

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

河北汉诺坝玄武岩中幔源捕虏体中的水

郭立鹤 林兴源

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京, 100037)

谢漫泽 冯家麟

(石家庄经济学院, 050031)

吴淑琪

(中国地质科学院岩矿测试技术研究所, 北京, 100037)

内容提要 本文对河北汉诺坝玄武岩内的幔源捕虏体矿物进行了系统地红外光谱学研究。结果表明, 来自该地区约 75km 以上的地幔捕虏体普遍含有微量水 ($0.45 \times 10^{-2}\% \sim 11.6 \times 10^{-2}\%$, 以 H_2O 计算, 下同), 以 OH^- 形式主要赋存在辉石(及橄榄石?)中, 而不是在角闪石或金云母中。捕虏体中的水可能首先进入橄榄石、石榴石及辉石晶格, 角闪石或金云母晶出在后。虽然角闪石及金云母晶格中含有比辉石高百倍的水, 但它们所含的水可能是局部水的富集, 与相对规模较小的岩浆事件或交代作用有关。早期研究估计的 75km 以上原始地幔岩中含 0.1% 水的数据可能偏高。汉诺坝玄武岩捕虏体含水量(多数 $1.11 \times 10^{-2}\% \sim 3.01 \times 10^{-2}\%$)比大洋中脊玄武岩和南非金伯利岩中捕虏体含水量(多数低于 $1.00 \times 10^{-2}\%$)略高。反映了水在上地幔中时间、空间分布的不均匀性。幔源无水硅酸盐矿物中含有微量水这一事实, 为了解上地幔中水的分布, 水在地幔中的动力学、地球化学过程所起的作用提供了重要基础数据。

关键词 地幔流体 地幔地球化学 矿物中的水 汉诺坝 河北

分布于河北省西北部万泉、崇礼、张北及尚义 4 县境内的新生代玄武岩(狭义的汉诺坝玄武岩)含超镁铁质岩捕虏体及巨晶矿物。捕虏体以尖晶石橄榄岩为主(约占 92%), 少量辉石岩(约 2%), 及石榴石二辉橄榄岩、金云母尖晶石二辉橄榄岩及辉长岩等(约占 2%)。巨晶矿物有普通辉石、石榴石、镁橄榄石、透辉石、歪长石、含钛磁铁矿、金云母等^[1]。已有许多学者研究过汉诺坝玄武岩中的幔源捕虏体^[2~5], 但除冯家麟等(1982)提及金云母尖晶石二辉橄榄岩的发现证实了上地幔是含水的外, 几乎无人对这些幔源捕虏体矿物的含水情况进行过深入研究。通常认为, 上地幔的主要组成矿物橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、石榴石及尖晶石是无水干相。据上述研究资料报道, 汉诺坝地区的尖晶石橄榄岩及辉石岩分别含 0.28%~2.11%、0.16%~2.48% 的 H_2O 。单矿物中含水(H_2O)分别为: 橄榄石含 0.00%~0.97%、斜方辉石含 0.00%~0.40%、单斜辉石含 0.00%~0.70%、尖晶石含 0.22%~0.25%、石榴石含 0.88%、歪长石巨晶含 0.43%。由于幔源捕虏体、矿物所含水的量很低, 加之, 其形成演化历史复杂, 即使在单晶矿物颗粒内部, 经常含有诸如出溶晶体、捕虏体、交代和蚀变反应产物等原生、次生杂质组分。使用常规化学分析方法不可能获得原始岩石、矿物的准确含水信息。近 10 余年来矿物分子光谱学研究^[6~9]发现幔源橄榄石、辉石及石榴石等可含微量 OH^- 。因此, 改变了长期以来认为上地幔中水主要赋存于角闪石、云母矿物中的概念, 为探讨水在地幔地质及地球化学过程中所起

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 49373168)资助。

本文 1997 年 10 月收到, 1998 年 1 月改回, 刘淑春编辑。

的作用及矿物学提出了新问题。笔者对汉诺坝玄武岩中幔源捕虏体矿物进行的红外光谱学研究表明,各类幔源捕虏体普遍含微量水,以 OH 形式主要赋存在斜方辉石及单斜辉石的结构中,橄榄石尚未测出水,石榴石、尖晶石基本不含结构水。

