

中国东部安徽女山含角闪石地幔橄榄岩的 氧化-还原状态及其意义*

李建平^{①②} 张 生^①

(^①中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; ^②南京大学地球科学系国家重点实验室, 南京 100083)

摘要 利用二次尖晶石标样法精确测定了中国东部安徽女山(含角闪石)地幔橄榄岩包体的尖晶石成分, 计算了包体记录的地幔氧逸度. 结果显示, 在安徽女山地区形成角闪石的地幔交代作用使地幔氧化状态降低, 这与世界其他地区的研究结果及理论预测相反. 结合有关中国东部地幔的研究, 对该“新发现”进行了合理的解释, 并进一步揭示了我国东部地幔流体的成分和性质.

关键词 安徽女山 地幔交代作用 地幔角闪石 地幔 C-O-H 流体 地幔氧化状态

地幔角闪石是地幔 C-O-H 流体交代作用的产物, 其形成机理可表述为:



其中, Px 为辉石、Ol 为橄榄石、Sp 为尖晶石, fluid 指含 H₂O 地幔流体, melt 为富硅酸盐或碳酸盐熔体. 在该过程中, 富 H₂O 地幔流体的参与是必不可少的. 近年, 杜乐天等^[1]通过对中国东部含角闪石地幔橄榄岩包体的研究再次肯定了上述形成过程, 并指出形成角闪石的地幔交代作用其实是碱交代. 现有研究显示, 地幔 C-O-H 流体主要包括 CH₄, H₂, CO₂, CO, H₂O, 在一定温压条件下, 其成分与地幔氧化状态相互制约、相互影响. 由于 H₂O 是地幔 C-O-H 交代流体中最具氧化能力的成分, 该流体交代地幔形成角闪石的作用将使地幔氧化状态升高. 世界其他地区的含角闪石地幔橄榄岩岩体或包体所记录的氧化状态证实了这一结论^[2~5].

但是, 对中国东部安徽女山含角闪石地幔包体的研究显示, 其记录的地幔氧化状态变化与上述结论相反. 这意味着该地幔角闪石的成因机理“与众不同”, 它隐含着一“特殊”的地幔流体作用. 本文将试图解剖该地幔角闪石的形成过程, 并探讨其地幔交代流体的成分和性质演化.

1 氧逸度的计算

1.1 氧逸度计算方法

对尖晶石二辉或方辉橄榄岩, 利用橄榄石(Ol)-斜方辉石(Opx)-尖晶石(Sp)矿物组合可建立如下反应平衡:



其中 Fe₂SiO₄ 为 Ol 中的铁橄榄石(Fa)组分, Fe₂Si₂O₆ 为 Opx 中的铁辉石(Fs)组分, Fe₃O₄ 为尖晶

石中的磁铁矿(Mt)组分. 采用 Mattioli 和 Wood^[6]对相关矿物的热力学处理结果, 可推出下列公式计算岩石记录的氧逸度:

$$\log(f_{\text{O}_2})_{\text{PT}} = \log(f_{\text{O}_2}^{\text{FMQ}})_{\text{PT}} + 0.35 + 220/T + 0.35 - 0.0369P/T - 12 \log X_{\text{Fe}}^{\text{O}_1} - 2620(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{O}_1})^2/T + 3 \log(X_{\text{Fe}}^{\text{M}_1} X_{\text{Fe}}^{\text{M}_2})^2 + 2 \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \quad (3)$$

其中, T 为温度 (K); P 为 压力(Pa), $f_{\text{O}_2}^{\text{FMQ}}$ 为 FMQ 体系, 即 $3\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{Fa}) + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Mt}) + 3\text{SiO}_2(\text{Qz})$ 平衡时氧逸度, X_{Fe} 为橄榄石中 Fa 或斜方辉石 M_1 和 M_2 位置上 Fs 组分的摩尔分数, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 为尖晶石中 Mt 的活度. $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 可按 Wood^[7]优化的公式计算:

$$\log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \log[(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})/4] + [406(\text{Al})^2 + 653(\text{Mg})(\text{Al}) + 299(\text{Cr})^2 + 199(\text{Al})(\text{Cr}) + 346(\text{Mg})(\text{Cr})]/T, \quad (4)$$

其中(M)代表以 4 个氧原子为基础的单位尖晶石结构式中的 Fe^{2+} , Mg, Al, Cr, Fe^{3+} 离子数.

