科 学 通 报
第 42 卷 第 16 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 8 月

【特邀论文】

透辉石的激光探针 ICP 质谱分析及其深部地质意义

陈绍海①② 周新华① S. Y. O'Reilly② W. L. Griffin②
张国辉① M. Zhang②

(①中国科学院地质研究所岩石圈开放实验室，北京 100029；②GEMOC, School of Earth Sciences, Macquarie University, Sydney 2109, Australia)

摘要 第三纪汉诺坝玄武岩中含有大量的橄榄岩类捕虏体，通过激光探针 ICP 质谱对其组成矿物透辉石的分析，揭示了华北克拉通北缘岩石圈地幔的总体亏损特征和不均一性，指出岩石的部分熔融程度对透辉石的稀土元素组成特征的影响，提出复合捕虏体形成于上地幔内部的应力作用，而非后期地幔流体的交代作用.

关键词 橄榄岩类捕虏体 激光探针 透辉石 微量元素组成

位于华北克拉通北缘的第三纪汉诺坝玄武岩以含大量的橄榄岩类捕虏体著称[1]，这类捕虏体通常被当作是大陆岩石圈地幔的代表性岩石，其中最为常见的是由橄榄石、透辉石、斜方辉石和尖晶石组成的尖晶石二辉橄榄岩，其构造样式多种多样，既可呈均匀块状，也可与辉石岩脉体构成条带状的复合捕虏体. 尖晶石二辉橄榄岩中的稀土元素总量很低(通常 $<10\ \mu g/g$)，常规的 X 射线荧光光谱(XRF)和 ICP 光谱(ICP-AES)分析的较低灵敏度难以满足要求，而以溶液样品作为分析对象的 ICP 质谱(ICP-MS)则有需要宏量样品(如 100 mg)、易受污染、分析周期长且费用高等缺点. 研究表明，尖晶石二辉橄榄岩中的大部分(>80%)稀土元素均集中于在矿物组成中不到 10% 的透辉石中，而且在大多数情形下，透辉石的稀土元素组成能反映全岩的稀土元素组成[2]. 但以溶液样品作为分析对象的 ICP-MS 对透辉石的分析除了有以上缺点之外，还要求矿物分离的纯度；而近年来发展起来的激光探针 ICP-MS 技术以可直接分析固体样品、污染少、分析快(<5 min/点)、费用低又不牺牲分析灵敏度等为特色，正得到越来越广泛的应用[3, 4] 1). 本文报道了激光探针 ICP-MS 对汉诺坝玄武岩中尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中的透辉石的分析结果，并据此讨论了尖晶石二辉橄榄岩和复合捕虏体的成因以及华北克拉通北缘上地幔的性质.

1 样品处理及分析方法

从每个尖晶石二辉橄榄岩样品中选择 5～15 个粒径较大的透辉石颗粒，通过塑料熔胶固定，再经抛光使每个颗粒都露出一个平整的表面. 样品先经电子探针分析(CAMECA SX50 型，15 kV，20 nA，束斑直径约 3 μm)，以获得透辉石的主量元素组成，然后移至附有 Continuum Surelite I 型 Nd: YAG 激光器的 Perkin-Elmer Sciex ELAN 5100 型 ICP-MS 上进行分析测

1) Norman M D, Pearson N J, Sharma A, et al. Quantative analysis of trace elements in geological materials by Laser Ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses, 1996

试. 激光器的基本波长为 1 064 nm(红外),通过倍频晶体产生紫外激光,分析时采用脉冲工作模式,频率为 20 Hz. 激光束的束斑直径约为 30 μm,能量约为 4 mW,样品的空间分辨率≤50 μm. ICP-MS 对不同元素的检测限不同,可从≤2 μg/g(Ni)变化至≤50 ng/g(部分 REE, Th 和 U)[1)],选区通过普通光学显微镜实现. 分析过程中以 NIST 610 玻璃作为标样,分析精度及准确度介于 2%～5%之间,计算稀土元素和微量元素的含量时以透辉石中的 CaO 含量作为内标. 电子探针和激光探针 ICP-MS 分析均在澳大利亚 Macquarie 大学完成.

2 结果和讨论

在所分析的 17 个样品中,其中有 6 个分别选自 3 个复合捕虏体的橄榄岩主体和辉石岩脉体. 每个样品均分析了 5 个以上的透辉石颗粒,同一样品的不同透辉石颗粒之间不存在成分差别,因此本文以平均值代表透辉石的微量元素含量(表 1). 如果某次分析中的某些元素的实测值明显低于这些元素的检测限,则认为该分析结果不理想而不参与平均值计算;如果某元素的实测值略低于检测限,则以检测限值参与平均值计算. 因此,虽然表 1 中的某些数据表示为低于某些值,但实测值与这些值很接近.