1 样品及实验方法

笔者系统地研究了产于汉诺坝玄武岩内的各种类型幔源捕虏体,包括纯橄榄岩、尖晶石二辉橄榄岩、金云母尖晶石二辉橄榄岩、尖晶石二辉岩、石榴石二辉岩捕虏体。每个样品切磨成双面光片,厚度控制在 0.2 mm 左右。用无水乙醇反复清洗,除去光片上的冷杉胶,置红外灯下干燥。在显微镜下观察确定为干净的橄榄石、辉石、石榴石及尖晶石等矿物单晶颗粒,再进行红外光谱分析。另外,本次研究的该地区所有幔源捕虏体样品光片中均未发现流体包裹体。

使用了 Bruker 公司的 IFS 25 及 BIO-RAD 公司的 FTS 60A 型付利叶变换红外谱仪(带显微镜)测定幔源矿物的室温红外光谱。测量范围是 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描时间 64 次。为了避开样品中的裂隙、杂质,多数样品采用了显微微区测量(测量直径 $50\mu\text{m}$)。使用了由郭立鹤及吴淑琪^[10]建立的定量分析方法对幔源矿物中的微量 OH⁻组分进行测量。

2 结果及讨论

笔者研究结果表明,除金云母含约 2% H₂O 外,汉诺坝玄武岩中的辉石巨晶及各种幔源捕虏体矿物普遍含微量水,水以

OH⁻形式主要赋存在单斜辉石及斜方辉石中。表 1 列出各类捕虏体典型含水数据,为了同国际发表的这类数据对比,每种矿物 OH⁻含量数据均换算成 H₂O,巨晶辉石含水情况将另文发表。

金云母尖晶石二辉橄榄岩捕虏体的金云母含水量最多,为 2.13%。虽然金云母在捕虏体中含量不高(12HNB 中含 3%金云母,据冯家麟等资料,个别捕虏体可含 20%金云母),但在捕虏体的含水量中却占有举足轻重的份额。

不同捕虏体中辉石含水量不尽相同,单斜辉石和斜方辉

石(图 1 中 a、b)分别含 $1.26\times 10^{-2}\%\sim 21.44\times 10^{-2}\%$, $1.10\times 10^{-2}\%\sim 9.08\times 10^{-2}\%$ 的水,以单斜辉石的变化较宽,除两个二辉岩中斜方辉石及单斜辉石含等量的 OH⁻外,单斜辉石中的 OH⁻含量较斜方辉石高。同大洋中脊玄武岩(MORB)及不列颠哥伦比亚玄武岩(BCB)内尖晶石二辉橄榄岩捕虏体、南非金伯利岩(SAKB)中的石榴石二辉橄榄岩及榴辉岩捕虏体中辉石

表 1 汉诺坝玄武岩中幔源捕虏体矿物中的水

Table 1 Water in minerals of xenoliths from Hannuoba basalt

样品号	岩石类型	OH 含量($\times 10^{-2}\%$, H ₂ O)				
		Opx	Cpx	Ol	Gt	全岩
91HNB	尖晶石二辉橄榄岩	6.60	13.57			3.01
92HNB	尖晶石二辉橄榄岩	1.85	6.92			1.40
112HNB	尖晶石二辉橄榄岩	1.10	7.84			1.11
113HNB	尖晶石二辉橄榄岩	1.12	4.74			0.45
12HNB	金云母尖晶石二辉橄榄岩	2.76	15.42		213.64 ^①	11.06
131HNB	尖晶石二辉岩	2.65	2.49			2.47
133HNB	尖晶石二辉岩	1.36	1.26			1.31
142HNB	石榴石二辉岩	9.08	21.44			6.68
KBH-9 ^[6]	尖晶石二辉橄榄岩(MORB)	1.86	4.90	0.03		1.00
WKR ^[6]	尖晶石二辉橄榄岩(BCB)	0.50	1.50	<0.01		0.28
KOH-29 ^[6]	石榴石二辉橄榄岩(SAKB)	1.80	3.70	0.10	<0.05	0.70
RFT-2 ^[6]	蓝晶石榴辉岩(SAKB)		10.80		0.51	5.65

