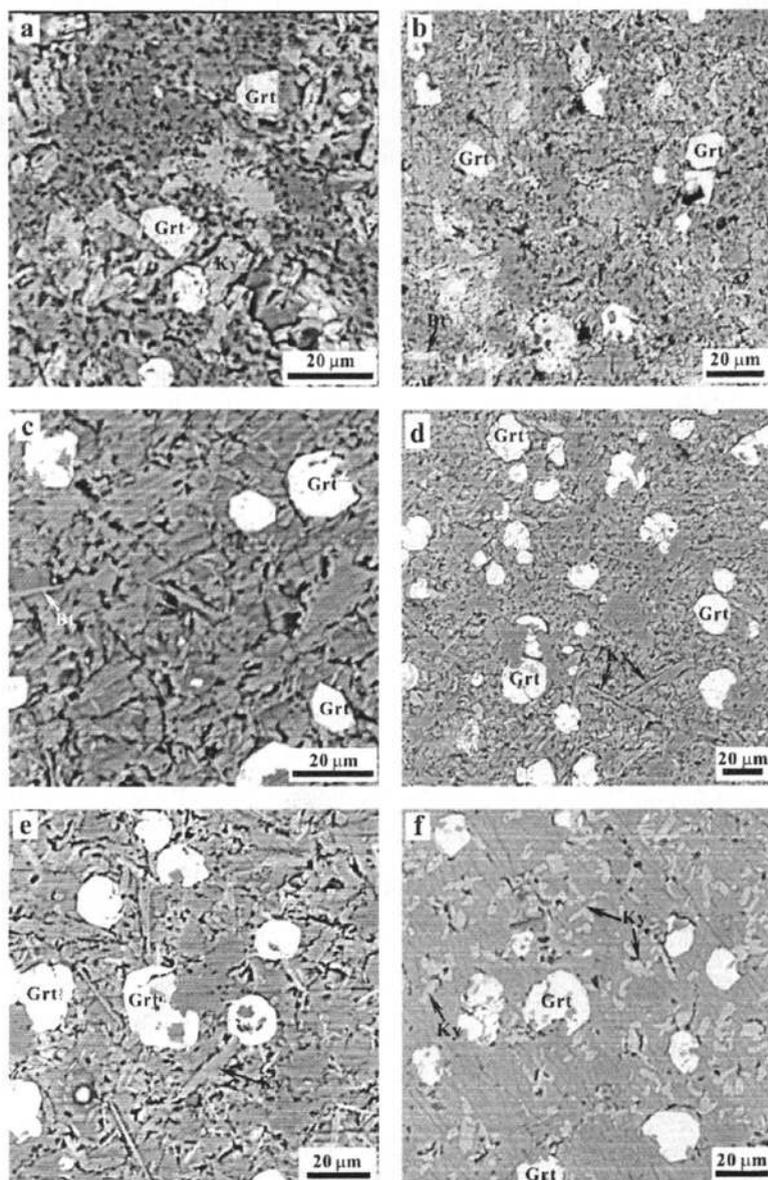
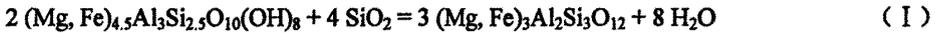


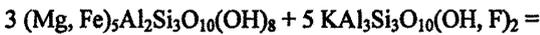
图 4-8 泥质岩(LS26)的恒温恒压实验产物的背散射照片(实验条件: a-15 kbar, 820°C; b-25 kbar, 780°C; c-30 kbar, 900°C; d-30 kbar, 920°C; e-28 kbar, 930°C; f-20 kbar, 920°C)

表 4-3 部分恒温恒压实验产物的矿物化学组成 (%)

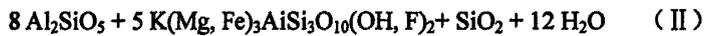
	石榴子石	蓝晶石	石榴子石	蓝晶石	石榴子石	黑云母	石榴子石
Run No.	18	18	25	25	23	23	26
P (kbar)	15	15	28	28	25	25	30
T (°C)	820	820	930	930	780	780	900
SiO <sub>2</sub>	36.98	25.75	37.78	36.28	36.23	39.01	37.06
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.61	0.41	0.27	0.56	1.49	0.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.90	52.57	21.30	60.23	20.43	21.06	21.82
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.04	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00
FeO	31.55	15.30	30.01	2.19	33.80	15.43	30.80
MnO	2.82	0.21	0.64	0.00	1.50	0.00	0.31
MgO	4.80	2.52	8.42	0.28	4.09	8.76	8.00
CaO	1.92	0.05	1.98	0.00	2.84	0.01	1.07
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.01	0.08	0.00	0.18	0.63	0.12
K <sub>2</sub> O	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	8.19	0.02
NiO	0.04	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	99.37	97.09	100.73	99.29	99.67	94.62	99.53



绿泥石                      石英                      石榴子石



绿泥石                      绢云母



蓝晶石                      黑云母                      (柯)石英

根据上述分析,泥质岩在变质脱水作用过程中一直受上面两个变质脱水反应的控制,这两个反应也正是俯冲带沉积物在俯冲带变质脱水过程中所发生的两个典型的变质脱水反应 (Tatsumi and Eggins, 1995)。前人利用热力学计算的方法证实了这两个反应在 15 kbar 以上发生的温度与压力均呈负相关关系 (Banno et al., 1986; Delany and Helgeson, 1978)。因此整个泥质岩体系在 15 kbar 以上,脱水温度随压力升高而降低。

此外,从整个泥质岩体系变质脱水反应的热力学过程来看,泥质岩变质脱水作用是一个水流体释放过程,在反应产物中含有一定量的自由水,由 Maxwell 关系式:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\Delta G=0} = \frac{\Delta S}{\Delta V_s + \Delta V_f} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

( $G$ -吉布斯自由能,  $T$ -温度,  $P$ -压力,  $V_s$ -固相体积,  $V_f$ -液相体积,  $\Delta S$ -反应过程中熵变,  $\Delta V$ -反应过程中体积变化)

可知, 某一反应发生的温度与压力间的关系取决于反应的 $\Delta S$ 和 $\Delta V$ 。一般脱水反应为吸热反应,  $\Delta S > 0$ , 而 $\Delta V$ 则主要取决于反应前后 $\Delta V_f$ 。不同压力条件下水的物理化学性质, 尤其是体积会发生很大变化 (Brodholt and Wood, 1993), 该变化导致等式右端 $\Delta V$ 随压力变化而变化 (Tatsumi and Eggins, 1995)。因此, 等式左端反应发生的温度也将随压力变化而改变。

实验初始物—泥质岩主要由绢云母、绿泥石等层状硅酸盐矿物组成, OH存在于这些矿物的四面体层和八面体层, 压力的改变导致矿物晶胞参数的变化, 四面体层和八面体层间距也发生变化, OH的稳定性也就随之变化 (Tatsumi, 1989), 因此泥质岩脱 OH 的温度随压力的变化而改变。

### 第三节 俯冲带沉积物变质脱水深度

在第三章, 利用热力学计算的方法探讨了泥质岩在俯冲带释放出流体的过程。在冷、热俯冲带, 泥质岩的脱水范围分别是: 95~>120 km, 48~82 km。由差热实验得出的泥质岩变质脱水边界线, 将对这一结果作出进一步的完善和验证, 为确定泥质岩在俯冲带的变质脱水深度提供更为具体的证据。

在板块俯冲带, 由于受剪切热 (shear heating)、俯冲角 (subduction angle)、俯冲速率 (rate of subduction)、岩石密度等因素影响, 不同的俯冲带有着不同的地热梯度。这也导致了在不同的俯冲带, 相同深度下, 温度的很大差异。因此, 选择具有代表性的俯冲带地热梯度线, 将是本研究的关键。为此选择热力学计算中所引用过的两条地热梯度曲线以代表冷、热俯冲带的热结构。为更加准确地确定泥质岩在冷、热俯冲带的变质脱水深度, 对两条地热梯度线 (Peacock and

Wang, 1999) 进行了曲线拟合 (图 4-9):

冷俯冲带:

$$P \text{ (kbar)} = 29.6(\pm 4.3) - 0.09(\pm 0.02) T \text{ (}^\circ\text{C)} + 0.0002(\pm 0.00003) T^2 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

热俯冲带:

$$P \text{ (kbar)} = 37.3(\pm 3.8) - 0.12(\pm 0.13) T \text{ (}^\circ\text{C)} + 0.00013(\pm 0.0001) T^2 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

这两条曲线与泥质岩变质脱水边界线 (f) 的交点分别为: C (578°C, 44.2 kbar) 和 D (725°C, 23.1 kbar)。在差热曲线上, 吸热谷底所对应的温度, 是体系内变质脱水反应最为剧烈的温度, 因此由各条曲线上吸热谷底所对应温度拟合得到的直线 (f) 与地热梯度曲线的两个交点 C 和 D 代表了泥质岩在俯冲带进入到脱水

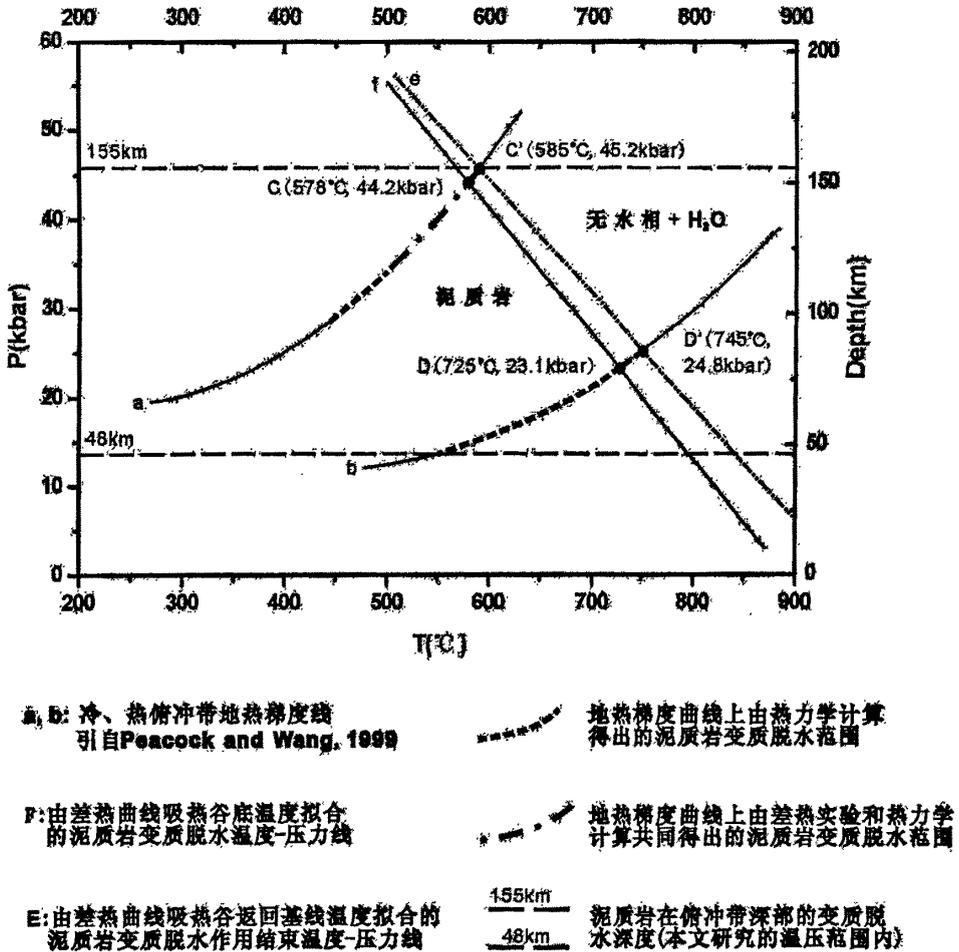


图 4-9 泥质岩在俯冲带深部变质脱水深度

表 4-4 15~40 kbar 下泥质板岩 (LS-26) 差热曲线上吸热谷返回基线的温度

压 力 (kbar)	15	20	25	30	35	40
脱水温度 (°C)	825	780	743	680	660	650

反应最为剧烈时的深度范围,而把这一深度范围作为泥质岩在俯冲带变质脱水作用开始和结束的范围是有失准确的。为此,对各条差热曲线上吸热谷返回基线处的温度点(表 4-4)进行了拟合(e):

$$P(\text{kbar}) = 120.6 (\pm 10.1) - 0.13 (\pm 0.01) T (^\circ\text{C})$$

它与两条地热梯度曲线的交点分别为: C' (585°C, 45.2 kbar) 和 D' (745°C, 24.8 kbar)。这两个交点所对应的深度代表了泥质岩在俯冲带变质脱水作用结束的深度范围。结合本文第三章的结果,在热俯冲带,热力学计算所得到的泥质岩变质脱水作用结束的深度为 82 km,而差热方法得到的深度为 84 km,所以理论计算和实验研究结果在这里得到了很好的吻合。由于泥质岩在 82 km 处的变质脱水作用结束后,体系内仍然含有少量 H<sub>2</sub>O (见第三章),所以把 84 km 作为泥质岩在热俯冲带变质脱水作用结束的深度。根据热力学计算,泥质岩在热俯冲带的第一个变质脱水阶段开始于 48 km,因此可以推断,泥质岩在热俯冲带变质脱水作用开始和结束的深度应为: 48~84 km。

在冷俯冲带, C' 点所对应的深度为 155 km,代表了泥质岩在冷俯冲带变质脱水结束的深度,结合热力学计算结果可知,在冷俯冲带泥质岩的变质脱水深度范围应为: 95~155 km。

#### 第四节 结论

由热力学计算和差热实验的结果可以判断出,泥质岩在冷、热俯冲带变质脱水作用开始和结束的深度范围,即:冷俯冲带(95~155 km)、热俯冲带(48~84 km)。所选择的两条地热梯度曲线,代表了现今地球上绝大多数俯冲带的地热梯度,由本文结果可以确定泥质岩在俯冲带的变质脱水范围是:48~155 km。前人根据高温高压实验得出结论,玄武质洋壳在进入到俯冲带深部 90~110 km 的深度范围后,其中的含水矿物相将全部分解,不再释放出任何变质流体(Fornieris

and Holloway, 2003)。Tatsumi (1989) 和 Saunders et al. (1991) 根据实际地质研究和高压模拟实验研究认为, 岛弧岩浆源区位于俯冲板片约 90~150 km。对比本文结果, 可以得到如下结论:

- (1) 冷俯冲带, 俯冲沉积物可以进入到相对玄武质洋壳更深的深度范围内, 即岛弧岩浆的源区位置, 为岛弧岩浆的产生提供一定量的流体。
- (2) 热俯冲带, 沉积物同样可以成为俯冲带流体的一个重要来源, 但是相对玄武质洋壳却不能进入俯冲带更深的深度范围内, 即岛弧岩浆源区。因此对岛弧岩浆的形成和演化, 所造成的影响强度将可能弱于其在冷俯冲带的情况。
- (3) 从沉积物的角度为俯冲带流体形成和岩浆起源提供了进一步的实验证据。

## 第五章 泥质岩变质脱水作用的矿物学研究

伴随着俯冲板块的不断下插, 温度、压力逐渐升高, 沉积物在俯冲带深部受热而释放出流体, 该过程是其经历的一个进变质作用过程。在此过程中, 沉积物体系内的含水矿物(伊利石、绢云母等)发生一系列的变质脱水反应, 最终形成了榴辉岩相岩石。该岩石在从深部向地表抬升过程中, 将发生退变质作用(刘晓春等, 1994)。这就增大了实际地质方法对这类岩石矿物学研究的难度。目前国际上针对泥质岩体系的高压实验研究报道尚较少, 特别是针对泥质岩体系在榴辉岩相条件下的矿物学研究还很薄弱。为弥补这一不足, 确定沉积物体系中的含水矿物在俯冲带深部所发生的变质脱水反应, 深入剖析泥质岩在榴辉岩相条件下的相转变过程, 本文对泥质岩进行了相平衡实验研究。

### 第一节 样品和实验方法

对泥质岩进行了两个系列的恒温恒压实验, 低温段(650~750℃)的实验在活塞圆筒设备上进行。因为这一温度范围内的实验温度较低, 不利于变质脱水反应的发生, 因此除加长实验时间(单次实验平均 380 小时)外, 还选择了泥质岩玻璃作为实验初始物。高温段(750~950℃)的实验在 Y-J3000 吨六面顶压机上进行, 选择了天然泥质岩作为实验初始物。由于该设备是大腔体高压设备, 可以在单次实验中提供足够的实验产物, 以满足矿物组成分析的需要。

#### 1.1 实验初始物

低温段实验采用了泥质岩玻璃作为实验初始物。首先将天然泥质岩在碳化钨研钵中制成粉末( $<10\mu\text{m}$ )粒径, 然后将粉末样品置于铂金坩锅内, 在德国斯图加特大学无机化学研究所的高频燃烧器上将样品熔融成玻璃。在 1300℃的高温下将样品放置在仪器燃烧室内 6 小时, 该仪器在对样品加热的同时, 能够产生高频振荡, 使样品熔融更加均匀。为了避免高温下样品的氧化, 采取下列措施: 将盛装样品的坩锅放入燃烧室后, 向燃烧室内注入氩气, 约 1 小时后, 待燃烧室

和样品颗粒间的空气全部被排出后,再开始升温。整个熔融过程中不断向样品室内注入氩气,使样品一直处于氩气的保护下,避免了样品与空气接触而造成氧化。泥质岩玻璃制备完成后,对其进行 X 射线粉晶衍射分析,在衍射图谱(图 5-1)中没有发现任何矿物的衍射峰,说明样品已经完全是玻璃质。利用碳化钨研钵将泥质岩玻璃研磨成粒径小于  $5\ \mu\text{m}$  的粉末,然后在  $80^\circ\text{C}$  条件下干燥 20 小时。

用于高温段实验的天然泥质岩,在玛瑙研钵中研磨成细于 200 目 ( $\sim 75\ \mu\text{m}$ ) 的粉末,然后置于  $102^\circ\text{C}$  烘箱内烘 24 小时,以除去吸附水。

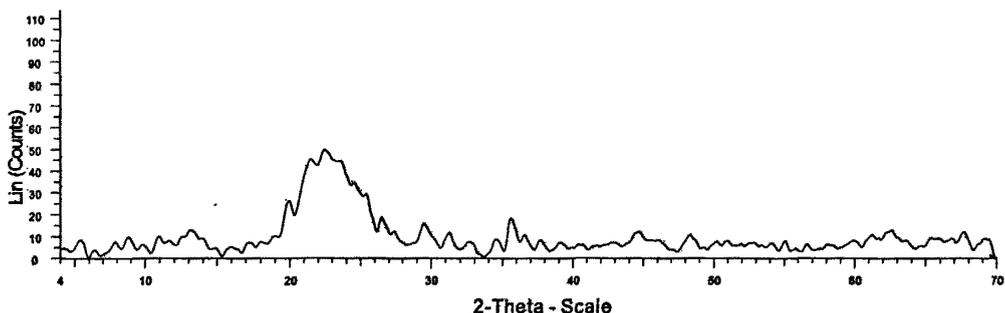
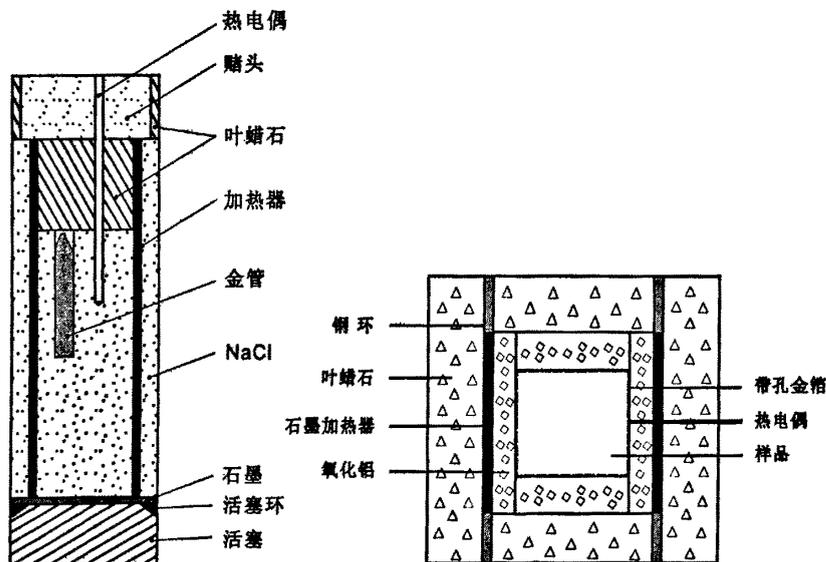


图 5-1 初始物的 XRD 衍射图谱 ( $2\theta$  角  $20\sim 26^\circ$  间衍射峰由样品盛放器导致)

### 1.2 样品组装



a 活塞圆筒实验样品组装

b 六面顶压机实验样品组装

图 5-2 样品组装剖面图

取 15~20 mg 泥质岩玻璃粉末, 加入约 5 wt% 的  $H_2O$ , 将其焊封在 4mm×3mm×10mm 的黄金样品管中。低温段实验温度不高于 800℃, 所以选择了传压效果较好的 NaCl 作为传压介质(样品组装见图 5-2a)。加热器外部套管和内部填充物都采用 NaCl, 热电偶结点插放在黄金管轴向中点位置, 横向距离黄金管壁 2mm, 金管上方的叶蜡石和金属赌头上都打有小孔, 以插入热电偶。在高压下, 金属赌头的变形会使小孔缩小, 将热电偶固定, 而黄金管和其上方叶蜡石的变形大小, 可以通过计算得出, 这样就可以判断出加压后, 热电偶结点能否处于金管中心, 在实验后对温度进行校正。

在多面顶设备上的实验采用脱水的叶蜡石立方块作为传压介质(图 5-2b), 样品粉末置于带孔的黄金样品管中, 热电偶插入叶蜡石立方块中, 紧贴样品管。加热器两端各装有一个钢环, 确保电流能够顺畅地通过加热器。

### 1.3 样品分析

高压实验完成后, 将样品从轴向中点处切开, 一部分制成光薄片, 用于显微镜观察和电子探针分析。另一部分样品首先在酒精中浸泡约 10 分钟, 然后放入玛瑙研钵中研磨成 200 目左右的粉末, 再进行干燥。对光薄片样品进行了显微镜观察和电子探针分析, 以确定产物中的矿物相组成及其化学组成。所采用的电子探针型号为 Cameca SX-100 (装备有 EDS 和 WDS)。对粉末样品进行了 X 射线粉晶衍射分析。此外, 为获取实验产物中矿物晶体的表面形貌特征, 还对样品进行了扫描电子显微镜(型号 FEIXL30-SFEG, 最高分辨率 1.5 纳米, 装备有 EDS)分析。

## 第二节 结果和讨论

在 15~40 kbar, 650~930℃ 范围内对泥质岩进行了 24 次高温高压实验, 单次实验时间根据实验温度从几个小时到几百个小时不等。实验条件和产物中的矿物相组成见表 5-1。石英(或柯石英)在全部产物中出现, 石榴子石、角闪石、硬玉、白云母、十字石和黑云母也以主要组成相在不同温度、压力条件下的实验产物中出现, 钛铁矿、金红石、熔体以次要组成相出现。根据实验产物的矿物相

表 5-1 高温高压实验条件和产物相组成

样品号	压力 (kbar)	温度 (°C)	实验时间 (hours)	矿物相组成
LS10	15.0	651	425	Qtz, Amp, Bt, Ilm, Ru
LS18	15.3	699	473	Qtz, Grt, Amp, Bt, Ru, St
LS17	21.0	704	351	Qtz, Grt, Amp, Bt, Mu, Ru
LS12	24.0	703	351	Qtz, Grt, Amp, Bt, Jd, Mu, Ru
LS04	28.2	751	301	Qtz, Grt, Bt, Jd, Mu, Ky, Ru
LS19	29.2	697	356	Qtz, Grt, Bt, Jd, Mu, Ru, St
LS16	29.4	781	382	Coe, Grt, Bt, Mu, Ky, Ru
R3	15.0	757	13	Qtz, Grt, Amp, Bt
R18	15.0	820	40	Qtz, Grt, Ky, Bt
R20	15.0	900	34	Qtz, Grt, Ky, Melt
R31	20.0	800	38	Qtz, Grt, Amp, Bt, Pl, Ilm
R14	20.0	882	10	Qtz, Grt, Ky, Amp, Bt
R21	20.0	920	41	Qtz, Grt, Ky, Pl, Melt
R22	23.0	940	15	Qtz, Grt, Pl, Melt
R6	25.0	746	20	Qtz, Grt, Amp, Bt
R23	25.0	780	41	Qtz, Grt, Amp, Bt
R11	25.0	850	1	Qtz, Grt, Bt, (Pl), Melt
R9	25.0	930	9	Qtz, Grt, Ky, Pl, Melt
R25	28.0	930	10	Qtz, Grt, Ky, Bt, Melt
R26	30.0	900	10	Qtz, Grt, Ky, Bt, (Pl), Melt
R15	30.0	922	6	Qtz, Grt, Ky, Bt, Melt
R28	35.0	720	10	Coe, Grt, Ky, Bt, Pl, Ilm
R16	35.0	845	11	Coe, Grt, Bt, Melt
R27	40.0	700	40	Coe, Grt, Ky, Bt, Pl, Ilm

矿物名称缩写: Amp—角闪石; St—十字石; Melt—熔体; 其余见第三章  
LSxx—初始物为泥质岩玻璃, Rxx—初始物为泥质岩粉末

组成分析结果, 构建了高温高压条件下泥质岩体系相图 (图 5-4)。实验产物的电子探针分析结果见图 5-5、表 5-2。扫描电子显微镜分析结果见图 5-6, X 射线粉晶衍射分析结果见图 5-7。

## 2.1 高温高压下天然泥质岩体系中的相转变

**石英—柯石英相转变** 根据 Mirwald and Massonne (1980) 对石英—柯石英相转变的温度、压力条件的研究结果, 在全部实验条件下, 共有 8 次实验显示了体系中石英—柯石英相转变的发生 (图 5-3), 即: LS04、LS19、LS16、R26、R15、R28、R16 和 R27。然而, 在 R26、R15、LS04 和 LS19 中却没有发现柯石

英（图 5-3），这可能是因为：

①石英—柯石英相转变是一个可逆反应，4 个产物中没有发现柯石英的实验，其条件均十分接近这一可逆反应的相转变边界（图 5-3）。实验过程中，压力和温度的微小变化，都可能导致逆反应的发生，而使产物中柯石英相消失。

②实验结束后，降温过程是一个淬火过程，如果这一过程时间太长，同样会导致“石英—柯石英”逆反应的发生，使柯石英难以在产物中保存下来。

③前人的实验（图 5-3 中引用的 4 篇文献）是以人工合成的高纯度石英或由胶体合成的  $\text{SiO}_2$  为样品，而本文的样品是天然泥质岩，其中  $\text{SiO}_2$  的纯度相对人工合成样品的要低，杂质的存在也会导致“石英—柯石英”相转变边界的变化（Bohlen and Boettcher 1982）。

④在 LS04 和 LS19 的产物中，硬玉作为一稳定相出现，前人的研究结果已经证实， $\text{NaAlO}_2$  组分会使相同温度下石英—柯石英的转变温度明显升高（Mirwald and Massonne, 1980）。这可能是导致 LS04 和 LS19 中没有出现柯石英的重要原因。

