

湖南宁远早侏罗世玄武岩中橄榄岩包体的含水性 和元素地球化学特征

夏群科^{1,2} 邢凌波¹ 冯敏¹ 刘少辰¹ 杨晓志¹ 郝艳涛¹

(1. 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;
2. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 运用电子探针(EMP)和激光熔蚀等离子体质谱(LA-ICPMS)对湖南宁远早侏罗世玄武岩中的橄榄岩包体矿物进行了主要元素和微量元素的系统分析,结果表明这些橄榄岩是经历了小程度部分熔融的原始地幔残留,并经历了后期交代作用的影响,硅酸盐熔体可能是重要的交代介质。运用显微傅立叶变换红外光谱技术(Micro-FTIR)对宁远橄榄岩中的单斜辉石和斜方辉石进行了详细的观察,结果显示两种辉石均含有以OH缺陷形式存在的结构水,其含量(H_2O 的质量分数,下同)分别为 $147 \times 10^{-6} \sim 461 \times 10^{-6}$ 和 $40 \times 10^{-6} \sim 126 \times 10^{-6}$ 。根据矿物百分含量计算的全岩水含量为 $34 \times 10^{-6} \sim 108 \times 10^{-6}$,除1个样品外,其余样品的水含量均 $> 50 \times 10^{-6}$ 。结合文献中的资料看来,由橄榄岩包体所代表的宁远中生代岩石圈地幔的含水量要明显高于华北克拉通新生代岩石圈地幔的含水量(多 $< 30 \times 10^{-6}$)。宁远中生代岩石圈地幔和华北新生代岩石圈地幔之间的差异反映的可能是中国东部岩石圈地幔含水性的时代演化,即伴随着岩石圈减薄的进行,上涌软流圈的热烘烤使得岩石圈地幔的水含量不断降低。

关键词: 橄榄岩包体; 早侏罗世玄武岩; 宁远; 主要元素; 微量元素; 结构水

中图分类号: P575.4; P511.3; P588.14-5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6524(2010)02-0113-12

Water content and element geochemistry of peridotite xenoliths hosted by Early-Jurassic basalt in Ningyuan, Hunan Province

XIA Qun-ke^{1,2}, XING Ling-bo¹, FENG Min¹, LIU Shao-chen¹, YANG Xiao-zhi¹ and HAO Yan-tao¹

(1. 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; 2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Even a small amount of water can have a disproportionately large effect on physical and chemical properties of minerals or rocks, and hence knowledge of its speciation, concentration and distribution is crucial for understanding the composition, structure, physical and chemical characteristics and geodynamics of the lithospheric mantle. Peridotite xenoliths hosted by alkali magma are representative samples from the lithospheric mantle, and their water content may provide information about the distribution of water in the lithospheric mantle. Peridotite xenoliths are hosted by both Mesozoic and Cenozoic basalts in eastern China. Although some research work has been done for peridotite xenoliths hosted by Cenozoic basalts, investigations on peridotites hosted by Mesozoic basalts remain insufficient. This paper presents major and trace element concentrations of minerals from peridotite xenoliths hosted by Early Jurassic basalts in Ningyuan, Hunan Province, which were obtained

收稿日期: 2009-09-01; 修订日期: 2009-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90714009, 40673028); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”; 中国科学院研究生科学与社会实践项目; 中国科学技术大学研究生创新基金

作者简介: 夏群科(1972-), 教授, 地球化学和矿物学专业, E-mail: qkxia@ustc.edu.cn

by EMP and LA-ICPMS respectively. Covariations between major and trace elements suggest that the peridotite xenoliths are relicts of primary mantle after low-degree partial melting. Elevated content of highly incompatible elements (Th, U, La, Ce etc.) in some clinopyroxenes demonstrates that the Ningyuan lithospheric mantle has undergone mantle metasomatism. Based on low La/Yb and high Ti/Eu ratios of clinopyroxenes, the authors hold that the metasomatic agent was silicate melt rather than carbonatite melt. Micro-FTIR analysis demonstrates that both clinopyroxene and orthopyroxene display prominent absorption bands in $3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ region, which resulted from hydroxyl defect in their structure. The calculated water content ($\text{H}_2\text{O wt.}$) of clinopyroxene and orthopyroxene ranges from 147×10^{-6} to 461×10^{-6} and 40×10^{-6} to 126×10^{-6} respectively. Based on the water content and mineral model, it is estimated that the whole-rock water content of the Ningyuan peridotites should vary in the range of $34\times 10^{-6}\sim 108\times 10^{-6}$. In combination with the previously reported data, it is held that the water content of the Mesozoic lithospheric mantle of Ningyuan is much higher than that of the Cenozoic lithospheric mantle of the North China Craton (mostly $<30\times 10^{-6}$). The low water content of the Cenozoic lithospheric mantle in the North China Craton is attributed to the heating action by an upwelling asthenosphere flow in consistent with NCC lithospheric thinning during the Late Mesozoic to Early Cenozoic period. Therefore, the difference between the Ningyuan Mesozoic lithospheric mantle and the Cenozoic NCC lithospheric mantle probably reflects the temporal evolution of water content in the lithospheric mantle of eastern China.

Key words: peridotite xenolith; Early-Jurassic basalts; Ningyuan; major element; trace element; water

研究地球深部不同层圈中水的含量和分布一直是地球科学领域的重大基础问题之一。大陆岩石圈地幔是深部地球一个重要的层圈,其主要矿物是橄榄石、辉石和石榴石,这些矿物都是所谓的“名义上无水矿物”(nominally anhydrous minerals, 简称 NAMs),即理想化学式中不含 H 的矿物。但是近年来的研究(Keppler and Smyth, 2006 及其中参考文献)表明,这些 NAMs 中都可以含有一定数量的 H, 主要以 OH 的形式存在于晶体缺陷中(按照地质学上的习惯称为“结构水”),这是岩石圈地幔中水的最主要赋存形式。

被碱性岩浆携带至地表的橄榄岩包体(xenolith)和矿物捕虏晶(xenocryst)是岩石圈地幔的碎块,由于快速的上升和淬火而有效地保存了地幔源区的信息,因此是研究岩石圈地幔的最直接样品。对于被金伯利岩浆/玄武岩浆携带至地表的橄榄岩包体和矿物捕虏晶的分析显示,天然地幔橄榄石结构水含量的范围从 $<1\times 10^{-6}$ 到 $\sim 400\times 10^{-6}$ (H_2O 的质量分数,下同);单斜辉石的水含量范围为 $n\times 10^{-6}$ 至 $\sim 1\ 800\times 10^{-6}$,斜方辉石的水含量为 $n\times 10^{-6}\sim 600\times 10^{-6}$;石榴石的水含量为 $n\times 10^{-6}$ 至 $\sim 200\times 10^{-6}$ (Skogby *et al.*, 1990; Bell and Rossman, 1992a, 1992b; Kurosawa *et al.*, 1997; Matsyuk *et al.*, 1998; Ingrin and Skogby, 2000; Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004; Xia *et al.*, 2004; Matsyuk

and Langer, 2004; Koch-Muller *et al.*, 2004, 2006; Peslier and Luhr, 2006; Grant *et al.*, 2007; Gose *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008; Bonadiman *et al.*, 2009)。虽然水含量从绝对值上来看并不高,但是显著影响着矿物/岩石的许多物理化学性质,如降低波速、改变流变学特征、增强导电性、降低热导率、改变光学性质、降低熔融温度、加快离子扩散等(Smyth and Jacobson, 2006 及其中参考文献);正因为如此,地球深部多种地质作用(如部分熔融、流体交代、板块俯冲、拆沉、底侵等)的发生和发展也受到水的明显影响(Gaetani *et al.*, 1993; Hirose, 1997; Gaetani and Grove, 1998; Asimow and Langmuir, 2003; Hirschmann, 2006; van der Lee *et al.*, 2008)。因此,研究水的赋存方式、含量和分布是深入了解岩石圈地幔的组成、性质、结构及发生在其中的地球动力学过程的不可或缺的内容。

