

崔彩英, 佟宏鹏, 陈琳莹, 等. 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩流体流动性元素富集特征及影响因素[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(5): 12-24.

CUI Caiying, TONG Hongpeng, CHEN Linying, et al. Enrichment and influencing factors of fluid-mobile elements in breccia serpentinite from serpentinite mud volcanoes in Mariana Forearc[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(5): 12-24.

马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩流体流动性元素富集特征及影响因素

崔彩英^{1,2}, 佟宏鹏^{1,2*}, 陈琳莹^{1,2}, 陈多福^{1,2}

(1 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306; 2 上海深渊科学与工程与技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山被认为是认识俯冲作用的直接窗口, 其发育的角砾状蛇纹岩富含的流体流动性元素 (FMEs) 记录了引起蛇纹石化作用的流体和俯冲带的流体-岩石相互作用及元素循环等信息。本文整理了马里亚纳弧前物源深度逐渐增加的 5 座蛇纹岩泥火山 (Yinazao、Fantangisña、Asùt Tesoru、South Chamorro 和 Conical) 发育角砾蛇纹岩的 FMEs 数据, 通过不同泥火山、同一泥火山不同深度样品及同一块状样微区子样品间的 FMEs 特征对比, 分析了蛇纹岩泥火山引起的蛇纹石化作用的流体性质、来源和形成机制。5 座蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩的 FMEs 均较亏损地幔 (DM) 显示富集特征: B、Cs、As 强烈富集 (常 $>100\times DM$), Li、Rb、Sb 中等富集 ($>10\times DM$), Ba、Sr、Pb 弱富集 ($<10\times DM$)。浅源泥火山角砾蛇纹岩中 B、Sr、Ba、Pb 含量最高, 且由浅源至深源泥火山其含量呈逐渐减少的趋势。而 Li、Rb、Cs、As、Sb 含量显示相反特征, 浅源泥火山的角砾蛇纹岩中含量最低, 且从浅源到深源泥火山其含量逐渐增加。不同泥火山角砾蛇纹岩 FMEs 具有系统性变化特征, 反映了俯冲板片衍生流体是其发生蛇纹石化作用的主要流体。离海沟较近的泥火山下部俯冲板片成岩作用以蛋白石脱水为主, 形成的板片衍生流体极富 B, 略富 Li、Ba、Sr、Pb; 离海沟较远的泥火山下部俯冲板片成岩或进变质作用主要为碳酸盐矿物分解和少量蚀变洋壳脱水及黏土矿物转化, 板片衍生流体富 Ba、Sr、Li、Rb、Cs; 居于上述 2 类泥火山之间的泥火山, 下部俯冲板片主要成岩作用为黏土矿物脱水及转化, 板片衍生流体以富集 B、Li、Rb、Cs、Ba 为特征。海底以下深度 $<50\text{ m}$ 的样品 FMEs 含量最高, 指示海水风化对 FMEs 含量有一定影响, 尤其是 B、Sr。同一块角砾蛇纹岩不同微区结构的 FMEs 含量不同, 纯蛇纹石区域其含量最高, 指示蛇纹石化产物对 FMEs 有一定影响; 绢石结构中 Li、Rb、Cs 含量高于橄榄石蚀变的蛇纹石, 说明原始矿物类型也对部分 FMEs 富集有一定影响。

关键词: 流体流动性元素; 蛇纹岩角砾; 蛇纹岩泥火山; 马里亚纳弧前

中图分类号: P583; P736

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2022.039

0 引言

收稿日期: 2022-02-10

资助项目: 国家自然科学基金 (41776080, 41776050)

作者简介: 崔彩英 (1996—), 女, 在读硕士, 主要从事海洋地质方面的研究工作. E-mail: 1337310598@qq.com

* 通讯作者: 佟宏鹏 (1985—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事海底流体活动沉积记录方面的研究工作. E-mail: hptong@shou.edu.cn

蛇纹岩主要由蛇纹石族矿物组成, 通常是基性和超基性岩蛇纹石化作用的产物, 在板块边缘环境广泛发育, 如俯冲带、洋中脊和蛇绿岩带等^[1-4]。蛇纹石化一般指橄榄石、辉石等矿物与水反应, 生成

蛇纹石的水岩作用, 副产物中的氢气可以与体系中含碳组分发生费托反应, 形成烷烃和其他有机物^[3,5-6], 为极端环境的生命活动提供能量, 或形成无机成因气藏等^[7-9]。因此, 蛇纹岩因涉及极端环境生命和能源资源两大领域受到越来越多的关注。此外, 随着物理、化学、地质等多领域的深入研究, 越来越多的成果表明, 蛇纹岩由于富含大量水和流体流动性元素(FMEs), 对俯冲带动力学过程和地球化学循环的深入认识具有重要意义^[10-12]。

马里亚纳弧前距海沟轴线 30~100 km 之间发育一系列串珠状泥火山, 它们主要由各种蛇纹石化程度不同的基性岩角砾和变质片岩角砾与蛇纹岩泥等组成^[13-15]。蛇纹岩泥火山是俯冲板片衍生流体引起上板块地幔楔大规模蛇纹石化作用的产物, 在俯冲面附近低密度、强塑性的蛇纹岩泥浆裹挟破碎的岩块, 在浮力与压力作用下沿弧前深断裂向上迁移, 喷出海底而形成^[11,16-19]。蛇纹岩泥火山作用将俯冲带 13~19 km 深的蛇纹石化地幔橄榄岩、俯冲太平洋板片的岩石及流体带到海底, 因此被认为是观测俯冲过程的直接窗口^[17-18], 受到地学界的广泛关注, 多个大洋钻探航次曾对其开展研究^[15,20]。

FMEs 是指部分熔融、变质脱水和脱碳等过程中相对于固相优先进入流体相的元素, 主要包括轻质元素 B、Li, 中等挥发性亲铜元素 As、Sb、Pb, 部分大离子亲石元素 Cs、Rb、Ba、Sr 等^[10,12,21]。此外, U 元素在洋中脊热液区及超高压带等环境的蛇纹岩中也表现富集特征, 被认定为 FMEs^[22-23]; Tl 元素在洋中脊蛇纹岩中也存在富集现象, 有学者提出 Tl 也应归为 FMEs^[22,24]。发生熔融抽提作用的基性及超基性岩通常 FMEs 含量较低, 而流体或熔体普遍富集 FMEs。因此, 水岩相互作用或熔体-岩石相互作用过程可以将原本富集于流体或熔体的 FMEs 纳入岩石相中, 导致其产物表现出富集 FMEs 特征。该过程最典型的例子就是基性岩或超基性岩蛇纹石化, 与原岩相比, 蛇纹岩通常具有 FMEs 富集特征, 且其 FMEs 特征记录了引起蛇纹石化作用的流体以及流体-岩石作用过程等信息^[10-11,18,23,25-27]。前人研究发现, 俯冲带的深海型、俯冲型和地幔楔型蛇纹岩普遍呈富集 FMEs 特征, 且该特征被用于流体来源示踪^[10]。

在马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山形成过程中, 流体迁移和流体-岩石相互作用介导了俯冲带的元素循环, 这些信息被记录在富含水和 FMEs 的蛇纹岩中。已有研究显示, 大量元素从俯冲板片释放进入

板片衍生流体, 然后通过蛇纹石化作用进入地幔楔蛇纹岩中^[11,18,28], 最终被蛇纹岩泥火山作用带到海底, 因此, 蛇纹岩泥火山为研究马里亚纳俯冲带元素循环提供了绝佳机会。但是, 俯冲环境的蛇纹石化过程复杂, 影响蛇纹岩 FMEs 的因素众多, 如引起蛇纹石化作用的流体性质、原岩类型、蛇纹石化产物等^[18,23,27]。深入了解影响马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩 FMEs 的富集特征, 有助于加深认识蛇纹岩泥火山引起蛇纹石化作用的流体性质、来源和形成机制。

本文选取与马里亚纳海沟距离逐渐增大, 物源深度逐渐增加的 5 座蛇纹岩泥火山 (Yinazao、Fantangisña、Asüt Tesoru、South Chamorro 和 Conical), 并选取其中受海水改造相对较小的角砾状蛇纹岩作为研究对象, 综述对比 5 座泥火山蛇纹岩的 FMEs 特征, 并通过对比不同泥火山样品、同一泥火山不同深度样品以及同一块状样品不同微区间的 FMEs 特征, 总结蛇纹岩泥火山 FMEs 的控制因素, 加深对蛇纹岩泥火山引起蛇纹石化作用的流体来源及形成机制的认识, 深入了解俯冲带元素的循环过程。

