科 学 通 报
第42卷 第21期 Chinese Science Bulletin 1997年11月

【研究简报】

# 大别山与榴辉岩共生大理岩的碳同位素异常

郑永飞 傅斌 龚冰 肖益林 李一良
(中国科学技术大学地球和空间科学系，合肥 230026)

**关键词** 碳同位素 大理岩 榴辉岩 超高压变质 板块俯冲 壳-幔相互作用

大量的构造地质和岩石学研究揭示，大别山存在超高压变质岩石单元，主要由长英质片麻岩以及少量榴辉岩和大理岩透镜体或条带组成，伴生有极少量的超镁铁岩和石英片岩. 大别山变质杂岩已经成为扬子板块与中朝板块之间陆-陆碰撞缝合带的标志. 榴辉岩中柯石英和金刚石的发现大大促进了对超高压变质作用及板块俯冲至地幔深度的地球动力学意义的研究[1~3].

从板块俯冲至地幔深度导致大别山超高压岩石形成的构造模式来看，目前还不清楚超高压变质岩的原岩是否与周围地幔发生过显著的化学相互作用. 预计碳同位素研究对此会有所帮助，因为沉积碳酸盐与幔源碳酸盐之间的碳同位素组成存在显著差别[4]. 本文报道了与大别山超高压榴辉岩共生的大理岩碳同位素异常，其结果对超高压变质作用过程中壳-幔相互作

**致谢** 本工作为国家教委博士点基金和南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室联合资助项目.

## 参 考 文 献

1 Eberl D, Hower J. Kinetics of illite formation. Geological Society of America Bulletin, 1976, 87(9): 1 326~1 330
2 Huang W L, Long J M, Pevear D R. An experimentally derived kinetic model for smectite to illite conversion and its use as a geothermometer. Clays & Clay Minerals, 1993, 41(2): 162~177
3 Ji J, Browne P R L. Experiments, using natural thermal waters, on the illitization of interlayered illite-smectite and the crytallinity of illite. Proceedings of the New Zealand Geothermal Workshop, 1995, 17: 41~46
4 Elliott W C, Matisoff G. Evaluation of kinetic models for the smectite to illite transformation. Clays & Clay Minerals, 1996, 44(1): 77~87
5 Velde B, Vasseur G. Estimation of the diagenetic smectite-to-illite transformation in time-temperature space. Am Mineral, 1992, 77(9): 967~976
6 Pytte A M, Reynolds R C. The thermal transformation of smectite to illite. In: Naeser N D, McCulloh T H, eds. Thermal Histories of Sedimentary Basins. New York: Springer-Verlag, 1989. 133~140
7 Harvey C C, Browne P R L. Mixed-layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field, New Zealand. Clays & Clay Minerals, 1991, 39(6): 614~621
8 Weissberg B G, Browne P R L, Seward T M. Ore metals in active geothermal systems. In: Barnes H L, ed. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. New York: Wiley, 1979. 738~780
9 Henly R W, Hedenquist J W, Roberts P J. Guide to the active epithermal (geothermal) systems and precious metal deposits of New Zealand. In: Monograph Series on Mineral Deposits. Berlin-Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1986, 26. 65~79, 93~100

(1997-01-14 收稿)

用的程度提供了制约.

## 1　地质背景

大别山变质地体为断裂所环绕,由各种片麻岩和片岩以及大理岩、榴辉岩、角闪岩、混合岩和少量超镁铁岩组成. 变质程度从超高压榴辉岩相到绿片岩相. 榴辉岩在大理岩、多硅白云母片岩、黑云母片麻岩中呈岩块或布丁状(直径为 2 cm～20 m),或零星地与这些岩石成互层状(厚度为 1～10 cm)产出. 该地区超高压-高温共生岩石组合指示了俯冲带内部的变质条件. 在与榴辉岩共生的片麻岩中的极少数石榴石内,已经发现有柯石英假象[5]. 大理岩呈透镜状或条带状在榴辉岩或片麻岩中产出,大小为数厘米至数十米. 在大理岩中,白云石内部存在有部分已转变为石英的柯石英[6, 7]. 这些现象均表明,大理岩、片麻岩和共生的榴辉岩一起经历了同一程度的超高压变质作用.