中国东部广泛分布新生代玄武岩,其中许多地点产有橄榄岩包体,这为研究中国东部的新生代岩石圈地幔提供了有利条件。对于这些橄榄岩包体的含水性已有一些较为详细的研究(郭立鹤等, 1998; 夏群科等, 2000; Yang *et al.*, 2008; Bonadiman *et al.*, 2009; Xia *et al.*, 2009)。这些工作揭示了中国东部新生代岩石圈地幔中水的主要载体是单斜辉石和斜方辉石,岩石圈地幔的水含量可能具有横向上的不均一分布。尤其值得一提的是,华北克拉通东

部的新生代岩石圈地幔总体具有低水含量的特征 (Xia *et al.*, 2009)。但是迄今为止, 还未见中生代玄武岩中橄榄岩包体含水性的报道。

本文的研究对象是湖南宁远早侏罗世玄武岩中的尖晶石二辉橄榄岩包体。我们对这些包体中的组成矿物 (橄榄石、单斜辉石、斜方辉石和尖晶石) 进行了主要元素分析, 对单斜辉石进行了微量元素分析, 并报道了两种辉石的结构水含量。目的是为探讨中国东部岩石圈地幔水含量的时代差异提供基础数据, 并结合元素地球化学特点, 为其差异的可能来源提供制约。

1 地质背景和样品

宁远位于湖南的南部, 地处华夏陆块的北缘 (图 1)。宁远和临近的道县、新田等地构成了一条重要

的中生代火山岩带, 也是整个华南地区为数不多的产出有大量下地壳和上地幔包体的中生代火山岩产地。宁远含包体的碱性玄武岩的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素年龄为 175 Ma (Li *et al.*, 2004), 属早侏罗世。

本文所研究的橄榄岩包体采自宁远太阳山, GPS 坐标是: N 25°43′01.8″, E 112°01′51.6″。包体呈次圆状或次棱角状, 直径多为 2~8 cm, 最大达 20 cm, 与寄主岩界线清楚。样品均是尖晶石二辉橄榄岩, 主要为残斑结构。橄榄石的体积分数多在 55%~65% 之间, 橄榄石的蛇纹石化现象普遍, 有的样品中已经很少存在完整的新鲜橄榄石颗粒, 但是两种辉石都很新鲜。斜方辉石为顽火辉石, 大小在 0.3~2 mm 之间; 单斜辉石为透辉石, 大小在 0.2~1.5 mm 之间。

2 分析方法

2.1 电子探针 (EMP) 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-8100 型电子探针, 束电流 20 nA, 加速电压 15 kV, 探测区域 $< 5 \mu\text{m}$, 天然矿物或合成的氧化物作为标准, 所有测试数据进行 ZAF 校正。每个样品的每种矿物均进行了 3 个以上颗粒的分析。

2.2 激光剥蚀等离子体质谱 (LA-ICPMS) 分析

橄榄岩中单斜辉石的微量元素分析是在中国科学院壳幔物质与环境重点实验室的 LA-ICPMS 实验室进行的。193 nm ArF-eximer 激光器, ELAN DRC-II 型等离子体质谱。岩石样品磨至 0.15~0.3 mm 厚的薄片, 表面抛光, 激光束聚焦在单斜辉石颗粒表面, 斑束直径为 30~50 μm , 高纯 Ar 除杂。元素含量用 NIST 610 玻璃做外标、 ^{44}Ca 含量 (EMP 测定值) 做内标进行校正。分析精度视元素含量大小在 5%~20% 之间变化。每个样品的单斜辉石均进行了 4~8 个颗粒的测试, 对部分粒径较大的颗粒还进行了多点分析。

2.3 显微红外光谱 (Micro-FTIR) 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

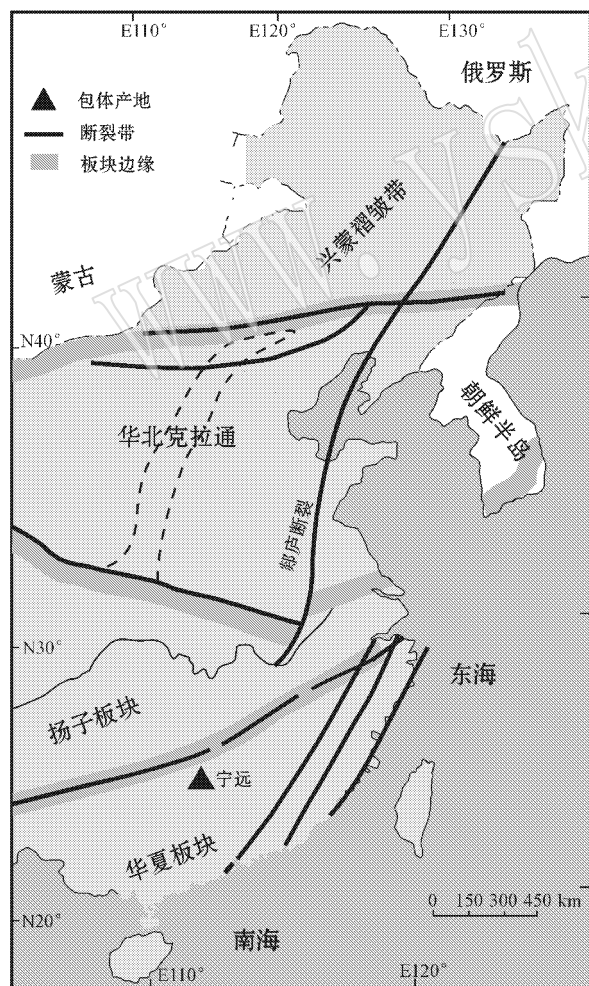


图 1 宁远在中国东部的具体位置示意图
Fig. 1 Location of Ningyuan in eastern China

获得较强的信号。为清除制样过程中薄片表面残余的树脂,在进行红外光谱分析前将样品放入丙酮中浸泡 >1 h,再用无水乙醇和蒸馏水反复清洗。然后置于烘箱中,在 100℃ 下干燥至少 6 h 以除去样品表面和裂隙中的吸附水。傅立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 4 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 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$,少数颗粒较小的情况下为 $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ 。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的中国科学院壳幔物质与环境重点实验室的显微红外光谱实验室完成。

由于样品中橄榄石的蛇纹石化现象普遍,无法确认橄榄石本身的 OH 吸收峰。因此本文只报道两种辉石的分析结果。

3 结果

3.1 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。宁远橄榄岩中橄榄石的 $\text{Mg}^\#$ 值 [$100 \text{ Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$] 在 88.5~91.3 之间,尖晶石的 $\text{Cr}^\#$ [$100 \text{ Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$] 在 7.1~20.4 之间。

矿物之间的主要元素组成 (Mg、Al、Ca、Cr 等) 多呈较好的相关性。图 2 显示的是尖晶石 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 含量与单斜辉石 Al_2O_3 含量之间的相关性,这些相关趋势清楚地表明,宁远的橄榄岩是地幔不同程度部分熔融的残余。

