1000-0569/2022/038(05)-1345-59 *Acta Petrologica Sinica* 岩石学报 doi:10.18654/1000-0569/2022.05.05

俯冲带硫的地球化学行为及硫循环*

李继磊[1,2] 高俊[1,2] 黄高风[1,2] 马智佩[1,2] 王信水[3]
LI JiLei[1,2], GAO Jun[1,2], HUANG GaoFeng[1,2], MA ZhiPei[1,2] and WANG XinShui[3]

1. 中国科学院地质与地球物理研究所，矿产资源研究院重点实验室，北京 100029
2. 中国科学院地球科学研究院，北京 100029
3. 中国地质大学(武汉)地球科学学院，武汉 430074
1. *Key Laboratory of Mineral Resources*, *Institute of Geology and Geophysics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100029, *China*
2. *Innovation Academy for Earth Science*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100029, *China*
3. *School of Earth Sciences*, *China University of Geosciences*, *Wuhan* 430074, *China*
2021-11-02 收稿，2022-01-19 改回.

Li JL, Gao J, Huang GF, Ma ZP and Wang XS. 2022. Geochemical behavior and recycling of sulfur in subduction zones. *Acta Petrologica Sinica*, 38(5):1345-1359, doi:10.18654/1000-0569/2022.05.05

Abstract Subduction zone is the largest material recycling system on the Earth, mediating the sulfur exchange between Earth's interior and surface. Sulfur is one of the key elements that connects the atmo-, hydro-, bio-, and lithosphere and plays a critical role in Earth habitability. Knowing the behavior and recycling of S in the subduction zone is critical to understand the redox state of geological reservoirs, arc magmatism and ore metallogenesis, as well as change and evolution of Earth's atmosphere. This paper first presents the sulfur structure in the pre-subduction oceanic lithosphere, reviewing the occurrences of S-bearing phases and their geochemical compositions. Then, this study systematically reviews the S behavior during the metamorphic and dehydration processes in the subducted slab recorded by high-pressure and ultrahigh-pressure (HP-UHP) metamorphic rocks. Petrologic investigation shows that S in the subducting slab occurs mostly in the form of sulfide, and that sulfate is mostly dissolved or broken down at the fore-arc depths. Sulfur solubility in slab fluids is much higher in comparison to melts, suggesting that fluid is the more effective agent for transferring S from the slab to the mantle wedge. DEW (Deep Earth Water) modeling indicates that S concentration in slab fluids is generally low; however, it reveals a distinct [S] peak (0.5% ~ 1.0%) at ~90km depth. All evidence from petrologic observations, chemical analyses, apatite S-XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) characteristics, and DEW modeling show that S species in slab fluids are dominated by reduced HS^- and H_2S at given subduction zone P-T-f_{O_2} conditions, without significant SO_4^{2-} or sulfate. Medium-f_{S_2} fluids can transport S and thus are effective in transferring S out of the slab, whereas high-f_{S_2} fluids cause S sequestration along fluid pathways and considerably reduce long-distance S transfer. Mass-balance calculations demonstrate that the global S influx is estimated at 4.65×10^{13}g/yr, slab outflux at 2.91×10^{12}g/yr at sub-arc depth, resulting in a slab-arc S recycling efficiency of ~6.3%. A major S release window is constrained at depths of 70 ~ 100km, during which the released slab fluid has a negative $\delta^{34}S$ value of -2.1 ± 3.0‰. Based on researches of HP-UHP metamorphic rocks, the recent studies shed light on the S behavior in the subduction zone, and for the first time from the slab perspective, reveal the slab desulfuration flux and efficiency, sulfur species and isotopic composition during the slab-arc S recycling. It is suggested that slab S is not an oxidant accounting for the high f_{O_2} of arc magmas and also not related to the heavy $\delta^{34}S$ signature observed in arc volcanic rocks. The study sheds light on S recycling in subduction zone and long-term global S cycle. At the end, this paper proposes some research directions in the future that will likely be fruitful in understanding subduction zone S recycling, including redox state of slab fluids (fate of sulfate), controls of metasediment on sulfur cycle, multiple sulfur isotope fractionation in subduction environment, the coupling/decoupling recycling between S and other volatiles (C and etc.), and deep sulfur cycle through geological time.

Key words Subduction zone; Sulfur recycling; HP-UHP metamorphic rocks; Slab fluids; Arc f_{O_2}

---

* 本文受国家自然科学基金项目(42122011、41972060)和中国科学院青年创新促进会项目(2018090)联合资助.
第一作者简介：李继磊，男，1984 年生，研究员，从事变质岩石学、地球化学研究，E-mail：lijilei@mail.iggcas.ac.cn

摘 要 俯冲带是全球最大的物质循环系统,控制着硫(S)在地球内部圈层及表层的循环,影响着大气圈、水圈、生物圈、岩石圈的稳定性以及地球的宜居性。厘清S在俯冲带中的地球化学行为和循环特征对理解地球各储库的氧化还原状态、岩浆作用与演化、成矿物质聚集、以及地球大气成分等具有重要意义。本文首先总结了进入俯冲带之前的大洋岩石圈的S结构模型,对S在大洋板片中的分布状态和地球化学特征进行了系统归纳。随后,系统阐述了俯冲带高压-超高压变质岩记录的板片变质及脱水过程中硫的地球化学行为。岩石学研究表明俯冲板片中的S多以硫化物相存在,硫酸盐矿物在弧前深度就已被释放或分解。相较于熔体,俯冲带流体中S的溶解度更高,是运移硫的更有效方式。DEW模型计算结果显示,流体中S含量总体较低,但在俯冲板片~90km处其含量有一个峰值(浓度0.5%~1.0%)。岩相学证据、地球化学测试结果、磷灰石S近边吸收结构(S-XANES)特征以及模拟结果都显示俯冲深部流体中S多以HS^-及H_2S形式存在,不含大量的SO_4^{2-}及硫酸盐;中f_{S_2}流体有利于S迁移出俯冲板片,从而促进俯冲带大规模S循环,而高f_{S_2}流体在流-岩交换过程沿流体通道发生S的锁固作用而不利于俯冲带S循环。质量平衡计算显示全球俯冲带S输入通量为4.65×10^{13} g/yr,弧下深度板片S输出通量为2.91×10^{12} g/yr,板片-岛弧S循环效率仅6.3%。俯冲板片在弧下深度可能存在一个短暂高效的S释放窗口,释放流体的$\delta^{34}S$值为-2.1 ± 3.0‰。基于高压-超高压变质岩中硫化物的研究,初步厘清了俯冲板片中S的地球化学行为,首次从板片角度全面、定量地限定了俯冲带的脱硫通量、效率、种型和同位素特征,提出俯冲带循环的S不是岛弧岩浆的氧化剂,与岛弧环境的正$\delta^{34}S$值也无直接因果联系,对解析俯冲带S循环和理解地球长期的S循环具有重要意义。最后,本文还展望了俯冲带S循环的未来发展方向,应在俯冲带流体氧化还原性质(硫酸盐的命运)、俯冲沉积物对S循环的制约、俯冲带环境下多硫同位素的分馏效应、S循环与其它挥发分(如C等)循环之间的耦合关系、地球历史上深部S循环等方向做出探索,更深入地理解俯冲带及全球S循环过程。

关键词 俯冲带;硫循环;高压-超高压变质岩;板片流体;岛弧氧逸度

中图法分类号 P541; P595

硫(S)是一种非常重要的元素,广泛分布于地球和太阳系中(Mandeville, 2010)。它可能参与了地球形成初期的核幔分异,因Fe-S混合物的熔点比纯Fe或Fe-Ni合金的熔点低几百度,S可能是地球Fe-Ni内核中关键轻元素之一(Poirier, 1994)。S在揭示地球早期环境演化方面也扮演着极为重要的角色,海洋硫酸盐含量直接反映了地球早期大气和深海中的氧水平(Canfield and Farquhar, 2009; Lyons *et al.*, 2014),S的非质量分馏还是揭示地球大氧化事件的最有力证据(Farquhar *et al.*, 2000; Farquhar and Wing, 2003)。可以说,在指示早期生物圈产氧作用和生命协同演化方面,没有一种其它元素的作用能和S相提并论(Lyons and Gill, 2010; Canfield and Farquhar, 2012)。在地球的构造体制转化为成熟板块构造后,S作为连接大气圈、水圈、生物圈、岩石圈等圈层的关键元素之一,在诸多地质过程中扮演着重要角色,如控制着地球各储库的氧化还原状态、岩浆作用与演化、成矿物质聚集、以及地球大气成分和宜居性等(Mandeville, 2010; Behrens and Webster, 2011; Li *et al.*, 2020)。

俯冲带作为全球一级物质循环系统,控制着S、C、N等关键挥发分元素在地球内部圈层及表层的循环。火山及岩浆去气将地球内部的S释放到地表,板块俯冲作用又将地表S循环回地球内部。板块构造存在与否也是导致地球表面相对贫S(存在S循环)而火星、金星表面极其富S(缺少S循环)这一差异的主要原因(King and McLennan, 2010)。因此,研究俯冲带S循环是深入认识地球演化和运行机制的重要窗口。目前,俯冲带S循环的主要认识多来自弧火山岩相关研究。通过对玄武岩及其熔融包裹体、地幔橄榄岩包体的研究发现,弧下地幔具有比洋中脊地幔更高的S含量(后文用[S]表示S含量)(Métrich *et al.*, 1999; de Hoog *et al.*, 2001a; Cervantes and Wallace, 2003);相对于MORB($\delta^{34}S$: ~0‰),岛弧火山岩具有明显偏高的S同位素值($\delta^{34}S$: 0‰~11‰)(Ueda and Sakai, 1984; Alt *et al.*, 1993; de Hoog *et al.*, 2001b; Gurenko *et al.*, 2018)。由于火山去气作用不会造成如此高的$\delta^{34}S$正漂(Mandeville *et al.*, 1998; Mandeville *et al.*, 2009),因此岛弧岩石的高[S]、重$\delta^{34}S$值的特征被认为是俯冲板片向地幔楔持续输送具重$\delta^{34}S$特征硫酸根的结果(Pons *et al.*, 2016; Bénard *et al.*, 2018)。板片流体向地幔楔贡献硫酸根还与弧下地幔的高氧逸度(f_{O_2})特征(Wood *et al.*, 1990; Kelley and Cottrell, 2009; Evans *et al.*, 2012)相契合,一度成为普遍接受的观点。然而,近几年新兴的观点认为岛弧初始岩浆氧逸度并不高于MORB岩浆,不需要有俯冲带氧化物质的添加(Lee *et al.*, 2010; Tollan and Hermann, 2019; Tang *et al.*, 2020),而对深弧堆晶岩的$\delta^{34}S$研究也显示俯冲板片并未对弧下地幔贡献大量的硫酸根(Lee *et al.*, 2018),这对传统观点发起了挑战。

由于岛弧岩浆作用过程复杂,又易受到地壳混染的影响,从弧岩浆角度研究俯冲带S循环容易得到诸如上述相互矛盾的结论,因此需要从板片的角度对俯冲带S循环开展直接研究。近年来从实验岩石学、相平衡模拟、尤其从高压变质岩的角度对俯冲带S的地球化学行为及S循环开展了较为细致的研究,并获得了一系列成果(Jégo and Dasgupta, 2013; Li *et al.*, 2013, 2016, 2020, 2021a, b, c; Walters *et al.*, 2019, 2020; Xu and Li, 2021)。本文从俯冲板片角度综述了目前有关元素S的研究进展,对板片环境下S的地球化

表 1　标准大洋岩石圈板片的硫结构

Table 1　Sulfur structure in the pre-subduction oceanic lithosphere

序号	俯冲洋壳岩性序列	厚度 (m)	密度 (g/cm^3)	S 含量 ($\times 10^{-6}$)	$\delta^{34}S$ (‰)	参考文献
1	沉积物	平均 300	2.50	6000（均值）	−17.0	Goldhaber, 2003
2	玄武岩火山层序	平均 600	2.76	940（均值）	−6.0	Alt and Shanks, 2011
3	硫酸盐脉(硬石膏)	不均一分布于 2 与 6 中，约为洋壳总 S 量的 1%				Alt, 1995
4	过渡带(强矿化带)	15	2.80	9740 ± 6900	+3.0	Alt, 1995
5	过渡带	100	2.80	3150 ± 4300	+3.0	Alt, 1995
6	席状岩墙群(上部)	平均 300	2.92	610 ± 300	+0.6	Alt, 1995
7	席状岩墙群(下部)	平均 500	2.92	620 ± 340	+2.0	Alt, 1995
8	辉长岩(蚀变层)	500	2.98	230 ± 190	+0.4	Alt, 1995
9	辉长岩	5000	2.98	620 ± 180	+0.1	Alt, 1995
10	蛇纹石化地幔	2000	2.80	200 ± 180	+7.3	Schwarzenbach *et al.*, 2016
	总板片	9315		*4.65×10^{13} g/yr	−3.6	Li *et al.*, 2020

