

中国东部陆下岩石圈地幔中的再循环地壳流体组分

张铭杰¹⁾, 李延鑫¹⁾, 胡沛青¹⁾, 王先彬²⁾, NIU Yaoling³⁾, 傅飘儿¹⁾

1) 兰州大学资源环境学院地质科学研究所, 兰州, 730000;

2) 中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室, 兰州, 730000;

3) Department of Earth Sciences, Durham University, Durham DH1 3LE, UK

内容提要:地幔捕虏体中的流体组分记录了地幔演化的信息, 可用来认识地幔中再循环地壳组分的性质和来源。采用分步加热质谱法测定中国东部二辉橄榄岩捕虏体组成矿物中流体挥发分的碳、氢和氧同位素组成, 结合化学组成(Zhang et al., 2004)综合分析表明, 早期流体包裹体、矿物晶格缺陷和空隙中的流体挥发分主要在高温段(800~1200℃)释出, CO₂和CO显示较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 与世界其它地区地幔捕虏体明显不同; 晚期流体包裹体中的流体挥发分主要在低温段(300~600℃)释出。根据中国东部地幔演化事件和地幔矿物性质认为陆下岩石圈地幔中保存的三种的流体挥发分中均存在来源不同的再循环地壳组分: ① 地幔初始流体: 主要为耐熔矿物橄榄石在800~1200℃释出的流体组分。华北克拉通地幔初始流体的化学组成(主要为CO)与华南克拉通(主要为CO₂)明显不同, 反映二者拼合前各自演化时期捕获的流体组分。地幔特征的 δD 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 反映初始流体组分可能为元古代克拉通大陆型岩石圈地幔成分, CO₂和CO较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值揭示初始流体中存在部分再循环地壳流体, 可能在1.9Ga的大陆碰撞过程中混入。② 地幔交代流体: 指斜方辉石和单斜辉石800~1200℃释气峰的流体组分, 以H₂为主。华北克拉通交代流体主要组分H₂的含量(80.73 mm³/g)明显低于华南克拉通(138.91 mm³/g), 地幔特征的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 表明交代流体主体为地幔来源, 较轻的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2, \text{CO}}$ 和较重的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 揭示其中存在再循环陆壳流体, 其可能来源于华北与华南中生代拼合过程中的壳幔相互作用。③ 岩石圈减薄流体: 指二辉橄榄岩捕虏体组成矿物在400~600℃释放出的流体, 华北与华南克拉通在流体组成方面相似, 壳源特征的CO₂、CO和CH₄的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 以及较轻的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值指示该流体可能为岩石圈地幔减薄过程中引起的再循环洋壳流体, 可能与中国东部转换带中水平俯冲的太平洋岩石圈(或其前身)脱气有关。

关键词: 再循环地壳流体; 稳定同位素; 二辉橄榄岩捕虏体; 岩石圈地幔; 中国东部

中国东部大陆岩石圈地幔厚度和性质自中生代以来发生显著变化, 由厚、冷、主量元素亏损、放射性同位素富集和方辉橄榄岩为主的古老克拉通大陆型地幔转变为薄、热、主量元素富集、放射性同位素亏损和二辉橄榄岩为主的新生大洋型地幔(Menzies et al., 1993; Griffin et al., 1998; Fan et al., 2000; Zhang et al., 2002; Deng et al., 2004; Wu et al., 2005), 如华北克拉通东部太古代较厚的岩石圈根在古生代之后被富集的岩石圈地幔所取代(Menzies et al., 1993; Griffin et al., 1998; Gao et al., 2002, 2008), 岩石圈厚度由古生代的200km

减薄为中生代的120~60km(Zhou et al., 2002; Wu et al., 2003; Gao et al., 2004), 中国东部成为认识岩石圈减薄的典型范例。在岩石学、微量元素、放射性同位素地球化学及地球物理资料的基础上, 根据地幔对流、地幔柱或太平洋板块俯冲等机制提出了热机械-化学侵蚀、拆沉作用、地幔置换和地幔转型等不同的岩石圈减薄机理(张宏福等, 2005; Griffin et al., 1998; Xu, 2001; Gao et al., 2004, 2008; Niu, 2005; Wu et al., 2006; Zhai et al., 2007; Zheng et al., 2007), 岩石圈地幔减薄过程伴随的软流圈上涌和壳幔相互作用得到广泛的认同

注: 本文为国家自然科学基金(编号40772058, 40532040, 40273009)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”(编号NCET-04-0980)和英国皇家学会中英网络青年基金联合资助的成果。

收稿日期: 2008-01-31; 改回日期: 2008-11-20; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 张铭杰, 男, 1965年生。兰州大学教授、博导, 地质科学研究所所长。1987年在兰州大学地质系获学士学位, 1990年在西北大学地质系获硕士学位, 1998年在中国科学院兰州地质研究所获博士学位。2004年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”, 主要从事岩石圈演化与成矿流体地球化学研究。电话: 0931-8912403; Email: mjzhang@lzu.edu.cn。

(Griffin et al., 1998; Xu, 2001; Zhou et al., 2002; Gao et al. 2004; Xu et al., 2004; Zhang et al., 2007; Zheng et al., 2004, 2007; Zhai et al., 2007; Gao et al., 2008),因此识别中国东部岩石圈地幔中再循环地壳流体组分的类型将有助于认识这一深部壳幔过程。

岩石圈地幔中的流体组分主要包括地球形成过程中从太阳星云捕获的原始挥发分(Burnard et al., 1997)和再循环进入地幔的大气圈、水圈和地壳流体组分(Trull et al., 1993; Schulze et al., 2004; Zhang et al., 2007)。地幔捕虏体中的流体组分是认识地幔流体的重要样品,其碳、氧和氢同位素组成在示踪地幔中的再循环地壳组分方面具有独特的优势(Trull et al., 1993; Xia et al., 2004)。一般地,沉积有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 大约为 -25‰ (Deines, 2002),陆源沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较重,变化于 $+15\text{‰}$ 到 $+25\text{‰}$ 之间(Eiler et al., 1995),生物成因甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-66.1\text{‰} \sim -69.2\text{‰}$ (Schoell, 1988; Avery et al., 1999)。研究表明再循环地壳组分与典型地幔物质相比具有较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、极端偏重或偏轻的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 δD 值。较轻的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和较重的 δD 值为再循环蚀变洋壳或与大洋水相互作用的结果(Macpherson et al., 2000; Widom et al., 2003),较重的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($+14.1\text{‰} \sim +16.4\text{‰}$) 为陆源沉积物的识别标志之一(Hansteen et al., 2003)。

中国东部新生代碱性玄武岩携带的地幔捕虏体中的流体挥发分记录了岩石圈地幔演化的信息,为认识岩石圈减薄过程中的壳幔相互作用提供一个新的窗口,其化学组成、稳定同位素组成可示踪其性质和来源。研究表明中国东部陆下岩石圈地幔矿物结晶初期的初始流体化学组成与地幔源区密切相关,华北克拉通与华南克拉通在初始流体组成方面明显不同(Zhang et al., 2004)。稳定同位素组成研究揭示岩石圈地幔中保存有再循环地壳组分(储雪蕾等, 1995; Yang, 2001; Zhang et al., 2007)。本文根据不同地区地幔源区特征的差异,用分步加热质谱法测定了华北克拉通与华南克拉通地幔捕虏体中流体挥发分的 C、H 和 O 稳定同位素组成,讨论了不同赋存状态流体挥发分的释出温度,对已有流体挥发分的化学组成进行总结(Zhang et al., 2004),利用化学组成和 C-H-O 稳定同位素组成,结合深部地幔事件,在中国东部岩石圈地幔捕虏体中保存的三种流体挥发分中鉴别出不同来源的再循环地壳组分。

1 样品与实验方法

本文研究样品分别采自中国东部吉林、辉南、辽宁宽甸、河北大麻坪、山东大方山、江苏六合方山、浙江西垄、福建龙海、塔庄、明溪等地新生代碱性玄武岩中的尖晶石二辉橄榄岩和石榴子石二辉橄榄岩捕虏体。选择新鲜样品粉碎至 $40\sim 60$ 目,在双目镜下挑选出纯净的橄榄石、斜方辉石和单斜辉石等单矿物样品,用 3mol/L 的 HCl 浸泡 12h 、超声波清洗样品以除去粒间碳酸盐,再用蒸馏水反复清洗至中性;然后用分析纯 CH_2Cl_2 和丙酮超声波清洗除去表面污染有机质,最后在 100°C 烘干后用来测试。