1.2 尖晶石中 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 及其他矿物成分的精确测定

氧逸度计算中的不准确性主要源于矿物成分分析误差. 其中, 尖晶石的 Fe^{3+} 含量引起的误差最为严重, 从“常规”电子探针分析得到尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 误差常可达 ± 0.025 (1 个标准方差), 其导致相对于 FMQ 缓冲体系的氧逸度值差 $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{FMQ}) [= \log f_{\text{O}_2} - \log f_{\text{O}_2}^{\text{FMQ}}]$ 的计算误差达 30% ~ 40%. 因此, 精确测定尖晶石中的 Fe^{3+} 是准确估算地幔氧逸度的关键.

穆斯堡尔谱法和单矿物化学分析都可精确测得尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, 但该方法烦杂, 而且当岩石样品量不足以分离出足够的尖晶石时, 这两种方法无能为力; 另外, 由磁选法挑选的尖晶石在某种程度上剔除了成分不均一性, 在进行测定时又进一步将成分均一化, 这有时不是我们所需要的, 如探讨 mm ~ cm 级的成分或地球化学性质变化时. 而“常规”电子探针法虽然可原位定量测得矿物的化学成分, 但尖晶石的 Fe^{3+} 含量只能通过化学计量法求得. 此时, 尖晶石中 MgO 和 Al_2O_3 的微小误差可导致化学计量法求得的 Fe_2O_3 含量具有较大的不准确性. 为此, 本研究利用二次尖晶石标样(secondary spinel standard)通过电子探针测定了尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$. 具体原理和方法如下.

因为穆斯堡尔谱测得的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值 $[(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{Moss}}]$ 基本可代表真实值 $[(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{true}}]$, 它与“常规”电子探针分析所得的比值 $[(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{probe}}]$ 之差与尖晶石的 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})$ 之间呈如下线性关系^[8]:

$$(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{true}} - (\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{probe}} \approx A + B[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})]. \quad (5)$$

$(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{probe}}$ 为电子探针的测定值, A , B 为随电子探针分析条件而变化的常数. 因此, 若将 $(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{true}}$ 已知的尖晶石作为二次尖晶石标样, 与待测尖晶石在同一条件下进行探针分析, 通过测定 3 个以上具有不同 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})$ 比的二次尖晶石标样求得(5)式中的 A 和 B 后, 再通过(5)式可得到待测尖晶石的 $(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{true}}$. 其精确度 < 0.01 (2 个标准方差)^[8].

本研究选用了 Wood 和 Virgo^[8]的推荐样品(KLB8305, KLB8311, KLB8315, KLB8316)作二次尖晶石标样. 各标样的 $(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{true}}$ 分别为 0.20, 0.21, 0.15, 0.25. Woodland 等^[5]对经与本文相同二次尖晶石标样校正的一系列尖晶石(其 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 变化于 0.09 ~ 0.28)进行了穆斯堡尔谱测定验证, 其结果再次证明二次尖晶石标样法完全可行; 并意味着, 虽然尖晶石标样的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 变化范围只为 0.15 ~ 0.32, 但依其所建立的方程(5)同样适用于校正 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} < 0.15$ 的尖晶石.

分析在南京大学地球科学系进行, 分析条件为: 电压 15 kV、束电流 20 nA、计数时间 20 s, 电子束直径 1 μm . 每天进行一次标样尖晶石的测定, 然后在同等条件下进行 5~7 个待测尖晶石样品的测定, 每个尖晶石取得 6~9 个分析数据. 图 1 显示了某 2 天测定的二次尖晶石标样的结果, 其良好的线性关系再一次证明(5)式所示的关系确实存在, 且随测定条件变化.

其他矿物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石)化学成分的电子探针测定在相同条件下完成, 每个矿物取得 5~7 个分析数据.

