科学通报 2010 年 第 55 卷 第 7 期：579 ~ 588
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

山东临朐新生代地幔捕虏体中的流体/熔体包裹体：软流圈-岩石圈相互作用的信息

刘吉强, 陈立辉*, 倪培*

南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 地质流体研究所, 南京 210093
* 联系人, E-mail: chenlh@nju.edu.cn, peini@nju.edu.cn

2009-06-11 收稿, 2009-08-24 接受
国家自然科学基金(批准号: 40772035)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB403500)和国家自然科学创新群体基金(批准号: 40221301)资助项目

摘要 橄榄岩捕虏体中的流体(熔体)包裹体是研究地幔流体的最直接样品. 应用流体包裹体显微测温学和激光拉曼技术, 研究了山东临朐乔山地幔橄榄岩捕虏体中的各类流体(熔体)包裹体(早期富 CO_2 流体包裹体和碳酸盐熔体包裹体, 晚期富 CO_2 流体包裹体和硅酸盐熔体包裹体). 其中早期富 CO_2 流体包裹体多为高密度纯 CO_2 流体包裹体, 部分含有石墨, CO, N_2, 菱镁矿等多种杂质. 两期流体包裹体的最小捕获压力分别为 1.42 GPa 和 0.80 GPa. 由于碳酸盐熔体包裹体的寄主矿物主要是斜方辉石, 据此推测碳酸盐熔体的形成可能与 CO_2 流体和橄榄石、单斜辉石之间的反应有关. 富 CO_2 流体包裹体中杂质组分的多样性说明橄榄岩曾经经历与流体/熔体灌入有关的氧化还原反应. 乔山地幔捕虏体的流体(熔体)包裹体证据说明该区陆下岩石圈地幔曾经被软流圈来源的富 CO_2 流体/熔体所改造.

关键词
地幔流体
碳酸盐熔体
流体包裹体
地幔捕虏体
华北克拉通

地幔流体不仅影响着地幔中矿物相的稳定性, 还影响着地幔的流变特征, 控制着橄榄岩的部分熔融行为[1,2]. 地幔橄榄岩捕虏体中的流体包裹体可以提供关于地幔流体性质、物理化学条件的重要信息, 是研究地幔流体最直接的途径[3].

华北克拉通东部在显生宙经历了大规模的岩石圈转变(或减薄), 中生代以来该地区广泛的壳-幔相互作用和岩石圈-软流圈相互作用被认为与该过程有关[4~9]. 其中位于郯庐断裂附近的新生代碱性玄武岩中的橄榄岩捕虏体具有较饱满的成分特征, 代表新生的岩石圈地幔[9]. 由于岩石圈地幔介于地壳和软流圈地幔之间, 因此, 来自岩石圈地幔的橄榄岩捕虏体有可能记录着参与壳-幔相互作用和岩石圈-软流圈相互作用的流体和(或)熔体的信息. 激光拉曼原位分析[10,11]和分步加热气体质谱分析[12~17]结果显示, 中国东部(包括华北克拉通)地幔捕虏体中的流体包裹体与世界其他地区的地幔橄榄岩捕虏体中的流体包裹体一样, 主要由 CO_2 组成, 并含有少量的 H_2O, CO, H_2, CH_4, H_2S 等组分; C, O 和稀有气体同位素组成表明, 这些地幔流体来自软流圈地幔, 可能含有再循环地壳物质的信息[12,15,17]. 但是, 中国东部地幔流体的研究还很有限, 尤其是地幔捕虏体中流体成分特征与岩石圈演化之间的关系还需要进行深入的探讨. 本文对山东临朐乔山的饱满型地幔捕虏体中的流体(熔体)包裹体进行了详细的岩相学、显微测温学和激光拉曼分析, 以期获取包裹体所代表的地幔流体的化学成分, 了解不同类型包裹体的成因及其可能的相互关系, 探讨地幔流体的成分特征与华北克拉通

英文版见: Liu J Q, Chen L H, Ni P. Fluid/melt inclusions in Cenozoic mantle xenoliths from Linqu, Shandong Province, eastern China: Impli-cations for asthenosphere-lithosphere interactions. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-009-0622-4

岩石圈演化过程之间的可能联系.

1 地质背景和样品描述

华北克拉通是世界上最古老的太古代克拉通之一, 位于秦岭-大别-苏鲁超高压带和中亚造山带等显生宙造山带之间. 南北重力梯度带和郯庐断裂带是穿越其中的两个关键的南北向构造带. 地幔捕虏体证据表明, 南北重力梯度带以东地区在显生宙发生了岩石圈地幔的巨量减薄, 其中郯庐断裂位于岩石圈减薄的中心[7,18].

本文的研究区位于郯庐断裂山东段——沂沭断裂带西侧的昌乐-临朐新生代火山断陷盆地内. 在中新世盆地内主要发育有两期碱性玄武质岩浆活动, 分别发生在 21.7~15.8 Ma(牛山组)和 14.3~10.6 Ma(尧山组)[19]. 火山岩中除含有大量地幔橄榄岩捕虏体外, 还发育有大量歪长石、辉石、钛磁铁矿巨晶. 对该地区的地幔橄榄岩捕虏体的岩石地球化学和同位素研究显示, 该地区陆下岩石圈地幔主要为新生的岩石圈地幔[20,21]. 张宏福等人[22]在该地区新生代玄武岩中发现了大量的辉石捕虏晶, 辉石捕虏晶中含有大量与寄主岩无关的硅酸盐熔体包裹体, 他们认为这些辉石捕虏晶来自底侵辉石岩, 可能与该区中生代的壳幔相互作用有关.

本文研究的地幔橄榄岩捕虏体均采自尧山组的乔山火山口, 地理坐标为 36°33′23″N, 118°47′45″E (采样点见图 1). 地幔橄榄岩捕虏体主要为二辉橄榄岩, 并有少量方辉橄榄岩, 多为原变粒结构、镶嵌粒状结构及残碎斑结构. 乔山橄榄岩捕虏体常含黑色的辉石脉, 在手标本上与寄主玄武岩较难区分. 这种辉石脉主要由黑色的单斜辉石组成, 辉石中常含有各种岩浆成因的金属氧化物, 说明这种辉石岩脉可能与寄主岩浆的反应或结晶有关. 本文在岩石薄片观察的基础上, 选择没有辉石脉的捕虏体进行包裹体薄片制备.

