科洛橄榄岩地幔捕虏体中富 P, F 地幔熔/流体的发现及其交代作用

张文兰 邵济安 徐夕生 王汝成 陈立辉

(南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学系, 南京 210093; 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871. E-mail: zhangwl@nju.edu.cn)

摘要 黑龙江科洛地区响岩质碱玄岩中包含尖晶石二辉橄榄岩地幔捕虏体, 电子探针精细研究发现, 铬尖晶石周围发育有丰富的磷酸盐及交代形成的矿物, 这些磷酸盐为一种特殊富 P, F 地幔熔/流体的结晶(?)残余物。激光拉曼光谱分析确定上述磷酸盐绝大部分为玻璃相。这种地幔熔/流体可以进一步交代原始矿物而形成新的尖晶石、橄榄石和透辉石等。因此, 科洛地区上地幔的交代作用与富 P, F 熔/流体有关。中国东部其他地区的岩石圈地幔可能也存在相似的地幔交代作用, 这项研究对进一步揭示中国东部岩石圈地幔交代熔/流体的类型和复杂性具有重要意义。

关键词 地幔捕虏体 富P, F地幔熔/流体 富F磷酸盐玻璃 地幔交代作用 科洛碱性玄武岩

磷酸盐矿物/玻璃在岩石圈地幔中广泛存在, 它们不仅是地幔中挥发性组分(如Cl和F)的载体, 也是稀土元素和U, Th等放射性元素寄居的主要场所, 因此, 通过对地幔捕虏体中磷酸盐矿物/玻璃的研究可以了解地幔中挥发份及产热元素的分布^[1,2]。

目前涉及磷酸盐矿物/玻璃的地幔交代作用研究, 主要通过交代成因的磷灰石以及其他含磷矿物(如含磷橄榄石、含磷辉石等)的地球化学特征, 来探讨P的地球化学行为^[1-8], 但对地幔磷酸盐玻璃(熔体)的研究非常少, 只在法国中央高原二辉橄榄岩地幔捕虏体的裂隙和内蒙古喀喇沁玻基橄辉岩的磷灰石中报道过磷酸盐玻璃^[9,10]。因此, 目前对地幔交代过程中磷的存在形式及其地球化学行为了解仍很有限。最近对黑龙江省科洛地区白榴石响岩(响岩质碱玄岩)中的橄榄岩捕虏体研究时, 我们发现了一种富F磷酸盐玻璃。本文的目的是对这一新的磷酸盐玻璃进行报道, 描述其相关的交代结构, 并试图探讨岩石圈地幔中与磷酸盐熔体有关的交代作用。

1 样品特征与分析方法

科洛火山岩群位于黑龙江省嫩江县境内, 是中国最北部一群晚新生代火山群^[11]。本次研究的地幔捕虏体样品(样号为HK-97-K5), 采自科洛火山岩群

大椅山岩体。岩体的Ar-Ar法同位素年龄为 0.133~0.038 Ma^[12]。岩体全岩化学主量元素特征是SiO₂ 不饱和(SiO₂ 51.71 wt%)^[1], 高钾高镁低钙(K₂O 5.02 wt%, MgO 7.39 wt%, CaO 5.9 wt%)^[11]。微量元素特征既富集不相容元素Sr和Ba(含量均在 1000~2000 μg/g), 也富集过渡元素Cr和Ni(含量达数百到数千 μg/g)。稀土元素富集(ΣREE = 321~1002 μg/g), 尤其是轻稀土元素富集(La/Lu=42.5~76.4), 无铕异常。在TAS分类图解中, 火山岩落到了强碱区域的响岩质碱玄岩区内^[13]。由于碱玄岩年代很新, 样品非常新鲜。

用于本研究的捕虏体样品大小为 4 cm × 3 cm, 岩性为尖晶石二辉橄榄岩, 不等粒变晶结构。尖晶石颗粒形态各异, 大小介于 200~500 μm 之间, 含量约 5%。同种矿物单斜辉石或斜方辉石在粒度上大小从 100~2000 μm 不等, 单斜辉石的含量<20%, 斜方辉石含量>25%左右。橄榄石的粒度比较均匀, 大小介于 1000~1500 μm 之间, 含量约占 50%。单斜辉石中有斜方辉石出熔页片(图 1(a))。

样品分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行, 所用仪器分别为 JXA-8800M(JEOL)电子探针和 Renishaw-RM2000 激光拉曼光谱仪。电子探针分析条件为: 加速电压为 15 kV, 束流为 20 nA, 束斑直径为 1 μm, 所用标样来自于美

2006-09-04 收稿, 2007-03-13 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 40672039, 40221301, 40125007, 40372103)