大理岩主要由方解石(和文石假象)以及少量白云石组成,有纯和不纯大理岩两种. 不纯大理岩含有石榴石、多硅白云母、绿帘石、金红石、石英(和柯石英假象)以及极少量的韭闪石和绿帘石. 榴辉岩的共生矿物组合为:石榴石 + 绿辉石 ± 多硅白云母 + 石英 ± 黝帘石 ± 蓝晶石 ± 金红石 + 磷灰石 ± 榍石. 石榴石-单斜辉石阳离子配分地质测温结果显示榴辉岩相岩石形成温度约为 600～800℃[5～9].

## 2　同位素分析

本文研究的样品采自大别山东部安徽省潜山县双河地区与太湖县石马地区之间. 在这些地区,榴辉岩、大理岩和片麻岩中均发现有柯石英包裹体[1, 2, 6, 7],并在榴辉岩、石榴辉石岩和硬玉岩中发现有显微金刚石[3]. 采样分析的既有纯大理岩也有不纯大理岩,前人已对共生榴辉岩和片麻岩的岩石学进行了详细研究[7～9].

用作碳、氧同位素分析的样品有 24 个. 在 25℃ 条件下,将大理岩与正磷酸反应提取出 $CO_2$. 碳、氧同位素比值在南京大学 MAT-252 质谱计上测定,结果分别相对于 PDB 以 $\delta^{13}C$,相对于 SMOW 以 $\delta^{18}O$ 的形式表示,分析精度均优于 ±0.2‰. 同位素分析中使用了两种碳酸盐参考标准:国家标准 GBW04416 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 −6.06‰和 +5.99‰;国际标准 NBS-19 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 +1.95‰和 +28.59‰. 所有分析结果均列于表 1 中.

表 1　大别山与榴辉岩共生大理岩的碳、氧同位素组成

| 样品号 | 产地 | 类型 | $\delta^{13}C_{PDB}$/‰ | $\delta^{18}O_{SMOW}$/‰ |
|---|---|---|---|---|
| 944007-1 | 石马 | 不纯 | 2.3 | 5.8 |
| 944007-3 | 石马 | 纯 | 2.5 | 11.1 |
| 944007-9 | 石马 | 不纯 | 2.6 | 6.8 |
| 944007-11 | 石马 | 不纯 | 2.5 | 8.0 |
| 94M77 | 石马 | 不纯 | 3.2 | 14.2 |
| 944010-1 | 老油坊 | 不纯 | 1.9 | 13.5 |
| 944010-3 | 老油坊 | 纯 | 1.7 | 13.0 |
| 944012-6 | 五庙 | 纯 | 2.9 | 12.1 |
| 944012-8 | 五庙 | 不纯 | 2.7 | 15.4 |
| 944012-11 | 五庙 | 不纯 | 2.3 | 15.7 |
| 944012-13 | 五庙 | 纯 | 3.5 | 11.2 |
| 944014-1 | 横冲 | 纯 | 2.3 | 22.2 |
| 944014-4 | 横冲 | 纯 | 2.6 | 18.3 |

（续）

| 样品号 | 产地 | 类型 | $\delta^{13}C_{PDB}$/‰ | $\delta^{18}O_{SMOW}$/‰ |
|---|---|---|---|---|
| 944014-6 | 横冲 | 纯 | 3.3 | 16.4 |
| 944014-8 | 横冲 | 纯 | 4.3 | 22.7 |
| 944015-3 | 新店 | 纯 | 4.9 | 18.1 |
| 944015-4 | 新店 | 纯 | 2.2 | 15.4 |
| 94M30 | 新店 | 纯 | 5.2 | 13.4 |
| 94M31 | 新店 | 纯 | 5.0 | 18.3 |
| 94M42 | 双河 | 纯 | 4.6 | 12.1 |
| 94M52 | 双河 | 纯 | 5.7 | 22.9 |
| 94M53 | 双河 | 纯 | 2.7 | 14.5 |
| 94M65 | 新油坊 | 纯 | 2.1 | 14.9 |
| 94M73 | 新油坊 | 不纯 | 4.0 | 11.2 |

