



岩石圈地幔含水不均一： 来自华南地区白琳和建德的对比

郝艳涛, 夏群科, 李佩

浙江省地学大数据与地球深部资源重点实验室, 浙江大学地球科学学院, 浙江杭州, 310027

内容提要:利用电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱和傅里叶变换红外光谱分别测定了华南地区福建省白琳大嶂山新生代玄武岩中橄榄岩包体矿物的主要元素、微量元素和 H_2O 含量。橄榄岩矿物主要元素之间的相关性符合部分熔融趋势, 部分熔融程度在 0~21% 之间。大多数样品 (23 个样品中的 21 个) 部分熔融程度较低 (<6%) 并具有亏损的球粒陨石标准化稀土元素模式。单斜辉石、斜方辉石和橄榄石的 H_2O 含量分别为 78×10^{-6} ~ 262×10^{-6} 、 37×10^{-6} ~ 124×10^{-6} 和 ~0。尽管不能排除橄榄石包体上升过程中的潜在 H 的扩散丢失, 但两种辉石保留了地幔中的 H_2O 含量, 这可以从 ① 单个辉石颗粒中的均一的 H_2O 含量和 ② 单斜辉石和斜方辉石之间的平衡 H_2O 分配推断出来。基于矿物模式, 并假设单斜辉石和橄榄石之间的 H_2O 分配系数为 10, 计算出的全岩 H_2O 含量范围为 15×10^{-6} ~ 67×10^{-6} 。水含量与熔融指数、交代指数、氧化还原状态和温度之间缺乏良好的相关性, 说明白琳地区岩石圈地幔中水含量的控制因素是复杂的。已有研究表明浙江省建德地区岩石圈地幔具有较高水含量。白琳和建德两地对比显示, 两地岩石圈地幔在熔融程度、交代程度、氧化还原状态和平衡温度非常类似, 但是水含量差异巨大。华夏地块 (以建德和白琳为代表) 的岩石圈地幔在主成分和微量成分上可能均一, 但 H_2O 含量有巨大差异, 体现了地幔的不均一性。

关键词: 水含量; 橄榄岩包体; 岩石圈地幔; 地幔不均一; 华夏地块

对天然的地幔样品大量的研究表明, 名义上无水矿物 (NAMs) 可以含有一定量的结构水 (Bell et al., 1992a, 1992b; Ingrin et al., 2000; Peslier et al., 2002, 2012; Li et al., 2008; Xia Qunke et al., 2010, 2013; Yu Yao et al., 2011; Hao Yantao et al., 2012, 2014, 2018; Doucet et al., 2014; Bizimis et al., 2015; Zhang Hui et al., 2018, 2020)。即使是微量的水也能影响矿物的重要性质如电导率、地震波速等 (Hirschmann et al., 2005), 从而影响地幔熔融过程, 板块的稳定性 (Li et al., 2008) 等。而考虑到地幔的巨大体积, 地幔可能是地球上重要的水的储库, 含有几倍于大洋质量的水。但是在地幔中, 水的分布可能并不均一。

根据玄武岩和熔融包裹体推测, 大洋中脊玄武岩源区 (软流圈地幔) 的 H_2O 含量估计在 50×10^{-6} ~ 200×10^{-6} 之间 (Michael, 1988; Saal et al.,

2002; Simons et al., 2002; Dixon et al., 2004)。相比之下, 地幔包体的研究表明, 大陆下方岩石圈地幔的 H_2O 含量变化很大。在北美科罗拉多 (Li et al., 2008)、南非 Kaapvaal (Peslier et al., 2010) 和西伯利亚 (Doucet et al., 2014) 等克拉通观察到高含水量。在弧下地幔楔 (Peslier et al., 2010) 和减薄的华北克拉通 (Xia Qunke et al., 2010) 中观察到低含水量, 而中国东北北部可能存在干的岩石圈地幔 (Hao Yantao et al., 2016)。大陆岩石圈地幔中的 H_2O 含量可以从几 10^{-6} 到 300×10^{-6} 不等。在中国东部地区, 华夏地块的 H_2O 含量远高于华北克拉通 (Yang et al., 2008; Xia et al., 2010, 2013; Yu et al., 2011; Hao Yantao et al., 2012, 2016; Zhang et al., 2018, 2021)。岩石圈地幔的水含量, 可能受部分熔融控制 (Hao Yantao et al., 2014, 2016; Zhang Hui et al., 2021), 也可能和地幔交代

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 41672053, 42072065) 资助的成果。

收稿日期: 2022-07-08; 改回日期: 2022-08-14; 网络发表日期: 2022-12-13; 责任编辑: 蔡志慧。

作者简介: 郝艳涛, 男, 副教授。长期从事地幔地球化学研究和岩石学、地球化学教学工作。E-mail: ythao@zju.edu.cn。

引用本文: 郝艳涛, 夏群科, 李佩. 2022. 岩石圈地幔含水不均一: 来自华南地区白琳和建德的对比. 地质学报, 96(12): 4184~4197, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2022193.

Hao Yantao, Xia Qunke, Li Pei. 2022. Heterogeneity of water content of lithospheric mantle: evidence from Bailin and Jiande regions, South China. Acta Geologica Sinica, 96(12): 4184~4197.

作用有关 (Peslier et al. , 2012; Doucet et al. , 2014)。

本文报道了华夏地块白琳新生代玄武岩中橄榄岩包体矿物的主量元素、微量元素和 H₂O 含量,并与建德地区 (Hao Yantao et al. , 2014) 进行了比较,发现白琳和建德两地的橄榄岩包体有着十分相似的主、微量组成,但是 H₂O 含量截然不同,我们希望通过对比,探讨华夏地块岩石圈地幔中的 H₂O 分布特征和原因。

1 地质背景和样品简介

华南地块由西北部的扬子克拉通和东南部的华夏地块组成。扬子克拉通和华夏地块被江山—绍兴和萍乡—玉山断裂带分开 (Zhao Guochun et al. , 1999)。新生代玄武岩主要分布在浙江、福建、广东和海南沿海省份,属于环太平洋火山带 (Ho et al. , 2003)。这些玄武岩携带了丰富的地幔包体,广泛分布在新昌、西垄、建德、闽清、明溪、牛头山、麒麟和蓬莱等地,前人对此开展了大量研究 (Liu Ruoxin et al. , 1985; Fan Qicheng et al. , 1989; Tasumoto et al. , 1992; Xu Xisheng et al. , 2000, 2003; Xu Yigang et al. , 2002; Zheng Jianping et al. , 2004; Yu Jinhai et al. , 2006; Liu Chuanzhou et al. , 2012)。对于华南岩石圈地幔橄榄岩包体中矿物的水含量也有不少研究 (Yu Yao et al. , 2011; Hao Yantao et al. , 2014; Zhang Hui et al. , 2021)。特别是建德地区橄榄岩,相对饱满的橄榄岩包体具有很高的水含量,并且水含量主要由部分熔融过程控制 (Hao Yantao et al, 2014)。

本次研究的橄榄岩包体样品采自白琳大嶂山 (图 1)。白琳位于福建省福鼎市附近,大嶂山是全国有名的玄武岩石材矿山。在单体直径约为 1.5 m 的早新生代喷发柱状玄武岩 (K-Ar 年龄约为 60 Ma,未发表数据)中,共收集了 23 个橄榄岩包体,大小约为 3~15 cm,呈椭圆状。样品新鲜,没有明显蚀变和次生矿物。通过点计数法在薄片上估算矿物百分含量。所有包体均为尖晶石二辉橄榄岩 (单斜辉石体积含量>5%),矿物含量组合差异很大,有橄榄石 (50%~88%)、斜方辉石 (6%~29%)、单斜辉石 (5%~22%)和约 2%尖晶石 (表 1),未发现含水相或玻璃质。结构有原粒等粒结构、斑状碎屑结构等,其中一个样品 (BL25)呈马赛克状结构。橄榄石和斜方辉石的粒径为 3~5 mm,而单斜辉石和尖晶石的粒径较小 (1~3 mm)。在一些样品 (BL02、

BL05、BL07、BL14 和 BL18)中观察到海绵状边缘的单斜辉石 (Cpx)。BL06 和 BL09 的样品在尖晶石中有黑色边缘。单斜辉石和尖晶石与较大的斜方辉石 (Opx)和橄榄石颗粒直接接触,通常呈现三联点结构,但尖晶石也通常在 Opx 内部或 Opx 和 Cpx 颗粒之间形成蠕虫状晶体。根据 Cpx 模式含量和地球化学特征,我们将橄榄岩包体分为两组:富 Cpx 组 (Cpx 含量为 11%~22%)和贫 Cpx 组 (Cpx 含量为 5%~10%)。



图 1 白琳和建德橄榄岩包体采样位置
Fig. 1 Sample locations of Bailin and Jiande peridotite xenoliths

2 实验方法

2.1 电子探针 (Electron microprobe analysis, EMPA)

橄榄岩包体单矿物的主量元素在浙江大学浙江省地学大数据与地球深部资源重点实验室电子探针实验室测量,使用日本岛津公司 EPMA-1720H 电子探针。工作条件为:加速电压 15.0 kV,电流 20.0 nA,电子束直径 1 μm。使用合成氧化物与天然矿物作为标准样品,使用基于 ZAF 程序的程序对数据进行了修正。每个样品每种矿物保证超过 3 个以上的颗粒被测定,在测定时挑选表面洁净并尽可能靠近矿物核部的区域代表矿物的成分,并尽量选取薄片的不同区域。所有元素的不确定度均低于 5%,Na 的不确定度可能到 10%。