1) wt%为质量分数, 下同

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-8-931>

国家标准局; 激光拉曼扫描时间 20 s, 扫描次数为 1 次, 扫描范围 $200\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, 激光拉曼光谱仪为 Ar 离子激光器, 514 nm 波段。

2 磷酸盐玻璃的确定及交代作用的显微岩相学特征

电子探针背散射电子像的观察表明, 尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中有两种地幔熔/流体交代现象: 一种为充填在孔洞中的磷酸盐玻璃和少量的磁铁矿; 另一种为交代反应形成的反应边: 即铬尖晶石反应边和橄榄石 + 单斜辉石反应边, 橄榄石 + 单斜辉石反应边围绕在铬尖晶石反应边外围。

2.1 磷酸盐玻璃的产状特征

在尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中, 可见若干大小介于 $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的不规则椭圆型孔洞, 其中可被磷酸盐玻璃和少量铁的氧化物(?)充填。这些孔洞大多围绕在铬尖晶石周围分布。多数孔洞处于部分充填状态, 但充填程度变化很大。图 1(b)中 2a 号孔洞和图 1(c)中 3 号孔洞填充比较满, 填充度达 70%以上, 而其他孔洞中的填充物大多分布在孔洞内壁边缘, 填充度只有约 20%, 如图 1(b)中 1a, 3a 和 4a 号孔洞和图 1(c)中 2, 4 和 5 号孔洞边缘不规则的暗灰色部分。孔洞中未被充填的空间可能是原来挥发组分占据的部位, 由于挥发组分的逃逸, 使充填在孔洞中的磷酸盐玻璃在孔洞的边缘形成“木耳边”形态(如图 1(b)中的

图 1 科洛地幔捕虏体中富 F 磷酸盐玻璃和矿物反应边
(a)~(c)为铬-尖晶石与橄榄石接触地方形成的铬尖晶石反应边和孔洞; (b)左下角小图为上方框内 4a 号孔洞中 P 元素扫描图; (c)左上角小图为整个铬尖晶石颗粒情况; (d)~(f)分别对应(c)中 1~2, 3~4, 5~6 号孔洞中 P 元素扫描图

4a). 填充物质除了磷酸盐玻璃外还有少量铁的氧化物, 两者量比约 10:2.

2.2 磷酸盐玻璃和铁氧化物的物相鉴定

利用激光拉曼光谱仪对多个孔洞中的填充物进行了分析, 并将测试结果与美国国家标准局的氟磷灰石标样谱图进行了比对. 图 2(a)是氟磷灰石标样的图谱, 有 4 个特征峰可以参照, 分别是 963, 1032, 445, 579 cm^{-1} . 对科洛地幔捕虏体样品中的磷酸盐玻璃共进行了 16 个点的拉曼光谱分析, 绝大多数测点都没有出现磷灰石特征峰, 谱线比较圆滑, 图 2(c)是代表性图谱, 表现出非晶质特点. 只有在对图 1 树枝状((c)中 1 号孔洞)磷酸盐玻璃分析时, 激光拉曼图谱在 963 cm^{-1} 处显示了一个小钝峰(图 2(b)), 此处为磷灰石的标准峰位, 由此可将其视为磷灰石雏晶, 这与背散射电子图像所表现出的形态特征也很吻合(图 1(c)中 1 号孔洞).

另外在测试过程中发现, 激光束与磷酸盐玻璃接触的部位很快熔融形成黑色斑点(如图 2(e)). Rosenbaum 等人^[9]在对法国中央高原二辉橄榄岩地幔捕虏体裂隙中的含 F, P 玻璃研究时认为, 这种玻璃质地较软, 由此不难理解当进行激光拉曼光谱分析时, 这种玻璃会发生熔融, 这也从另一方面佐证了科洛试样中的磷酸盐为玻璃相而非磷灰石矿物.

此外, 当对铁的氧化物(图 1(c)中 2, 3 号孔洞中亮的部分)进行激光拉曼光谱分析时, 在 856 和 820 cm^{-1} 显示出了磁铁矿的标准图谱(图 2(d)), 由此表明铁氧化物为磁铁矿.

2.3 反应边

与磷酸盐玻璃紧密共生的交代现象是发生在原始矿物之间的反应边. 反应边由铬尖晶石带和橄榄石+透辉石带构成.

