

苏北盆地新生代玄武岩中橄榄岩包体的含水性

雷能忠^{1,2}, 夏群科^{2*}, 郝艳涛³, 李佩², 冯敏²

1. 皖西学院城市建设与环境系, 安徽六安 237012

2. 中国科技大学地球和空间科学学院, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽合肥 230026

3. 意大利费拉拉大学地质系, 意大利 44100

摘要: 对来自苏北盆地盘石山、练山和方山地区新生代玄武岩中的 50 个橄榄岩包体矿物进行了系统的微区傅立叶变换红外光谱(Micro-FTIR)分析。结果显示,所有的单斜辉石和斜方辉石颗粒都含有以 OH 形式存在的结构水,盘石山、练山和方山橄榄岩的单斜辉石水含量分别为 $64 \times 10^{-6} \sim 183 \times 10^{-6}$ 、 $37 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$ 和 $41 \times 10^{-6} \sim 177 \times 10^{-6}$;斜方辉石水含量分别为 $16 \times 10^{-6} \sim 61 \times 10^{-6}$ 、 $13 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$ 和 $21 \times 10^{-6} \sim 74 \times 10^{-6}$ 。几乎所有的橄榄石都没有检测到明显的 OH 吸收峰,暗示其水含量低于仪器的检出限($\sim 2 \times 10^{-6}$)。根据矿物水含量(假设橄榄石的水含量为 2×10^{-6})和它们的体积分数计算的盘石山、练山和方山橄榄岩全岩的水含量分别为 $12 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$ 、 $7 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ 和 $13 \times 10^{-6} \sim 44 \times 10^{-6}$ 。结合已经发表的橄榄岩包体的数据来看,在岩石圈地幔的物理化学条件下,单斜辉石与斜方辉石之间水的平衡分配系数大约为 2.2 ± 0.4 。结合已经发表的安徽女山和河北汉诺坝的橄榄岩数据,对比世界上其他地区橄榄岩的数据来看,华北的岩石圈地幔具有低的水含量:华北橄榄岩的单斜辉石水含量多 $< 200 \times 10^{-6}$,而世界上其他地区(包括南非克拉通、美国新墨西哥地区、美国 Colorado 高原、美国盆岭省地区、墨西哥南部、法国中央地体以及加拿大 West Kettle 地区)橄榄岩的单斜辉石水含量多 $> 200 \times 10^{-6}$;华北的斜方辉石水含量多 $< 100 \times 10^{-6}$,而世界上其他地区多 $> 100 \times 10^{-6}$;华北的橄榄岩全岩水含量多 $< 50 \times 10^{-6}$,而世界上其他地区多 $> 100 \times 10^{-6}$ 。华北岩石圈地幔的低水含量有可能是由于上升软流圈的热侵蚀造成的,因此目前的华北岩石圈地幔可能大部分都是中生代岩石圈减薄后的残余,而不是新生地幔。

关键词: 红外光谱; 结构水; 橄榄岩; 苏北盆地; 华北。

中图分类号: P575.4; P511.3

文章编号: 1000-2383(2009)01-0075-14

收稿日期: 2008-10-23

Water Contents in Peridotite Xenoliths from Subei Basin, Eastern China

LEI Neng-zhong^{1,2}, XIA Qun-ke^{2*}, HAO Yan-tao³, LI Pei², FENG Min²

1. Department of City Construction and Environmental Science, West Anhui University, Liu'an 237012, China

2. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3. Department of Geology, University of Ferrara, Ferrara 44100, Italy

Abstract: Nominally anhydrous minerals, clinopyroxene (Cpx), orthopyroxene (Opx) and olivine (Ol), in peridotite xenoliths hosted by Cenozoic basalts from Panshishan, Lianshan and Fangshan of the Subei basin, eastern China have been investigated by Micro-FTIR for their water contents. All Cpx and Opx grains contain a certain amount of "water" as hydroxyl defect in the crystal structure. Water contents (expressed as H₂O wt.) of Cpx and Opx from Panshishan, Lianshan and Fangshan peridotites are $64 \times 10^{-6} - 183 \times 10^{-6}$, $37 \times 10^{-6} - 102 \times 10^{-6}$, $41 \times 10^{-6} - 177 \times 10^{-6}$ and $16 \times 10^{-6} - 61 \times 10^{-6}$, $13 \times 10^{-6} - 45 \times 10^{-6}$, $21 \times 10^{-6} - 74 \times 10^{-6}$, respectively. OH peaks can not be detected for almost all olivine grains, indicating that the water content is below the detection limit ($\sim 2 \times 10^{-6}$) of FTIR. The whole rock water contents calculated according to the water contents of minerals and their volume proportions are $12 \times 10^{-6} - 52 \times 10^{-6}$, $7 \times 10^{-6} - 25 \times 10^{-6}$ and $13 \times 10^{-6} - 44 \times 10^{-6}$ for Panshishan, Lianshan and Fangshan respectively. Based on the new results from the Subei basin and the data reported in literatures, the partition coefficient of H₂O between Cpx and Opx in the continental lithosphere mantle is estimated to be 2.2 ± 0.4 .

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 90714009, 40673028, 40473007); 中法先进研究计划(PRAT05-02); 教育部"新世纪优秀人才支持计划".

作者简介: 雷能忠(1969-), 男, 副教授, 从事化学和环境科学方向研究。* 通讯作者: 夏群科, E-mail: qkxia@ustc.edu.cn.

Peridotite xenoliths from Nüshan, Hannuoba and the Subei basin of the North China block have much lower water contents than those from other localities of the world (South Africa craton, New Mexico, Colorado plateau and basin and Range province of USA, South Mexico, French Central Massif and West Kettle of Canada). This difference is probably induced by the thermal erosion of asthenosphere during Mesozoic-Cenozoic period in the North China block. If this explanation is correct, the present lithosphere mantle in the North China block is mainly the relict after the Mesozoic lithospheric thinning, rather than the new accreted mantle.

Key words: micro-FTIR; water; peridotite xenoliths; Subei basin; North China craton.