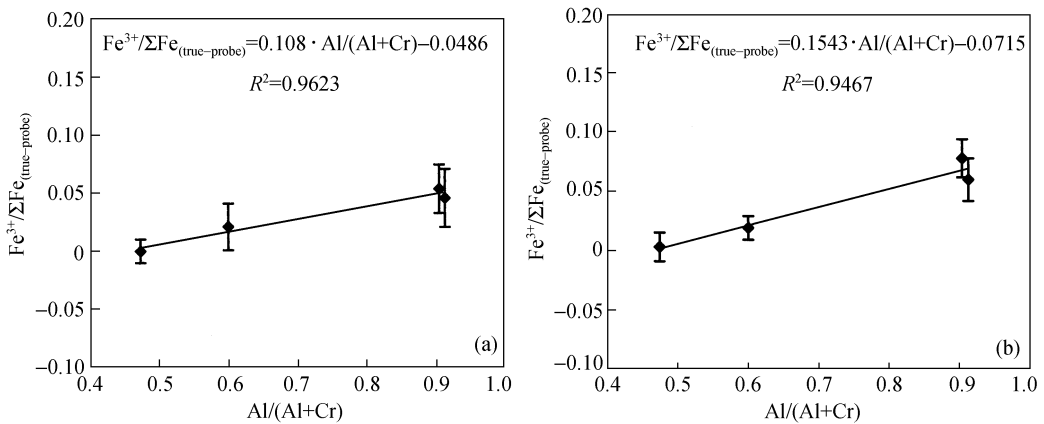


图 1 某两天测定的 2 次尖晶石标样的 $(\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})_{\text{true-probe}}-\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})$ 相关关系

1.3 平衡温度、压力的估算

平衡温度和压力亦可引起较大的氧逸度计算误差, 但由于 $f\text{O}_2^{\text{FMQ}}$ 亦受温度和压力影响, 在计算相对氧逸度值(即与 $f\text{O}_2^{\text{FMQ}}$ 之差: $\Delta\log f\text{O}_2(\text{FMQ}) = \log f\text{O}_2 - \log f\text{O}_2^{\text{FMQ}}$)时, 温度和压力的影响可因各自部分相互抵消而减小. 如, 100℃ 的温度误差导致的相对氧逸度 $\Delta\log f\text{O}_2(\text{FMQ})$ 差别仅约 0.15 个 log 单位; 0.6 GPa 的压力误差导致的 $\Delta\log f\text{O}_2(\text{FMQ})$ 的不确定性仅约为 0.18 log 单位, 因此在地幔尖晶石相稳定范围内(0.8~2.0 GPa), 压力引起的相对氧逸度计算误差可忽略不计.

为与其他研究结果相对比, 本文亦使用 Wells^[9]的二辉石温度计计算岩石的平衡温度, 以避免地质温度计不同导致的系统差别. 女山含角闪石地幔包体的辉石从中心到边缘表现了一定程度的成分不均一性, 为此可认为由其边缘成分估算的温度更接近岩石最新的平衡温度. 由于缺乏适用于地幔尖晶石橄榄岩的地质压力计, 岩石的平衡压力按徐义刚等^[10]取得的中国东部地幔温-压线进行估算, 结果显示安徽女山含和不含角闪石地幔橄榄岩的平衡压力分别约为 1.2 GPa 和 1.5 GPa, 其与实际平衡压力的误差对相对氧逸度计算的影响可忽略不计.

2 安徽女山地幔包体记录的氧逸度

中国安徽女山玄武岩中地幔包体记录的相对氧逸度值($\Delta\log f\text{O}_2(\text{FMQ})$)显示于表 1 及图 2. 结果显示, 虽然其总体 $\Delta\log f\text{O}_2(\text{FMQ})$ 大小范围与前人得到的岩石圈地幔氧逸度大小($\Delta\log f\text{O}_2(\text{FMQ}) = -2.5 \sim +1.5$)一致, 但相对于正常无水地幔橄榄岩包体, 含角闪石地幔橄榄岩包体记录的氧逸度降低. 这与世界其他地区的研究结果完全相反, 如德国的 Eifel^[3,4,11]、法国的 Pyrenees^[5]. 图 2 亦显示, 含角闪石地幔包体记录的氧逸度变化范围总体较无水地幔包体的大,

且其中部分氧逸度与无水地幔包体的一致. 这意味着, 含角闪石地幔包体的原始氧化状态应与无水地幔包体的一致, 形成角闪石的地幔交代作用因程度不同导致了其氧化状态不同程度的降低. 另外, 一无水地幔包体记录的 $\Delta \log f_{O_2}(\text{FMQ})$ 达约 +1.0, 高于其他女山地幔包体记录的氧化状态, 这可能是由于地幔氧逸度缓冲能力较低, 局部容易受到后期少量氧化性 C-O-H 流体的干扰所致的地幔氧化状态不均一性表现^[8].