() 铬尖晶石带. 铬尖晶石带是指沿着原始铬尖晶石边缘, 由铬尖晶石和硅酸盐玻璃构成的反应边(图 1(a)~(c)). 这种铬尖晶石的背散射电子像亮度明显高于原始铬尖晶石, 属于交代形成的新矿物相. 硅酸盐玻璃充填在交代形成的铬尖晶石的间隙中, 构成典型的后成合晶反应结构. 总体上看, 铬尖晶石带的宽度变化较大, 大体上受两方面因素控制: 一是与晶间空隙发育程度有关, 空隙发育部位的尖晶石大都发育较宽的反应边, 有时可宽达 100 μm , 甚至个别小颗粒铬尖晶石已全部被交代成新的矿物相,

而矿物颗粒接触紧密的部位反应边窄或没有; 其二受邻近矿物相的制约, 发育反应边的部位大都是与橄榄石接触的地方, 而与辉石类矿物接触的部位基本没有反应边发育, 可能与反应过程中矿物相的局部化学平衡有关.

() 橄榄石+透辉石带. 橄榄石+透辉石带位于硅酸盐矿物一侧. 与铬尖晶石带相比, 橄榄石+透辉石带在宽度上变化较大, 同一带的宽度介于 30~100 μm 之间; 与铬尖晶石带的明亮而规整的形态特点相比, 橄榄石+透辉石带的形态则很不规整; 与原始的矿物相比较, 其色调比较暗, 并具有熔蚀港湾特点, 充填有磷酸盐玻璃的孔洞就赋存在熔蚀港湾中. 该带成分比较复杂, 由交代作用形成的橄榄石、透辉石和硅酸盐玻璃组成(图 1(b), (c)), 前者含量高, 颗粒较大; 后两者含量很低, 颗粒很小, 分布在橄榄石+透辉石带的外侧边缘, 呈犬牙状或不规则状(见图 1(b), (c)). 仔细观察磷酸盐玻璃附近的橄榄石可见非常清晰的熔蚀结构, 图 1(b)中 4a 磷酸盐玻璃左侧的橄榄石即如此, 这也是富 P, F 地幔熔/流体对橄榄石熔蚀交代的微观记录.

上述研究表明, 科洛地区橄榄岩捕虏体孔洞中的富 F 磷酸盐玻璃、少量磁铁矿和微量硅酸盐玻璃乃是残余熔/流体凝结物, 代表着地幔熔/流体的主要成分特征; 而尖晶石、橄榄石+透辉石的反应边则是这种富 P, F 熔/流体进入地幔岩之后与之发生反应的结果.

3 矿物和玻璃的成分特征

科洛地幔捕虏体中的原始矿物、交代矿物和玻璃相的电子探针化学成分见表 1 和 2.

3.1 铬尖晶石

原始铬尖晶石中 Cr_2O_3 含量平均为 12.5wt%, 但交代成因的尖晶石可含 19%左右 Cr_2O_3 , Al_2O_3 则由原始相中约 52wt%下降到 45wt%左右, FeO 含量亦从原始相中约 16wt%微升至 16.37wt%, 与此相反, MgO 则有所降低. 总之, 从原始尖晶石到反应成因尖晶石, $\text{Cr}^\#$ 由 14 上升到约 22, $\text{Mg}^\#$ 由 67.4 微降到 66.7.

3.2 橄榄石

无论是作为捕虏体中的原始造岩矿物, 还是交代成因的橄榄石, 都属于富 Mg 橄榄石, $\text{Fo} = 90.3$ (原始)~90.93(交代), $\text{Mg}^\# = 90.4$ (原始)~91.0(交代), 且成分接近, 但交代橄榄石中 P_2O_5 略有增高, P_2O_5 由原始

