参 考 文 献

1 林宝钦, 崔文元, 王时麒, 等. 辽西太古宙地质与金矿. 北京: 地震出版社, 1997
2 崔文元, 王长秋. 辽西太古代建平变质杂岩的变质作用演化. 北京大学学报(自然科学版), 1992, 28(6): 745~758
3 Kober B. Whole-grain evaporation for $^{207}Pb/^{206}Pb$-age investigations on single zircons using a double-filament thermal ion source. Contrib Mineral Petrol, 1986, 93: 482~490
4 Kober B. Single-zircon evaporation combined with Pb+ emitter-bedding for $^{207}Pb/^{206}Pb$-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. Contrib Mineral Petrol, 1987, 96: 63~71
5 Kröner A, Byerly G R, Lowe D R. Chronology of early Archaean granite-greenstone evolution in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on precise dating by single zircon evaporation. Earth Planet Sci Lett, 1991, 103: 41~45
6 Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet Sci Lett, 1975, 26: 207~221
7 Kennedy A K, De Laeter J R. The performance characteristics of the WA SHRIMP ㊣ ion microprobe. U S Geological Survey Circular, 1994, 1107: 166
8 Compston W, Williams I S, Myer C. U-Pb Geochronology of zircons from Lunar Breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. J Geophys Res, 1984, 89: 525
9 Nelson D R. Compilation of SHRIMP U-Pb zircon geochronology data, 1996. Record: Geological Survey of Western Australia, 1997
10 伍家善, 张雨来. 鉴别不同成因变质岩中锆英石的若干标志. 中国地质科学院地质研究所所刊, 1982, (4): 61~74
11 Jaeckel P, Kröner A, Kamo S L, et al. Late Archaean to early Proterozoic granitiod magmatism and high-grade metamorphism in the central Limpopo belt, South Africa. J Geol Soc Lond, 1997, 154: 25~44
12 沈其韩, 徐惠芬, 张宗清, 等. 中国早前寒武纪麻粒岩. 北京: 地质出版社, 1992
13 王汉霞, 李世涛. 辽西太古代变质作用特征. 见: 董申保, 沈其韩. 中国变质地质图编制与研究论文集, 第2辑. 北京: 地质出版社, 1985. 91~108
14 崔文元, 王长秋, 孙承志, 等. 辽西-赤峰一带太古代变质岩中锆石U-Pb年龄. 北京大学学报(自然科学版), 1991, 27(2): 229~237

(19998_08_13收稿, 1999_01_08收修改稿)

上地幔橄榄岩粒间组分的微量元素特征及其成因探讨

徐义刚
(中国科学院广州地球化学研究所, 广州五山 510640)

摘要 对具有不同岩石学和地球化学特征的幔源包体进行了酸淋滤实验, 以便能直接地获得橄榄岩粒间组分的微量元素特征. 结果表明, 粒间组分富集LREE, 且有强烈的Ta负异常. 粒间组分中REE总量的高低以及Rb, Ba和Nb负异常的存在与否则与橄榄岩经历的地幔交代作用的性质密切相关. 推测粒间组分可能代表了地幔交代流体的残余体.

关键词 **橄榄岩包体 粒间组分 微量元素 上地幔**

橄榄岩的微量元素地球化学研究表明, 大离子亲石元素(LILE)不存在于造岩矿物的晶格

中, 而主要赋存于橄榄岩矿物颗粒之间的组分中(以下称为粒间组分)[1, 2]1). 不过, 以往有关粒间组分的微量元素性质都是通过间接方法推测的, 就其来源尚有不同的看法[1, 2]. 本文报道了对安徽女山具有不同岩石学和地球化学特征的幔源包体的酸淋滤实验结果. 研究发现粒间组分的微量元素特征与岩石所经历的地幔交代作用有密切的联系, 它们很可能代表了地幔交代流体的残余体.