1 地质背景

马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山呈串珠状分布于马里亚纳俯冲体系的北部弧前 (12°—20°N) 与海沟轴线距离 30~100 km 的狭长范围中。在马里亚纳俯冲体系中, 板块运动及弧后拉张导致上覆菲律宾板片发育地堑和地垒构造^[14,29], 形成大量断层, 断层面为形成蛇纹岩泥火山的流体运移提供通道。根据蛇纹岩泥火山到海沟距离及板幔界面的物源深度, 前人将泥火山分布区划分为 3 个带 (图 1), 自东向西蛇纹岩泥火山到海沟距离依次增大, 到板幔界面的物源深度依次加深^[15]。离海沟最近的 Yinazao 蛇纹岩泥火山 (约 55 km), 物源深度约 13 km; 离海沟最远的 Conical 蛇纹岩泥火山 (约 86 km), 物源深度约 19 km^[15,30]。本文选取的 5 座蛇纹岩泥火山, 涵盖了距离海沟远、中、近 3 种类型 (表 1)。

Yinazao (旧称 “Blue Moon”) 蛇纹岩泥火山距俯冲板片 13 km (图 1), 是上覆板片岩石圈的薄弱地带^[31]。Yinazao 泥火山山顶发育活跃流体渗漏, 流体以高达 10 cm/a 的速度排出^[15,32]。顶部钻探获取了丰富的蛇纹岩泥和碎屑样品, 几乎所有超基性岩原岩角砾已发生完全蛇纹石化^[15]。

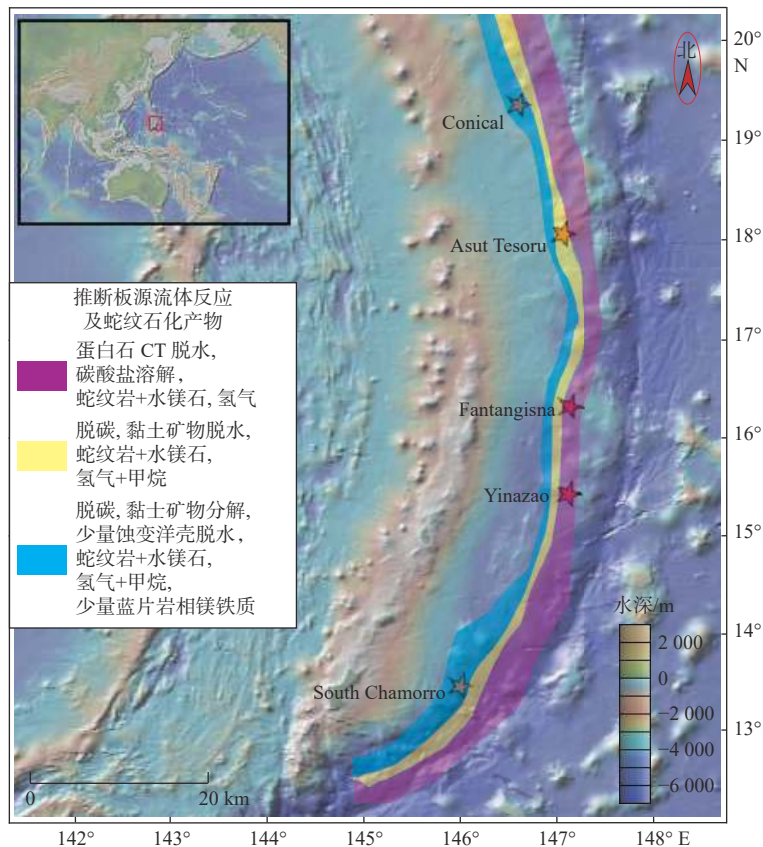
Fantangisña (旧称 “Celestial”) 蛇纹岩泥火山距

离俯冲板片 14 km(图 1), 早期 ROV 调查没有发现顶部发育流体渗漏活动, 但是 IODP366 航次在其顶部岩芯获得了新鲜的具有黏稠特征的蛇纹岩泥和具有类似来自深源渗漏流体地球化学特征的孔隙水, 反映该泥火山发育较微弱、较缓慢的流体渗漏^[15,32]。岩芯含有约 20% 深蓝色的蛇纹石化超镁铁岩碎屑, 其原岩为斜辉橄榄岩和纯橄岩^[11,15]。

Asut Tesoru(旧称“Big Blue”)蛇纹岩泥火山位

于俯冲板片上方 18 km 处(图 1), 是马里亚纳弧前最大的泥火山, 侧翼和顶部的岩芯均夹杂 2%~15% 的超镁铁岩碎屑, 蛇纹石化程度为 30%~100%^[11]。

South Chamorro 蛇纹岩泥火山位于俯冲板片上方 18 km 处(图 1), 顶部发育活跃的低温流体渗漏和宏生物群落^[14,32-33]。顶部岩芯由蛇纹岩泥、蚀变超镁铁岩、各种变质片岩甚至蓝片岩组成, 对其锆石和金红石进行 U-Pb 定年, 分别为(51.1 ± 1.2)Ma



阴影代表蛇纹岩泥火山环境; 红色五角星是 5 个泥火山; 紫、黄和蓝色条带为俯冲通道内可能发生的反应
据文献 [15] 修改

图 1 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山分布

Fig.1 Distribution of serpentinite mud volcanoes in the Mariana Forearc

表 1 马里亚纳 5 座蛇纹岩泥火山关键参数

Table 1 Critical parameters from five Mariana serpentinite mud volcanoes

关键参数	Yinazao	Fantangisña	Asut Tesoro	South Chamorro	Conical
到海沟距离/km	55	62	72	78	86
到板片深度/km	13	14	18	18	19
板幔界面温度/°C	80	150	250	250~300	250~350
孔隙水pH	11.2	11.0	12.5	12.5	12.5
是否发育流体渗漏	是	是(很弱)	是	是	是
钻探航次	IODP 366	IODP 366	IODP 366	ODP 195	ODP 125
全岩数据来源	文献[11,34]	文献[11,34]	文献[11,34]	文献[24,27]	文献[26]
原位数据来源	文献[18]	文献[18]	文献[18]	文献[28]	

注: 到海沟距离、到板片深度、对应板幔界面温度和孔隙水数据引自文献 [15], 流体渗漏情况引自文献 [11,15]。

和(47.5 ± 2.0) Ma, 矿物平衡建模结果表明其形成温度约 590 °C, 压力约 1.6 GPa。TAMBLYN 等提出 South Chamorro 蛇纹岩泥火山部分物质源于俯冲通道约 50 km 处, 被马里亚纳南端板片回卷作用带到其对应的板幔界面位置并滞留^[35]。超镁铁岩原岩主要是由斜辉橄榄岩和纯橄岩组成, 蛇纹石化程度为 40%~100%^[34]。

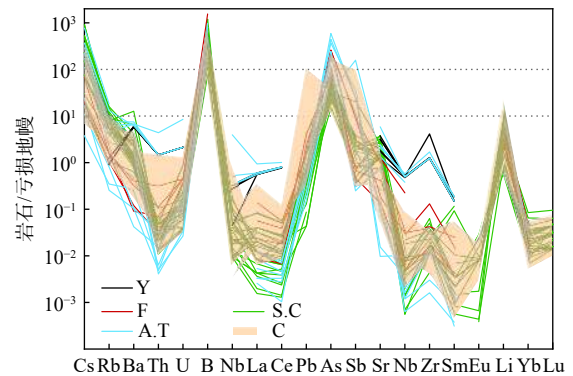
Conical 蛇纹岩泥火山位于俯冲板片上方 19 km 处(图 1), 顶部流体渗漏活动与 South Chamorro 相似^[33], 岩芯中含有众多强烈蛇纹石化的超镁铁岩碎屑^[26,36]。侧翼的岩芯主要是带有沉积组构的蛇纹岩泥、粉砂或砂, 以及蛇纹石化程度不同的超镁铁岩碎屑^[29]。

2 蛇纹岩角砾 FMEs 富集特征

马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山发育的角砾蛇纹岩与亏损地幔原岩相比, FMEs 具有明显富集特征(图 2), 其中 B、As、Cs 为强烈富集(>100×DM), Rb、Sb、Li 为中等富集(>10×DM), Pb、Sr、Ba 为弱富集(<10×DM)^[11,24,26-27,30]。