图2 磷灰石标样和科洛地幔捕虏体中孔洞填充物的拉曼光谱图

(e)为图1(c)中1号孔洞磷酸盐玻璃激光拉曼分析后留下的黑斑;(f)为图1(b)中的2a号孔洞磷酸盐玻璃激光分析后留下的4个黑斑,在阿拉伯数字的左边

表 1 原始矿物与交代矿物的电子探针平均成分^{a)}

矿物	尖晶石	尖晶石	橄榄石	橄榄石	斜方辉石	斜方辉石	单斜辉石	透辉石	硅酸盐玻璃	硅酸盐玻璃
产状	原生	交代	原生	交代	原生	交代	原生	交代	类型	类型
点数	(12)	(12)	(3)	(3)	(3)	(2)	(5)	(2)	(2)	(3)
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.02	0.03	—	—	0.02	0.08	0.06	0.08
SiO ₂	0.01	0.14	41.68	41.04	56.56	56.37	52.52	52.33	67.09	62.08
TiO ₂	0.04	0.12	0.03	—	0.08	0.02	0.37	0.24	0.28	0.69
Al ₂ O ₃	52.03	45.74	—	0.02	3.41	0.62	4.94	3.88	20.23	20.10
Cr ₂ O ₃	12.52	18.87	0.01	0.06	0.17	0.22	0.64	0.22	0.03	0.26
FeOt	15.99	16.37	9.35	8.86	6.02	7.68	2.69	4.05	2.10	2.95
MnO	0.16	0.19	0.10	0.07	0.05	0.03	0.06	0.01	0.02	0.02
MgO	18.49	18.39	49.05	49.97	33.60	32.99	14.34	16.23	0.51	1.80
CaO	0.00	0.04	0.17	0.14	0.34	0.73	23.37	22.71	1.28	3.51
SrO	0.07	0.14	na	—	na	0.00	na	—	—	—
BaO	0.02	0.05	na	0.07	na	0.12	na	0.07	0.33	0.10
Na ₂ O	0.02	0.05	—	0.01	0.01	0.02	0.91	0.36	1.50	2.39
K ₂ O	—	0.01	0.17	0.00	0.01	0.01	0.91	0.06	2.51	4.44
F	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—
Cl	0.00	0.01	0	—	—	—	—	0.01	0.87	0.70
总量	99.37	100.04	100.25	100.27	100.26	98.80	99.87	100.24	96.79	99.12
Fo			90.3	90.93						
Mg#	67.4	66.7	90.4	91.0	90.9	88.5	90.5	87.8		
Cr#	13.9	21.7			3.2	19.2	8.0	3.6		

a) Fo: 镁橄榄石端员组分, $Mg^{\#} = Mg \times 100 / (Mg + Mn + Fe^{2+})$, $Cr^{\#} = Cr \times 100 / (Cr + Al)$. na: 未分析, —: 低于检测极限. 单位: wt%, 下同

表 2 磷酸盐玻璃和铁氧化物的电子探针平均成分^{a)}

点号	磷酸盐玻璃						铁氧化物			
	5	6	22	3	4	19	1	2	3	4
照片号	(c)	(c)	(b)	(b)	(b)	(b)	(c)	(c)	(c)	(c)
孔洞号	1	1	4a	2a	2a	2a	2	2	4	4
P ₂ O ₅	32.07	27.89	37.83	40.18	40.55	31.37	0.07	0.03	—	0.10
SiO ₂	0.13	0.46	0.20	0.01	0.01	0.02	3.85	1.70	4.16	2.75
TiO ₂	0.08	0.05	0.05	0.02	—	0.04	0.02	0.04	0.02	0.05
Al ₂ O ₃	0.02	0.06	0.07	0.01	0.05	0.04	0.84	0.27	0.92	0.58
Cr ₂ O ₃	0.05	0.02	0.05	0.02	0.11	0.10	0.19	0.62	0.31	0.20
FeOt	0.27	0.40	0.38	0.17	0.30	0.14	50.76	30.41	48.03	51.38
MnO	0.06	—	—	—	0.03	0.02	—	0.01	0.06	0.06
MgO	0.70	0.55	0.85	0.93	1.04	0.91	0.88	2.56	1.72	0.71
CaO	49.53	40.63	57.32	55.24	56.41	51.90	0.42	0.19	0.17	0.38
SrO	1.45	1.21	1.50	na	na	na	—	0.05	0.01	0.04
BaO	0.27	0.22	0.41	na	na	na	—	0.26	—	—
Na ₂ O	0.19	0.15	0.12	—	—	0.09	0.07	0.04	0.06	0.10
K ₂ O	0.02	0.03	0.10	0.09	0.09	0.04	0.13	0.06	0.11	0.10
F	4.14	2.85	3.64	3.73	3.76	2.89	0.59	0.50	0.53	0.67
Cl	0.06	0.12	0.02	0.01	—	0.01	—	—	—	0.01
总量	87.29	73.40	101.01	98.83	100.78	86.33	57.57	36.51	55.88	56.84

a) 照片号: 图 1 中(b), (c); 孔洞号: 对应图 1(b), (c)两幅照片中的序号. 铁的氧化物的数据由于颗粒太小, 总量低; na: 未分析, —: 低于检测极限. 单位同上

橄榄石相的 200 μg/g 上升到 300 μg/g, FeOt 略有下降, FeOt 由原来的 9.35wt%下降为 8.86wt%. 此外, 由于 K₂O 的流失, K₂O 从原始相中的 1700 μg/g 下降到交代的橄榄石中 K₂O 低于检测限.