注：* 该数值指进入俯冲带的全球板片携带的 S 通量

学行为和俯冲带 S 循环进行了较为系统总结。本文首先建立了大洋板片完整的 S 结构模型，概括了俯冲板片中 S 元素的赋存状态及其同位素特征；通过对俯冲带流体中 S 的含量、种型、同位素、硫逸度(f_{S_2})的详细论述，阐述了俯冲板片的脱硫通量和脱硫效率，进一步探讨了俯冲带 S 循环对地幔楔氧逸度的影响；最后点明了俯冲带 S 循环研究存在的问题以及对未来发展的方向做出了展望。

1　大洋俯冲板片的硫结构

俯冲带包括洋壳俯冲的大洋俯冲带和陆壳俯冲的大陆俯冲带(郑永飞等, 2016)，本文研究的俯冲带 S 循环仅限于具有普适意义的大洋俯冲带。要想理解俯冲带深部 S 的地球化学特征和元素循环，首先对进入俯冲带之前大洋板片携带的 S 特征要有深入认识。新生洋壳的初始 S(含量 $500 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$)多以还原性的岩浆硫化物(磁黄铁矿、黄铜矿、镍黄铁矿等)的形式存在(Patten *et al.*, 2012; Tomkins and Evans, 2015)。含硫酸盐海水参与的洋底蚀变会造成洋壳上层岩石中含硫相氧化，如磁黄铁矿转化成黄铁矿，以及硬石膏沉淀(Alt, 1995; Tomkins and Evans, 2015)。在洋底的蛇纹石化过程中，也有海水 S 以硫化物或硫酸盐的形式加入到岩石圈地幔岩中(Alt *et al.*, 2012b; Debret *et al.*, 2017)。经过系统数据收集，本文建立了大洋岩石圈剖面的[S]和同位素成分模型，如图 1a 和表 1 所示。该剖面基于 Penrose 会议(1972)推荐的典型大洋岩石圈剖面，对应于快速扩张洋中脊。慢速-超慢速扩张洋中脊形成的大洋岩石圈剖面有显著不同，比如较薄或缺失的洋壳以及较厚的蛇纹石化地幔，其硫结构有明显不同，本文暂不讨论。Penrose 大洋岩石圈剖面从上到下岩石序列包含沉积物、基性洋壳和地幔橄榄岩等组分(表 1)：

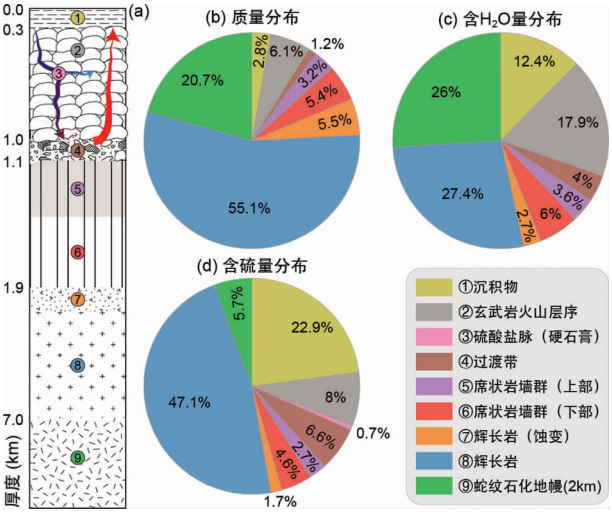

图 1　大洋岩石圈剖面结构(a)及各岩性序列对总质量(b)、含水量(c)和含硫量(d)的质量占比

Fig. 1　Schematic lithologic successions of typical oceanic lithosphere (a) and their mass (b), water (c), sulfur (d) proportions categorized by source

沉积物　受不同构造环境的影响，板片表层沉积物的成分和厚度在全球范围内存在巨大变化。同样，洋底沉积物的[S]和 $\delta^{34}S$ 值也有显著差异。赋存状态方面，大洋沉积物中以自生黄铁矿为主，占沉积物总 S 的 80% 以上，可含少量硫酸盐、有机 S 和其他的铁硫化物等(Goldhaber, 2003)；含量方面，绝大多数沉积物的[S]小于 1%，少量可达 2%，平均[S]约为 0.6%（Goldhaber, 2003)；同位素方面，沉积物黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值变化极大，在 −50‰到 +10‰之间，峰值约为 −17.3‰（Ohmoto and Goldhaber, 1997; Goldhaber, 2003)。

枕状玄武岩　枕状玄武岩和熔岩流受蚀变后可产生浸

染状黄铁矿(Alt and Shanks, 2011),低温海水蚀变过程中硫酸盐细菌还原作用会在玄武岩中产生黄铁矿脉,平均 δ^{34}S 值低至 -12.8‰(Rouxel *et al.*, 2008)。针对大洋钻孔 1256D 岩芯的质量平衡计算显示,玄武岩层中含 ~20% 硫酸盐细菌还原的 S 以及 ~80% 的岩浆 S,全岩平均[S]约为 940×10^{-6},平均 δ^{34}S 值为 -6.0‰(Alt and Shanks, 2011)。对大洋钻孔 801C 岩芯的研究也得到类似结论,全岩平均[S]为 900×10^{-6},δ^{34}S 均值为 -6.8‰(Rouxel *et al.*, 2008)。

枕状玄武岩-席状岩墙过渡带 枕状熔岩和席状岩墙群中间还存在厚约 100~200m 的过渡层,在这里下渗的海水和上涌的高温热液混合导致广泛的硫化物沉淀作用(Alt, 1995; Alt *et al.*, 2010; Patten *et al.*, 2016)。上部高度矿化带约 10~20m 厚(Patten *et al.*, 2016),[S]为 $9740\pm6900\times10^{-6}$,平均 δ^{34}S 值为 +3.0‰,下部 180m 过渡带[S]为 $3150\pm4300\times10^{-6}$,平均 δ^{34}S 值为 +3.0‰(Alt, 1995)。过渡带 S 的来源分为两部分,14% 来自于海水、86% 来源于下部辉长岩。枕状熔岩底层和岩墙群顶层可能还含有少量由高温流体形成的硬石膏脉体,总量约为剖面洋壳 S 的 1%,δ^{34}S 值近于海水值 +21.0‰(Alt, 1995)。

席状岩墙群 根据矿物组合和蚀变机制可分为上、下两层(图 1a)。总体来看,水岩作用过程中席状岩墙群丢失 S(平均[S]降至 610×10^{-6}~620×10^{-6},表 1);高温蚀变引起硫酸盐的热化学还原,使岩石 δ^{34}S 值偏正(+0.6‰~+2.0‰;Alt, 1995),这与塞浦路斯蛇绿岩中辉绿岩测得的正的 δ^{34}S 值(+1.9±8.2‰)相一致(Alt, 1994)。

辉长岩 辉长岩同样被分为上部蚀变和下部新鲜两部分(图 1a)。上部辉长岩(厚约 300m)在热液蚀变过程中发生 S 的丢失(平均[S]降至 $\sim230\times10^{-6}$,表 1),总体岩石 δ^{34}S 值(+0.1‰~+0.4‰)稍高于 MORB(Alt, 1995)。虽然塞浦路斯蛇绿岩中辉长岩具有正的 δ^{34}S 值(+1.4±4.9‰;Alt, 1994),但它们被认为遭受了严重的蚀变和矿化,不能代表典型的大洋下地壳(Alt and Teagle, 2000)。

地幔橄榄岩 快速扩张洋中脊形成的洋壳下部地幔橄榄岩尚无大洋钻孔样品,地球物理数据显示其蛇纹石化程度最高可达 20%(Grevemeyer *et al.*, 2018)。洋壳下部的橄榄岩温度较高(>250℃),流岩相互作用过程以硫酸盐的热化学还原为主。如果综合目前所有已发表的 S 数据,高温蛇纹石化橄榄岩的平均[S]为 $(1290\pm2238)\times10^{-6}$,平均 δ^{34}S 值为 +7.4±6.7‰。但这包含了大量产出于洋中脊附近、直接暴露于海水中的橄榄岩发生热液蚀变形成的蛇纹岩(Bach *et al.*, 2004; Schwarzenbach *et al.*, 2018b),不能代表快速扩张洋脊形成的厚洋壳下部蛇纹岩化过程。正常厚度洋壳下部蛇纹石化橄榄岩的典型代表应为哥斯达黎加的 Santa Elena 蛇绿岩(Madrigal *et al.*, 2015; Schwarzenbach *et al.*, 2016),相对于亏损地幔的平均[S](~120×10^{-6}),蛇纹石化过程导致地幔岩平均[S]略有上升($(230\pm180)\times10^{-6}$),代表性 δ^{34}S 值为 +7.3±7.1‰(表 1;Alt *et al.*, 2007)。

基于新建立的大洋岩石圈剖面的 S 结构模型(图 1a、表 1),结合各岩性厚度、密度等参数(表 1),可以计算获得 S 在俯冲前大洋板片中的分布状态(图 1b-d)。结果显示,由于辉长岩的厚度最大、质量最重(~55%,图 1b),其 S 约占整个大洋板片 S 的一半(48.8%,图 1d);沉积物虽然只占总质量的 2.8%,由于[S]明显高于其他岩石单元,它贡献了板片整体近 23% 的 S(图 1d);海底热液蚀变虽然使洋壳表层的火山岩含水量明显升高(H_2O 占比近 18%,图 1c),但是其对 S 的贡献基本与其质量占比相当;蛇纹石化地幔橄榄岩质量占比和含水量占比都比较高,但是由于其[S]明显低于其它岩石单元,所以只贡献了约 5.7% 的 S(图 1d);其它岩石单元,如岩墙群、过渡带和富 S 脉体等,它们对板片整体的质量、含水量、含硫量的贡献都处于次要地位(图 1b-d)。

2 俯冲板片中硫的赋存状态及物相转变

大洋板片通过沉积物、基性洋壳和蛇纹石化橄榄岩携带 S 进入俯冲带之后,随着温度压力的增加,含 S 相会发生相应的改变。高压-超高压(HP-UHP)变质岩记录了俯冲带深部硫的赋存状态,对全球代表性 HP-UHP 地体的岩相学研究表明,岩石中含 S 相绝大多数都为金属硫化物,其中黄铁矿最为普遍,其次为磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿等(Li *et al.*, 2013, 2016, 2021c; Brown *et al.*, 2014; Evans *et al.*, 2014; Giacometti *et al.*, 2014; Crossley *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2019; Walters *et al.*, 2019)。以代表典型洋壳俯冲带的西南天山 HP-UHP 变质带为例,变质沉积岩、变质基性岩(蓝片岩/榴辉岩)、高压蛇纹岩中均有大量的硫化物产出(图 2)(Li *et al.*, 2013, 2016, 2020, 2021b, c; Su *et al.*, 2019)。云母片岩、蓝片岩、榴辉岩中黄铁矿颗粒大小不一,细粒(0.1mm)至粗粒(1cm)均有产出(图 2a, b)。黄铁矿等硫化物中可见石榴石、绿辉石、蓝闪石、硬柱石、多硅白云母和金红石等典型的高压变质矿物包体(图 2b),石榴石等变质斑晶矿物中也包含有硫化物的包裹体,暗示硫化物重结晶于俯冲带高压变质作用过程中,而非继承于俯冲之前的洋壳硫化物(Li *et al.*, 2013, 2016, 2021c)。蛇纹岩中硫化物以镍黄铁矿为主,颗粒细小(多小于 30μm,图 2c),可含叶蛇纹石等包裹体(Crossley *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2021c)。

尽管洋底沉积物可以携带一定量的硫酸盐矿物(Holser *et al.*, 1988)、基性洋壳可以携带少量硫酸盐脉体(图 1a)、蛇纹石矿物可以携带 S^{6+} 离子(Debret *et al.*, 2017)进入俯冲带,硫酸盐矿物在俯冲带中的命运却非常不清楚。由于硫酸盐矿物如硬石膏具有非常高的水溶性(Newton and Manning, 2005),板片携带的大部分硫酸盐可能在孔隙压实和浅部脱水过程中即随流体被排出。尽管在一些陆壳超高压变质岩中发现了少量硫酸盐矿物(Zhang *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2014; Frezzotti and Ferrando, 2015; Wang *et al.*, 2016; Rielli *et al.*, 2017),但到目前为止,在典型洋壳 HP-UHP 变质岩石