2 流体包裹体岩相学特征

从采集的数十个乔山捕虏体中选出 7 个新鲜样品制备包裹体片, 从中挑选出包裹体发育丰富的两个样品进行包裹体测试研究. 根据镜下观察、显微测温学和激光拉曼光谱分析, 乔山地幔岩捕虏体中的流体包裹体可以分为两期 4 类: 早期富 CO_2 流体包裹体和早期碳酸盐熔体包裹体, 晚期熔体包裹体和晚期富 CO_2 流体包裹体. 本文中的早期包裹体是指随机(或孤立)分布的包裹体和晶内愈合裂隙中的包裹体, 晚期包裹体是指发育在后期穿晶裂隙内的包裹体. 下面对各类包裹体分别进行描述.

早期富 CO_2 流体包裹体在两种辉石和橄榄石中都有发育, 室温时多为单相(液相)(图 2(a)~(d)), 有时为两相, 另一相为气相(图 2(e))或固相(图 2(f)). 它们在晶内随机分布, 或分布在晶内愈合裂隙(图 2(a))或矿物边缘生长环带上 (图 2(c)), 呈球形(图 2(a)和(b))、椭球形(图 2(f))、管状(图 2(e))或负晶形(图 2(d)). 包裹体直径在 1~20 μm 之间.

早期碳酸盐熔体包裹体与早期富 CO_2 流体包裹体共生(图 2(g)), 在正交偏光下具有典型的极高双折射, 呈球形(或液滴状)随机成群分布在辉石颗粒中, 这种发育方式表明它们现在虽然是碳酸盐矿物, 但在捕获时最初为碳酸盐熔体[23]. 碳酸盐熔体包裹体有时被晚期流体包裹体切穿(图 2(g)).

晚期熔体包裹体多发育在橄榄石中, 辉石中也有少量发育, 室温下为多相(或两相), 由玻璃质熔体(Gl)±子晶(Dm)±液相 CO_2(L)±气相 CO_2(V)组成(图 2(h)), 沿矿物间的穿晶裂隙成群或串状分布(图 2(i)). 包裹体形态不规则, 呈串状、树枝状、长管状、椭圆状发育, 大小在 10~50 μm 之间.

晚期流体包裹体在橄榄石和辉石中都有发育, 室温下以暗色气/液单相或两相存在(图 2(h)), 常与晚期熔体包裹体共存在切穿矿物颗粒的愈合裂隙内, 有时发育在早期流体包裹体周围的微小愈合裂隙中(图 2(j)), 可能是由早期流体包裹体破裂并释放出的流体形成的. 包裹体形状发育不规则, 呈蠕虫状、管状、椭圆状等, 大小多在 1~20 μm 之间.

3 分析方法

包裹体实验均在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成. 在岩相学观察的基础上, 选取各类流体包裹体进行显微测温分析, 获得包裹体的相变温度, 再根据相变温度确定包裹体中流体的成分和捕获压力[24,25]. 测试所用仪器为 Linkam THMS 600 型冷热台, 测定温度范围为−196~600℃. 在<0℃和 0~40℃范围, 测试精度分别为±0.2℃和±1.0℃. 最后, 根据测温数据, 选择适当的状态方程, 使用 Flincor 程序[27]来计算每个包裹体密度, 并获得每组包裹体中的最高密度包裹体和最低密度包裹体

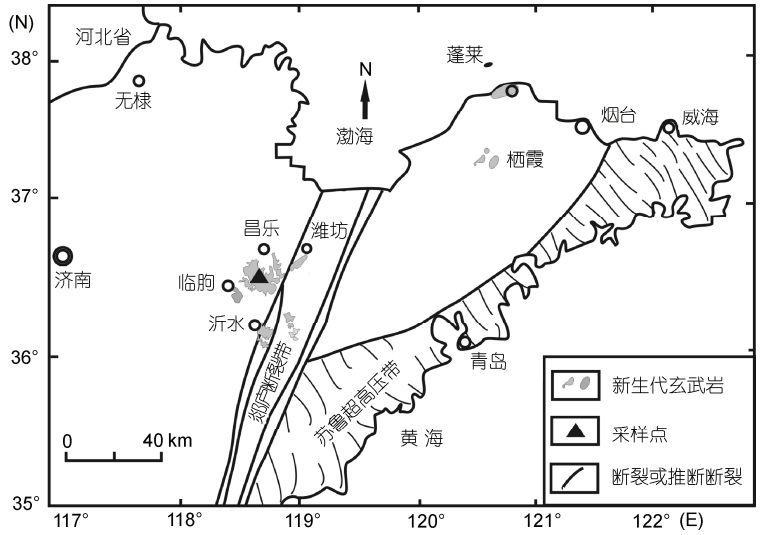

图 1　样品采集点位置示意图

据罗丹等人[27]修改

的等容线.

对与流体包裹体共生的晚期多相熔体包裹体进行了高温均一化实验, 实验所用仪器是配有 LEICA 光学显微镜的 Linkam TS1500 型高温热台, 温度测定范围为 25~1500℃. 在≤600℃, 600~1000℃和 1000~1500℃的不同温度区间, 精度分别为±2℃, ±5℃和±8℃.

选择代表性包裹体进行激光拉曼光谱测试来分析包裹体气、液相和包裹体内矿物成分. 实验仪器为英国 Renishaw 公司 RM2000 型激光拉曼探针. 实验条件如下: 温度 25℃, Ar^+激光器(514 nm), 风冷, 狭缝宽 50 μm, 光栅 1800, 积分时间 30~60 s, 扫描次数两次. 利用气体的拉曼特征峰面积值和相应气体的拉曼量化因子[28]计算出流体包裹体中挥发分的摩尔相对百分含量.