由于真空破碎法仅能释出个体较大的流体包裹体,且获得的流体组分量较低(Landis et al., 2005; Zhang et al., 2008)。改进的在线分步加热质谱法有效地克服了样品释出流体组分间相互反应对测试数据的影响(张铭杰等, 2000; Zhang et al., 2004, 2007),根据流体-熔体包裹体均一温度和初熔温度等热力学参数,通过设定分步加热的温度区间可对不同类型流体包裹体、结构位置及空隙等赋存形式的流体组分进行分析(Exley et al., 1986; Pineau et al., 1990; Nadeau et al., 1990; Zhang et al., 2007, 2008)。本文采用分步加热质谱法进行 C、O 和 H 同位素分析。首先把处理好的样品加入石英样品管中,在分步加热测试前通高纯氧气氧化 1h (200°C),然后采用氦载气净化(碳同位素分析)或真空去气 4h (静态真空度为 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$),以彻底除去样品表面吸附气及有机质。根据样品分步加热流体组分释出特征(Zhang et al., 2004, 2008),以 200°C 为一个温度段逐步加热样品至 1200°C 。加热过程采用真空液氮冷阱冷冻(或氦载气驱赶、液氮冷冻分子筛阱吸附)样品释出的 CO_2 和 H_2O 等低冰点组分,使其迅速脱离高温区,以阻止释出气体间相互反应形成新的挥发分相。每一温度点恒温 1h 可完全释出样品中的流体挥发分,额外加热样品(约 30min)释出的流体组分量极低($<1\%$)。详细的流体组分提取装置和实验步骤见 Zhang 等(2004, 2007)描述。

碳同位素以 CO_2 、 CO 和 CH_4 为测试对象,采用分步加热-GC-C-稳定同位素质谱计系统测定,分步加热装置由一个石英样品管和分子筛吸附阱组成。分子筛预先在 400°C 加热、氦载气驱赶净化。样品在每一温度段释出的 CO_2 、 CO 和 CH_4 组分用氦载气驱赶、液氮冷冻分子筛阱吸附收集,每一温度点恒

温 1h 后采用加热分子筛($\sim 96^\circ\text{C}$)解吸组分,再用氦载气载入在线 GC-C-MS 系统,采用 4 米长的 GDX-05 不锈钢色谱填充柱分离组分,He 载气流速 5ml/min,填充柱升温范围为 $-20\sim 95^\circ\text{C}$,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。分离组分经燃烧系统转化为 CO_2 ,进入 Delta-plus XP 稳定同位素质谱计测量碳同位素组成。 $\delta^{13}\text{C}$ 值采用 PDB 标准,系统误差小于 1.6‰ 。

氧同位素以 CO_2 为测试对象, CO_2 氧同位素制样装置由一个石英样品管和冷阱组成。每一温度点恒温 1h 后真空抽除其余气体,用真空冷冻法把 CO_2 转入同位素样品管中,在 MAT-252 型质谱计上测定 CO_2 的氧和碳同位素值, $\delta^{18}\text{O}$ 采用 SMOW 标准,系统误差小于 0.5‰ 。 $\delta^{13}\text{C}$ 采用 PDB 标准,系统误差小于 0.2‰ ,所测 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与上述 GC-C-MS 系统测定值在系统误差范围内一致。

氢同位素以 H_2O 和 H_2 为测试对象。 H_2O 和 H_2 氢同位素制样装置由一个石英样品管、冷阱、CuO 炉和一个 Zn 粒还原管组成,英国牛津产 Zn 粒在分析前采用稀硝酸清除表面氧化膜。样品在每一

温度段释放出的气体经液氮冷阱固定 CO_2 和 H_2O 之后,其余气体(主要为 CO 和 H_2)经 CuO 炉转化为 H_2O ,用真空冷冻法把 H_2O 转入 Zn 粒管中;样品直接释放出的 H_2O 采用真空冷冻法分离并转入 Zn 粒管中,转入 Zn 粒管的 H_2O 在 460°C 加热还原为 H_2 ,然后在 MAT-251 型质谱计上测定氢同位素组成, H_2O 和 H_2 的 δD 采用 SMOW 标准,系统误差小于 1‰ 。

2 结果

中国东部华北克拉通与华南克拉通二辉橄榄岩捕虏体的橄榄石、斜方辉石和单斜辉石中的流体组分在分步加热过程中阶段性释出(Zhang et al., 2004),流体组分的碳、氧和氢同位素组成见表 1。

2.1 碳同位素组成

中国东部二辉橄榄岩捕虏体组成矿物中 CO_2 和 CO 呈现较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(图 1)。 400°C 和 600°C 释气峰 CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-31.0\text{‰}\sim -20.7\text{‰}$,平均 -25.5‰ , CO 的 $\delta^{13}\text{C}$

表 1 华北克拉通(NCC)与华南克拉通(SCC)地幔捕虏体组成矿物中流体挥发分的 C-O-H 同位素组成(‰)

Table 1 The C-O-H isotopic compositions (‰) of volatiles from constitute minerals in mantle xenoliths from North China craton (NCC) and South China craton (SCC) in eastern China

地区	矿物	温度($^\circ\text{C}$)	样品数	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ (‰)
NCC	olv	400	4	-24.2	-17.0		7.0		
		600	3	-25.3	-27.6	-33.8	9.5	-160.7	-73.8
		800	4	-23.2	-28.3	-33.0	5.5		
		1000	4	-24.6	-28.5		6.6		
		1200	4	-21.7	-24.8	-28.11	5.1	-68.5	-33.8
	opx	400	3	-22.5	-25.0	-48	2.6		
		600	4	-25.2	-26.1	-42.1	7.9	-180.1	-47.6
		800	3	-23.1	-28.0	-26.4	5.2		
		1000	3	-23.8	-30.3		10.3		
		1200	4	-27.2	-29.2	-25.0	8.9	-89.3	-86.4
	cpx	400	2	-27.5	-27.0	-53.0	5.2		
		600	2	-29.5	-26.19	-34.61	3.7	-116.5	-137.1
		800	2	-25.0	-27.5	-32.19	0.8		
		1000	2	-28.0	-38.0	-23.56	2.9		
		1200	2	-21.0	-32.5	-23.59	8.7	-70.8	-46.1
SCC	olv	400	1	-29.0	-28.0	-56	11.5		
		600	1	-28.0	-33.0		8.3	-210.3	
		800	1	-24.0	-15.0		16.6		
		1000	1	-27.0	-27.0		11.7		
		1200	1	-21.0	-22.0		2.5		
	opx	400	1	-23.2	-25.0		10.1		
		600	1	-22.3	-32.0		5.6		
		800	1	-18.0	-28.0				
		1000	1	-18.0	-28.0				
		1200	1	-25.0	-21.0		6.9	-31.14	

注:NCC—华北克拉通;SCC—华南克拉通;olv—橄榄石;opx—斜方辉石;cpx—单斜辉石。

值变化范围为 $-33.0\text{‰} \sim -15.0\text{‰}$,平均 -25.3‰ ,与 Hualalai 和北美西北缘地幔捕虏体低温释出组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相似(Pineau et al., 1990; Nadeau et al., 1990),位于壳源组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围内(Trull et al., 1993; Schulze et al., 2004)。800 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 温度段释出的 CO_2 和 CO 呈现较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-29.1\text{‰} \sim -15.0\text{‰}$,平均 -23.5‰ , CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-47.0\text{‰} \sim -7.0\text{‰}$,平均 -27.3‰ ,明显不同于在 Hualalai 和北美西北缘的捕虏体高温释出组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(Pineau et al., 1990; Nadeau et al., 1990)。

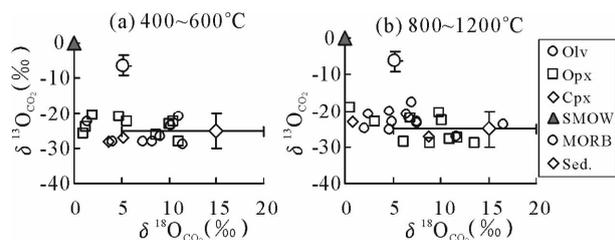


图1 CO_2 的碳、氧同位素投影图

Fig. 1 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰) of CO_2

SMOW—标准大洋水; MORB—洋中脊玄武岩; Sed. —沉积岩

(Javoy and Pineau, 1991; Eiler et al., 1995; Deines, 2002)

SMOW—Standard Mean Ocean Water; MORB—Mid-ocean ridge basalts; Sed. —Sedimentary organic matters (Javoy and Pineau, 1991; Eiler et al., 1995; Deines, 2002)

CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与矿物类型和释出温度有关, CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显示从橄榄石到辉石逐渐变轻的趋势。400 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 橄榄石释出 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -25.8‰ (变化范围为 $-29.0\text{‰} \sim -21.0\text{‰}$), CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -23.3‰ ($-33.0\text{‰} \sim -15.0\text{‰}$);斜方辉石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ 平均值分别为 -23.8‰ ($-28.0\text{‰} \sim -20.7\text{‰}$)和 -26.7‰ ($-32.0\text{‰} \sim -22.0\text{‰}$),单斜辉石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ 平均值分别为 -28.5‰ ($-31.0\text{‰} \sim -27.0\text{‰}$)和 -26.6‰ ($-30.0\text{‰} \sim -22.4\text{‰}$)。800 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 释出 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围较大,不同矿物之间 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值的差别较小,橄榄石和斜方辉石释出 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -23.3‰ ($-27.7\text{‰} \sim -17.6\text{‰}$)和 -23.9‰ ($-29.1\text{‰} \sim -18.0\text{‰}$),单斜辉石 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均 -24.0‰ ($-28.0\text{‰} \sim -15.0\text{‰}$); CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值从橄榄石(-25.2‰ , $-34.0\text{‰} \sim -15.7\text{‰}$)、斜方辉石(-28.3‰ , $-36.0\text{‰} \sim -21.0\text{‰}$)到单斜辉

石(-32.7‰ , $-47.0\text{‰} \sim -27.0\text{‰}$)逐步降低。

CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 随着释出温度的增加而变重(表1),橄榄石在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 释出 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -33.8‰ 、 -33.0‰ 和 -28.22‰ ,斜方辉石在 400、600、800和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 温度段释出 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -48‰ 、 -42.1‰ 、 -26.4‰ 和 -25.0‰ ,单斜辉石释出 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -53.0‰ 、 -34.61‰ 、 -32.19‰ 、 -23.56‰ 和 -23.59‰ 。随着释出温度的升高, CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 趋于接近地幔 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(Konnerup-Madsen et al., 1988; Kelley et al., 1995)。

2.2 氧和氢同位素组成

二辉橄榄岩捕虏体组成矿物中 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围大($0.6\text{‰} \sim 16.6\text{‰}$),平均 6.9‰ 。400 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 释出 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值从橄榄石、斜方辉石到单斜辉石逐渐变轻。橄榄石释出 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值平均 7.92‰ (变化范围为 $1.4\text{‰} \sim 11.5\text{‰}$),斜方辉石为 6.1‰ ($1\text{‰} \sim 11.1\text{‰}$),单斜辉石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 值明显偏轻,平均为 4.5‰ ($3.7\text{‰} \sim 5.2\text{‰}$)。800、1000和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 橄榄石释出 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值平均分别为 5.5‰ 、 6.6‰ 和 5.1‰ ,位于地幔 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围内(Matthey et al., 1994),但 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 值变化范围较大($2\text{‰} \sim 16.6\text{‰}$),平均 6.73‰ 。斜方辉石释出 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值平均 8.1‰ ($0.6\text{‰} \sim 13.6\text{‰}$),单斜辉石释出 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值平均 4.1‰ ($0.8\text{‰} \sim 8.7\text{‰}$)。

在 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 释出 H_2O 和 H_2 的氢同位素变化范围在 $-31.1\text{‰} \sim -280.9\text{‰}$,不同温度释出 H_2O 和 H_2 的 δD 值差异明显(图2)。600 $^{\circ}\text{C}$ 释出 H_2 的 δD 值变化范围为 $-47.6\text{‰} \sim -137.1\text{‰}$,平均值为 -86.2‰ ,如图2a所示。而 H_2O 的 δD 值较轻,平均值为 -151.4‰ ,变化范围较大($-110.7\text{‰} \sim -280.9\text{‰}$)。1200 $^{\circ}\text{C}$ 释出 H_2O 和 H_2 的 δD 值变化范围分别为 $-31.1\text{‰} \sim -96.4\text{‰}$ 和 $-33.8\text{‰} \sim -86.4\text{‰}$,平均值分别为 -69.6‰ 和 -55.4‰ ,呈现典型的地幔氢同位素组成特征(图2b)。

2.3 华北克拉通与华南克拉通间流体组成差异

2.3.1 流体化学组成差异

在分步加热过程中,中国东部二辉橄榄岩捕虏体组成矿物的流体组分在 200~600 $^{\circ}\text{C}$ 和 600~1200 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间形成两个释气浓度峰(Zhang et al., 2004),表2计算出了华北克拉通与华南克拉通二辉橄榄岩捕虏体两个释气峰流体的化学组成。400~600 $^{\circ}\text{C}$ 释气峰流体的总量($14.39\text{mm}^3/\text{g}$)明显低于 800~

1200℃释气峰(101.35mm³/g)。流体主要由 CO₂ 组成(平均 8.02mm³/g),不同矿物间流体组成差别不明显,流体组分含量从橄榄石、斜方辉石到单斜辉石略有增高。华北克拉通与华南克拉通在 300~600℃释气峰的流体总量(分别为 15.05 和 14.10mm³/g)较为接近,化学组成相似,均以 CO₂ 为主。

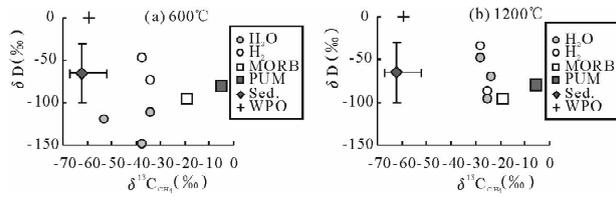


图 2 H₂O 和 H₂ 的氢同位素与 CH₄ 的碳同位素投影图

Fig. 2 Plots of δD (‰) of H₂O and H₂ vs. $\delta^{13}C$ (‰) of CH₄

PUM—上地幔(Javoy and Pineau, 1991; Kyser, 1986);

WPO—太平洋海水(夏新宇, 1996), 其他同图 1

PUM—Upper mantle (Javoy and Pineau, 1991; Kyser, 1986);

WPO—the water in Pacific ocean (Xia et al., 1996); Other abbreviations as in Fig. 1

800~1200℃释气峰流体的化学组成与矿物类型和产地有关,橄榄石主要由 CO 和 CO₂ 组成(平均分别为 6.70mm³/g 和 4.71mm³/g),斜方辉石和单斜辉石主要由 H₂ 组成(平均分别为 79.97mm³/g 和 131.47 mm³/g)。华北克拉通与华南克拉通 800~1200℃释气峰在流体总量和化学组成方面有较大差别。华北克拉通流体总量(88.92 mm³/g)低于华南克拉通(128.78 mm³/g)。华北克拉通橄榄石 800~1200℃释气峰流体主要由 CO 组成(平均 7.77 mm³/g, 或 55mol%) , 其次为 CO₂ 和 H₂ 组成(平均

分别为 21.50 和 19.54mol%); 华南克拉通橄榄石主要由 CO₂ 组成(平均 7.49 mm³/g, 43.39mol%), 其次为 CO 和 H₂ 组成(平均分别为 28.51 和 21.19 mol%); 两地斜方辉石和单斜辉石 800~1200℃释气峰流体的化学组成相似, 主要由 H₂ 组成, 其次为 CO 和少量的 CO₂; 但华南克拉通中斜方辉石和单斜辉石的 H₂ 含量(分别为 81.59 和 71.22mol%) 高于华北克拉通(分别为 63.14 和 67.97mol%), 华北克拉通中斜方辉石和单斜辉石的 CO 含量(分别为 25.22mol% 和 24.22mol%) 高于华南克拉通(分别为 11.92mol% 和 21.08mol%)。

2.3.2 流体稳定同位素组成差异

华北克拉通与华南克拉通二辉橄榄岩捕虏体在碳同位素组成方面的差异不太明显, 华北克拉通地幔捕虏体 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -29.5‰ ~ -21.0‰, 平均 -24.8‰; CO 的 $\delta^{13}C$ 值变化于 -38.0‰ ~ -17.0‰, 平均 -27.7‰。华南克拉通地幔捕虏体 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -29.0‰ ~ -18.0‰, 平均 -23.6‰, CO 的 $\delta^{13}C$ 值变化于 -33.3‰ ~ -15.0‰, 平均为 -25.9‰。

400~600℃释气峰流体中, 华北克拉通与华南克拉通在碳、氧同位素组成方面的差异不太明显, 华北克拉通橄榄石中 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值(平均分别为 -25.5‰ 和 +8‰) 略重于华南克拉通(分别为 -28.0‰ 和 +7.3‰), 斜方辉石 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值(分别为 -23.9‰ 和 +6.2‰) 与华南克拉通(分别为 -22.3‰ 和 +5.6‰) 接近, 单斜辉石 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 的平均值分别为 -28.5‰ 和 +4.5‰, 华北克拉通橄榄石、斜方辉石和单斜辉石中 H₂O 和

表 2 华北克拉通(NCC)与华南克拉通(SCC)地幔捕虏体组成矿物中各释气峰的流体组成(mm³/g)

Table 2 The contents (mm³/g) of volatiles for concentration peaks from constitute minerals in mantle xenoliths from North China craton (NCC) and South China craton (SCC) in eastern China