研究地球深部不同层圈中水的含量、分布和演化一直是地球科学领域的重大基础问题之一。橄榄岩包体是岩石圈地幔的碎块,它们被快速喷发的金伯利岩浆或碱性玄武岩浆携带至地表,由于快速的淬灭,有效地保存了其在源区时的信息,系统地研究橄榄岩包体是了解上地幔含水性的最有效途径。虽然橄榄岩的主要构成矿物(橄榄石、辉石和石榴石)都是“名义上的无水矿物”(即理想化学式中不含 H 的矿物,英文简为 NAMs),但是已有的研究表明它们的结构中都能够容纳一定量的以缺陷 OH 形式存在的“水”(Bell and Rossman, 1992a, 1992b; Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008),这些结构水构成了深部岩石圈的最主要的水储库。

中国东部广泛产出含有橄榄岩包体的新生代玄武岩,但到目前为止,对于橄榄岩含水性的报道还很少,局限在安徽女山和河北汉诺坝两个产地(郭立鹤等, 1998; Yang *et al.*, 2008)。苏北盆地是我国东部新生代大陆基性火山岩带的重要组成部分,古近世早期发育少量的拉斑玄武岩,古近世晚期以后广泛发育含橄榄岩包体的碱性玄武岩。一些学者已经对该地区的橄榄岩作了岩石学、地球化学和年代学的

工作(陈道公等, 1994; Zhi *et al.*, 2001; Reisberg *et al.*, 2005; 刘建宏和闫峻, 2007; Xu *et al.*, 2008)。本文的目的是研究该地区橄榄岩包体的水含量。采样地点为相距~30 km 的盘石山、练山和方山(图 1)。方山碱性玄武岩的 K-Ar 年龄为 9 Ma, 临近练山和盘石山的塔山碱性玄武岩的 K-Ar 年龄为 16 Ma(陈道公和彭子成, 1988)。

1 样品和分析方法

来自于盘石山的 14 个样品标记为 PSS, 来自于练山的 19 个标记为 LS, 来自于方山的 17 个标记为 FS。50 个样品中除了 2 个橄榄辉石岩(橄榄石含量 <50%)和 2 个尖晶石方辉橄榄岩(单斜辉石含量 <5%)外,其余的均为尖晶石二辉橄榄岩。橄榄岩包体呈球状或椭球状,一般直径 5~20 cm。样品新鲜,总体呈翠绿色,为原生粒状、镶嵌粒状、板状等粒状结构,矿物之间的三联点常见。均为“干”包体,没有观察到含水矿物。样品中橄榄石和斜方辉石的颗粒粗大,粒径普遍大于 3 mm,少数斜方辉石可达 0.5 cm,单斜辉石和尖晶石颗粒的粒径基本较小,1~3 mm。单斜辉石和尖晶石总是和较大的斜方辉石颗粒接触,部分斜方辉石存在单斜辉石出溶条带。

1.1 电子探针分析

橄榄岩包体矿物的主要元素组成在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的电子探针室进行,采用 JEOL JXA-8800M 型电子探针,束电流 20 nA,加速电压 15 kV,束斑直径 <5 μm,天然矿物或合成的氧化物作为标准,所有测试数据进行了 ZAF 校正。

1.2 红外光谱分析

将橄榄岩包体切割成长约 2~5 cm、宽约 1 cm 的小块,双面抛光,厚度控制在 0.15~0.3 mm 之间。这样的厚度范围小于单个晶体的粒径,确保了红外光谱分析时探测的是单晶,但同时又远远大于常规岩石薄片的厚度,目的是为了红外光谱分析时获

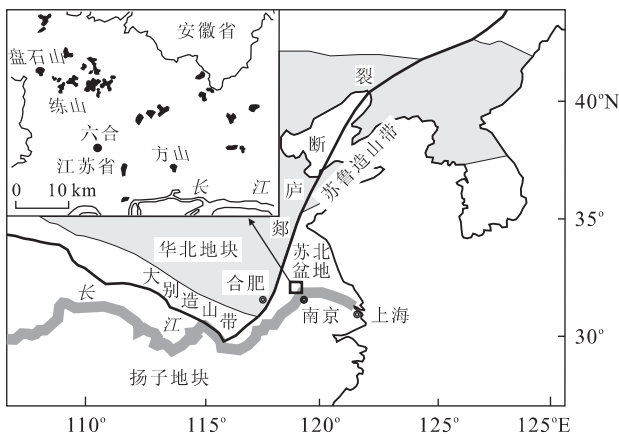


图 1 苏北盆地的构造位置和本文的采样地点

Fig. 1 Sketch map showing the Subei basin and the sampling localities

得较强的信号.为清除制样过程中薄片表面残余的树胶,在进行红外光谱分析前将样品放入丙酮中浸泡 >24 h,再用无水乙醇和蒸馏水反复清洗.然后置于烘箱中,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至少 6 h以除去样品表面和裂隙中的吸附水.傅里叶变换红外光谱分析使用带 continuum 显微镜的 Nicolet 5700 型红外光谱仪.探测器为液氮冷却的 MCT-A,使用非偏振光.样品及空白的扫描次数均为 128 次,分辨率为 8 cm^{-1} .分析区域位于单个颗粒内部,避开可见的包裹体和裂痕.为保证较高的信噪比,一般情况下分析区域设置为 $50\times 50\text{ }\mu\text{m}$,少数颗粒较小的情况下为 $25\times 25\text{ }\mu\text{m}$.光谱的收集和处理使用 Thermo Nicolet 公司提供的 OMNIC 7.1a 软件.光谱的收集过程中使用 H_2O 校正扣除空气中的水分影响.所有分析在中国科技大学地球与空间科学学院的显微红外光谱实验室完成.

2 结果

2.1 矿物的化学组成和包体的温度估计

所有进行电子探针测定的橄榄岩样品中的单斜辉石、斜方辉石、橄榄石和尖晶石都进行了多点多颗粒的分析,由于同一样品内部同一种矿物的化学组成均一,表 1~4 中只列出了多点分析的平均值.盘石山、练山和方山橄榄岩中橄榄石的 $\text{Mg}^{\#}$ 值($=100\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$)分别为 $89.5\sim 90.5$ 、 $89.2\sim 91.8$ 和 $89.8\sim 91.1$.

无论是单斜辉石还是斜方辉石, $\text{Mg}^{\#}$ 值都与 Al_2O_3 、 TiO_2 呈现大致的负相关,与 Cr_2O_3 呈现大致的正相关(图 2);图 3 显示的是尖晶石 $\text{Cr}^{\#}$ ($=100\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$)和橄榄石 $\text{Mg}^{\#}$ 的相关性.这些相关趋势清楚地表明,苏北盆地的橄榄岩是地幔不同程度部分熔融的残余.

利用 Brey and Kohler(1990)的 Ca-in-Opx 温度计计算了本文橄榄岩包体的形成温度,假设压力 20 kb 除个别点外,其余在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,和前人的结果一致(陈道公等,1994;刘建宏和闫峻,2007).