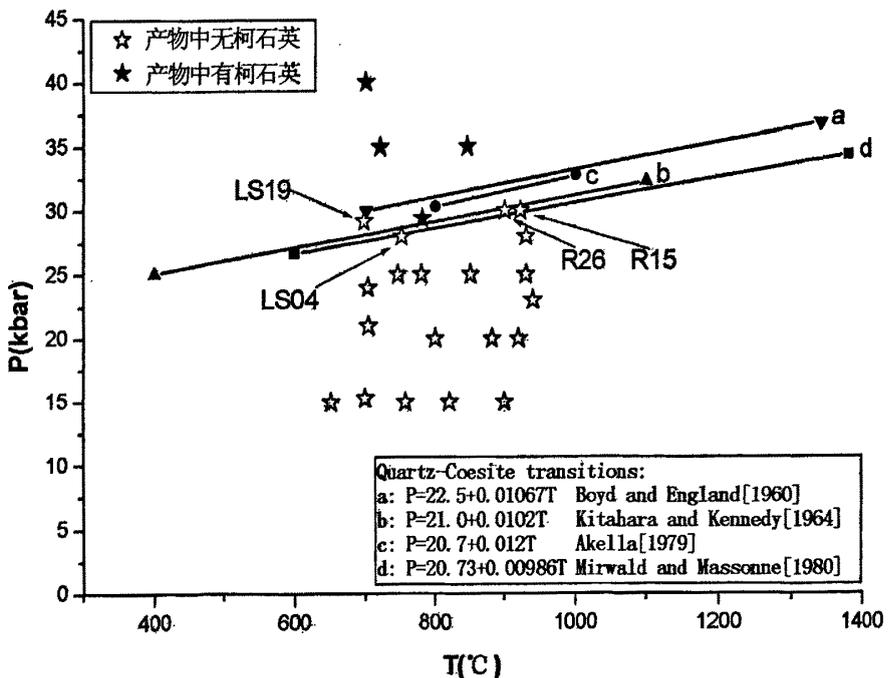


图 5-3 泥质岩体系中的石英—柯石英相转变

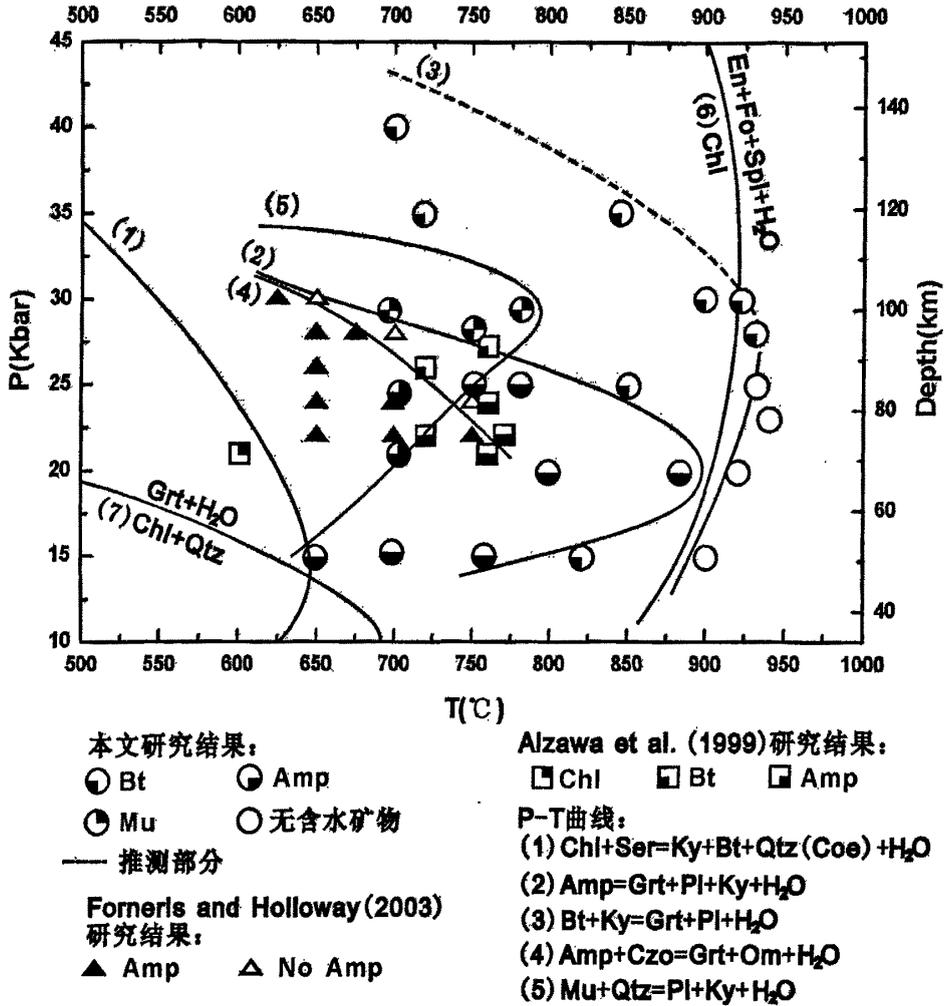
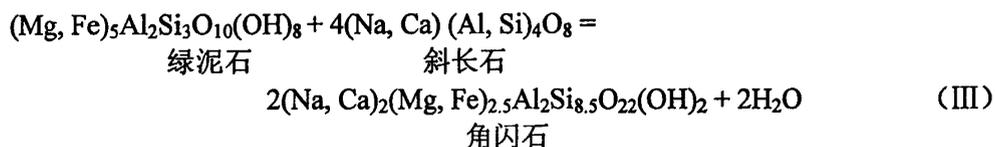
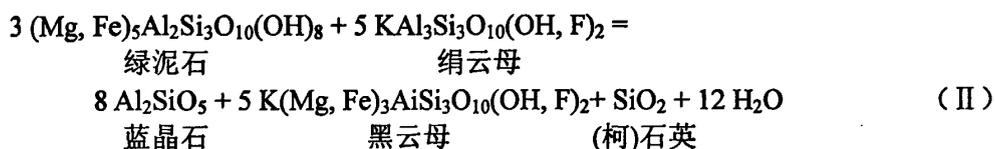
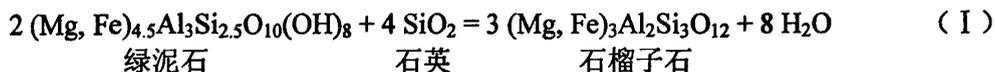


图 5-4 高温高压条件下泥质岩体系相图

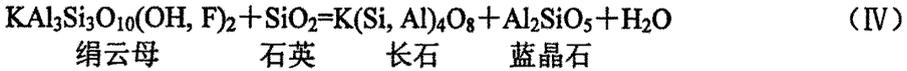
矿物缩写: Ser: 绢云母; Pl: 斜长石; Czo: 斜黦帘石; 其余见本文第三章

**绿泥石在泥质岩体系中的变质脱水作用** 由于绿泥石的稳定范围很小,在中等地热梯度的俯冲带,650℃以上便全部分解(Goto and Tatsumi, 1990),所以本文所有实验产物中均没有绿泥石的出现。说明在俯冲带沉积物中,它是最早发生变质脱水反应的矿物。根据对初始物和产物的矿物相组成对比分析,可以确定,泥质岩变质脱水过程中,绿泥石的分解过程是通过与绢云母、石英等矿物发生下一系列变质反应而实现的,而不是单纯的绿泥石分解。

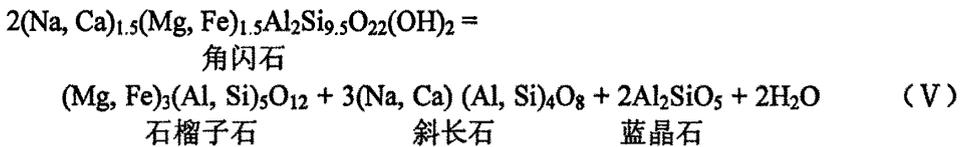


据 Delany and Helgeson (1978) 的研究, 纯绿泥石在 30 kbar 压力下发生分解反应(绿泥石=顽火辉石+镁橄榄石+尖晶石+H<sub>2</sub>O)的温度要在 900℃ 以上(图 5-4, 曲线(6)), 这一结果要远远高于其在泥质岩体系中分解的温度和压力(图 5-4, 曲线(1)和(7)), 并且其分解产物在矿物相组成上也有很大差别。然而, 在实际地质环境中, 绿泥石等含水矿物是处于复杂的岩石体系中, 随俯冲板块进入到俯冲带深部, 达到一定的温度压力条件时, 与周围的矿物发生变质脱水反应, 释放出变质流体。这样, 如果以纯绿泥石分解的温度压力条件作为其在俯冲带沉积物(岩)中的稳定界限, 是不符合实际的, 这也正是本文选择天然泥质岩作为研究对象的原因。

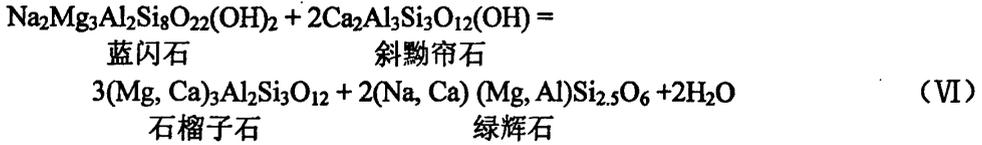
白(绢)云母在泥质岩体系中的变质脱水作用 变质反应“绢云母+石英=长石+蓝晶石+H<sub>2</sub>O”(IV)导致了绢云母变质脱水作用的发生。本文研究结果大致界定了这一反应在 15~30 kbar 的变质脱水温度(曲线(5))。压力在 15~30 kbar 之间, 绢云母的变质脱水温度随压力升高而升高, 脱水温度范围在 650~780℃ 之间。当压力在 30~35 kbar 之间, 绢云母的变质脱水温度则随压力升高而降低, 脱水温度范围是 780~700℃。绢云母的脱水反应消耗了初始物中一定量的云母。此外, 在部分实验产物中检测到了熔体, 说明在所选定的实验条件下, 样品发生了部分熔融, 即有斜长石参加到反应(IV)中: 白云母+斜长石+石英+H<sub>2</sub>O=黑云母+蓝晶石+熔体(Poli and Schmidt, 2002), 这一过程消耗了初始物中剩余的白云母和部分斜长石, 因此初始物中发育的伊利石和绢云母在较高温度下的实验产物中完全消失。



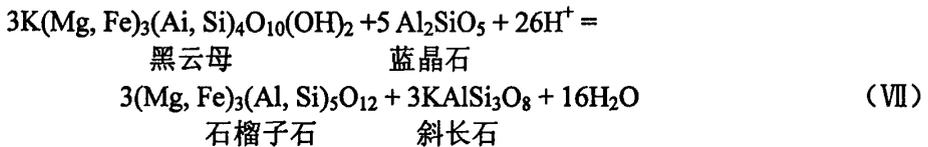
*角闪石在泥质岩体系中的变质脱水作用* 在 LS10、LS12、LS17、LS18、R3、R6、R14、R23 和 R31 的产物中，角闪石作为一稳定矿物相出现。由于初始物中并无角闪石发育，因此可以断定它是实验过程中通过反应 (III) 形成的。随实验压力升高 (>2.5GPa)，角闪石在产物中消失。因此，俯冲带沉积物变质脱水过程中，角闪石是一个中间过渡相。由于它是含羟基矿物，所以可将沉积物中的流体带入到俯冲带深部，然后再释放出来。根据 Delany and Helgeson (1978) 的研究，角闪石的脱水反应可表示为：



本文在 15~30 kbar 范围内界定了俯冲带沉积物 (岩) 中角闪石的稳定范围。在 15~20 kbar 的压力范围内，角闪石脱水温度随压力升高而升高，为 760~880℃；当压力在 20~30 kbar 时，角闪石脱水温度随压力升高而降低，为 880~700℃ (图 5-4，曲线 (2))。R6 中角闪石的存在，说明其可俯冲至俯冲带 85 公里的深度。角闪石是俯冲洋壳中重要的含水矿物，它的变质脱水作用在俯冲带流体研究中扮演着极为重要的角色，许多学者在对俯冲洋壳中含水矿物稳定性的研究中，均将角闪石作为重要的研究对象 (Liu et al., 1996; Kogiso et al., 1997; Inoue et al., 1998)，并且对俯冲板块中角闪石的脱水范围做出了细致的研究。根据 Forneris et al. (2003) 最新的研究结果，在俯冲玄武质洋壳中，角闪石的脱水发生在蓝片岩相—榴辉岩相的温度、压力条件下，在 22~30 kbar 压力范围内，脱水温度为 750~650℃ (曲线 (4))，这一温度范围要低于本文的研究结果 (图 5-4)，这很可能是由角闪石不同的脱水机制导致的 (反应 VI)。在俯冲的玄武质蚀变洋壳中，角闪石与斜黝帘石发生变质脱水反应，生成石榴子石、绿辉石和水 (Liu et al., 1996)。



*黑云母在泥质岩体系中的变质脱水作用* 黑云母同角闪石一样，也是绿泥石分解后的产物（反应II）。本文在 Aizawa et al. (1999) 实验结果的基础上，进一步确定了俯冲带沉积物（岩）体系中，黑云母的稳定界限（图 5-4, Curve (3)）。R16 (35 kbar, 845℃) 的产物中黑云母作为一稳定矿物相出现，表明在中等地热梯度的俯冲带 (7℃/km)，黑云母的脱水（反应VII）深度接近 120 km。然而，由于在更高温度下缺少实验数据，因此这仅是本文最为保守的推测（虚线部分），实际上黑云母脱水深度可能还要更深（≥120 km）。黑云母的脱水标志着沉积物（岩）及其变质脱水产物中含水矿物脱水反应的终结。俯冲玄武质蚀变洋壳的完全脱水是以黦帘石和硬柱石的消失为标志的，其深度范围在 90~100 km (Forneris and Holloway, 2003)。可见，相对于蚀变洋壳，俯冲沉积物可以将流体携带到俯冲带更深的地方（≥120 km）。



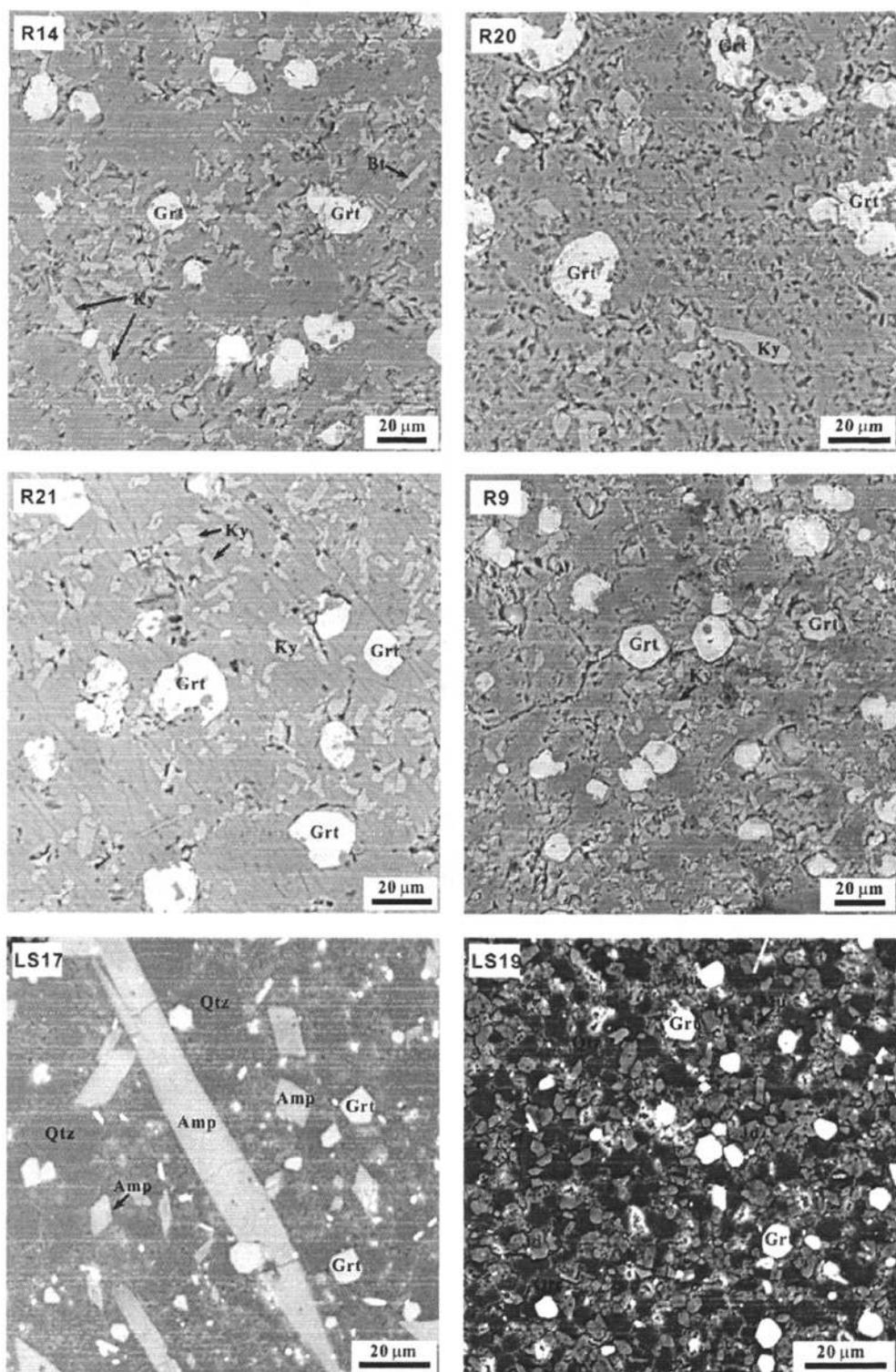


图 5-5 实验产物的背散射照片 (矿物名称缩写见第三章)