利用 Brey & Kohler (1990) 的 Ca-in-Opx 温度计计算了宁远橄榄岩包体的形成温度(假定压力为 1.5 GPa),温度在 950℃ 和 1030℃ 之间(表 2)。

表 1 宁远橄榄岩中单斜辉石的主要元素组成

$w_B/\%$

样品号	NY01	NY02	NY05	NY08	NY09	NY10	NY11	NY13	NY14	NY17	NY19	NY20	NY22	NY24
SiO_2	51.85	52.34	51.69	51.67	52.00	52.55	51.44	52.09	51.76	51.94	52.30	52.02	51.75	51.91
TiO_2	0.51	0.24	0.49	0.61	0.30	0.49	0.48	0.45	0.44	0.47	0.16	0.47	0.52	0.44
Al_2O_3	7.47	6.01	7.73	7.77	6.69	7.07	7.64	6.80	7.19	7.51	5.79	7.14	7.37	7.38
Cr_2O_3	0.61	1.26	0.67	0.60	1.06	0.74	0.66	0.99	1.04	0.88	1.30	0.85	0.59	0.81
FeO	2.69	2.66	2.41	2.34	3.30	2.88	3.26	3.13	3.13	2.86	2.42	3.04	3.07	2.99
MnO	0.06	0.07	0.04	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.08	0.06	0.07	0.09	0.08
MgO	14.60	15.61	14.44	13.58	16.16	14.94	14.80	15.62	15.31	14.91	15.56	14.96	14.85	14.84
CaO	21.10	20.73	22.37	21.92	20.21	20.36	20.32	20.55	20.13	20.18	21.37	20.32	20.75	20.38
Na_2O	0.85	0.66	0.86	0.77	0.47	0.65	0.62	0.56	0.62	0.69	0.52	0.61	0.57	0.61
K_2O	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
NiO	0.06	0.05	0.04	0.08	0.08	0.05	0.03	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05
Total	99.82	99.63	100.75	99.43	100.36	99.80	99.35	100.34	99.74	99.57	99.52	99.54	99.59	99.50
Si	1.87	1.90	1.86	1.88	1.87	1.89	1.87	1.88	1.87	1.88	1.90	1.88	1.88	1.88
Ti	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Al	0.32	0.26	0.33	0.33	0.28	0.30	0.33	0.29	0.31	0.32	0.25	0.30	0.31	0.31
Cr	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02
Fe	0.08	0.08	0.07	0.07	0.10	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.79	0.84	0.77	0.74	0.87	0.80	0.80	0.84	0.83	0.80	0.84	0.81	0.80	0.80
Ca	0.82	0.80	0.86	0.85	0.78	0.79	0.79	0.79	0.78	0.78	0.83	0.79	0.81	0.79
Na	0.06	0.05	0.06	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	3.97	3.97	3.99	3.96	3.98	3.95	3.97	3.97	3.97	3.96	3.97	3.96	3.97	3.96
$\text{Mg}^\#$	90.64	91.28	91.45	91.25	89.95	90.25	88.99	89.88	89.70	90.30	91.99	89.76	89.65	89.83

表 2 宁远橄榄岩中斜方辉石的主要元素组成

 $\omega_B/\%$

Table 2 Chemical compositions of orthopyroxenes from peridotite xenoliths hosted by Ningyuan Mesozoic basalts

样品号	NY01	NY02	NY05	NY08	NY09	NY10	NY11	NY13	NY14	NY17	NY19	NY20	NY22	NY24
SiO ₂	54.89	55.92	54.57	55.84	55.62	55.10	55.01	55.46	55.25	54.87	55.39	55.11	54.86	55.05
TiO ₂	0.12	0.05	0.09	0.12	0.07	0.11	0.11	0.11	0.08	0.08	0.04	0.09	0.10	0.07
Al ₂ O ₃	4.97	4.14	4.23	4.94	4.46	4.72	4.61	4.63	4.50	4.75	3.88	4.58	4.86	4.67
Cr ₂ O ₃	0.26	0.52	0.36	0.23	0.48	0.33	0.26	0.50	0.43	0.37	0.56	0.37	0.27	0.35
FeO	6.93	5.99	4.98	5.48	5.74	6.55	6.66	5.97	6.22	6.21	5.77	6.37	6.93	6.90
MnO	0.13	0.11	0.18	0.13	0.12	0.12	0.15	0.13	0.12	0.13	0.12	0.13	0.13	0.14
MgO	32.07	32.95	32.82	32.10	32.58	32.32	31.77	32.48	32.62	32.49	33.60	32.37	31.58	32.76
CaO	0.83	0.71	0.72	0.73	0.92	0.70	0.67	0.85	0.82	0.65	0.68	0.72	0.70	0.70
Na ₂ O	0.05	0.05	0.07	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.06	0.05	0.05	0.03	0.04
K ₂ O	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
NiO	0.06	0.11	0.11	0.08	0.09	0.11	0.10	0.10	0.11	0.09	0.08	0.09	0.08	0.11
Total	100.30	100.57	98.17	99.72	100.13	100.10	99.38	100.25	100.20	99.71	100.17	99.89	99.56	100.77
Si	1.90	1.92	1.91	1.92	1.91	1.90	1.91	1.91	1.90	1.90	1.91	1.91	1.91	1.89
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.20	0.17	0.17	0.20	0.18	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.16	0.19	0.20	0.19
Cr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Fe	0.20	0.17	0.15	0.16	0.17	0.19	0.19	0.17	0.18	0.18	0.17	0.18	0.20	0.20
Mn	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	1.65	1.68	1.71	1.65	1.67	1.66	1.65	1.67	1.68	1.68	1.73	1.67	1.64	1.68
Ca	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	4.00	3.99	3.99	3.97	3.99	3.99	3.98	3.99	3.99	4.00	4.00	3.99	3.99	4.00
Mg [#]	89.19	90.76	92.17	91.27	91.00	89.80	89.48	90.66	90.34	90.32	91.22	90.06	89.04	89.43
t/°C	1007	970	978	977	1031	968	959	1011	1005	952	962	975	970	966

温度利用 Brey & Kohler (1990) 的 Ca-in-Opx 温度计计算, 假定压力为 1.5 GPa

表 3 宁远橄榄岩中橄榄石的主要元素组成

 $\omega_B/\%$

Table 3 Chemical compositions of olivines from peridotite xenoliths hosted by Ningyuan Mesozoic basalts

样品号	NY01	NY02	NY05	NY08	NY09	NY10	NY11	NY13	NY14	NY17	NY19	NY20	NY22	NY24
SiO ₂	40.83	39.69	40.21	40.96	40.96	41.13	40.69	41.42	41.07	41.22	40.77	41.06	40.70	40.93
TiO ₂	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
FeO	9.95	9.94	9.91	10.54	9.19	10.16	10.93	9.62	9.28	9.70	8.51	9.91	10.73	9.82
MnO	0.16	0.12	0.00	0.14	0.12	0.10	0.13	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13
MgO	48.55	49.34	49.84	48.14	49.46	47.94	47.54	49.02	49.02	48.90	50.15	48.16	47.52	48.02
CaO	0.07	0.08	0.05	0.05	0.11	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08
Na ₂ O	0.020	0.010	0.003	0.001	0.000	0.005	0.003	0.005	0.007	0.009	0.012	0.014	0.009	0.008
K ₂ O	0.014	0.005	0.004	0.005	0.000	0.004	0.005	0.005	0.005	0.000	0.004	0.007	0.002	0.010
NiO	0.33	0.38	0.02	0.36	0.37	0.36	0.36	0.37	0.39	0.37	0.37	0.39	0.38	0.38
Total	99.94	99.62	100.06	100.23	100.24	99.81	99.77	100.65	100.01	100.45	100.03	99.77	99.58	99.42
Si	1.00	0.98	0.99	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	0.99	1.01	1.01	1.01
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.20	0.21	0.20	0.22	0.19	0.21	0.23	0.20	0.19	0.20	0.17	0.20	0.22	0.20
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	1.78	1.82	1.82	1.76	1.80	1.76	1.75	1.78	1.79	1.78	1.82	1.76	1.75	1.77
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total	3.00	3.02	3.01	2.99	3.00	2.99	2.99	2.99	3.00	2.99	3.01	2.99	2.99	2.99
Mg [#]	89.69	89.85	89.97	89.06	90.56	89.38	88.58	90.09	90.40	89.99	91.31	89.65	88.76	89.71