电子探针分析结果表明来自尖晶石二辉橄榄岩以及复合捕虏体的主体和脉体的单斜辉石均属透辉石,其 Cr/(Cr+Al)比值介于 0.040～0.152 之间. 激光探针 ICP-MS 分析表明,这些透辉石大多具轻微亏损 LREE 的特征(图 1),球粒陨石标准化后的稀土配分曲线呈左倾型,并且具富集 U、亏损 Nb 的特征. 这与世界上典型的尖晶石二辉橄榄岩捕虏体的微量元素特征相一致,Jochum 等[5]据此认为大陆岩石圈地幔并不富集 Nb,从而无法补偿大陆壳和岛弧玄武岩中的 Nb 亏损,因此必有另外的富集 Nb 的源区来补偿岩石圈地幔和地壳中的 Nb 的亏损. 本研究中唯一富集 LREE 的样品(DM44)具轻微右倾型的稀土配分曲线,并且也存在亏损 Nb 的现象,但无 U 的相对富集,该样品也是唯一的 Th/U 比值大于 1 的样品. 在全岩化学成分、矿物组成和透辉石的主要成分等方面,含 LREE 亏损型和 LREE 富集型透辉石的捕虏体之间并无系统差别[2)]. 亏损型和富集型样品中的透辉石在 HREE 和相容元素的含量上几乎相同,只是与 LREE 富集特征相一致,后者的 Sr, Zr 和 Hf 等元素的含量较高. 透辉石中相对亏损 Nb 等不相容元素以及 LREE 和 HREE 的分异,表明这些捕虏体很可能经历了一定程度的部分熔融作用. 但是,LREE 亏损型透辉石中 U 相对于 Th 等其他不相容元素的富集现象并不是部分熔融作用的结果,造成这种现象的可能原因是 U 的较强的地球化学活动性,从而易受寄主玄武岩浆和蚀变作用的影响,而相同的后期历史也使得 LREE 亏损型和 HREE 富集型透辉石具相似的 U 含量. 尖晶石二辉橄榄岩中透辉石的微量元素组成特征,反映了第三纪时汉诺坝地区上地幔总体上的亏损状态,个别富集 LREE 的样品则暗示了地幔交代作用的存在,并指示了该区上地幔内存在一定的不均一性,这一结果与文献[2, 6]的研究相一致.

虽然尖晶石二辉橄榄岩是最接近原始地幔成分的上地幔岩石,但其成分表明它是原始地幔经历较低程度部分熔融后的残留物[5,7][3)]. 尖晶石的 Cr/(Cr+Al)比值是反映岩石部分熔

1) 见 1707 页脚注

2) 陈绍海. 华北克拉通北缘下地壳-上地幔的组成与结构及壳幔相互作用. 中国科学院地质研究所博士论文, 1996

3) Boyd F R. Origins of peridotite xenoliths: major element considerations. Submitted to In: G, Ranalli, et al, eds. High Pressure and High Temperature Research on Lithosphere and Mantle Materials, 1996

表 1　橄榄岩类捕虏体中透辉石的端元成分及微量元素组成(单位:μg/g)[a)]