B 属于亲石元素, 性质与 Si 类似^[37]。实验研究显示, 蛇纹石化温度<300 °C 时, B 主要以替代蛇纹石晶格中 Si 的形式赋存^[38]。马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山的角砾蛇纹岩全岩 B 含量最高为 96.7 μg/g, 是亏损地幔(约 0.06 μg/g)的 65~1 611 倍^[39]。与全球俯冲环境的蛇纹岩类似, 可能达到了蛇纹石结构的最大 B 容纳能力^[10]。Li 和 B 均属于轻质元素, 但 Li 在流体中的迁移能力低于 B, 尽管尚未发现 Li 与粗略代表全岩蛇纹石含量的烧失量(LOI)之间存在相关性, 但是通过对天然样品和实验合成样品中蛇纹石相的原位分析显示, 蛇纹石矿物可以承载大量的 Li, 前人推测 Li 可能也赋存于蛇纹石结构中^[10,27,40]。蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩全岩 Li 含量为 0.4~18.1 μg/g, 是亏损地幔(约 0.7 μg/g)的 0.6~26 倍, 与其他俯冲环境的蛇纹岩类似^[10]。

半挥发性亲铜元素 As、Sb、Pb 在流体中活动性较强, 在蛇纹岩中显著富集。As、Sb 易富集于有机物、黏土矿物和铁锰氧化物中, 中低温下活动性较强。As⁵⁺具有较小的离子半径, 可以替代蛇纹石中的 Si^[41]。前人基于 X 射线研究发现, As 也可以吸附于蛇纹石层状硅酸盐结构, 这些过程通常发生在俯冲通道 25 km 以内^[42]。Sb 和 As 性质相似, 主要与蛇纹石矿物共存^[23,43]。蛇纹岩泥火山的角砾



Yinazao(Y)、Fantangisña(F)和 Asút Tesoru(A.T)蛇纹岩泥火山数据引自文献^[11,30]; South Chamorro(S.C)蛇纹岩泥火山数据引自文献^[24,27]; Conical(C)蛇纹岩泥火山数据引自文献^[26]; DM 值根据文献^[44]提供参考值; 元素顺序是根据熔融过程中不相容元素体积分配系数插入稀土元素(REE)模式图中^[13]

图 2 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山亏损地幔(DM)标准化的蛇纹岩全岩微量元素配分模式

Fig.2 Bulk trace element patterns of serpentinite from the Mariana mud volcanoes normalized to depleted mantle (DM)

蛇纹岩全岩 As 含量为 80~440 ng/g, 是亏损地幔(约 7.4 ng/g)的 11~60 倍; Sb 含量为 0.6~95 ng/g, 是亏损地幔(约 2.6 ng/g)的 0.2~37 倍, 远低于高压—超高压蛇纹岩(As<10 μg/g; Sb<1 μg/g)^[10,45]。蛇纹岩泥火山的角砾蛇纹岩全岩 Pb 含量<108 ng/g, 远低于高压—超高压蛇纹岩(<10 μg/g)^[10,45], 这可能与>400 °C 的环境中 Pb 活动性显著增强有一定关系^[46]。

部分大离子亲石元素(LILE)如 Sr、Ba、Rb、Cs 等在流体中易迁移, 也在蛇纹岩中表现为富集特征。蛇纹岩泥火山的角砾蛇纹岩全岩 Cs 含量 1.2~1 200 ng/g, 是亏损地幔(约 1.32 ng/g)的 0.9~909 倍, Rb 含量 20~1 400 ng/g, 是亏损地幔(约 88 ng/g)的 0.2~16 倍。Ba、Sr 与碳酸盐密切相关, 在海水和浅层俯冲沉积物中含量丰富^[47], 与之相关的衍生流体及相应蛇纹岩具有较高的 Ba、Sr 含量。马里亚纳弧前泥火山角砾蛇纹岩全岩 Ba 含量为 50~8 950 ng/g, 部分样品较亏损地幔(约 1 200 ng/g)富集, 与深海型和地幔楔型蛇纹岩全岩一致, 低于俯冲型蛇纹岩(约 56×DM)^[10,22]。

3 蛇纹岩角砾富集 FMEs 的影响因素

3.1 俯冲板片衍生流体作用

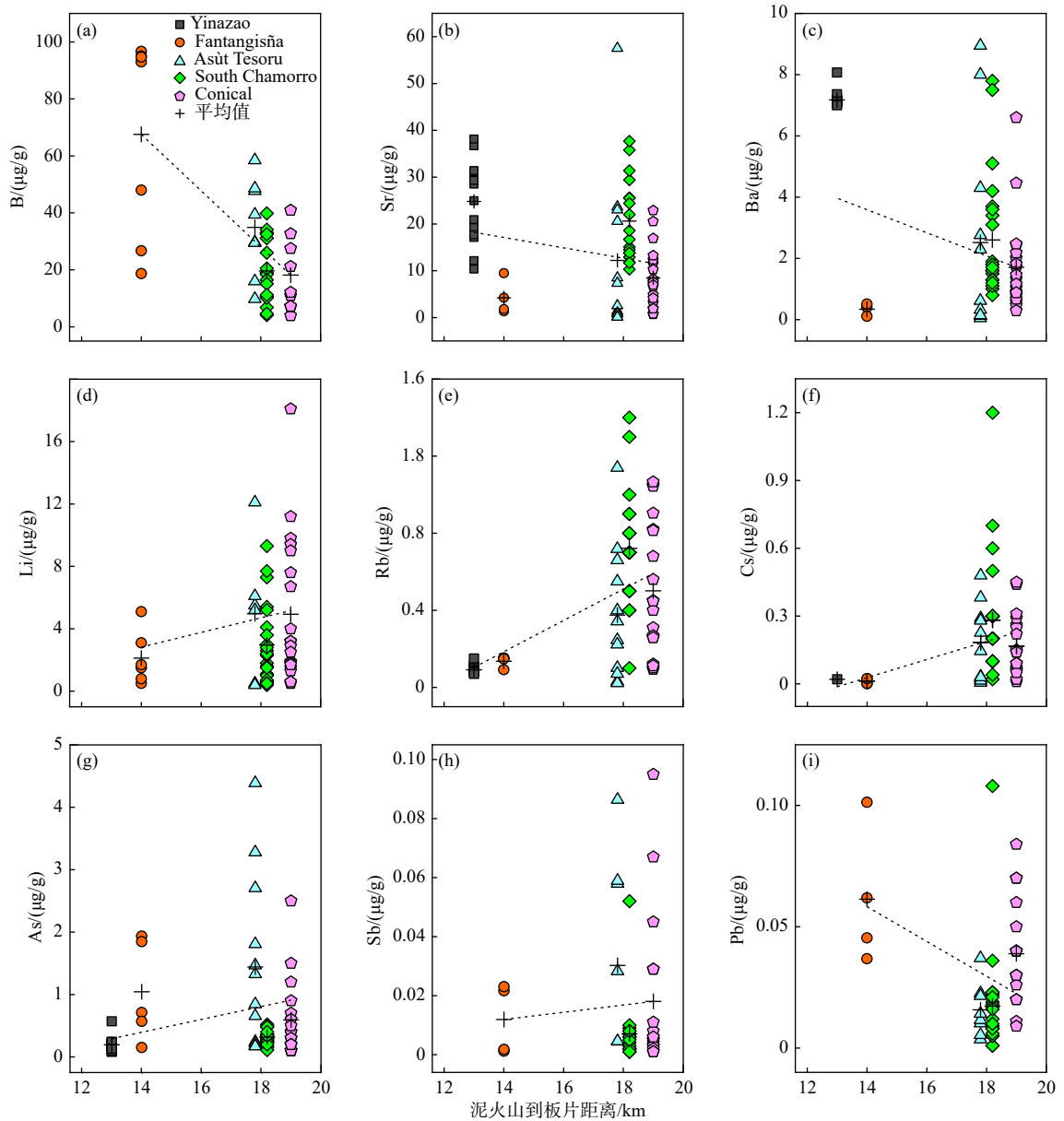
蛇纹岩的 FMEs 含量通常显著高于发生蛇纹石化的基性及超基性原岩。基性及超基性原岩经