表 4 宁远橄榄岩中尖晶石的主要元素组成

 $w_B/\%$

Table 4 Chemical compositions of spinels from peridotite xenoliths hosted by Ningyuan Mesozoic basalts

样品号	NY01	NY02	NY05	NY08	NY09	NY10	NY11	NY13	NY14	NY17	NY19	NY20	NY22	NY24
SiO ₂	0.03	0.03	0.07	0.03	0.06	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05
TiO ₂	0.04	0.06	0.07	0.08	0.12	0.08	0.10	0.13	0.10	0.09	0.05	0.10	0.09	0.07
Al ₂ O ₃	62.98	50.82	62.29	59.97	53.62	59.30	60.92	56.47	55.46	59.20	50.16	57.76	60.85	58.99
Cr ₂ O ₃	7.17	18.38	7.62	8.74	14.88	9.13	7.23	12.21	12.99	9.86	19.20	10.16	7.42	9.21
FeO	8.04	10.76	7.93	10.64	11.42	10.08	10.59	10.64	11.09	9.69	10.03	10.58	10.61	10.31
MnO	0.06	0.12	0.13	0.10	0.12	0.09	0.11	0.12	0.12	0.09	0.12	0.12	0.11	0.10
MgO	21.02	19.74	20.80	20.71	20.45	20.64	20.59	20.48	20.54	20.98	19.88	20.47	20.44	20.67
CaO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Na ₂ O	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01
K ₂ O	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
NiO	0.36	0.30	0.37	0.41	0.36	0.37	0.41	0.39	0.34	0.36	0.31	0.40	0.41	0.36
Total	99.78	100.24	99.31	100.69	101.04	99.72	100.01	100.49	100.69	100.33	99.84	99.65	100.02	99.77
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.87	1.59	1.86	1.80	1.65	1.80	1.84	1.72	1.70	1.79	1.58	1.77	1.83	1.79
Cr	0.14	0.39	0.15	0.18	0.31	0.19	0.15	0.25	0.27	0.20	0.40	0.21	0.15	0.19
Fe	0.17	0.24	0.17	0.23	0.25	0.22	0.23	0.23	0.24	0.21	0.22	0.23	0.23	0.22
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.79	0.78	0.79	0.79	0.80	0.79	0.78	0.79	0.80	0.80	0.79	0.79	0.78	0.79
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total	2.99	3.01	2.99	3.01	3.02	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.00	3.01
Cr [#]	7.09	19.53	7.58	8.91	15.69	9.36	7.38	12.67	13.58	10.05	20.43	10.56	7.56	9.48
Mg [#]	82.33	76.58	82.39	77.64	76.15	78.50	77.61	77.43	76.75	79.43	77.94	77.53	77.44	78.15

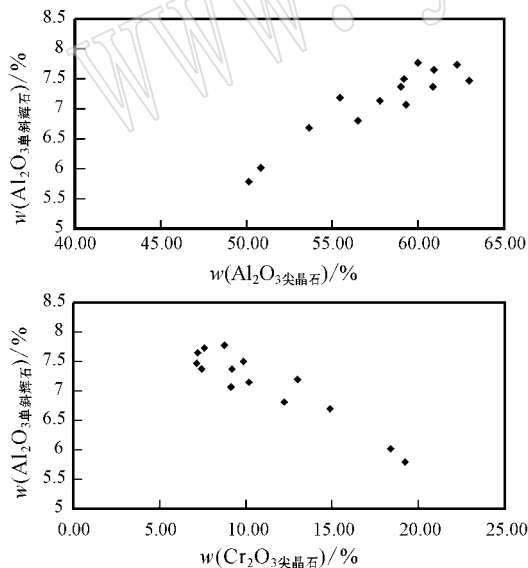


图 2 宁远橄榄岩包体矿物主要元素相关图解

Fig. 2 Al_2O_3 content of clinopyroxene versus Al_2O_3 and Cr_2O_3 content of spinel in Ningyuan peridotite xenoliths

3.2 微量元素特征

所有进行 LAM-ICPMS 测定的橄榄岩样品中的

单斜辉石都进行了多颗粒的分析,部分粒径较大的颗粒还进行了多点分析。无论是颗粒内部,还是同一样品不同颗粒之间,微量元素含量在误差范围之内都是均一的。表 5 列出了平均值。

在稀土元素的 Cl 型球粒陨石标准化图解(标准化值引自 Anders & Grevesse, 1989, 图 3a)中,宁远的单斜辉石可以分为两种型式:轻稀土元素亏损型和轻稀土元素富集型。除 NY09 和 NY14 中的单斜辉石表现出轻稀土元素富集特征外,其余的 12 个样品都是轻稀土元素亏损的特征。

在微量元素的原始地幔标准化图解上(标准化值引自 Sun & McDonough, 1989, 图 3b), NY09 和 NY14 中的单斜辉石也表现出大离子亲石元素 Th 和 U 的富集。虽然 NY24 单斜辉石的轻稀土是亏损的,但是 Th 和 U 也表现出富集的型式。其余 11 个样品的单斜辉石均表现出大离子亲石元素和轻稀土元素的同步亏损。所有样品均出现 Pb、Zr、Hf、Ti 相对于相邻元素的亏损,除了 NY09 外,其余样品还表现出 Nb 相对于相邻元素的亏损。

3.3 矿物结构水的赋存状态

在典型的 OH 红外吸收区域内(3 700 ~ 2 800

表 5 宁远橄榄岩中单斜辉石的微量元素含量

$\omega_B/10^{-6}$

Table 5 Trace element concentrations of clinopyroxenes from peridotite xenoliths hosted by Ningyuan Mesozoic basalts