4　结果

4.1　包裹体显微测温学

(ⅰ) 低温显微测温. 对富 CO_2 流体包裹体进行了低温显微测温, 冷冻后的包裹体在加热回温过程中出现两次相转变: 一次是三相点温度(–56.6℃)附近 CO_2 固体的熔化消失, 另一个是均一温度时 CO_2 气相或液相消失. 显微测温结果见图 3 和表 1.

早期 CO_2 流体包裹体的熔点温度(T_m)在–61.1~–56.6℃之间(图 3(a)), 均一温度(T_h)分布在–49.2~ 29.6℃之间; 而晚期 CO_2 流体包裹体的熔点温度(T_m)在–60.3~–56.6℃之间, 均一温度(T_h)在–9.8~30.5℃之间(表 1). 早期流体包裹体 T_m 的范围要比晚期流体包裹体广. 在 T_h 频率直方图中, 早期流体包裹体的均一温度明显分为两个区间: <–40℃和>–20℃(图 3(b)), 其中高温区间刚好与晚期包裹体的均一温度区间一致. 两期包裹体对应计算得到的 CO_2 密度分别为 0.66~1.15 和 0.22~0.98 g/cm^3.

部分包裹体 CO_2 熔点温度(–61.1~–56.6℃)较之纯 CO_2 三相点温度(–56.6℃)偏低, 该现象说明包裹体内除含有 CO_2 之外, 还含有三相点温度低于–56.6℃的组分, 如 H_2S, N_2, CO 等气体. 这在我们的激光拉曼光谱测试中得到了进一步确认.

(ⅱ) 高温均一化实验. 对晚期多相熔体包裹体的高温均一化实验显示, 熔体包裹体在 600℃开始熔融, 大部分子晶在 900~1100℃开始熔融. 当温度达到 1150~1250℃时, 气泡和子矿物消失, 熔体包裹体达到完全均一. 由于熔体包裹体的均一温度(T_h)可以近似认为是其捕获温度[25,29], 因此我们认为晚期熔体包裹体的形成温度在 1150~1250℃之间.

4.2　激光拉曼光谱

分别对各类流体包裹体、碳酸盐熔体包裹体进行了激光拉曼光谱测试. 结果显示, 乔山橄榄岩捕虏体中的流体包裹体主要为纯 CO_2 包裹体, 并含有少量



图 2 辉石和橄榄石中流体和熔体包裹体的显微照片

(a) 发育在单斜辉石晶体内愈合裂隙中的早期富 CO_2 流体包裹体(黑色虚线为愈合裂隙的走向, 白色虚线为矿物边界); (b) 高密度纯 CO_2 流体包裹体; (c) 斜方辉石中沿矿物颗粒边缘生长环带(白色箭头所指)分布的早期流体包裹体; (d)和(e) 分别是(c)中黑色箭头所指的单相、两相 N_2-CO-CO_2 流体包裹体的放大图; (f) 斜方辉石矿物中同一区域内发育有 C(石墨)-CO-CO_2 包裹体和 $MgCO_3$(菱镁矿)-CO_2 包裹体; (g) 早期 CO_2 流体包裹体(白色窄箭头所指)与碳酸盐熔体包裹体(黑色箭头所指)共生(白色宽箭头所指的是晚期沿愈合裂隙分布的流体包裹体); (h) 橄榄石矿物颗粒边缘成群分布的晚期流体包裹体和熔体包裹体; (i) 穿晶裂隙内的晚期流体/熔体包裹体(黑色虚线指愈合裂隙边界痕迹); (j) 早期流体包裹体(白色窄箭头所指)周围裂隙中的晚期包裹体(白色宽箭头所指). L, 液相 CO_2; V, 气相 CO_2; Gl, 玻璃熔体; Gr, 石墨; Mgs, 菱镁矿; Car, 碳酸盐熔体; Dm, 子晶; opx, 斜方辉石; cpx, 单斜辉石; ol, 橄榄石

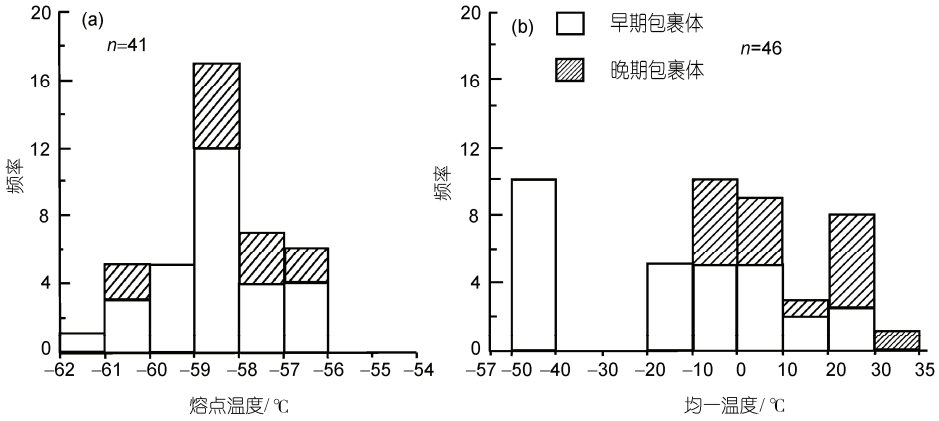

图 3　早期和晚期富 CO_2 包裹体的 CO_2 固体熔点温度(T_m)和均一温度(T_h)频率分布直方图

(a) CO_2 包裹体的固体的熔化温度-频率分布直方图; (b) CO_2 包裹体的均一温度-频率分布直方图

表 1　包裹体显微测温数据

包裹体类型	寄主矿物和产状	室温下包裹体相组合	T_m a)/℃	T_h b)/℃	ρ c)/g·cm^{-3}	T d)/℃	P e)/GPa
早期流体包裹体(30 f))	橄榄石、辉石中孤立、随机分布	多为单相	−61.1~−56.6	−49.2~29.6	0.66~1.15	1150~1250	0.29~1.42
晚期流体包裹体(16)	橄榄石、辉石中沿穿晶裂隙分布	单相或两相	−60.3~−56.6	−9.8~30.5	0.22~0.98		0.07~0.80
晚期熔体包裹体(12)	橄榄石、辉石中沿穿晶裂隙分布	多相或两相	—	1150~1250 g)	—	1150~1250	≥0.80

a) CO_2 包裹体的熔点温度; b) 均一温度; c) 包裹体内流体密度; d) 流体与矿物达到平衡的温度; e) 利用等容线法[24,25,32]估算的流体捕获压力; f) 括弧内为包裹体测试个数; g) 熔体包裹体内气泡或子晶消失的温度