历高度熔融作用后 FMEs 含量普遍很低,而引起蛇纹石化作用的流体 FMEs 含量较高,蛇纹石化过程将流体中的 FMEs 加入蛇纹岩中^[10,18,22],因此,蛇纹岩中的 FMEs 可以反演引起蛇纹石化作用流体的元素特征。驱动马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山形成引起蛇纹石化作用的流体主要衍生于俯冲板片^[28],横向对比不同蛇纹岩泥火山蛇纹岩的 FMEs 特征,不仅能够示踪对应泥火山引起蛇纹石化作用流体的元素特征,还可以进一步指示板片衍生流体在俯冲带的系统性变化及俯冲板片在俯冲带深部的成岩及进变质过程。马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山的角砾蛇纹岩均具有 FMEs 富集特征,但是各元素之间显示出显著的差异性和规律性。B、Sr、Ba、Pb 在浅源泥火山的角砾蛇纹岩中含量最高,且从浅源(Yinazao)到深源(Conical)泥火山显示逐渐减少的趋势;而 Li、Rb、Cs、As、Sb 含量显示相反特征,浅源泥火山角砾蛇纹岩中含量最低,从浅源到深源泥火山含量逐渐增加(图 3)^[11,24,26-27,30]。从单个蛇纹岩泥火山的结果难以判断角砾蛇纹岩 FMEs 的来源,但是通过对比不同泥火山间的系统性差异有助于推断出微量元素或流体的来源。弧前泥火山蛇纹岩微量元素含量的系统性变化与板片俯冲深度具有相关性,说明蛇纹岩 FMEs 含量主要受泥火山物源及板片来源的引起蛇纹石化作用的流体控制^[18]。马里亚纳弧前俯冲岩石圈是个巨大的 FMEs 存储库。其中全岩泥火山沉积物的 FMEs 含量显示, B 和 Rb > 30 μg/g, Li 约 19 μg/g, Sr 和 Ba > 150 μg/g, Cs 约 1.3 μg/g^[13,18]; 蚀变洋壳中 FMEs 含量显示 Li > 30 μg/g, Sr、Ba 和 Rb > 100 μg/g, Cs > 1 μg/g^[44]。有研究表明,沉积物中约 70% 的 B、15%~25% 的 Cs、< 10% 的 Rb 和 > 15% 的 As、Sb 从俯冲浅部位位置释放进入流体^[48],蛇纹石化作用将部分元素纳入蛇纹岩中,导致蛇纹岩显示 FMEs 富集特征。

马里亚纳俯冲板片主要由蛋白石和燧石等硅质矿物、黏土矿物及蚀变洋壳组成,随着俯冲深度和温度的增加,成岩作用及进变质作用逐渐增强导致板片衍生流体演化。当俯冲板片温度达约 80 °C,成岩过程为硅藻和放射虫为主的蛋白石脱水作用,当温度达约 100 °C 蛋白石完全转化为石英,该脱水过程形成极富 B 元素的流体,同时释放 Li、Sr 和 Ba 元素,可能还有 Pb 元素进入流体^[49]。当俯冲板片温度为 80~200 °C,主要发生黏土矿物脱水及转化作用,以蒙脱石向伊蒙混层和伊利石转化为主,该反应的最低温度约 60 °C,超过 250 °C 几乎不含

蒙脱石和伊蒙混层,完全转化为伊利石,该过程在释放黏土矿物层间水的同时释放 B、Li、Rb、Cs、Ba 和少量 K 元素并进入流体^[32,46,49]。有学者认为当温度超过 100 °C,俯冲的碳酸盐岩可以发生脱碳作用,向流体中释放 Sr 和 Ba 元素^[49]。黏土沉积物和洋壳的 Rb、Cs、Ba、Sr 含量高于蛇纹岩,表明沉积物和洋壳是引起蛇纹石化作用的流体富含 Ba、Sr 的源,但只有沉积物和严重蚀变的洋壳才能释放富含 Rb、Cs 的流体^[28]。另外, Yinazao 到 Conical 孔隙水的 Rb/K 升高(约 0.32~0.53)并伴随高的 Rb 绝对浓度,也指示深源蛇纹岩泥火山存在少量蚀变玄武岩洋壳脱水作用^[18,32]。South Chamorro 泥火山角砾蛇纹岩部分 FMEs 含量明显高于 Conical 泥火山,可能与 South Chamorro 局部构造差异导致部分物源来自俯冲通道更深处有关。因此,当温度超过 200 °C,除黏土矿物脱水和俯冲碳酸盐岩脱碳继续发生外,蚀变洋壳也开始发生脱水作用并向流体中释放大量的 Rb 和 Cs^[18,28],所以该阶段的衍生流体表现为富集 Li、Rb、Cs、Ba、Sr 特征。前人根据地球物理及地球化学研究推测蛇纹岩泥火山物源深度为约 13~19 km,对应的俯冲带板幔界面温度约 80~350 °C^[31-32]。因此,根据马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山对应俯冲带深部的温压条件和地球化学过程差异,可划分出 3 个温度区间,导致相应板片衍生流体所含 FMEs 存在显著差异(图 4),该划分与根据弧前泥火山与海沟距离所划分的 3 个分布带大致对应(图 1)。离海沟较近的 Yinazao 蛇纹岩泥火山的物源深度较浅,对应板幔界面温度 < 80 °C,俯冲板片成岩作用以蛋白石脱水为主,板片衍生流体即引起蛇纹石化作用的流体极富 B、略富 Li、Ba、Sr、Pb 元素;距海沟较远的 Asùt Tesoru、South Chamorro 和 Conical 泥火山的物源深度较深,对应板幔界面温度可能 > 200 °C,俯冲板片成岩或进变质作用主要为碳酸盐矿物分解和少量蚀变洋壳脱水及黏土矿物转化,所形成板片衍生流体以富 Ba、Sr、Li、Rb、Cs 为特征; Fantangisña 泥火山与海沟距离及物源深度中等,居于上述 2 类蛇纹岩泥火山之间,对应板幔界面温度约为 80~200 °C,俯冲板片主要成岩作用为黏土矿物脱水及转化,板片衍生流体以富集 B、Li、Rb、Cs、Ba 元素为特征(图 4)。由于沉积物中 As、Sb、Pb 等元素含量低及测试过程易受干扰,目前对俯冲板片释放该类元素进入地幔楔的条件和释放量尚不清楚。

虽然蚀变洋壳中的 Ba、Sr 含量很高,但角砾蛇



数据来源见图 2

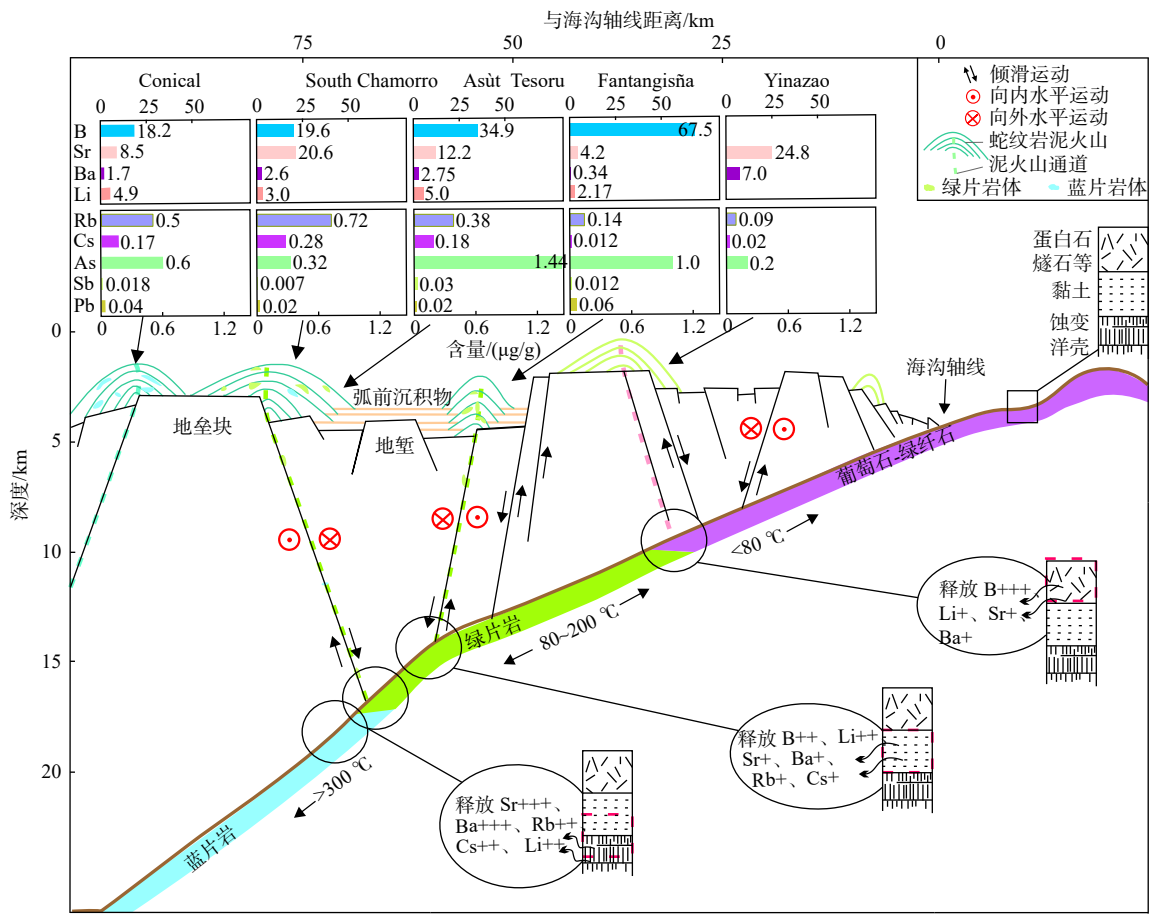
图 3 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩 FMEs 含量与蛇纹岩泥火山到俯冲板片距离关系