样品号	NY01	NY02	NY05	NY08	NY09	NY10	NY11	NY13	NY14	NY17	NY19	NY20	NY22	NY24
Li	1.58	1.28	1.57	3.03	3.60	1.78	1.65	2.31	2.36	1.85	1.88	2.98	1.72	2.51
Sc	n. d.	64.78	65.47	n. d.	59.81	61.96	61.36	n. d.	58.67	54.79	n. d.	59.46	65.79	57.88
V	n. d.	253	289	n. d.	232	267	260	n. d.	252	242	n. d.	256	261	259
Mn	835	666	794	813	773	734	817	757	710	717	650	733	781	751
Co	n. d.	21.93	22.82	n. d.	25.81	22.20	22.91	n. d.	22.68	20.26	n. d.	22.08	22.75	21.55
Ni	n. d.	401	402	n. d.	453	364	370	n. d.	391	331	n. d.	370	376	355
Zn	n. d.	9.71	10.29	n. d.	15.37	11.14	8.49	n. d.	11.06	8.86	n. d.	13.40	9.29	10.45
Ga	n. d.	3.55	4.83	n. d.	4.45	4.79	4.90	n. d.	4.40	4.59	n. d.	4.80	4.45	4.83
Ba	0.085	0.053	0.221	0.180	4.908	0.090	0.693	0.331	0.244	0.220	0.240	0.051	0.138	0.192
Th	0.000	0.013	0.005	0.002	0.628	0.001	0.004	0.084	0.139	0.003	0.029	0.044	0.003	0.241
U	0.000	0.002	0.004	0.005	0.189	0.003	0.009	0.032	0.054	0.008	0.008	0.019	0.002	0.084
Nb	0.01	0.15	0.05	0.02	6.71	0.02	0.03	0.16	0.60	0.04	0.09	0.01	0.06	0.05
La	0.59	0.51	0.73	0.61	4.33	0.23	0.37	1.16	3.05	0.51	0.33	0.36	0.36	0.56
Ce	2.74	1.82	3.01	3.18	9.05	1.65	1.70	3.91	6.82	2.07	0.96	2.20	1.59	1.97
Pb	0.10	0.06	0.23	0.08	0.44	0.01	0.28	0.15	0.37	0.05	0.07	0.06	0.16	0.23
Pr	0.54	0.34	0.62	0.70	1.02	0.47	0.39	0.70	0.90	0.44	0.22	0.49	0.34	0.46
Sr	n. d.	43.47	62.69	n. d.	92.39	37.60	30.03	n. d.	87.41	53.04	n. d.	36.05	29.05	34.81
Nd	4.04	2.09	3.93	4.73	4.90	3.42	2.98	4.37	4.31	3.21	1.18	3.51	2.70	3.26
Sm	1.51	0.80	1.76	2.08	1.70	1.51	1.53	1.66	1.41	1.35	0.58	1.70	1.65	1.47
Zr	29.06	13.01	28.11	34.57	33.24	19.93	22.23	28.40	28.77	24.34	12.64	22.60	23.86	20.75
Hf	1.02	0.52	1.09	1.18	0.84	0.80	1.08	1.07	0.97	0.79	0.33	1.03	1.15	0.81
Eu	0.79	0.37	0.78	0.82	0.71	0.72	0.65	0.68	0.66	0.57	0.30	0.72	0.67	0.64
Ti	3 348	1 473	3 101	3 540	1 841	2 932	3 016	2 866	2 640	2 705	1 056	2 656	3 107	2 915
Gd	2.83	1.48	2.93	3.16	1.91	2.60	2.60	2.60	2.33	2.22	1.16	2.86	2.65	2.65
Tb	0.54	0.28	0.56	0.62	0.50	0.52	0.52	0.47	0.41	0.41	0.29	0.50	0.53	0.47
Dy	3.53	2.05	3.86	4.06	2.93	3.29	3.51	3.24	2.92	2.74	1.88	3.68	3.66	3.31
Y	20.01	11.83	20.44	21.68	16.51	18.35	20.58	17.92	16.00	16.62	10.54	19.05	20.91	18.12
Ho	0.76	0.53	0.86	0.89	0.70	0.70	0.79	0.71	0.64	0.58	0.40	0.83	0.82	0.76
Er	2.30	1.31	2.33	2.56	2.00	2.11	2.16	1.97	1.72	1.72	1.11	2.19	2.30	2.01
Tm	0.333	0.215	0.320	0.368	0.270	0.292	0.341	0.276	0.233	0.249	0.172	0.347	0.351	0.285
Yb	2.22	1.30	2.21	2.50	1.79	1.88	2.09	1.75	1.54	1.57	1.17	2.11	2.12	1.99
Lu	0.29	0.17	0.32	0.33	0.24	0.25	0.31	0.26	0.22	0.22	0.16	0.30	0.34	0.28

n. d. 一未测出。

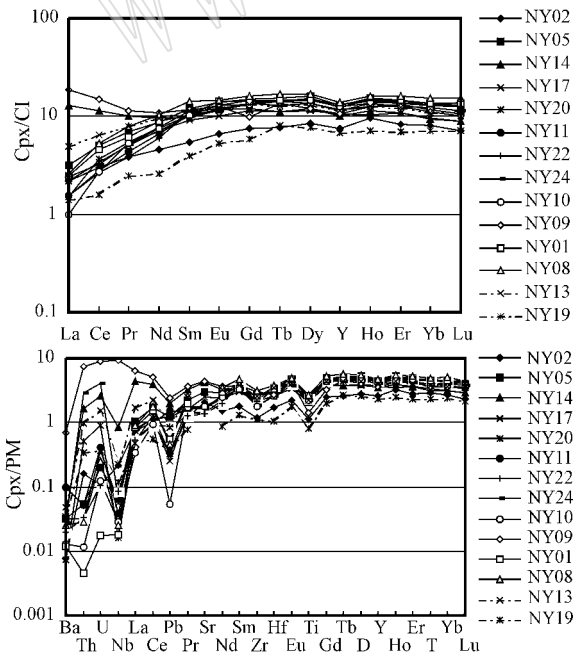


图 3 宁远橄榄岩中单斜辉石的稀土和微量元素标准化图解
Fig. 3 REE and trace element patterns of clinopyroxene from Ningyuan peridotite

cm^{-1})，所有分析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：3 630 ~ 3 620 cm^{-1} 、3 550 ~ 3 530 cm^{-1} 、3 470 ~ 3 450 cm^{-1} ；斜方辉石的吸收峰主要也是 3 组：3 600 ~ 3 580 cm^{-1} 、3 520 ~ 3 510 cm^{-1} 、3 420 ~ 3 410 cm^{-1} ，部分样品出现 3 290 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; Peslier *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008; Bonadiman *et al.*, 2009; Gose *et al.*, 2009)，可以确定是辉石矿物中的结构 OH 引起的。图 4 是宁远橄榄岩中单斜辉石和斜方辉石的代表性红外光谱图，图中 ~2 900 cm^{-1} 峰是残存的树胶，~3 740 和 3 840 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。

3.4 矿物结构水的含量

使用 Beer-Lambert 公式(吸收强度 = 吸收系数

×厚度×水含量×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 吸收峰的积分面积表示,对于单斜辉石积分范围取 $3\ 700\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$,对于斜方辉石积分范围取 $3\ 700\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$;吸收系数采用 Bell 等(1995)提供的值:单斜辉石为 $7.09/(10^{-6}\cdot\text{cm}^2)$,斜方辉石为 $14.864/(10^{-6}\cdot\text{cm}^2)$;方向因子对于辉石取 $1/3$ (Patterson, 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),因此对每个橄榄岩中的单斜辉石和斜方辉石都分析了至少 10~15 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)。