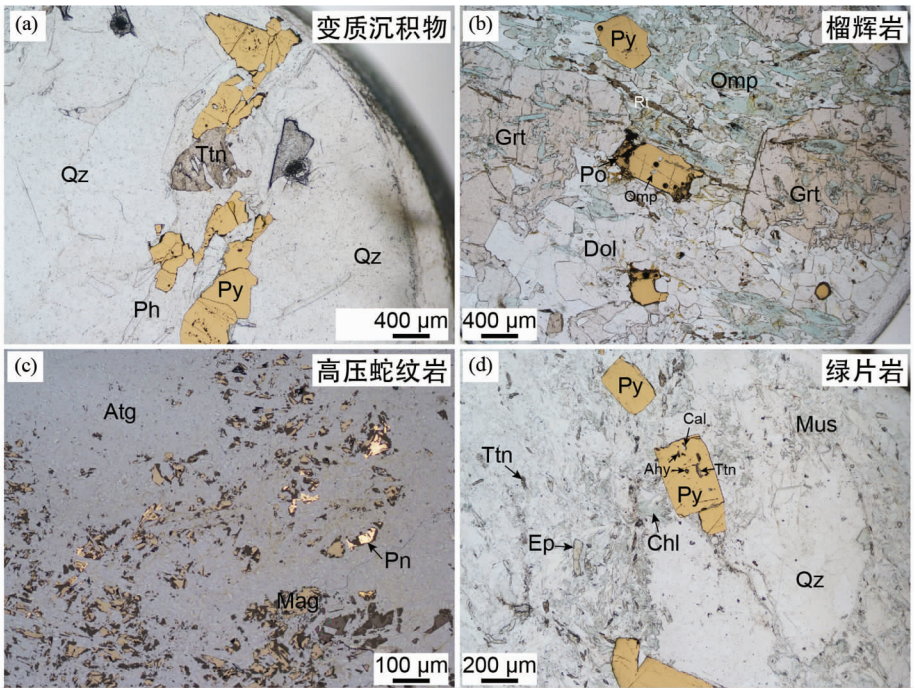

图 2　俯冲洋壳高压-超高压变质岩中含硫相的岩相学特征

图片为单偏透射光/反射光叠加图像．样品采自西南天山高压-超高压变质带，具体岩相学描述见 Li *et al.*（2021c）．Ahy-硬石膏；Atg-叶蛇纹石；Cal-方解石；Chl-绿泥石；Dol-白云石；Ep-绿帘石；Grt-石榴石；Mag-磁铁矿；Mus-白云母；Omp-绿辉石；Ph-多硅白云母；Pn-镍黄铁矿；Po-磁黄铁矿；Py-黄铁矿；Qz-石英；Rt-金红石；Ttn-榍石

Fig. 2　Photomicrographs of sulfides in oceanic HP-UHP metamorphic rocks

Superposed transmitted and reflected light photomicrographs. Samples were collected from Southwestern Tianshan HP-UHP metamorphic belt, and their petrologic characteristics were given in Li *et al.*（2021c）. Ahy-anhydrite; Atg-antigorite; Cal-calcite; Chl-chlorite; Dol-dolomite; Ep-epidote; Grt-garnet; Mag-magnetite; Mus-muscovite; Omp-omphacite; Ph-phengite; Pn-pentlandite; Po-pyrrhotite; Py-pyrite; Qz-quartz; Rt-rutile; Ttn-titanite

中，尚未发现与高压变质硅酸盐矿物平衡共生的硫酸盐矿物（Li *et al.*, 2013, 2016, 2020, 2021c; Brown *et al.*, 2014; Evans *et al.*, 2014; Giacometti *et al.*, 2014; Crossley *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2019; Walters *et al.*, 2019）。在西 Alps 洋壳变质地体 HP-UHP 岩石的石榴石、绿辉石、绿帘石等矿物流体包裹体中确实产出一些硫酸盐子矿物（Frezzotti and Ferrando, 2015），然而，这些岩石或为洋壳沉积物（Frezzotti *et al.*, 2011）、或为榴辉岩裂隙填充脉体（Philippot and Selverstone, 1991）或特殊分凝体（Selverstone *et al.*, 1992），并不能代表典型的洋壳岩石。目前来看，典型洋壳榴辉岩中发现的颗粒细小硫酸盐矿物均为俯冲前的重晶石包裹在黄铁矿中（Su *et al.*, 2019）或者作为退变质产物产出在黄铁矿周围（Walters *et al.*, 2019）。因此，基于天然样品的岩石学研究可见，俯冲板片所携带的硫酸盐矿物可能在俯冲带浅部（弧前深度）就已被溶解于流体中或者被还原成了硫化物（Lee *et al.*, 2018; Schwarzenbach *et al.*, 2018a; Li *et al.*, 2020）。值得注意的是，西南天山 HP-UHP 变质带的绿片岩黄铁矿中也发现了硬石膏的包裹体（图 2d, Li *et al.*, 2021b），暗示硫酸盐-硫化物还原反应可能发生在弧前的绿片岩相阶段，明显早于热力学相图模拟揭示的硫酸盐-硫化物转变发生在蓝片岩-榴辉岩转变阶段（Tomkins and Evans, 2015）。另外，峰期榴辉岩脉体中还发现具有 $\delta^{34}S$ 值高达 +25‰的黄铁矿，这是目前全球 HP-UHP 变质岩中最重的 $\delta^{34}S$值记录，暗示俯冲板片中至少有部分硫酸盐被还原成了硫化物并把海水的 $\delta^{34}S$ 印迹带入到地幔深度（Li *et al.*, 2021b）。

地球化学分析结果显示变质沉积岩的[S]最高，为 $1000\times10^{-6}\sim6000\times10^{-6}$，变基性岩[S]中等，约 $500\times10^{-6}\sim1000\times10^{-6}$，高压蛇纹岩的[S]最低，只有 200×10^{-6}左右（Li *et al.*, 2020）；这与对应原岩的[S]（表 1）基本一致。基于西南天山 HP-UHP 变质带内各类岩石中硫化物的 $\delta^{34}S$ 特点，结合已报道的全球 HP-UHP 变质地体中硫化物原位 $\delta^{34}S$ 数据，归纳出代表性洋壳剖面岩石的同位素具如下特点（Li *et al.*, 2021c）：1）变质沉积岩的 $\delta^{34}S$ 值在 −33‰ ~ −6‰；2）变质基性岩的 $\delta^{34}S$ 值在 −4‰ ~ +4‰；3）变质蛇纹岩的 $\delta^{34}S$ 值在 +2‰ ~ +18‰。因此，HP-UHP 变质过程中俯冲岩石基本保留了其原岩的[S]和 $\delta^{34}S$ 特征，暗示在板片俯冲过程中并未发生明显的硫同位素分馏现象（Li *et al.*, 2021c）。这一结论为利用岩石 $\delta^{34}S$ 值进行流体来源示踪提供了基础。

3　俯冲板片熔流体中硫的地球化学行为

弧岩浆的地幔源区含有约 $250\times10^{-6}\sim500\times10^{-6}$的[S]

(Métrich *et al.*, 1999; de Hoog *et al.*, 2001a),明显高于MORB源区亏损地幔 $80 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 的[S](Chaussidon *et al.*, 1989; Saal *et al.*, 2002),暗示俯冲板片可能为弧下地幔贡献了S。一般来说,板片可能在不同深度通过不同机制释放S(Tomkins and Evans, 2015),运移介质可能包含富水流体、超临界流体和硅酸盐熔体。

3.1 板片熔体中硫的溶解度

制约S迁移或循环效率的最重要因素是流/熔体中S的溶解度,并受温度、压力、熔体成分、氧逸度等参数的影响(Baker and Moretti, 2011)。硅酸盐熔体中S的溶解度包括硫酸盐饱和条件下的[S](SCAS)以及硫化物饱和条件下的[S](SCSS),实验岩石学已在S溶解度相关的地幔熔融和火山过程方面取得了丰富成果(综述见Baker and Moretti, 2011)。近年来,实验岩石学也聚焦到俯冲带过程中硅酸盐熔体的S溶解度问题(Jégo and Dasgupta, 2013, 2014; Prouteau and Scaillet, 2013; Canil and Fellows, 2017; Chowdhury and Dasgupta, 2019; Li *et al.*, 2021a; Pelleter *et al.*, 2021; Xu and Li, 2021)。

不同高温高压实验标定的熔体S溶解度及其地质学意义呈现出明显的不一致性。对于SCSS,稍早的高温高压实验显示在 f_{O_2} < FMQ 条件下板片硅酸盐熔体的[S]非常低(约 $50 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$),暗示在较还原的条件下板片熔体对S的搬运效率非常低(Jégo and Dasgupta, 2013, 2014; Prouteau and Scaillet, 2013)。但最近对俯冲沉积物的实验研究表明,还原条件下SCSS值也较高,且随着 f_{O_2} 变低而逐渐升高(在FMQ-7.5条件下熔体[S]高达 1900×10^{-6}),因此还原条件下板片熔体也可以对岛弧岩浆S富集有显著贡献(Li *et al.*, 2021a)。相对于SCSS,氧化条件下熔体SCAS含量明显升高,可达 $10^3 \times 10^{-6}$ 甚至百分之几的级别(Jégo and Dasgupta, 2013, 2014; Prouteau and Scaillet, 2013; Xu and Li, 2021)。Prouteau and Scaillet(2013)认为板片熔体中SCAS含量足够高,可满足弧下地幔所需的高[S],而Jégo and Dasgupta(2013, 2014)和Xu and Li(2021)则认为板片熔体无法贡献足够的S,需要额外的板片流体作为潜在运输S的介质。哪种方式(熔体 vs. 流体)作为俯冲板片向地幔楔转移S更有效的方式也存在争议(Jégo and Dasgupta, 2013, 2014; Prouteau and Scaillet, 2013)。

板片熔体中S溶解度的差异限制了对俯冲带硫循环的进一步探索。此外,实验岩石学研究多集中于对沉积物的熔融实验上,因为板片顶部的长英质沉积物发生部分熔融所需温度更低(Hermann and Spandler, 2008; Plank *et al.*, 2009)。然而,天然样品和相平衡模拟显示全球绝大多数俯冲带,在弧下深度基性洋壳的温度都达不到部分熔融条件;只有在那些少数非常热的俯冲带,板片顶部基性洋壳的 *P-T* 轨迹才有可能切穿岩石固相线(Hernández-Uribe *et al.*, 2020)。因此,只有对于那些热俯冲带的表层沉积物(Hermann and Spandler, 2008; Plank *et al.*, 2009)、或已发生底劈的俯冲沉积物(Marschall and Schumacher, 2012),板片熔体才可能成为俯冲带硫循环的主要方式。相反,对于更为普遍的基性洋壳冷俯冲带,S溶解度更高的板片流体应成为俯冲带硫循环关注的重点。

3.2 板片流体中硫的地球化学行为

俯冲板片的变质脱水作用是俯冲带物质循环的关键环节,其形成的富水流体也是物质迁移的主要介质(郑永飞等, 2016; 李继磊, 2021)。出露于HP-UHP变质地体中的高压脉体是俯冲带流体活动的天然记录,西南天山HP-UHP变质带榴辉岩中产出大量含硫化物的榴辉岩相高压脉体(Li *et al.*, 2013, 2016, 2020, 2021b),暗示S在俯冲带流体确实有较高的溶解度,并可以随流体迁移交代地幔楔。确定板片流体中[S]及其种型是厘定俯冲带对岛弧S效应的关键,但目前还没有针对俯冲带岩石中流体包裹体[S]直接测定的研究。基于玄武岩的高温高压实验结果,通过质量平衡计算获得与俯冲洋壳熔体相平衡的流体[S]约2.5%(Jégo and Dasgupta, 2013);通过西班牙Cerro del Almirez地体俯冲前蛇纹岩与俯冲后绿泥石方辉橄榄岩中含水量和[S]的对比,推算出蛇纹岩变质脱水的流体[S]约0.52%(Alt *et al.*, 2012a);Dora-Maira地体中UHP白片岩流体包裹体的半定量测定显示UHP条件下俯冲陆壳释放的流体[S]可达3.2%(Ferrando *et al.*, 2009);基于岛弧熔融包裹体的质量平衡模型估算板片沉积物脱水流体的[S]为1.5% ~ 6.0%(Cervantes and Wallace, 2003)。由此可见,前人的研究都是通过间接的、半定量的手段对板片流体[S]进行粗略估算,缺少直接、定量、可靠的流体[S]数据,严重制约了对俯冲带S循环通量及效率的精确限定。