注:①金云母中的 OH。MORB—大洋中脊玄武岩;BCB—不列颠哥伦比亚玄武岩;SAKB—南非金伯利岩。Opx—斜方辉石;Cpx—单斜辉石;Ol—橄榄石;Gt—石榴石。

含水数据(斜方辉石 $0.5 \times 10^{-2}\%$ ~ $4 \times 10^{-2}\%$, 单斜辉石 $1.50 \times 10^{-2}\%$ ~ $10.80 \times 10^{-2}\%$ [6]) 相比, 我国河北汉诺坝玄武岩幔源捕虏体的多数斜方辉石含有大致同量的水; 单斜辉石则含略高的水; 有个别斜方辉石和单斜辉石含较多的水(斜方辉石 $6.60 \times 10^{-2}\%$ ~ $9.08 \times 10^{-2}\%$, 单斜辉石 $13.57 \times 10^{-2}\%$ ~ $21.44 \times 10^{-2}\%$)。

Bell 等 [6] 报道了南非金伯利岩内石榴石二辉橄榄岩及榴辉岩捕虏体中的石榴石分别含 $0.15 \times 10^{-2}\%$ ~ $0.5 \times 10^{-2}\%$, $0.4 \times 10^{-2}\%$ ~ $0.51 \times 10^{-2}\%$ 的水。王五一等 [9] 报道了我国辽宁复县金伯利岩中的一些镁铝榴石含微量水。但目前尚未见到有关中生代玄武岩内幔源石榴石含水的报道。笔者对汉诺坝玄武岩中一个石榴石二辉岩捕虏体中的石榴石进行了测定, 结果未发现它们含水(图 1 中 c)。此结果说明早期研究发表的汉诺坝玄武岩中石榴石含水数据很可能是后期蚀变矿物所致。

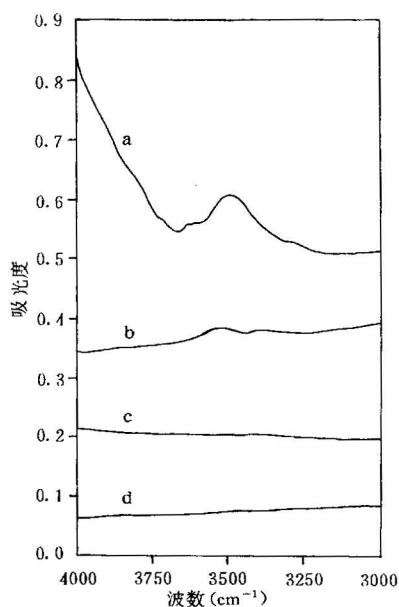


图 1 幔源矿物的 OH 伸缩区红外光谱

Fig. 1 IR spectra of mantle derived minerals in OH stretching region

a—透辉石(142HNB-Cpx2, OH 谱带位于 3625 cm^{-1} , 3504 cm^{-1} , 3424 cm^{-1}); b—斜方辉石(133HNB-Opx2, OH 谱带位于 3563 cm^{-1} , 3499 cm^{-1} , 3404 cm^{-1}); c—石榴石(142HNB); d—橄榄石(133HNB-Oli)

Curve: a—diopside (142HNB-Cpx2, OH bands are at 3625 cm^{-1} , 3504 cm^{-1} , 3424 cm^{-1}); b—orthopyroxene (133HNB-Opx2, OH bands are at 3563 cm^{-1} , 3499 cm^{-1} , 3404 cm^{-1}); c—garnet (142HNB-Gt1); d—olivine (133HNB-Oli)

大洋玄武岩, 不列颠哥伦比亚玄武岩及南非金伯利岩内幔源捕虏体的橄榄石可含 $\leq 8 \times 10^{-4}\%$ 的 H_2O [6]。笔者对汉诺坝玄武岩内各种地幔捕虏体中的大量橄榄石进行了红外光谱分析(每个捕虏体至少检测 10 个橄榄石颗粒)。结果表明, 除在有显微裂隙部位测到蛇纹石的 OH 光谱外, 未发现任何 OH^- 谱带(图 1 中 d)。表明该地区地幔捕虏体橄榄石可能基本不含水, 也可能是含有极少量水, 在被玄武岩浆带到地表过程中失去。早期分析结果中的橄榄石所含水是后期蚀变(主要为蛇纹石化)所致。