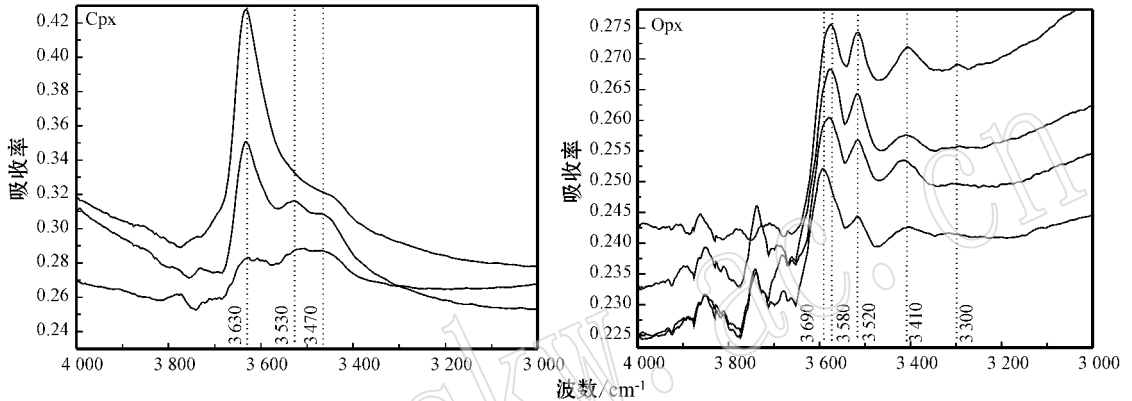


图 4 宁远橄榄岩中辉石的代表性红外光谱

Fig. 4 Representative IR spectra of pyroxene in Ningyuan peridotite

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 (<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 等(1995)使用的辉石成分并不完全相同,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 等(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,我们估计计算的辉石水含量的误差 <20%~30%。

在 NY13 找到了具有 3 个光学方位(N_g 、 N_p 、 N_m)的定向斜方辉石颗粒,对其进行了偏振红外光谱测定,计算的水含量为 53×10^{-6} ,与非偏转光平均法得到的值 61×10^{-6} 相差 9.8%;在 NY24 找到了具有 3 个光学方位的定向单斜辉石颗粒,对其进行了偏振红外光谱测定,计算的水含量为 295×10^{-6} ,与非偏转光平均法得到的值 320×10^{-6} 相差 7.8%。这些对比测试表明了非偏转光平均值法的准确度(对于 10 个以上的颗粒进行平均,其准确度 <10%, Kovacs *et al.*, 2008)。

宁远橄榄岩的单斜辉石水含量为 $147\times 10^{-6}\sim 461\times 10^{-6}$,斜方辉石水含量为 $40\times 10^{-6}\sim 126\times 10^{-6}$ (表 6)。地幔条件下辉石和橄榄石之间水的平衡分配系数是个没有解决的问题,不同的实验给出的结果差异很大, C_{Ppx}/O_l 的值在 10~40 之间(Koga

表 6 宁远橄榄岩的矿物组成及水含量

Table 6 Mineral model and water content of Ningyuan peridotites

样品号	$w_B/\%$			$\alpha(\text{H}_2\text{O})/10^{-6}$		
	单斜辉石	斜方辉石	橄榄石	单斜辉石	斜方辉石	全岩
NY01	10	35	55	247	74	52
NY02	15	25	60	264	70	58
NY05	15	30	55	285	74	66
NY08	15	30	55	147	40	35
NY09	15	25	60	302	91	69
NY10	10	30	60	357	103	68
NY11	15	25	60	248	67	55
NY13	15	30	55	234	61	54
NY14	15	25	60	461	126	102
NY19	15	25	60	211	71	51
NY22	10	20	70	425	114	67
NY24	15	25	60	320	105	75

et al., 2003; Aubaud *et al.*, 2004; Hauri *et al.*, 2006; Tenner *et al.*, 2009)。Grant 等(2007)关于天然尖晶石相和石榴石相橄榄岩的对比研究表明,尖晶石相橄榄岩中单斜辉石和橄榄石的水含量比值约为 88 ± 48 ,石榴石相橄榄岩中单斜辉石和橄榄石的水含量比值约为 22 ± 24 。在计算宁远橄榄岩全岩水含量时,取单斜辉石和橄榄石的水含量比值为 40 来估计橄榄石的水含量。实际上,由于橄榄石的水含量很低,分配系数的选择对全岩水含量计算的影响并不大。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。宁远橄榄岩全岩的水含量为 $34 \times 10^{-6} \sim 108 \times 10^{-6}$ (表 6),除了 NY08 外,其余样品的水含量均 $> 50 \times 10^{-6}$ 。

4 讨论

4.1 宁远橄榄岩的成因

宁远橄榄岩矿物之间的主要元素之间(图 2)不易受后期交代作用影响的微量元素之间(如 Y-Yb, 图 5)都表现出良好的相关性,清楚地表明它们是同一源区不同程度部分熔融的残留。由于 Y 和 Yb 这两个元素不受后期交代作用的影响,它们的含量可以用来指示橄榄岩经历部分熔融的程度(Norman, 1998)。图 5 给出了宁远橄榄岩中单斜辉石的 $Yb_N - Y_N$ (原始地幔标准化值引自 Sun & McDonough, 1995)相关性,图中的部分熔融趋势线(包括批式熔融和分离熔融两种模型)引自 Norman(1998)。可以看出,如果假定分离熔融(fractional melting)模型,宁远的大部分橄榄岩的熔融程度 $< 3\%$,最大不超过 7% ,如果假定批式熔融(batch melting)模型,宁远的

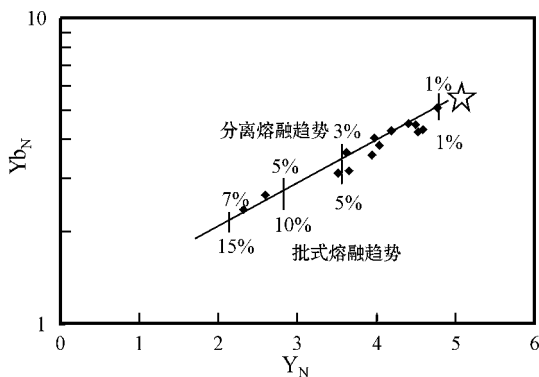


图 5 宁远橄榄岩中单斜辉石的 $Yb_N - Y_N$ 图解

Fig. 5 $Yb_N - Y_N$ of clinopyroxene in Ningyuan peridotite

大部分橄榄岩的熔融程度 $< 5\%$,最大不超过 15% 。

两个样品(NY09 和 NY14)的单斜辉石表现出明显的 LREE 和 LILE 的富集, NY24 的单斜辉石的轻稀土元素虽然是亏损的,但是 Th 和 U 也表现出富集的类型,表明最起码这 3 个样品经历了后期的地幔交代作用。Coltorti 等(1999)汇总了经历硅酸盐熔体交代和碳酸盐熔体交代的橄榄岩中单斜辉石的微量元素特征,发现经历硅酸盐熔体交代的橄榄岩相对于经历碳酸盐熔体交代的橄榄岩来说,其单斜辉石具有低 La_N/Yb_N 和高 Ti/Eu 的特点(参见 Coltorti 等, 1999 文中的图 14)。宁远这 3 个样品的单斜辉石都具有高 Ti/Eu (2600-4500)和低 La_N/Yb_N (< 1.7)的特点,暗示硅酸盐熔体是主要的交代介质。

总而言之,宁远的中生代橄榄岩是经历了小程度部分熔融的原始地幔残留,并经历了后期交代作用的影响。

4.2 宁远橄榄岩矿物中原始水含量的保存

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°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; Gose *et al.*, 2009)。实验考虑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);③ 动力学实验都是在水饱和的条件下进行的,而深部地球可能都是水不饱和的状态。

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; Gose *et al.*, 2009), 这可能是由于橄榄石和辉石之间 H 扩散速率的差异所致。根据以下两点, 我们认为宁远橄榄岩包体中的辉石保存了其在源区时的水含量:

(1) 颗粒内部水含量的均一分布。经历 H 扩散的矿物颗粒的基本特点是具有 OH 含量核高边低分布 (Demouchy *et al.*, 2006; Peslier and Luhr, 2006)。对宁远的大部分样品, 对其中的两种辉石都选择了较大的颗粒进行了从边部至中心的剖面分析 (profile analysis), 没有发现任何不均一分布的特征。