1 样品、酸淋滤实验和分析方法

样品采自安徽女山, 包括尖晶石二辉橄榄岩, 含角闪石和含金云母二辉橄榄岩. 这些样品来自于上地幔的不同深度[3], 而且具有十分不同的微量元素地球化学特征(表 1) .

表 1 女山橄榄岩包体中单斜辉石及其酸淋滤液的微量元素组成 ($\times 10^{-6}$)

样品编号	N-35		XON-4		N-6		N-13		XON-25	
岩石类型	尖晶石二辉橄榄岩		尖晶石二辉橄榄岩		金云母二辉橄榄岩		角闪石二辉橄榄岩		角闪石二辉橄榄岩	
平衡温度/ ℃	1 140		1 100		1 147		930		900	
微量元素特征	富集 LREE		亏损 LREE		亏损 LREE		富集 LREE		富集 LREE	
	淋滤液	Cpx	淋滤液	Cpx	淋滤液	Cpx	淋滤液	Cpx	淋滤液	Cpx
Rb	9. 09	0. 02	1. 55	0. 01	3. 87	0. 01	1. 28	0. 04	1. 70	0. 03
Sr	68. 16	99. 51	41. 11	71. 86	49. 91	82. 80	483. 83	217. 27	107. 42	115. 89
Y	1. 81	14. 58	2. 38	16. 25	1. 19	16. 93	11. 04	16. 19	4. 12	17. 62
Zr	15. 62	51. 28	11. 73	38. 73	7. 51	44. 38	9. 47	59. 94	17. 54	41. 47
Ba	54. 84	0. 18	82. 17	0. 13	19. 49	0. 23	51. 37	0. 88	117. 22	0. 19
La	3. 486	2. 862	3. 873	0. 970	0. 967	1. 426	73. 457	11. 012	4. 615	5. 129
Ce	6. 972	9. 178	0. 941	3. 670	1. 859	4. 740	93. 867	28. 564	6. 461	11. 925
Pr	0. 685	1. 502	0. 443	0. 700	0. 223	0. 831	8. 973	3. 647	0. 852	1. 511
Nd	2. 926	7. 976	1. 881	4. 330	0. 967	4. 934	30. 467	15. 498	3. 337	6. 989
Sm	0. 560	2. 185	0. 332	1. 620	0. 223	1. 774	4. 043	3. 202	0. 710	1. 963
Eu	0. 187	0. 864	0. 111	0. 700	0. 074	0. 768	1. 183	1. 144	0. 284	0. 793
Gd	0. 498	3. 027	0. 443	2. 690	0. 223	2. 920	3. 155	3. 263	0. 710	2. 758
Tb	0. 062	0. 491	0. 055	0. 490	0. 000	0. 518	0. 394	0. 532	0. 142	0. 499
Dy	0. 436	3. 38	0. 387	3. 560	0. 223	3. 750	2. 268	3. 626	0. 852	3. 690
Ho	0. 062	0. 659	0. 055	0. 730	0. 074	0. 761	0. 394	0. 698	0. 142	0. 759
Er	0. 187	1. 769	0. 221	2. 020	0. 149	2. 110	1. 085	1. 957	0. 426	2. 166
Tm	0. 000	0. 245	0. 000	0. 290	0. 000	0. 303	0. 099	0. 277	0. 071	0. 318
Yb	0. 125	1. 452	0. 166	1. 820	0. 149	1. 847	0. 690	1. 727	0. 426	1. 969
Lu	0. 000	0. 22	0. 000	0. 280	0. 000	0. 289	0. 099	0. 273	0. 071	0. 315
Hf	0. 311	1. 137	0. 221	1. 010	0. 149	1. 149	0. 099	0. 913	0. 284	1. 144
Pb	2. 801	0. 083	3. 375	0. 050	2. 901	0. 056	5. 029	0. 427	3. 266	0. 334
Th	0. 623	0. 206	0. 111	0. 020	0. 149	0. 056	11. 832	1. 299	1. 420	1. 449
U	0. 249	0. 04	0. 055	0. 010	0. 149	0. 016	4. 437	0. 359	0. 497	0. 389
Nb	5. 727	1. 6913	2. 656	0. 322	2. 008	0. 525	2. 859	0. 786	0. 284	0. 132
Ta	0. 002	0. 2019	0. 000	0. 021	0. 004	0. 037	0. 001	0. 043	0. 000	0. 013