2.2 激光剥蚀电感耦合等离子体 (LA-ICPMS)

单斜辉石微量元素含量在浙江大学地球科学学院浙江省地学大数据与地球深部资源重点实验室 LA-ICPMS 实验室进行。所使用的激光系统是配备 HelEx II 双体积样品室的 Analyte HE (Teledyne

表 1 白琳橄榄岩样品信息

Table 1 Sample list and information summary of Bailin peridotites

样品编号	矿物组成(%)				橄榄石 Mg [#]	尖晶石 Cr [#]	平衡温度(℃)			分组
	橄榄石	斜方辉石	单斜辉石	尖晶石			T _{Cpx-Opx}	T _{Ca-Opx}	T _{Ol-Sp}	
BL01	88	6	5	1	90.98	28.15	900	949	886	贫 Cpx 组
BL02	50	25	22	3	88.22	10.93	1098	1028	1067	富 Cpx 组
BL03	56	29	14	1	89.56	11.26	1062	1023	1011	富 Cpx 组
BL04	67	15	14	4	89.63	11.37	1013	1001	1048	富 Cpx 组
BL05	65	17	15	3	89.19	10.28	1111	1042	1123	富 Cpx 组
BL06	68	18	11	3	89.62	15.17	1106	1065	1011	富 Cpx 组
BL07	66	18	14	2	89.30	10.26	1095	1011	991	富 Cpx 组
BL08	66	17	16	1	89.06	8.75	1000	967	973	富 Cpx 组
BL09	64	23	10	3	89.66	12.16	913	936	903	贫 Cpx 组
BL10	58	22	18	2	89.23	10.03	1073	1010	1074	富 Cpx 组
BL11	52	27	20	1	88.58	10.63	1095	1035	1068	富 Cpx 组
BL12	51	28	18	3	88.95	9.06	1065	1015	1019	富 Cpx 组
BL13	51	27	20	2	88.22	10.79	1074	1033	1142	富 Cpx 组
BL14	53	28	17	2	89.26	10.45	1126	1053	1105	富 Cpx 组
BL15	53	27	17	3	89.78	11.65	1017	985	1033	富 Cpx 组
BL16	52	26	21	1	88.16	10.71	1071	1030	1055	富 Cpx 组
BL18	52	29	17	2	89.23	10.36	1099	1045	1099	富 Cpx 组
BL19	80	12	6	2	90.85	34.78	912	957	906	贫 Cpx 组
BL20	60	23	14	3	88.84	8.60	1004	969	1042	富 Cpx 组
BL23	55	24	17	4	89.31	10.08	1104	1058	1079	富 Cpx 组
BL24	50	28	20	2	88.38	11.08	1096	1030	1108	富 Cpx 组
BL25	79	13	6	2	90.79	38.83	1116	1038	1086	贫 Cpx 组
BL26	54	27	17	2	89.41	10.21	924	923	908	富 Cpx 组

注:Cpx—单斜辉石;Opx—斜方辉石;Ol—橄榄石;Sp—尖晶石。

美国)型号,该系统配备了最大能量密度为 45 J/cm² 的相干 193 nm ArF 准分子激光器(COMPex Pro 102F)。工作条件激光设置为 6 Hz,每脉冲能量为 5 J/cm²,剥蚀直径为 60 μm,剥蚀时间为典型的 40 s,冲洗时间为 30 s,在剥蚀前 10 s 测量空白。剥蚀后的气溶胶经由高纯氦气(0.9 L/min)送入电感耦合等离子体质谱,其型号为 iCAP RQ (ThermoFisher,美国),参数设置为:14 L/min 等离子体冷却流量、0.8 L/min 辅助流量、0.9 L/min 雾化器流量、1500 W 射频功率、质谱在 NIST SRM 612 上进行自动调谐后达到最优条件。在每 5~8 个样品分析后测量标准(NITS SRM 610, 612, BHVO-2、BCR-2 和 MPI-DING 玻璃)。样本分析结果使用单内标(电子探针获得单斜辉石中的 Ca 含量),多外标法通过 ICPMSDataCal 软件处理,大部分元素测量误差<5%。

2.3 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

矿物红外光谱分析在浙江大学地球科学学院浙江省地学大数据与深部资源重点实验室 FTIR 实验室进行,样品被制备成厚度为 0.2 mm 左右的双层

抛光薄片,使用带 Continuμm 显微镜的 Nicolet is50 型红外光谱仪,探测器采用液氮冷却的 MCT-A,使用非偏振光进行扫描。样品及背景的扫描次数均为 256 次,分辨率为 4 cm⁻¹。分析区域尽量保持在单个颗粒的中心位置并保证避开了可见包裹体和裂痕,在连续干氮气冲洗下,选择表面清洁、无裂纹的区域(通常是选定晶粒的核心区域)进行测量。对于相对较大颗粒,进行从核部到边缘的剖面分析。使用安徽女山的两块辉石作为实验室标准,以检测分析过程中潜在的仪器漂移。在对白琳橄榄岩的分析过程中,两块辉石的峰值高度和 OH 吸收区内的整合面积的最大变化均<4%。水含量的计算使用 Beer-Lambert 公式,详细方法参 Xia Qunke et al. (2010)。对于结构 OH 的红外吸收区域进行基线校正,根据不同矿物红外谱图的结果,橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的校正点分别设置为吸收 3300~3900 cm⁻¹、2800~3800 cm⁻¹ 和 3000~3800 cm⁻¹。吸收强度用扣除基线之后的 OH 吸收峰的积分面积表示,吸收系数采用单斜辉石 7.09×10⁻⁶ cm⁻²、斜方辉石为 14.84×10⁻⁶ cm⁻²。水含量误差一般

小于 20%。

3 结果

3.1 矿物主量元素与温度计

电子探针分析结果(表 2)显示白琳橄榄岩矿物是均质的(例如,在同一样品的颗粒内或颗粒之间未观察到主量成分变化)。橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和尖晶石 的 镁 值 ($Mg^\#$, $100 \times Mg_{\text{摩尔数}} / (Mg + Fe)_{\text{摩尔数}}$) 范围 分 别 为 $88.16 \sim 90.98$ 、 $88.93 \sim 91.47$ 、 $88.68 \sim 93.37$ 和 $70.23 \sim 78.14$ 。尖晶石 铬 值 ($Cr^\#$, $100 \times Cr / (Cr + Al)$) 范围 为 $8.60 \sim 38.83$ (表 2)。贫 Cpx 组橄榄岩中橄榄石、斜方辉石、单斜辉石的 $Mg^\#$ 和尖晶石 $Cr^\#$ 总体上高于富 Cpx 组橄榄岩。橄榄石 CaO 含量一般低于 0.10%, 属于地幔成因橄榄石(图 2a, Thompson et al., 2000)。斜方辉石 TiO_2 含量与 $Mg^\#$ 呈负相关, 并且贫 Cpx 组样品有最低的 TiO_2 含量(图 2b)。单斜辉石 N_2O 含量和 $Mg^\#$ 也呈同样关系(图 2c)。富 Cpx 组样品的 $Cr^\#$ 和 $Mg^\#$ 贫 Cpx 组变化范围比小, 尖晶石 $Cr^\#$

和 $Mg^\#$ 呈负相关关系(图 2d)。

应用多种温度计对白琳橄榄岩进行平衡温度的估计, 包括 Brey et al. (1990) 的斜方辉石 Ca 温度计 (T_{Ca-Opx}), 双辉石温度计 ($T_{Cpx-Opx}$) 以及 Ballhaus et al (1991) 的橄榄石—尖晶石温度计 (T_{Ol-Sp})。在假定压力 1.5 GPa 时, 三种温度计给出基本一致的平衡温度, 范围为 $886 \sim 1143^\circ C$, 贫 Cpx 组样品平均温度明显低于富 Cpx 组样品。

3.2 单斜辉石微量元素

单斜辉石是尖晶石橄榄岩微量元素的主要寄主矿物。多颗粒分析表明, 白琳橄榄岩包体单斜辉石矿物颗粒在分析误差范围内均一。表 3 报道单斜辉石微量元素平均含量。图 3a~d 展示稀土元素配分图和微量元素蛛网图。富 Cpx 组橄榄岩的单斜辉石具有平坦的中稀土到重稀土分配, 亏损轻稀土和不相容元素 ($(La/Yb)_n = 0.03 \sim 0.52$), 重稀土变化范围很窄 ($Yb_n = 9.13 \sim 12.20$), 可以观察到弱的 Zr 和 Ti 的负异常以及 Sr 的正异常(图 3a、b)。贫 Cpx 组橄榄岩的单斜辉石微量元素变化范围大 ($Yb_n =$