(2) 两种辉石之间一致的分配系数。宁远橄榄岩两种辉石之间的水含量表现出非常好的相关性, 显示了一致的分配系数。如图 6 所示, 单斜辉石和斜方辉石之间水含量的分配系数为 3.24。Xia 等 (2009) 汇总了近 150 个华北新生代玄武岩中橄榄岩包体的两种辉石的水含量数据, 单斜辉石和斜方辉石之间水含量的分配系数为 2.2 ± 0.5 。很明显, 宁远橄榄岩中两种辉石之间水的分配系数要高于这个值。如前所述, 通过偏振光和非偏振光的对比分析, 我们相信水含量的测量在 $< 20\% \sim 30\%$ 的误差之内是准确的, 因此这个差异不是分析误差造成的。影响橄榄岩两种辉石之间水分配系数的因素可能是多种的, 比如温压条件、氧化还原状态、共存相、水逸度等等, 有待进一步的天然样品和实验样品的系统观察, 来具体厘定不同因素的具体影响效果。

4.3 宁远中生代岩石圈地幔的水含量

由于宁远样品中橄榄石的蛇纹石化现象普遍, 无法取得有用的红外谱图, 也就无法测量橄榄石的水含量以及检测橄榄石有没有经历过 H 扩散。如前所述, 在计算宁远全岩水含量时我们参照实验样品和

天然样品的观察结果, 假定单斜辉石和橄榄石的水含量比值为 40。由于碱性玄武岩中橄榄岩包体的橄榄石水含量普遍很低 ($< 10 \times 10^{-6}$, Bell and Rossman, 1992a; Peslier and Luhr, 2006; Grant *et al.*, 2007; Xia *et al.*, 2009), 分配系数的选择对全岩水含量计算的影响并不大。因此可以认为计算的全岩水含量 ($34 \times 10^{-6} \sim 108 \times 10^{-6}$, 除了 NY08 外, 其余样品的水含量均 $> 50 \times 10^{-6}$) 就代表了宁远中生代岩石圈地幔的水含量。

目前关于中国地幔橄榄岩含水性的结果都来自于华北克拉通新生代玄武岩中的橄榄岩包体 (郭立鹤等, 1998; 夏群科等, 2000; Yang *et al.*, 2008; Bonadiman *et al.*, 2009; Xia *et al.*, 2009), 其显著的特点是水含量低: 绝大部分橄榄岩中单斜辉石的水含量 $< 200 \times 10^{-6}$, 斜方辉石 $< 80 \times 10^{-6}$; 全岩 $< 30 \times 10^{-6}$ (Xia *et al.*, 2009)。这个特点可能是由于华北中生代岩石圈减薄过程中上涌软流圈的热烘烤所致 (Xia *et al.*, 2009)。目前还没有明确的证据表明华南是否经历过相似的岩石圈减薄 (吴福元等, 2008)。很显然, 宁远中生代岩石圈地幔的水含量要高于华北的新生代岩石圈地幔。对这个差异的解释有二: ① 华南和华北经历的地质过程不同, 华南并没有和华北相似的中-新生代时期伴随着岩石圈减薄的软流圈上涌造成的热烘烤; ② 宁远中生代岩石圈地幔和华北新生代岩石圈地幔之间的差异反映的是中国东部岩石圈地幔含水性的时代演化, 即伴随着岩石圈减薄的进行, 上涌软流圈的热烘烤使得岩石圈地幔的水含量不断降低。考虑到华南中生代有强烈的岩浆活动, 应该存在大规模的软流圈地幔上涌, 我们趋向于第 2 种解释。对这个解释的检验需要华南新生代玄武岩中橄榄岩包体和华北中生代玄武岩中橄榄岩包体的数据, 这是目前急需开展的工作之一。

5 初步结论

(1) 宁远中生代玄武岩中的橄榄岩包体是经历了小程度部分熔融的原始地幔残留, 并经历了后期交代作用的影响, 硅酸盐熔体可能是重要的交代介质。

(2) 宁远橄榄岩中的单斜辉石和斜方辉石均含有以 OH 缺陷形式存在的结构水, 其含量分别为 $147 \times 10^{-6} \sim 461 \times 10^{-6}$ 和 $40 \times 10^{-6} \sim 126 \times 10^{-6}$ 。根

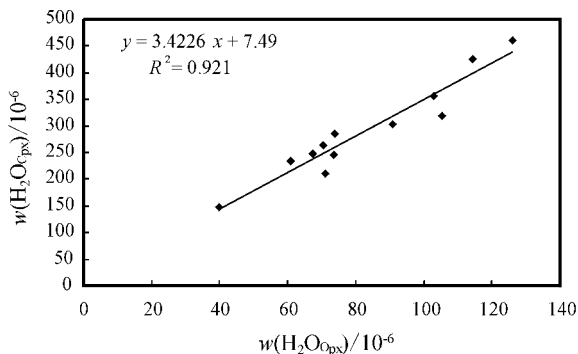


图 6 宁远橄榄岩中两种辉石结构水含量的相关图

Fig. 6 Correlation of H₂O content between Cpx and Opx of Ningyuan peridotite

据矿物百分含量计算的全岩水含量为 $34 \times 10^{-6} \sim 108 \times 10^{-6}$, 除 1 个样品外, 其余样品的水含量均 $> 50 \times 10^{-6}$ 。

(3) 由橄榄岩包体所代表的宁远中生代岩石圈地幔的含水量要明显高于华北克拉通新生代岩石圈地幔的含水量(多 $< 30 \times 10^{-6}$)。

致谢 感谢湖南地调院陈必河高级工程师对野外工作的大力支持, 感谢肖益林教授和侯振辉博士在 LA-ICPMS 分析过程中给予的悉心指导, 感谢评审人提出的宝贵意见。