针对这一问题,Li *et al.* (2020)采用流体热力学Deep Earth Water(DEW)计算模型来定量限定不同温压条件下流体的[S]。新发展的DEW模型可以计算高温高压(0 ~ 6GPa)条件下矿物、有机/无机离子、络合物和中性组分在流体中的溶解度(Sverjensky *et al.*, 2014; Huang and Sverjensky, 2019),计算数据库囊括了流体中常见的离子、分子种型如 $H_2S_{(g)}$、$H_2S_{(aq)}$、HS^-、HSO_3^-、SO_3^{2-}、HSO_4^-、SO_4^{2-}、$CaSO_4^0$、$MgSO_4^0$、KSO_4^-、$NaSO_4^-$、S_3^-、$SO_{2(g)}$ 及 $SO_{2(aq)}$ 等。Li *et al.* (2020)计算了沿典型俯冲带地温梯度(D80, Syracuse *et al.*, 2010)下不同深度处流体中的[S](图3),结果显示在俯冲带 < 70km 及 > 100km 的深度,流体的[S]都非常低;然而在 ~ 90km 深度处,流体中的[S]有明显的升高,含量高达0.5% ~ 1%(图3);在 ~ 90km 深度处的高[S]特征与温压密切相关,不受与流体平衡的岩性影响。对变质沉积物和蛇纹岩的DEW模拟结果也显示与变质基性岩一致的流体S溶解度特征(Li *et al.*, 2020),这暗示高[S]可能是超临界流体的一个特性。

作为变价元素,S的种型受流体 f_{O_2} 影响明显。俯冲板片

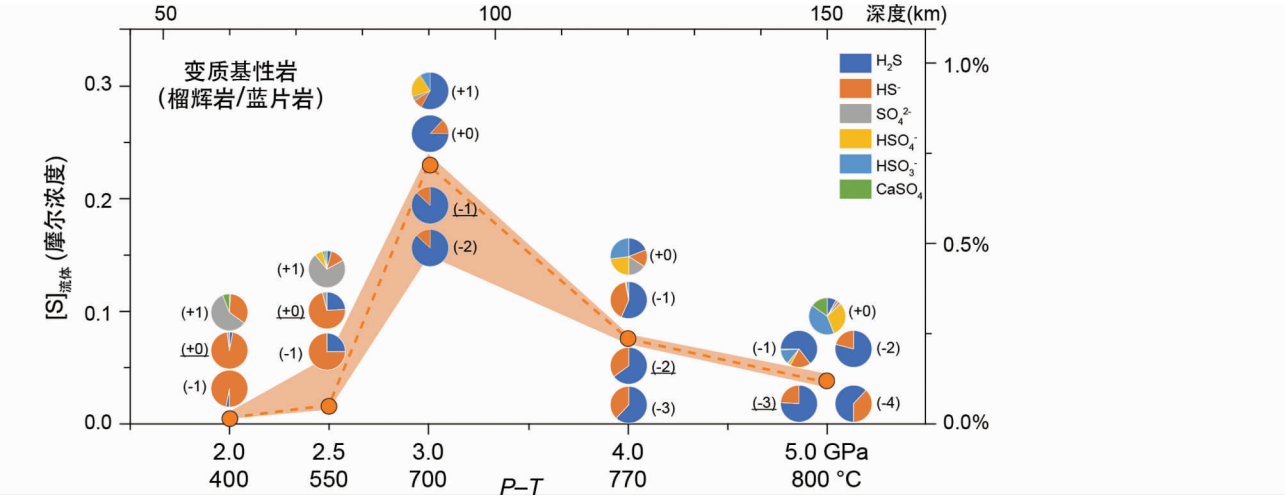

图 3　利用 DEW 模型计算的俯冲基性洋壳释放流体中的[S]及种型比例(据 Li *et al.*, 2020 修改)

括号内数字代表计算所用的相对于 FMQ 的 f_{O_2} 值(ΔFMQ;log 单位);下划线代表当前 *P-T* 条件下俯冲基性洋壳最可能的 f_{O_2} 值;相应的流体[S]用于板片 S 输出通量计算

Fig. 3　Sulfur concentration and species in slab fluids calculated by the DEW model (modified after Li *et al.*, 2020)

Numbers in brackets refer to f_{O_2} shifts relative to the FMQ buffer. Underlined numbers refer to the estimated f_{O_2} of subduction zone rocks at defined *P-T* conditions; the related $[S]_{fluid}$ values were used for sulfur outflux calculations

f_{O_2}的限定非常有限,但总体呈现出随着俯冲深度的增加,板片岩石呈下降趋势(Li *et al.*, 2016; Tao *et al.*, 2020)。DEW 模型计算显示,在给定的 *P-T-*f_{O_2}条件下(详见 Li *et al.*, 2020 及其附属材料),S 多以还原态的 HS^- 及 H_2S 形式存在,SO_4^{2-} 离子及硫酸盐的含量非常低(图 3)。这与岩相学观察到的高压变质岩石及其脉体中多为硫化物且无硫酸盐的现象一致。为了验证这一结论,Li *et al.* (2020)对西南天山 HP-UHP 变质带中不同岩性的高压变质岩及脉体进行了详细的全岩[S]测试,结果显示高压变质岩中的 S^{6+} 的含量非常低,$S^{6+}/\Sigma S$ 比值多低于 0.06。氧化性的 S^{6+} 可以进入磷灰石晶格,而还原性的 S^{2-} 和 S^- 则不能,所以磷灰石[S]测试可以作为流/熔体中 S 价态和 f_{O_2} 的指标(Konecke *et al.*, 2017)。Li *et al.* (2021b)进一步对含硫化物高压变质脉体中磷灰石进行了 S 的 X 射线吸收近边结构谱(S-XANES)测试,结果显示脉体磷灰石没有呈现出 S^{6+} 的谱峰(图 4),说明俯冲带流体中并不含大量的 S^{6+}。总之,岩相学证据、地球化学测试结果、磷灰石 S-XANES 特征以及 DEW 模拟结果都证实洋壳俯冲带流体中 S 多是以还原态的 HS^- 及 H_2S 形式存在,并不含大量的 SO_4^{2-} 离子及硫酸盐(Li *et al.*, 2020, 2021b)。

热液过程中,S 同位素分馏效应受温度、压力、f_{O_2}、pH 值等参数的影响明显,尤其表现在低温条件下或硫酸盐-硫化物还原过程中(Ohmoto, 1972)。在高 f_{O_2}、高 pH,高 f_{O_2}、低 pH,低 f_{O_2}、高 pH 以及低 f_{O_2}、低 pH 四种条件下热液流体 S 种型分别由 SO_4^{2-}、HSO_4^-、HS^-、H_2S 主导。平衡条件下 S 的重同位素倾向于富集在具有较强硫键的化合物中,由高价到

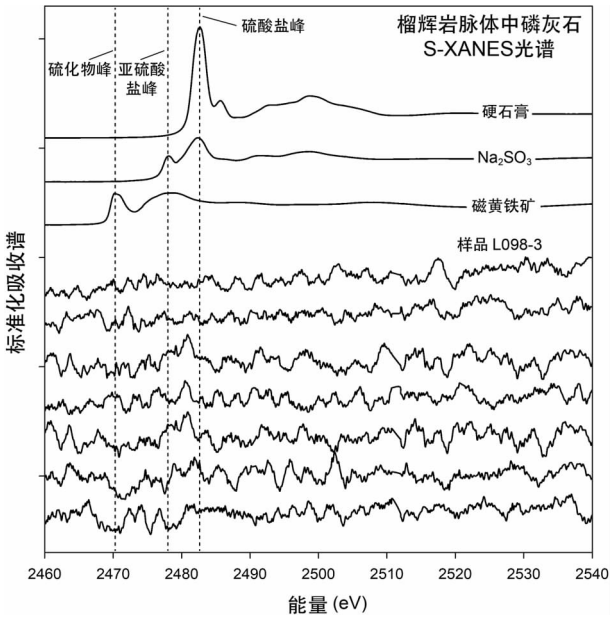

图 4　高压榴辉岩脉体中磷灰石的 S-XANES 光谱(据 Li *et al.*, 2021b 修改)

样品没有高于背景值的 S^{6+} 的谱峰

Fig. 4　Sulfur XANES spectra of apatite in the eclogite-facies vein (modified after Li *et al.*, 2021b)

No sulfate (S^{6+}) peak was detected above the background

低价,$\delta^{34}S$ 依次降低。因此,低温状态下 SO_4^{2-}-H_2S 体系分馏最大,而溶解 SO_4^{2-} 与沉淀硫酸盐、溶解 H_2S/HS^- 与沉淀硫化物之间的分馏系数很小(Li *et al.*, 2020)。热力学计算

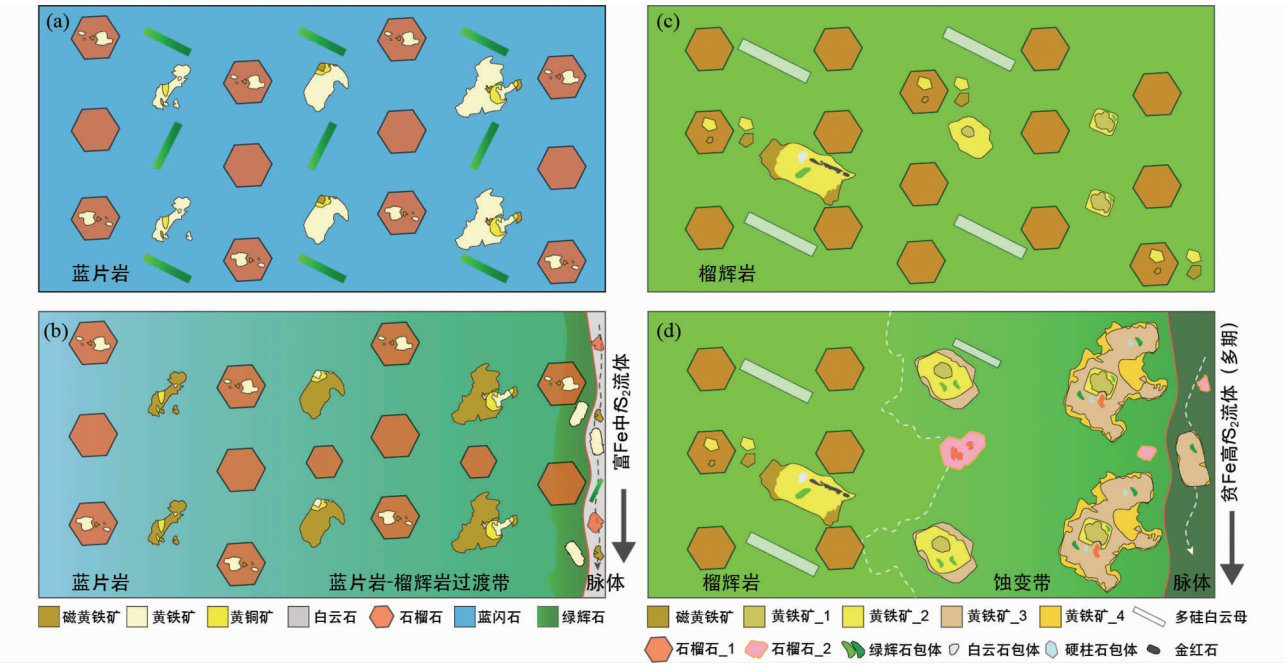

图 5 不同性质流体作用下流体-岩石反应过程中 S 的迁移、交换、再分配示意图(据 Li *et al.*, 2021b 修改)

左为富 Fe、中 f_{S_2} 流体;右为贫 Fe、高 f_{S_2} 流体

Fig. 5 Schematic illustration of the sulfide transformation and redistribution during fluid-rock interaction caused by Fe-rich medium f_{S_2} fluid (a, b) and Fe-poor high f_{S_2} fluid (c, d) (modified after Li *et al.*, 2021b)

显示,在给定的洋壳俯冲带 *P-T*(>40km) f_{O_2}(<FMQ, Li *et al.*, 2016)和 pH 值(pH_n 到 pH_n+2, Galvez *et al.*, 2016)条件下,含 HS^- 及 H_2S 流体在硫化物结晶过程中发生的 S 同位素分馏很小(<1.3‰)(Evans *et al.*, 2014; Crossley *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020),因此通过脉体的 $\delta^{34}S$ 特征可推断其流体来源。全岩 S 同位素测试显示,变质沉积岩具有负的、变基性岩具有近零、蛇纹岩具有正的 $\delta^{34}S$ 值。结合硫化物原位 $\delta^{34}S$ 值测试结果,推断黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值为 -8.0‰ 的脉体代表了俯冲沉积物释放的流体,黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值为 0.0‰ 的脉体代表了俯冲基性洋壳释放的流体,黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值为 +8.0‰ 的脉体代表了板片蛇纹岩释放的流体(Li *et al.*, 2020)。