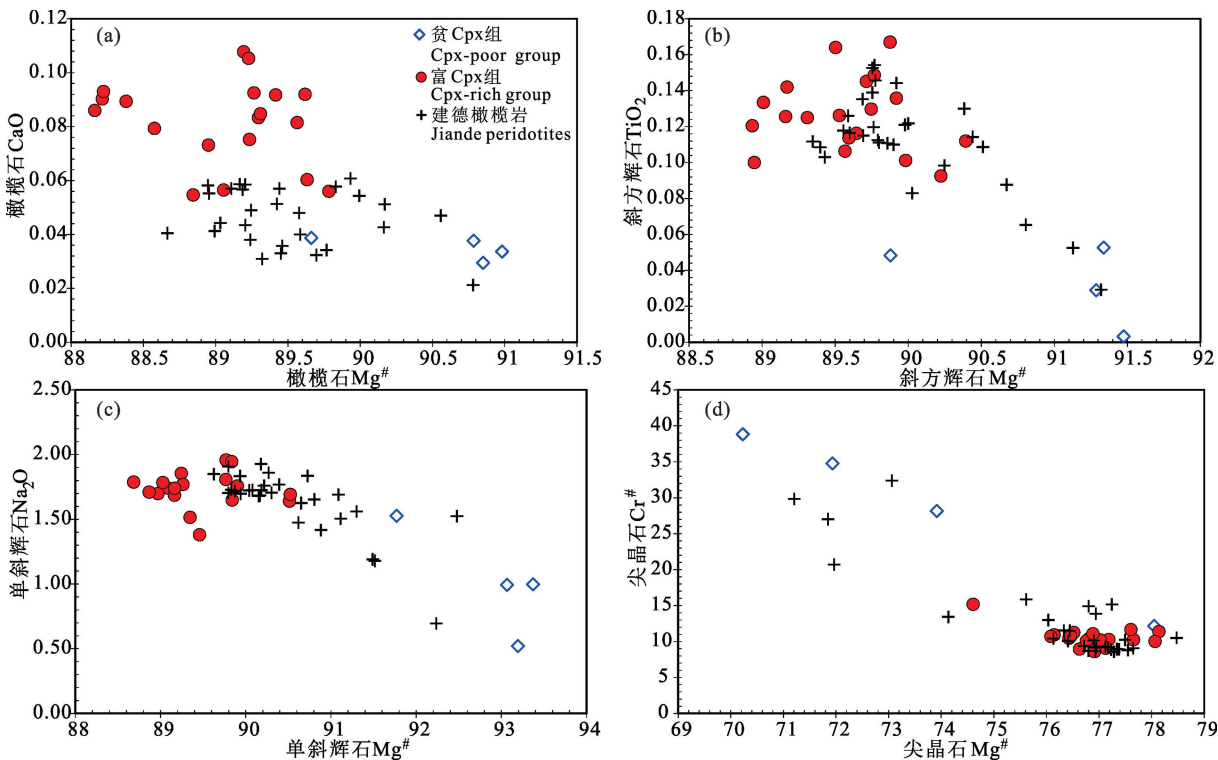


图 2 白琳橄榄岩主量元素协变图

Fig. 2 Variation plots for major elements in minerals of peridotite xenoliths from Bailin

(a)—橄榄石 CaO 含量对 $Mg^\#$; (b)—斜方辉石 TiO_2 含量对 $Mg^\#$ 含量; (c)—单斜辉石 Na_2O 含量对 $Mg^\#$ 含量;

(d)—尖晶石 $Cr^\#$ 对 $Mg^\#$ 图解; 建德地区数据来自 Hao Yantao et al. (2014)

(a)—Diagram of CaO versus $Mg^\#$ in olivine; (b)—diagram of TiO_2 versus $Mg^\#$ in Opx; (c)—diagram of Na_2O versus $Mg^\#$ in Cpx;

(d)—diagram of $Cr^\#$ versus $Mg^\#$ in spinel; the data of Jiande region are from Hao Yantao et al. (2014) for comparison

表 2 白琳橄榄岩矿物主量元素含量 (%)
Table 2 Chemical compositions (%) of minerals from peridotite xenoliths of Bailin

样品编号	BL01	BL02	BL03	BL04	BL05	BL06	BL07	BL08	BL09	BL10	BL11	BL12	BL13	BL14	BL15	BL16	BL18	BL19	BL20	BL23	BL24	BL25	BL26
橄榄石																							
SiO ₂	41.77	41.00	40.88	40.96	40.57	40.89	40.99	40.76	41.11	41.24	40.90	40.76	40.93	40.87	40.94	41.11	40.60	41.72	41.27	41.34	40.78	41.39	40.89
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	0.00	0.02	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.02	0.06	0.03	0.01	0.03	0.13	0.01	0.01	0.04	0.03	0.00	0.05
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03	0.02	0.01	0.04
FeO	8.61	11.18	9.95	9.99	10.35	10.00	10.14	10.41	9.89	10.29	10.87	10.56	11.24	10.27	9.76	11.26	10.24	8.68	10.66	10.15	11.05	8.81	10.15
MnO	0.11	0.14	0.12	0.13	0.14	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.12	0.13	0.15	0.13	0.09	0.12	0.14	0.13	0.12	0.15
MgO	48.72	46.94	47.89	48.43	47.93	48.40	47.43	47.51	48.11	47.83	47.26	47.69	47.23	47.91	48.09	47.03	47.58	48.35	47.62	47.58	47.16	48.86	48.09
CaO	0.03	0.09	0.08	0.06	0.11	0.09	0.08	0.06	0.04	0.08	0.08	0.07	0.09	0.09	0.06	0.09	0.11	0.03	0.05	0.08	0.09	0.04	0.09
Na ₂ O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.34	0.34	0.37	0.41	0.38	0.34	0.35	0.32	0.37	0.39	0.33	0.35	0.33	0.37	0.35	0.38	0.33	0.39	0.34	0.36	0.35	0.40	0.41
Total	99.62	99.72	99.38	100.00	99.56	99.90	99.20	99.24	99.67	100.04	99.62	99.62	100.04	99.73	99.38	100.08	99.20	99.30	100.10	99.73	99.64	99.64	99.89
Mg [#]	90.98	88.22	89.56	89.63	89.19	89.62	89.30	89.06	89.66	89.23	88.58	88.95	88.22	89.26	89.78	88.16	89.23	90.85	88.84	89.31	88.38	90.79	89.41
斜方辉石																							
SiO ₂	56.54	54.93	54.73	55.06	54.23	54.99	54.53	55.09	54.96	55.12	54.98	54.50	54.67	54.70	54.79	54.70	54.59	56.21	54.76	54.66	54.89	56.47	54.38
TiO ₂	0.05	0.13	0.17	0.10	0.15	0.09	0.14	0.11	0.05	0.15	0.12	0.14	0.10	0.13	0.11	0.13	0.13	0.03	0.16	0.12	0.13	0.00	0.11
Al ₂ O ₃	3.38	5.30	5.36	5.00	5.45	5.16	5.25	4.93	4.55	5.29	5.29	5.22	5.24	5.45	4.94	5.26	5.50	3.03	4.98	5.49	5.21	2.66	5.45
Cr ₂ O ₃	0.57	0.37	0.38	0.43	0.38	0.49	0.39	0.29	0.37	0.33	0.43	0.34	0.40	0.36	0.41	0.40	0.38	0.62	0.28	0.41	0.40	0.53	0.40
FeO	5.58	6.71	6.31	6.36	6.42	6.16	6.27	6.58	6.49	6.45	6.89	6.78	6.98	6.40	6.03	6.81	6.51	5.65	6.63	6.44	6.65	5.56	6.51
MnO	0.10	0.10	0.13	0.12	0.12	0.14	0.12	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.12	0.13	0.13	0.12	0.11	0.13	0.16	0.13	0.12	0.10	0.11
MgO	33.00	30.98	31.44	32.05	31.39	31.87	31.36	31.67	32.30	31.72	31.04	31.32	31.50	31.42	31.82	30.93	31.24	33.20	31.69	31.29	31.15	33.46	31.43
CaO	0.65	0.90	0.88	0.81	0.95	1.04	0.83	0.69	0.60	0.84	0.92	0.85	0.92	0.99	0.75	0.90	0.96	0.67	0.70	1.01	0.91	0.57	0.93
Na ₂ O	0.04	0.12	0.12	0.11	0.16	0.14	0.12	0.11	0.05	0.15	0.13	0.11	0.15	0.17	0.09	0.16	0.14	0.01	0.11	0.19	0.16	0.02	0.14
K ₂ O	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
NiO	0.08	0.09	0.07	0.09	0.09	0.09	0.08	0.07	0.07	0.11	0.08	0.11	0.10	0.10	0.12	0.07	0.09	0.07	0.08	0.13	0.11	0.10	0.13
Total	99.98	99.62	99.58	100.14	99.33	100.17	99.08	99.66	99.57	100.29	100.03	99.50	100.18	99.87	99.21	99.49	99.65	99.63	99.56	99.86	99.73	99.48	99.60
Mg [#]	91.34	89.16	89.88	89.98	89.71	90.22	89.92	89.57	89.88	89.77	88.93	89.17	88.95	89.75	90.39	89.01	89.53	91.29	89.50	89.65	89.31	91.47	89.59