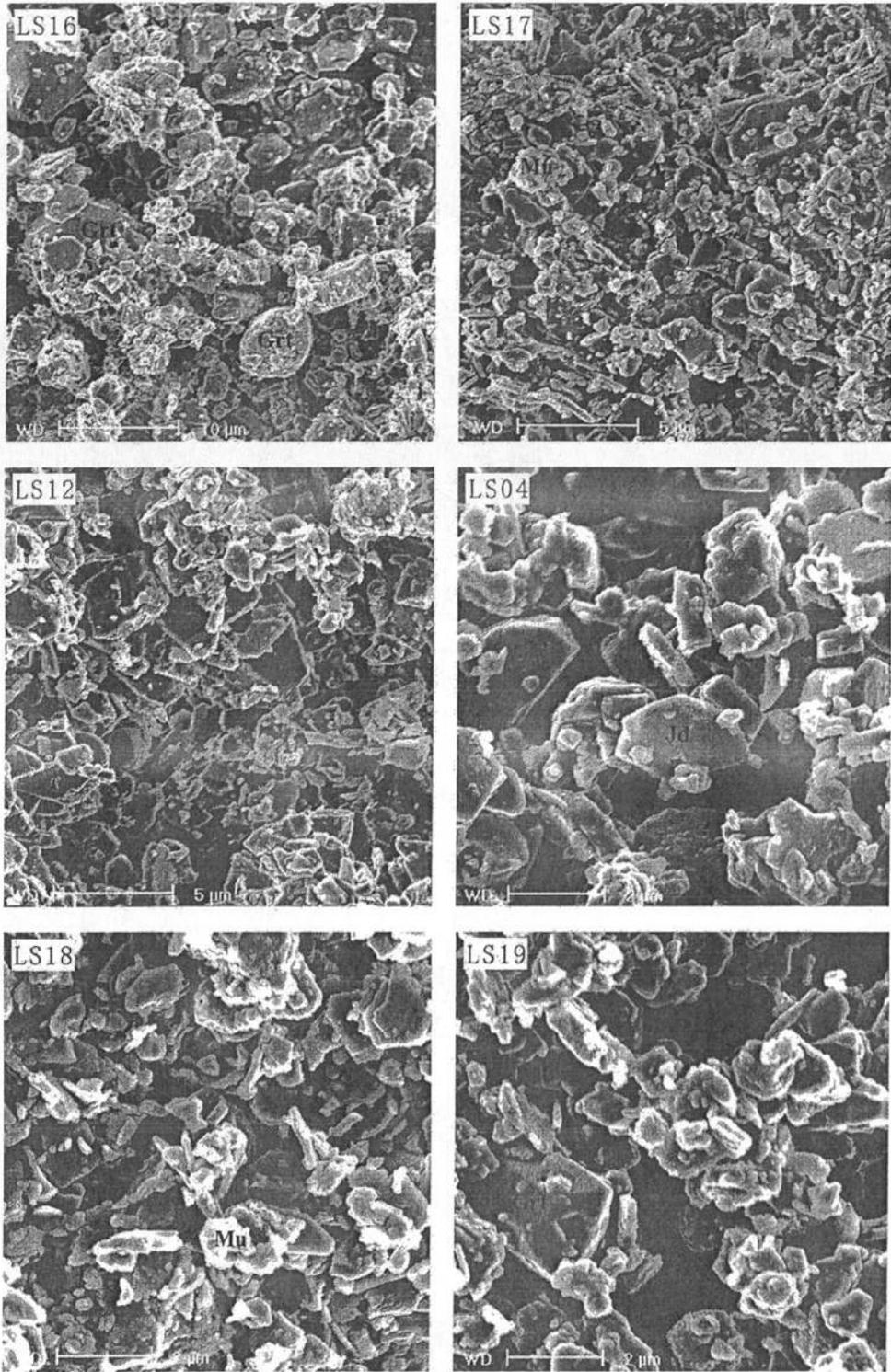


图 5-6 实验产物的扫描电子显微镜照片 (矿物名称缩写见第三章)

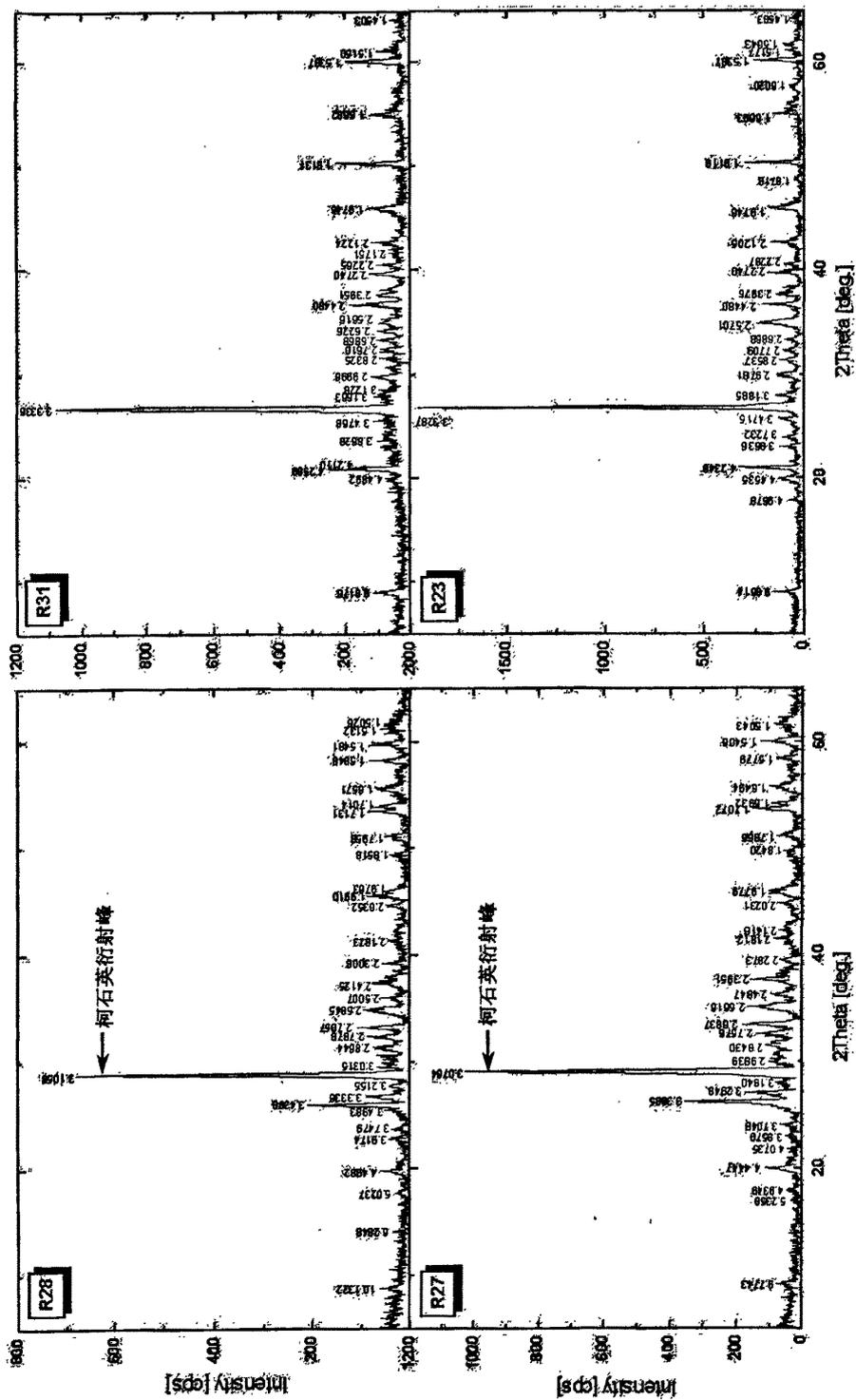


图 5-7 实验产物的 X 射线粉晶衍射图谱

表 5-2 实验产物的矿物化学组成

Sample NO.	P(kbar)	T(°C)	Phase	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Total
LS10	15.0	651	Mu	9.13	0.04	0.90	0.35		1.33	46.47	32.48	0.07	2.29	93.06
			Ab	0.03	0.05	11.99			0.04	68.17	19.63	0.14	0.26	100.31
LS18	15.3	699	Amp	0.76	0.01	4.52	0.30	0.36	7.72	39.83	16.46	0.02	24.19	94.17
			ilm	0.06	0.01		51.93	2.48	0.33	0.09				43.30
LS19	29.2	697	Grt	0.22	0.40	0.89	0.36	4.84	2.79	37.35	20.84	1.39	31.30	100.38
			Stau	0.01	0.37	0.05	0.71	0.30	1.94	24.89	52.52	0.05	14.72	95.56
LS04	28.2	751	Bt	7.87		0.65	2.29	0.22	7.16	36.00	18.35	0.01	20.36	92.91
			Jd	0.06	0.20	0.06	0.07		0.14	35.75	61.63	0.02	0.45	98.38
LS17	21.0	704	Ru	0.18	0.01		93.59		0.08	0.93	0.82	0.02	1.86	97.49
			Grt	0.33	0.38	0.60	0.36	0.69	4.28	40.74	19.83	1.01	31.81	100.03
R20	15.0	820	Stau	0.28	0.20	0.08	0.50	0.06	3.01	30.72	51.59	0.02	10.75	97.21
			Jd	0.09	0.10	12.67	0.19	0.19	1.75	58.19	22.15	0.77	4.71	100.81
R27	40.0	700	Mu	10.00		0.64	0.62		2.59	48.71	29.03		1.87	93.46
			Ky	0.05	0.06	0.05	0.14	0.02	0.12	36.38	61.71		0.50	99.03
R21	20.0	920	Ru	0.20			95.50	0.07		0.10	0.55		1.57	97.99
			Mu	8.09	0.07	1.96	0.62		2.49	48.56	28.06	0.02	3.30	93.17
R21	20.0	920	Grt	0.03	0.51	0.12	0.63	2.28	2.42	34.99	19.70	2.86	32.64	96.18
			Grt	0.01		0.02	0.28	0.44	9.24	38.19	21.54	0.77	30.09	100.58
R21	20.0	920	Ky	0.03		0.02	0.44	0.03	3.20	27.94	55.08		11.63	98.37
			Grt	0.01		0.17	0.24	2.51	3.64	35.80	20.05	1.57	34.76	98.74
R21	20.0	920	Grt	0.01		0.04	0.26	1.15	7.55	37.24	21.50	2.59	29.12	99.46
			Ky	0.08		0.04	0.37	0.07	3.14	29.57	54.53	0.02	11.03	98.85

注：矿物名称缩写见第三章

## 2.2 产物中石榴子石的化学组成与实验温度的关系

前人根据实际地质研究发现，石榴子石的化学组成（Fe、Mg）与岩石的变质级别相关（Atherton, 1964）。这是由于岩石变质过程中，石榴子石与其他的镁铁矿物发生了  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  交换反应和晶内扩散作用的结果。这使石榴子石在地质温度计中得到了广泛应用（Ferry and Spear, 1978; Krogh, 1988; Ganguly and Saxena, 1984; Krogh Ravna, 2000）。本文绝大多数的高温高压实验产物中均有石榴子石生成，因此可以探讨泥质岩在榴辉岩相条件下变质产物中石榴子石的化学组成与温度压力的关系。