板片流体对 S 的迁移能力可能也受 *P-T* f_{O_2} f_{S_2}、pH 值、流体成分等多种参数的影响。对典型的蓝片岩/榴辉岩-蚀变带-脉体体系的研究表明,f_{S_2} 在制约 S 的迁移能力方面扮演着重要角色,俯冲板片中高 f_{S_2} 流体不利于 S 的长距离迁移,中 f_{S_2} 流体才有利于 S 迁移(Li *et al.*, 2021b)。根据 f_{S_2} 研究成果,流体性质可划分出两类(Li *et al.*, 2021b)。一类为富 Fe 的中 f_{S_2} 流体,与黄铁矿-磁黄铁矿共存,富 Fe 性质使磁黄铁矿比黄铁矿更稳定;流-岩交换过程中反应带中黄铁矿向磁黄铁矿的转化(图 5a, b),总体[S]上则没有发生明显变化,但 S 同位素交换依然显著;因流-岩交换过程中没有 S 的损失,富 Fe 中 f_{S_2} 流体有利于 S 迁移出俯冲板片,从而促进大规模俯冲带 S 循环。另一类为贫 Fe 的高 f_{S_2} 流体,不利于磁黄铁矿稳定,流体在流-岩交换过程中反应带中磁黄铁矿向黄铁矿转化,并伴随着反应带中黄铁矿的大量沉淀以及 S 同位素显著交换(图 5c, d)。因流-岩交换过程中有新的黄铁矿结晶,流体中大量的 S 沿流体通道两侧被锁固,造成贫 Fe、高 f_{S_2} 流体无法进行 S 的远距离迁移,进而阻碍俯冲带 S 循环。

4 俯冲带硫循环的通量及同位素

4.1 俯冲前硫的输入通量及同位素

为获取俯冲板片硫循环的脱硫效率,必须要有进入俯冲带的 S 输入(S-input)通量(F_S)作为基数。在建立了完整的大洋岩石圈硫结构模型(图 1、表 1)的前提下,通过质量平衡计算可以获得俯冲带 S 的输入通量(Li *et al.*, 2020):

$$F_S = \sum(L \cdot R \cdot t \cdot \rho \cdot C_S)$$

其中 L 为全球俯冲带长度,R 为俯冲带汇聚速率,t 和 ρ 分别为板片各岩性层序的厚度和密度,C_S 代表板片各岩性层序的[S]。假设 L = 38500km(基本涵盖了全球 90% 的海沟长度,van Keken *et al.*, 2011),R = 6.2cm/yr(目前全球 17 条活动洋壳俯冲带的平均俯冲速率,Syracuse *et al.*, 2010),t、ρ、C_S 值见表 1,计算获得的输入通量 F_S 为 4.65×10^{13} g/yr(Li *et al.*, 2020)。这一数据与前人的通量估算 $2.62\sim13.2\times10^{13}$ g/yr (Hilton *et al.*, 2002; Canfield, 2004; Alt and Shanks, 2011; Alt *et al.*, 2012a; Evans, 2012; Kagoshima *et al.*, 2015)在误差范围内基本一致。但我们的计算基于目前

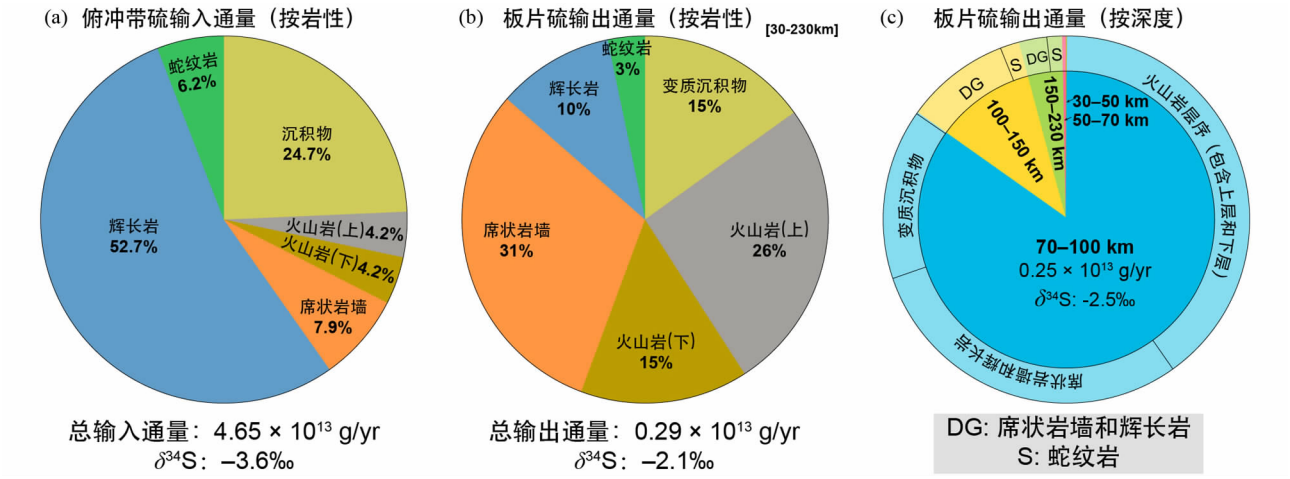

图 6　俯冲大洋板片各岩性对 S 的输入通量(a)、输出通量(b)的贡献及俯冲带在不同深度的 S 释放分布(c)

Fig. 6　Subduction sulfur input (a) and output (b) categorized by source, and estimated slab sulfur outflux categorized by depth (c)

最完善的大洋岩石圈硫结构模型(图 1、表 1)，因此通量估计比前人要更精确。为了验证通量计算方法的可靠性，我们用同样方法计算出全球俯冲板片输入的水含量为 1.06×10^{15} g/yr，与前人估计的水含量 1.0×10^{15} g/yr (van Keken *et al.*, 2011)非常接近。板片各类富 S 岩性对输入通量的贡献率已列于图 1d 中，但为方便与俯冲板片的 S 输出通量(见下文)对比，我们将板片主要岩性(沉积物、枕状火山岩、岩墙群、辉长岩、蛇纹岩)的 S 贡献比例重新标准化后列于图 6a。

结合大洋板片各岩性的 S 同位素数据 $\delta^{34}S_t$(表 1)，通过下列公式我们还可计算出进入俯冲带之前整体板片的 $\delta^{34}S$：

$$\delta^{34}S = \sum(\delta^{34}S_t \cdot L \cdot R \cdot t \cdot \rho \cdot C_S) / \sum(L \cdot R \cdot t \cdot \rho \cdot C_S)$$

计算获得大洋岩石圈的 $\delta^{34}S$ 值为 −3.6‰ (Li *et al.*, 2020)，这一负值应主要受俯冲沉积物的控制。

4.2　俯冲板片硫的输出通量及同位素

在已知板片流体中 S 溶解度($C_{S\text{-fluid}}$)的前提下，俯冲带 S 的输出(S-output)通量(f_S)只需知道全球俯冲板片的脱水量 f_{fluid}，即

$$f_S = C_{S\text{-fluid}} \cdot f_{fluid}$$

根据前人模拟的全球板片在俯冲带不同深度的脱水量数据(使用 D80 俯冲带热结构)(van Keken *et al.*, 2011)，结合我们 DEW 模型计算的俯冲带不同深度的流体[S](图 3)，可以计算出俯冲带不同深度释放的 S 的通量(图 7)。质量平衡计算结果显示(Li *et al.*, 2020)：

(1)俯冲洋壳火山岩部分脱硫效应最明显，相对于火山岩的 S-input 贡献率(8.4%)，其对 S-output 贡献率高达 41%(图 6a, b)；如果加上岩墙群的 31% 和辉长岩的 10%，俯冲的变质基性岩贡献了 S-output 的 82%(图 6b)；变质沉积物贡献了约 15%(图 6b)；由于蛇纹岩在 >100km 深度才开始缓慢脱水(Ulmer and Trommsdorff, 1995)，蛇纹岩对板片-岛弧的硫循环贡献非常微弱(~3%，图 6b)。

(2)板片主要的脱硫深度发生在 70 ~ 100km，超过板片总脱硫量的 80%(图 6c)。这得益于在 ~90km 处流体[S]的陡升(图 3)，以及该深度范围恰好对应于俯冲板片流体释放高峰期(van Keken *et al.*, 2011)。这一结论暗示俯冲板片在弧下深度可能存在一个短暂高效的 S 释放窗口。

(3)全球俯冲带 S 输出通量为 2.91×10^{12} g/yr (30 ~ 230km 深度)，相对于前文计算出的全球俯冲带 S 输入通量(4.65×10^{13} g/yr)，仅有约 6.3% 的 S 被释放到上覆地幔楔；即使考虑 DEW 模型计算误差，板片在弧下深度的脱硫效率也不会超过 20%(图 7)。

结合从天然样品获得的俯冲板片不同岩性释放流体的 $\delta^{34}S$ 值(见前文)，通过计算公式：

$$\delta^{34}S_{net} = \sum(\delta^{34}S \cdot f_S) / \sum f_S$$

还可获得俯冲板片不同深度释放流体的 $\delta^{34}S$ 值(图 7)。结果显示，主脱硫窗口 70 ~ 100km 深度释放流体的 $\delta^{34}S$ 值为 −2.5‰；大于该深度，随着蛇纹岩脱水量的增加，板片流体的 $\delta^{34}S$ 值向正的方向迁移；但综合整个弧下深度(30 ~ 230km 深度)，板片释放流体的 $\delta^{34}S$ 值为 −2.1 ± 3.0‰(图 7)(Li *et al.*, 2020)。

5　俯冲带硫循环对岛弧岩浆作用及深部硫循环的意义

近两年 HP-UHP 变质岩的研究首次从板片角度提供了直接、定量的俯冲带 S 循环解析，初步厘清了俯冲板片中 S 的地球化学行为，为研究俯冲带条件下硫化物的转变、S 的迁移与沉淀、S 同位素交换等过程提供了重要的天然样品实例，对理解板片-岛弧 S 的循环或更深俯冲具有重要的启示意义。详细的 S 通量计算表明俯冲板片在弧下深度的脱硫

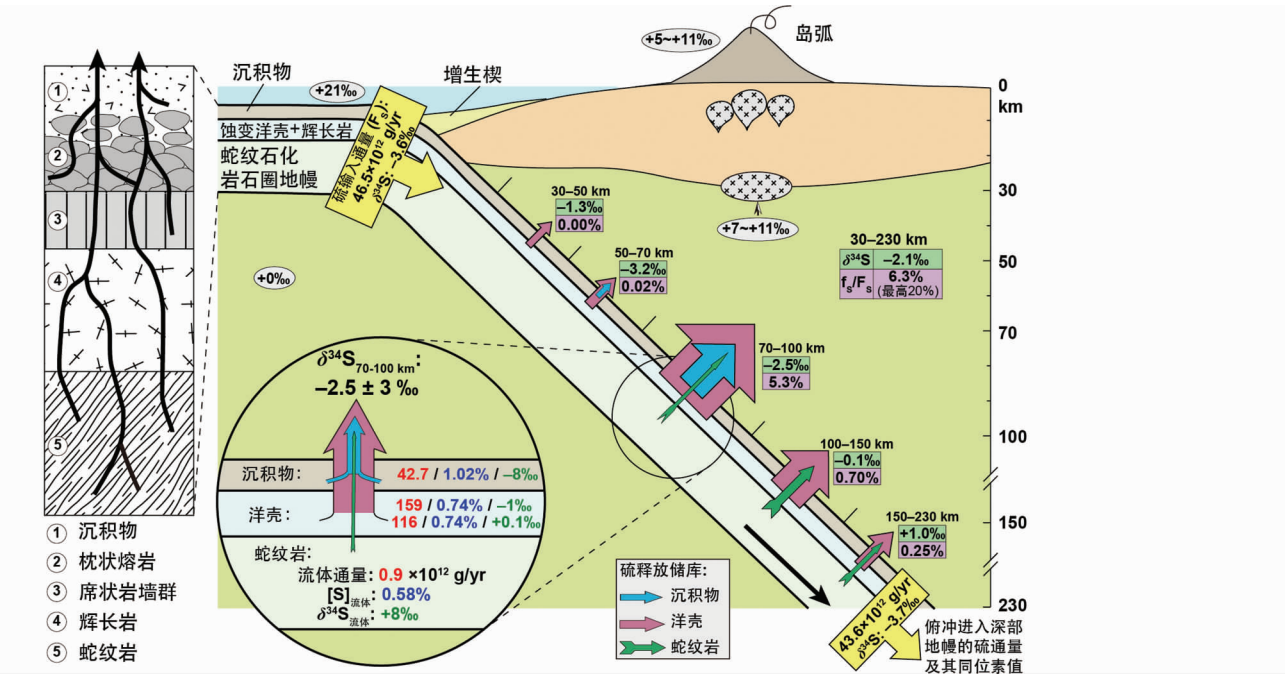

图7 俯冲带硫循环模型(据 Li *et al.*, 2020 修改)

矩形数值指板片不同深度脱硫 $\delta^{34}S$ 及脱硫效率;圆形内容示例流体同位素计算方法及关键参数

Fig. 7 Diagram illustrating fluid-mediated sulfur cycle in the subduction zone (modified after Li *et al.*, 2020)

Rectangles refer to $\delta^{34}S$ values and sulfur losses (in %) of slab fluids at different depths; Cycle inset shows the calculation method and key parameters (color coding see these for serpentinite)