续表 2

样品编号	BL01	BL02	BL03	BL04	BL05	BL06	BL07	BL08	BL09	BL10	BL11	BL12	BL13	BL14	BL15	BL16	BL18	BL19	BL20	BL23	BL24	BL25	BL26
单斜辉石																							
SiO ₂	53.18	52.42	52.09	51.55	51.47	52.04	52.31	52.05	52.57	52.21	52.17	52.07	52.08	51.95	51.90	52.13	51.71	53.38	52.42	51.94	52.20	53.18	51.99
TiO ₂	0.16	0.44	0.53	0.45	0.57	0.27	0.53	0.57	0.22	0.55	0.43	0.46	0.45	0.42	0.42	0.50	0.47	0.08	0.61	0.42	0.46	0.07	0.35
Al ₂ O ₃	4.44	7.10	7.24	6.62	7.40	6.52	7.11	7.26	6.11	7.01	7.12	7.14	7.15	7.20	6.76	7.16	7.15	3.21	7.06	7.14	7.12	3.67	7.16
Cr ₂ O ₃	1.30	0.73	0.82	1.81	0.73	0.96	0.72	0.68	0.91	0.78	0.81	0.74	0.82	0.71	0.82	0.84	0.76	1.15	0.71	0.76	0.78	1.41	0.70
FeO	1.99	3.21	2.98	2.79	3.49	3.35	3.01	2.93	2.38	3.09	3.37	3.20	3.36	3.39	2.78	3.23	3.37	2.15	2.94	3.33	3.29	2.14	3.42
MnO	0.07	0.09	0.08	0.09	0.09	0.07	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09	0.08	0.11	0.12	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09
MgO	15.68	15.08	14.87	14.95	15.36	15.97	14.92	14.42	14.90	15.19	15.08	14.90	15.27	15.46	14.89	15.05	15.44	16.53	14.57	15.35	15.18	16.12	15.48
CaO	22.04	19.21	19.34	19.98	18.59	19.43	19.07	19.57	21.00	19.15	18.89	19.04	19.14	18.47	19.81	19.16	18.83	22.68	19.67	18.88	18.89	21.75	18.67
Na ₂ O	1.00	1.52	1.76	1.64	1.79	1.38	1.65	1.96	1.53	1.81	1.71	1.86	1.78	1.75	1.69	1.77	1.74	0.52	1.95	1.69	1.74	0.99	1.70
K ₂ O	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
NiO	0.08	0.06	0.03	0.10	0.05	0.06	0.05	0.03	0.04	0.06	0.06	0.03	0.06	0.07	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.02	0.03	0.05
Total	99.94	99.87	99.75	100.01	99.54	100.05	99.45	99.56	99.76	99.92	99.75	99.54	100.23	99.54	99.22	99.95	99.60	99.84	100.05	99.65	99.77	99.46	99.61
Mg [#]	93.37	89.35	89.90	90.51	88.68	89.46	89.84	89.77	91.77	89.77	88.87	89.24	89.03	89.04	90.52	89.26	89.09	93.19	89.84	89.16	89.17	93.06	88.97

尖晶石																							
SiO ₂	0.03	0.06	0.06	0.03	0.19	0.10	0.07	0.04	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05	0.10	0.06	0.06	0.07	0.04	0.05	0.10	0.14	0.03	0.08
TiO ₂	0.32	0.18	0.16	0.10	0.20	0.15	0.12	0.13	0.06	0.15	0.15	0.14	0.12	0.17	0.09	0.15	0.13	0.05	0.11	0.13	0.17	0.08	0.16
Al ₂ O ₃	43.43	56.85	56.62	56.55	57.10	52.76	57.19	58.29	56.27	57.75	56.45	57.92	56.14	55.98	56.03	56.72	56.52	38.27	58.40	56.33	56.29	35.58	56.55
Cr ₂ O ₃	25.36	10.40	10.71	10.82	9.76	14.07	9.74	8.54	11.62	9.59	10.01	8.61	10.12	9.74	11.02	10.14	9.74	30.42	7.95	9.21	10.46	33.67	9.59
FeO	11.47	11.43	11.33	10.38	11.08	12.26	10.49	11.24	10.24	10.40	11.18	10.95	11.32	11.47	10.70	11.36	11.32	12.16	11.10	11.13	11.05	12.84	11.18
MnO	0.14	0.09	0.10	0.09	0.10	0.06	0.09	0.09	0.10	0.07	0.12	0.07	0.09	0.09	0.11	0.08	0.07	0.13	0.09	0.09	0.07	0.14	0.10
MgO	18.24	20.46	20.70	20.81	21.02	20.20	20.45	20.67	20.42	20.77	20.36	20.71	20.62	20.85	20.80	20.28	21.02	17.48	20.60	20.84	20.61	16.99	21.02
NiO	0.22	0.36	0.38	0.36	0.35	0.44	0.36	0.39	0.35	0.40	0.38	0.35	0.37	0.32	0.38	0.36	0.33	0.19	0.38	0.35	0.38	0.18	0.40
ZnO	0.18	0.12	0.11	0.06	0.11	0.14	0.07	0.18	0.13	0.11	0.11	0.11	0.09	0.11	0.07	0.11		0.09					
Total	99.20	99.81	100.06	99.14	99.79	100.02	98.52	99.47	99.11	99.19	98.73	98.82	98.83	98.71	99.19	99.16	99.21	98.74	98.68	98.17	99.15	99.51	99.07
Mg [#]	73.92	76.15	76.52	78.14	77.19	74.61	77.66	76.63	78.05	78.07	76.45	77.13	76.46	76.43	77.61	76.09	76.81	71.93	76.91	76.76	76.88	70.23	77.03
Cr [#]	28.15	10.93	11.26	11.37	10.28	15.17	10.26	8.95	12.16	10.03	10.63	9.06	10.79	10.45	11.65	10.71	10.36	34.78	8.60	10.08	11.08	38.83	10.21
熔融程度	11.3	1.9	2.2	2.3	1.3	5.1	1.2	2.9	1.0	1.6	1.7	1.4	2.5	1.7	1.3	13.4	1.1	2.0	14.5	1.2			

注:熔融程度根据尖晶石 Cr[#], 使用 Hellebrand et al. (2001)公式计算获得。

3.02~5.98), 稀土分配多样: BL19 样品轻稀土富集; BL09 样品呈勺子形状; BL25 样品呈上凸型 $(\text{Gd/Yb})_n = 1.34$; 而 BL01 显示平坦的稀土配分 $((\text{La/Sm})_n = 0.70, (\text{Gd/Yb})_n = 0.98)$ 。与富 Cpx 组橄榄岩相比, 贫 Cpx 组样品具有明显的 Zr, Hf 和 Ti 的负异常以及 Sr 的正异常, 并且富集 Th 和 U。

3.3 结构水含量

白琳单斜辉石和斜方辉石颗粒在红外光谱 OH 伸缩振动区域(2800~3800 cm^{-1})有几组明显的吸收峰。相反的是, 共存的橄榄石没有明显的吸收峰(图 4)。辉石的红外吸收峰可分为若干组: 斜方辉石为 3570~3595 cm^{-1} , 3500~3525 cm^{-1} , 3390~3415 cm^{-1} 和 3315~3330 cm^{-1} ; 单斜辉石为 3600~3635 cm^{-1} , 3510~3550 cm^{-1} , 3445~3470 cm^{-1} 。这些吸收带的位置与早期研究中报告的位置相似, 并被解释为结构 OH 振动的结果(Skogby et al., 1989; Bell et al., 1992b; Ingrin et al., 2000; Peslier et al., 2002, 2012; Grant et al.,

2007; Li et al., 2008; Xia Qunke et al., 2010; Warren et al., 2014)。这些吸收峰的相对吸光度的不同是由于矿物颗粒相对于红外光入射的方向不同造成。对每组样品中较大的辉石颗粒进行了剖面分析, 结果表明, 核部和边缘区域之间的吸光度没有明显变化。

白琳橄榄岩包体单斜辉石水含量为 $78 \times 10^{-6} \sim 262 \times 10^{-6}$, 斜方辉石为 $37 \times 10^{-6} \sim 124 \times 10^{-6}$ 。富 Cpx 组和贫 Cpx 组橄榄岩辉石水含量范围一致, 没有明显差异(表 4, 图 5)。由于橄榄石未检测到 OH 峰(图 4), 本研究中的橄榄石颗粒显示出非常低的含水量, 橄榄石的平均含水量约为 0。橄榄石中测得的含水量(~ 0)不代表源值, 因为上升过程中可能会损失 H(见讨论)。相反, 我们根据辉石和橄榄石之间的平衡分配, 估算了橄榄石的初始 H_2O 含量。在实验工作中测得的辉石和橄榄石之间的 H_2O 分配系数变化很大(0.011~0.08)。为方便进行对比, 参考 Hao Yantao et al. (2014) 处理方法, 假

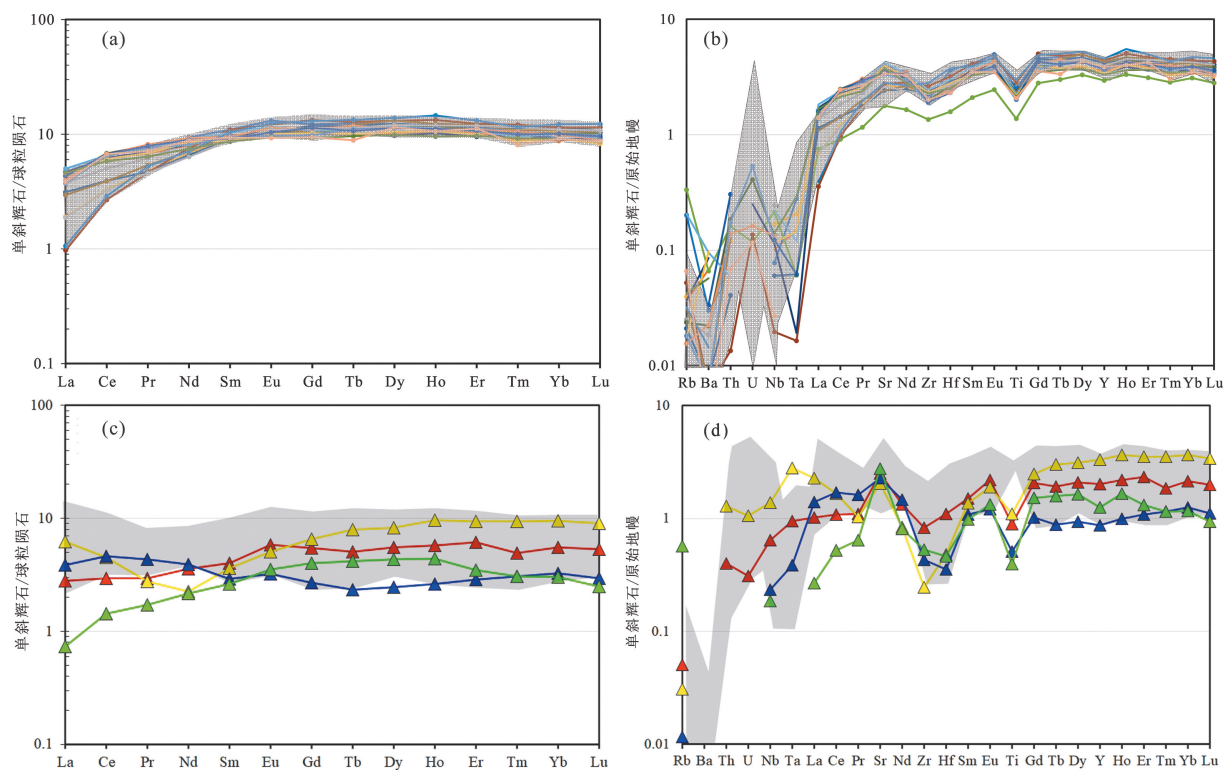


图 3 白琳橄榄岩单斜辉石稀土配分图(a、c)和微量元素蛛网图(b、d)