地区	释气峰(℃)	矿物	样品数	H ₂	CH ₄	H ₂ S	CO	N ₂	CO ₂	SO ₂
NCC	600~1200	olv	5	2.76	0.12	0.01	7.77	0.41	3.04	0.02
		opx	5	57.39	0.52	0.44	22.92	0.76	8.77	0.09
		cpx	5	109.9	1.02	1.16	39.17	1.41	9.05	0.00
	300~600	olv	5	0.44	0.20	0.00	1.73	0.21	4.15	0.11
		opx	5	1.76	0.55	0.02	4.92	0.13	8.81	0.44
		cpx	5	2.52	1.44	0.26	9.77	0.22	11.77	0.10
SCC	600~1200	olv	3	3.66	0.19	0.00	4.92	0.18	7.49	0.82
		opx	3	117.6	0.61	0.02	17.18	0.28	8.43	0.00
		cpx	3	160.2	1.23	0.13	47.43	1.73	14.21	0.00
	300~600	olv	3	0.49	0.33	0.00	1.13	0.08	5.36	0.51
		opx	3	1.25	0.50	0.00	2.80	0.10	7.72	0.10
		cpx	3	1.46	1.14	0.00	5.39	0.47	12.83	0.64

注: NCC—华北克拉通; SCC—华南克拉通; olv—橄榄石; opx—斜方辉石; cpx—单斜辉石。

H₂的 δD 较轻,平均值分别为 -117.2% 、 -113.8% 和 -126.8% 。

800~1200℃释气峰流体中,华北克拉通CO₂的 $\delta^{13}C$ 接近于华南克拉通,但 $\delta^{18}O$ 明显重于华南克拉通。华北克拉通橄榄石和斜方辉石CO₂的 $\delta^{13}C$ 平均值(分别为 -23.5% 和 -23.8%)与华南克拉通(分别为 -21.0% 和 -25.0%)接近,CO₂的 $\delta^{18}O$ 平均值(依次为 7.1% 和 8.2%)明显重于华南克拉通(依次为 2.5% 和 6.9%)。H₂O和H₂的 δD 平均值分别为 -51.2% 和 -87.8% ;华北克拉通单斜辉石CO₂的 $\delta^{13}C$ 平均值均为 -24% , $\delta^{18}O$ 平均值为 $+4.1\%$,H₂O和H₂的 δD 平均值为 -58.4% 。

3 讨论

3.1 地幔捕虏体中流体挥发分的赋存状态

中国东部二辉橄榄岩捕虏体橄榄石、斜方辉石和单斜辉石中的流体组分在分步加热过程中阶段性释出,在300~600℃和600~1200℃温度区间形成两个释气峰,显示流体包裹体热爆裂脉冲式释出的特征(Zhang et al., 2004)。主释气峰温度(800~1100℃)高于蛇绿岩套橄榄岩组成矿物(500~600℃, Hu et al., 2007)。在破碎粒度较细的样品中主释气峰呈现为600~1000℃和1000~1200℃两个释气峰(Zhang et al., 2008),表明流体组分赋存在矿物中的不同位置。

分步加热过程中样品释出的流体挥发分可能来源于①样品吸附的挥发分,②样品释出挥发分在高温条件下反应生成的新挥发分相,③矿物结晶时捕获的挥发分,④矿物演化过程中捕获的放射性成因挥发分和后期交代作用和蚀变作用流体。严格的样品挑选、清洗和分析前处理可完全去除矿物表面、裂隙和破裂包裹体中吸附的挥发分(Jackson et al., 1988)及蚀变作用流体;分步加热过程中采用液氮冷阱冷冻样品释出的H₂O、CO₂和重烃等高冰点组分,使其迅速脱离高温区,有效地防止了释出挥发分间反应生成H₂和CO等新挥发分相(Zhang et al., 2004, 2005, 2007)。在样品内部流体挥发分间反应形成的新挥发分相被认为是对地幔高温高压条件平衡态流体组成的恢复(张铭杰等, 2000, 2002)。放射性成因挥发分主要为稀有气体,放射性成因含C、H和O挥发分可忽略不计。因此可以断定样品释出挥发分主要来源于矿物结晶或后期交代作用捕获的挥发分,保存在不同类型流体包裹体及矿物晶格位置、缺陷和空隙中。

中国东部二辉橄榄岩捕虏体与世界其它地区地幔捕虏体相似(Andersen et al., 2001),保存着形状、大小、分布位置和封闭性不同的两类流体包裹体(夏林圻, 1984, 彭礼贵等, 1994; Zhang et al., 2007): ①早期流体包裹体形态规则,呈球状、卵状或负晶形,大小介于0.005~0.02mm,主要保存于矿物内部,部分沿矿物结构面网呈层状分布,常包含一些硅酸盐玻璃,流体-熔体包裹体的均一温度范围为861~1267℃(刘若新等, 1981; Fan, 1989; 夏林圻等, 1984; 彭礼贵等, 1994; Zhang et al., 2007)。②晚期流体包裹体形态不规则,呈树枝状或管状,大小介于0.01~0.1mm,沿矿物边部或解理分布,边缘常见显微裂隙分布,封闭性差,均一温度为51~115℃(夏林圻, 1984; Zhang et al., 2007)。

二辉橄榄岩捕虏体中的早期流体包裹体是地幔高温高压环境下矿物结晶生长过程中捕获的,包裹体内压非常高(815MPa~1.4GPa, 彭礼贵等, 1994; 夏林圻, 1984; Andersen et al., 2001),极易受到扰动爆裂,位于矿物边部的早期流体包裹体在后期地幔事件中被交代改造(Andersen et al., 2001)形成晚期流体包裹体;或在地幔捕虏体被碱性玄武岩携带上升过程中减压爆裂。只有保存在矿物内部的早期流体包裹体由于包裹体壁较厚,在后期地幔事件和被玄武岩携带上升过程中保持封闭体系。当地幔捕虏体被带到地表冷却低于流体包裹体捕获温度至室温时,流体包裹体内的部分气态组分冷凝为液相,包裹体内压随之迅速降低。另一方面,流体包裹体内壁常常形成碳质或玻璃质薄膜("Lining"),阻止包裹体内流体挥发分与外部进行交换(夏林圻, 1984; 彭礼贵等, 1994; Burnard et al., 1997)。因此,地幔捕虏体矿物内流体包裹体在寄主岩石冷却后不易出现包裹体爆裂或被改造等,易于保持封闭体系,早期流体包裹体中的流体组分可代表地幔形成初期矿物结晶过程中的流体介质(即初始流体),晚期流体包裹体则代表地幔演化过程中捕虏体经历相关事件的流体介质(Zhang et al., 2004, 2007)。

除流体包裹体外,流体挥发分还保存在含水矿物的晶格位置,如角闪石、云母中的OH⁻,磷灰石中的Cl⁻ and F⁻等(Chazot et al., 1997)。传统意义的无水矿物如橄榄石、辉石和石榴子石中也含有OH⁻(张铭杰等, 2002; Bell et al., 2000; Zhang et al., 2005)。另外较多的流体挥发分可能保存在矿物结构空隙或缺陷中(Barker et al., 1984; Zhang

et al., 2008)。

3.2 不同赋存状态流体挥发分的释出温度

由于流体包裹体类型、寄主晶强度的不同,矿物结构位置、空隙或缺陷中流体挥发分与矿物结构的结合强度不同,导致不同赋存状态流体挥发分在分步加热过程中的释出温度不同。一般地,一定破碎粒度样品中流体包裹体的爆裂温度与均一温度范围一致或略高,而结构位置、空隙或缺陷中流体组分的释出需要更高的温度。

流体包裹体的爆裂温度取决于包裹体内外的压力差和寄主晶的强度。由于地幔捕虏体释出的流体挥发分含量极低(Zhang et al., 2004),微量样品(~1g)释出气体使包裹体外的压力接近 0 增长(即低真空),因此包裹体内外的压力差接近流体包裹体的内压。寄主晶的强度取决于寄主晶矿物的类型、包裹体壁厚度和裂隙发育程度等,与流体包裹体研究较多的寄主晶矿物石英等相比(Barker et al., 1984),二辉橄榄岩捕虏体中橄榄石和辉石的强度较低,因此其包裹体的爆裂温度相应降低。而包裹体壁厚度与包裹体的大小、保存位置及样品粒度相关。样品破碎粒度越大、包裹体越小、包裹体距样品边缘的距离越远(即矿物内部的包裹体),包裹体壁越厚,爆裂难度越大,爆裂温度则高;反之亦然。