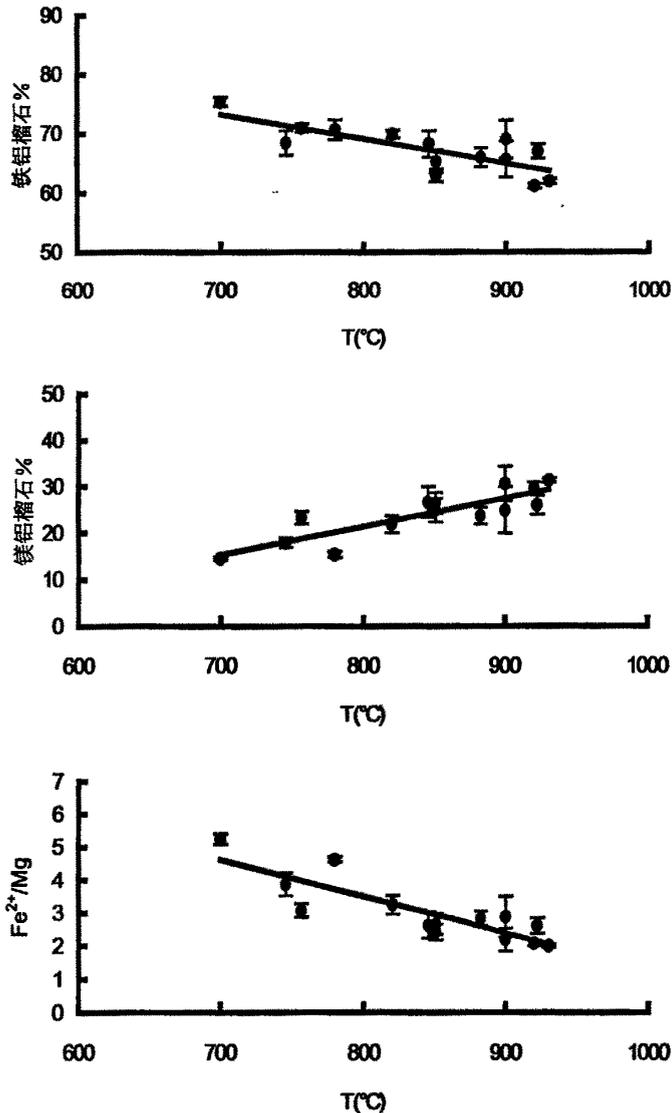


图 5-8 石榴子石中 FeO 和 MgO 含量与温度的关系

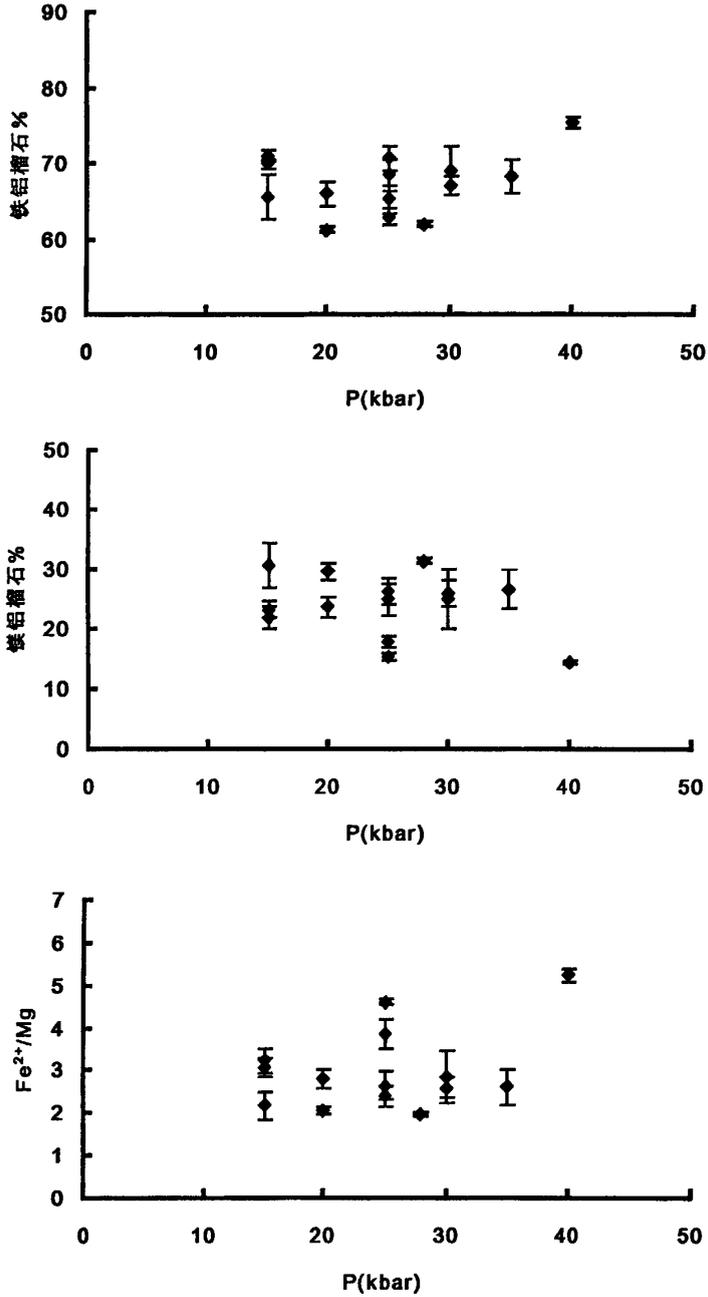


图 5-9 石榴子石中 FeO 和 MgO 含量与压力的关系

根据实验产物中石榴子石晶体大小、晶体生长质量和实验温度选择了 14 件实验产物，对其中石榴子的石化学组成进行了电子探针分析。结果显示，石榴子石的端元组成（铁铝榴石、镁铝榴石）的重量百分比和 Fe<sup>2+</sup>/Mg 比值与实验温度

呈明显的线性关系（图 5-8），而与压力无关（图 5-9）。这一结果为高压条件下含石榴子石体系变质温度计的应用提供了进一步的实验依据。

### 第三节 结论

上述研究结果表明，俯冲带表层的沉积物（岩）随俯冲板块进入到俯冲带后，随温度压力不断升高，经历了区域进变质作用过程。在这一过程中，沉积物（岩）中的含水矿物发生一系列变质脱水作用。首先是绿泥石和绢云母的脱水，产生角闪石和黑云母。随温度、压力继续升高，角闪石也发生脱水，最后在大于 120 km 的深度范围内，黑云母的消失标志着沉积物（岩）的完全脱水。在整个过程中，不断有流体从沉积物中释放出来。这一结果与前人的研究相一致。Zhang et al. (2003) 通过对天山变泥质岩的实际岩石学研究认为，沉积物可以进入到俯冲带至少 150 km 的深度范围，才发生变质去挥发分反应。我们通过对天然泥质岩的高压差热分析（第四章）得出，泥质岩在俯冲带的变质脱水范围为 75~145 km，因此相对于玄武质蚀变洋壳（90-100 km），俯冲带沉积物（岩）可携带流体进入到俯冲带更深的范围。泥质岩在上述变质脱水过程中所生成的石榴子石的化学组成明显受温度控制较而与压力基本不相关。

## 第六章 泥质岩变质脱水过程中微量元素活动性的实验研究

在俯冲带深部的高温高压条件下, 沉积物(岩)通过变质脱水反应所释放的流体是有着较强化学活动性的超临界流体, 有一定的溶解和萃取能力。该流体参加到俯冲带流体循环后, 对俯冲带构造演化及岛弧岩浆起源造成一定影响 (Peacock, 1990a; 1993; Ferry and Gerdes, 1998; Aizawa et al., 1999; Kogiso et al., 1997)。前人已经通过研究证实, 岛弧岩浆中的微量元素和同位素组成(如  $\text{Be}^{10}$  和 Pb 同位素组成)明显受沉积物影响 (Tera et al., 1986; White and Duprè, 1986)。富集地幔源区的同位素组成(如高  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , 低  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ )也受沉积物组分的影响 (Devey et al., 1990; Weaver, 1991)。

Brenan et al. (1995a; 1995b) 通过实验获得 U、Pb 和一些不相容元素在矿物和流体间的分配系数。其研究表明, 俯冲洋壳中 U/Pb 比值和 Th/Pb 比值随变质脱水作用的进行而增加, 为解释岛弧岩浆中微量元素特征提供了重要依据。然而, 该研究手段与实际地质作用过程中元素的运移机制存在较大差别。首先, 实际变质脱水过程中微量元素迁移过程要比单一的矿物-流体间元素分异过程复杂的多, 这是因为岩石的变质脱水过程要远比单一的矿物变质脱水复杂, 微量元素的迁移过程也要受多个变质脱水反应综合控制。其次, 在实际的变质脱水过程中, 岩石是处于一个“开放”的体系中, 这样才能使俯冲带变质流体向上运移到上覆地幔楔。最后, 沉积物(岩)变质脱水后的产物中, 除了一些矿物相(黑云母、石榴子石等)外, 在这些矿物颗粒中间还分布着一些“边界相” (Frey and Green, 1974; Basu and Murthy, 1977), 这些相中同样可以保存微量元素 (Tatsumi et al., 1986; Hess, 1994)。

为使实验条件更加接近地质实际, 我们利用高温高压实验方法, 在“开放”体系条件下对两件天然泥质岩 (LS-26、LS5-2) 进行了高压模拟实验, 探讨俯冲带沉积物(岩)在变质脱水作用过程中的微量元素迁移规律。两件泥质岩样品在化学组成上均与上地壳平均化学组成接近, 是俯冲带沉积物的典型代表(表 6-1)。此外, 根据前人研究, 部分俯冲带变质流体应属于高盐度的卤水(范宏瑞等, 2000; Smith and Yardley, 1999), 这是因为俯冲带流体的化学组成特征与海水循环密切

表 6-1 实验初始物和上地壳的主量元素组成

元素	LS26 (wt%)	LS5-2 (wt%)	平均上地壳 (wt%)
SiO <sub>2</sub>	63.31	61.50	66.00
TiO <sub>2</sub>	0.63	0.75	0.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.89	20.46	15.20
<FeO>	7.00	6.50	4.50
MnO	0.09	0.08	0.08
MgO	1.50	0.90	2.20
CaO	0.60	0.20	4.20
Na <sub>2</sub> O	1.60	0.40	3.90
K <sub>2</sub> O	2.85	3.68	3.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.09	
烧失量	4.28	5.10	
总量	99.85	99.66	99.90

注：实验初始物主量元素组成引自唐红峰等（2000）；  
平均上地壳组成引自 Taylor and McLennan（1985）

相关（Keppler, 1996）。在俯冲板块表层的沉积物受海水浸染，使其具有富氟的组成特征。因此，我们对天然泥质岩进行了两个系列的实验研究，即纯天然岩石样品系列和加入一定量 NaCl 的样品系列。

## 第一节 样品制备和实验方法

### 1.1 样品制备

选取庐山双桥山群泥质板岩（LS26）和邻近的星子群泥质片岩（LS5-2）为实验初始物，首先在玛瑙研钵中，将其研磨成细于 200 目的粉末，然后在 102℃ 的温度下烘 24 小时以除去吸附水，作为纯天然岩石样品系列实验的初始物。

将高纯度（光谱纯）的 NaCl 研磨成细于 200 目的粉末，经 102℃ 干燥后加入到泥质岩粉末中，加入量为 3.5 wt.% 和 10.5 wt.%，作为模拟高盐度变质流体实验的初始物。

### 1.2 样品组装

实验在 YJ-3000 吨紧装式六面顶压机上进行。为使两个系列实验更具有对比性，在实验中采取了同样的样品组装方式（图 6-1）。用脱水的叶蜡石立方块作传压介质，样品置于带孔的金箔内，孔径为 0.6mm，这使样品处于开放体系中，实

验过程中所产生的流体可以向外自由扩散。由于所采用的叶蜡石块是天然叶蜡石粉末压制的成形块，如与样品管直接接触，实验过程中会对样品的微量元素组成造成污染，因此与样品管接触的套管和赌头采用了人工合成的高纯度氧化铝。微量元素分析结果表明本文拟分析的各微量元素在氧化铝中的含量极低，对产物的可能污染可以忽略不计（表 6-2）。

表 6-2 氧化铝的微量元素含量及其相对于初始物的百分比

元素	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中含量 (ppm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LS26 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (LS26+NaCl) (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LS5-2 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (LS5-2+NaCl) (%)
Cu	2.66	8	9	5	5
Rb	4.28	3	4	3	3
Sr	7.43	10	10	14	15
Cs	0.46	5	5	3	3
Ba	22.6	4	4	4	5
La	1.52	4	4	3	4
Ce	2.20	4	4	3	3
Pr	0.25	3	3	2	3
Nd	0.86	2	3	2	2
Sm	0.16	2	2	2	2
Eu	0.04	3	3	3	3
Gd	0.13	2	2	2	2
Tb	0.03	3	3	2	2
Dy	0.11	2	2	1	1
Pb	0.53	4	4	1	1

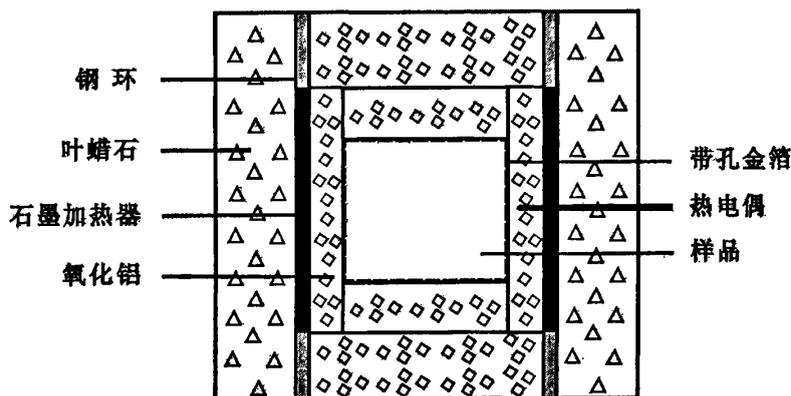


图 6-1 样品组装剖面图

用石墨作加热器,既可以防止金属加热器对样品体系造成局部封闭,抑止流体释放,又可以使实验的氧逸度受 C-CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系所制约,该体系与岩石脱水作用中释放以 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 为主要组成的变质流体的地质实际情况更为接近。实验温度用 PtRh<sub>10</sub>-Pt 热电偶测定,热电偶插入到黄金样品管轴向中点,距离样品管 2mm 处,降低了温度梯度导致的温度误差,同时也降低了实验过程中样品受污染的可能性。

### 1.3 实验和产物分析

对天然泥质岩样品和加入 NaCl 的泥质岩样品分别进行了高温高压实验(见表 6-3)。由于样品被置于带孔的样品管中,实验过程中泥质岩变质脱水后所产生的流体会从中心向边部运移,使样品边部的流体含量升高,导致其发生不同程度的部分熔融(图 6-2)。所以,在获取实验产物后,用微型钻机将样品边部切掉 1.5mm 左右,然后用丙酮对样品进行超声清洗,以使产物的微量元素分析结果不受样品部分熔融的影响。

表 6-3 实验条件

样品号*	压力(kbar)	温度(°C)	时间(小时)	NaCl 加入量(wt. %)
天然泥质岩系列				
T18	15	820	40	
T40	20	800	40	
T23	25	780	41	
T47	25	750	100	
T24	28	750	40	
T28	35	720	10	
T27	40	700	40	
S1	20	791	45	
S8	25	850	48	
S3	30	700	45	
S5	35	880	46	
S4	40	625	46	
S10	45	945	27	
天然泥质岩+NaCl 系列				
T38	15	820	40	3.5
T31	20	800	38	3.5
T32	25	780	37	3.5
T56	35	855	48	10.5
T35	40	700	38	3.5
S11	35	855	48	3.5