Fig. 3 REE (a, c) and trace element (b, d) patterns of Cpx from Bailin peridotites

(a, b)—富 Cpx 组; (c, d)—贫 Cpx 组; 阴影区域为建德橄榄岩单斜辉石数据范围(据 Hao Yantao et al., 2014); 球粒陨石标准化值参考 Sun and McDonough (1989); 原始地幔标准化值参考 McDonough and Sun (1995)

(a, b)—Cpx-rich group; (c, d)—Cpx-poor group; shadows are range of Cpx from Jiande peridotites (after Hao Yantao et al., 2014); REE are normalized to chondrite values from Sun and McDonough (1989); trace elements are normalized to the primitive mantle values from McDonough and Sun (1995)

表 3 单斜辉石微量元素含量 ($\times 10^{-6}$)

Table 3 trace elements composition ($\times 10^{-6}$) of Cpx from Bailin peridotite xenoliths

样品编号	Rb	Ba	Th	U	Nb	Ta	La	Ce	Pr	Sr	Nd	Zr	Hf	Sm	Eu	Ti	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
BL01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.42	0.04	0.66	1.82	0.28	49.80	1.68	8.73	0.31	0.61	0.34	1082	1.12	0.19	1.40	8.64	0.33	1.02	0.13	0.94	0.14
BL02	0.02	0.29	0.00	0.00	0.07	0.01	1.08	3.80	0.64	79.80	3.73	24.99	0.86	1.44	0.58	2609	2.16	0.38	2.60	15.39	0.60	1.70	0.23	1.49	0.24
BL03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.16	0.00	0.89	3.09	0.59	69.31	3.95	28.36	0.97	1.58	0.67	2844	2.22	0.41	3.03	17.46	0.69	1.95	0.26	1.75	0.26
BL04	0.02	0.00	0.01	0.00	0.11	0.01	0.45	2.01	0.46	53.08	3.18	24.56	0.70	1.39	0.65	2548	2.26	0.42	3.11	17.28	0.66	2.00	0.30	1.77	0.25
BL05	0.12	0.08	0.00	0.00	0.05	0.01	1.05	3.76	0.65	78.40	4.37	21.09	1.02	1.68	0.76	3031	2.51	0.47	3.10	17.02	0.67	1.81	0.28	1.55	0.23
BL06	0.20	0.38	0.01	0.00	0.14	0.00	0.49	1.53	0.29	35.43	2.06	14.22	0.45	0.85	0.38	1660	1.52	0.30	2.23	12.69	0.50	1.37	0.19	1.37	0.19
BL07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.74	2.40	0.45	48.33	3.07	23.59	0.82	1.39	0.60	2856	2.45	0.44	3.14	18.03	0.67	1.92	0.29	1.97	0.27
BL08	0.03	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.23	1.64	0.44	54.83	3.53	27.60	0.90	1.67	0.71	3404	2.73	0.48	3.33	18.90	0.75	2.04	0.31	1.94	0.29
BL09	0.02	0.00	0.10	0.02	0.91	0.10	1.48	2.78	0.26	40.48	1.05	2.58	0.14	0.56	0.29	1325	1.35	0.30	2.11	14.35	0.55	1.55	0.24	1.62	0.23
BL10	0.02	0.07	0.01	0.00	0.04	0.00	0.70	2.38	0.51	48.11	3.31	23.71	0.76	1.49	0.60	2821	2.19	0.45	3.34	18.43	0.70	2.00	0.28	1.84	0.26
BL11	0.02	0.41	0.00	0.01	0.08	0.00	1.11	3.81	0.66	79.13	3.79	25.72	0.76	1.49	0.61	2625	2.07	0.37	2.48	14.94	0.58	1.58	0.25	1.53	0.23
BL12	0.01	0.09	0.02	0.01	0.09	0.00	1.02	4.15	0.76	70.02	4.30	20.95	0.75	1.40	0.59	2528	2.10	0.43	2.90	16.43	0.67	1.81	0.27	1.72	0.26
BL13	0.12	0.75	0.01	0.00	0.15	0.00	1.19	3.99	0.70	83.84	4.24	25.64	0.85	1.57	0.68	2698	2.20	0.41	2.94	15.62	0.64	1.76	0.24	1.71	0.25
BL14	0.01	0.00	0.01	0.00	0.09	0.00	0.95	4.07	0.77	68.48	4.33	20.13	0.71	1.46	0.66	2444	2.28	0.44	2.85	16.26	0.63	1.80	0.27	1.68	0.23
BL15	0.02	0.00	0.01	0.00	0.10	0.00	0.45	1.98	0.44	52.26	2.97	23.54	0.76	1.35	0.63	2497	2.31	0.42	3.07	16.97	0.68	1.96	0.29	1.87	0.27
BL16	0.01	0.31	0.00	0.00	0.08	0.01	1.05	3.72	0.65	79.10	3.95	24.36	0.79	1.36	0.58	2609	2.10	0.37	2.66	14.71	0.60	1.65	0.22	1.56	0.21
BL18	0.01	0.03	0.01	0.01	0.08	0.00	0.89	4.00	0.72	66.16	3.77	19.89	0.67	1.44	0.56	2427	2.02	0.41	2.87	15.67	0.62	1.78	0.25	1.72	0.24
BL19	0.01	0.00	0.00	0.00	0.15	0.01	0.91	2.84	0.41	45.56	1.83	4.53	0.10	0.44	0.19	615	0.55	0.09	0.63	3.77	0.15	0.48	0.08	0.56	0.08
BL20	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.25	1.77	0.50	56.00	3.33	29.44	1.06	1.59	0.72	3581	2.67	0.50	3.52	19.58	0.82	2.18	0.29	2.07	0.31
BL23	0.00	0.17	0.02	0.00	0.08	0.00	1.03	4.09	0.75	69.05	4.17	20.24	0.66	1.39	0.60	2467	2.34	0.40	2.88	16.11	0.63	1.78	0.25	1.72	0.24
BL24	0.03	0.56	0.00	0.00	0.09	0.01	1.09	3.57	0.61	75.61	3.49	24.01	0.71	1.32	0.55	2569	1.90	0.36	2.51	14.25	0.54	1.60	0.24	1.55	0.22
BL25	0.34	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.17	0.88	0.16	55.22	1.02	5.60	0.13	0.40	0.21	479	0.83	0.16	1.11	5.37	0.25	0.58	0.08	0.51	0.06
BL26	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.91	4.11	0.68	67.39	4.11	21.16	0.66	1.42	0.54	2492	1.94	0.33	2.93	16.54	0.60	1.85	0.21	1.55	0.22

设水在橄榄石和单斜辉石之间分配系数为 0.1, 计算全岩水含量。白琳橄榄岩全岩 H₂O 含量在 15×10⁻⁶~67×10⁻⁶ 之间(表 4)。

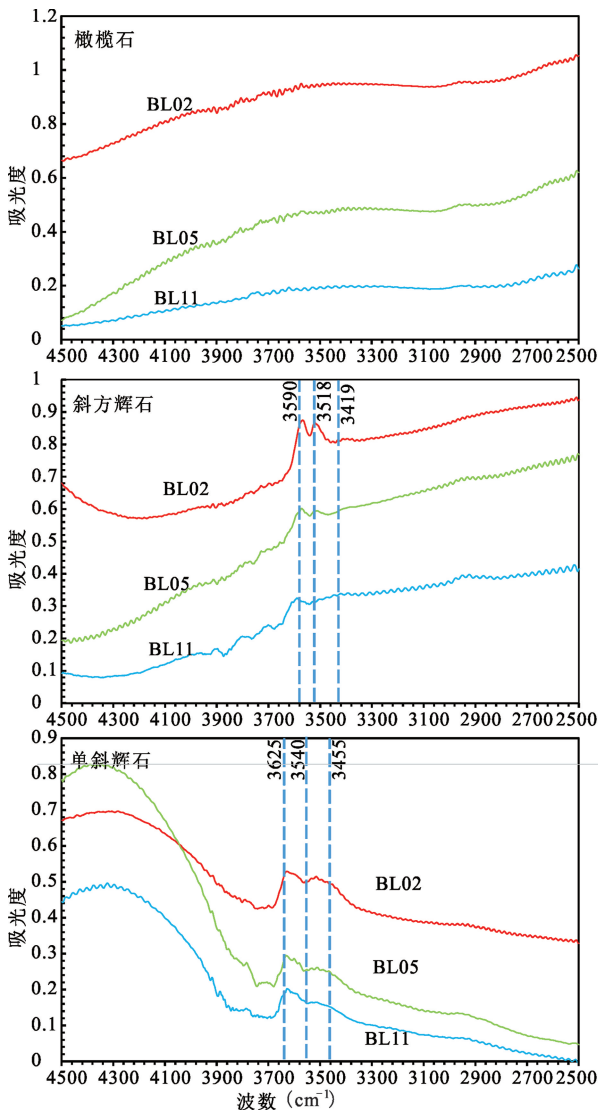


图 4 白琳橄榄岩橄榄石、斜方辉石和单斜辉石代表性红外光谱图(非偏振光)