样品去表皮之后粗碎至 20~ 40 目. 然后在双目镜下将颗粒较大并有完整原生矿物面的 Cpx 挑出. 称量约 50 mg. 溶 Cpx 之前, 加适量 6 mol/ L HC1, 并在热台上(约 100 ℃) 放置 45 min, 然后倒出 HC1, 用纯水清洗 6 次. 所有的清洗液包括 HC1 都收集起来以备分析用. 样品

1) 徐义刚. 微量元素在尖晶石相和石榴石相橄榄岩中的分布. 中国科学, D 辑(待发表)

烘干后再称重. 淋滤前后的重量差异作为粒间组分的重量. 全岩, Cpx 和淋滤液的微量元素(包括稀土元素——REE 和 Rb, Ba, U, Th, Nb, Ta, Hf, Zr, Sr, Y) 含量是在法国蒙彼利埃第二大学地质系的 VG Plasma Plus 型等离子质谱仪(ICP-MS) 上测得的. 分析方法和步骤同文献[4]. 所分析元素的本底为$(0.n\sim n)\times10^{-9}$; 检测限为$(0.n\sim 10\times n)\times10^{-9}$; U, Th, Nb, Ta 的分析误差为 15%, 其他元素的分析误差均小于 8%.

2 橄榄岩中粒间组分存在的证据

岩相学观察揭示在橄榄岩矿物颗粒表面常有一薄膜. 已有的研究在橄榄岩矿物颗粒之间还鉴定出了金红石和金云母等微细矿物[1,2]. 图 1 展示的是样品 XON-50 的 Cpx, 实测全岩组成以及根据矿物含量和硅酸盐矿物组成重建的全岩微量元素组成. 由图可知, 计算的全岩微量元素分布模式和 Cpx 的分布模式非常一致, 说明在"干"橄榄岩中, Cpx 是最主要的微量元素载体, 而其它造岩矿物如斜方辉石(Opx) 和橄榄石(01) 对全岩组成的贡献几乎可以忽略不计[1)]. 全岩 HREE-MREE 的实测含量和计算值基本吻合, 但两者的 LILE 具有相反的变化趋势. Cpx 和计算的全岩组成亏损 LILE; 相反, 实测的全岩组成富集 LILE, 特别是其中 Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta 等元素的含量大大高于相应元素含量的计算值, 甚至超过了在 Cpx 中的含量. 上述现象说明在橄榄岩中, 大部分 LILE 存在于矿物之外的介质中. 矿物流体包裹体是可能的介质之一[1,2]1). 但本次研究采用的是溶样法, 即全岩和单矿物的微量元素组成包括了来自包裹体的全部贡献. 图 1 中计算值远小于实测值的事实告诉我们, 只有少量的 LILE 存在于流体包裹体中, 粒间组分才是 LILE 的重要载体. 对单矿物的酸淋滤液的分析也证实粒间组分中确实有数量可观的 LILE(见下节).