3.3 斜方辉石

斜方辉石有原始相和粒间交代相两种产状, 两者的化学成分存在较明显的差异, 尤其是铝和铬含量. 前者的 Al₂O₃ 和 Cr 分别为 3.41wt%和 3.2, 而后

者 Al_2O_3 仅为 0.62wt%, 但 $\text{Cr}^\#$ 高达 19.2; 此外, 与原始相相比, 交代相的 FeOt 略有升高, 而 $\text{Mg}^\#$ 略有降低。

3.4 单斜辉石

除了原始相外, 单斜辉石也可在交代形成的橄榄石 + 透辉石带中以交代相产出, 并呈犬牙状分布在该带的边缘。原始相和反应相之间的化学成分差异主要体现在后者 MgO 和 FeO 含量有所增加, 分别由原始相的 14.34wt% 和 2.69wt%, 增加到交代相的 16.23wt% 和 4.05wt%; Al_2O_3 , CaO 和 Cr_2O_3 含量有所下降, 分别由原始相的 4.94wt%, 23.37wt% 和 0.64wt%, 下降到 3.88wt%, 22.71wt% 和 0.22wt%。此外, 含量较低的 Na_2O 和 K_2O 下降也很明显, 分别由原始相的 0.91wt% 和 0.91wt% 下降到交代相的 0.36wt% 和 0.06wt%, 微量元素磷含量明显升高, 由原始相的 200 $\mu\text{g/g}$ 上升为 800 $\mu\text{g/g}$, F 由低于检测限上升到 400 $\mu\text{g/g}$ 。

3.5 硅酸盐玻璃

根据产状可分为两种类型。第 1 类产在橄榄石 + 透辉石带中, 较少见, 富硅和铝, SiO_2 和 Al_2O_3 的含量分别为 67.09 wt% 和 20.23wt%, 此外含有少量 Na_2O , K_2O , FeOt 和 CaO , 其含量分别为 1.50wt%, 2.51wt%, 2.10wt% 和 1.28wt%。第 2 类普遍见于铬尖晶石带中。与第 1 类比较, 第 2 类硅酸盐玻璃的 SiO_2 含量较低, 平均为 62.08 wt%, Al_2O_3 含量几乎没有变化, 而 Na_2O , K_2O , FeOt 和 CaO 的含量都明显高于第 1 类, 其含量分别 2.39wt%, 4.44wt%, 2.95wt% 和 3.51wt%。两种硅酸盐玻璃的共同特征是含有不相容组分 BaO 和挥发组分 Cl , 其含量分别为 0.33~0.10 wt% 和 0.87~0.70 wt%。从化学成分上看, 这两种玻璃既不同于伊通幔源尖晶石二辉橄榄岩捕虏体中的富 K, Na 玻璃 [14], 也不同于汉诺坝尖晶石二辉橄榄岩中的低 Si 富 Al, CaO 玻璃 [15], 很可能是地幔流体交代作用过程中形成的衍生物(见图 1(c), 图 2(f) 和表 1)。

3.6 磷酸盐玻璃

电子探针定量分析和激光拉曼扫描鉴定表明, 尖晶石带外围孔洞中的物质主要为富 F 磷酸盐玻璃(表 2, 图 1(d)~(f))。表 2 列出了有代表性的 6 个磷酸盐玻璃分析数据。可以看出, 磷酸盐玻璃的成分变化较大, 有的接近氟磷灰石成分(3, 4 号点); 有的则远离氟磷灰石成分, 或 Ca, P 比值偏离磷灰石理论比值(22 号点); 有的 F 含量很高, 但总量较低, 如表 2 中

5, 6, 19 号点数据, 其 F 含量在 2.85~4.14wt% 之间, 尤其是 4 号点总量只有 87.29wt%, F 含量高达 4.14wt%, 这也进一步验证了激光拉曼确定的磷酸盐为玻璃相。

3.7 磁铁矿

利用电子探针对图 1(c) 中 2 和 4 号孔洞内较亮的矿物进行定量分析, 结果表明其主要成分为 FeO (见表 2), 但总量偏低, 只有 36.51~56.84wt%, 其分析原因是因为颗粒细小并且产在孔洞内、颗粒表面无法抛光而造成的测试误差所致。

4 讨论

4.1 地幔熔/流体来源

一般来讲, 捕虏体中交代熔/流体的来源及成因有三种: 一是捕虏体被寄主岩浆急速带到地表的过程中, 由矿物发生减压熔融而形成的熔/流体; 二是来自于寄主玄武岩浆的注入; 三是捕虏体在被捕获之前, 地幔深处就存在有熔/流体, 并与之发生了交代作用。关于减压熔融形成的硅酸盐玻璃, 郑海飞等人 [15] 曾做过研究。他发现汉诺坝玄武岩中某些地幔捕虏体中的玻璃具有和富 Ca 石榴石几乎完全相同的化学成分, 并认为这种玻璃是在没有流体参与的情况下, 由富 Ca 石榴石减压熔融形成, CaO 含量可达 5% 以上。因此, 减压熔融形成的熔体成分应与减压后熔融的矿物有关。