Fig. 4 Representative IR spectra of olivine, Opx and Cpx in the Bailin peridotites (unpolarized)

4 讨论

4.1 地幔源区水含量的保存

大多数白琳样品橄榄石颗粒没有明显的 OH 吸收峰。这很可能是上升过程中 H 损失的结果(图 4)。当橄榄岩捕虏体被其寄主岩浆带到表面时,氢在名义上无水矿物中的溶解度随压力下降而降低(Keppler et al., 2006; Mierdel et al., 2007),从而形成扩散剖面(Demouchy et al., 2006; Peslier et al., 2006; Peslier et al., 2008)或者完全丢失

表 4 白琳橄榄岩矿物和全岩水含量(×10⁻⁶)

Table 4 Water contents of Opx, Cpx and calculated whole rock water contents of Bailin peridotites (×10⁻⁶)

样品	组	斜方辉石 H ₂ O 含量	单斜辉石 H ₂ O 含量	全岩 H ₂ O 含量
BL01	贫 Cpx 组	118	254	39
BL02	富 Cpx 组	54	109	43
BL03	富 Cpx 组	66	123	43
BL04	富 Cpx 组	64	167	44
BL05	富 Cpx 组	83	150	46
BL06	富 Cpx 组	77	165	43
BL07	富 Cpx 组	96	195	57
BL08	富 Cpx 组	74	138	44
BL09	贫 Cpx 组	58	124	34
BL10	富 Cpx 组	78	161	55
BL11	富 Cpx 组	75	136	54
BL12	富 Cpx 组	53	118	42
BL13	富 Cpx 组	51	107	41
BL14	富 Cpx 组	54	115	41
BL15	富 Cpx 组	69	154	53
BL16	富 Cpx 组	47	85	35
BL18	富 Cpx 组	41	79	29
BL19	贫 Cpx 组	37	78	15
BL20	富 Cpx 组	45	95	29
BL23	富 Cpx 组	57	119	40
BL24	富 Cpx 组	51	111	42
BL25	贫 Cpx 组	61	127	26
BL26	富 Cpx 组	79	155	56

(Yang Xiaozhi et al., 2008; Xia Qunke et al., 2010)。在大多数白琳橄榄石中,边缘和中心的 H₂O 含量均低于仪器的检测限(<1×10⁻⁶),因此即使在地幔深处含有一定的 OH,那也已经扩散丢失。

另一方面,天然样品观察显示辉石可以有效的保持其地幔源区的初始水含量(Grant et al., 2007; Yu Yao et al., 2011)。扩散剖面与颗粒直径有一定的关系。对于相对较大的颗粒,从矿物颗粒核部到遍布的剖面分析,未观察到吸收峰面积(对应矿物)H₂O 含量)的分带现象。单斜辉石和斜方辉石的 H₂O 含量呈正相关关系,单斜辉石相对于斜方辉石的分配系数约为 2.0(图 5),这与报道的中国橄榄岩(Hao Yantao et al., 2016; Xia Qunke et al., 2019)和全球橄榄岩(Warren et al., 2014)的结果一致。虽然有学者认为在上升过程中两种辉石可能发生再平衡,但考虑到寄主岩浆上升时间远远少于橄榄岩包体在地幔中所处的时间,因此白琳橄榄岩中的辉石基本上保留了其被玄武岩捕获前的水含量,白琳橄榄岩的水含量能够代表地幔源区的初始水含量值。

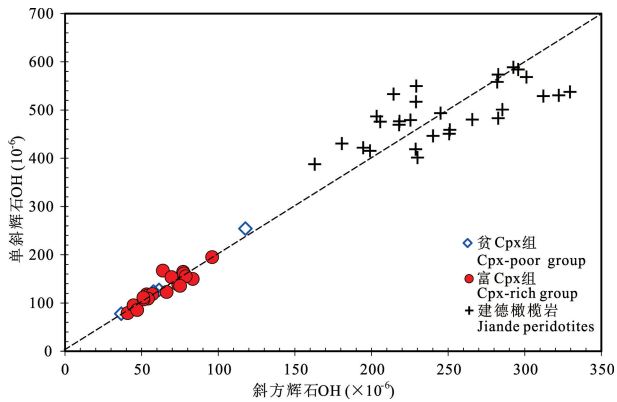


图 5 白琳橄榄岩单斜辉石和斜方辉石水含量

Fig. 5 H_2O contents in Cpx versus Opx of the Bailin peridotites

虚线为 $\text{Cpx}/\text{Opx}=2.0$;建德地区数据来自 Hao Yantao et al. (2014)

The dish line indicates $\text{Cpx}/\text{Opx}=2$; the data of Jiande are from Hao Yantao et al. (2014)

4.2 白琳地区地幔性质

白琳橄榄岩矿物大多数易熔元素与 $\text{Mg}^\#$ 呈系统性变化(图 2),这些趋势通常被解释为是饱满的二辉橄榄岩源区经不同程度的部分熔融和熔体提取形成相对亏损的橄榄岩造成的 (Ionov et al., 2002)。通过尖晶石 $\text{Cr}^\#$ (Hellebrand et al., 2001) 和单斜辉石微量元素(图 6)对白琳橄榄岩熔融程度进行估计,富 Cpx 橄榄岩熔融程度 $0\sim6\%$,贫 Cpx 橄榄岩熔融程度为 $3\%\sim15\%$ 。总的来说,白琳岩石圈地幔是相对饱满的,大多数样品的熔融程度低于 6% ,与浙江建德地区类似(大多数样品 $<5\%$, Hao Yantao et al., 2014)。

如第 3.2 节所示,尽管白琳橄榄岩包体未发现含水矿物(如角闪石,金云母等),但高 LREE、Th 和 U 含量加上 Cpx 的 Sr 富集表明,Cpx 贫组二辉橄榄岩(图 3c、d)经历了一定程度的隐性地幔交代作用(Dawson, 1984),交代流体/熔体中富含这些元素。富 Cpx 组二辉橄榄岩的亏损模式表明地幔交代作用对这些样品没有明显影响。

4.3 白琳和建德地区地幔水含量的差异

建德新生代玄武岩中橄榄岩包体具有较高的水含量(Hao Yantao et al., 2014),单斜辉石、斜方辉石和全岩的水含量分别为 $390\times10^{-6}\sim590\times10^{-6}$ 、 $160\times10^{-6}\sim330\times10^{-6}$ 和 $90\times10^{-6}\sim220\times10^{-6}$ 。和建德橄榄岩相比较,白琳橄榄岩水含量较低(单斜辉石、斜方辉石和全岩的水含量分别为 $78\times10^{-6}\sim262\times10^{-6}$ 、 $37\times10^{-6}\sim124\times10^{-6}$ 和 $15\times10^{-6}\sim67\times10^{-6}$),尽管这两个地区的样品具有相似的主要和微量元素成分以及熔融程度范围(图 2、图 3 和图

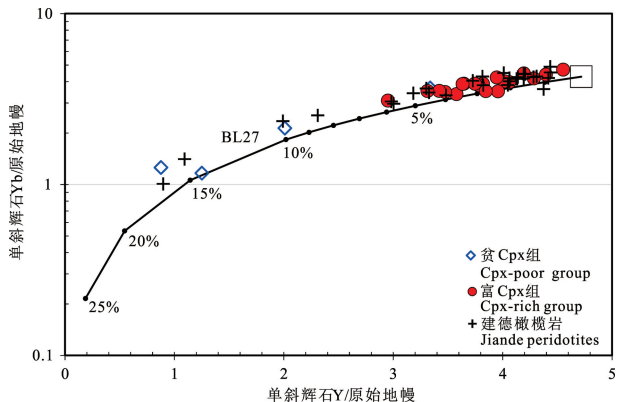


图 6 白琳橄榄岩部分熔融曲线

Fig. 6 Estimation of melting degree of the Bailin peridotites

熔融曲线上的圆点为不同的熔融程度;建德地区数据来自 Hao Yantao et al. (2014); 原始地幔标准化值参考 McDonough and Sun(1995)

Round marks on curves indicate degrees of partial melting; the data of Jiande are from Hao et al. (2014); primitive mantle values from McDonough and Sun (1995)