2.2 矿物结构水的赋存状态

在典型的 OH 红外吸收区域内($3700\sim 2800\text{ cm}^{-1}$),所有分析的苏北盆地橄榄石(每个样品至少分析了 7 个以上的颗粒)都没有明显的吸收峰,这表明橄榄石的结构水含量低于检出限($\sim 2\times 10^{-6}$,表示为 H_2O 质量分数,下同).所有的单斜辉石和斜方辉石都出现了明显的吸收峰.单斜辉石吸

收峰可分为 3 组: $3630\sim 3620\text{ cm}^{-1}$, $3550\sim 3530\text{ cm}^{-1}$, $3470\sim 3450\text{ cm}^{-1}$;斜方辉石的吸收峰主要也是 3 组: $3600\sim 3580\text{ cm}^{-1}$, $3520\sim 3510\text{ cm}^{-1}$, $3420\sim 3410\text{ cm}^{-1}$.部分样品出现 3290 cm^{-1} 的小峰.这些吸收峰的位置和谱带特征与其他地区幔源辉石的情况是一致的(Skogby and Rossman, 1989; Skogby *et al.*, 1990; Bell and Rossman, 1992a; Ingrin and Skogby, 2000; Pessler *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008),可以确定是辉石矿物中的结构 OH 引起的.图 4 是样品中单斜辉石和斜方辉石的代表性红外光谱图,其中 $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 峰是残存的树胶, $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$ 和 3840 cm^{-1} 峰是红外光源本身引起的,都和矿物本身无关,其余的是矿物结构 OH 的吸收峰.

2.3 矿物结构水的含量

使用 Beer-Lambert 公式(吸收强度=吸收系数 \times 厚度 \times 水含量 \times 方向因子)计算本文样品的结构水含量.吸收强度用扣除基线(baseline)之后的 OH 吸收峰的积分面积($3700\sim 2800\text{ cm}^{-1}$)表示;吸收系数采用 Bell *et al.* (1995)提供的值:单斜辉石为 $7.09/(10^{-6}\times\text{cm}^2)$ 、斜方辉石为 $14.84/(10^{-6}\times\text{cm}^2)$;方向因子对于辉石取 $1/3$ (Paterson, 1982).由于同一样品的厚度均匀(误差 $<10\%$),所以在计算同一样品内不同颗粒的水含量时使用多点测量(>30 个点,覆盖整个薄片)的平均值.

由于使用非偏振光分析,光学上非均质的晶体会引起非系统的偏差(Libowitzky and Rossman, 1996),因此笔者对每个橄榄岩中的单斜辉石和斜方辉石都分析了至少 $10\sim 15$ 个颗粒(覆盖整个薄片),用平均值来代表该样品中辉石的水含量(Kovacs *et al.*, 2008).每个颗粒都尽可能地分析多点,极少数颗粒表现出核高边低的分布,这可能是包体上升过程中降压引起的 H 扩散造成的,所以,最后计算平均值时都使用的是颗粒中心部位的值.

计算的水含量的误差主要来自以下几个方面:(1)使用非偏振光测定非定向颗粒($\sim 10\%$, Kovacs *et al.*, 2008);(2)基线扣除($<5\%$);(3)薄片厚度不均匀($<10\%$);(4)本文辉石与 Bell *et al.* (1995)文中使用的辉石的成分并不完全相同,直接使用由其推导的积分吸收系数可能引起误差,但是由于橄榄岩中两种辉石与 Bell *et al.* (1995)的辉石 OH 吸收峰的位置基本一致,因此这项误差应该很小.将以上因素均考虑在内,笔者估计计算的辉石水含量的误差 $<30\%$.

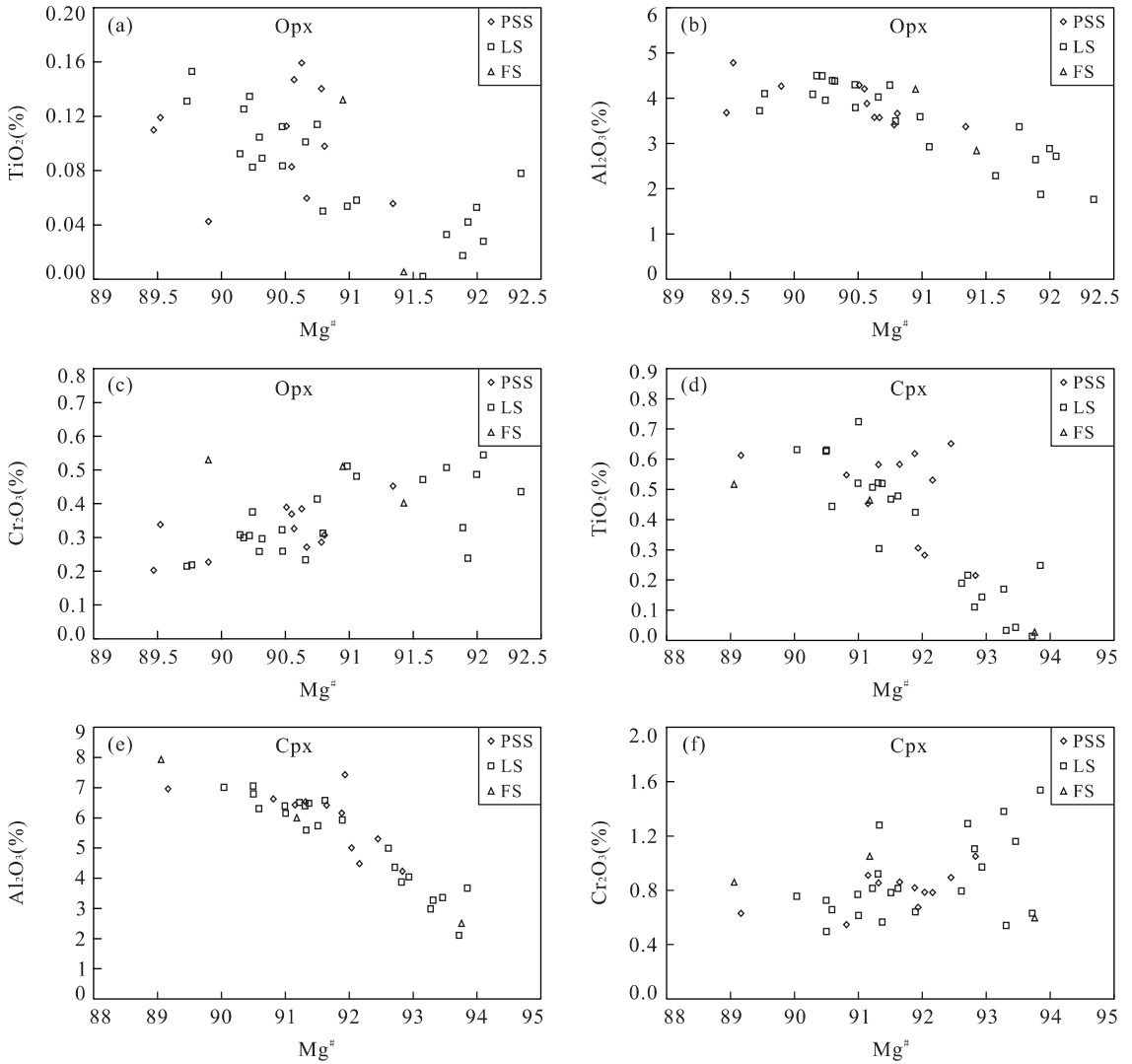
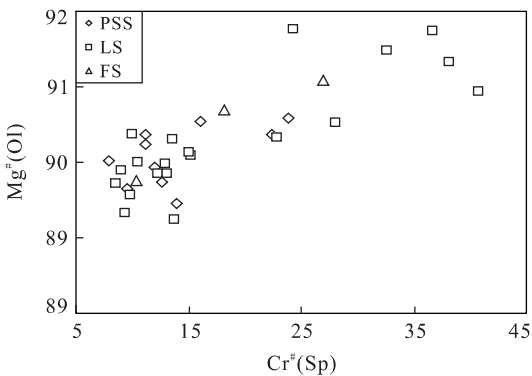