二辉橄榄岩捕虏体组成矿物内部的早期流体包裹体个体较小、包裹体壁较厚等因素使其爆裂难度加大,但极高的包裹体内压(夏林圻, 1984)和低强度的寄主晶等因素使其爆裂温度降低。当样品加热到包裹体均一温度(接近捕获温度)时,包裹体内压将恢复接近捕获时的内压,包裹体内外极高的压力差致使其极易爆裂。由此推断早期流体包裹体在其均一温度范围(861~1267℃)(刘若新等, 1981; 夏林圻, 1984; Fan et al., 1989; 彭礼贵等, 1994; Yang, 2001; Zhang et al., 2004, 2007)或略高的温度范围内爆裂,即在 600~1200℃释气峰释出。

晚期流体包裹体个体大、保存在矿物边部,包裹体边缘普遍发育的微裂隙致使包裹体壁强度降低,爆裂温度随之降低,推断 300~600℃释气峰的流体主要来源于晚期流体包裹体的爆裂。300~600℃释气峰流体的化学组成与单个流体包裹体激光拉曼探针测定结果相近(夏林圻, 1984; 彭礼贵等, 1994; Zhang et al., 2004),表明晚期流体包裹体中的流体挥发分为其主要来源。

矿物晶格中结合的 OH⁻等组分需要结构发生破坏的情况下释出,二辉橄榄岩捕虏体组成矿物橄

榄石、辉石的形成温度为 987~1296℃(Chen et al., 2001; Fan et al., 1989)。分步加热脱气-红外光谱实验证明橄榄石和辉石中结构 OH⁻脱释温度在 1200℃以上(张铭杰等, 2002)。捕获在矿物晶格缺陷和空隙中的挥发分类似于微米级或更小的流体包裹体,热爆裂需要更高的温度以克服较厚的包裹体壁。在样品边部或细粒样品中容易释出,如破碎粒度较细的样品在 1000~1200℃出现释气峰(Zhang et al., 2008)。因此推断 600~1200℃挥发分峰除早期流体包裹体爆裂脱气外,其中包含来自矿物晶格缺陷和空隙中的挥发分,代表了上地幔硅酸盐矿物结晶期间的流体。

3.3 再循环地壳成分

3.3.1 流体组分类型及性质

根据流体包裹体赋存特征和均一温度的差异及寄主岩石形成温压条件(夏林圻, 1984; 彭礼贵等, 1994; Fan et al., 1989; Chen et al., 2001)推断,不同赋存状态的流体挥发分在不同温度段的释气峰释出(Zhang et al., 2004, 2007)。根据橄榄石、斜方辉石和单斜辉石矿物性质和 300~600℃和 600~1200℃释气峰流体化学组成和稳定同位素组成可以区分出如下 3 种流体组分:

第一种流体组分:为橄榄石等耐熔矿物在 600~1200℃释出的流体组分,主要来源于橄榄石中早期流体包裹体、结构空隙或缺陷中的挥发分,为岩石圈地幔矿物结晶过程中捕获的流体介质,可代表地幔的“初始流体组分”(Zhang et al., 2004)。地幔初始流体的挥发分含量低,主要由 CO、CO₂和 H₂组成(平均分别为 6.70、4.71 和 3.10mm³/g)。H₂O 和 H₂的 δD(-33.8‰~-88.2‰,平均-56.9‰)、CH₄的 δ¹³C(-28.11‰)和 CO₂的 δ¹⁸O(800、1000 和 1200℃平均分别为 5.5‰、6.6‰和 5.1‰)位于典型地幔的范围值内(Kyser, 1986; Konnerup-Madsen et al., 1988; Matthey et al., 1994; Kelley et al., 1995)。华北克拉通与华南克拉通岩石圈地幔初始流体的化学组成有所差异。华北克拉通似原始地幔源区初始流体组成主要由 CO 组成(平均 55mol%),其次为 CO₂和 H₂组成(平均分别为 21.50mol%和 19.54mol%),华南克拉通亏损地幔源区主要由 CO₂组成(平均 43.39mol%),其次为 CO 和 H₂组成(平均分别为 28.51mol%和 21.19mol%)。说明华北克拉通与华南克拉通陆下岩石圈地幔捕获初始流体组分的环境不同。克拉通内部不同地点地幔捕虏体揭示初始流体组成也有差异,

如华北从辉南、汉诺坝到大方山地幔初始流体中 H_2 含量降低(平均分别为 1.89、0.88 和 1.33 mm³/g), CO_2 含量升高(平均分别为 1.52、0.79 和 4.31 mm³/g)。

中国东部现存岩石圈地幔是元古代(1.9Ga)岩石圈地幔和新增生的古生代岩石圈地幔的交代组分在中生代或更晚时期的混合产物,微量元素和同位素地球化学资料证明中国东部陆下岩石圈仍然保存古老地幔成分(Griffin et al., 1998; Gao et al., 2002; Rudnick et al., 2004; Zheng et al., 2004; 张宏福等, 2005)。因此推断初始流体组分可能为华北克拉通与华南克拉通拼合之前(三叠纪以前, Li et al., 1993)各自地幔演化环境的流体介质,地幔组分来源于元古代克拉通大陆型岩石圈地幔成分,代表华北与华南克拉通岩石圈地幔早期不同演化过程的环境流体介质。

第二种流体组分:主要为二辉橄榄岩捕虏体中斜方辉石和单斜辉石在 600~1200℃ 释出、来源于早期流体包裹体和结构空隙或缺陷中的挥发分。中国东部演化的岩石圈地幔存在广泛的地幔交代作用(Tatsumoto et al., 1992; Griffin et al., 1998; Gao et al., 2002; Zhou et al., 2002; Zheng et al., 2004, 2007; Xu et al., 2004; Reisberg et al., 2005),由于斜方辉石和单斜辉石熔点较低、解理发育,在岩石圈演化过程中易受到地幔交代作用的流体改造,流体化学组成与橄榄石不同,代表“地幔交代作用流体组分”。交代流体组分含量较高(225.86 mm³/g),主要由 H_2 组成(平均 99.39 mm³/g),其次为 CO_2 和 CO(平均分别为 44.33 和 23.28 mm³/g)。华北克拉通岩石圈地幔交代流体组分中 CO 和 CO_2 含量(分别为 30.14 和 8.9 mm³/g)与华南克拉通(分别为 32.33 和 11.32 mm³/g)接近,但华北克拉通的 H_2 含量(80.73 mm³/g)明显低于华南克拉通(138.91 mm³/g)。两地 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值较重,斜方辉石中平均 -24.98‰,单斜辉石中平均 -23.59‰,接近地幔 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值(Konnerup-Madsen et al., 1988; Kelley et al., 1995)。 H_2O 和 H_2 的氢同位素组成(-31.1‰~-96.4‰,平均 -68.8‰)位于地幔值范围内,比石榴石、顽火辉石和普通辉石等地幔矿物中 OH^- 的 δD 值(-92‰~-113‰)重(Bell et al., 2000)。幔源辉石含有大量的结构 OH^- ,分步加热脱气-红外光谱实验证明 600~1200℃ 释出 H_2 主要来源于流体包裹体中游离态的 H_2 (张铭杰等, 2002)。表明交代流体组分

应为华北克拉通与华南克拉通中生代拼合过程中经历地幔交代作用的流体介质,以幔源成分为主、 H_2 含量较高的地幔交代流体。华北克拉通较低的 H_2 含量可能与三叠纪扬子板块俯冲引入相对较多的壳源氧化性流体有关。

第三种流体组分:为橄榄石、斜方辉石和单斜辉石在 300~600℃ 释出、主要来源于晚期流体包裹体中的挥发分,不同矿物相中的化学组成相似,主要由 CO_2 组成(平均 9.82 mm³/g),其次为 CO 和 H_2 (平均分别为 3.30 和 1.63 mm³/g)。华北克拉通与华南克拉通之间没有明显差异,说明该类流体可能为华北克拉通与华南克拉通中生代拼合后岩石圈地幔减薄过程中共同演化时期的流体介质。“岩石圈减薄流体组分”的 CO_2 、CO 和 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值较轻, CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}C$ 值平均分别为 -25.7‰ 和 -23.9‰; CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -56.0‰~-27.2‰,平均值为 -42.0‰,趋向于生物成因的 $\delta^{13}C$ 值(Schoell, 1988; Avery et al., 1999)。 CO_2 的 $\delta^{18}O$ 和 H_2O 的 δD 值偏轻,变化范围大, CO_2 的 $\delta^{18}O$ 变化于 1.0‰~11.5‰, $\delta^{18}O$ 平均值从橄榄石、斜方辉石到单斜辉石逐渐变轻; H_2O 的 δD 值平均 -151.4‰(-110.7‰~-280.9‰)。