## 3 讨论

如图 1 所示，大别山与超高压榴辉岩共生大理岩的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值变化范围很大，分别为 +1.7‰～ +5.7‰和 +11.1‰～ +22.9‰，并在最高 $\delta^{13}C$ 值与最高 $\delta^{18}O$ 值之间存在一定的对应性. 如果最大 $\delta^{13}C$ 值和 $\delta^{18}O$ 值分别近似于大理岩原岩的碳、氧同位素组成，那么两者的同步降低可以解释为或者由于变质去气效应，或者由于与以水为主的流体相互作用的结果[10]. 不可能存在由于扩散控制的与石墨之间的碳同位素交换，因为显微镜观察未见大理岩内含有石墨，与大理岩共生的榴辉岩和片麻岩内部也没有含石墨的变质沉积物出现. 地幔碳酸岩的正常 $\delta^{13}C$ 值为 −3‰～ −7‰[4]，显著不同于所研究大理岩的碳同位素组成.

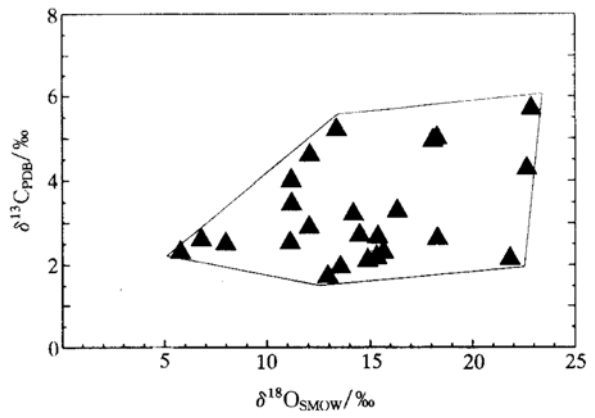


图 1 大别山与榴辉岩共生大理岩的碳、氧同位素组成

正常海相碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值接近于(0±2)‰，而其他沉积岩相对于海相灰岩较为亏损轻同位素$^{13}C$[4]. 一般来说，$\delta^{18}O < +20$‰的大理岩在成岩-变质作用期间经历了与流体之间的显著相互作用[4, 10]. 在不存在外来流体渗滤的情况下，变质去气作用仅会导致碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值下降 1‰～ 2‰[4, 10]. 因此，大理岩的 $\delta^{13}C$ 最大值接近于变质之前灰岩的碳同位素组成[10,11]. 基于这种考虑，灰岩(即大别山大理岩的原岩)的 $\delta^{13}C$ 值高达 +6‰左右.

已在地史上主要世代地层边界的沉积碳酸盐岩中发现碳同位素异常，例如晚前寒武纪～早寒武世、晚寒武世～早奥陶世、晚奥陶世～早志留世、晚二叠世～早三叠世和晚白垩世～早第三纪[11~16]. 若干原因可引起沉积岩的 $\delta^{13}C$ 值偏离正常海相碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值，通常是由于水体碳循环中流量平衡的变化：岩浆去气、河流和氧化有机物的带入，沉积碳酸盐和有机物产物的带出[4]. 已经知道在若干地质环境中存在局部碳酸盐极其富集$^{13}C$，少数高 $\delta^{13}C$ 的碳酸盐有时可形成于富含有机物的沉积物埋深过程中的成岩发酵作用[12]，中等富集$^{13}C$ 的碳酸盐可形成于现代蒸发或高盐度环镜[13]，在热泉中也可见到高 $\delta^{13}C$ 值的碳酸盐[14]. 沉积灰岩

$\delta^{13}C$ 值的增加一般被解释为由于水体氧逸度降低而导致沉积物中有机物富集的结果[15, 16]. 显然,沉积碳酸盐的碳同位素异常与特殊的沉积环境下水体化学成分的变化有关.