表 1 中国东部安徽女山地幔包体的尖晶石及硅酸盐矿物的主要化学成分、岩石记录的相对氧逸度值

样品	含角闪石地幔尖晶石橄榄岩							
	N-11	N-24	N-26	N-32	N-37	N-22	N-13	N-17
尖晶石								
Al/(Al+Cr)	0.84	0.87	0.90	0.87	0.85	0.81	0.85	0.90
Fe ³⁺ /ΣFe(probe)	0.027	0.048	0.019	0.098	0.051	0.117	0.114	0.071
Fe ³⁺ /ΣFe(true)	0.085	0.118	0.093	0.143	0.118	0.178	0.181	0.120
log a_{Mn}	-3.059	-2.498	-2.802	-2.521	-2.468	-2.201	-2.181	-2.523
橄榄石								
X _{Mg}	0.896	0.900	0.892	0.897	0.900	0.890	0.896	0.889
X _{Fe}	0.098	0.095	0.103	0.098	0.095	0.105	0.101	0.105
斜方辉石								
X _{Fe} (M2)	0.090	0.086	0.094	0.087	0.085	0.095	0.092	0.092
X _{Fe} (M1)	0.080	0.078	0.076	0.076	0.076	0.092	0.087	0.086
a_{En}	0.683	0.730	0.624	0.682	0.700	0.729	0.732	0.721
Fe/(Fe+Mg)	0.093	0.087	0.097	0.090	0.088	0.099	0.095	0.095
单斜辉石								
a_{En}	0.063	0.051	0.057	0.065	0.027	0.056	0.057	0.051
T(K)	1232	1178	1227	1238	1074	1192	1196	1179
$\Delta \log f_{O_2}(\text{FMQ})$	-1.96	-0.88	-1.73	-0.99	-1.09	-0.38	-0.31	-1.19
样品	无水地幔尖晶石橄榄岩							
	N-10	N-21	N-28	N-34	N-35	N-42-6	N-7	
尖晶石								
Al/(Al+Cr)	0.77	0.77	0.91	0.90	0.87	0.90	0.85	
Fe ³⁺ /ΣFe(probe)	0.208	0.171	0.197	0.117	0.200	0.324	0.132	
Fe ³⁺ /ΣFe(true)	0.264	0.227	0.247	0.190	0.268	0.407	0.205	
log a_{Mn}	-2.042	-2.389	-2.136	-2.284	-2.100	-1.637	-2.473	
橄榄石								
X _{Mg}	0.888	0.901	0.886	0.888	0.888	0.887	0.895	
X _{Fe}	0.106	0.093	0.108	0.105	0.106	0.108	0.099	
斜方辉石								
X _{Fe} (M2)	0.088	0.087	0.102	0.096	0.093	0.100	0.087	
X _{Fe} (M1)	0.080	0.076	0.089	0.082	0.082	0.094	0.080	
a_{En}	0.678	0.636	0.613	0.633	0.629	0.662	0.661	
Fe/(Fe+Mg)	0.093	0.092	0.109	0.100	0.099	0.107	0.093	
单斜辉石								
a_{En}	0.109	0.130	0.118	0.082	0.116	0.100	0.136	
T(K)	1357	1419	1394	1300	1388	1333	1422	
$\Delta \log f_{O_2}(\text{FMQ})$	-0.26	-0.33	-0.17	-0.61	-0.24	0.80	-0.71	

同一地幔橄榄岩体或包体记录的地幔氧化状态相对高低亦可以用其中尖晶石的 Fe³⁺/ΣFe 值进行对比^[2], 这在某种程度上可避免因交代作用导致化学不平衡及平衡温压估算的不确定性而造成的氧逸度计算误差. 图 3 显示, 中国东部安徽女山地区含角闪石地幔橄榄岩中尖晶石