\*T 编号的实验初始物为 LS26; S 编号的实验初始物为 LS5-2

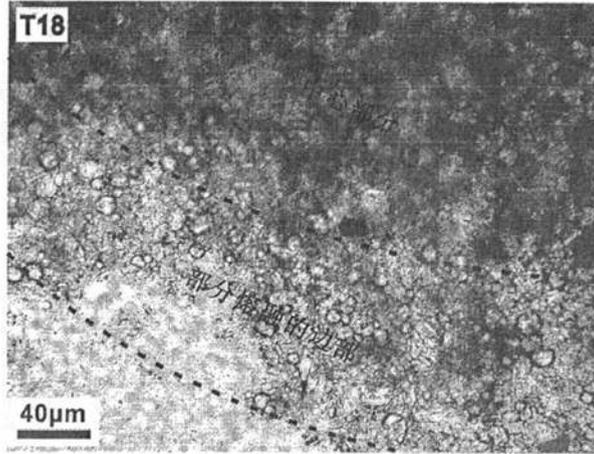


图 6-2 边部发生了部分熔融的实验产物显微照片

## 第二节 泥质岩变质脱水过程中微量元素活动规律

### 2.1 微量元素活动性规律

利用电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 对两个系列实验的初始物和产物进行了微量元素分析。采用 HF+HNO<sub>3</sub> 密闭容样, 分析时加入标准样进行质量监测。两个系列的实验产物中微量元素组成相对实验初始物均有不同程度的变化, 这取决于各元素在流体中的活动性, 如轻稀土元素 (LREEs) 和大离子亲石元素 (LILEs) 相对其他元素在流体中有着更高的活动性。

微量元素在泥质岩变质脱水过程中的活动性计算公式如下:

$$\text{元素活动性} = \frac{C_{\text{STM}} - C_{\text{RP}}}{C_{\text{STM}}} \times 100 (\%)$$

其中  $C_{\text{STM}}$  和  $C_{\text{RP}}$  分别为初始物和实验产物的微量元素含量, 计算结果见表 6-3。在两个系列的样品中, Cu、Pb、Nd 和 Gd 表现出较强的活动性, 如 Cu 的活动性最高达 88.0%。

对比两个系列之间各元素的活动性 (表 6-3, 图 6-3) 可以发现, 很多微量元素的活动性在两个系列实验中存在着较大差别。天然泥质岩系列的实验中, 微

量元素 Cu、Pb、Gd、Nd 和 Ba 的活动性得到了一定的加强。在加入 NaCl 系列的实验中, Cu、Pb、Rb、Sr、Cs、La、Ba、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb 和 Dy 的活动性均得到了明显加强;由此可见,海水中 Cl 的加入,对泥质岩变质脱水过程中微量元素的活动性有着明显影响,这与前人的研究结果(Keppler, 1996)相一致。

表 6-4 实验条件和微量元素活动性

样品号	T18	T40	T23	T47	T24	T28	T27	S1	S8	S3	S5	S4	S10	T38	T31	T32	T56	T35	S11
温度 (°C)	820	800	780	750	750	720	700	791	850	700	880	625	945	820	800	780	855	700	855
压力 (kbar)	15	20	25	25	28	35	40	20	25	30	35	40	45	15	20	25	35	40	35
元素活动性 (%)																			
Cu	81.5	66.6	28.0	51.5	67.8	22.3	31.0	63.6	93.5	26.6	92.7	3.8	89.3	77.5	46.2	83.9	88.0	63.0	94.1
Rb	3.2	1.6	-5.6	-0.8	-5.6	-0.8	0.0	-1.3	0.7	0.0	7.2	0.7	-2.0	4.2	-8.4	-6.7	6.3	0.0	28.9
Sr	-13.4	1.8	-19.6	1.0	-19.5	13.2	11.9	0.6	0.8	3.8	10.7	6.8	7.3	0.0	8.4	3.8	28.8	24.3	19.7
Cs	0.1	-1.9	-0.7	1.1	0.0	-12.7	0.0	0.0	7.3	4.9	12.2	1.2	6.1	-3.1	7.0	-1.4	23.4	0.0	52.0
Ba	1.4	2.8	-2.8	-4.3	-2.7	0.4	1.6	-1.5	-2.8	0.0	-0.9	-0.4	-0.4	0.0	-5.0	-4.1	13.9	3.3	24.5
La	-5.3	-1.0	-2.5	-4.6	-3.3	-5.1	-5.9	-3.5	-2.2	0.0	2.0	-2.4	3.7	-4.1	2.6	-0.5	28.9	-0.5	31.7
Ce	-2.7	-0.7	-3.7	-4.2	-5.4	-4.4	-5.4	-5.0	-1.7	1.0	-0.4	-2.9	2.1	-1.2	1.5	-1.7	21.9	-2.9	28.0
Pr	-4.1	-2.3	-0.1	-3.3	-5.6	-3.9	-5.4	-5.8	-1.0	0.0	1.0	-2.9	1.0	-1.6	3.2	-0.9	23.0	-2.4	25.7
Nd	2.8	3.7	4.2	-6.2	0.0	1.4	-0.8	-6.1	-0.5	-0.2	-1.5	-2.4	2.2	-4.2	1.2	-2.4	19.2	-3.0	25.1
Sm	-3.9	-1.7	-2.9	-0.6	-2.7	-5.7	-5.2	-5.9	-3.4	2.2	-4.3	-3.7	3.7	-2.6	4.0	-2.3	22.7	-4.6	24.1
Eu	-9.1	-3.5	-5.6	-3.5	-4.9	-8.4	-9.8	-2.5	1.3	1.9	-1.3	-1.3	5.7	0.0	0.0	-2.7	25.8	0.7	18.9
Gd	3.1	5.2	4.7	-3.8	6.6	3.1	3.3	1.5	-4.2	0.5	-2.9	-1.8	0.7	-2.9	5.1	-2.6	18.3	-1.4	16.6
Tb	-14.8	-12.5	-10.2	-6.8	-1.1	-10.2	-11.4	2.3	-3.8	2.3	0.0	1.5	1.5	-2.1	8.5	-4.3	15.6	0.0	13.1
Dy	-16.0	-13.6	-13.0	-12.4	-1.0	-16.6	-12.4	-3.0	3.5	2.2	-4.6	0.8	-1.6	-3.8	7.3	-1.8	17.0	0.4	12.1
Pb	53.4	0.0	73.1	0.0	16.0	44.1	44.3	0.0	44.0	22.4	44.0	7.1	0.0	29.1	83.6	31.1	66.9	44.0	60.2

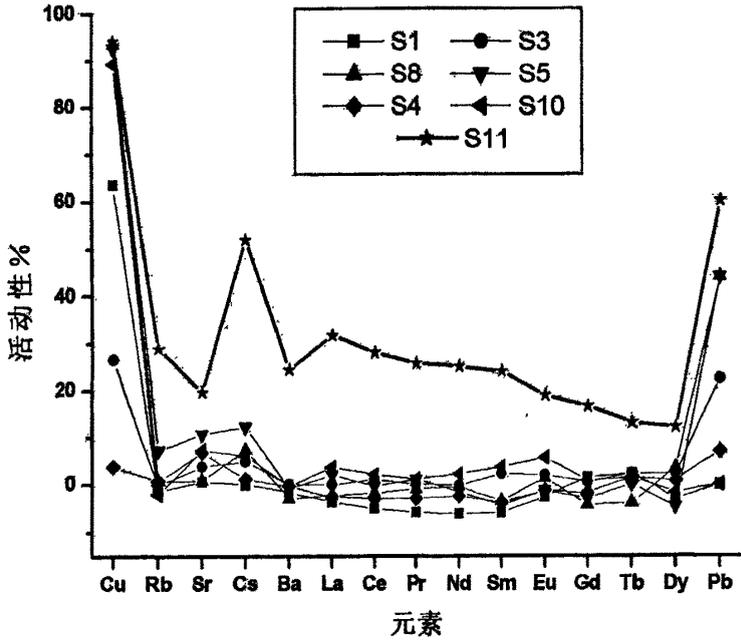


图 6-3 NaCl 的加入对微量元素活动性的影响 (S11 的初始物中加入了 3.5wt.% 的 NaCl, 其余实验初始物中未加入 NaCl)

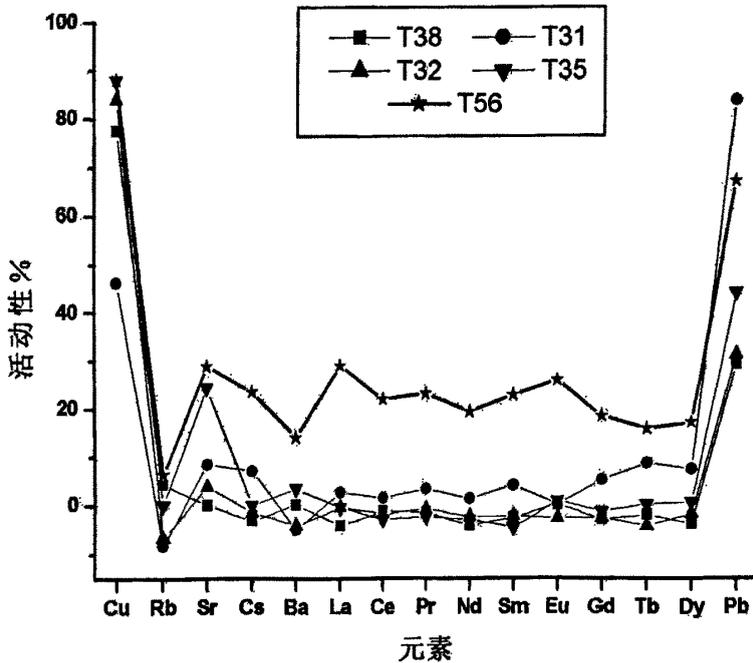


图 6-4 NaCl 加入量的不同对微量元素活动性的影响 (T56 的实验初始物中加入了 10.5wt.% 的 NaCl, 其余实验初始物中加入了 3.5wt.% 的 NaCl)

此外实验初始物中 NaCl 加入量的不同, 也对微量元素活动性有着较大影响 (图 6-4)。T56 的实验初始物中加入了 10.5wt.%NaCl, 相对其他加入 3.5wt.% NaCl 的实验中, 该实验中各微量元素活动性得到了明显加强 (图 6-4)。

上述结果表明, 俯冲带沉积物 (岩) 在俯冲带深部释放出的变质流体中, 富集微量元素 Cu、Pb、Nd 和 Ba。在受海水浸染而富 Cl 后, 俯冲带沉积物 (岩) 进入到俯冲带深部变质脱水过程中, 所释放出的流体可能具有富集 Cu、Pb、Rb、Sr、Cs、La、Ba、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 等微量元素的特征, 未受到海水浸染或浸染程度较弱俯冲带沉积物, 在俯冲带释放出的变质流体中, 上述微量元素的富集程度则相对较弱。前人根据实际地质观察和实验已经证实, 俯冲带沉积物完全可以进入到俯冲带深部的岛弧岩浆源区 (90~150 km), 完成最后的变质脱水过程 (Tatsumi, 1989; Saunders et al., 1991; Zhang et al., 2003)。因此, 沉积物是否受到过海水浸染, 或浸染程度的不同, 将影响到俯冲带流体和岛弧岩浆的微量元素组成。

## 2.2 Cu、Pb 活动性受温度的影响

如表 6-4 的结果, Cu 和 Pb 较其他元素表现出更强的活动性, 这可能是由于高温高压条件下初始物中的硫化物分解导致的。但两个元素的活动性均与实验温度成正相关关系 (图 6-5)。这是因为在泥质岩变质脱水过程中, 随温度升高变质脱水作用加剧, 流体释放量增大, 从而导致体系中较多的 Cu、Pb 被流体携带释放出来。

根据这一结果, 冷、热俯冲带的结构差异将对 Cu、Pb 在俯冲带沉积物 (岩) 变质脱水作用过程中的活动性产生影响, Cu、Pb 的活动性在热俯冲带要高于冷俯冲带。

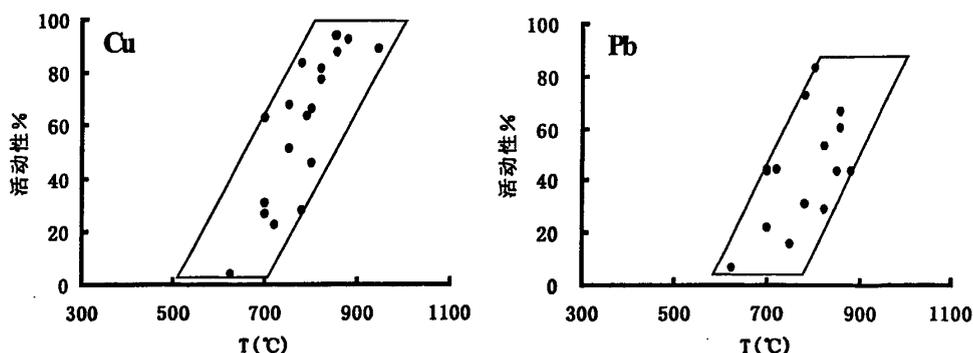


图 6-5 Cu、Pb 活动性与实验温度的关系

## 第七章 结语

### 第一节 主要结论

以赣北双桥山群泥质板岩为主要研究对象,通过高压差热(HP-DTA)实验、热力学计算和高温高压模拟实验对俯冲带沉积物(岩)的变质脱水过程,以及该过程中的微量元素活动性进行了系统研究,得到以下主要结论:

(1)对天然泥质岩(KFMASH体系)进行热力学计算研究的结果表明,在板块俯冲带深部的高温、高压条件下泥质岩会发生一系列变质脱水作用,为板块俯冲带贡献一定量的流体。在所选择的两条地热梯度曲线所确定的温度、压力条件下的热力学计算结果表明,在冷俯冲带,由于温度较低,使得沉积岩在进入俯冲带深部120 km深度时,体系中仍然存在较多含水矿物并携带着体系中约3 wt.%的流体进入到俯冲带深部(>120 km)。在热俯冲带(相同压力下比冷俯冲带高300℃),沉积物经历了48~60 km和75~82 km深度范围内的两个脱水阶段,在两个阶段中分别释放出1.4 wt.%和0.8 wt.%的水。经历这两个脱水阶段后,体系中的少量含水矿物仍然携带着约0.8 wt.%的水,继续向俯冲带深部俯冲(>120 km)。俯冲带沉积物将成为俯冲带流体在俯冲带深部120 km以下深度范围内的重要来源。

(2)利用高压差热分析方法获得了泥质岩的高压差热曲线,确定了三种泥质岩高压下脱水温度。结合热力学计算结果表明,在冷俯冲带,俯冲沉积物可以进入到相对玄武质洋壳更深的深度范围内,即岛弧岩浆的源区位置,为岛弧岩浆的产生提供一定量的流体。在热俯冲带,沉积物同样可以成为俯冲带流体的一个重要来源,但在相对于冷俯冲带更浅的部位完成了脱水过程。