效率仅 6.3%,即使考虑计算误差,也不超过 20% (Li *et al.*, 2020)。这一数值稍低于前人从岛弧角度估算的俯冲带脱硫效率 7.7% ~ 17.1% (Hilton *et al.*, 2002; Wallace, 2005; Evans, 2012),但在误差范围内基本一致。尽管俯冲板片脱硫效率不高,但如果考虑时间维度,板片流体其对维持岛弧地幔源区的高[S]特性依然具有重要意义,因为板片熔体的供硫效率相较流体更低(Jégo and Dasgupta, 2013, 2014),即使是富碳酸岩熔体,提取硫的效率也不高(Chowdury and Dasgupta, 2020)。

俯冲带硫循环的研究对理解弧岩浆性质具有重要意义。岛弧岩浆相对于 MORB 具有更高氧逸度(Kelley and Cottrell, 2009; Evans *et al.*, 2012),但其高 f_{O_2} 来源依然有较大争议。对于厚的大陆弧,如东太平洋安第斯弧或喜马拉雅冈底斯弧,加厚大陆地壳控制着岩浆熔融及演化的复杂过程,地幔楔熔融形成的初始岛弧岩浆并非氧化性的(Chin *et al.*, 2018; Foden *et al.*, 2018; Tang *et al.*, 2018, 2020);而对于较薄洋内弧(或少量大陆弧)如西太平洋岛弧,地幔楔橄榄岩的高氧逸度特征一般被归因于俯冲洋壳释放氧化物质(如 SO_4^{2-})交代的结果(Pons *et al.*, 2016; Debret and Sverjensky, 2017; Bénard *et al.*, 2018; Foden *et al.*, 2018)。然而,对典型洋壳 HP-UHP 变质岩的 S 系统研究表明硫酸盐矿物在俯冲带浅部大部分被溶解或还原为硫化物,在弧下深度俯冲板片流体携带的 S 主要是还原态 HS^- 及 H_2S,不含 SO_4^{2-} 离子及硫酸盐(Li *et al.*, 2020, 2021b);因此俯冲板片在弧下深度不能以 SO_4^{2-} 的形式为地幔楔提供氧化物质,即俯冲带 S 不是岛弧岩浆的氧化剂(Li *et al.*, 2020)。岛弧的高氧逸度特征可能归因于其它板片挥发分物质如 H_2O、CO_2 的添加(Malaspina *et al.*, 2010; Tollan and Hermann, 2019),如研究表明初始还原性富水弧岩浆在迁移过程中,熔-岩反应可造成水的解离,H_2 被围岩斜方辉石吸收而造成残余岩浆发生氧化(Tollan and Hermann, 2019)。此外,俯冲板片在弧下释放具负 $\delta^{34}S$ 值(−2.5‰)的流体,这一特征也与西太平洋岛弧岩石中发现的正 $\delta^{34}S$ 值特征(Alt *et al.*, 1993; de Hoog *et al.*, 2001b; Bénard *et al.*, 2018)相矛盾。因此,俯冲释放的 S 与岛弧岩浆的正 $\delta^{34}S$ 值也无直接成因联系(Li *et al.*, 2020)。岛弧岩浆中 $\delta^{34}S$ 值由负到正的演化可能来源于岩浆分异中的其它过程或地壳混染(Lee *et al.*, 2018);比如,在上述的熔-岩反应水解离过程(Tollan and Hermann, 2019)中可能同步发生了硫同位素分馏,H_2 被吸收的同时在围岩中沉淀了富集 ^{32}S 的硫化物,从而导致岩浆被氧化的同时 $\delta^{34}S$ 值升高。

硫通量计算表明绝大多数的 S(>80%)都随俯冲板片进入了更深部的地幔(图7)。质量平衡计算显示,由于主要受俯冲沉积物的影响,无论是刚进入俯冲带的大洋岩石圈板片 $\delta^{34}S$(−3.5‰)、还是越过弧下深度进入更深部地幔的板片 $\delta^{34}S$(<−3.5‰)均为负值,这对理解板片俯冲对地幔深

部和全球 S 循环模型的影响具有重要指示意义（Li *et al.*, 2020；Rollinson and Pease, 2021）。现今大洋岩石圈的长期俯冲会造成深部地幔 $\delta^{34}S$ 值的持续负漂，这已经得到显生宙以来洋岛型碱性岩 $\delta^{34}S$ 的验证（Hutchison *et al.*, 2019）；以及地表 S 储库 $\delta^{34}S$ 值的持续上升（Canfield, 2004）。俯冲带 S 循环的精细研究成果对建立地球长期的 S 演化模型有重要指示意义。

6 俯冲带硫循环研究存在的问题与展望

6.1 俯冲带流体的氧化还原性质（硫酸盐命运）

俯冲带流体的氧化还原性质决定了其中 S 的存在形式，也决定了俯冲板片中硫酸盐的命运、流体中 S 的溶解度高低、以及对岛弧岩浆氧化还原状态的影响，进而成为控制俯冲带硫循环的关键要素。针对典型洋壳俯冲形成的西南天山 HP-UHP 变质带，笔者通过岩相学、地球化学测试和热力学模拟等手段证实俯冲板片在弧下深度释放了含 HS^- 及 H_2S 的还原性流体（Li *et al.*, 2020, 2021b）。该结论也得到 HP-UHP 岩石中含气相 CH_4、H_2 等流体包裹体及 Fe 同位素的支持（Vitale Brovarone *et al.*, 2017；Tao *et al.*, 2018；Chen *et al.*, 2019b；Peng *et al.*, 2021）。然而，对全球其它 HP-UHP 变质带的研究，依然有板片释放氧化性流体的成果报道（Chen *et al.*, 2019a；Gerrits *et al.*, 2019；König *et al.*, 2021）。基性洋壳的热力学模拟也显示在弧下及更深俯冲带流体由以 HS^- 为主的还原性流体逐渐过渡为以 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 为主的氧化性流体（Walters *et al.*, 2020）。造成该分歧的原因可能在于陆壳俯冲带和洋壳俯冲带释放的流体性质有着本质的不同，俯冲板片的性质（比如洋底蛇纹石化程度等）、脱水深度也可能对板片流体的性质有着决定性的影响（Evans and Powell, 2015；Evans and Frost, 2021）。需要继续对古俯冲带的 P-T-f_{O_2} 条件、俯冲带热结构、板片成分差异等做系统的厘定，以进一步提高俯冲带硫循环模型的全球适用性。系统厘清俯冲板片流体氧化还原性质对理解俯冲板片硫酸盐的命运、俯冲带硫循环的通量和效率、岛弧环境的高氧逸度来源以及相关金属矿床的成因都具有重要科学意义。

6.2 俯冲沉积物对硫循环的制约

变质沉积物是俯冲板片中岩性最复杂、通量最难估计、流变性特征最不清楚的部分，而且是俯冲带流体脱离俯冲板片之前所穿透的最后一个岩性单元，考虑到沉积物极度富 S，变质沉积物对俯冲带流体的“滤网”效应是限定俯冲带硫循环的关键环节之一。第一，沉积物可能显著改变板片流体的氧化还原状态。在 Franciscan 杂岩体中变质沉积物含大量红色硅质岩（Wakabayashi, 2015），希腊俯冲杂岩体中普遍含大量高氧化性的富铁变质铝土矿、富 Fe-Mn 石英岩等，f_{O_2} 可高达 FMQ +9（Ague *et al.*, 2022）。俯冲洋壳释放的还原性流体在穿越上层这些氧化性沉积物（可厚达几百米）时可能与围岩反应被改造成氧化性流体（Ague *et al.*, 2022），这将显著改变 S 在板片流体中的存在形式和溶解度。第二，沉积物对俯冲带脱硫效率可能具抑制作用。有研究显示沉积物在俯冲带浅部就发生大量的脱水，随着俯冲深入，板片底层释放的流体在向上运移过程中可能被沉积物重新吸收掉（van Keken *et al.*, 2011），这将对流体驱动的俯冲带硫循环起到阻碍作用；另外，在高 f_{S_2} 流体流经低硫逸度的沉积物时，流-岩反应会在围岩中沉淀大量的硫化物（Li *et al.*, 2021b），这对流体迁移的 S 起到明显扣押作用，影响板片 S 进一步向上迁移。因此，需要对俯冲带沉积物对 S 迁移的制约方面做深入研究，以更精确的限定俯冲带硫循环的通量/效率、以及更好理解对弧下地幔氧逸度特征造成的影响。

6.3 俯冲带环境下多硫同位素（$\delta^{34}S$、$\Delta^{33}S$、$\Delta^{36}S$）的分馏效应

多硫同位素已经发展成示踪重要地质过程、揭示重大地质事件的有效手段（Johnston, 2011），S 的非质量分馏（$\Delta^{33}S \neq 0$）在揭示地球早期大气演化、板块构造起始、深部物质循环过程等方面发挥着举足轻重的作用（Farquhar *et al.*, 2000, 2002；Ono, 2017；Smit *et al.*, 2019）。一般来说，显著的 $\Delta^{33}S \neq 0$ 常见于太古宙岩石中（>25 亿年），记录了地球大氧化事件之前火山气体 SO_2 在低大气氧水平条件下受紫外线照射发生的 S 非质量分馏（Farquhar *et al.*, 2000）。目前在非常年轻的地幔柱火山岩中也甄别出微弱的 $\Delta^{33}S \neq 0$ 信号，都被归因于太古宙岩石的混染或者太古宙物质通过深俯冲发生的再循环（Cabral *et al.*, 2013；Delavault *et al.*, 2016；Farquhar and Jackson, 2016；LaFlamme *et al.*, 2018）。然而，尽管存在较小的可能性，但是俯冲板片变质、脱水、流-岩反应过程中能否发生 S 的非质量分馏是一个非常值得探索的问题。笔者的前期研究已经在少量 HP-UHP 变质岩中发现了微弱的 $\Delta^{33}S \neq 0$，该信号是继承于太古宙古老物质的俯冲还是来源于俯冲带内部的 S 非质量分馏目前尚不清晰。如果在俯冲带变质或流-岩反应过程中发生了微弱的 S 非质量分馏，将会对目前建立的太古宙物质深俯冲、多圈层循环的模式产生巨大的冲击，具有重要的探索意义。

6.4 俯冲带硫循环与其它挥发分循环之间的耦合关系

深部 C 循环是当今地学研究的前沿热点（Plank and Manning, 2019），近年来对俯冲带和 S 循环（Li *et al.*, 2020）的研究也有了显著进展。然而目前俯冲带 C、S 循环的研究相对独立，尚未有对俯冲带 C-S 协同演化机制的研究。C-S 同为挥发分元素且俯冲板片脱碳、脱硫作用同受流体活动的控制，因此它们可能具有耦合的、协同演化的关系。C-S 同为变价元素，受氧逸度影响明显，可能具有相似的地球化学性质。C-S 元素在板片洋底蚀变过程中，可能同步进入了蚀变

洋壳;在变质脱水过程中,C-S 可能具有协同的脱挥发分进程;在板片流体迁移和演化过程中,C-S 可能具有密切的耦合关系。例如,高压-超高压变质地体出露的高压脉体显示,硫化物往往产出在含碳酸盐矿物的脉体中,黄铁矿颗粒往往产出在白云石的斑晶中,这说明俯冲带流体对 C-S 的迁移机制可能是相同的,且硫化物和碳酸盐矿物的沉淀机制可能也是密切相关的。因此在进一步厘定俯冲带流体中 C-S 地球化学行为的基础上,开展 C-S 协同演化机制和 C-S 循环耦合/解耦关系的深入研究,对理解俯冲带内元素分异/循环、壳幔相互作用以及大气成分演化都具有重要意义。

6.5 地球历史上深部硫循环的演化

目前建立的俯冲带硫循环模型依据于板块构造理论框架和大洋岩石圈结构,然而,该模型对于前板块构造的地球早期阶段并不适用。鉴于 S 在指示地球早期演化、大气增氧、生命起源等方面起着至关重要的作用(Lyons and Gill, 2010),有必要拓展和厘清地球历史上深部硫循环的演化过程和关键范式转折。在研究过程中,大氧化事件、板块构造启动、大陆地壳形成、硫酸盐的微生物还原(BSR)作用出现等重大地质事件都可能是地史硫循环模式转折的关键节点;地质历史上海水硫酸盐含量和 $\delta^{34}S$ 变化曲线、沉积物黄铁矿含量和 $\delta^{34}S$ 变化曲线、地球逐渐变冷导致的洋壳厚度和俯冲带热结构的改变等,都是建立地史硫循环模型时需要考虑的关键环节。构建地质历史上的硫循环模型,对理解地球演化进程、揭示地球运行机制、预测未来大气环境变化等都具有重要的指示意义。

致谢 感谢德国柏林自由大学的 Timm John 教授和 Esther Schwarzenbach 教授、德国埃尔朗根-纽伦堡大学的 Reiner Klemd 教授、美国耶鲁大学的 Jay Ague 教授在研究和成文过程中有益的讨论和建议。感谢吴福元院士的邀稿和陈伊翔、初旭两位审稿人的建设性意见。