研究大理岩的碳同位素组成,可以用来示踪其原岩(灰岩)的沉积环境[4, 10, 11]. 大别山与超高压榴辉岩共生的大理岩相对于正常海相灰岩显著富集$^{13}C$,这要求一种封闭盆地的沉积环境,其中水体的氧逸度降低导致有机碳的沉积速率增大. 扬子板块与中朝板块在碰撞对接之前的会聚可能是导致盆地水氧化还原状态改变的主要原因. 从这个角度来看,大别山地区曾经是大陆边缘盆地而不是大洋,它随着扬子板块与中朝板块的会聚而逐渐消减.

大别山榴辉岩中柯石英和金刚石的产出要求超高压变质压力达 3.6 GPa 以上[1~3, 6, 7]. 大理岩中柯石英的产出表明,大理岩与榴辉岩一起经历了同样的超高压变质作用[6, 7]. 假定这样高的压力完全由岩石圈静压力产生,超高压变质岩的形成指示陆壳物质通过板块俯冲到地幔深度,并且再循环的陆壳又折返回陆-陆碰撞缝合带的地表[1~3].

研究表明,正常地幔的 $\delta^{13}C$ 值约为$(-5\pm2)$‰[4]. 地壳大理岩与地幔物质之间的任何化学相互作用将使大理岩的 $\delta^{13}C$ 值接近于地幔 $\delta^{13}C$ 值. 大别山与榴辉岩共生大理岩的这种正异常 $\delta^{13}C$ 值(+5‰~+6‰)的残留指示,在地幔深度下俯冲的地壳岩石与周围地幔物质之间的碳同位素交换非常有限,大理岩原岩(即灰岩)在历经超高压变质作用的所有阶段均保存了这种同位素信息. 这表明,即使在板块俯冲至地幔深度这样非常高的温度和压力下,碳同位素交换仍然十分有限.

大别造山带变质杂岩在东端被郯庐断裂所错断,向北位移至少 530 km,形成苏鲁地体. 在苏鲁地体西部江苏省东海县青龙山榴辉岩中,已发现极其负的 $\delta^{18}O$ 值,为 −10‰~−8‰[17]. 大别山东部双河榴辉岩矿物的氢氧同位素分析结果表明其 $\delta D$ 和 $\delta^{18}O$ 值分别为 −83‰~−51‰和 −3‰~+7‰[18]. 这指示榴辉岩原岩(某种玄武质岩石)在榴辉岩相变质作用之前曾经出露于大陆地壳,从而遭受了古大气降水的热液蚀变作用. 大别-苏鲁榴辉岩中这种异常低 $\delta^{18}O$ 值的保存,同样反映了在超高压变质条件下热液蚀变的榴辉岩原岩与周围地幔物质之间的氧同位素交换作用十分有限,因此含榴辉岩母岩的大陆板块在俯冲到地幔深度形成榴辉岩相岩石后,在地幔的居留时间较短[18]. 这一结论与本文根据大别山东部大理岩的碳同位素异常所得到的结果相一致. 从这个角度来看,包含榴辉岩和大理岩原岩的大陆板块俯冲至大于 100 km 的地幔深处时,壳-幔之间的碳氧同位素交换作用均非常有限.