References

- Anders E and Grevesse N. 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 197~214.
- Asimow P D and Langmuir C H. 2003. The important of water to oceanic mantle melting regime[J]. *Nature*, 421: 815~820.
- Aubaud C, Hauri E H and Hirschmann M M. 2004. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 31, I. 20611. doi: 20610. 21029/22004GL021341.
- Bell D R and Rossman G R. 1992a. Water in the earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals[J]. *Science*, 255: 1 391~1 397.
- Bell D R and Rossman G R. 1992b. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111: 161~178.
- Bell D R, Ihinger P D and Rossman G R. 1995. Quantitative analysis of hydroxyl in garnet and pyroxene[J]. *Am. Mineral.*, 80: 465~474.
- Bell D R, Rossman G R and Moore R O. 2004. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system megacrysts from the Monastery Kimberlite, south Africa[J]. *J. Petrol.*, 45: 1 539~1 564.
- Bonadiman C, Hao Y T, Coltorti M, et al. 2009. Water contents in pyroxenes from intraplate lithospheric mantle[J]. *Eur. J. Mineral.*, 21: 637~647.
- Brey G P and Kohler T. 1990. Geothermobarometry in four-phase lherzolites: II. New thermo- barometers and practical assessment of existing thermobarometers[J]. *J. Petrol.*, 31: 1 353~1 378.
- Carpenter W S, Mackwell S and Dyar D. 2000. Hydrogen in diopside: Diffusion profiles[J]. *Am. Mineral.*, 85: 480~487.
- Coltorti M, Bonadiman C, Hinton R W, et al. 1999. Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle: evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean[J]. *J. Petrol.*, 40: 133~165.
- Demouchy S, Jacobsen S D, Gaillard F, et al. 2006. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in olivine from Earth's mantle[J]. *Geology*, 34: 429~432.
- Gaetani G A, Grove T L and Bryan W B. 1993. The influence of water on the petrogenesis of subduction related igneous rocks[J]. *Nature*, 365: 332~334.
- Gaetani G A and Grove T L. 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 131: 323~346.
- Gose J, Reichart P, Dollinger G, et al. 2008. Water in nature olivine-determined by proton-proton scattering analysis[J]. *Am. Mineral.*, 93: 1 613~1 619.
- Gose J, Schmädicke E and Beran A. 2009. Water in enstatite from Mid-Atlantic Ridge peridotite: Evidence for the water content of suboceanic mantle[J]. *Geology*, 37: 543~546.
- Grant K, Ingrin G, Lorland J P, et al. 2007. Water partition between mantle minerals from peridotite xenoliths[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 154: 25~34.
- Guo Lihe, Lin Xingyuan, Xie Manze, et al. 1998. Water in mantle xenoliths hosted by basalts from Hannuoba, Hebei[J]. *Acta Geologica Sinica*, 72(2): 138~143 (in Chinese with English abstract).
- Hauri E H, Gaetani G A and Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 248: 715~734.
- Hercule S and Ingrin J. 1999. Hydrogen in diopside: diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility[J]. *Am. Mineral.*, 84: 1 577~1 587.
- Hirose K. 1997. Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts[J]. *Geology*, 25: 42~44.
- Hirschmann M M. 2006. Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle[J]. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34: 629~653.
- Ingrin J and Skogby H. 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper mantle minerals: concentration levels and implications[J]. *Eur. J. Mineral.*, 12: 543~570.
- Keppler H and Bolfan-Casanova N. 2006. Thermodynamics of water solubility and partitioning[J]. Keppler H and Smyth J R. Water in Nominally Anhydrous Minerals[C]. Mineralogical Society of America, Washington D C, 193~230.
- Keppler H and Smyth J R. 2006. Water in Nominally Anhydrous Minerals[J]. *Rev. Mineral.*, 62: 478.
- Kohlstedt D L and Mackwell S J. 1998. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 307: 147~162.
- Koch-Muller M, Matsyuk S S and Wirth R. 2004. Hydroxyl in omphacites and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform[J]. *Am. Mineral.*, 89: 921~931.
- Koch-Muller M, Matsyuk S S, Rhede D, et al. 2006. Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe[J]. *Phys. Chem. Mineral.*, doi: 10.1007/s00269-006-0079-9.
- Koga K, Hauri E, Hirschmann M M, et al. 2003. Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR: comparison and calibration

- for nominally anhydrous minerals[J]. *Geochem Geophys Geosys*, 4(2), 1019. doi:10.1029/2002GC000378.
- 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[J]. *Am. Mineral.*, 93: 765~778.
- Kurosawa M, Yurimoto H and Sueno S. 1997. Patterns in the hydrogen and trace element compositions of mantle olivines[J]. *Phys. Chem. Minerals*, 24: 385~395.
- Li X H, Chung S L, Zhou H W, *et al.* 2004. Jurassic intraplate magmatism in southern Hunan-eastern Guangxi: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, geochemistry, Sr-Nd isotopes and implications for the tectonic evolution of SE China[A]. Malpas J, Fletcher C J N, Ali J R, *et al.* Aspects of the Tectonic Evolution of China[C]. *Geol. Soc. London Spec. Pub.* 226: 193~215.
- 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]. *J. Geophys. Res.*, 113, B09210, doi:10.1029/2007JB005540.
- Libowitzky E and Rossman G R. 1996. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals[J]. *Phys. Chem. Mineral.*, 23: 319~327.
- Matsuyuk S S, Langer K and Hosch A. 1998. Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 132: 163~179.
- Matsuyuk S S and Langer K. 2004. Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 147: 413~437.
- Norman M D. 1998. Melting and metasomatism in the continental lithosphere: laser ablation ICPMS analysis of minerals in spinel lherzolites from eastern Australia[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 130: 240~255.
- Paterson M S. 1982. The determination of hydroxyl by infrared-absorption in quartz, silicate-glasses and similar material[J]. *Bull. Mineral.*, 105: 20~29.
- Peslier A H, Luhr J F and Post J. 2002. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201: 69~86.
- Peslier A H and 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[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 242: 302~319.
- Skogby H, Bell D R and Rossman G R. 1990. Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment[J]. *Am. Mineral.*, 75: 764~774.
- Skogby H and Rossman G R. 1989. OH in pyroxene: an experimental study of incorporation mechanisms and stability[J]. *Am. Mineral.*, 74: 1059~1069.
- Stalder R and Skogby H. 2003. Hydrogen diffusion in natural and synthetic orthopyroxene[J]. *Phys. Chem. Mineral.*, 30: 12~19.
- Smyth J R and Jacobsen S D. 2006. Nominally anhydrous minerals and earth's deep water cycle[A]. Jacobsen S D and van der Lee S. Nominally Anhydrous Minerals and Earth's Deep Water Cycle[C]. *American Geophysical Union Monograph*, 168: 1~11.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes[A]. Sowers A D and Norry M J. Magmatism in the Ocean Basins[C]. *Geol. Soc. London Spec. Pub.*, 42: 313~345.
- Tenner T J, Hirschmann M M, Withers A C, *et al.* 2009. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous peridotite partial melting[J]. *Chem. Geol.*, 262: 42~56.
- van der Lee S, Regenauer-Lieb K and Yuen D A. 2008. The role of water in connecting past and future episodes of subduction[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 273: 15~27.
- Wu Fuyuan, Xu Yigang, Gao Shan, *et al.* 2008. Lithospheric thinning and destruction of the North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(6): 1145~1174 (in Chinese with English abstract).
- Xia Qunke, Chen Daogong, Guo Lihe, *et al.* 2000. Water in peridotite xenoliths from Nushan and Panshishan: FTIR study[J]. *Sci. Geol. Sinica*, 35(2): 219~225 (in Chinese with English abstract).
- Xia Q K, Dallai L and Deloule E. 2004. Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan Volcano, SE China[J]. *Chem. Geol.*, 209: 137~151.
- Xia Q K, Hao Y T, Li P, *et al.* 2009. Low water content of the Cenozoic lithospheric mantle beneath the eastern part of the North China Craton[J]. *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2009JB006905 (in press).
- Yang X Z, Xia Q K, Deloule E, *et al.* 2008. Water in minerals of continental lithospheric mantle and overlying lower crust: a comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China Craton[J]. *Chem. Geol.*, 256: 33~45.
- Zhang H F, Goldstein S L, Zhou X H, *et al.* 2008. Evolution of sub-continental lithospheric mantle beneath eastern China: Re-Os isotopic evidence from mantle xenoliths in Paleozoic kimberlites and Mesozoic basalt[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 155: 271~293.

附中文参考文献

- 郭立鹤, 林兴源, 谢漫泽, 等. 1998. 河北汉诺坝玄武岩幔源包体中的水[J]. *地质学报*, 72(2): 138~143.
- 吴福元, 徐义刚, 高山, 等. 2008. 华北岩石圈减薄与克拉通破坏研究的主要学术争论[J]. *岩石学报*, 24(6): 1145~1174.
- 夏群科, 陈道公, 郭立鹤, 等. 2000. 女山和盘石山橄榄岩包体中的水: 红外光谱研究[J]. *地质科学*, 35(2): 219~225.