Fig.3 Bulk rock FMEs (fluid-mobile elements) abundances with respect to depth-to-plate of Mariana forearc serpentinite mud volcanoes

纹岩的 Ba、Sr 含量从较浅源到较深源蛇纹岩泥火山逐渐减少, 显示与对应蛇纹岩泥火山的孔隙水数据一致的特征。较浅源的 Yinazao 蛇纹岩泥火山孔隙水 Sr 含量高, 约为 $750 \mu\text{mol}/\text{kg}$; 较深源的 Asút Tesoru、South Chamorro 和 Conical 蛇纹岩泥火山孔隙水 Sr 含量低, 分别约为 13、10 和 $20 \mu\text{mol}/\text{kg}$ ^[32,50]。这一现象与 Ba、Sr 在 $>200^\circ\text{C}$ 后进入流体的能力降低有关, Ba 在 $>200^\circ\text{C}$ 后受流体中 SO_4^{2-} 影响形成 BaSO_4 沉淀作用极为显著, 部分俯冲板片释放的 Sr 会进入俯冲碳酸盐脉中, 并且已有研究发现蛇纹岩中存在深部形成的碳酸盐和重晶石共生

脉^[51-52]。

此外, 蛇纹岩泥火山浅部的孔隙水性质对蛇纹岩部分流体流动性元素的含量也有影响。BENTON 等^[40]对比 Conical 蛇纹岩泥火山侧翼及顶部的蛇纹岩 Li 含量, 发现流体渗漏活跃的顶部, 蛇纹岩 Li 含量高于不发育流体渗漏的侧翼, 说明蛇纹岩的 FMEs 含量同时与深源流体渗漏活动有关。Fantangisña 蛇纹岩泥火山位于离海沟较近的泥火山分布带中, 其角砾蛇纹岩的 Sr、Ba、Li 含量在所有泥火山中显示最低(图 3b-d), 这可能与顶部流体渗漏非常微弱有关。



柱状图数值代表蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩全岩 FMEs 平均含量, 数据来源见图 2

据文献 [15,18] 修改

图 4 俯冲作用与蛇纹岩化流体的演化

Fig.4 Evolution of serpentinizing fluids with subduction

3.2 海水对蛇纹石化过程的影响

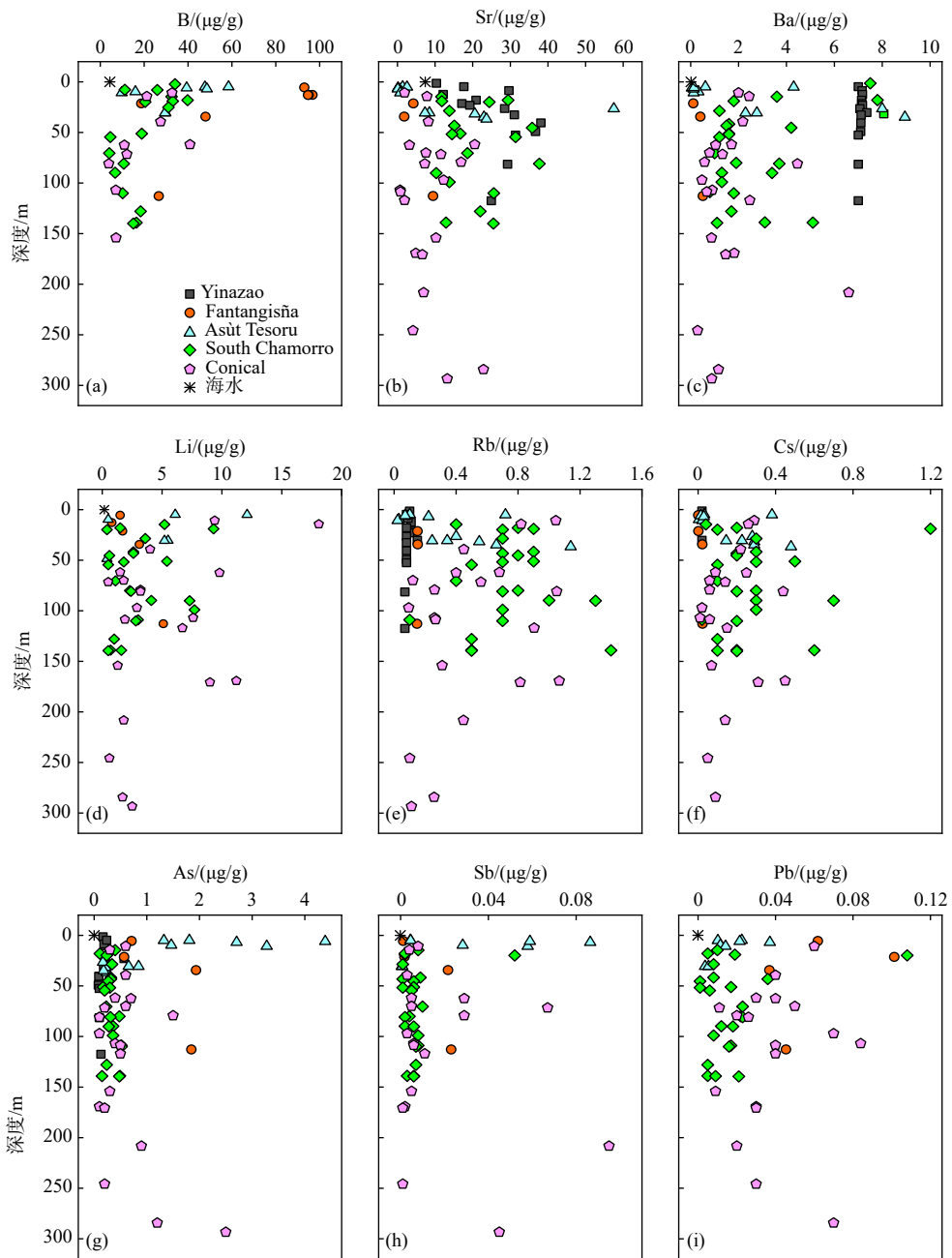
基性及超基性岩在近海底可与海水发生水岩作用, 因此理论上蛇纹岩泥火山喷出到海底后, 未完全蚀变的基性或超基性岩角砾将进一步发生蛇纹石化, 此过程同样可能影响蛇纹岩的 FMEs 含量。由于海水下渗范围有限, 对比同一泥火山不同深度样品的 FMEs 特征, 可以反映海水是否对其发生改造。马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山发育的角砾状蛇纹岩 FMEs 含量深度剖面图显示, 大多数 FMEs 不发育显著的随深度变化规律(图 5), 但是 B、Sr、Li、As、Sb、Pb 的较高含量均发育于海底以下 <50 m 的样品中, 说明海水对蛇纹岩泥火山角砾状蛇纹岩的 FMEs 影响有限, 并且可能仅对部分元素产生影响。

B 是唯一观察到随深度产生明显变化趋势的元素, 角砾蛇纹岩的 B 含量随深度呈现显著降低的趋势, 说明浅层样品受海水改造时又加入了 B 元素。

靠近海底的角砾状蛇纹岩 $\delta^{11}\text{B}$ 含量高达 25‰, 远高于深源孔隙流体 $\delta^{11}\text{B}$ (约 13‰), 表明受高 $\delta^{11}\text{B}$ 的海水(约 40‰)显著影响^[26-27,53]。海底以下 <50 m 的样品 Sr 含量较高, 说明浅层蛇纹岩 Sr 含量可能受到海水作用影响, 对应区域孔隙水及碳酸盐脉的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.705~0.706 8^[52], 高于深源流体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 说明有海水来源的 Sr 加入, 显示海水作用对浅层蛇纹岩 Sr 的影响。尽管角砾蛇纹岩中 Li、As、Sb、Pb 含量的最高值也发育于 <50 m 的样品中, 现有证据仍无法确定海水对其产生的影响。蛇纹岩暴露于海水的时间长短直接影响海水改造作用的强弱, 这可能是海水对角砾蛇纹岩 FMEs 含量影响的重要因素。