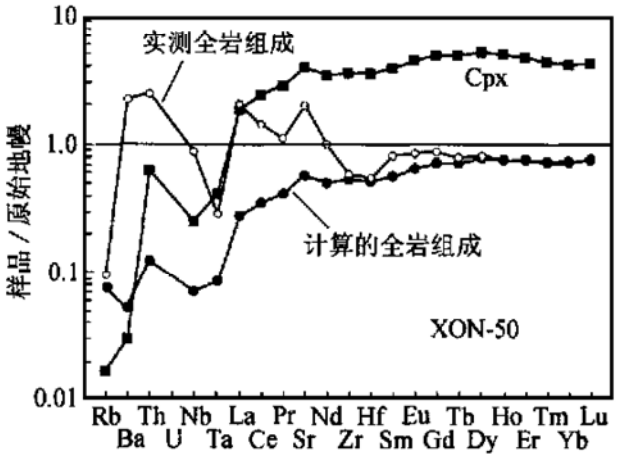

图 1 尖晶石二辉橄榄岩样品 XON-50 的 Cpx, 实测和计算的全岩微量元素成分对比
原始地幔的微量元素组成据文献[5]

3 单斜辉石淋滤液的微量元素特征

分析结果列于表 1, 并展示于图 2 中. 从中我们注意到以下几点: (1) 所有的酸淋滤液都富集 LREE, 都有强烈的 Ta 负异常. (2) 亏损 LREE 的样品(XON-4, N-6) 的淋滤液中的微量元素含量低于富集 LREE 样品的淋滤液中的含量. (3) 富集 LREE 的"干"橄榄岩(N-35) 的淋滤液中微量元素含量低于含角闪石橄榄岩(N-13; N-25) 淋滤液中的含量. 后者的 Cpx 及其淋滤液的微量元素分布特征几乎完全一样, 如都有高场强元素(HFSE) 和 Rb(Ba) 负异常, 这与前者淋滤液中无这些元素异常形成鲜明的对比. (4) XON-4 中 Cpx 的淋滤液具有 Ce 负异常.

4 单斜辉石淋滤液是否只代表了粒间组分?

由于橄榄岩矿物含有一定数量富集 LILE 的流体包裹体, 所以如果这些包裹体在样品破碎过程中破裂, 其腔壁附着物就会在淋滤过程中进入淋滤液中, 从而导致淋滤液中的微量元素组成不能完全反映粒间组分的组成. 为了避免这一问题, 我们在挑选单矿物时尽可能挑颗粒较