References

Ague JJ, Tassara S, Holycross ME, Li JL, Cottrell E, Schwarzenbach EM, Fassoulas CG and John T. 2022. Slab-derived devolatilization fluids oxidized by subducted metasedimentary rocks. Nature Geoscience, 15(4): 320 – 326

Alt JC, Shanks III WC and Jackson MC. 1993. Cycling of sulfur in subduction zones: The geochemistry of sulfur in the Mariana island arc and back-arc trough. Earth and Planetary Science Letters, 119(4): 477 – 494

Alt JC. 1994. A sulfur isotopic profile through the troodos ophiolite, Cyprus: Primary composition and the effects of seawater hydrothermal alteration. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(7): 1825 – 1840

Alt JC. 1995. Sulfur isotopic profile through the oceanic crust: Sulfur mobility and seawater-crustal sulfur exchange during hydrothermal alteration. Geology, 23(7): 585 – 588

Alt JC and Teagle DAH. 2000. Hydrothermal alteration and fluid fluxes in ophiolites and oceanic crust. In: Dilek Y, Moores EM, Elthon D and Nicolas A (eds.). Ophiolites and Oceanic Crust: New Insights from Field Studies and the Ocean Drilling Program. Geological Society of America, 273 – 282

Alt JC, Shanks III WC, Bach W, Paulick H, Garrido CJ and Beaudoin G. 2007. Hydrothermal alteration and microbial sulfate reduction in peridotite and gabbro exposed by detachment faulting at the Mid-Atlantic Ridge, 15°20′N (ODP Leg 209): A sulfur and oxygen isotope study. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 8(8): Q08002

Alt JC, Laverne C, Coggon RM, Teagle DAH, Banerjee NR, Morgan S, Smith-Duque CE, Harris M and Galli L. 2010. Subsurface structure of a submarine hydrothermal system in ocean crust formed at the East Pacific Rise, ODP/IODP Site 1256. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 11(10): Q10010

Alt JC and Shanks WC. 2011. Microbial sulfate reduction and the sulfur budget for a complete section of altered oceanic basalts, IODP Hole 1256D (eastern Pacific). Earth and Planetary Science Letters, 310(1 – 2): 73 – 83

Alt JC, Garrido CJ, Shanks III WC, Turchyn A, Alberto Padrón-Navarta J, López Sánchez-Vizcaíno V, Gómez Pugnaire MT and Marchesi C. 2012a. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. Earth and Planetary Science Letters, 327 – 328: 50 – 60

Alt JC, Shanks WC, Crispini L, Gaggero L, Schwarzenbach EM, Früh-Green GL and Bernasconi SM. 2012b. Uptake of carbon and sulfur during seafloor serpentinization and the effects of subduction metamorphism in Ligurian peridotites. Chemical Geology, 322 – 323: 268 – 277

Bach W, Garrido CJ, Paulick H, Harvey J and Rosner M. 2004. Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15° N. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5(9): Q09F26

Baker DR and Moretti R. 2011. Modeling the solubility of sulfur in magmas: A 50-year old geochemical challenge. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 73(1): 167 – 213

Behrens H and Webster JD. 2011. Studies of sulfur in melts: Motivations and overview. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 73(1): 1 – 8

Bénard A, Klimm K, Woodland AB, Arculus RJ, Wilke M, Botcharnikov RE, Shimizu N, Nebel O, Rivard C and Ionov DA. 2018. Oxidising agents in sub-arc mantle melts link slab devolatilisation and arc magmas. Nature Communications, 9(1): 3500

Brown JL, Christy AG, Ellis DJ and Arculus RJ. 2014. Prograde sulfide metamorphism in blueschist and eclogite, New Caledonia. Journal of Petrology, 55(3): 643 – 670

Cabral RA, Jackson MG, Rose-Koga EF, Koga KT, Whitehouse MJ, Antonelli MA, Farquhar J, Day JMD and Hauri EH. 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. Nature, 496(7446): 490 – 493

Canfield DE. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. American Journal of Science, 304(10): 839 – 861

Canfield DE and Farquhar J. 2009. Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 106(20): 8123 – 8127

Canfield DE and Farquhar J. 2012. The global sulfur cycle. In: Knoll AH, Canfield DE and Konhauser KO (eds.). Fundamentals of Geobiology. Blackwell Publishing Ltd., 49 – 64

Canil D and Fellows SA. 2017. Sulphide-sulphate stability and melting in subducted sediment and its role in arc mantle redox and chalcophile cycling in space and time. Earth and Planetary Science Letters, 470: 73 – 86

Cervantes P and Wallace PJ. 2003. Role of H_2O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico. Geology, 31(3): 235 – 238

Chaussidon M, Albarède F and Sheppard SMF. 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. Earth and Planetary Science Letters, 92(2):

144 – 156

Chen S, Hin RC, John T, Brooker R, Bryan B, Niu YL and Elliott T. 2019a. Molybdenum systematics of subducted crust record reactive fluid flow from underlying slab serpentine dehydration. Nature Communications, 10(1): 4773

Chen YX, Zheng YF, Gao XY and Hu ZC. 2014. Multiphase solid inclusions in zoisite-bearing eclogite: Evidence for partial melting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. Lithos, 200 – 201: 1 – 21

Chen YX, Lu WN, He YS, Schertl HP, Zheng YF, Xiong JW and Zhou K. 2019b. Tracking Fe mobility and Fe speciation in subduction zone fluids at the slab-mantle interface in a subduction channel: A tale of whiteschist from the western Alps. Geochimica et Cosmochimica Acta, 267: 1 – 16

Chin EJ, Shimizu K, Bybee GM and Erdman ME. 2018. On the development of the calc-alkaline and tholeiitic magma series: A deep crustal cumulate perspective. Earth and Planetary Science Letters, 482: 277 – 287

Chowdhury P and Dasgupta R. 2019. Effect of sulfate on the basaltic liquidus and Sulfur Concentration at Anhydrite Saturation (SCAS) of hydrous basalts: Implications for sulfur cycle in subduction zones. Chemical Geology, 522: 162 – 174

Chowdhury P and Dasgupta R. 2020. Sulfur extraction via carbonated melts from sulfide-bearing mantle lithologies: Implications for deep sulfur cycle and mantle redox. Geochimica et Cosmochimica Acta, 269: 376 – 397

Crossley RJ, Evans KA, Jeon H and Kilburn MR. 2018. Insights into sulfur cycling at subduction zones from in-situ isotopic analysis of sulfides in high-pressure serpentinites and 'hybrid' samples from Alpine Corsica. Chemical Geology, 493: 359 – 378

de Hoog JCM, Mason PRD and van Bergen MJ. 2001a. Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: Constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung Volcano, Indonesia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(18): 3147 – 3164

de Hoog JCM, Taylor BE and van Bergen MJ. 2001b. Sulfur isotope systematics of basaltic lavas from Indonesia: Implications for the sulfur cycle in subduction zones. Earth and Planetary Science Letters, 189(3 – 4): 237 – 252

Debret B and Sverjensky DA. 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones. Scientific Reports, 7(1): 10351

Debret B, Andreani M, Delacour A, Rouméjon S, Trcera N, EIMF (Edinburgh Ion Microprobe Facility) and Williams H. 2017. Assessing sulfur redox state and distribution in abyssal serpentinites using XANES spectroscopy. Earth and Planetary Science Letters, 466: 1 – 11

Delavault H, Chauvel C, Thomassot E, Devey CW and Dazas B. 2016. Sulfur and lead isotopic evidence of relic Archean sediments in the Pitcairn mantle plume. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(46): 12952 – 12956

Evans KA. 2012. The redox budget of subduction zones. Earth-Science Reviews, 113(1 – 2): 11 – 32

Evans KA, Elburg MA and Kamenetsky VS. 2012. Oxidation state of subarc mantle. Geology, 40(9): 783 – 786

Evans KA, Tomkins AG, Cliff J and Fiorentini ML. 2014. Insights into subduction zone sulfur recycling from isotopic analysis of eclogite-hosted sulfides. Chemical Geology, 365: 1 – 19

Evans KA and Powell R. 2015. The effect of subduction on the sulphur, carbon and redox budget of lithospheric mantle. Journal of Metamorphic Geology, 33(6): 649 – 670

Evans KA and Frost BR. 2021. Deserpentinization in subduction zones as a source of oxidation in arcs: A reality check. Journal of Petrology, 62(3): egab016

Farquhar J, Bao HM and Thiemens M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. Science, 289(5480): 756 – 758

Farquhar J, Wing BA, McKeegan KD, Harris JW, Cartigny P and Thiemens MH. 2002. Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth. Science, 298(5602): 2369 – 2372

Farquhar J and Wing BA. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. Earth and Planetary Science Letters, 213(1 – 2): 1 – 13

Farquhar J and Jackson M. 2016. Missing Archean sulfur returned from the mantle. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(46): 12893 – 12895

Ferrando S, Frezzotti ML, Petrelli M and Compagnoni R. 2009. Metasomatism of continental crust during subduction: The UHP whiteschists from the Southern Dora-Maira Massif (Italian Western Alps). Journal of Metamorphic Geology, 27(9): 739 – 756

Foden J, Sossi PA and Nebel O. 2018. Controls on the iron isotopic composition of global arc magmas. Earth and Planetary Science Letters, 494: 190 – 201

Frezzotti ML, Selverstone J, Sharp ZD and Compagnoni R. 2011. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. Nature Geoscience, 4(10): 703 – 706

Frezzotti ML and Ferrando S. 2015. The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions. American Mineralogist, 100(2 – 3): 352 – 377

Galvez ME, Connolly JAD and Manning CE. 2016. Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. Nature, 539(7629): 420 – 424

Gerrits AR, Inglis EC, Dragovic B, Starr PG, Baxter EF and Burton KW. 2019. Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet. Nature Geoscience, 12(12): 1029 – 1033

Giacometti F, Evans KA, Rebay G, Cliff J, Tomkins AG, Rossetti P, Vaggelli G and Adams DT. 2014. Sulfur isotope evolution in sulfide ores from Western Alps: Assessing the influence of subduction-related metamorphism. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 15(10): 3808 – 3829

Goldhaber MB. 2003. Sulfur-rich sediments. In: Holland HD and Turekian KK (eds.). Treatise on Geochemistry. Oxford: Pergamon, 257 – 288

Grevemeyer I, Ranero CR and Ivandic M. 2018. Structure of oceanic crust and serpentinization at subduction trenches. Geosphere, 14(2): 395 – 418

Gurenko AA, Belousov AB, Kamenetsky VS and Zelenski ME. 2018. Origin of volatiles emitted by Plinian mafic eruptions of the Chikurachki volcano, Kurile arc, Russia: Trace element, boron and sulphur isotope constraints. Chemical Geology, 478: 131 – 147

Hermann J and Spandler CJ. 2008. Sediment melts at sub-arc depths: An experimental study. Journal of Petrology, 49(4): 717 – 740

Hernández-Uribe D, Hernández-Montenegro JD, Cone KA and Palin RM. 2020. Oceanic slab-top melting during subduction: Implications for trace-element recycling and adakite petrogenesis. Geology, 48(3): 216 – 220

Hilton DR, Fischer TP and Marty B. 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. Reviews in Geochemistry and Cosmochemistry, 47(1): 319 – 370

Holser WT, Schidlowski M, Mackenzie FT and Maynard JB, 1988. Geochemical cycles of carbon and sulfur. In: Gregor CB, Garrels RM, Mackenzie FT and Maynard JB (eds.). Chemical Cycles in the Evolution of the Earth. New York: John Wiley & Sons, 105 – 173

Huang F and Sverjensky DA. 2019. Extended deep earth water model for predicting major element mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 254: 192 – 230

Hutchison W, Babiel RJ, Finch AA, Marks MAW, Markl G, Boyce AJ, Stüeken EE, Friis H, Borst AM and Horsburgh NJ. 2019. Sulphur isotopes of alkaline magmas unlock long-term records of crustal recycling on Earth. Nature Communications, 10(1): 4208

Jégo S and Dasgupta R. 2013. Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. Geochimica et Cosmochimica Acta, 110: 106 – 134

Jégo S and Dasgupta R. 2014. The fate of sulfur during fluid-present melting of subducting basaltic crust at variable oxygen fugacity. Journal of Petrology, 55(6): 1019 – 1050

Johnston DT. 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. Earth-Science Reviews, 106(1 – 2): 161 – 183

Kagoshima T, Sano Y, Takahata N, Maruoka T, Fischer TP and Hattori K. 2015. Sulphur geodynamic cycle. Scientific Reports, 5(1): 8330

Kelley KA and Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. Science, 325(5940): 605 – 607