样品号	DM1(1)H	DM1(1)V	DM4H	DM4V	DM5	DM32	DM33	DM42	DM43	DM44	DM45	DM54	DM55H	DM55V	DM56	DM62	XM22
分析数	8	7	7	6	8	3	5	6	8	6	5	4	7	6	13	7	8
Sc	66.17	61.38	71.35	72.29	67.93	64.34	76.75	64.80	72.24	75.53	62.06	68.80	73.56	72.34	78.21	51.79	68.20
Ti	1292	1403	2143	2516	1588	3993	2495	2890	2185	2360	4804	3060	2022	2248	2561	4891	2007
V	251.1	251.1	261.3	276.2	258.2	277.4	261.8	266.2	260.9	268.6	282.5	243.6	257.1	264.2	257.4	283.2	259.4
Co	22.17	22.99	18.65	17.67	17.46	22.22	21.14	17.70	19.91	17.62	21.70	18.77	19.59	19.96	19.46	22.02	18.34
Ni	365.3	386.0	276.7	276.3	278.2	332.1	356.0	287.5	340.4	293.3	351.4	312.5	320.5	321.4	322.6	334.4	289.0
Ga	3.09	3.39	3.43	3.73	<4.24	5.15	3.29	<3.53	2.83	3.41	4.76	<3.81	<3.73	<3.33	<2.57	5.98	<3.39
Sr	51.99	52.20	37.28	33.72	34.31	80.40	67.31	58.34	51.72	196.87	71.46	68.29	43.17	41.79	68.91	70.85	48.14
Y	8.34	8.63	14.31	16.16	14.54	23.31	12.33	20.59	14.32	19.14	26.08	17.77	14.98	16.01	12.65	14.46	14.15
Zr	9.11	9.05	21.19	23.50	10.61	54.96	27.46	30.72	24.53	82.40	51.73	40.48	16.64	18.67	28.67	41.06	19.21
Nb	<0.45	<0.36	<0.25	<0.29	<0.46	<1.23	0.80	<0.25	0.73	1.12	0.45	<0.43	<0.39	<0.38	0.77	<0.61	<0.20
La	0.76	<0.74	0.55	<0.53	<0.61	1.71	<1.19	0.79	0.99	8.81	0.94	<0.83	<0.59	<0.57	1.26	0.77	0.68
Ce	2.45	2.62	1.91	1.78	<1.96	6.05	3.91	2.76	3.27	23.37	3.87	2.81	2.04	1.85	3.75	3.41	<2.19
Pr	0.57	0.63	0.46	0.47	<0.60	1.23	0.88	0.66	0.62	3.38	0.83	0.77	<0.56	0.50	<0.74	<0.95	<0.48
Nd	2.63	2.94	2.29	2.31	1.74	6.17	3.87	3.34	3.33	14.08	5.11	3.92	2.18	2.60	3.92	5.21	2.70
Sm	1.03	1.19	1.10	1.25	0.92	2.21	1.39	1.61	1.15	2.98	2.11	1.81	<1.23	1.20	1.44	2.19	1.20
Eu	<0.42	0.43	0.53	0.60	<0.55	0.90	<0.66	0.71	<0.50	0.95	0.97	<1.16	0.72	<0.57	0.60	<0.94	0.45
Gd	1.29	1.37	1.89	1.97	1.67	3.10	2.10	2.69	1.77	2.99	3.48	2.90	1.93	1.94	2.06	3.07	1.83
Tb	0.24	<0.28	0.34	0.45	0.38	0.61	0.37	0.47	0.35	0.50	0.57	0.58	0.39	0.38	<0.38	0.49	0.36
Dy	1.51	1.67	2.24	2.84	2.41	4.03	2.43	3.36	2.39	3.12	4.62	3.15	2.60	2.68	2.22	2.95	2.33
Ho	0.41	<0.35	0.58	<0.63	0.60	0.91	0.53	0.75	0.59	0.73	1.01	0.74	<0.66	0.62	<0.51	<0.60	0.54
Er	1.02	0.96	1.64	1.88	1.65	2.52	1.35	2.44	1.56	2.14	3.02	1.89	<1.75	1.79	1.34	1.43	1.55
Tm	0.19	0.17	0.26	<0.32	<0.33	<0.41	0.23	0.35	0.27	0.30	0.41	0.28	0.26	0.27	0.22	<0.18	<0.23
Yb	0.94	0.97	1.49	1.69	1.64	2.31	1.09	2.11	1.47	1.99	2.61	1.82	1.65	<1.60	<1.21	1.05	1.54
Lu	<0.18	<0.18	<0.25	0.26	0.28	0.38	<0.24	0.29	0.22	0.29	0.43	0.28	<0.32	0.26	0.18	<0.16	<0.22
Hf	<0.47	<0.46	<0.80	0.92	<0.43	1.77	0.80	0.97	0.87	1.90	1.61	1.32	0.68	0.73	1.01	1.39	0.57
Pb	<0.55	<0.44	<0.52	<0.78	<1.03	1.07	<0.83	<0.78	<0.50	<0.47	<0.83	<0.64	<0.99	<1.22	<0.44	<1.01	<0.47
Th	<0.13	<0.13	<0.09	<0.37	<0.12	<0.15	<0.12	<0.06	<0.09	0.76	<0.09	<0.09	<0.09	<0.17	<0.16	<0.08	<0.10
U	<0.30	<0.20	<0.34	<0.70	<0.88	<1.21	<0.82	<0.18	0.18	<0.25	<0.21	<1.00	<1.24	<0.93	<0.27	<0.29	<0.41
ΣREE	13.61	14.51	15.52	16.98	15.32	32.53	20.23	22.33	18.47	65.62	29.99	22.93	16.89	16.82	19.83	23.40	16.29
La/Yb	0.81	0.76	0.37	0.32	0.37	0.74	1.09	0.37	0.67	4.43	0.36	0.46	0.36	0.36	1.04	0.73	0.44
Wo/%	45.6	46.1	48.5	49.1	49.0	45.8	47.0	48.6	46.6	47.6	45.9	46.3	46.3	46.9	47.2	45.9	48.9
En/%	49.9	49.4	47.4	47.0	47.2	48.8	49.2	47.3	49.3	48.1	48.6	48.8	49.3	48.7	49.0	48.3	46.9
Fs/%	4.5	4.4	4.1	3.9	3.8	5.3	3.8	4.1	4.0	4.3	5.5	4.9	4.4	4.5	3.8	5.8	4.2
Cr/(Cr+Al)	0.141	0.152	0.122	0.068	0.113	0.056	0.131	0.100	0.121	0.085	0.040	0.104	0.096	0.096	0.130	0.049	0.129