图 2 苏北盆地橄榄岩中辉石化学成分的相关图解

Fig. 2 Covariations among chemical compositions for pyroxenes from the Subei basin

PSS. 盘石山样品; LS. 练山样品; FS. 方山样品; $Mg^{\#} = 100 Mg / (Mg + Fe)$ 图 3 苏北盆地橄榄岩中橄榄石 $Mg^{\#}$ 与尖晶石 $Cr^{\#}$ 的相关图解
Fig. 3 Olivine $Mg^{\#}$ vs. spinel $Cr^{\#}$ for peridotites from the Subei basin $Cr^{\#}$ (Sp), 尖晶石的 $Cr^{\#}$ 值 ($= 100Cr / (Cr + Al)$); $Mg^{\#}$ (Ol), 橄榄石的 $Mg^{\#}$ 值 ($= 100 Mg / (Mg + Fe)$)

盘石山样品的单斜辉石水含量为 $64 \times 10^{-6} \sim 183 \times 10^{-6}$, 斜方辉石水含量为 $16 \times 10^{-6} \sim 61 \times 10^{-6}$ (表 5). 练山样品的单斜辉石水含量为 $37 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$, 斜方辉石水含量为 $13 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$. 方山样品的单斜辉石水含量为 $41 \times 10^{-6} \sim 177 \times 10^{-6}$, 斜方辉石水含量为 $21 \times 10^{-6} \sim 74 \times 10^{-6}$. 全岩的水含量是根据单矿物的结构水含量和它们的体积分数来计算的, 由于单斜辉石、斜方辉石、橄榄石的密度相差不大 (约 $3.3 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$), 使用体积分数代替重量分数带来的误差很小. 假设橄榄石的水含量为 $\sim 2 \times 10^{-6}$ (FTIR 的检测限). 其中样品 PSS10、LS21、FS07、FS18 和 FS19 没有得到可用的斜方辉石红外光谱图, 因此也没有计算相应的全岩水含量. 如表 5 所示. 盘石山样品全

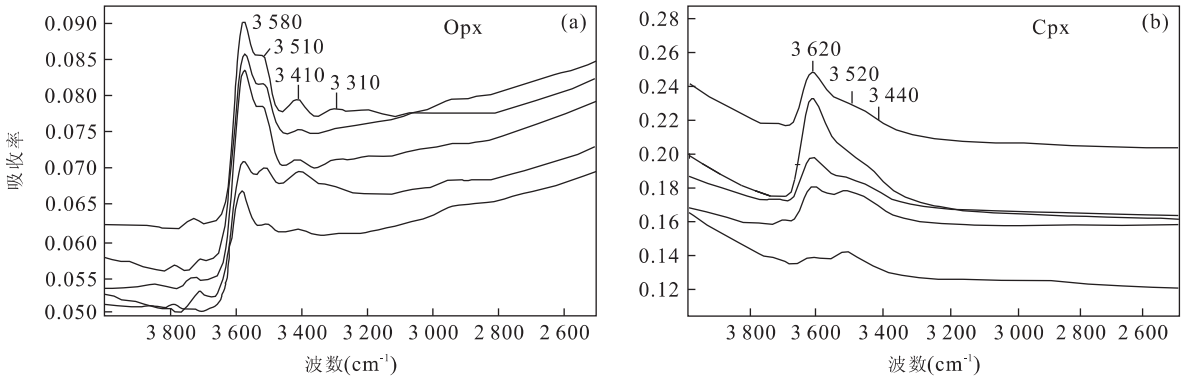


图 4 苏北盆地橄榄岩中辉石的代表性红外光谱图

Fig. 4 Representative IR spectra of pyroxenes from peridotites of the Subei basin

图中 $\sim 3700\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 的峰由光源引起的, 2900 cm^{-1} 的峰是制样过程中残存的树胶引起的,其余 $3000\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰为辉石的结构 OH 红外吸收峰

岩水含量为 $12\times 10^{-6}\sim 52\times 10^{-6}$;练山样品全岩水含量为 $7\times 10^{-6}\sim 25\times 10^{-6}$;方山样品全岩水含量为 $13\times 10^{-6}\sim 44\times 10^{-6}$.

3 讨论

名义上无水矿物中水的溶解度随压力的增加而增加 (Keppler and Bolfan-Casanova, 2006 及其文中所引文献),因此橄榄岩包体矿物被玄武岩浆携带上升的过程中由于压力的骤降就可能会出现 H 的扩散逃逸.单纯从动力学实验取得的扩散系数的数据来计算, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 H 在 mm 级别的橄榄石和辉石中达到完全扩散平衡大约只需要几十个小时 (Kohlstedt and Mackwell, 1998; Hercule and Ingrin, 1999; Carpenter *et al.*, 2000; Stadler and Skogby, 2003).但是对天然样品的观察却表明它们通常都能有效保存其在地幔源区的信息 (Bell and Rossman, 1992b; Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004; Grant *et al.*, 2007).实验和实际观察之间的不匹配是由于:(1)H 的扩散丢失是与周围环境有关的,比如共存矿物中的水含量以及系统的水逸度、氧逸度等;(2)H 在矿物中的结合不止取决于扩散速率,还取决于 H 结合进入矿物中的交换反应速率,这些反应(与 H 结合的点缺陷的平衡)与 H 的扩散速率相比,速度要慢至少几个数量级 (Kohlstedt and Mackwell, 1998).

虽然已有的研究显示橄榄岩中的橄榄石可能在上升过程经历了一定程度的 H 扩散丢失 (Demouchy *et al.*, 2006; Peslier and Luhr, 2006),但是辉石能够保存其在源区的水含量 (Peslier *et al.*,

2002; Grant *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008),这可能是由于橄榄石和辉石之间 H 扩散速率的差异所致.苏北盆地橄榄岩中单斜辉石和斜方辉石之间 H 平衡的保存(见下节所述)也暗示它们保存了地幔源区的水含量.