## 4　结论

大别山东部与超高压榴辉岩共生大理岩的 $\delta^{13}C$ 值高达 +5.7‰,在区域变质过程中尚未发现导致碳酸盐富集$^{13}C$ 的地球化学作用,因此这样异常高的碳同位素比值被解释为代表了大理岩原岩(即沉积灰岩)的碳同位素特征. 高 $\delta^{13}C$ 值与高 $\delta^{18}O$ 值(+22.9‰)相对应,反映在变质之前灰岩的 $\delta^{13}C$ 值约为 +5‰~+6‰. 大理岩原岩的这种正碳同位素异常说明,灰岩沉淀时的水体氧化还原条件不同于正常海水,可能处于局部封闭环境. 因此,在灰岩形成时大别地区可能为大陆边缘相沉积盆地,该盆地在扬子板块与中朝板块碰撞之前的会聚作用过程中消减. 大理岩中这种 $\delta^{13}C$ 正异常的保存表明,当包含有榴辉岩和大理岩原岩的大陆板块俯冲至大于 100 km 的地幔深度时,壳-幔之间的地球化学相互作用相当有限.

**致谢**　野外地质考察得到江来利、刘贻灿、葛宁洁和翟明国博士的协助,碳氧同位素质谱分析

得到黄耀生教授的帮助. 论文初稿承蒙徐树桐、刘忠光、江博明和李曙光教授审阅并提出宝贵意见. 在此一并表示衷心的感谢. 本工作为国家自然科学基金(批准号:49473173, 49453003)和中国科学院专项基金资助项目.

## 参 考 文 献

1 Wang X, Liou J G, Mao H K. Coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China. Geology, 1989, 17: 1 085～1 088

2 Okay A I, Xu S T, Sengor A M C. Coesite from the Dabie Shan eclogites, central China. Eur J Mineral, 1989, 1: 595～598

3 Xu S T, Okay A I, Ji S Y, et al. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for the tectonic setting. Science, 1992, 256: 80～82

4 Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. 3rd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1987. 241

5 Wang X M, Liou J G. Regional ultrahigh-pressure coesite-bearing eclogitic terrane in central China: evidence from country rocks, gneiss, marble and metapelite. Geology, 1991, 19: 933～936

6 Schertl H P, Okay A I. A coesite inclusion in dolomite in Dabie Shan, China: petrological and rheological significance. Eur J Mineral, 1994, 6: 995～100

7 Zhang R Y, Liou J G. Coesite inclusions in dolomite from eclogite in the southern Dabie Mountains, China: the significance of carbonate minerals in UHPM rocks. Am Mineral, 1996, 81: 181～186

8 Okay A I. Petrology of a diamond and coesite－bearing metamorphic terrain: Dabie Shan, China. Eur J Mineral, 1993, 5: 659～675

9 Cong B L, Zhai M G, Carswell D A, et al. Petrogenesis of ultrahigh-pressure rocks and their country rocks at Shuanghe in Dabieshan, Central China. Eur J Mineral, 1995, 7: 119～138

10 Valley J W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: Valley J W, Taylor Jr H P, O'Neil J R, eds. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Rev Mineral, 1986, 16: 445～489

11 Baker, A J, Fallick A E. Heavy carbon in two-billion-year-old marbles from Lofoten-Vesteralen, Norway: implications for the Precambrian carbon cycle. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 1 111～1 115

12 Irwin H, Curtis C, Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. Nature, 1977, 260: 209～213

13 Stiller M, Rounick J S, Shasha S. Extreme carbone-isotope enrichments in evaporating brines. Nature, 1985, 316: 434～435

14 Friedman I. Some investigations of the deposition of travertine from hot springs-I. the isotopic chemistry of travertine depositing spring. Geochim Cosmochim Acta, 1970, 34: 1 303～1 315

15 Knoll A H, Hayes J M, Kaufmann A J, et al. Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. Nature, 1986, 321: 832～838

16 Marshall J D, Middleton J D. Changes in marine isotopic composition and the Late Ordovician glaciation. J Geol Soc (London), 1990, 147: 1～4

17 Zheng Y F, Fu B, Li S G, et al. Extreme $^{18}O$ depletion in eclogite from the Su-Lu terrane in East China. Eur J Mineral, 1996, 8: 317～323

18 郑永飞, 傅 斌, 李曙光, 等. 大别山榴辉岩氢氧同位素组成及其地球动力学意义. 中国科学, D辑, 1997, 27(2): 121～126

(1997-01-14 收稿)