科洛捕虏体中的主要组成矿物为橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和尖晶石。不论那种矿物发生减压熔融形成的熔体应该是富 Mg, Fe 或 Ca, 贫 Si, Al 的硅酸盐玻璃。科洛玻璃体主要成分为磷酸盐玻璃, 两种硅酸盐玻璃成分又具有低的 CaO, Na_2O , MgO , 富 SiO_2 和 Al_2O_3 特征。因此, 科洛地区地幔捕虏体中引发交代作用的熔/流体与减压熔融无关。

另一方面, 地幔熔/流体与地幔矿物发生交代形成的新矿物相, 仍然是铬尖晶石和橄榄石等高温高压矿物。实验研究表明, 这些矿物只有在数十至上百公里的地幔深处才能形成 [16,17]。因此, 首先排除了这些新矿物相不是由寄主岩浆将捕虏体带到地表的过程中发生的减压熔融形成。其次由于熔/流体的残余物是磷酸盐玻璃, 这暗示着发生在捕虏体中的交代作用, 是在捕虏体被捕获之前很短时间内, 地幔熔/流体形成磷灰石之前发生的。因此, 也排除了寄主岩浆灌入后与其发生了交代作用的可能性。

至于寄主岩浆、捕虏体与深部富 P, F 熔/流体的关

系, 作者认为在科洛地区早期存在着一种富P, F熔/流体, 这种熔/流体在地幔深处有可能引发了两种地质作用: () 对地幔橄榄岩碎块进行了交代, 其交代作用很可能发生在橄榄岩碎块被捕获之前; () 这种富P, F熔/流体还参与并促使了该地区部分熔融作用的发生, 形成了富P, F的碱性玄武岩浆, 科洛碱性玄武岩全岩化学分析的结果含有高达 1wt% 的 P_2O_5 [13] (很可能富F, 但没有测试或喷发时逃逸掉), 也佐证了这一推测. 因此, 寄主岩浆与捕虏体没有直接的成因关系, 两者都属于富P, F熔/流体的接受体.

4.2 与其他地区熔/流体玻璃成分对比

图 3 是本区硅酸盐玻璃与汉诺坝、伊通和澳大利亚 Victorian 三个地区, 不同成因的硅酸盐玻璃中主要阳离子成分对比投影图. 结果显示, 本区硅酸盐玻璃与汉诺坝橄榄岩捕虏体中, 由富钙石榴石减压熔融形成的玻璃有明显不同, 主要表现在 Na 和 K 远高于后者, 而 Ca 远低于后者; 与吉林伊通捕虏体中来自于上地幔流体形成的玻璃成分相比, 本文中的两类硅酸盐玻璃都比较富钙; 与澳大利亚 Victorian 地区的硅酸盐玻璃(这种玻璃与地幔深处 Si 不饱和岩浆的高度分异有关)成分相比, 本文中的两类硅酸盐玻璃都更富钾而贫钠. 因此, 作者认为本区的硅酸盐玻璃成因不同于上述三地区硅酸盐玻璃, 应该是地幔深处富 P, F 熔/流体交代捕虏体中的斜方辉石形成橄榄石后, 而剩余的 Si 和铬尖晶石被交代置换出来的 Al 和 Mg, 以及地幔熔/流体中携带来的 Na, K, Ca 和 Fe 相结合形成的硅酸盐玻璃, 属于地幔交代作用过程中的一种衍生物.

图 3 硅酸盐玻璃的 Ca-Na-K 图解

1. 见林传勇等人 [14] 的伊通地区; 2. 见郑海飞等人 [15] 的汉诺坝地区; 3. 见 Frederick 等人 [18] 的 Victorian 地区; G1- 和 G1- 为本文表 1 中数据

与法国中央高原尖晶石橄榄岩捕虏体和喀喇沁玻基橄辉岩橄榄石斑晶中的磷酸盐玻璃的成分(表 3)对比表明, 科洛地区的磷酸盐玻璃硅含量很低(表 2), 而法国中央高原的玻璃有的则是硅酸盐与磷酸盐的混合物, 喀喇沁地区磷酸盐玻璃则以富不相容元素 Sr 和 Ba 等特征区别于本文研究的磷酸盐玻璃. 由此看来, 不同地区的磷酸盐玻璃存在很大差异, 这也可能是地幔不均一性的具体体现.