a) 样品号中 H 代表复合捕虏体的橄榄岩主体, V 代表辉石岩脉体

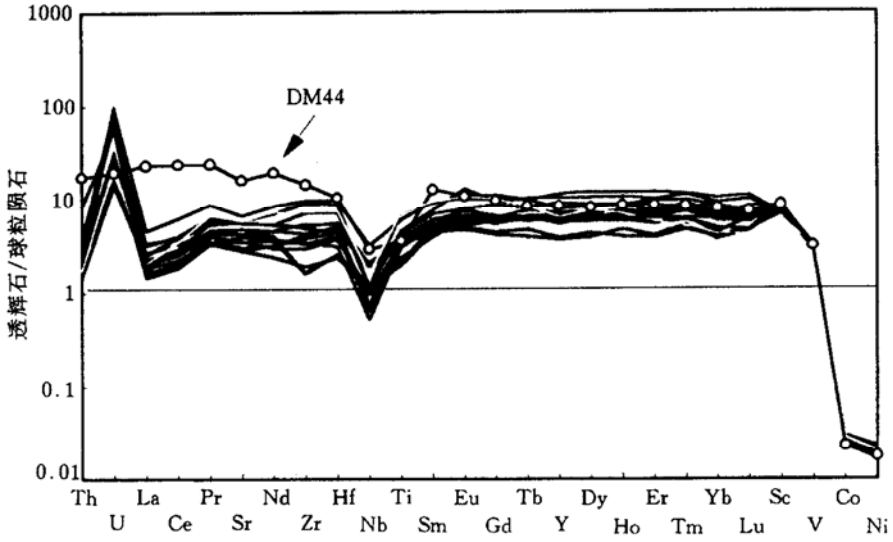


图 1 橄榄岩类捕虏体中透辉石的微量元素配分蛛网面

融程度的一个参数,尖晶石的 Cr/(Cr + Al)比值越大,反映岩石的部分熔融程度也越高[8]. 实际上,透辉石的 Cr/(Cr + Al)比值也具相同的指示意义,图 2 显示随着透辉石的 Cr/(Cr + Al)比值的增大即部分熔融程度的增高,透辉石中稀土元素总量减小. 所有亏损 LREE 的透辉石之间具良好的相关性,但唯一的 LREE 富集型样品(DM44)却显示了与它们的趋势格格不入的特点,因此样品 DM44 可能遭受了与其他样品不同的地质作用或来自于不同的地幔源区.

汉诺坝玄武岩中的复合捕虏体曾被当作是地幔流体交代作用的产物[2]. 根据激光探针 ICP-MS 对来自橄榄岩主体和辉石岩脉体的透辉石的分析结果,同一复合捕虏体中,主体和脉体中的透辉石在稀土元素组成上没有差别(图 3),电子探针对透辉石的主量元素分析也已显