1) 见 1671 页脚注

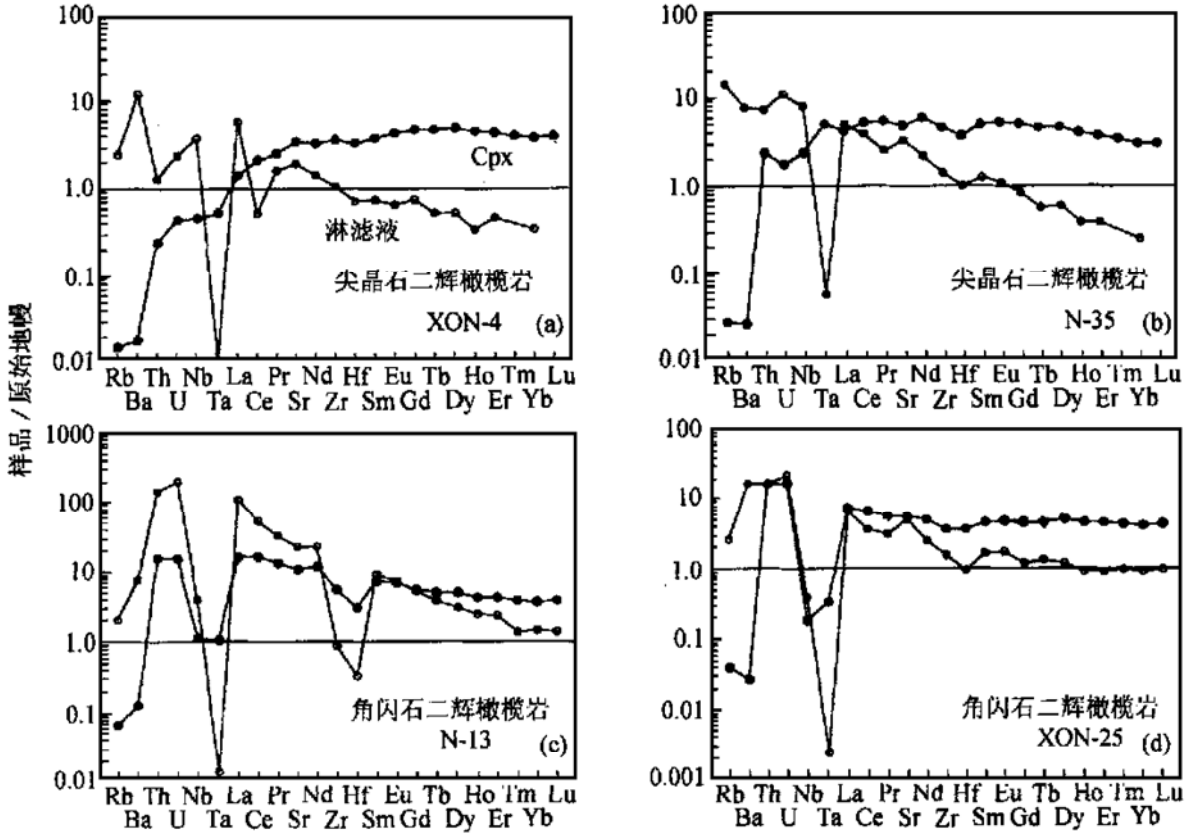

图 2 单斜辉石及其淋滤液的微量元素原始地幔标准化分布图

(a) XON-4, (b) N-35, (c) N-13, (d) XON-25

大并有完整原生矿物面的单矿物, 以便降低包裹体在矿物颗粒面上裸露的可能性. 另一方面, 即使有些单矿物面有裸露的包裹体, 这也不会在本质上影响粒间组分的微量元素组成, 因为矿物和包裹体中 LILE 总量远小于粒间组分中的 LILE 总量[2] 1) (见图 1). 而且淋滤实验只涉及矿物颗粒的表面, 所以推测包裹体对淋滤液组成的影响很小.

虽然本次研究只涉及了 Cpx 的淋滤实验, 但 Bodinier 等人[2] 的研究表明同一样品中 Opx, 01 和 Cpx 淋滤液的微量元素组成, 除在绝对含量上有所差异外, 其分布模式几乎完全一样. 由于粒间组分的重量难以精确地估计, 因而讨论淋滤液中元素的绝对含量是没有意义的. 因此, 我们认为根据 Cpx 淋滤实验可以较为真实地反映粒间组分的微量元素特征.

5 粒间组分的来源

粒间组分的形成可能有以下几种机制: (1) 寄主玄武岩在橄榄岩包体中的渗透; (2) 地表水的渗透和地表矿物在橄榄岩矿物颗粒间隙中的沉淀; (3) 来自 Cpx 的部分熔融或 Cpx 的部分溶解; (4) 地幔来源. 以下逐一进行阐述.

第一种成因的可能性不大, 因为寄主玄武岩和淋滤液具有明显不同的微量元素分布特征[6]. 例如酸淋滤液通常有玄武岩中没有的 HFSE 负异常[6].

地幔包体在被火山岩携带至地表之后, 有可能受到地表各种成因物质的化学改造. Zindler 等人[1] 在经过详细的矿物学、同位素分析和矿物淋滤实验后认为大多数橄榄岩粒间组