含杂质的富 CO_2 包裹体, 杂质成分主要为 CO, N_2 和 H_2S, 这与其熔点温度低于−56.6℃的结果一致. 另外, 在与碳酸盐包裹体共生的 CO-CO_2 流体包裹体中发现了石墨晶体. 其中, 早期流体包裹体除了高密度纯 CO_2 包裹体外, 含杂质的包裹体可进一步分为 N_2-CO-CO_2 组合、C(石墨)-CO-CO_2 组合、(Mg, Ca)CO_3(碳酸盐)-CO_2 组合. 晚期流体包裹体主要是纯 CO_2 包裹体, 有时含少量 H_2S 杂质. 以下对各类流体(熔体)的激光拉曼光谱特征分别进行描述.

(ⅰ) N_2-CO-CO_2 流体包裹体. 此类包裹体的拉曼光谱中, 除在 1388 和 1285 cm^{-1} 处有强烈的 CO_2 振动峰外, 还在 2140 cm^{-1} 处检测到明显的 CO 峰(图 4(a)), 在 2329 cm^{-1} 位置处检测到 N_2 峰. 空气中大量的 N_2 可能影响对流体包裹体中 N_2 的测定, 采用 Andersen 等人[30]的方法直接测试空气中的 N_2, 结果显示空气中的 N_2 信号远远低于激光拉曼探针在此条件下的检测限, 因此拉曼光谱中 N_2 的信号来自于流体包裹体. 显微测温学结果显示, 这些包裹体与共生的纯 CO_2 流体包裹体一样具有较高的密度.

激光拉曼定量分析(表 2)显示, 这类包裹体含有~3.5 mol%的 CO 和~1.6 mol%的 N_2. 个别包裹体内的 CO_2 含量仅为 95.8 mol%, 这与 CO_2 固相熔点降低到−61.1℃一致.

(ⅱ) C(石墨)-CO-CO_2 流体包裹体. 此类流体包裹体不仅有 CO 峰(2139 cm^{-1}), 而且还有 1590 cm^{-1} 振动峰(图 4(b)), 这表明存在高温石墨. 石墨的信号不可能是包裹体外的物质引起的, 因为当把激光束移到周围的主矿物时, 石墨的信号消失. 同时, 石墨

表 2　单个含 CO 流体包裹体的激光拉曼定量分析数据 a)

包裹体编号	组成摩尔百分数/mol%			T_m/℃
	CO	N_2	CO_2	S+V→L+V
QS02X0102a2	3.2	—	96.8	−58.4
QS02X0101c2	3.4	—	96.6	−59.1
QS02X0101a3	3.5	—	96.5	−58.7
QS0102	1.6	0.7	97.7	−60.1
QS0104	2.6	1.6	95.8	−61.8