3.1 水在橄榄岩中两种辉石之间的平衡分配系数

图 5 显示了目前国内外已经发表的橄榄岩包体中单斜辉石和斜方辉石的水含量的相关性.数据包括了 52 个世界上其他地区(包括南非克拉通、美国新墨西哥地区、美国 Colorado 高原、美国盆岭地区、墨西哥南部、法国中央地体以及加拿大 West Kettle 地区)的橄榄岩(其中 41 个来自非克拉通地区、11 个来自克拉通地区, Bell and Rossman, 1992a; Peslier *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008)、17 个安徽女山和 15 个河北汉诺坝新生代玄武岩中的橄榄岩包体 (Aubaud *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008; 课题组未发表数据)以及本文 50 个苏北盆地的样品.如图 5 所示,除了美国 Colorado 高原的少数样品外 (Li *et al.*, 2008),其他的数据构成一条相关性非常好,斜率(即单斜辉石与斜方辉石的水含量之比)为 ~ 2.3 的趋势线.这种相关性暗示橄榄岩中的两种辉石都达到了水的平衡,这和岩石圈地幔的高温以及辉石矿物中 H 的快速扩散 (Hercule and Ingrin, 1999; Carpenter *et al.*, 2000; Stadler and Skogby, 2003)是吻合的.如果将所有样品中单斜辉石与斜方辉石水含量的比值进行算术平均的话,其值为 2.2 ± 0.4 . Bell *et al.* (2004) 根据来自南非金伯利岩的同源地幔巨晶组合的分析结果得到的 $D_{\text{H}_2\text{O}}\text{ Cpx/Opx}$ 为 2.0 ± 0.3 .由此笔者提出,在岩石圈地幔的物理化学条件下,单斜辉石与斜方

表 5 苏北盆地橄榄岩包体矿物和全岩的水含量

Table 5 Water content of minerals and whole-rocks of peridotite xenoliths from the Subei basin

样品	岩石类型	体积分数			水含量(10^{-6})		
		Cpx(%)	Opx(%)	Ol(%)	Cpx	Opx	WR
盘石山							
PSS01	Sp Lher	10	18	72	95	26	16
PSS02	Sp Lher	15	20	66	129	30	27
PSS05	Sp Lher	14	20	62	161	34	31
PSS07	Sp Lher	15	33	52	147	30	33
PSS10	Sp Lher	7	17	76		16	
PSS11	Sp Lher	12	31	57	103	26	22
PSS12	Sp Lher	15	25	58	183	56	43
PSS13	Sp Lher	14	21	65	112	25	22
PSS15	Sp Lher	10	28	63	64	17	12
PSS16	Sp Lher	17	33	50	181	61	52
PSS17	Sp Harz	5	18	78	177	50	19
PSS18	Sp Lher	15	20	62	121	23	24
PSS19	Sp Lher	13	16	71	145	23	24
PSS20	Sp Lher	12	29	59	150	23	26
练山							
LS01	Sp Lher	10	22	68	55	18	11
LS02	Sp Lher	23	28	49	41	13	14
LS03	Sp Lher	8	21	71	41	17	8
LS04	Ol-rich web	24	39	37	56	28	25
LS05	Sp Lher	10	29	61	90	34	20
LS06	Sp Lher	10	24	66	73	32	16
LS07	Sp Lher	12	28	60	96	30	21
LS08	Sp Lher	15	27	58	42	15	12
LS12	Sp Lher	9	16	75	78	32	14
LS17	Sp Lher	7	17	76	37	17	7
LS19	Sp Lher	11	21	69	89	45	21
LS20	Sp Lher	10	10	80	84	34	13
LS21	Sp Lher	9	9	77		16	
LS22	Sp Lher	12	24	64	102	41	23
LS23	Sp Lher	15	22	63	73	32	19
LS24	Sp Lher	15	29	56	80	34	23
LS26	Sp Harz	5	20	73	57	19	9
LS30	Sp Lher	14	35	52	92	29	24
LS31	Sp Lher	16	15	69	55	16	13
方山							
FS01	Sp Lher	20	27	53	64	25	21
FS03	Sp Lher	15	27	58	167	68	44
FS06	Sp Lher	10	25	65	170	61	33
FS07	Sp Lher	12	31	57		60	
FS11	Sp Lher	10	21	69	109	43	21
FS12	Sp Lher	8	31	61	158	54	31
FS13	Sp Lher	6	33	61	108	41	21
FS14	Sp Lher	12	23	65	120	53	28
FS16	Sp Lher	6	18	76	90	33	13
FS17	Sp Lher	16	28	56	53	28	17
FS18	Sp Lher	9	21	70		63	
FS19	Sp Lher	14	28	58		74	
FS21	Sp Lher	10	22	68	177	69	34
FS23	Sp Lher	12	16	71	101	39	20
FS24	Ol-rich web	16	35	48	41	21	15
FS25	Sp Lher	20	27	54	86	35	28
FS26	Sp Lher	9	20	70	67	28	13

注: Sp Lher, 尖晶石二辉橄榄岩; Ol-rich web, 橄榄辉石岩; Sp Harz, 尖晶石方辉橄榄岩。

辉石之间水的平衡分配系数大约为 2.2 ± 0.4 。

3.2 华北岩石圈地幔低水含量的原因

苏北盆地位于扬子板块和华北板块的碰撞带附近, 其岩石圈地幔的确切归属目前尚有争议(Li, 1994)。由于紧邻华北克拉通, 在以下的讨论中, 将苏

北盆地的样品和目前已经发表的华北汉诺坝和女山的样品放在一起, 统称为华北地区橄榄岩。图 6 对比了华北地区(Aubaud *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008 以及本文)橄榄岩与世界上其他地区橄榄岩的水含量。52 个文献(Bell and Rossman, 1992a;

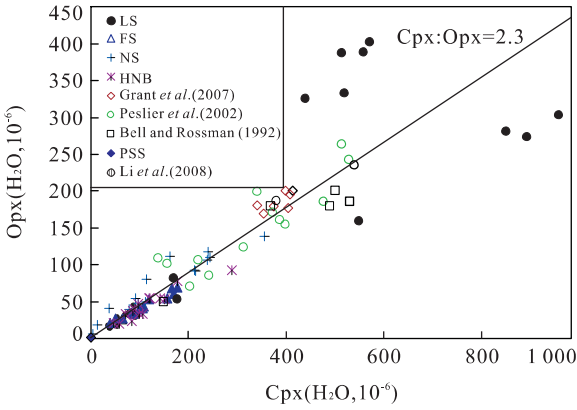


图 5 橄榄岩中两种辉石水含量的相关性图解

Fig. 5 Diagram showing the correcation of water contents of clinopyroxene and orthopyroxene from peridotite xenoliths