尚未见到有关尖晶石含水的报道。笔者对汉诺坝玄武岩内各种幔源捕虏体中大量尖晶石的红外光谱分析表明它们均不含水。

幔源捕虏体中辉石普遍含水的事实及其含水量表明, 辉石可能是上地幔主要含水矿物。早在 60 年代开始的国际岩石圈计划和上地幔计划进行的实验研究认为, 在 75km 以上地幔, 原始地幔岩可能含有 0.1% 的水, 以 OH^- 形式赋存于角闪石中 [11, 12], 或赋存于岩浆中。此研究成果被广泛接受并作为基础数据至今仍在被使用。虽然在捕虏体中出现角闪石或金云母可作为上地幔含水的证据, 但是, 这种含角闪石或金云母的岩石除在俯冲带等局部地区发育外, 在多数幔源捕虏体中确很少见。据冯家麟等的统计研究表明, 汉诺坝玄武岩的幔源捕虏体中金云母二辉橄榄岩捕虏体不足 0.05%, 90% 以上是尖晶石二辉橄榄岩。暗示大多数地幔捕虏体中可能含为数不多的水, 首先进入橄榄石及辉石晶格, 如还有水, 则形成角闪石或金云母, 可能角闪石和金云母晶出在后。

按金云母二辉橄榄岩捕虏体中金云母含量为 3%~20%, 尖晶石二辉橄榄岩中斜方辉石及单斜辉石含量范围分别是 10%~42%, 4%~28% 粗略估算, 在该地区 75

km 以上地幔物质组成中有 9.0%~37.8% 是斜方辉石,有 3.6%~25.2% 是单斜辉石,金云母及角闪石仅占 $0.15 \times 10^{-2}\%$ ~ 0.01% 。按笔者获得金云母、斜方辉石、单斜辉石分别含 2.1%、 $1.10 \times 10^{-2}\%$ 、 $1.26 \times 10^{-2}\%$ H_2O 的数据计算,该地区 75km 以上地幔中仅 $2.1 \times 10^{-4}\%$ 的 H_2O 赋存在金云母中,却有 $9.9 \times 10^{-4}\%$ ~ $41.58 \times 10^{-4}\%$ 的 H_2O 赋存在斜方辉石中, $4.54 \times 10^{-4}\%$ ~ $31.75 \times 10^{-4}\%$ 的 H_2O 赋存在单斜辉石中。在该地区 75km 以上地幔中,虽然每个单矿物辉石中所含的水比金云母所含的水低两个数量级,但全部辉石所含水要比金云母所含水总量多几倍到几十倍。

根据每个捕虏体岩石的矿物组合及矿物 OH^- 含量计算出各种捕虏体全岩的原始含水量。计算结果表明(表 1),汉诺坝玄武岩多数捕虏体含 H_2O $0.45 \times 10^{-2}\%$ ~ $6.68 \times 10^{-2}\%$,纯橄榄岩捕虏体基本不含水(纯橄岩中可含 $\leq 10\%$ 的辉石,它们可能含微量水,由于在分析样品中未见到辉石,未确定其含水情况),金云母二辉橄榄岩捕虏体含 $11.06 \times 10^{-2}\%$ 的 H_2O (如果捕虏体含 20% 金云母,则全岩可含 $42.73 \times 10^{-2}\%$ 的 H_2O)。值得注意的是,新近获得的南非金伯利岩、大洋中脊玄武岩及本研究区玄武岩地幔捕虏体含水数据多数比 70 年代 Ringwood 估计的 75km 以上原始地幔岩含 0.1% H_2O 的结果低得多。推测早期的估计可能偏高。

研究区内各种捕虏体含水量不同,即使同类的尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中含水量也不相同。多数尖晶石二辉橄榄岩及二辉岩捕虏体分别含有 $0.45 \times 10^{-2}\%$ ~ $3.01 \times 10^{-2}\%$, $1.31 \times 10^{-2}\%$ ~ $2.47 \times 10^{-2}\%$ 的 H_2O ,这反映了在该地区 75km 以上地幔物质剖面中大部分地区水是基本均匀分布的。但是样品 12HNB、142HNB 分别含 $11.06 \times 10^{-2}\%$, $6.68 \times 10^{-2}\%$ 的 H_2O ,纯橄岩捕虏体基本不含水的事实表明,确实存在局部水富集和局部较“干”的情况。少量金云母及角闪石二辉橄榄岩的出现是局部水富集现象,可能与上地幔内相对规模较小的岩浆或交代事件有关。