a) 数据为相对百分含量

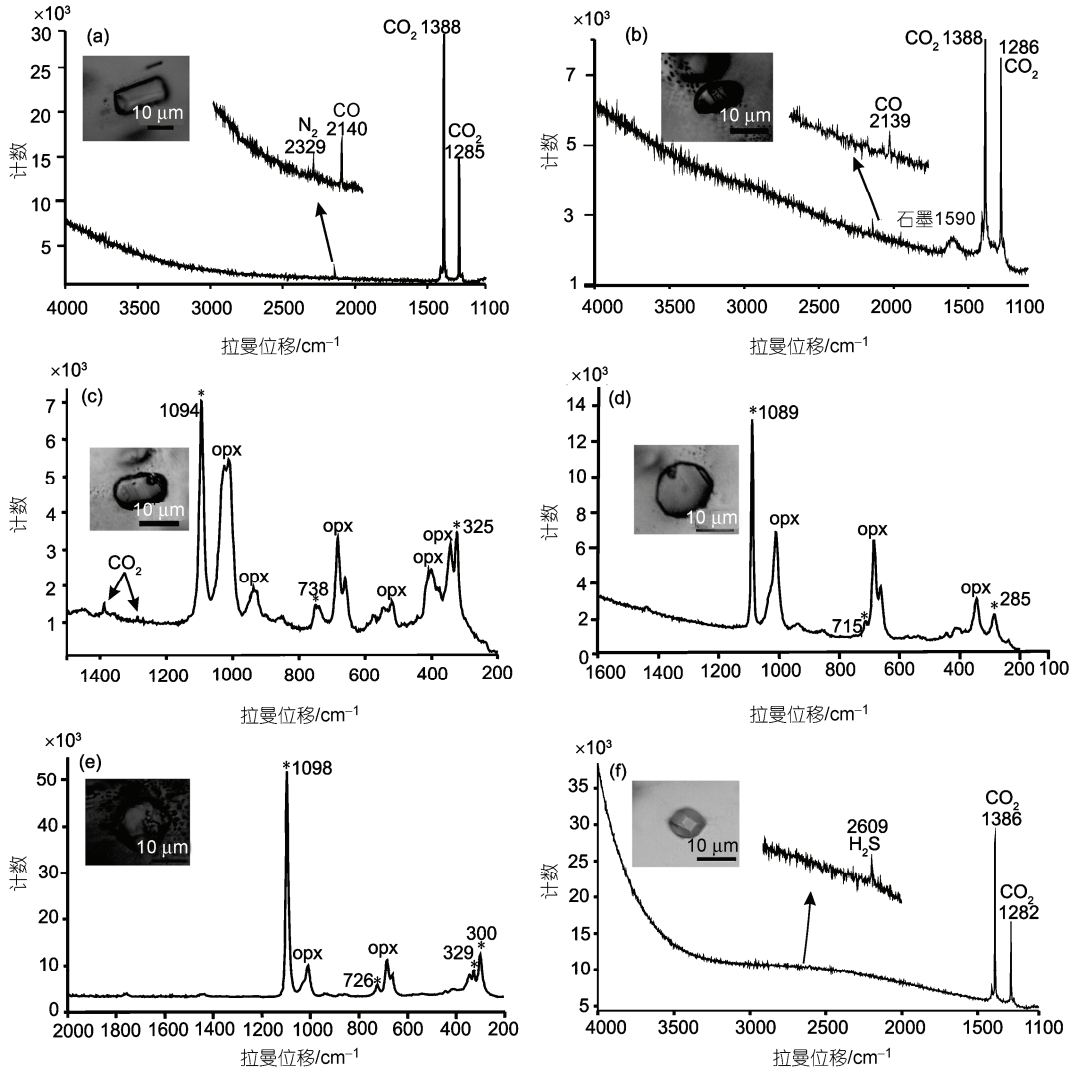

图 4 流体/熔体包裹体的激光拉曼光谱

(a) 斜方辉石中早期 N_2-CO-CO_2 流体包裹体的激光拉曼光谱; (b) C(石墨)-CO-CO_2 包裹体的激光拉曼光谱; (c) CO_2 流体包裹体内菱镁矿的激光拉曼光谱; (d) 流体包裹体内含 Mg 碳酸钙矿物的激光拉曼光谱; (e) 白云质碳酸盐熔体包裹体的激光拉曼光谱; (f) 单斜辉石中含 H_2S-CO_2 流体包裹体的激光拉曼光谱; 星号代表碳酸盐矿物的拉曼峰

信号也不可能来自样品上表面, 因为样品未喷碳, 而且分析仪器的聚焦能力在垂直方向上的分辨率可以达 10 μm 深度.

结晶完好的石墨晶体只在 1580 cm^{-1} 附近有一个非常强的拉曼峰, 如果石墨晶体有一定程度的结晶无序性, 那么会在 1350 cm^{-1} 附近有第二个振动峰[28]. 唯一的 1590 cm^{-1} 峰位(图 4(b))说明这种包裹体中所包含的石墨为高温有序结晶石墨.

(ⅲ) (Mg, Ca)CO_3(碳酸盐)-CO_2 流体碳酸盐包裹体和碳酸盐熔体包裹体. 含碳酸盐流体包裹体和碳酸盐熔体包裹体多产于斜方辉石中. 如图 2(f)所示, 图中左下方含碳酸盐矿物的流体包裹体与 C(石墨)-CO-CO_2 流体包裹体(图 2(f)右上角)共生, 它的拉曼光谱(图 4(c))在 1094, 738, 325 cm^{-1} 处的振动峰与菱镁矿的标准拉曼振动峰位相符, 因此图 2(f)中包裹体内的球形矿物为菱镁矿. 738 cm^{-1} 振动峰较宽的半高宽可能是由于微米尺度大小的菱镁矿结晶程度低, 或是受到主矿物斜方辉石在 736 cm^{-1} 附近 Si-O-Si 键振动峰[31]的影响. 另外, 我们根据在 1089, 715, 285 cm^{-1} 处的拉曼特征峰在富 CO_2 流体包裹体中鉴定出含 Mg 碳酸钙(图 4(d)). 单个碳酸盐熔体包裹体(图 2(g))在 1098, 726, 300 cm^{-1} 处的拉曼峰(图 4(e))是白

云石的特征峰, 其在 329 cm^{-1} 处的峰可能是熔体中含有少量菱镁矿成分造成的. 因此, 早期富 CO_2 流体包裹体中发现的碳酸盐矿物为菱镁矿和含 Mg 碳酸钙, 而碳酸盐熔体包裹体的原始成分介于白云石和菱镁矿之间.

(ⅳ) 晚期 H_2S-CO_2 流体和熔体包裹体. 拉曼光谱分析结果显示, 晚期包裹体流体中绝大多数为纯 CO_2, 少量流体中除了 CO_2 外还存在少量的 H_2S (图 4(f)), 这与显微测温学结果相符. 岩相学观察和高温测温学结果显示, 晚期熔体包裹体可能是与晚期流体同时形成的, 对此本文不做详细讨论.

综合结果显示, 早期包裹体主要是高密度 CO_2 流体包裹体和碳酸盐熔体包裹体, 其中 CO_2 流体中含有 N_2, CO, 石墨和碳酸盐等杂质. 晚期包裹体主要是硅酸盐熔体和中低密度的 CO_2 流体, 杂质仅有 H_2S. 根据晚期熔体包裹体的均一温度推测, 两期流体包裹体的捕获温度在 1150~1250℃之间.

5 讨论

5.1 富 CO_2 流体捕获的温压限定

假定与晚期 CO_2 包裹体共生的熔体包裹体的均一温度代表两类 CO_2 包裹体的捕获温度, 即 1200℃(取平均值), 根据等容线法[3,32]利用流体包裹体的密度计算出两类包裹体内部压力值分别为 0.29~1.42 GPa 和 0.07~0.80 GPa(表 1). 由于地幔捕虏体中的流体包裹体捕获后期可能在上升过程中受到不同过程(如包裹体的泄漏或爆裂、流体与寄主矿物的反应等)的影响[3], 因此根据一个流体包裹体组合测到的最大密度计算的压力值仅代表流体捕获的最小压力. 早期高密度 CO_2 流体捕获的最小压力为 1.42 GPa(对应深度为 47 km), 晚期 CO_2 流体包裹体形成的最小压力为 0.80 GPa(对应深度为 26 km). 这说明早期流体包裹体捕获于岩石圈地幔, 而晚期流体的捕获深度相对较浅(比如莫霍面附近).