(3)泥质岩是俯冲带沉积物的典型代表,它的脱水作用是一个复杂的、多阶段过程,是多种矿物参与变质脱水反应的综合结果。我们通过大量的高压模拟实验,揭示了其脱水机理。整个泥质岩体系中含水矿物的脱水过程可以分为三个阶段,第一阶段是绿泥石变质脱水阶段,包括三个变质脱水反应,即绿泥石和石英、绿泥石与斜长石、绿泥石与绢云母的变质脱水反应,这一阶段之后,产物中

生成了新的含水矿物，角闪石和黑云母，而绿泥石全部消失；第二阶段是角闪石和体系中残留的绢云母变质脱水阶段，随着温度压力升高，角闪石和绢云母全部消失，生成了长石、蓝晶石和石榴子石。由此沉积物进入到第三个脱水阶段，即黑云母变质脱水阶段，黑云母的消失标志着泥质岩脱水作用的结束。

(4) 通过对高压模拟实验初始物和实验产物的微量元素组成对比发现，俯冲带沉积物（岩）在俯冲带深部变质脱水过程中所释放出的变质流体中，富集 Cu、Pb、Nd、Ba 等微量元素。在受海水浸染而富 Cl 后，俯冲带沉积物（岩）进入到俯冲带深部变质脱水过程中，所释放出的流体则具有富集 Cu、Pb、Rb、Sr、Cs、La、Ba、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 等微量元素的特征，未受到海水浸染或浸染程度较弱俯冲带沉积物，在俯冲带变质脱水过程中所释放出的变质流体中，上述微量元素的富集程度则相对较弱。因此，沉积物是否受到过海水浸染，或浸染程度的不同，将影响到俯冲带流体和岛弧岩浆的微量元素组成。

## 第二节 有待深入研究的问题

在进行实验结果总结和论文成文过程中，发现了一些有待深入探讨和解决的问题：

(1) 泥质岩是一个复杂的岩石体系，在其变质脱水过程中体系内发生了一系列的变质脱水反应，受所选择的热力学计算方法的限制，无法对各反应的热效应进行计算，限制了对高压差热结果进行深入的热力学分析。

(2) 根据原来的课题设计，本次研究的压力范围是 15~40 kbar，而没有开展更低压力（< 15 kbar）和更高压力（> 40 kbar）范围内的实验工作，然而通过我们的研究发现，后面两个压力条件的工作对全面探讨俯冲带沉积物（岩）变质脱水过程也是重要的，需要在今后的工作中开展。

(3) 在对泥质岩变质脱水作用微量元素行为研究中，我们所采用的方法是对实验初始物和实验产物中的微量元素含量进行对比，反演俯冲带流体的微量元素组成，通过这一方法，得出了一些微量元素的活动性规律。但是，由于实验样品的组装方式和微量元素 ICP-MS 分析方法的精度限制等因素可能对微量元素活

动性研究造成一定的影响，因此需要对实验方法进行进一步的完善，并选择更为精确的微量元素分析方法，从而获得准确的结果。

## 参考文献

- Aboul-Gheit A K, Summan A M, Ahmed M A, and M. A. Mousa. 1990. Investigation of zeolite-y forms using differential scanning calorimetry and electrical conductivity. *Thermochimica Acta*, 158: 53-59
- Aizawa Y, Tatsumi Y and Yamada H. 1999. Element Transport by Dehydration of Subducted Sediments: Implication for Arc and Ocean Island Magmatism. *The Island Arc.*, 8: 38-46
- Akella J. 1979. Quartz=Coesite Transition and the Comparative Friction Measurements in Piston-Cylinder Apparatus using Talc-Alsimag-Glass(TAG) and NaCl High-pressure Cells. *Neues Jahrb Mineral Monatsh.*, 5: 217-224
- Armstrong R L. 1981. Radiogenic isotopes: The case for crustal recycling on a near, steady-state nocontinental-growth Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* 301: 443-472
- Atherton M P. 1964. The garnet isograd in pelitic rocks and its relation to metamorphic facies. *Am. Mineralogist*, 49: 1331-1349
- Banno S, Sakai C and Higashino T. 1986. Pressure-temperature trajectory of the Sanbagawa metamorphism deduced from garnet zoning. *Lithos*, 19: 51-63
- Basu A R and Murthy V R. 1977. Ancient lithospheric lherzolite xenolith in alkali basalt from Baja California. *Earth Planet Sci. Lett.*, 35: 239-246
- Bebout G E, Ryan J G, Leeman J G and Bebout W P. 1999. Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism—effect of convergent-margin thermal evolution. *Earth Planet Sci. Lett.*, 171: 63-81
- Bebout G E, Ryan J G, Leeman W P. 1993. B-Be systematics in subduction-related metamorphic rocks: characterization of the subducted component. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 57: 2227-2237
- Bohlen S R and Boettcher A L. 1982. The quartz=coesite transition: a precise determination and the effects of other components. *J. Geophys. Res.*, 87: 7073-7078
- Bose K and Ganguly J. 1995. Quartz-coesite transition revisited: reversed experimental determination at 500-1200°C and retrieved thermochemical properties. *Am. Mineralogist*, 80: 231-238
- Boyd F R and England J L. 1960. The quartz-coesite transition. *J. Geophys. Res.*, 65: 749-756
- Brenan J M, Shaw H F, Ryerson F J and Phinney D L. 1995a. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 59: 3331-3350
- Brenan J M, Shaw H F and Ryerson F J. 1995b. Experimental evidence for the origin of lead enrichment in convergentmargin magmas. *Nature*, 378: 54-56

- Brodholt J and Wood B. 1993. Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high pressure and temperatures. *J. Geophys. Res.*, 98(B1): 519-536
- Chopin G. 1984. Coesite and pure-pyrope in high grade blueschists of the western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Miner. Petrol.*, 86: 107-118
- Comodi P and Zanazzi P F. 1997. Pressure dependence of structural parameters of paragonite. *Phys. Chem. Minerals*, 24: 274-280
- COSOD II Report: (1987) Conference on Scientific Ocean Drilling, 2<sup>nd</sup>, Strasbourg, France. European Science Foundation. 1-716
- Delany J M and Helgeson H C. 1978. Calculation of the thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust to 100 KB and >800°C. *American Journal of Science*, 278: 638-686
- Deshpande D A, Ghormare K R, Deshpande N D and Tankhiwale A V. 1983. Electrical conductivity and dielectric constant measurements on Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O crystals. *Thermochimica Acta*, 62: 333-339
- Devey C W, Albarede F, Cheminee J-L, Michard A M, Múhe R and Stoffers P. 1990. Active submarine volcanism on the society hotspot swell( West Pacific). A geochemical study. *J. Geophys. Res.*, 95: 5049-5066
- Domanik K J and Holloway J R. 2000. Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11 GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China. *Lithos*, 52: 51-77
- Domanik K J, Hervig R L, Peacock S M. 1993. Beryllium and boron in subduction zone minerals: an ion microprobe study. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 57: 4997-5010
- Edmond J M and Patterson M S. 1971. Strength of solid pressure media implications for high pressure apparatus. *Contrib. Miner. Petrol.*, 27: 141-160
- Ferry J M and Gerdes M L. 1998. Chemical Reactive Fluid Flow during Metamorphism. *Annu Rev Earth Planet Sci.Lett.*, 26: 255-287
- Ferry J M and Spear S F. 1978. Experimental calibration of partition of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Miner. Petrol.*, 66: 113-117
- Fockenberg T. 1998a. An experimental study of the pressure-temperature stability of MgMgAl-pumpellyite in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Contrib. Miner. Petrol.*, 130: 197-198
- Fockenberg T. 1998b. An experimental investigation on the P-T stability of Mg-staurolite in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Contrib. Miner. Petrol.*, 130: 187-198
- Forneris J F and Holloway J R. 2003. Phase equilibria in subducting basaltic crust: implications for H<sub>2</sub>O release from the slab. *Earth Planet Sci. Lett.*, 214: 187-201
- Frey F A and Green D H. 1974. The mineralogy, geochemistry and origin of lherzolite inclusions in Victoria basanites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 1023-1059

- Ganguly J and Saxena S K. 1984. Mixing properties of aluminosilicate garnets -Constraints from natural and experimental data and applications to geothermo-barometry. *Am. Mineralogist*, 69: 88-97
- Gerya T V, Maresch W V, Willner A P, Reenen D D V, Smit C A. 2001. Inherent gravitational instability of thickened continental crust with regionally developed low- to medium- pressure granulite facies metamorphism. *Earth Planet Sci. Lett.*, 41: 229-250.
- Getting I C and Kennedy G C. 1970. Effect of pressure on the emf of Chromel-alumel and platinum-Platinum 10% rhodium thermocouples. *J. App. Phys.*, 41: 4552-4562
- Goto A and Tatsumi Y. 1990. Stability of Chlorite in the Upper Mantle. *Am. Mineralogist*, 75: 105-108
- Hawkesworth C J, Gallagher K, Hergt J M and McDermott F. 1994. Destructive plate margin magmatism: Geochemistry and melt generation. *Lithos*, 33: 169-188
- Hawkesworth C J, Turner S P, McDermott F, Peate D W and van Calsteren P. 1997. U-Th isotopes in arc magmas: Implications for element transfer from the subducted crust. *Science*, 276: 551-555
- Hermann J and Green D H. 2001. Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth Planet Sci. Lett.*, 188: 149-168
- Hess C P. 1994. Thermodynamics of thin fluid films. *J. Geophys. Res.*, 90: 7219-7229
- Holland T J B. 1979. Experimental determination of the reaction  $\text{paragonite}=\text{jadeite}+\text{kyanite}+\text{quartz}+\text{water}$ , and internally consistent thermodynamic data for part of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , with applications to eclogites and blueschists. *Contrib. Miner. Petrol.*, 68: 293-301
- Holland T J B and Powell R. 1985. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. Data and results. *J. Metamor. Geol.*, 3: 343-370
- Holland T J B. 1988. Preliminary phase relations involving glaucophane and applications to high pressure petrology: new heat capacity and thermodynamic data. *Contrib. Miner. Petrol.*, 99: 134-142
- Holland T J B. 1989. The dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: a review and a predictive model. *Am. Mineralogist*, 74: 5-13
- Holland T J B and Powell R. 1990. An internally-consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{C}-\text{H}_2-\text{O}_2$ . *J. Metamor. Geol.*, 8: 89-124
- Holland T J B and Powell R. 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamor. Geol.*, 16: 309-343
- Holloway J R and Wood B J. 1988. *Experimental Geochemistry*. Boston London publication
- Inoue T, Irifune T, Yurimoto H and Miyagi I. 1998. Decomposition of K-amphibole at High Pressures and Implications for Subduction Zone Volcanism. *Phys Earth Plane Interiors.*, 107: 221-231
- Keppeler H. 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380: 237-240

- Kerrick D M and Connolly J A D. 2001. Metamorphic Devolatilization of Subducted Marine Sediments and the Transport of Volatiles into the Earth's Mantle. *Nature*, 411: 293-296
- Kitahara S and Kennedy G C. 1964. The quartz-coesite transition. *J. Geophys. Res.*, 69: 5395-5400
- Kogiso T, Tatsumi Y and Nakano S. 1997. Trace Element Transport during Dehydration Processes in the Subducted Oceanic Crust: 1. Experiments and Implications for the Origin of Ocean Island Basalts. *Earth Planet Sci. Lett.*, 148: 193-205
- Koster van Groos A F and Guggenheim S. 1987. High-pressure differential thermal analysis (HP-DTA) of the dehydroxylation of Na-rich montmorillonite and K-exchanged montmorillonite. 72: 1170-1175
- Krogh E J. 1988. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer- a reinterpretation of existing experimental data. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 99: 44-48
- Krogh Ravana E. 2000. The garnet-Clinopyroxene Fe<sup>2+</sup>-Mg geothermometer: an updated calibration. *J. Metamorphic Geol.*, 18: 211-219
- Kushiro I. 1983. On the lateral variation in chemical composition and volume of Quaternary volcanic rocks across Japanese arcs. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 18: 435-447
- Leeman W P and Tonarini S. 1998. Fluids in subduction zone magmatism: implications of boron geochemistry. *Mineralogical Magazine*, 62A: 873-874
- Leistner H. 1979. Temperaturgradienten-Messungen in piston-Zylinder-Pressen. *Fortschritte der Mineralogie*, 57: Beiheft 1, 81-82
- Liu J, Bohlen S R and Ernst W G. 1996. Stability of Hydrous Phases in Subducting Oceanic Crust. *Earth Planet Sci. Lett.*, 143: 161-171
- Liu X, O'Neill H St C and Berry A J. 2006. The effects of small amounts of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ± H<sub>2</sub>O ± CO<sub>2</sub> ± Na<sub>2</sub>O at 1.1GPa. *J. Petrol.*, 47(2): 409-434
- Massonne H-J and Schreyer W. 1986. High-pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, 153(2): 177-215
- Massonne H-J and schreyer W. 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96: 212-224
- Massonne H-J and Schreyer W. 1989. Stability field of the high pressure assemblage talc+ phengite and two new phengite barometers. *Eur. J. Mineral.*, 1: 391-410
- Massonne H-J. 1989. The upper thermal stability of magnesian chlorite+quartz: an experimental study in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *J. Metamorph. Geol.*, 7: 567-581
- Massonne H-J. 1992. Evidence for low-temperature ultrapotassic siliceous fluids in subduction zone environments from experiments in the system K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (KMASH). *Lithos*, 28: 421-434
- Massonne H-J and Szpurka Z. 1997. Thermodynamic properties of white micas on the basis of