6)。如果这两个地区的初始含水量相同,那么随后部分熔融、地幔交代和氧化还原状态的程度差异可能造成两地水含量的差异。部分熔融过程中, H_2O 是不相容的,在高程度熔融提取熔体后,残余体橄榄岩水含量会明显降低(Hauri et al., 2006; Aubaud et al., 2008; Hirschmann et al., 2009),我们使用橄榄石的 $\text{Mg}^\#$ 和 Cpx 的 Yb 含量作为指标,以反映橄榄岩包体的熔体抽取程度(图 7a、b)。熔融程度较高的贫 Cpx 组二辉橄榄岩,其单斜辉石的 H_2O 含量与富 Cpx 组二辉橄榄岩相似,甚至更高。在饱满程度接近的情况下,白琳样品中单斜辉石的 H_2O 含量远低于建德样品。因此两地 H_2O 含量的巨大差异不能归因于不同程度的部分熔融。熔体(流体)交代事件可能会影响橄榄岩捕虏体的 H_2O 含量 (Peslier et al., 2010; Doucet et al., 2014)。白琳的贫 Cpx 组橄榄岩和建德的一些样品受到交代事件的影响(Hao Yantao et al., 2014)。然而,在白琳或这两个地区之间,没有发现单斜辉石的 (La/Yb) 或 Ce 含量与单斜辉石的 H_2O 含量之间的相关性,不支持这两个地区的 H_2O 含量变化是由交代事件引起的(图 7 c、d)。Peslier et al. (2002)认为,辉石含水量还受到橄榄岩的氧化还原状态控制。我们使用基于化学计量的 $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ 比值作为橄榄岩捕虏体氧化还原状态的指标,因为氧逸度计算主要受尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ 比值控制。单斜辉石的 H_2O 含量与尖晶石 $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ 比值之间没有相关

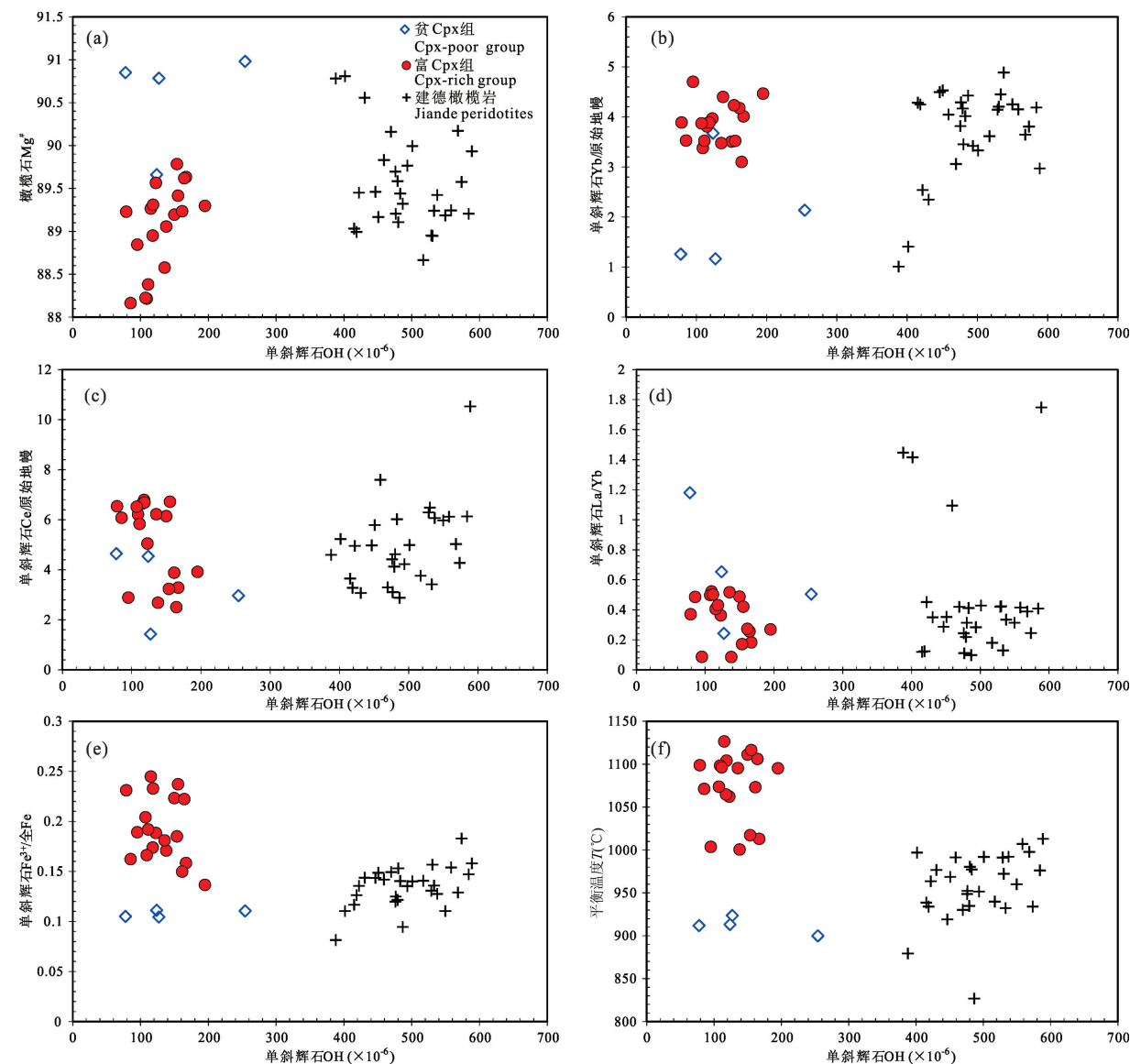


图 7 白琳和建德橄榄岩水含量与橄榄石 $Mg^\#$ (a)、单斜辉石 Yb (b)、单斜辉石 Ce (c)、单斜辉石 (La/Yb) 比值 (d)、尖晶石 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (e) 和平衡温度 (f) 图解 (建德地区数据来自 Hao Yantao et al., 2014)

Fig. 7 Variation plots for H_2O content of Cpx from Bailin and Jiande peridotite xenoliths with $Mg^\#$ of olivine (a), Yb content of Cpx (b), Ce content of Cpx (c), La/Yb ratio of Cpx (d), $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of spinel (e) and equilibrium temperature (f) (the data of Jiande are from Hao et al., 2014)

性(图 7e)。如第 3.1 节所示,贫 Cpx 组橄榄岩的平均温度低于富 Cpx 组橄榄岩,但显示出类似的 H_2O 含量范围(图 7f),白琳橄榄岩中 H_2O 含量的变化不太可能受温度控制。与建德橄榄岩包体相比,部分白琳橄榄岩温度较高,表明这些包体的成因较深,或白琳地区地热梯度高于建德。不管是贫 Cpx 组还是富 Cpx 组,白琳地区都有温度与建德包体相似(范围 $900\sim1000^\circ C$)的样品,但样品 H_2O 含量明显低于建德样品。随然两地橄榄岩的水含量受到部分熔融、地幔交代、氧化还原状态或平衡温度多种因素共同作用,但两地的对比显示橄榄岩经历的地幔过

程非常类似,因此总体而言,白琳和建德岩石圈地幔中 H_2O 含量的巨大差异不是由部分熔融、地幔交代、氧化还原状态或平衡温度引起的。白琳的岩石圈地幔可能经历了复杂的熔融提取和交代作用事件。初始 H_2O 含量可能是造成白琳和建德地区水含量不同的主要原因,至少在被玄武岩寄主岩浆捕获时,两地橄榄岩所代表的地幔存在水含量的巨大差异。我们对白琳橄榄岩包体的研究表明,华夏地块(以建德和白琳为代表)的岩石圈地幔在主成分和微量成分上可能均一,但 H_2O 含量有巨大差异,体现了地幔的不均一性。

5 结论

(1) 华夏地块白琳新生代玄武岩中的橄榄岩包体是由不同程度的部分熔融和低程度的交代作用形成的,大多数样品的熔融程度低于 6%。

(2) 白琳橄榄岩包体中单斜辉石、斜方辉石和橄榄石的 H_2O 含量分别为 $78 \times 10^{-6} \sim 262 \times 10^{-6}$ 、 $37 \times 10^{-6} \sim 124 \times 10^{-6}$ 和 ~ 0 。全岩 H_2O 含量范围为 $15 \times 10^{-6} \sim 67 \times 10^{-6}$ 。