5.2 流体包裹体中碳酸盐矿物的成因

地幔岩中 CO_2 流体包裹体内的碳酸盐常被解释为 CO_2 流体与寄主矿物间相互反应而形成的一种次生矿物组合[33]. 这种反应生成的矿物与寄主矿物的成分有关, 如菱镁矿只在斜方辉石中发育, 白云石(或富 Mg 碳酸钙)只在单斜辉石中发育. 在乔山橄榄岩中, 斜方辉石中的流体包裹体不仅有菱镁矿(图 4(c)), 还有富 Mg 碳酸钙(图 4(d)), 在单斜辉石中的流体包裹体中也有这两种碳酸盐. 因此, 流体包裹体中的碳酸盐矿物不是 CO_2 流体与寄主矿物间相互反应的产物, 而可能是包裹体形成时被捕获的.

5.3 碳酸盐包裹体的成因

地幔橄榄岩中的碳酸盐包裹体往往以白云质碳酸盐或菱镁矿成分为主, 通常认为这些包裹体代表地幔条件下已存的碳酸盐熔体[3]. 乔山样品中碳酸盐包裹体的球形(液滴状)(图 2(g))发育特征显示其最初捕获的为碳酸盐液体, 与其同期形成的高密度流体包裹体说明其来源深度在 47 km 以下. 碳酸盐熔体常被认为是地幔交代作用的重要介质[34~38]. 但是其易于和地幔围岩反应[36]或发生脱碳作用[39]而很难在地幔橄榄岩捕虏体中保存, 因此关于地幔碳酸盐质熔体的成因存在许多不同观点: (1) 含碳酸盐橄榄岩的部分熔融[34]; (2) 地幔中富硅碳酸盐熔体的不混溶作用[40,41]; (3) 硅酸盐-碳酸盐熔体/流体与橄榄岩之间的交代作用[42]. 虽然晚期 CO_2 流体包裹体与硅酸盐熔体包裹体共生, 但早期流体包裹体中未发现有硅酸盐熔体的发育, 说明早期未发生不混溶作用. 另外, 交代作用形成的富硅碳酸盐熔体/流体以富碱为特征[42], 与之相反, 乔山碳酸盐熔体以 Ca, Mg 碳酸盐为主. 含碳酸盐橄榄岩的部分熔融时会伴随富 Al, Na 质玻璃的发育[34], 而这种成分的玻璃却未在乔山橄榄岩中发现, 因此, 乔山地幔中的碳酸盐熔体也可能不是由含碳酸盐橄榄岩部分熔融产生的. 我们注意到早期碳酸盐熔体包裹体多在斜方辉石中发育, 说明碳酸盐熔体在斜方辉石结晶之前或结晶时就存在. 在上地幔条件下, 与碳酸盐熔体和斜方辉石同时相关的主要反应有[43,44]:

$$2Mg_2SiO_4(\text{橄榄石})+CaMgSi_2O_6(\text{单斜辉石})+2CO_2=4Mg_2Si_2O_6(\text{斜方辉石})+CaMg(CO_3)_2(\text{碳酸盐}), \quad (1)$$

$$2Mg_2SiO_4(\text{橄榄石})+2CO_2=Mg_2Si_2O_6(\text{斜方辉石})+2MgCO_3(\text{碳酸盐}). \quad (2)$$

当 CO_2 过剩时, 反应向生成斜方辉石和碳酸盐熔体的方向进行. 部分早期富 CO_2 流体包裹体沿斜方辉石生长环带发育(图 2(c))的现象说明 CO_2 参与了与斜方辉石生长有关的反应. 在这些反应中由于斜方辉石和碳酸盐都在反应的一侧, 所以碳酸盐是斜方辉石生长过程中捕获的, 这就解释了富 CO_2 流体包裹

体中碳酸盐与寄主矿物成分解耦的现象.

浅部地幔中的流体主要由 CO_2 组成, 这些 CO_2 主要是来自上地幔深部的碳酸盐熔体/矿物的脱碳作用[3]. 乔山橄榄岩中的部分斜方辉石同时含有早期富 CO_2 流体包裹体和碳酸盐熔体包裹体的现象说明, 由于 CO_2 过剩, 该区陆下岩石圈地幔中发生了消耗橄榄石(和单斜辉石)生成斜方辉石和碳酸盐熔体的反应. 如果这一推断正确的话, 那么就意味着这些新生饱满的尖晶石橄榄岩曾经经历软流圈来源的流体改造, 这一反应机制可能对华北克拉通中生代岩石圈巨量减薄具有一定的指示意义. 少量单斜辉石中碳酸盐熔体包裹体的发育可以解释为反应(1)向左发生.

5.4 复杂流体组分的成因及意义

世界范围内地幔捕虏体中的流体包裹体主要由 CO_2 组成[3], 虽然在这些富 CO_2 流体包裹体中发现了很多种类的杂质, 但很少有多种杂质在单个样品中共存的现象. 相对而言, 乔山地幔捕虏体中的早期流体组分比较复杂, 碳元素在这些流体包裹体中以零价(石墨)、二价(CO)和四价(CO_2 和碳酸盐)3 种价态共存. 来自古生代金伯利岩中金刚石的流体包裹体证据表明[45,46], 华北克拉通古生代岩石圈地幔中除了 CO_2 外, 还含有较多还原性流体组分, 如 CH_4, H_2S, NH_3, H_2 等, 说明古老的岩石圈地幔具有较低的氧逸度. 与古生代金刚石中流体包裹体的成分相比, 乔山地幔流体包裹体的成分(如 C-CO-CO_2)所反应的氧逸度明显增高, 暗示该区岩石圈地幔在显生宙发生大规模减薄的同时, 岩石圈地幔中流体的氧逸度也发生了明显的改变. 这一过程可以通过以下方式实现:

$$CH_4 + 2CO_2 = 2H_2O + C + 2CO, \quad (3)$$

$$C + CO_2 = 2CO. \quad (4)$$

华北地区发育有大量具有 OIB 地球化学特征的新生代碱性玄武岩(一般认为来源于地幔软流圈), 氧逸度在 FMQ 附近[47]. 软流圈地幔偏高的电导率说明软流圈地幔中含有一定量的碳酸盐熔体[48]. 在岩石圈减薄过程中, 必然伴随着软流圈地幔顶界的上升. 其中的碳酸盐将减压分解生成 CO_2[39]. 因此在岩石圈减薄背景下软流圈来源的流体以 CO_2 为主, 这种高氧逸度流体的上升必然与岩石圈地幔中氧逸度相对偏低的流体反应生成 C 和 CO 等杂质组分.