近几年有关氢的扩散作用研究表明,透辉石结构中可容纳的氢(以 OH^- 形式)可能要比橄榄石和镁铝榴石中的多,但橄榄石、石榴石中氢的扩散速率较辉石中氢的扩散速率大^[13~15]。表明在玄武质岩浆及金伯利岩质岩浆侵位过程中,这些幔源捕虏体矿物可能部分或全部丢失所含的 OH^- ,即造成目前测量获得的原始地幔岩含水数据可能偏低。有关氢扩散作用对测定幔源矿物含水量的影响将在另文讨论。

目前有关全球幔源捕虏体的含水数据还很少,不可能进行深入全面的对比研究。同大洋中脊玄武岩、不列颠哥伦比亚玄武岩及南非金伯利岩中幔源捕虏体全岩含水量(分别为 $1.00 \times 10^{-2}\%$ 、 $0.28 \times 10^{-2}\%$ 、 $0.80 \times 10^{-2}\%$ ~ $5.65 \times 10^{-2}\%$)相比,不同地区幔源捕虏体含有大致等数量级的水。仔细观察可见,多数大洋中脊玄武岩、不列颠哥伦比亚玄武岩及南非金伯利岩中的尖晶石二辉橄榄岩及南非金伯利岩中的石榴石二辉橄榄岩捕虏体含相对少量的 H_2O ($\leq 1 \times 10^{-2}\%$),我国汉诺坝玄武岩的二辉橄榄岩捕虏体含 $\geq 1 \times 10^{-2}\%$ 的水。大洋中脊玄武岩捕虏体源自海洋地幔,南非金伯利岩中捕虏体源自稳定的古老大陆(克拉通)地幔,我国汉诺坝玄武岩捕虏体源自年轻的大陆裂谷。它们发生在不同时期、不同地区上地幔的不同部位。它们之间含水量的差异,反映了上地幔物质组成在时间、空间分布的不均匀性。鉴于科学家已注意到水在上地幔的动力学过程,地幔交代作用过程,在岩浆形成、演化及侵位以及在矿床形成过程中所起的重要作用,那么查明水在上地幔赋存状态和分布规律是研究地幔动力学和地幔地球化学的必要前提。

3 结论

(1) 汉诺坝玄武岩中幔源捕虏体岩石普遍含微量水。水以 OH^- 形式主要赋存在辉石(或橄榄石?)晶体结构中,单斜辉石含水量较斜方辉石多。角闪石及金云母所含的水可能同相对规模较小的局部岩浆事件或交代作用有关,是局部水富集现象。

(2) 地幔捕虏体中的水可能首先进入橄榄石、辉石、石榴石晶格,角闪石和金云母晶出在后。

(3) 新近获得的不同地区幔源捕虏体含水数据表明 70 年代估计 75km 以上地幔含 0.1% H_2O 的数据可能偏高。

幔源无水硅酸盐矿物中含微量水的发现引起许多新的思考,水是在何种物理化学环境、以何种方式进入橄榄石、辉石、石榴石晶格的?地幔中水的来源?水在地幔动力学、地球化学过程中所起的作用及对各种地球物理参数的制约等。当前有关地幔捕虏体中水的研究在国内外均处于起步阶段,积累的资料不多,需要作大量系统地分析研究。

部分样品是在澳大利亚悉尼联邦科学及工业研究组织(CSIRO)的煤及能源技术部红外光谱实验室完成。对该实验室 A. M. Vassallo 博士,中国地质科学院矿床地质研究所张安棣研究员和 Macquarie 大学 S. Y. O'Reilly 教授、W. L. Griffin 教授的支持及帮助表示感谢。