- high-pressure experiments in the systems  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  and  $K_2O$ - $FeO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ . *Lithos*, 41:229-250
- Massonne H J. 1999. Experimental Aspects of UHP Metamorphism in Pelitic Systems. *Inter Geo Re.*, 41: 623-638
- Massonne H-J, 2004. Ultra high pressure metamorphism. - In: Selley R C, Cocks L R M, Plimer I R (eds.) *Encyclopedia of Geology*, 5: 533-540
- Massonne H-J, Willner A P and Gerya T. 2006. Densities of psammopelitic rocks at elevated temperatures and high to ultrahigh pressure conditions: what are the geodynamic consequences?. *Earth and Planet Sci. Lett.*, submitted.
- Mirwald P W, Getting I C and Kennedy G C. 1975. Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus. *J. Geophys. Res.*, 80: 1519-1525
- Mirwald P W and Massonne H-J. 1980. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600 and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of  $NaAlO_2$  component on the low quartz-coesite transition. *J. Geophys. Res.*, 85: 6983-6990
- Morris J, Leeman W P and Tera F. 1990. The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. *Nature*, 344: 31-36
- Pawley A. 2003. Chlorite stability in mantle peridotite: the reaction  $clinocllore+enstatite=forsterite+pyrope+H_2O$ . *Contrib. Mineral Petrol.*, 144: 449-456
- Peacock S M. 1990a. Fluid processes in subduction zones. *Science*, 248: 329-337
- Peacock S M. 1990b. Numerical simulation of metamorphic pressure-temperature-time paths and fluid production in subducting slabs. *Tectonics*, 9: 1197-1211
- Peacock S M. 1993. The importance of blueschist-eclogite dehydration reactions in subducting oceanic crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 105: 684-694
- Peacock S M and Wang K. 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: examples from southwest and northeast Japan. *Science*. 286: 937-939.
- Pickering J M and Johnston A D. 1998. Fluid-absent melting behavior of a two-mica metapelite: experimental constraints on the origin of Black Hills Granite. *J. Petrol.*, 39: 1787-1804
- Plank T and Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.*, 145: 325-394
- Poli S and Schmidt M W. 2002. Petrology of Subducted Slabs. *Annu Rev Earth Planet Sci.*, 30: 207-235
- Popp T and Kern H. 1993. Thermal dehydration reactions characterised by combined measurements of electrical conductivity and elastic wave velocities. *Earth Planet Sci. Lett.*, 120: 43-57
- Rutter M J and Wyllie P J. 1988. Melting of vapour-absent tonalite at 10 kbar to simulate dehydration-melting in the deep crust. *Nature*, 331:159-160

- Saunders A D, Norry M J and Tarney J. 1991. Fluid influence on the trace element compositions of subduction zone magmas. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A335: 377-392
- Schmidt M W and Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet Sci. Lett.*, 163: 361-379
- Shreve R L and Cloos M. 1986. Dynamics of sediment subduction, melange formation, and prism accretion. *J. Geophys. Res.* 91: 10229
- Scholl DW, Plank T, Morris J, von Huene R and Mottl M. 1996. Scientific Opportunities in Ocean Drilling to Investigate Recycling Processes and Material Fluxes at Subduction Zones, JOI/USSAC Workshop Report. Washington DC: Joint Oceanographic Institutions
- Smith M P and Yardley B W D. 1999. Fluid evolution during metamorphism of the Otago Schist, New Zealand:(I) Evidence from fluid inclusions. *J. Metamorphic Geol.*, 17: 173-186
- Sobolev N V and Shatsky V S. 1999. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks. *Nature*, 343: 742-746
- Tatsumi Y, Hamilton D L and Nesbitt R W. 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
- Tatsumi Y. 1989. Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *J. Geophys. Res.*, 94(B4): 4697-4707
- Tatsumi Y and Eggins S. 1995. *Subduction Zone Magmatism*. USA: Blackwell Science, Inc., 100-105
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Science, 67
- Tera F, Brown L, Morris J and Sacks I S. 1986. Sediment incorporation in island-arc magmas: Inferences from  $^{10}\text{Be}$ . *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 50: 535-550
- Theye T, Chopin C, Grevel K-D and Ockenga E. 1997. The assemblage diaspore+quartz in metamorphic rocks: a petrological, experimental and thermodynamic study. *Jour. Metamor. Geol.*, 15: 17-28
- Thompson P, Parsons I, Graham C M and Jackson B. 1998. The breakdown of potassium feldspar at high water pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 130: 176-186
- Tinkham D K, Zuluaga C A, Stowell H H, 2001. Metapelite phase equilibria modeling in MnNCKFMASH: the effect of variable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$  on mineral stability. *Geological Materials Research*. 3: 1-42
- Ulmer P and Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268: 858-861
- Walther J V and Orville P M. 1982. Volatile production and transport in regional metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 79: 252-257

- Weaver B L. 1991. The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. *Earth Planet Sci. Lett.*, 104: 364-397
- Wei C J and Powell R. 2003. Phase Relations in High-pressure Metapelites in the System KFMASH ( $K_2O$ -FeO-MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ ) with Application to Natural Rocks. *Contrib. Miner. Petrol.*, 145: 301-315
- Wei C J and Powell R. 2004. Calculated Phase Relations in High-pressure Metapelites in the System NKFMAHS ( $Na_2O$ - $K_2O$ -FeO-MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ ) . *J. Petrol.*, 45: 183-202
- White W M and Duprè B. 1986. Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: isotopic and trace element constraints. *J. Geoph. Res.*, 91: 5927-5941
- Wilson M. 1989. *Igneous petrogenesis: a global tectonic approach*. London: Unwin Hyman, 466
- Xu S, Okay A L, Ji S, Sengör A M C, Su M, Liu Y and Jiang L. 1992. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 256: 80-82
- Ye K, Cong B and Ye D N. 2000. The possible subduction of continental material to depths greater than 200 km. *Nature*, 407: 734-736
- You C F, Spivack A J, Gieskes J M, Rosenbauer R and Bischoff J L. 1995. Experimental study of boron geochemistry: Implications for fluid processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 2435-2442
- You C F, Castillo P R, Gieskes J M, Chan L H and Spivack A J. 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet Sci. Lett.*, 140: 41-52
- You C F, Spivack A J, Smith J H and Gieskes J M. 1993. Mobilization of boron in convergent margins: implications for the boron geochemical cycle. *Geology*, 21: 207-210
- Zhang L, Ellis D J, Arculus R J and Wei C. 2003. 'Forbidden Zone' Subduction of Sediments to 150 Km Depth-the Reaction of Dolomite to Magnesite + Aragonite in the UHPM Metapelites from western Tianshan, China. *J Meta Geo.*, 21: 523-529
- Zhang R, Liou J G and Ye K. 1996. Petrography of UHPM rocks and their country rock gneisses. In: cong B(ed.), *Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks in the Dabieshan- Sulu Region of China*. Beijing: Science Press. 49-68
- 陈国玺, 张月明. 1989. *矿物热分析粉晶分析相变图谱手册*. 成都: 四川科学技术出版社
- 代立东, 李和平, 刘丛强, 苏根利, 崔桐娣, 单双明, 杨昌军, 刘庆友. 2005a. 高温高压下叶蜡石脱水电导率实验. *地质科技情报*, 24(3): 35-37
- 代立东, 李和平, 苏根利, 单双明, 崔桐娣, 许祖鸣. 2005b. 高温高压下叶蜡石脱水电学性质的阻抗谱分析. *岩石矿物学杂志*, 24(3): 216-220
- 丁东业, 谢鸿森. 1998. 355—445°C, 2.0—5.5GPa 下合成的  $SiO_2$  玻璃. *科学通报*, 43 (23): 2560-2562

- 范宏瑞, 谢奕汉. 2000. 小秦岭含金石英脉复式成因的流体包裹体证据. 科学通报, 45(5): 537-542
- 胡恭任, 章邦桐, 于瑞莲. 1999. 赣中变质带的 Sm-Nd、Rb-Sr 同位素年代研究. 地质论评, 45(2): 129-134
- 金性春, 于开平. 2003. 俯冲工厂和大陆物质的俯冲再循环研究. 地球科学进展, 18(5): 737-743
- 李曙光. 1999. 大陆俯冲化学地球动力学. 见: 郑永飞主编, 化学地球动力学, 北京: 科学出版社, 334-357
- 刘建忠, 卢良兆, 谢鸿森, 刘喜山. 1998. 贺兰山北段孔兹岩系脱水熔融实验研究—临界熔体比例的确切及意义. 地质科学, 33(4): 447-454
- 刘巍, 杜建国, 于泳, 白利平, 王传远. 2003. 六面顶压机高温高压弹性波速测量装置样品室温度梯度的校正. 高压物理学报, 17(2): 95-100
- 刘晓春, 胡克. 1994. 榴辉岩相的重新评价. 地质科技情报, 13(1): 29-35
- 刘晓春, 曲玮, 谢鸿森, 张月明, 郭捷. 1999. 大别山朱家冲斜长角闪岩一角闪榴辉岩-柯石英榴辉岩相转变实验研究. 地质学报, 73(3): 250-262
- 刘雅琴, 胡克. 1999. 中国中部高铝质超高压变质岩. 岩石学报, 15(4): 548-556
- 彭作荣, 吴新华, 韩仲仁. 1995. 江西省都昌县大港地区双桥山群微古植物化石组合特征. 中国区域地质, 14(2): 131-134
- 沈维道. 1988. 工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 451-473
- 宋茂双, 谢鸿森, 郑海飞, 郭捷, 徐有生, 张月明, 许祖鸣. 1996. 高温高压下电导—温度曲线方法进行蛇纹石的脱水温度测量及其意义. 矿物学报, 16(2): 178-183
- 唐红峰, 刘从强. 2000. 区域变质作用中岩石的质量迁移和元素活动—以庐山双桥山群变泥质岩为例. 地质论评, 46(3): 245-254
- 王筑明, 谢鸿森, 张月明, 徐惠刚. 1991. 硬水铝石的超高压差热测量. 科学通报, 36(6): 451-453
- 肖荣阁, 大井隆夫, 蔡克勤, 木川田喜一. 1999. 硼及硼同位素地球化学在地质研究中的应用. 地学前缘, 6: 361-368
- 谢国刚, 李均辉, 李武显, 唐红峰, 李惠民, 周新民. 1997. 庐山前震旦纪岩石中锆石 U-Pb 法定年与其地质意义. 地质科学, 32(1): 110-115
- 谢鸿森. 1997. 地球深部物质科学导论. 北京: 科学出版社, 69-70
- 谢鸿森, 周文戈, 李玉文, 郭捷, 许祖鸣. 2000. 高温高压下蛇纹石脱水的弹性特征及其意义. 地球物理学报, 43(6): 806-811
- 谢鸿森, 周文戈, 刘永刚, 郭捷, 侯渭. 2003. 地球深部物质的某些物性测量方法研究. 地学前缘, 10(2): 357-365
- 杨晓松, 金振民, Huenges E, Schilling F R, Wunder B. 2001. 高喜马拉雅黑云斜长片麻岩脱水熔

融实验：对青藏高原地壳深熔的启示. 科学通报, 46(3): 246-250

张翠光, 魏春景. 2004. 中-低压泥质岩在 KFMASH 体系中的相平衡关系. 岩石学报, 20(3): 725-736

周文戈, 谢鸿森, 郭捷, 许祖鸣. 2000. 黑云二长片麻岩-榴辉岩相变的纵波速度. 自然科学进展, 10(8): 716-721

朱传征, 许海涵. 2000. 物理化学. 北京: 科学出版社, 163-290

朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 张月明, 许祖鸣. 1999. 高温高压下蛇纹石电导率实验研究. 科学通报, 44(11): 1198-1202

朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 白武明, 许祖鸣. 2000. 高温高压下蛇纹石电学性质的阻抗谱分析. 中国科学, 30(6): 634-641

## 致 谢

论文是在导师刘丛强研究员和唐红峰研究员的悉心指导下得以顺利完成的，五年多的学习和工作中，两位恩师倾注了无限的心血。导师渊博的学识、创新的思维和严谨的治学态度将使我受益终生，学生难以用言语来表达心中的感激之情。

赴德留学期间得到了德方导师，斯图加特大学 Hans-Joachim Massonne 教授的大力支持，在他的指导下顺利完成了留学期间的各项实验和分析工作。

硕士、博士期间得到了中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用研究室多位老师的指导和帮助，他们是谢鸿森研究员、李和平研究员、郭捷研究员、陈衍景研究员、张辉研究员、周文戈研究员、刘永刚研究员、许祖鸣助理研究员、陈新民高工、徐惠刚高工和杨美琪高工。论文修改过程中中国地震局杜建国教授、贵州大学何明勤教授提出了宝贵的修改意见。

感谢中国科学院地球化学研究所各级领导和老师对我的支持与鼓励，他们是胡瑞忠研究员、王世杰研究员、陈敬安研究员、郑宝山研究员、王学研究员、黄智龙研究员、龚国洪高工、王明再高工等。5年多的学习和生活中先后得到了教育处彭汝明处长、王宁处长、帅世文副处长、夏红梅老师和张肖华老师的大力帮助。

赴德留学期间得到了中国驻德国大事馆李洪伟领事，德国斯图加特大学矿物与晶体化学研究所 Thomas Theye 博士、Arne Willner 教授、Andreas Brandelik 博士、Anita Czambor、Moritz Schmelz、Christiane Seipelt 的关心和帮助，使我顺利完成了一年的留学工作。

同时感谢多位师兄弟（姐）和同窗好友：候广顺博士、苏玉平博士、丛峰硕士、韩宇杰硕士、王多君博士、徐丽萍博士、代立东博士、周丽博士、旷芳硕士、单双明博士、刘庆友博士、杨昌君博士、张磊博士、汪日平博士、郑小刚硕士。另外还要感谢我的多名同窗好友陪伴我度过了5年的光阴，他们是蒋颖魁、周立旻、朱照洲、朱维晃、李非里、皮道会、黎文、符亚洲、管涛、王少峰、魏中青、刘晓静、唐从国、刘剑等。

最后要感谢我的家人对我学业的支持,感谢我的爱人周志华对我的鼓励和理解。

以后的岁月中,我唯有尽自己最大努力,取得更多更好的成绩才是对大家最好的回报。

李 营

2006年12月

## 作者简介

李营,男,汉族,1978年9月生于吉林省四平市。1997年考入吉林大学(原长春地质学院)地球科学学院,就读地质学专业,2001年获学士学位。同年,考入中国科学院地球化学研究所,就读流体地球化学专业,2003年通过硕博连读考试正式攻读博士学位至今。2005年6月到2006年6月间,赴德国斯图加特大学矿物与晶体化学研究所(Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart)留学,主要从事岩石体系热力学计算和高压实验研究。2003-2004年度任中国科学院地球化学研究所学生会主席,多次组织所内研究生的体育和文艺活动,以及与其他高校的学术交流和联谊活动。2002-2003年度获得中国科学院地球化学研究所二等奖学金;2003-2004年度获得中国科学院地球化学研究所“优秀学生干部”称号。



攻读博士学位期间,参与中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-124)和国家自然科学基金项目(40272038)。发表文章如下:

1. 李营,唐红峰,刘丛强,候广顺.2005.泥质岩脱水作用的高压差热实验研究.岩石学报.21(3):986-992
2. 李营,唐红峰,刘丛强,周志华.2006.泥质岩及其变质脱水产物中含水矿物稳定性的实验研究.高压物理学报.20(3):257-264
3. 李营,唐红峰,刘丛强.2006.俯冲带沉积物变质脱水作用热力学计算研究.矿物岩石地球化学通报.25(增刊):219-221
4. Y Li, H Massonne, A Willner, H Tang. 2006. Dehydration of sediments in subduction zones: a theoretical study using thermodynamic data. EOS. Abstract volume of the supplement to the 5 september