(3) 白琳岩石圈地幔中 H_2O 含量与熔融指数、交代指数、氧化还原状态和温度没有很好的相关性,表明岩石圈地幔中 H_2O 含量的控制因素复杂。

(4) 白琳橄榄岩包体的主量和微量元素与建德橄榄岩相似,但 H_2O 含量差异非常大。因此,以白琳和建德为代表的华夏地块新生代岩石圈地幔在水的分布上是不均一的。

致谢:感谢牛耀龄教授提供了白琳采样点坐标位置。

References

- Aubaud C, Hirschmann M, Withers A, Hervig R. 2008. Hydrogen partitioning between melt, clinopyroxene, and garnet at 3 GPa in a hydrous MORB with 6 wt. % H_2O . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156: 607~625.
- Ballhaus C, Berry R F, Green D H. 1991. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 107: 27~40.
- Bell D R, Rossman G R. 1992a. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111(2): 161~178.
- Bell D R, Rossman G R. 1992b. Water in Earth's mantle-the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255 (5050): 1391~1397.
- Bell D R, Ihinger P D, Rossman G R. 1995. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *American Mineralogist*, 80(5-6): 465~474.
- Brey G P, Kohler T, Nicke, K G. 1990. Geothermobarometry in 4-phase lherzolites. 1. Experimental results from 10 to 60 Kbar. *Journal of Petrology*, 31(6): 1313~1352.
- Demouchy S, Jacobsen S D, Gaillard F, Stern C R. 2006. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology*, 34(6): 429~432.
- Dixon J E, Dixon T H, Bell D R, Malservisi R. 2004. Lateral variation in upper mantle viscosity: role of water. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(2): 451~467.
- Gose J, Schmadicke E, Beran A. 2009. Water in enstatite from Mid-Atlantic Ridge peridotite: evidence for the water content of suboceanic mantle? *Geology*, 37(6): 543~546.
- Grant K, Ingrin J, Lorand J P, Dumas P. 2007. Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(1): 15~34.
- Hao Yantao, Xia Qunke, Liu Shaochen, Feng Min, Zhang Yaping. 2012. Recognizing juvenile and relict lithospheric mantle beneath the North China Craton: Combined analysis of H_2O , major and trace elements and Sr-Nd isotope compositions of clinopyroxenes. *Lithos*, 149: 136~145.
- Hao Yantao, Xia Qunke, Li Qiwen, Chen Huan, Feng Min. 2014. Partial melting control of water contents in the Cenozoic lithospheric mantle of the Cathaysia block of South China. *Chemical Geology*, 308: 7~19.
- Hauri E H, Gaetani G A, Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H_2O -undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(3-4): 715~734.
- Hellebrand E, Snow, J, Dick H, Hofmann A. 2001. Coupled major and trace elements as indicators of the extent of melting in mid-ocean-ridge peridotites. *Nature*, 410: 677~681.
- Hirschmann M M, Aubaud C, Withers A C. 2005. Storage capacity of H_2O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1-2): 167~181.
- Hirschmann M M, Tenner T, Aubaud C, Withers A C. 2009. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 176(1-2): 54~68.
- Hou Kongsuan, Chen Juchin, Lo Chinghua, Zhao Hailing. 2003. ^{40}Ar - ^{39}Ar dating and geochemical characteristics of late Cenozoic basaltic rocks from the Zhejiang-Fujian region, SE China: eruption ages, magma evolution and petrogenesis. *Chemical Geology*, 197: 287~318.
- Ingrin J, Skogby H. 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications. *European Journal of Mineralogy*, 12(3): 543~570.
- Ionov D A, Bodinier J L, Mukasa S B, Zanetti A. 2002. Mechanism and sources of mantle metasomatism: major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitzbergen in the context of numerical modelling. *Journal of Petrology*, 43(12): 2219~2259.
- Keppeler H, Bolfan-Casanova N. 2006. Thermodynamics of water solubility and partitioning. *Water in Nominally Anhydrous Minerals*, 62: 193~230.
- Li Z X, Lee C T, Peslier A H, Lenardic A, Mackwell S J. 2008. Water contents in mantle xenoliths from the Colorado Plateau and vicinity: implications for the mantle rheology and hydration-induced thinning of continental lithosphere. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 113(B9).
- Liu Chuankou, Wu Fuyuan, Sun Jing, Chu Zhuyin, Qiu Zhili. 2012. The Xinchang peridotite xenoliths reveal mantle replacement and accretion in southeastern China. *Lithos*, 150: 171~187.
- Liu Ruoxin, Fan Qicheng, Sun Jianzhong. 1985. Study on garnet lherzolite xenoliths from Eastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 1: 24~33.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4): 223~253.
- Mierdel K, Keppeler H, Smyth J R, Langenhorst F. 2007. Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. *Science*, 315(5810): 364~368.
- Nichols A R L, Carroll M R, Hoskuldsson A. 2002. Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(1): 77~87.
- Peslier A H, Luhr J F, Post J. 2002. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(1): 69~86.
- Peslier A H, Luhr J F. 2006. Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico: mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 242(3-4): 302~319.
- Peslier A H, Woodland A B, Bell D R, Lazarov M. 2010. Olivine water contents in the continental lithosphere and the longevity of cratons. *Nature*, 467(7311): 78-U108.
- Peslier A H, Woodland A B, Bell D R, Lazarov M, Lapen T J. 2012. Metasomatic control of water contents in the Kaapvaal

- cratonic mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 213~246.
- Saal A E, Hauri E H, Langmuir C H, Perfit M R. 2002. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature*, 419(6906): 451~455.
- Simons K, Dixon J, Schilling J G, Kingsley R, Poreda R. 2002. Volatiles in basaltic glasses from the Easter-Salas y Gomez Seamount Chain and Easter Microplate: implications for geochemical cycling of volatile elements. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3.
- Skogby H, Rossman G R. 1989. OH in pyroxene: an experimental study of incorporation mechanisms and stability. *American Mineralogist*, 74(9-10): 1059~1069.
- Skogby H, Bell D R, Rossman G R. 1990. Hydroxide in pyroxene: variations in the natural environment. *American Mineralogist*, 75(7-8): 764~774.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A D, Norry M J, eds. *Magmatism in Ocean Basins*. Geological Society Special Publication, 313~345.
- Warren J M, Hauri E H. 2014. Pyroxenes as tracers of mantle water variations. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 119: 1851~1881.
- Xia Qunke, Hao Yantao, Li Pei, Deloule E, Coltorti M, Dallai L, Yang Xiaozhi, Feng Min. 2010. Low water content of the Cenozoic lithospheric mantle beneath the eastern part of the North China Craton. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 115.
- Xia Qunke, Hao Yantao, Liu Shaochen, Gu Xiaoyan, Feng Min. 2013. Water contents of the Cenozoic lithospheric mantle beneath the western part of the North China Craton: peridotite xenolith constraints. *Gondwana Research*, 23:108~118.
- Xu Xisheng, O'Reilly S Y, Griffin W L, Zhou Xinmin. 2000. Genesis of young lithospheric mantle in southeastern China: an LAM-ICPMS trace element study. *Journal of Petrology*, 41(1): 111~148.
- Xu Xisheng, O'Reilly S Y, Griffin W L, Zhou Xinmin. 2003. Enrichment of upper mantle peridotite: petrological, trace element and isotopic evidence in xenoliths from SE China. *Chemical Geology*, 198: 163~188.
- Xu Yigang, Sun M, Yan W, Liu Y, Huang Xiaolong, Chen X M. 2002. Xenolith evidence for polybaric melting and stratification of the upper mantle beneath South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 20: 937~954.
- Yang Xiaozhi, Deloule E, Xia Qunke, Fan Qicheng, Feng Min. 2008. Water contrast between Precambrian and Phanerozoic continental lower crust in eastern China (vol 113, art no B08207, 2008). *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 113(B9).
- Yu Jinhai, O'Reilly S Y, Zhang Ming, Griffin W L, Xu Xisheng. 2006. Role of melting and metasomatism in the formation of the lithospheric mantle beneath the Leizhou Peninsula, South China. *Journal of Petrology*, 47(2): 355~383.
- Yu Yao, Xu Xisheng, Griffin W L, O'Reilly S Y, Xia Qunke. 2011. H₂O contents and their modification in the Cenozoic subcontinental lithospheric mantle beneath the Cathaysia block, SE China. *Lithos*, 126(3-4): 182~197.
- Zhao Guochun, Cawood P A. 1999. Tectonothermal evolution of the Mayuan assemblage in the Cathaysia Block: Implications for neoproterozoic collision-related assembly of the South China craton. *American Journal of Science*, 299(4): 309~339.
- Zhang Hui, Zheng Jiangping, Lu Jianggu, Lin Abing, Zhou Yyaoqi, Zhao Yi. 2021. Nature and evolution of the lithospheric mantle beneath the South China. *Lithos*, 398-399:106361.
- Zheng Jianping, O'Reilly S Y, Griffin W L, Zhang Ming, Lu Fengxiang, Liu Guanliang. 2004. Nature and evolution of Mesozoic-Cenozoic lithospheric mantle beneath the Cathaysia block, SE China. *Lithos*, 74: 41~65.

**Heterogeneity of water content of lithospheric mantle:
evidence from Bailin and Jiande regions, South China**

HAO Yantao, XIA Qunke, LI Pei

*Key Laboratory of Geoscience Big Data and Deep Resource of Zhejiang Province, School of Earth Sciences,
Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China*

** Corresponding author: ythao@zju.edu.cn*

Abstract

Major and trace elements and the H₂O contents of minerals in peridotite xenoliths hosted by the Cenozoic basalts of Bailin in the Cathaysia block were evaluated using electron microprobe, laser-ablation ICP-MS and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. The correlations among the major elements of the minerals define a melting trend with the degree of partial melting ranging from 0% to 21%. Most samples (21 out of 26) show depleted chondrite-normalized rare earth element patterns and a degree of partial melting < 6%. The H₂O contents (weight in 10⁻⁶) of the clinopyroxenes, orthopyroxenes and olivines are $78 \times 10^{-6} \sim 262 \times 10^{-6}$, $37 \times 10^{-6} \sim 124 \times 10^{-6}$ and ~ 0 , respectively. Although potential H-loss during xenolith ascent cannot be excluded for olivines, pyroxenes largely preserve the H₂O content they have in the mantle prior to sampling by the host basalts, as inferred from ① the homogenous H₂O content within single pyroxene grains, and ② the equilibrium H₂O partitioning between the clinopyroxene and orthopyroxene. Based on the mineral modes and assuming a partition coefficient of 10 for H₂O between the clinopyroxene and olivine, the calculated whole-rock H₂O contents range from $15 \times 10^{-6} \sim 67 \times 10^{-6}$. The lack of good correlations of H₂O contents with melting index, metasomatic index, redox state and temperature indicates that the controlling factors of H₂O content in Bailin lithospheric mantle are complex. Compare with peridotite xenoliths from Jiande, the Bailin samples show comparable major and trace element compositions, but very heterogeneous H₂O content. Therefore, the Cenozoic lithospheric mantle of the Cathaysia block represented by Bailin and Jiande is heterogeneous in the aspect of H₂O content.

Key words: water content; peridotite xenolith; lithospheric mantle; mantle heterogeneity; Cathaysia block