3.3 蛇纹石化程度及原岩

基性和超基性岩蛇纹石化过程主要产生蛇纹石, 伴生有水镁石、磁铁矿、滑石等副矿物, 主要分布于不同期次及形态的脉、绢石等结构中^[18,34,54-55]。

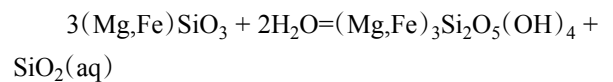
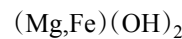
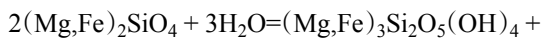


海水值来自 GERM reservoir database (<http://earthref.org/GERM/index.html>); 数据来源见图 2, 深度 0 m 代表海底

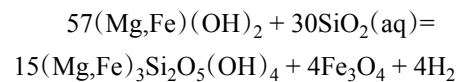
图 5 马利亚纳弧前蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩 FMEs 含量-深度剖面

Fig.5 FMEs (fluid-mobile elements) abundances of bulk serpentines with core depth

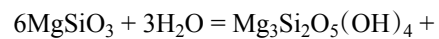
流体首先沿超镁铁岩裂隙迁移, 发生蛇纹石化作用形成早期脉; 之后引起蛇纹石化作用的流体沿早期脉向细网状或晶间空间发育, 形成细网脉和晶间充填结构; 当流体进一步持续渗入时, 大部分橄榄石和辉石颗粒被蛇纹石化产物取代形成沙漏和绢石结构。这些过程发生在蛇纹石化早期阶段, 温度 < 300 °C 时, 主要是橄榄石和水反应生成蛇纹石和水镁石, 辉石和水反应生成蛇纹石和 SiO₂ 流体^[56-57]:



体系中的 SiO₂ 浓度高时, 水镁石会继续反应生成蛇纹石^[12,57]:



温度约 350~400 °C, 橄榄处于稳定状态, 辉石优先蛇纹石化生成蛇纹石和滑石^[56,58]:



$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

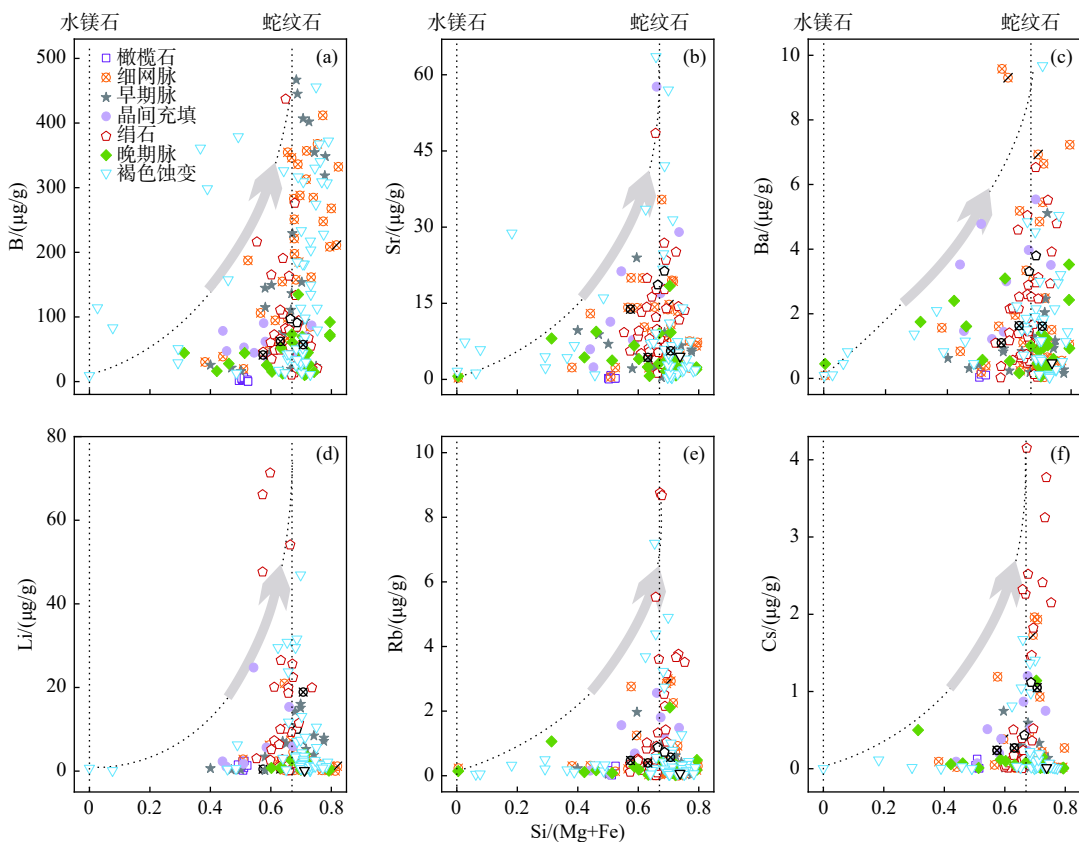
多期次的流体迁移导致多期蛇纹石化作用发生,从而形成多期次的脉,一般晚期脉以纯蛇纹石为主;随着蛇纹石化作用对流体的不断消耗,同时得不到新鲜流体的补充而逐渐接近枯竭形成水/岩比值大幅度降低的环境,如蛇纹岩泥火山通道,蛇纹石化常形成褐色的蚀变产物,主要是铁水镁石、铁镍硫化物等^[18,28]。

由于残余基性岩及超基性岩 FMEs 含量很低,与蛇纹石化产物差别较大,通过全岩元素分析方法获得的 FMEs 含量常低于蛇纹石化微区的 FMEs 含量,残余矿物较多的样品可能会掩盖局部特征造成较大误差,原位分析可以反映不同结构及不同蛇纹石化产物相应的元素含量^[18,24,28,43]。因此,对比角砾微区样品间 FMEs 的含量差异,可以更真实反映蛇纹石化产物类型、各期次产物及流体性质的差异。

角砾蛇纹岩的原位测量结果显示 B、Sr、Ba、Li、Rb、Cs 含量在次生结构中变化较大,但通常仍高于

原生橄榄石和辉石(图 6)。次生结构的产物以蛇纹石或蛇纹石水镁石共生为主,因此,用 $Si/(Mg+Fe)$ 的比值指示蛇纹石和水镁石的含量。随着 $Si/(Mg+Fe)$ 比值的升高, B、Sr、Ba、Li、Rb、Cs 含量升高,并在纯蛇纹石区域达到最高(图 6)。蛇纹石含量越高, FMEs 含量越高,说明蛇纹石化产物对蛇纹岩 FMEs 含量有一定影响。

橄榄石蚀变的蛇纹石(如网状脉、晶间充填等结构) B、Sr、Ba 含量和辉石蚀变的蛇纹石(绢石)相似,但绢石却具有更高的 Li、Rb、Cs 含量,说明蛇纹石中部分 Li、Rb、Cs 可能继承自辉石。喜马拉雅造山带蛇纹岩的原位结果也显示橄榄石蚀变的蛇纹石 B 含量和辉石蚀变的蛇纹石相似(约 50~200 $\mu\text{g/g}$),绢石结构中 Li 含量(2.79~17.85 $\mu\text{g/g}$)远高于橄榄石蚀变的蛇纹石(0.11~0.78 $\mu\text{g/g}$)。除此之外,橄榄石蚀变的蛇纹石 As、Sb 平均含量分别是辉石蚀变的 3.6 和 17.7 倍^[43],说明蛇纹石中部分 As、Sb 可能来自橄榄石。因此,原始矿物类型对蛇纹石化过程富集某些 FMEs 存在一定影响。



纯蛇纹石 $Si/(Mg+Fe) \approx 0.67$, 水镁石 $Si/(Mg+Fe) = 0$, 辉石 $Si/(Mg+Fe) > 1$

数据引自文献^[18,24,28],有修改

图 6 马里亚纳弧前蛇纹岩泥火山角砾蛇纹岩微区 B、Sr、Ba、Li、Rb、Cs 含量变化

Fig.6 Variations in abundance of B, Sr, Ba, Li, Rb, and Cs in different structures of serpentinite from the Mariana serpentinite mud volcanoes