表 3 法国中央高原和喀喇沁磷酸盐玻璃化学成分^{a)}

	法国中央高原 [9]			喀喇沁 [10]	
	7	8	9	10	11
P ₂ O ₅	33.54	19.25	8.23	30.90	31.30
SiO ₂	2.17	23.83	42.40	na	na
TiO ₂	0.39	0.15	0.08	na	na
Al ₂ O ₃	0.55	3.58	16.39	na	na
Cr ₂ O ₃	0.02	0.19	0.00	na	na
FeOt	0.66	1.34	0.49	2.07	1.71
MnO	0.00	0.00	0.07	na	na
MgO	0.38	3.89	1.48	2.20	2.60
CaO	48.07	34.22	20.35	48.00	48.00
SrO	na	na	na	11.60	11.80
BaO	0.11	0.06	na	3.90	3.70
Na ₂ O	0.47	0.34	0.26	0.80	1.50
K ₂ O	0.09	0.12	0.09	0.40	0.40
F	1.42	0.91	0.29	na	na
Cl	0.42	0.38	0.10	na	na
总量	88.29	88.26	90.23	99.87**	99.81**

a) **能谱分析数据, na: 未分析. 单位同上

4.3 熔/流体的地幔交代作用

上述讨论表明, 科洛地区上地幔岩石圈的地幔熔/流体是一种富P, F的熔/流体, 它不同于以往报道的中国东部上地幔普遍存在的硅酸盐熔体 [19~24], 也有别于国外发现的硅酸盐熔/流体和磷酸盐熔体 [9]. 根据前述的地幔捕虏体熔蚀交代作用特征表明, 这种富P, F熔/流体在深部地幔中与原始橄榄岩经历了复杂的相互作用过程.

首先, 科洛地区富 P, F 熔/流体具有很强的熔蚀性. 电子探针背散射电子像清晰表明, 捕虏体中主要矿物橄榄石和斜方辉石颗粒表面很不光滑、呈筛孔状, 普遍遭受了熔蚀(图 1(b), (c)所示). 熔蚀出来的某些组分加入到了原始地幔熔/流体中, 这一作用过程不但改变了地幔岩的成分和结构, 而且也促使熔/流体本身成分和性质发生演化.

其次, 伴随着熔蚀作用的进行, 富P, F熔/流体还与地幔中表现稳定的铬尖晶石发生了强烈的交代作用, 其结果使尖晶石发生了明显的分解, 形成更富铬、富铁的铬尖晶石. 斜方辉石与富F, P熔/流体交代

作用更加显著, 反应的结果相继形成了橄榄石、透辉石、富F磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃和磁铁矿^[25], 总的反应机理可用下式表示:

上述分析表明, 科洛地区这种特殊的富 P, F 熔/流体在地幔交代过程中发挥了重要作用. 它一方面对原始地幔岩发生了强烈熔蚀, 同时也对主要地幔岩矿物进行了交代改造, 结果使地幔岩的结构和成分都发生了显著变化, 熔/流体的成分与性质也随之演化.

此外, 科洛地区岩石圈地幔中这种富 P, F 的地幔流体, 对该区为 EM1 型地幔端元^[26]的形成可能也有贡献. 东北地区新生代火山岩的 Sr-Nd-Pb 同位素组成可以用软流圈地幔和 EM1 型地幔的混合解释^[27]. 磷灰石矿物以富 Sr 和 LREE 为特征, 本文研究的样品中缺乏金云母等富钾产物, 因此这种交代熔/流体对地幔岩全岩的 Rb/Sr 和 Sm/Nd 有重要的影响. 换言之, 由这种富 P, F 熔/流体交代的地幔岩可以具低放射性成因 Sr, Nd 同位素组成. 因此, 科洛地幔捕虏体中发现的富 P, F 熔/流体交代作用为东北地区陆下岩石圈地幔具 EM1 型地幔组分提供了进一步的依据. 这对于认识该地区上地幔的化学非均一性、区域性特征及源区性质都具有非常重要的意义.

5 结语

() 利用高分辨电子探针和激光拉曼分析方法对黑龙江科洛地区上地幔岩捕虏体的精细研究表明, 该区岩石圈地幔中存在一种富 F, P 的特殊地幔熔/流体.

() 这种地幔熔/流体可能来源于地幔深处, 并在地幔深部对原始地幔岩发生了强烈的熔蚀和交代作用. 伴随着这一过程, 地幔岩被改造, 熔/流体成分性质也随之变化.

() 富 P, F 的地幔熔/流体的发现表明, 中国东北部岩石圈地幔曾存在富 P, F 类型的熔/流体交代, 这对认识熔/流体类型的复杂性具有重要意义.

致谢 樊祺诚研究员为本研究提供了样品, 在成文过程中, 周新民教授、特邀编辑和评审专家给予了耐心与中肯的指导, 在此一并深表谢意.