NS. 女山; HNB. 汉诺坝, 引自 Yang *et al.* (2008); Bell and Rossman (1992a). 样品来自 Bell and Rossman (1992b); Peslier *et al.* (1992). 样品来自 Peslier *et al.* (2002); Grant (2007). 样品来自 Grant *et al.* (2007); Li (2008). 样品来自 Li *et al.* (2008)

Peslier *et al.*, 2002; Peslier and Luhr, 2006; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008) 发表的世界其他地区(包括南非克拉通、美国新墨西哥地区、美国 Colorado 高原、美国盆岭地区、墨西哥南部、法国中央地体以及加拿大 West Kettle 地区)橄榄岩从构造属性上划分, 包括了 41 个非克拉通地区的和 11 个克拉通地区的; 从岩性上划分, 包括了 20 个二辉橄榄岩、22 个方辉橄榄岩和 10 个石榴石橄榄岩. 华北橄榄岩中的橄榄石几乎都测不到明显的 OH 吸收峰(Aubaud *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008; 本文), 说明它们目前的水含量都低于仪器的检测限($\sim 2 \times 10^{-6}$), 而世界上其他地区的橄榄岩大多 $> 3 \times 10^{-6}$, 多在 $5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 之间, 最高可

达 50×10^{-6} . 图 6 中华北橄榄岩的全岩水含量都是按照橄榄石水含量为 2×10^{-6} 计算的, 其显示的一个明显特点是: 华北具有低的水含量. 华北橄榄岩的单斜辉石水含量多 $< 200 \times 10^{-6}$, 而世界上其他地区橄榄岩的单斜辉石水含量多 $> 200 \times 10^{-6}$; 华北的斜方辉石水含量多 $< 100 \times 10^{-6}$, 而世界上其他地区多 $> 100 \times 10^{-6}$; 华北的橄榄岩全岩水含量多 $< 50 \times 10^{-6}$, 而世界上其他地区多 $> 100 \times 10^{-6}$. 图 6 中水含量和华北重合的(也就是相对较低的)都是亏损程度很高的方辉橄榄岩. 如前所述, 虽然橄榄岩中的两种辉石(至少是颗粒中心的部位)在被寄主岩浆携带上升过程中没有经历明显的 H 扩散丢失(Peslier *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008), 但是橄榄石很有可能经历了一定程度的 H 扩散丢失(Demouchy *et al.*, 2006; Peslier and Luhr, 2006). 因此, 目前测到的橄榄石含水量只能看作是原始水含量的最低估计. 但是(1)由于橄榄石的水含量要显著(几十乃至上百倍)低于两种辉石, 橄榄石的水含量对估计全岩水含量的影响很小; (2)如果华北橄榄岩中的橄榄石经历了明显的 H 扩散丢失, 世界上其他地区也应该如此. 因此, 即使考虑 H 的扩散丢失, 华北橄榄岩全岩的低水含量特征依然存在.

造成华北岩石圈地幔低水含量的可能原因有 4 个:

(1)华北岩石圈地幔的原始水含量低. 无论岩石圈地幔的成因是否与地幔柱有关, 其源区一定是对流上地幔. 一方面, 华北的对流上地幔相对于世界上其他地区不太可能天然具有低的水含量; 另一方面, 古生代以来华北克拉通的南缘、北缘和东缘分别受到扬子板块与华北板块之间的俯冲碰撞、西伯利亚板块与华北板块之间的拼合和太平洋板块俯冲的影

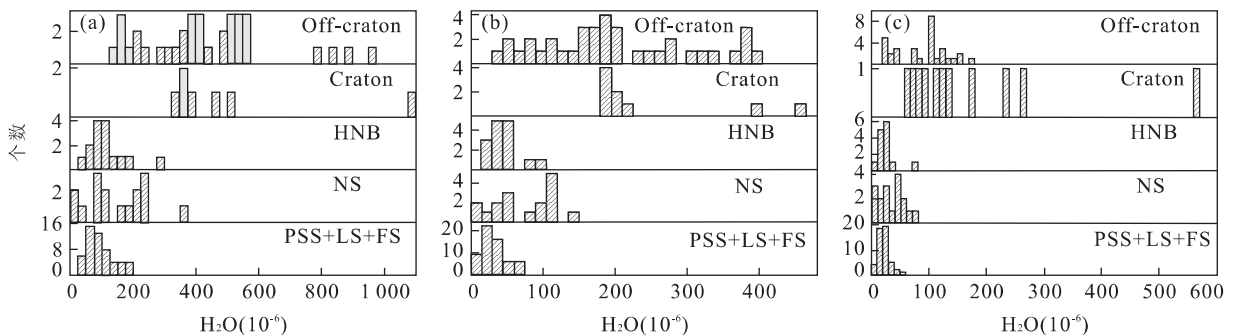


图 6 华北橄榄岩水含量与世界其他地区橄榄岩的对比

Fig. 6 Comparison of the water content of peridotites from the North China block with other localities in the world. Off-craton 和 Craton 的数据引自 Bell and Rossman (1992); Peslier *et al.* (2002); Grant *et al.* (2007) 和 Li *et al.* (2008); 3 个图依次为单斜辉石、斜方辉石和全岩水含量的对比

响,俯冲带析出流体的交代作用理应使其具有更高的水含量.因此,笔者不倾向于这种解释.

(2)华北岩石圈地幔经历的部分熔融程度高.由于 H_2O 在岩浆作用过程中是高度不相容的元素(分配系数和 Ce 接近, Michael, 1995; Hauri *et al.*, 2006),因此经历部分熔融程度高的残留橄榄岩的水含量要明显低于经历部分熔融程度低的样品.无论是汉诺坝、女山还是苏北盆地,只要存在方辉橄榄岩,其水含量就是最低的(Yang *et al.*, 2008; 本文).但是华北新生代玄武岩中的橄榄岩包体绝大部分都是二辉橄榄岩而不是部分熔融程度高的方辉橄榄岩或者纯橄岩(Fan and Hooper, 1989; Fan *et al.*, 2000).图 6 所示的华北橄榄岩也是如此,82 件样品中只有 6 件(1 个来自汉诺坝、3 个来自女山、1 个来自盘石山、1 个来自练山)是单斜辉石含量 $<5\%$ 的方辉橄榄岩.即使是二辉橄榄岩,也比墨西哥南部和美国 Colorado 高原绝大多数的方辉橄榄岩的水含量低.因此,部分熔融程度应该不是造成华北岩石圈地幔低水含量的原因.