参 考 文 献

- 1 冯家麟,谢漫泽,张红,李文宣. 汉诺坝玄武岩及其深源捕虏体. 河北地质学院学报,1982,(1~2):45~63.
- 2 杜乐天等. 地幔流体与软流层(体)地球化学. 北京:地质出版社,1996.
- 3 刘若新主编. 中国新生代火山岩年代学与地球化学. 北京:地震出版社,1992.
- 4 鄂莫岚,赵大升主编. 中国东部新生代玄武岩及深源岩石捕虏体. 北京:科学出版社,1987.
- 5 Song Y, Frey F A. Geochemistry of peridotite xenoliths in basalt from Hannuoba, eastern China: implications for subcontinental mantle heterogeneity, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 97~113.
- 6 Bell D R, Rossman G R. Water in earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 1992, 255: 1391~1397.
- 7 Guo L H, O'Reilly S Y, Griffin W L, Wu S Q. Water in the mantle beneath eastern China. *Abstracts of 30th IGC*, 1996, 1 (A-3-19): 17.
- 8 Smyth J R. A crystallographic model for hydrous wadsleyite ($\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$): An ocean in the Earth's interior. *American Mineralogist*, 1994, 79: 1021~1024.
- 9 王五一,郭立鹤,王阿连,张安棣. 镁铝榴石中的结构水的研究. 岩石矿物学杂志, 1992, 11(1): 61~69.
- 10 郭立鹤,吴淑琪. 幔源矿物中微量结构水红外光谱定量分析方法研究. 中国学术期刊文摘(科技快报栏), 1996, 2(6): 112.
- 11 Ringwood A E. *Composition and petrology of the Earth's mantle*. United States McGraw-Hill Book Company, 1975.
- 12 Wyllie P J. Plate tectonics and magma genesis. *Geol. Round.*, 1981, 70(1): 128~153.
- 13 Bai Q, Kohlstedt D L. Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature*, 1992, 375: 672~674.
- 14 Ingrin J, Hercule S, Chardon T. Diffusion of hydrogen in diopside: Results of dehydration experiments. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100(B8): 15489~15499.
- 15 Wang P, Ahang Y, Essene E J. Diffusion of the hydrous component in pyrope. *Am. Mineral.*, 1996, 81: 706~718.

Water in Mantle-Derived Xenoliths from the Hannuoba Basalt

Guo Lihe, Lin Xingyuan

(*Institute of Mineral Deposits, CAGS, Beijing, 100037*)

Xie Manze, Feng Jialin

(*Shijiazhuang Economic Institute, Shijiazhuang, Hebei, 050031*)

Wu Shuqi

(*Institute of Rock and Mineral Analysis, CAGS, Beijing, 100037*)

Abstract

Minerals of various mantle-derived xenoliths from the Hannuoba basalt in Hebei Province have been studied by means of IR spectroscopy. The results show that all xenoliths from the mantle at depths <75 km contain trace amounts of water ($0.45 \times 10^{-2}\% \sim 11.6 \times 10^{-2}\%$ of H_2O). The data of about 0.1% H_2O contained in primary pyroxene estimated by earlier studies may be on the high side. Water exists in the form of OH^- mostly in pyroxene rather than in amphibole or phlogopite. The presence of water in amphibole and phlogopite may be a local phenomenon of water enrichment, which is related to relatively small-scale magmatic or metasomatic events although they can contain a hundred times more water than pyroxene contains. There is a little more water ($1.11 \times 10^{-2}\% \sim 3.01 \times 10^{-2}\%$ of H_2O mostly) in xenoliths from the Hannuoba basalt than in those from mid-ocean ridge basalt and kimberlites of South Africa (less than $1 \times 10^{-2}\%$ of H_2O mostly). It indicates the heterogeneity of water in time and space in the upper mantle. The presence of trace amounts of water in mantle-derived anhydrous silicate minerals provides basic data for understanding the distribution of water in the upper mantle and the role of water in the mantle dynamic and geochemical processes.

Key words: mantle fluids; fluid geochemistry; water in minerals; Hannuoba; Hebei Province

作者简介

郭立鹤,男,1939年生。1964年毕业于北京大学地质地理系地球化学专业。现为中国地质科学院矿床地质研究所研究员,长期从事矿物红外光谱的实验研究工作,1988年以来,主要研究地幔中微量水。通讯地址:100037,北京市西城区百万庄路26号矿床地质研究所。