1) 见 1671 页脚注

分都与地表蚀变有关. 不过这并不能很好地解释本次研究的分析结果. 原因有: (1) XON-4 中 Cpx 的淋滤液有 Ce 负异常. 这要求地表水能优先从粒间组分中置换出 Ce 而不影响其它元素, 或者地表水本身就具有 Ce 负异常. 然而现有的资料表明, 地表水如河水和近海海水中并没有 Ce 负异常[7]. 只有在开放的深海海水才有 Ce 负异常[8]. 而本区在女山火山喷发之后没有深海沉积的记录. (2) 地表水中 REE 含量极低($10^{-5} \times 10^{-6}$), 说明与地表水有关的蚀变不大可能形成具有极高 REE 含量的粒间组分, 而且在矿物颗粒间隙也没有发现地壳来源的矿物. 当然, 某些元素如 Rb, Ba 和 Sr 在地表条件下具有很强的活性, 它们受地表过程的影响程度显然要大于 REE. 特别是部分女山包体中橄榄石氧化成红色, 暗示它们经历了地表氧化-蚀变的过程. 一些样品的全岩组成显示 Sr 正异常可能就与此有关. 不过, 图 2 中一些淋滤液仍亏损这些在地壳中高度富集的元素, 考虑到淋滤液的微量元素特征和岩石的岩相学特征之间存在的联系, 所以, 就本文所研究的样品而言, 我们认为粒间组分的大多数微量元素组成受地表过程的影响不大.

由火山岩快速从深部携带到地表的橄榄岩包体中 Cpx 经常会发生不一致熔融, 所以粒间组分会不会与 Cpx 的不一致熔融有关呢? 另外, 一些淋滤液和被淋滤的 Cpx 微量元素分布模式之间的相似性(图 2(c)、(d)), 会不会是 Cpx 的部分溶解造成的呢? 我们认为这两种可能性都不大. 首先, 淋滤液具有明显的 Ta 负异常, 这是上述两种过程所不能解释的. 其次, 由于淋滤前后 Cpx 的重量差异仅为 Cpx 重量的 1%~ 2%, 因此即使这一差异是由 Cpx 的部分熔解造成的, 也不可能出现溶解液中 LILE 含量高于残余 Cpx 中含量的情况(表 1). 最后, XON-4 淋滤液中 Ce 负异常的存在也说明粒间组分和 Cpx 之间没有直接的成因联系.

鉴于上述分析, 我们认为粒间物质很可能来自于地幔. Ce 是 REE 中唯一能由 3 价氧化成 4 价的元素, 因此其地球化学性质取决于氧化-还原状态. 大洋海水中可溶性 Ce^{3+} 可氧化成不溶性的 Ce^{+} (主要被铁锰结核吸附), 因此海水中可形成 Ce 负异常, 在洋底蚀变玄武质枕状熔岩以及深海沉积物中 Ce 负异常现象也较为普遍[7]. 岩浆体系中有大量的 Fe^{2+}, 由于 $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$ 这一反应, 因此岩浆过程中不可能有 Ce^{4+} 的出现. 因此, 岛弧火山岩中的 Ce 负异常普遍被认为是由再循环壳源物质参与深部岩浆作用的结果. 由此可以推测, 样品 XON-4 粒间组分中的 Ce 负异常可能反映与俯冲有关的流体参与了地幔交代作用[9]. 当然这一推测尚待进一步的工作予以证实. 强 Ta 负异常是迄今为止分析的橄榄岩矿物淋滤液的共同特征[2]. 对此可能的解释有: (1) 本次研究未涉及尖晶石, 而富集 Ta 的细粒金红石一般附在尖晶石的表面[2]. 即使在其他矿物表面也有金红石, 所采用的淋滤方法也不足以溶解金红石; (2) 经过熔体-岩石相互作用后的小体积熔体中可以形成 HRSE 负异常[10]. 粒间组分可能就代表了这种小体积交代熔体的残余.