(3)华北的岩石圈地幔受后期流体/熔体交代作用的影响程度低.由于流体/熔体富水,所以交代作用能够引起橄榄岩水含量的增高.女山地区上地幔具有俯冲洋壳流体交代的特征(Xia *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2005),这可能是其相对于华北其他地区具有较高水含量的原因之一.交代作用广泛发生在中国东部的岩石圈地幔(Fan *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2006),既有显性交代作用(出现角闪石、云母、磷灰石等交代矿物),也有隐性交代作用(不出现交代矿物,但是发生了不相容元素的富集).虽然可以用克拉通地区的岩石圈地幔受过更多期次、更强烈的交代作用来解释华北地区和其他克拉通地区橄榄岩的水含量差异,但是华北橄榄岩水含量也明显低于其他非克拉通地区的具有相似的“海洋型”地幔特点的橄榄岩,这个特征就很难归因于后期流体/熔体交代作用影响程度的差异.

(4)华北软流圈对流上升过程中对岩石圈的强烈热侵蚀所致.当软流圈物质上升到岩石圈底部的时候,带来的热(引起 H 的扩散逃逸)和(或)因此带来的岩石圈地幔的部分熔融(由于高度不相容的性质, H_2O 会被熔体带走)都会造成原有岩石圈地幔水含量的显著降低.这个解释和伴随着华北岩石圈减薄的中生代长期的基性岩浆活动相吻合.也就是说,中生代时期华北的软流圈对岩石圈的热侵蚀可能直接造成了岩石圈水含量的显著降低.

对于华北岩石圈的确切形成年龄,目前还没有达成共识.迄今为止,已有不少关于华北橄榄岩包体(包括全岩及其中的硫化物)的 Re-Os 同位素数据(Meisel *et al.*, 2001; Zhi *et al.*, 2001; Gao *et al.*, 2002; 夏琼霞等, 2004; Reisberg *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2006; 支霞臣等, 2007; Xu, X. S. *et al.*, 2008; Xu, Y. G. *et al.*, 2008).如果考虑 Os 同位素代理等时线($^{187}Os/^{188}Os$ vs. Al_2O_3 或者 Yb 等代理指标)年龄,那么华北橄榄岩包体代表的岩石圈地幔的年龄多在早一中元古代;如果考虑 Re 亏损模式年龄(T_{RD}),以单个地点一套样品中最大的 T_{RD} 来代表该地区熔融事件时代的最小估计的话,也多是在元古代.即使考虑每个样品(或单个硫化物)的 T_{RD} ,显生宙的年龄也是非常少见的,只有极少数中生代的年龄.如果华北橄榄岩的低水含量的确是由于软流圈侵蚀造成的话,那么也表明华北目前的岩石圈地幔大多是中生代岩石圈减薄后的残余,而不是新生地幔.

4 结论

(1)盘石山、练山和方山橄榄岩的单斜辉石水含量分别为 $64 \times 10^{-6} \sim 183 \times 10^{-6}$ 、 $37 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$ 和 $41 \times 10^{-6} \sim 177 \times 10^{-6}$;斜方辉石水含量分别为 $16 \times 10^{-6} \sim 61 \times 10^{-6}$ 、 $13 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$ 和 $21 \times 10^{-6} \sim 74 \times 10^{-6}$.几乎所有的橄榄石都没有检测到明显的 OH 吸收峰,暗示其水含量低于仪器的检出限($\sim 2 \times 10^{-6}$).根据矿物水含量(假设橄榄石的水含量为 2×10^{-6})和它们的体积分数计算的盘石山、练山和方山橄榄岩全岩的水含量分别为 $12 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$ 、 $7 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ 和 $13 \times 10^{-6} \sim 44 \times 10^{-6}$.

(2)结合已经发表的安徽女山和河北汉诺坝的橄榄岩数据,对比世界上其他地区橄榄岩的数据来看,华北的岩石圈地幔具有低的水含量;华北橄榄岩的单斜辉石水含量多 $< 200 \times 10^{-6}$,而世界上其他地区橄榄岩的单斜辉石水含量多 $> 200 \times 10^{-6}$;华北的斜方辉石水含量多 $< 100 \times 10^{-6}$,而世界上其他地区多 $> 100 \times 10^{-6}$;华北的橄榄岩全岩水含量多 $< 50 \times 10^{-6}$,而世界上其他地区多 $> 100 \times 10^{-6}$.华北岩石圈地幔的低水含量可能是由于软流圈的热侵蚀造成的,因此目前的华北岩石圈地幔可能大部分都是中生代岩石圈减薄后的残余,而不是新生地幔.

致谢:感谢郑建平教授和周新华研究员的约稿,感谢审稿人提出的宝贵意见.

References

- Aubaud, C., Withers, M., Hirschmann, M., et al., 2007. Inter-calibration of FTIR and SIMS for hydrogen measurements in glasses and nominally anhydrous minerals. *Am. Mineral.*, 92(5-6): 811-828.
- Bell, D. R., Ihinger, P. D., Rossman, G. R., 1995. Quantitative analysis of hydroxyl in garnet and pyroxene. *Am. Mineral.*, 80: 465-474.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., 1992a. Water in the earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255(5050): 1391-1397.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., 1992b. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111: 161-178.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., Moore, R. O., 2004. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: Megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa. *J. Petrol.*, 45(8): 1539-1564.
- Brey, G. P., Kohler, T., 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II: New thermo-barometers and practical assessment of existing thermobarometers. *J. Petrol.*, 31: 1353-1378.
- Carpenter, W. S., Mackwell, S., Dyar, D., 2000. Hydrogen in diopside: Diffusion profiles. *Am. Mineral.*, 85: 480-487.
- Chen, D. G., Li, B. X., Zhi, X. C., 1994. Genetic geochemistry of mantle-derived peridotite xenolith from Panshihan, Jiangsu. *Geochimica*, 23(1): 13-24 (in Chinese with English abstract).
- Chen, D. G., Peng, Z. C., 1988. K-Ar ages and Pb, Sr isotopic characteristics of some Cenozoic volcanic rocks from Anhui and Jiangsu provinces, China. *Acta Petrologica Sinica*, 4(2): 3-12 (in Chinese with English abstract).
- Demouchy, S., Jacobsen, S. D., Gaillard, F., et al., 2006. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine from earth's mantle. *Geology*, 34(6): 429-432.
- Fan, Q. C., Hooper, P. R., 1989. The mineral chemistry of ultramafic xenoliths of eastern China—implications for upper mantle composition and paleogeotherms. *J. Petrol.*, 30(5): 1117-1158.
- Fan, W. M., Zhang, H. F., Baker, J., et al., 2000. On and off the North China craton: Where is the Archaean keel? *J. Petrol.*, 41(3): 933-950.
- Gao, S., Rudnick, R. L., Carlson, R. W., et al., 2002. Re-Os evidence for replacement of ancient mantle lithosphere beneath the North China craton. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198: 307-322.
- Grant, K., Ingrin, J., Lorland, J. P., et al., 2007. Water partition between mantle minerals from peridotite xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 154(1): 25-34.
- Guo, L. H., Lin, X. Y., Xie, M. Z., et al., 1998. Water in the peridotite xenoliths from Hannuoba, Hebei. *Acta Geologica Sinica*, 72(2): 138-143 (in Chinese with English abstract).
- Hauri, E. H., Gaetani, G. A., Green, T. H., 2006. Partitioning of water during melting of the earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 248(3-4): 715-734.
- Hercule, S., Ingrin, J., 1999. Hydrogen in diopside: Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Am. Mineral.*, 84(10): 1577-1587.
- Ingrin, J., Skogby, H., 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: Concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.*, 12: 543-570.
- Keppler, H., Bolfan-Casanova, N., 2006. Thermodynamics of water solubility and partitioning. In: Keppler, H., Smyth, J. R., eds., *Water in nominally anhydrous Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington D. C., 193-230.
- Kohlstedt, D. L., Mackwell, S. J., 1998. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 307: 147-162.
- Kovacs, I., Hermann, J., O'Neill, H. S. C., et al., 2008. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra. *Am. Mineral.*, 93(5-6): 765-778.
- Li, Z. X., 1994. Collision between the North and South China blocks: A crust-detachment model for suturing in the region east of the Tanlu fault. *Geology*, 22: 739-742.
- Li, Z. X., Lee, C. A., Peslier, A. H., et al., 2008. Water contents in mantle xenoliths from the Colorado Plateau and vicinity: Implications for the mantle rheology and hydration-induced thinning of continental lithosphere. *J. Geophys. Res.*, 113, B09210, doi: 10.1029/2007JB005540.
- Libowitzky, E., Rossman, G. R., 1996. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Phys. Chem. Mineral.*, 23(6): 319-327.
- Liu, J. H., Yan, J., 2007. Peridotitic xenoliths in the Cenozoic basalts from the Subei basin. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 27(2): 39-46 (in Chinese with English abstract).
- Meisel, T., Walker, R. J., Irving, A. J., 2001. Osmium isotopic compositions of mantle xenoliths: A global perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(8): 1311-