参 考 文 献

- O'Reilly S Y, Griffin W L. Apatite in the mantle: Implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle. *Lithos*, 2000, 53: 217—232[DOI]
- O'Reilly S Y, Griffin W L, Ryan C G. Residence of trace element in metasomatized spinel lherzolite xenoliths: A proton-microprobe study. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109: 98—113[DOI]
- Agrell S O, Charnley N R, Chinner G A. Phosphorus olivine from Pine Canyon, Piute Co, Utah. *Mineral Mag*, 1998, 62: 265—269[DOI]
- Brunet F, Chazot G. Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel lherzolite xenolith from Yemen. *Chem Geol*, 2001, 176: 51—72[DOI]
- Goodrich C A. Phosphorus pyroxene and olivine in silicate inclusions in natural iron-carbon alloy, Disko Island, Greenland. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 1115—1126[DOI]
- Chazot G, Menzies M A, Harte B. Determination of partition coefficients between apatite, clinopyroxene, amphibole, and melt in natural spinel lherzolites from Yemen: Implications for wet melting of the lithospheric mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 423—437[DOI]
- Haggerty S E, Fung A T, Burt D M. Apatite, phosphorus and titanium in eclogitic garnet from the upper mantle. *Geophys Res Lett*, 1994, 21: 1699—1702[DOI]
- Woodland A B, Kornprobst J, McPherson E, et al. Metasomatic interactions in the Lherz massif, French Pyrenees. *Chem Geol*, 1996, 134: 83—112[DOI]
- Rosenbaum J M, Wilson M, Condliffe E. Partial melts of subducted phosphatic sediments in the mantle. *Geol J*, 1997, 25: 77—80[DOI]
- 邵治安, 陈晶, 臧启家, 等. 喀喇沁玻基辉杆岩中的磷酸盐质熔体及磷灰石. *岩石学报*, 2000, 16(3): 449—453
- 穆治国, 刘驰, 黄宝玲, 等. 黑龙江科洛晚新生代火山岩 K-Ar 定年和地球化学. *北京大学学报(自然科学版)*, 1992, 28(6): 733—744
- 刘嘉麒. 中国东北地区新生代火山岩的年代学研究. *岩石学报*, 1987, 4: 21—31
- 刘嘉麒. 中国火山. 北京: 科学出版社, 1999. 1—219
- 林传勇, 徐义刚, 史兰斌, 等. 幔源包体中富 K, Na 玻璃体: 上地幔流体的证据. *科学通报*, 1994, 39(9): 820—823
- 郑海飞, 冯家麟. 汉诺坝玄武岩包体中的微晶-玻璃及其意义. *地质论评*, 1987, 33(1): 13—21
- 董振信. 玄武岩深源岩包体及金伯利岩中的尖晶石. *岩石矿物学杂志*, 1996, 15(3): 241—248
- 董振信, 陈立辉, 杨建民, 等. 碱性玄武岩中幔源岩包体内尖晶石成分特征及其岩石学成因意义. *岩石学报*, 1999, 15(4): 607—615
- Frederick A F, David H G. The mineralogy, geochemistry and origin of lherzolite inclusion in Victorian basanites. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38: 1023—1059
- 樊祺诚, 刘若新. 中国东部大陆地幔存在酸性硅酸盐熔体. *科学通报*, 1996, 41(16): 1535—1536
- 徐义刚. 上地幔橄榄石粒间组分的微量元素特征及其成因探讨. *科学通报*, 1999, 44(15): 1670—1675
- 彭礼贵, 刘若新, 樊祺诚. 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*, 1994, 10(4): 440—448
- 樊祺诚, 随建立, 徐平, 等. 中国东部地幔矿物中富硅、富碱熔体包裹体: 对岩石圈演化的启示. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35(10): 907—913
- 陈立辉, 周新华. 鲁西中生代闪长岩中的深源超镁铁质岩捕虏体及其富硅交代特征. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2003, 33(8): 734—744
- 郑建平, 余淳梅, 路凤香, 等. 不连续生长的金刚石与克拉通地块内部增生过程中的地幔流体作用. *地学前缘*, 2001, 8(3): 100—109
- 张宏福, 英基丰, 徐平, 等. 华北中生代玄武岩中地幔橄榄石捕虏体: 对岩石圈地幔置换过程的启示. *科学通报*, 2004, 49(8): 784—789
- 刘若新. 中国东部大陆上地幔的基本情况. *地球物理学进展*, 1994, 9(4): 40—54
- Zou H B, Reid M R, Liu Y, et al. Constraints on the origin of historic potassic basalts from northeast China by U-Th disequilibrium data. *Chem Geol*, 2003, 200: 189—201[DOI]