3.3.2 再循环地壳成分类型

华北克拉通与华南克拉通二辉橄榄岩捕虏体组成矿物中 CO_2 、CO、 H_2O 和 H_2 等挥发分相的化学组成和 C、H 和 O 同位素组成反映岩石圈地幔结晶时期及后期演化的流体介质环境,较大的变化范围的可能影响因素有:流体挥发分与硅酸盐结构组分间的同位素分馏、地幔脱气作用或再循环地壳和大气成分。除 O 外, C 和 H 元素在地幔硅酸盐矿物结构位置中的含量极低,且地幔高温条件下不同相间的同位素分馏极低,如地幔相中 $^{18}O/^{16}O$ 在高温下分馏远小于 1‰(Taylor, 1986),因此同位素分馏对流体挥发分 C、H 和 O 同位素组成变化的影响可忽略(Chazot et al., 1997)。地幔脱气作用同位素分馏效应导致 CO_2 的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值的协调变化(Zheng, 1990),研究样品中 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 与 $\delta^{18}O$ 间的变化关系(图 1a, b)可排除地幔脱气作用的影响。因此地幔捕虏体中流体挥发分 C、H 和 O 同位素组成变化可能与混入地幔的再循环地壳成分有关。

地幔初始流体组分:与世界其它地区的二辉橄榄岩地幔捕虏体不同(Pineau et al., 1990; Nadeau et al., 1990),华北克拉通与华南克拉通地幔捕虏体普遍具有较轻的 $\delta^{13}C$ 值(储雪蕾, 1995; 樊祺诚,

1996;刘刚, 1998; Yang et al., 2001), 在高温 ($>800^{\circ}\text{C}$) 释出组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻, 显示再循环壳源组分特征 (Trull et al., 1993; Schulze et al., 2004)。初始流体组分中 CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻, 平均分别为 -23.3% 和 -25.2% , 反映幔源成分为主体的初始流体中存在部分再循环地壳流体。

地幔交代流体组分: 以幔源成分为主、 H_2 含量较高的交代流体具有较轻的碳同位素和较重的氧同位素, CO_2 和 CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻, 平均分别为 -23.9% ($-15.0\% \sim -29.1\%$) 和 -29.7% ($-21.0\% \sim -47.0\%$), CO_2 氧同位素较重, 斜方辉石 800 、 1000 和 1200°C 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 平均值分别为 5.2% 、 10.3% 和 8.5% ; 表明部分陆源为主的再循环地壳组分混入交代流体 (Eiler et al., 1995; Deines, 2002; Hansteen et al., 2003)。

岩石圈减薄流体组分: 世界范围内的地幔捕虏体在低温段 ($<800^{\circ}\text{C}$) 释出流体组分具有较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 被解释为同位素组成均一的幔源碳同位素分馏 (Deines et al., 2002) 或矿物表面和裂隙中的石墨和有机质污染 (Exley et al., 1986; Pineau et al., 1990; Nadeau et al., 1990)。岩石圈减薄流体组分具有较轻的 CO_2 、 CO 和 CH_4 具有较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (平均分别为 -25.7% 、 -23.9% 和 -42.0%)、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ (平均 -151.4%), 石墨和有机质污染及碳同位素分馏已被样品前处理、 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 变化关系所排除。较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、强烈的 δD 负值可能为再循环地壳成分脱挥发分作用引起 (Schoell, 1988; Trull et al., 1993; Avery et al., 1999; Ripley et al., 1992), CO_2 较轻的 $\delta^{18}\text{O}$ 可能为再循环洋壳成分脱挥发分作用 (Eiler et al., 1995; Macpherson et al., 2000; Widom et al., 2003), C 、 H 和 O 同位素综合示踪岩石圈减薄流体组分应为再循环洋壳流体。

3.4 再循环地壳成分的来源

中国东部岩石圈在 1.9Ga 和 220Ma 存在两次大陆碰撞事件 (Griffin et al., 1998; Xu et al., 2008)。地幔初始流体和交代流体中 CO_2 和 CO 较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及 CO_2 较重的 $\delta^{18}\text{O}$ 揭示具陆源特征的再循环地壳流体可能为两次大陆碰撞事件中壳幔相互作用引入的 (Gao et al., 2002; Rudnick et al., 2004; Zheng et al., 2004)。由于华北克拉通与华南克拉通初始流体的化学组成差异明显, 而交代流体无明显的化学组成差异, 因此推断初始流体组分中的再循环地壳流体可能为华北克拉通与华南

克拉通拼合前分别演化时期古元古大陆碰撞过程诱发壳幔相互作用的结果 (Griffin et al., 1998; Xu et al., 2008), 交代流体组分中的再循环地壳流体可能为 220Ma 二者拼合过程中交代作用引入的陆源地壳流体。中生代以来交代作用过程中的地壳物质熔体 (张宏福等, 2005; Reisberg et al., 2005; Gao et al., 2008; Liu et al., 2008) 可能是交代流体组分中再循环地壳流体的根源。

华北克拉通与华南克拉通在岩石圈减薄流体组分的化学组成无明显差异, 说明其中的再循环洋壳流体应为华北与华南克拉通拼合后 (晚侏罗世以后) 共同演化过程捕获的壳源流体组分。地震层析成像显示向西俯冲的太平洋岩石圈板块 (或其前身) 目前水平位于中国东部陆下转换带中 (Karason et al., 2000; Ai et al., 2003)。Niu (2005) 认为中生代中国东部深部部分岩石圈通过水合作用软化转换为对流软流圈使岩石圈减薄, 水可能来自俯冲太平洋岩石圈 (或其前身) 的脱水作用 (Niu et al., 1997)。中国东部新生代碱性玄武岩及其地幔捕虏体中挥发分含量随产地与太平洋板块俯冲带距离的减小而增多 (张铭杰, 1999; Zhang et al., 2007)、二辉橄榄岩捕虏体的 Sr 、 Nd 和 Pb 同位素具有 EMII 特征 (Tatsumoto et al., 1992; Zhou et al., 2002) 等资料均支持这一推论: 俯冲太平洋岩石圈 (或其前身) 脱气可能是岩石圈减薄流体组分中的再循环洋壳流体的来源。

4 结论

根据中国东部新生代碱性玄武岩携带地幔捕虏体组成矿物不同温度段释出流体挥发分的化学组成和碳、氧和氢同位素组成特征, 认识到二辉橄榄岩捕虏体中可能保存有“地幔初始流体”、“地幔交代流体”和“岩石圈减薄流体”三种流体组分, 并从中鉴别出再循环地壳组分。

(1) 橄榄石等耐熔矿物内部的早期流体包裹体和结构空隙或缺陷中的流体挥发分 (高温段 $800 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 释气峰) 在后期地幔演化过程中保持封闭体系, 保存了岩石圈地幔矿物结晶过程的初始流体组分。华北克拉通与华南克拉通地幔初始流体的化学组成具有明显的差异, 地幔特征的 δD 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ 反映初始流体组分的主体可能为元古代克拉通大陆型岩石圈地幔成分, CO_2 和 CO 较轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值揭示的部分再循环地壳流体可能为华北与华南克拉通分别演化时期大陆碰撞过程中壳幔相互作用的

混入组分。

(2)斜方辉石和单斜辉石在 800~1200℃ 释出的流体组分主要由 H₂ 组成,且华北克拉通与华南克拉通在这类流体组分上无明显的差异,地幔特征的 δD_{H_2} 和 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 、壳源 CO₂ 和 CO 的 $\delta^{13}C$ 值和较重 $\delta^{18}O_{CO_2}$ 揭示以 H₂ 为主的“交代流体”中混入部分华北与华南克拉通拼合过程引入的再循环陆壳流体。

(3)二辉橄榄岩捕虏体组成矿物在低温(400~600℃)释放出的流体组分来源于晚期流体包裹体,华北克拉通与华南克拉通间无明显差异,主要由 CO₂ 组成,CO₂、CO 和 CH₄ 的 $\delta^{13}C$ 值、CO₂ 的 $\delta^{18}O$ 值以及 H₂O 和 H₂ 的 δD 值偏轻,具有再循环洋壳组分的特征。可能为华北与华南克拉通拼合以后岩石圈减薄过程中的流体组分,可能来源于水平俯冲于中国东部陆下转换带中的太平洋岩石圈(或其前身)脱气形成的流体。

致谢: 本文实验过程中气体地球化学国家重点实验室的文启彬、李立武研究员给予了大力支持,在此予以衷心的感谢。

参 考 文 献

储雪蕾,樊祺诚,刘若新. 1995. 中国东部新生代玄武岩中超镁铁质捕虏体的 CO₂ 包裹体的碳氧同位素初步研究. 科学通报, 40(1), 62~64.

樊祺诚,刘若新,林卓然. 1996. 中国东部地幔 CO₂ 流体包裹体的碳同位素初步研究. 地球化学, 25(3), 264~269.

刘刚,王先彬,文启彬. 1998. 张家口大麻坪碱性玄武岩内深源岩包体流体的碳同位素组成. 科学通报, 43(19), 2098~2100.