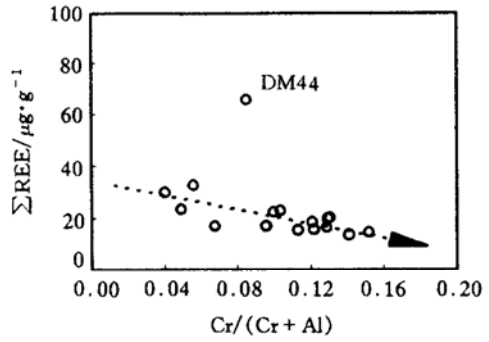


图 2 透辉石中 Cr/(Cr + Al)比值和∑REE 含量的相关性以及与捕虏体部分熔融程度的关系
箭头指示捕虏体部分熔融程度增高

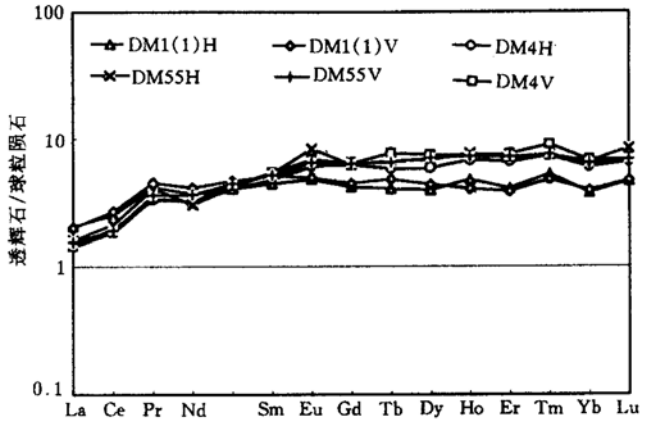


图 3 复合捕虏体的橄榄岩主体(H)和辉石岩脉体(V)中透辉石的稀土元素配分形式

示两者在成分上的一致性. 更重要的是来自辉石岩脉体的透辉石均呈相对亏损 LREE 的特点,这与后期流体往往富集 LREE 的特征并不一致;此外,所有复合捕虏体中均不存在物质自脉体向主体扩散的岩相学证据;而唯一含富集 LREE 的透辉石的捕虏体也不是含辉石岩脉体的复合捕虏体. 种种事实表明,汉诺坝玄武岩中的复合捕虏体并不象通常所认为的那样是后期流体交代的产物,而应该是上地幔内部应力作用的产物. 无论是复合捕虏体中的透辉石,还是均匀块状尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中的透辉石,其平均粒径明显小于橄榄石和斜方辉石,这可能正是透辉石易于在定向应力作用之下集中成条带的原因.

3　结论

(1) 以汉诺坝地区为代表的华北克拉通北缘的上地幔总体上呈亏损特征,但局部具富集地幔的特点,反映了该区上地幔存在一定的不均一性.

(2) 随着尖晶石二辉橄榄岩的部分熔融程度的增高,透辉石的 Cr/(Cr + Al)比值增大,而 REE 总量则减小.

(3) 汉诺坝玄武岩中的复合捕虏体并非是后期地幔流体交代作用的产物,形成复合捕虏体的动力更可能是地幔内部的应力作用.

致谢　样品分析得到了澳大利亚 Macquarie 大学 N. Pearson 和 A. Sharma 的帮助,工作过程中得到了李继亮研究员的指导和鼓励,野外期间得到了刘若新研究员和冯家麟教授的指导和帮助,作者表示感谢. 本工作为国家自然科学基金(批准号:49272097)资助项目.

参　考　文　献

1　冯家麟, 谢漫泽, 张 红, 等. 汉诺坝玄武岩及其深源包体. 河北地质学院学报, 1982, (1): 45～63

2　Song Y, Frey F A. Geochemistry of peridotite xenoliths in basalt from Hannuoba, eastern China: Implications for subcontinental mantle heterogeneity. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 55: 3 697～3 708

3　Chenery S, Cook J M, Styles M, et al. Determination of the three-dimensional distributions of precious metals in sulphide minerals by laser ablation microscope-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAMP-ICP-MS). Chem Geol, 1995, 124: 55～65

4　Jarvis K E, Williams J G, Parry S J, et al. Quantative determination of the platium-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). Chem Geol, 1995, 124: 37～46

5　Jochum K P, MaDonough W F, Palme H, et al. Compositional constraints on the continental lithospheric mantle from trace elements in spinel peridotite xenoliths. Nature, 1989, 340: 548～550

6　Zhou X, O'Nions R K. Pb-Nd-Sr systematics of xenoliths from E. China (abstr.). Terra Cognita, 1986, 6: 244

7　Menzies M. Mantle ultramafic xenoliths in alkaline magmas: evidence for mantle heterogeneity modified by magmatic activity. In: Hawkesworth C J, Norry M J, eds. Continental Basalts and Mantle Xenoliths, Cheshire: Shiva Publishing Limited, 1993

8　Seyler M, Bonatti E. Na, Al and Al in clinopyroxene of subcontinental and suboceanic ridge peridotites: A clue to different melting processes in the mantle? Earth Planet Sci Lett, 1994, 122: 281～289

(1997-02-17 收稿, 1997-05-20 收修改稿)