因此, 乔山橄榄岩捕虏体中早期碳酸盐熔体包裹体的发育和早期富 CO_2 流体包裹体组分的复杂性都是软流圈来源的流体改造岩石圈地幔的结果, 是岩石圈减薄背景下软流圈-岩石圈相互作用的反映. 晚期流体(熔体)由于捕获压力较低, 可能是橄榄岩捕虏体被寄主岩浆捕获后生成的, 是寄主岩浆上升过程中析出的流体(熔体)[49].

6 结论

山东乔山的二辉橄榄岩捕虏体中存在两期流体(熔体)包裹体: 早期主要为高密度 CO_2 流体包裹体和少量碳酸盐熔体包裹体, 晚期主要为低密度 CO_2 流体包裹体和少量硅酸盐熔体包裹体. 根据显微测温学数据推测, 两期 CO_2 流体包裹体的捕获温度为 1150~1250℃, 捕获最小压力分别为 1.42 和 0.80 GPa.

早期碳酸盐熔体包裹体与斜方辉石的发育关系表明, 碳酸盐熔体和斜方辉石可能是由富 CO_2 流体与地幔中其他硅酸盐矿物的反应形成的. 早期富 CO_2 流体包裹体中杂质成分的复杂性亦说明寄主矿物的成因可能与富 CO_2 流体的反应有关. 总之, 乔山地幔捕虏体中流体/熔体包裹体的成分特征是该区近期软流圈-岩石圈相互作用的结果.

致谢 丁俊英和张婷在激光拉曼分析测试中提供了帮助, 曾罡参与了野外考察, 在此一并表示感谢.

参考文献

1 Dasgupta R, Hirschmann M M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. Nature, 2006, 440: 659—662
2 Mierdel K, Keppler H, Smyth J R, et al. Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. Science, 2007, 315: 364—368
3 Andersen T, Neumann E R. Fluid inclusions in mantle xenoliths. Lithos, 2001, 55: 301—320
4 Zhang H F, Sun M, Zhou X H, et al. Mesozoic lithosphere destruction beneath the North China Craton: Evidence from major-, trace-element and Sr-Nd-Pb isotope studies of Fangcheng basalts. Contrib Mineral Petrol, 2002, 144: 241—253
5 周新华. 中国东部中、新生代岩石圈转型与减薄研究若干问题. 地学前缘, 2006, 13: 50—64

6 Menzies M A, Fan W M, Zhang M. Palaeozoic and Cenozoic lithoprobes and the loss of >120 km of Archaean lithosphere, Sino-Korean craton, China. In: Prichard H M, Alabaster T, Harris N B W, eds. Magmatic Processes and Plate Tectonics. Geol Soc London Spec Pub, 1993, 76: 71—81
7 Xu Y G. Thermo-tectonic destruction of the Archaean lithospheric keel beneath the Sino-Korean Craton in China: Evidence, timing and mechanism. Phys Chem Earth Part A-Solid Earth Geod, 2001, 26: 747—757
8 Xu Y G, Ma J L, Frey F A, et al. Role of lithosphere-asthenosphere interaction in the genesis of Quaternary alkali and tholeiitic basalts from Datong, western North China Craton. Chem Geol, 2005, 224: 247—271
9 Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, et al. Mineral chemistry of peridotites from Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic lithosphere: Constraints on mantle evolution beneath eastern China. J Petrol, 2006, 47: 2233—2256
10 Xia L Q, Xia Z C, Xu X Y. Fluids and melts in the upper mantle. Acta Geol Sin, 1999, 73: 330—340
11 樊祺诚, 刘若新, 彭礼贵. 我国东南沿海地区地幔流体性质及其意义. 科学通报, 1992, 27: 1584—1587
12 Zhang M J, Hu P Q, Niu Y L, et al. Chemical and stable isotopic constraints on the nature and origin of volatiles in the sub-continental lithospheric mantle beneath eastern China. Lithos, 2007, 96: 55—66
13 樊祺诚, 刘若新, 林卓然, 等. 中国东部地幔 CO_2 流体包裹体的碳同位素初步研究. 地球化学, 1996, 25: 264—269
14 刘刚, 王先彬, 文启彬. 张家口大麻坪碱性玄武岩内深源岩包体流体的碳同位素组成. 科学通报, 1998, 43: 2098—2101
15 Yang X Y, Zheng Y F, Liu D, et al. Chemical and carbon isotope composition of fluid inclusions on peridotite xenoliths and eclogite from eastern China: Geodynamic implication. Phs Chem Earth, 2001, 26: 705—718
16 马锦龙, 陶明信, 叶先仁. 山东临沭地区幔源矿物中的流体包和稀有气体地球化学研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35: 1019—1027
17 李延河, 李金城, 宋鹤壁, 等. 中国东部新生代玄武岩中幔源包体和高压巨晶的氦同位素研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2001, 31: 641—647
18 Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, et al. Mechanism and timing of lithospheric modification and replacement beneath the eastern North China Craton: Peridotitic xenoliths from the 100 Ma Fuxin basalts and a regional synthesis. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71: 5203—5225
19 刘若新, 陈文寄, 孙建中, 等. 中国新生代火山岩年代学与地球化学. 北京: 地震出版社, 1992. 1—43
20 Zheng J P, O'Reilly S Y, Griffin W L, et al. Nature and evolution of Cenozoic lithospheric mantle beneath Shandong peninsula, Sino-Korean craton, eastern China. Int Geol Rev, 1998, 40: 471—499
21 Zheng J P, Sun M, Zhou M F, et al. Trace elemental and PGE geochemical constraints of Mesozoic and Cenozoic peridotitic xenoliths on lithospheric evolution of the North China Craton. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 3401—3418
22 张宏福, Nakamura E, 张瑾, 等. 山东临朐新生代玄武岩携带的单斜辉石晶体中玻璃质熔体包裹体. 科学通报, 2006, 51: 1558—1564
23 Frezzotti M L, Peccerillo A. Diamond-bearing COHS fluids in the mantle beneath Hawaii. Earth Planet Sci Lett, 2007, 262: 273—283
24 Hollister L S, Crawford M L. Short course in fluid inclusions: Applications to petrology. In: Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, Vol.6, 1981. 304
25 Roedder E. Fluid Inclusions. In: Ribbe P H. Mineralogical Society of America. Washington D C: Book Crafters Inc, 1984. 644
26 Brown P E. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data. Am Mineral, 1989, 74: 1390—1393
27 罗丹, 陈立辉, 曾罡. 陆内强碱性火山岩的成因: 以山东无棣大山霞石岩为例. 岩石学报, 2009, 25: 311—319
28 Burke E A J. Raman microspectrometry of fluid inclusions. Lithos, 2001, 55: 139—158
29 Roedder E. Geobarometry of ultramafic xenoliths from Loihi Seamount, Hawaii, on the basis of CO_2 inclusions in olivine. Earth Planet Sci Lett, 1983, 66: 369—379
30 Andersen T, Burke E A J, Neumann E R. Nitrogen-rich fluid in the upper mantle: Fluid inclusions in spinel dunite from Lanzarote, Canary Islands. Contrib Mineral Petrol, 1995, 120: 20—28
31 Huang E, Chen C H, Huang T, et al. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. Am Mineral, 2000, 85: 473—479
32 刘吉强, 倪培, 丁俊英, 等. 江苏六合地区上地幔流体 P-T 条件的限定: 流体包裹体证据. 岩石学报, 2007, 23: 2069—2078
33 Frezzotti M L, Andersen T, Neumann E R, et al. Carbonatite melt-CO_2 fluid inclusions in mantle xenoliths from Tenerife, Canary Islands: A story of trapping, immiscibility and fluid-rock interaction in the upper mantle. Lithos, 2002, 64: 77—96
34 Ionov D A, Dupuy C, O'Reilly S Y, et al. Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: Implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism. Earth Planet Sci Lett, 1993, 119: 283—297
35 Yaxley G M, Green D H, Kamenetsky V S. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere. J Petrol, 1998, 39: 1917—1930
36 Green D H, Wallace M E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts. Nature,1988, 336: 459—462
37 Hauri E H, Shimizu N, Dieu J J, et al. Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle. Nature, 1993,