刘若新,杨美娥,胥怀济. 1981. 华北地区新生代碱性玄武岩中超镁铁质捕虏体的初步研究. 地震地质, 3(3), 1~16.

彭礼贵,刘若新. 1994. 中国东南沿海地区地幔岩包体中流体及熔体包裹体研究. 岩石学报, 10(4), 440~448.

夏林圻. 1984. 我国六合、张家口碱性玄武岩内橄榄岩包体中的高密度二氧化碳流体包裹体. 矿物学报, 4(2), 133~142.

夏新宇,王先彬. 1996. 西太平洋上层海水溶解甲烷浓度及碳同位素特征研究. 沉积学报, 14(4), 45~49.

张宏福,周新华,范蔚茗,孙敏,郭锋,英基丰,汤艳杰,张瑾,牛利锋. 2005. 华北东南部中生代岩石圈地幔性质、组成、富集过程及其形成机理. 岩石学报, 21(4), 1271~1280.

张铭杰,王先彬,刘刚,文启彬,李立武. 1999. 中国东部新生代碱性玄武岩及幔源岩捕虏体中的流体组成. 地质学报, 73(2), 162~166.

张铭杰,王先彬,李立武,王永莉. 2002. 幔源矿物中 H₂ 赋存状态的初步研究. 地质学报, 76(1), 39~44.

张铭杰,王先彬,李立武. 2000. 对幔源岩中流体组分的不同测定方法评价. 地质论评, 46(2), 160~166.

Ai Y S, Zheng T Y, Xu W W, He Y M, Dong D. 2003. A complex 660 km discontinuity beneath northeast China. Earth and

Planetary Science Letters, 212: 63~71.

Andersen T, Neumann E R. 2001. Fluid inclusions in mantle xenoliths. Lithos, 55, 301~320.

Avery Jr G, Martens C S. 1999. Controls on the stable carbon isotopic composition of biogenic methane produced in a tidal freshwater estuarine sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 1075~1082.

Barker C G, Robinson S J. 1984. Thermal release of water from natural quartz. American Mineralogist, 69(11~12), 1078~1081.

Bell D R, Ihinger P D. 2000. The isotopic composition of hydrogen in nominally anhydrous mantle minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 2109~2118.

Burnard P, Graham D, Turner G. 1997. Vesicle-specific noble gas analysis of "popping rock". Science, 276, 568~571.

Chazot G, Lowry D, Menzies M, Matter D. 1997. Oxygen isotopic composition of hydrous and anhydrous mantle peridotites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 161~169.

Chen S, O'Reilly S Y, Zhou X, Griffin W L, Zhang G, Sun M, Feng J, Zhang M. 2001. Thermal and petrological structure of the lithosphere beneath Hannuoba, Sino-Korean Craton, China. Lithos, 56(4), 267~301.

Deines P. 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth Science Reviews, 58, 247~278.

Deng J F, Mo X X, Zhao H L, Wu Z X, Luo Z H, Su S G. 2004. A new model for the dynamic evolution of Chinese lithosphere. Earth Science Reviews, 65, 223~275.

Eiler J M, Farley K A, Valley J W, Stolper E M, Hauri E H, Craig H. 1995. Oxygen isotope evidence against bulk recycled sediment in the mantle sources of Pitcairn Island lavas. Nature, 377, 138~141.

Exley R A, Matthey K P, Clague K A, Pillinger C T. 1986. Carbon isotope systematics of a mantle "hot spot": a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. Earth and Planetary Science Letters, 78, 189~199.

Fan W M, Zhang H F, Baker J, Jarvis K E, Mason P R D, Menzies M A. 2000. On and off the north China craton; where is the Archean keel? Journal of Petrology, 41, 933~950.

Fan Q C, Hooper P R. 1989. The mineral chemistry of ultramafic xenoliths of eastern China. Journal of Petrology, 30, 1117~1158.

Gao S, Rudnick R L, Carlson R W, McDonough W F, Liu Y. 2002. Re-Os evidence for replacement of ancient mantle lithosphere beneath the North China craton. Earth and Planetary Science Letters, 198, 307~322.

Gao S, Rudnick R L, Yuan H L, Liu X M, Liu Y S, Xu W L, Ling W L, Ayers J, Wang X C, Wang Q H. 2004. Recycling lower continental crust in the North China Craton. Nature, 432, 892~897.

Gao S, Rudnick R L, Xu W L, Yuan H L, Liu Y S, Walker R J, Puchtel I S, Liu X M, Huang H, Wang X R, Yang J. 2008. Recycling deep cratonic lithosphere and generation of intraplate

- magmatism in the North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(1~2), 41~53.
- Griffin W L, Zhang A, O'Reilly S Y, Ryan C G. 1998. Phanerozoic evolution of the lithosphere beneath the Sino-Korean craton. In: Flower M, Chung S L, Lo C H, Lee Y Y (eds.), *Mantle dynamics and plate interactions in east Asia*. Am. Geodynamics Series, 27. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 107~126.
- Hansteen T H, Troll V R. 2003. Oxygen isotope composition of xenoliths from the oceanic crust and volcanic edifice beneath Gran Canaria (Canary Islands). *Chemical Geology*, 193, 181~193.
- Hu P Q, Zhang M J, Tang Z L, Li C, Wang J Z. 2007. Chemical and stable isotopic compositions of volatiles in mantle peridotites of the Yushigou ophiolite in Qilian orogenic belt, western China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1), 169~76.
- Jackson D H, Matthey D P, Santosh M, Harris N. B. 1988. Carbon stable isotope analysis of fluid inclusions by stepped heating. *Mem. Geol. Soc. India* 11, 149~158.
- Javoy M, Pineau F. 1991. The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14 N; Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 107, 598~611.
- Karason H, van der Hilst R. 2000. Constraints on mantle convection from seismic tomography, *Geophys. Monogr.*, 121, 277~288.
- Kelley D S, Frueh Green G. 1995. Methane concentrations and isotopic compositions in layer 3 of the oceanic crust. *EOS*, 76: F675.
- Konnerup Madsen J, Kreulen R, Rose Hansen J. 1988. Stable isotope characteristics of hydrocarbon gases in alkaline Ilimaussq complex, south Greenland. *Bull. Mineral.*, 111, 567~576.
- Kyser T K. 1986. Stable isotope variations in the mantle. In: Valley J W, Taylor Jr. H P, O'Neil J R (Eds.), *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Reviews in Mineralogy, 16, pp. 141~164.
- Landis G P, Rye R O. 2005. Characterization of gas chemistry and noble-gas isotope ratios of inclusion fluids in magmatic-hydrothermal and magmatic-steam alunite. *Chemical Geology* 215, 155~184.
- Li S G, Xiao Y L, Liu D L, Chen Y, Ge N, Zhang S, Sun S S, Cong B, Zhang R, Hart S R, Wang S. 1993. Collision of the North China and Yangtz Blocks and formation of coesite-bearing eclogites. *Chemical Geology*, 109, 89~111.
- Liu Y S, Gao S, Kelemen P B, Xu W L. 2008. Recycled crust controls contrasting source compositions of Mesozoic and Cenozoic basalts in the North China Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(9), 2349~2376.
- Macpherson C G, Hilton D R, Matthey D P, Sinton J M. 2000. Evidence for an ^{18}O -depleted mantle plume from contrasting $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of back-arc lavas from the Manus Basin and Mariana Trough. *Earth and Planetary Science Letters*, 176, 171~183.
- Matthey D, Lowry D, Macpherson C. 1994. Oxygen isotope composition of mantle peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 128, 231~241.
- Menzies M A, Fan W M, Zhang M. 1993. Palaeozoic and Cenozoic lithoproses and the loss of > 120 km of Archaean lithosphere, Sino-Korean craton, China. In: Prichard H M et al. eds. *Magmatic Processes and Plate Tectonics*. London: Geol. Society Special Publication, 76, 71~78.
- Nadeau S, Pineau F, Javoy M. 1990. Carbon concentrations and isotopic ratios in fluid-inclusion-bearing upper-mantle xenoliths along the northwestern margin of North America. *Chemical Geology*, 81, 271~297.
- Niu Y. 2005. Generation and evolution of basaltic magmas. *高校地质学报*, 11, 9~46.
- Niu Y, Batiza R. 1997. Trace element evidence from seamounts for recycled oceanic crust in the Eastern Pacific mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 148, 471~483.
- Pineau F, Mathez E A. 1990. Carbon isotopes in xenoliths from the Hualalai volcano, Hawaii, and the generation of isotopic variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 217~227.
- Reisberg L, Zhi X C, Lorand J P, Wagner C, Peng Z C, Catherine Zimmermann C. 2005. Re-Os and S systematics of spinel peridotite xenoliths from east central China. *Earth and Planetary Science Letters*, 239, 286~308.
- Ripley E M, Butler B K, Taib N I. 1992. Effects of devolatilization on the hydrogen isotopic composition of pelitic rocks in the contact aureole of the Duluth Complex, northeastern Minnesota, U. S. A. *Chemical Geology*, 102, 185~197.
- Rudnick R L, Gao S, Ling W, Liu Y, McDonough W F. 2004. Petrology and geochemistry of spinel peridotite xenoliths from Hannuoba and Qixia, North China craton. *Lithos*, 77(1~4), 609~637.
- Schoell M. 1988. Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology*, 71, 1~10.
- Schulze D J, Harte B, Valley J W, Channer D M. 2004. Evidence of subduction and crust-mantle mixing from a single diamond. *Lithos*, 77, 349~358.
- Tatsumoto M, Basu A R, Huang W K. 1992. Sr, Nd, and Pb isotopes of ultramafic xenoliths in volcanic rock of eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 107~128.
- Taylor B E. 1986. Magmatic volatiles; Isotopic variation of C, H, and S. In: Valley J W (ed.), *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Mineralogical Society of America, 16, pp. 185~225.
- Trull T, Nadeau S, Pineau F, Polve M, Javoy M. 1993. C-He systematics in hotspot xenoliths: Implications for mantle carbon contents and carbon recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 118, 43~64.
- Widom E, Farquhar J. 2003. Oxygen isotope signatures in olivines from Sao Miguel (Azores) basalts. *Chemical Geology*, 193,