King PL and McLennan SM. 2010. Sulfur on mars. Elements, 6(2): 107 – 112

Konecke BA, Fiege A, Simon AC, Parat F and Stechern A. 2017. Co-variability of S^{6+}, S^{4+}, and S^{2-} in apatite as a function of oxidation state: Implications for a new oxybarometer. American Mineralogist, 102(3): 548 – 557

König S, Rosca C, Kurzawa T, Varas-Reus MI, Dragovic B, Schoenberg R and John T. 2021. Selenium isotope evidence for pulsed flow of oxidative slab fluids. Geochemical Perspectives Letters, 17: 27 – 32

LaFlamme C, Fiorentini ML, Lindsay MD and Bui TH. 2018. Atmospheric sulfur is recycled to the crystalline continental crust during supercontinent formation. Nature Communications, 9(1): 4380

Lee CTA, Luffi P, Le Roux V, Dasgupta R, Albaréde F and Leeman WP. 2010. The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. Nature, 468(7324): 681 – 685

Lee CTA, Erdman M, Yang WB, Ingram L, Chin EJ and DePaolo DJ. 2018. Sulfur isotopic compositions of deep arc cumulates. Earth and Planetary Science Letters, 500: 76 – 85

Li HJ, Zhang LF, Bao XJ, Wykes JL and Liu X. 2021a. High sulfur solubility in subducted sediment melt under both reduced and oxidized conditions: With implications for S recycling in subduction zone settings. Geochimica et Cosmochimica Acta, 304: 305 – 326

Li JL, Gao J, John T, Klemd R and Su W. 2013. Fluid-mediated metal transport in subduction zones and its link to arc-related giant ore deposits: Constraints from a sulfide-bearing HP vein in lawsonite eclogite (Tianshan, China). Geochimica et Cosmochimica Acta, 120: 326 – 362

Li JL, Gao J, Klemd R, John T and Wang XS. 2016. Redox processes in subducting oceanic crust recorded by sulfide-bearing high-pressure rocks and veins (SW Tianshan, China). Contributions to Mineralogy and Petrology, 171(8 – 9): 72

Li JL, Schwarzenbach EM, John T, Ague JJ, Huang F, Gao J, Klemd R, Whitehouse MJ and Wang XS. 2020. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. Nature Communications, 11(1): 514

Li JL. 2021. Metamorphic dehydrations and fluid nature in subduction zones. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 40(5): 23 – 29 (in Chinese with English abstract)

Li JL, Schwarzenbach EM, John T, Ague JJ, Tassara S, Gao J and Konecke BA. 2021b. Subduction zone sulfur mobilization and redistribution by intraslab fluid-rock interaction. Geochimica et Cosmochimica Acta, 297: 40 – 64

Li JL, Klemd R, Huang GF, Ague JJ and Gao J. 2021c. Unravelling slab $\delta^{34}S$ compositions from in-situ sulphide $\delta^{34}S$ studies of high-pressure metamorphic rocks. International Geology Review, 63(1): 109 – 129

Lyons TW and Gill BC. 2010. Ancient sulfur cycling and oxygenation of the early biosphere. Elements, 6(2): 93 – 99

Lyons TW, Reinhard CT and Planavsky NJ. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. Nature, 506(7488): 307 – 315

Madrigal P, Gazel E, Denyer P, Smith I, Jicha B, Flores KE, Coleman D and Snow J. 2015. A melt-focusing zone in the lithospheric mantle preserved in the Santa Elena Ophiolite, Costa Rica. Lithos, 230: 189 – 205

Malaspina N, Scambelluri M, Poli S, Van Roermund HLM and Langenhorst F. 2010. The oxidation state of mantle wedge majoritic garnet websterites metasomatised by C-bearing subduction fluids. Earth and Planetary Science Letters, 298(3 – 4): 417 – 426

Mandeville CW, Sasaki A, Saito G, Faure K, King R and Hauri E. 1998. Open-system degassing of sulfur from Krakatau 1883 magma. Earth and Planetary Science Letters, 160(3 – 4): 709 – 722

Mandeville CW, Webster JD, Tappen C, Taylor BE, Timbal A, Sasaki A, Hauri E and Bacon CR. 2009. Stable isotope and petrologic evidence for open-system degassing during the climactic and pre-climactic eruptions of Mt. Mazama, Crater Lake, Oregon. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(10): 2978 – 3012

Mandeville CW. 2010. Sulfur: A ubiquitous and useful tracer in earth and planetary sciences. Elements, 6(2): 75 – 80

Marschall HR and Schumacher JC. 2012. Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. Nature Geoscience, 5(12): 862 – 867

Métrich N, Schiano P, Clocchiatti R and Maury RC. 1999. Transfer of sulfur in subduction settings: An example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines). Earth and Planetary Science Letters, 167(1 – 2): 1 – 14

Newton RC and Manning CE. 2005. Solubility of anhydrite, $CaSO_4$, in $NaCl-H_2O$ solutions at high pressures and temperatures: Applications to fluid-rock interaction. Journal of Petrology, 46(4): 701 – 716

Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Economic Geology, 67(5): 551 – 578

Ohmoto H and Goldhaber MB. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes HL (ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, 517 – 611

Ono S. 2017. Photochemistry of sulfur dioxide and the origin of mass-independent isotope fractionation in earth's atmosphere. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 45: 301 – 329

Patten C, Barnes SJ and Mathez EA. 2012. Textural variations in MORB sulfide droplets due to differences in crystallization history. The Canadian Mineralogist, 50(3): 675 – 692

Patten CGC, Pitcairn IK, Teagle DAH and Harris M. 2016. Sulphide mineral evolution and metal mobility during alteration of the oceanic crust: Insights from ODP Hole 1256D. Geochimica et Cosmochimica Acta, 193: 132 – 159

Pelleter AA, Prouteau G and Scaillet B. 2021. The role of sulphur on the melting of Ca-poor sediment and on trace element transfer in subduction zones: An experimental investigation. Journal of Petrology, 62(9): egab005

Peng WG, Zhang LF, Tumiati S, Vitale Brovarone A, Hu H, Cai YC and Shen TT. 2021. Abiotic methane generation through reduction of serpentinite-hosted dolomite: Implications for carbon mobility in subduction zones. Geochimica et Cosmochimica Acta, 311: 119 – 140

Philippot P and Selverstone J. 1991. Trace-element-rich brines in eclogitic veins: Implications for fluid composition and transport during subduction. Contributions to Mineralogy and Petrology, 106(4): 417 – 430

Plank T, Cooper LB and Manning CE. 2009. Emerging geothermometers for estimating slab surface temperatures. Nature Geoscience, 2(9): 611 – 615

Plank T and Manning CE. 2019. Subducting carbon. Nature, 574(7778): 343 – 352

Poirier JP. 1994. Light elements in the Earth's outer core: A critical review. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 85(3 – 4): 319 – 337

Pons ML, Debret B, Bouilhol P, Delacour A and Williams H. 2016. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones. Nature Communications, 7(1):13794

Prouteau G and 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. Journal of Petrology, 54(1): 183 – 213

Rielli A, Tomkins AG, Nebel O, Brugger J, Etschmann B, Zhong R, Yaxley GM and Paterson D. 2017. Evidence of sub-arc mantle

oxidation by sulphur and carbon. Geochemical Perspectives Letters, 3(2): 124 – 132

Rollinson H and Pease V. 2021. Using Geochemical Data: To Understand Geological Processes. 2nd Edition. Cambridge: Cambridge University Press

Rouxel O, Ono S, Alt J, Rumble D and Ludden J. 2008. Sulfur isotope evidence for microbial sulfate reduction in altered oceanic basalts at ODP Site 801. Earth and Planetary Science Letters, 268(1 – 2): 110 – 123

Saal AE, Hauri EH, Langmuir CH and Perfit MR. 2002. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of earth's upper mantle. Nature, 419(6906): 451 – 455

Schwarzenbach EM, Gill BC, Gazel E and Madrigal P. 2016. Sulfur and carbon geochemistry of the Santa Elena peridotites: Comparing oceanic and continental processes during peridotite alteration. Lithos, 252 – 253: 92 – 108

Schwarzenbach EM, Caddick MJ, Petroff M, Gill BC, Cooperdock EHG and Barnes JD. 2018a. Sulphur and carbon cycling in the subduction zone mélange. Scientific Reports, 8(1): 15517

Schwarzenbach EM, Gill BC and Johnston DT. 2018b. Unraveling multiple phases of sulfur cycling during the alteration of ancient ultramafic oceanic lithosphere. Geochimica et Cosmochimica Acta, 223: 279 – 299

Selverstone J, Franz G, Thomas S and Getty S. 1992. Fluid variability in 2GPa eclogites as an indicator of fluid behavior during subduction. Contributions to Mineralogy and Petrology, 112(2 – 3): 341 – 357

Smit KV, Shirey SB, Hauri EH and Stern RA. 2019. Sulfur isotopes in diamonds reveal differences in continent construction. Science, 364 (6438): 383 – 385

Su W, Schwarzenbach EM, Chen L, Li YB, John T, Gao J, Chen F and Hu XM. 2019. Sulfur isotope compositions of pyrite from high-pressure metamorphic rocks and related veins (SW Tianshan, China): Implications for the sulfur cycle in subduction zones. Lithos, 348 – 349: 105212

Sverjensky DA, Harrison B and Azzolini D. 2014. Water in the deep Earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60kb and 1200℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, 129: 125 – 145

Syracuse EM, van Keken PE and Abers GA. 2010. The global range of subduction zone thermal models. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 183(1 – 2): 73 – 90

Tang M, Erdman M, Eldridge G and Lee CTA. 2018. The redox "filter" beneath magmatic orogens and the formation of continental crust. Science Advances, 4(5): eaar4444

Tang M, Lee CTA, Ji WQ, Wang R and Costin G. 2020. Crustal thickening and endogenic oxidation of magmatic sulfur. Science Advances, 6(31): eaba6342

Tao RB, Zhang LF, Tian M, Zhu JJ, Liu X, Liu JZ, Höfer HE, Stagno V and Fei YW. 2018. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 239: 390 – 408

Tao RB, Zhang LJ and Zhang LF. 2020. Redox evolution of western Tianshan subduction zone and its effect on deep carbon cycle. Geoscience Frontiers, 11(3): 915 – 924

Tollan P and Hermann J. 2019. Arc magmas oxidized by water dissociation and hydrogen incorporation in orthopyroxene. Nature Geoscience, 12(8): 667 – 671

Tomkins AG and Evans KA. 2015. Separate zones of sulfate and sulfide release from subducted mafic oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters, 428: 73 – 83

Ueda A and Sakai H. 1984. Sulfur isotope study of quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(9): 1837 – 1848

Ulmer P and Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 268(5212): 858 – 861

van Keken PE, Hacker BR, Syracuse EM and Abers GA. 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H_2O from subducting slabs worldwide. Journal of Geophysical Research, 116 (B1): B01401

Vitale Brovarone A, Martinez I, Elmaleh A, Compagnoni R, Chaduteau C, Ferraris C and Esteve I. 2017. Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophicarbonates from the Italian Alps. Nature Communications, 8: 14134

Wakabayashi J. 2015. Anatomy of a subduction complex: Architecture of the Franciscan Complex, California, at multiple length and time scales. International Geology Review, 57(5 – 8): 669 – 746

Wallace PJ. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 140(1 – 3): 217 – 240

Walters JB, Cruz-Uribe AM and Marschall HR. 2019. Isotopic compositions of sulfides in exhumed high-pressure terranes: Implications for sulfur cycling in subduction zones. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 20(7): 3347 – 3374

Walters JB, Cruz-Uribe AM and Marschall HR. 2020. Sulfur loss from subducted altered oceanic crust and implications for mantle oxidation. Geochemical Perspectives Letters, 13: 36 – 41

Wang SJ, Wang L, Brown M and Feng P. 2016. Multi-stage barite crystallization in partially melted UHP eclogite from the Sulu belt, China. American Mineralogist, 101(3): 564 – 579

Wood BJ, Bryndzia LT and Johnson KE. 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. Science, 248(4953): 337 – 345

Xu Z and Li Y. 2021. The sulfur concentration at anhydrite saturation in silicate melts: Implications for sulfur cycle and oxidation state in subduction zones. Geochimica et Cosmochimica Acta, 306: 98 – 123

Zhang ZM, Shen K, Sun WD, Liu YS, Liou JG, Shi C and Wang JL. 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: Petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UHP metamorphic veins from the Sulu orogen, eastern China. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(13): 3200 – 3228

Zheng YF, Chen RX, Xu Z and Zhang SB. 2016. The transport of water in subduction zones. Science China (Earth Sciences), 59(4): 651 – 681

附中文参考文献

李继磊. 2021. 俯冲带变质脱水作用与流体性质. 山东科技大学学报(自然科学版), 40(5): 23 – 29

郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 张少兵. 2016. 俯冲带中的水迁移. 中国科学(地球科学), 46(3): 253 – 286