- 1323.
- Michael, P., 1995. Regionally distinctive sources of depleted MORB; Evidence from trace elements and H₂O. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 131(3–4): 301–320.
- Paterson, M. S., 1982. The determination of hydroxyl by infrared-absorption in quartz, silicate-glasses and similar materials. *Bulletine de Mineralogie*, 105: 20–29.
- Peslier, A. H., Luhr, J. F., 2006. Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico; Mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 242(3–4): 302–319.
- Peslier, A. H., Luhr, J. F., Post, J., 2002. Low water contents on pyroxenes from spinel-peridotite of the oxidized, sub-arc mantle wedge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201: 69–86.
- Reisberg, L., Zhi, X. C., Lorang, J. P., et al., 2005. Re-Os and S systematics of spinel peridotite xenoliths from east Central China; Evidence for contrasting effects of melt percolation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 239(3–4): 286–308.
- Skogby, H., Bell, D. R., Rossman, G. R., 1990. Hydroxide in pyroxene; Variations in the natural environment. *Am. Mineral.*, 75(7–8): 764–774.
- Skogby, H., Rossman, G. R., 1989. OH in pyroxene; An experimental study of incorporation mechanisms and stability. *Am. Mineral.*, 74: 1059–1069.
- Stalder, R., Skogby, H., 2003. Hydrogen diffusion in natural and synthetic orthopyroxene. *Phy. Chem. Mineral.*, 30: 12–19.
- Wu, F. Y., Walker, R. J., Yang, Y. H., et al., 2006. The chemical-temporal evolution of lithospheric mantle underlying the North China craton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 5013–5034.
- Xia, Q. K., Dallai, L., Deloule, E., 2004. Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan volcano, SE China. *Chem. Geol.*, 209(1–2): 137–151.
- Xia, Q. X., Zhi, X. C., Meng, Q., et al., 2004. The trace element and Re-Os isotopic geochemistry of mantle-derived peridotite xenoliths from Hannuoba; Nature and age of SCLM beneath the area. *Acta Petrologica Sinica*, 20(5): 1215–1224 (in Chinese with English abstract).
- Xu, X. S., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., et al., 2008. Re-Os isotopes of sulfides in mantle xenoliths from eastern China; Progressive modification of lithospheric mantle. *Lithos*, 102: 43–64.
- Xu, Y. G., Blusztajn, J., Ma, J. L., et al., 2008. Late Archean to Early Proterozoic lithospheric mantle beneath the western North China craton; Sr-Nd-Os isotopes of peridotite xenoliths from Yangyan and Fansi. *Lithos*, 102: 25–42.
- Yang, X. Z., Xia, Q. K., Deloule, E., et al., 2008. Water in minerals of the continental lithospheric mantle and overlying lower crust; A comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China craton. *Chem. Geol.*, 256(1–2): 33–45.
- Yu, H. M., Xia, Q. K., Deloule, E., 2005. Hydrogen isotopic compositions of pyroxenes in Nushan peridotite xenoliths, SE China. *Acta Geologica Sinica*, 79(3): 801–807.
- Zheng, J. P., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., et al., 2006. Mineral chemistry of peridotites from Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic lithosphere; Constraints on mantle evolution beneath eastern China. *J. Petrol.*, 47(1): 2233–2256.
- Zhi, X. C., Peng, Z. C., Chen, D. G., et al., 2001. The longevity of subcontinental lithospheric mantle beneath Jiangsu-Anhui region; The Os isotope model age of mantle-derived peridotite xenoliths. *Science in China (Ser. D)*, 44(12): 1110–1118.
- Zhi, X. C., Reisberg, L., Xu, X. S., 2007. Re-Os geochemistry of mantle peridotite xenoliths from Nushan. *Journal of University of Science and Technology of China*, 37(8): 945–952 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈道公, 李彬贤, 支霞臣, 1994. 江苏盘石山幔源橄榄岩包体成因的地球化学. *地球化学*, 23(1): 13–24.
- 陈道公, 彭子成, 1988. 皖苏若干新生代火山岩的钾氩年龄和铅铀同位素特征. *岩石学报*, 4(2): 3–12.
- 郭立鹤, 林兴源, 谢漫泽, 等, 1998. 河北汉诺坝玄武岩幔源捕虏体中的水. *地质学报*, 72(2): 138–143.
- 刘建宏, 闫峻, 2007. 苏北盆地新生代玄武岩中的地幔橄榄岩包体. *矿物岩石*, 27(2): 39–46.
- 夏琼霞, 支霞臣, 孟庆, 等, 2004. 汉诺坝幔源橄榄岩包体的 Re-Os 同位素地球化学; SCLM 的性质和形成时代. *岩石学报*, 20(5): 1215–1224.
- 支霞臣, Reisberg, L., 徐夕生, 2007. 安徽女山幔源橄榄岩捕虏体 Re-Os 同位素地球化学. *中国科学技术大学学报*, 37(8): 945–952.