365: 221—227
38 Kamenetsky M B, Sobolev A V, Kamenetsky V S, et al. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle. Geology, 2004, 32: 845—848
39 Canil D. Experimental study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths. Geology, 1990, 18: 1011—1013
40 Schiano P, Clocchiatti R, Shimizu N, et al. Cogenetic silica-rich and carbonate-rich melts trapped in mantle minerals in Kergulen ultramafic xenoliths: Implications for metasomatism in the oceanic upper mantle. Earth Planet Sci Lett, 1994, 123: 167—178
41 Frezzotti M L, Touret J L R, Lustenhouwer W J, et al. Melt and fluid inclusions in dunite xenoliths from La Gomera, Canary Islands: Tracking the mantle metasomatic fluids. Eur J Mineral, 1994, 6: 805—817
42 Schrauder M, Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 761—771
43 Yaxley G M, Green D H. Experimental reconstruction of sodic dolomitic carbonatite melts from metasomatised lithosphere. Contrib Mineral Petrol, 1996, 124: 359—369
44 Yaxley G M, Crawford A J. Green D H. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. Earth Planet Sci Lett, 1991, 107: 305—317
45 郑建平. 金刚石中流体包裹体的研究. 科学通报, 1994, 39: 253—253
46 杜乐天. 地幔流体与软流层(体)地球化学. 北京: 地质出版社, 1996. 466
47 张毅刚, 鄂莫岚. 中国东部新生代玄武岩及其地幔包体的氧逸度. 岩石学报, 1994, 10: 161—170
48 Gaillard F, Malki M, Iacono-Marziano G, et al. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. Science, 2008, 322: 1363—1365
49 Ertan I E, Leeman W P. Fluid inclusions in mantle and lower crustal xenoliths from the Simcoe volcanic field, Washington. Chem Geol, 1999, 154: 83—95

·动 态·

利用三齿吡啶脲全或半包夹硫酸根离子

阴离子在生命科学、医药、催化及环境化学等领域具有重要作用, 对阴离子的识别、检测和分离研究越来越引起人们的关注. 但相对阳离子而言, 阴离子配位化学的认识还处于起步阶段. 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室吴彪研究组与合作者, 设计了系列含脲基团的阴离子受体, 其中三齿吡啶脲可通过氢键饱和状态的模式 2:1 包夹硫酸根离子. 他们又通过调节阳离子尺寸及形成氢键的能力并利用二级配位效应, 实现了受体与硫酸根的 1:1 结合. 阴离子竞争实验证明硫酸根可选择性析出. 他们并应用固体堆积方式和氢键作用方式对阴离子配位模式给出了合理解释, 对于深刻理解硫酸根离子的结合模式和选择性分离具有重要的意义. 相关研究论文发表在 2009 年 11 月 2 日 *Inorganic Chemistry*, 48(21): 9959—10476 上.

(信息来源: 科学技术部《基础科学研究快报》)

碳纳米管/聚二炔纳米复合纤维的简易合成方法

有色材料如聚二炔可以响应温度、pH、化学信号或压力等广泛的环境刺激而改变颜色, 已被用于开发传感设备. 复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室彭慧胜研究组与合作者, 发明了一种合成碳纳米管/聚二炔纳米复合纤维的简易方法. 新合成的纤维可以迅速而可逆地应答电流变化, 产生的颜色变化可以被裸眼观察到. 这些复合纤维还可响应其他刺激并发生颜色变化, 如可在很小拉伸导致的应力诱导下产生色差. 这种电色纳米复合纤维在传感领域将有广泛的应用. 相关研究论文发表在 2009 年 11 月 *Nature Nanotechnology*, 4(11): 38—741 上.

(信息来源: 科学技术部《基础科学研究快报》)