女山上地幔经历了多期、性质不同的交代作用[1]. 与具较高平衡温度(> 1 000 ℃) 的"干"橄榄岩有关的交代机制是局部的脉型交代, 即岩脉中熔体对橄榄岩围岩的扩散-渗透反应, 交代介质是玄武质熔体. 而在平衡温度(850~ 930 ℃) 较低的含角闪石橄榄岩中的交代机制是小体积熔体的弥漫性渗透, 交代介质的性质类似于碳酸盐. 值得注意的是上述两类橄榄岩中

1) Xu Y G, Bodinier J L. Multiple thermal evolution and contrasted LILE-enrichments in the lithospheric mantle beneath Nushan, Eastern China. Submitted to Contrib. Mineral Petrol

Cpx 的淋滤显示了与交代介质基本一致的微量元素特征. 如果不考虑 Ta 或 Ce 负异常,"干"橄榄岩淋滤液的微量元素特征同玄武质熔体很相似,而含角闪石橄榄岩的淋滤液具有 Rb, Ba 和 HFSE 负异常,显示了典型碳酸盐的微量元素特征[11]. 这里强调的是微量元素分布模式的对比,因为粒间组分的重量估计很粗略. 据此,我们认为粒间组分可能代表了地幔交代流体的残余. 由于矿物表面张力等因素的作用或者在交代末期,极少量的交代介质会滞留下来,形成粒间组分. McKenzie[12] 曾根据深部流体运动的物理约束和大陆玄武岩特有的地球化学性质,推测上地幔强不相容元素主要存在于性质类似于金伯利岩或碳酸盐的小体积熔体中. 本文的结果暗示粒间组分可能就是这些小体积熔体的一种表现形式.

6 结论和启示

橄榄岩包体中粒间组分富集 LREE 和其它强不相容元素. 虽然它的形成不可避免地与地表蚀变过程有关,但本次研究的样品中大部分粒间组分具有深部来源,可能代表了地幔交代流体的残余. 如果这一解释成立的话,粒间物质的地球化学特征可以用作鉴别地幔交代性质的重要依据. 由于粒间组分在全岩 LILE 总量中占有举足轻重的作用,因此在进行地幔地球化学研究,如果对粒间组分缺乏系统研究,那就应该尽量避免使用橄榄岩全岩 LILE 组成来探讨问题.

致谢 本工作为国家自然科学基金委资助项目(批准号:49703042)

参 考 文 献

1 Zindler A, Jagoutz E. Mantle cryptology. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 319~ 333
2 Bodinier J-L, Merlet C, Bedini R M, et al. The distribution of niobium, tantalum, and other highly incompatible trace elements in the lithospheric mantle: the spinel paradox. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 545~ 550
3 XU Y G, Mercier J C, Lin C Y. Amphibole-bearing peridotite xenoliths from Nushan, Anhui Province: Evidence for melt percolation process in the upper mantle and lithospheric uplift. Chinese J Geochem, 1997, 16: 213~ 229
4 Ionov D A, Savoyant L, Dupuy C. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. Geostandard Newsletters, 1992, 16: 311~ 315
5 Sun S-S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalt: Implication for mantle composition and process. In: Saunderes A D, Norry M J, eds. Magmatism in the Ocean Basin. Oxford: Geol Soc Spec Publ, Blackwell Sci Publ, 1989. 313~ 346
6 Liu C Q, Masuda A, Xie G H. Major-and trace-element compositions of Cenozoic basalts in eastern China: petrogenesis and mantle source. Chem Geol, 1994, 114: 19~ 42
7 Humphris S E. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: Henderson P, ed. Rare Earth element geochemistry. Amsterdam Elsevier, 1984. 317~ 342
8 Fleet A J. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson P, ed. Rare Earth element geochemistry Amsterdam Elsevier, 1984. 343~ 374
9 Neal C R, Taylor L A. A negative Ce anomaly in a peridotite xenolith: evidence for crustal recycling into the mantle or mantle metasomatism? Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 1035~ 1040
10 Bedini R M, Bodinier J-L, Dautria J M, et al. Evolution of LILE-enriched small melt fractions in the lithospheric mantle: a case study from the East African Rift. Earth Planet Sci Lett, 1997, 153: 67~ 83
11 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
12 McKenzie D P. Some remarks on the movement of samll melt fractions in the mantle. Earth Planet Sci Lett, 1989, 95: 53~ 72

(1998-09-08 收稿, 1999-04-10 收修改稿)