4 结论与展望

(1)通过分析马里亚纳弧前物源深度逐渐增加的 5 座蛇纹岩泥火山发育的角砾蛇纹岩 FMEs 特征,认为角砾蛇纹岩 B、Sr、Ba、Li、Rb、Cs、As、Sb、Pb 元素均较亏损地幔发生不同程度的富集,主要受俯冲板片衍生流体的控制,不同泥火山角砾蛇纹岩的 FMEs 特征反映了板片衍生流体成分的系统性变化及板片俯冲演变过程。与海沟较近蛇纹岩泥火山对应的俯冲板片以蛋白石脱水为主,引起蛇纹石化作用的流体极富 B,略富 Li、Ba、Sr、Pb;与海沟较远的泥火山对应的俯冲板片主要为碳酸盐矿物分解和少量蚀变洋壳脱水及黏土矿物转化,引起蛇纹石化作用的流体富 Ba、Sr、Li、Rb、Cs;居于上述 2 类蛇纹岩泥火山之间的泥火山,对应俯冲板片主要为黏土矿物脱水及转化,引起蛇纹石化作用的流体以富集 B、Li、Rb、Cs、Ba 为特征。海水似乎只对角砾蛇纹岩的 B、Sr 元素有一定影响。此外,角砾蛇纹岩的 FMEs 同时受蛇纹石化产物和原岩矿物类型影响。

(2)蛇纹岩中 FMEs 的富集可以反演蛇纹石化过程的环境条件、流体特征、流体/岩石的相互作用等。而目前关于马里亚纳弧前蛇纹岩的数据较少,尤其是蛇纹岩微观结构中元素含量的数据,仍需要深入研究。蛇纹岩中亲铜性元素如 As、Sb、Pb 也呈现富集特征,但是它们从俯冲板片释放输入地幔楔的条件和释放量尚不清楚,且马里亚纳弧前泥火山蛇纹岩 As、Sb、Pb 含量数据也很少,尚不清楚这类元素在俯冲带环境中的循环机制。目前,已经认识到蛇纹岩泥火山 FMEs 富集特征及引起蛇纹石化作用的流体的一些规律,但同时也认识到蛇纹岩 FMEs 可以受到多期次引起蛇纹石化作用的流体的共同作用,如何进一步量化不同成分的流体对蛇纹岩 FMEs 的影响应该是今后的研究方向。

参考文献:

- [1] MEVEL C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2003, 335(10/11): 825-852.
- [2] 汪小妹,曾志刚,欧阳荷根,等.大洋橄榄岩的蛇纹岩石化研究进展评述[J]. *地球科学进展*, 2010, 25(6): 605-616.
- [3] 黄瑞芳,孙卫东,丁兴,等.基性和超基性岩蛇纹岩石化的机理及成矿潜力[J]. *岩石学报*, 2013, 29(12): 4336-4348.
- [4] MOHAMMADI N, AHMADIPOUR H, LENTZ D R, et al. Emplacement of serpentinites in the Chohar Gonbad-Gugher-Baft ophiolitic mélange, southeast Iran: examination of the mineral-chemical, petrologic, and structural features[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2016, 105(2): 537-555.
- [5] NAN J, KING H E, DELEN G, et al. The nanogeochemistry of abiogenic carbonaceous matter in serpentinites from the Yap Trench, western Pacific Ocean[J]. *Geology*, 2020, 49(3): 1-5.
- [6] 王先彬. 蛇纹石化作用与地球生命起源/演化的痕迹[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(2): 205-211.
- [7] MCCOLLOM T M, SEEWALD J S. Serpentinites, hydrogen, and life[J]. *Elements*, 2013, 9(2): 129-134.
- [8] 黄瑞芳,孙卫东,丁兴,等.橄榄岩蛇纹石化过程中氢气和烷烃的形成[J]. *岩石学报*, 2015, 31(7): 1901-1907.
- [9] PREINER M, XAVIER J, SOUSA F, et al. Serpentinization: connecting geochemistry, ancient metabolism and industrial hydrogenation[J]. *Life*, 2018, 8(41): 1-22.
- [10] DESCHAMPS F, GODARD M, GUILLOT S, et al. Geochemistry of subduction zone serpentinites: a review[J]. *Lithos*, 2013(178): 96-127.
- [11] DEBRET B, ALBERS E, WALTER B, et al. Shallow forearc mantle dynamics and geochemistry: new insights from IODP expedition 366[J]. *Lithos*, 2019(326/327): 230-245.
- [12] 吴凯,袁洪林,吕楠,等.蛇纹石化和俯冲带蛇纹岩变质脱水过程中流体活动性元素的行为[J]. *岩石学报*, 2020, 36(1): 141-153.
- [13] PARKINSON I J, PEARCE J A. Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana Forearc (ODP Leg 125): evidence for mantle melting and melt-mantle mnteraction in a Supra-Subduction Zone Setting[J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39(9): 1577-1618.
- [14] SAVOV I P, S G, RYAN J, et al. Geochemistry of serpentinite muds and metamorphic rocks from the Mariana Forearc, ODP sites 1200 and 778-779, South Chamorro and Conical Seamounts[J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 2005(195): 1-49.
- [15] FRYER P, WHEAT C G, WILLIAMS T, et al. Expedition 366 summary[C]//FRYER P, WHEAT C G, WILLIAMS T, et al. Mariana Convergent Margin and South Chamorro Seamount, Proceedings of the International Ocean Discovery Program. College Station: TX (International Ocean Discovery Program), 2018: 1-23.
- [16] DILEK Y, MOORES E M, ELTHON D, et al. Ophiolites and oceanic crust: new insights from field studies and Ocean Drilling Program[M]//FRYER P, LOCKWOOD J P, BECKER N, et al. Geological Society of America, 2000: 35-51.
- [17] FRYER, PATRICIA. Serpentinite mud volcanism: observations, processes, and implications[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2012, 4(1): 345-373.
- [18] ALBERS E, KAHL W A, BEYER L, et al. Variant across-forearc compositions of slab-fluids recorded by serpentinites: implications on the mobilization of FMEs from an active subduction zone (Mariana Forearc)[J]. *Lithos*, 2020(364/365): 1-20.
- [19] FRYER P, WHEAT C G, WILLIAMS T, et al. Mariana serpent-