- 237~255.
- Wu F Y, Lin J Q, Wilde S A, Zhang X O, Yang J H. 2005. Nature and significance of the early cretaceous giant igneous event in eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 233, 103~119.
- Wu F Y, Walker R J, Ren X W, Sun D Y, Zhou X H. 2003. Osmium isotopic constraints on the age of lithospheric mantle beneath northeastern China. *Chemical Geology*, 196, 107~129.
- Wu F Y, Walker R J, Yang Y H, Yuan H L, Yang J H. 2006. The chemical-temporal evolution of lithospheric mantle underlying the North China Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (19), 5013~5034.
- Xia Q K, Dallai L, Deloule E. 2004. Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan Volcano, SE China. *Chemical Geology*, 209, 137~151.
- Xu Y G, Bodinier J L. 2004. Contrasting enrichments in high- and low-temperature mantle xenoliths from Nushan, Eastern China. *Journal of Geology*, 45 (2), 321~341.
- Xu Y G. 2001. Thermo-tectonic destruction of the archaean lithospheric keel beneath the sino-korean craton in china; evidence, timing and mechanism. *Physics and Chemistry of the Earth*, 26(9~10), 747~757.
- Xu X S, Griffin W L, O'Reilly S Y, Pearson N J, Geng H Y, Zheng J P. 2008. Re-Os isotopes of sulfides in mantle xenoliths from eastern China. *Lithos*, 102(1~2), 43~64.
- Yang X Y, Zheng Y, Liu D Dai J. 2001. Study on chemical compositions of fluid inclusions from peridotite and eclogites in Eastern China. *Phys. Chem. Earth*, 26, 705~718.
- Zhai M G, Fan Q C, Zhang H F, Sui J L, Shao J A. 2007. Lower crustal processes leading to Mesozoic lithospheric thinning beneath eastern North China; Underplating, replacement and delamination. *Lithos*, 96(1~2), 36~54.
- Zhang H F, Sun M, Zhou X H, Fan W M, Zhai M G, Yin J F. 2002. Mesozoic lithospheric destruction beneath the North China Carton. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 144, 241~253.
- Zhang H F, Ying J F, Shimoda G, Kita N T, Morishita Y, Shao J A, Tang Y J. 2007. Importance of melt circulation and crust-mantle interaction in the lithospheric evolution beneath the North China Craton. *Lithos*, 96(1~2), 67~89.
- Zhang M J, Wang X B, Liu G, Zhang T W, Bo W R. 2004. The compositions of upper mantle fluids beneath Eastern China. *Acta Geologica Sinica*, 78(1), 125~130.
- Zhang M J, Hu P Q, Zheng P, Wang X B, Li L W. 2005. The occurrence modes of H₂ in mantle-derived rocks, In: Mao J W, Bierlein F P (eds), *Mineral deposit research*. New York: Springer, pp73~76.
- Zhang M J, Hu P Q, Niu Y L, Su S G. 2007. Chemical and stable isotopic constrains on the nature and origin of volatiles in the sub-continental lithospheric mantle beneath eastern China. *Lithos*, 96, 55~66.
- Zhang M J, Niu Y, Hu P Q. 2008. Volatiles in the mantle lithosphere; Occurrence modes and chemical compositions. In: Anderson J E, Coates R W (Eds.), *The lithosphere: Geochemistry, Geology and Geophysics*. New York: Nova Science Publishers, (in press).
- Zheng J P, O'Reilly S Y, Griffin W L, Zhang M, Lu F X, Liu G L. 2004. Nature and evolution of Mesozoic-Cenozoic lithospheric mantle beneath the Cathaysia block, SE China. *Lithos*, 74, 41~65.
- Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly SY, Yu C M, Zhang H F, Pearson N, Zhang M. 2007. Mechanism and timing of lithospheric modification and replacement beneath the eastern North China Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21), 5203~5225.
- Zheng Y F. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂. *Mineralium Deposita*, 25, 246~250
- Zhou X H, Sun M, Zhang G H, Chen S H. 2002. Continental crust and lithospheric mantle interaction beneath North China. *Lithos*, 62, 111~124.

Recycled Crustal Volatiles in the Subcontinental Lithospheric Mantle beneath Eastern China

ZHANG Mingjie¹⁾, LI Yanxin¹⁾, HU Peiqing¹⁾, WANG Xianbin²⁾, NIU Yaoling³⁾, FU Piaoer¹⁾

1) *Institute of Geological Science, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou, 730000;*

2) *Key Lab of Gas-Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou, 730000;*

3) *Department of Earth Sciences, Durham University, Durham DH1 3LE UK*

Abstract

The volatiles in mantle xenoliths can provide the clues for mantle evolution and are used to reveal the nature and origin of recycled crustal volatiles (RCVs) in Earth's mantle. The carbon, oxygen and hydrogen isotopic compositions of volatiles in the olivine (Olv), orthopyroxene (Opx) and clinopyroxene (Cpx) of the lherzolite xenoliths from eastern China have been measured by stepwise heating mass spectrometers. The results integrated with chemical composition of volatiles (Zhang et al., 2004) show that the volatiles resided in the early-stage fluid inclusions and structural defects and vacancies were mainly released at a high temperature (800~1200°C), and display lighter $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and CO, which are distinct from mantle xenoliths in other places of the world. The volatiles trapped in the late-stage fluid inclusions were released at a low temperature (300~600°C). The mantle evolution events beneath eastern China and mineral properties show that recycled crustal volatiles with different origins occur in three kinds of fluid volatiles in the subcontinental lithospheric mantle. ① Initial volatiles of lithospheric mantle are released at 800~1200°C from refractory minerals like olivine, and show significant differences in chemical compositions between in the North China craton (NCC, dominated by CO) and in South China craton (SCC, dominated by CO_2), which represent the volatiles trapped in distinct development stage of NCC and SCC prior to their combination. They are characterized by $\delta\text{D}_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ of mantle origin with lighter $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and CO, suggesting that a little of RCVs mixed into initial volatiles of old craton continental mantle during Proterozoic continental collision (1.9Ga). ② The mantle metasomatism volatiles are released at 800~1200°C from Opx and Cpx and dominated by H_2 . H_2 contents in NCC (80.73 mm^3/g) are significantly lower than those (138.91 mm^3/g) in SCC. $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ with mantle characteristics indicate that the main part of metasomatic volatiles are derived mainly from mantle, while lighter $\delta^{13}\text{C}$ values of CO_2 and CO, heavier $\delta^{18}\text{O}$ of CO_2 suggest that a recycled crustal fluid with terrigenous features have been involved possibly by a crust-mantle interaction during the Mesozoic combination process of NCC and SCC. ③ The volatiles of subcontinental lithosphere thinning are released at 400~600°C from Olv, Opx and Cpx of mantle xenoliths, and composed mainly of CO_2 with no significant differences between in NCC and in SCC, suggesting a common development condition between NCC and SCC. They are characterized by crustal $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 and CO, biogenic $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 , lighter and variable $\delta^{18}\text{O}$ of CO_2 , and lighter δD of H_2 , implying a recycled oceanic crustal volatile which could be derived from dehydration of the subducted paleo-Pacific lithosphere (or predecessor) that lies horizontally in the transition zone beneath eastern China.

Key words: recycled crustal volatiles; stable isotope; lherzolite xenoliths; lithospheric mantle; eastern China