- inite mud volcanism exhumes subducted seamount materials: implications for the origin of life[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society a Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2020, 378(2165): 1-28.
- [20] FRYER P, GHARIB J, ROSS K, et al. Variability in serpentinite mudflow mechanisms and sources: ODP drilling results on Mariana forearc seamounts[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(8): Q08014.
- [21] AGRANIER A, LEE C T A, LI Z X A, et al. Fluid-mobile element budgets in serpentinitized oceanic lithospheric mantle: insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California[J]. *Chemical Geology*, 2007, 245(3/4): 230-241.
- [22] PETERS D, BRETSCHER A, JOHN T, et al. Fluid-mobile elements in serpentinites: constraints on serpentinitisation environments and element cycling in subduction zones[J]. *Chemical Geology*, 2017(466): 654-666.
- [23] XIE Z, HATTORI K, DONG Y, et al. In situ characterization of forearc serpentinitized peridotite from the Sulu ultrahigh-pressure terrane: behavior of fluid-mobile elements in continental subduction zone[J]. *Geoscience Frontiers*, 2021, 12(4): 101-139.
- [24] JANOS K, THOMAS P, CARL S, et al. Geochemistry of ocean floor and forearc serpentinites: constraints on the ultramafic input to subduction zones[J]. *Journal of Petrology*, 2012, 53(2): 235-270.
- [25] HATTORI K H, GUILLOT S. Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge[J]. *Geology*, 2003, 31(6): 525-528.
- [26] SAVOV I P, RYAN J G, D'ANTONIO M, et al. Geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: implications for the elemental recycling at subduction zones[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6(4): 1-24.
- [27] SAVOV I P, RYAN J G, D'ANTONIO M, et al. Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: insights from geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana Forearc[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007, 112(9): 1-30.
- [28] KAHL W A, JONS N, BACH W, et al. Ultramafic clasts from the South Chamorro serpentinite mud volcano reveal a polyphase serpentinitization history of the Mariana forearc mantle[J]. *Lithos*, 2015(227): 1-20.
- [29] FRYER P AND MOTTL M. Lithology, mineralogy, and origin of serpentinite muds recovered from conical and torishima forearc seamounts: results of Leg 125 Drilling[J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 1992(125): 343-362.
- [30] JOHNSTON R M. Fluid-mobile trace element variability of serpentinites and entrained crustal rocks across the Mariana Forearc system [D]. Jampa: University of South Florida, 2019.
- [31] OAKLEY A J, TAYLOR B, FRYER P, et al. Emplacement, growth, and gravitational deformation of serpentinite seamounts on the Mariana Forearc[J]. *Geophysical Journal International*, 2007, 170(2): 615-634.
- [32] HULME S M, WHEAT C G, FRYER P, et al. Pore water chemistry of the Mariana serpentinite mud volcanoes: a window to the seismogenic zone[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(1): Q01X09.
- [33] FRYER P B, SALISBURY M H. 1. Leg 195 synthesis: site 1200—serpentinite seamounts of the Izu-Bonin/Mariana convergent plate margin (ODP Leg 125 and 195 drilling results) [J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 2006(195): 1-30.
- [34] D'ANTONIO M, KRISTENSEN M B. Serpentine and brucite of ultramafic clasts from the South Chamorro Seamount (ODP Leg 195, site 1200): inferences for the serpentinitization of the Mariana forearc mantle[J]. *Mineralogical Magazine*, 2004, 68(6): 887-904.
- [35] TAMBLYN R, ZACK T, SCHMITT A K, et al. Blueschist from the Mariana forearc records long-lived residence of material in the subduction channel[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 519(519): 171-181.
- [36] FRYER P, SABODA K L, JOHNSON L E, et al. Conical Seamount: SeaMARC II, Alvin submersible, and seismic reflection studies[J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 1990(125): 69-80.
- [37] 刘英俊. 元素地球化学 [M].北京: 科学出版社, 1984: 422-427.
- [38] SEYFRIED W E, DIBBLE W E. Seawater-peridotite interaction at 300 °C and 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(2): 309-321.
- [39] SALTERS V, STRACKE A. Composition of the depleted mantle[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2004, 5(5): 1-27.
- [40] BENTON L D, RYAN J G, SAVOV I P. Lithium abundance and isotope systematics of forearc serpentinites, Conical Seamount, Mariana forearc: insights into the mechanics of slab-mantle exchange during subduction[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5(8): Q08J12.
- [41] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568.
- [42] HATTORI K, TAKAHASHI Y, GUILLOT S, et al. Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(23): 5585-5596.
- [43] DESCHAMPS F, GUILLOT S, GODARD M, et al. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: timing of serpentinitization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones[J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(3/4): 262-277.
- [44] KELLEY K A, PLANK T, LUDDEN J, et al. Composition of altered oceanic crust at ODP Sites 801 and 1149[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4(6): 8910.

- [45] LAFAY R, DESCHAMPS F, SCHWARTZ S, et al. High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: example from the Piedmont zone of the western Alps[J]. *Chemical Geology*, 2013(343): 38-54.
- [46] BEBOUT G E. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 260(3/4): 373-393.
- [47] PLANK T. The chemical composition of subducting sediments [C]//HOLLAND H D, TUREKIAN K K. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 607-629.
- [48] RYAN J G, CHAUVEL C. The subduction-zone filter and the impact of recycled materials on the evolution of the mantle [C]//HOLLAND H D, TUREKIAN K K. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 479-508.
- [49] KASTNER M, SOLOMON E A, HARRIS R N, et al. Fluid Origins, Thermal Regimes, and Fluid and Solute Fluxes in the Forearc of Subduction Zones [M]//STEIN R, BLACKMAN D K, INAGAKI F, et al. *Developments in Marine Geology*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 671-733.
- [50] WHEAT C G, FOURNIER T, PAUL C, et al. Data report: IODP expedition 366 pore water trace element (V, Mo, Rb, Cs, U, Ba, and Li) compositions [C]//FRYER P, WHEAT C G, WILLIAMS T, et al. *Proceedings of the International Ocean Discovery Program*. 2018: 1-8.
- [51] YOU C F, CASTILLO P R, GIESKES J M, et al. Trace element behavior in hydrothermal experiments: implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 140(1/4): 41-52.
- [52] ALBERS E, BACH W, KLEIN F, et al. Fluid-rock interactions in the shallow Mariana forearc: carbon cycling and redox conditions[J]. *Solid Earth*, 2019(10): 907-930.
- [53] BENTON L D, RYAN J G, TERA F. Boron isotope systematics of slab fluids as inferred from a serpentine seamount, Mariana forearc [J]. 2001, 187(3/4): 273-282.
- [54] O'HANLEY. Serpentinites: records of tectonic and petrological history [M]//CHARNOCK H, DEWEY J F, CONWAY M S, et al. UK: Oxford University Press: 1996: 1-277.
- [55] EVANS B W, HATTORI K, BARONNET A. Serpentine: what, why, where? [J]. *Elements*, 2013, 9(2): 99-106.
- [56] ALLEN D E, SEYFRIED W E. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: an experimental study at 400°C, 500 bars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(8): 1531-1542.
- [57] FROST B R, EVANS K A, SWAPP S M, et al. The process of serpentinization in dunite from New Caledonia[J]. *Lithos*, 2013, 178(9): 24-39.
- [58] MCCOLLOM T M, BACH W. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(3): 856-875.

Enrichment and influencing factors of fluid-mobile elements in breccia serpentinite from serpentinite mud volcanoes in Mariana Forearc

CUI Caiying^{1,2}, TONG Hongpeng^{1,2*}, CHEN Linying^{1,2}, CHEN Duofu^{1,2}

(1 College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2 Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, Shanghai 201306, China)

Abstract: The serpentinite mud volcano is considered as a direct window into subduction in Mariana Forearc. Serpentinites in serpentinite mud volcano are rich in water and fluid-mobile elements, and an archive of information about serpentinized fluids, fluid/rock interactions, and element cycles in subduction zones. We reviewed the FME (fluid-mobile element) behaviors of breccia serpentinite collected from five serpentinite mud volcanoes that erupted from the Mariana subduction zone in gradually elevated depths (Yinazao, Fantangisña, Asut Tesoru, South Chamorro, and Conical). We summarized and compared the FME characteristics of breccia serpentinite samples from different mud volcanoes at different depths of the same mud volcano and from microsamples in the same block, aiming at uncovering the features and sources of the serpentinized fluids, and the formation mechanisms of the Mariana forearc serpentine mud volcanoes. The FME characteristics of breccia serpentinite from all five serpentinite mud volcanoes show enrichments compared with those in depleted mantle (DM): strong enrichments of B, Cs, and As (often over 100×DM (depleted mantle)), moderate enrichments of Li, Rb, and Sb (> 10×DM), and weak enrichments of Ba, Sr, and Pb (< 10×DM). The contents of B, Sr, Ba, and Pb are the highest in breccia serpentinite samples from shallow mud volcano and show a decreasing trend from shallow mud volcano to deep mud volcano. On the contrary, the contents of Li, Rb, Cs, As, and Sb show the opposite trend, and these elements are lowest in breccia serpentinite samples from the shallow mud volcano and increase gradually from shallow mud volcano to deep mud volcano. The systematic variation of FMEs of breccia serpentinite in the five different mud volcanoes indicates that subducted plate-derived fluid is the main serpentinized fluid of the breccia serpentinite. The plate-derived fluid and main serpentinized fluid of Yinazao that is close to the trench, are extremely rich in B and slightly rich in Li, Ba, Sr, and Pb that are originated from opal dehydration processes at subduction interface below 80 °C. The plate-derived fluids and the main serpentinized fluids of the farthest serpentinite mud volcanoes are rich in Ba, Sr, Li, Rb, and Cs that are mainly generated by carbonate mineral decomposition and certain altered oceanic crust dehydrated and clay-mineral transformed materials at subduction interface over 200 °C. The Fantangisña in a moderate distance away from the trench shows plate-derived fluids and serpentinized fluids that featured with enrichment of B, Li, Rb, Cs, and Ba, which should be resulted from clay mineral dehydration and transformation at subduction interface in temperature 80-200 °C. Samples in the upper 50 mbsf have the highest FME contents, indicating that seawater weathering has an effect on some FMEs, especially B and Sr. The contents of FME varied in different microstructures of the same breccia serpentine with the highest content in pure serpentine area, showing that serpentine products had a certain influence on FMEs. The contents of Li, Rb, and Cs in bastite are higher than those of the serpentine formed by olivine alteration, which proved that the original mineral types also had a certain influence on the enrichment of some FMEs.

Key words: fluid-mobile elements; breccia serpentinite; serpentinite mud volcano; Mariana Forearc