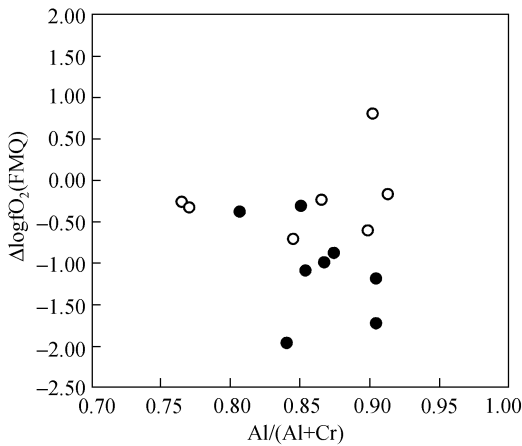


图 2 中国东部安徽女山地幔橄榄岩包体记录的相对氧逸度
空心圆为不含角闪石, 实心圆为含角闪石

角闪石为软流圈地幔流体交代作用的结果, 该作用将导致地幔氧化状态升高. 因为软流圈地幔的 C-O-H 流体可能富 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, 相对贫 CH_4 , 富 H_2O 的地幔流体作用于相对浅部的岩石圈地幔, 或在发生地幔底辟作用时与相伴的软流圈地幔岩在相对低温-压条件下为重新达到平衡而相互作用都将导致该地幔氧化状态升高. 以上情况常见于含角闪石的大陆地幔, 如德国的 Eifel^[3, 4,11]、法国的 Pyrenees^[5]. 另外, 在开放系统中, 当交代流体为下插板块(多为洋壳)脱水生成的富 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 流体, 其所引起的上覆地幔交代作用不但常导致部分熔融及岩浆活动, 而且亦使地幔氧化状态升高, 这一情况常见于陆-洋板块俯冲带, 如 Hawaii 和 Tahiti^[3]. 上述封闭和开放体系状况可以通过角闪石的氧同位素成分得以鉴别^[4,11]. 中国东部安徽女山含角闪石地幔橄榄岩显示的氧化状态降低特征(图 2)排除了地壳流体作用的存在, 因为地壳流体较地

的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 相对降低, 这与世界其他地区所表现的结果完全相反, 如, 法国比利牛斯山地区含角闪石地幔橄榄岩中尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 相对增大(图 3(b)).

以上结果意味着, 中国东部安徽女山地区形成角闪石的地幔交代作用隐含一还原过程, 这似乎与形成地幔角闪石的交代理论相矛盾? 为此, 下面我们将对这一新“发现”及其隐含的地质意义进行详细的讨论.

3 讨论

3.1 安徽女山含角闪石地幔包体氧化状态的地质意义

许多研究认为, 在封闭体系中, 当地幔

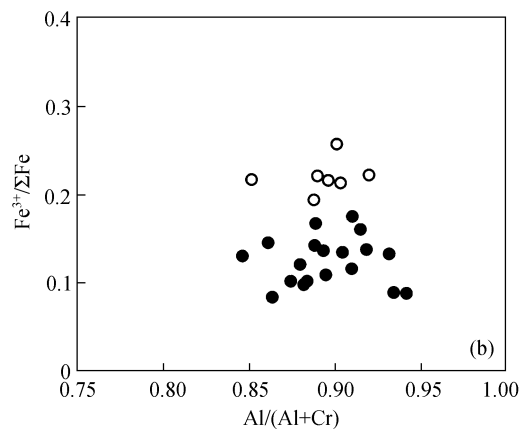
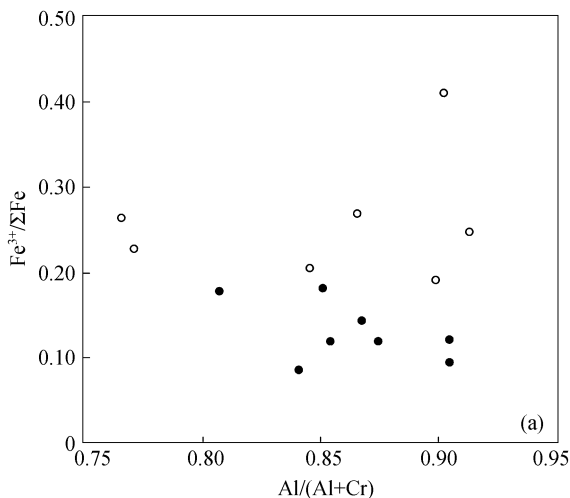


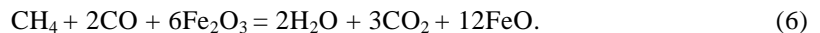
图 3 中国东部安徽女山和法国比利牛斯山地幔橄榄岩(包体)中尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 变化
(a) 中国东部(说明同图 2), (b) 法国比利牛斯山(空心圆含角闪石, 实心圆不含角闪石)

幔流体富氧化性成分(H_2O), 其作用只能导致氧化状态的升高^[3]; 它亦不可能是岩石处于热力学不平衡的结果, 因为若此, 它保留的氧逸度应与代表无交代作用的正常无水地幔橄榄岩包体的一致. 含角闪石和不含角闪石橄榄岩包体中尖晶石的 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ 变化范围相同(图 2, 3), 这意味着其氧逸度的变化也不可能是岩石经受不同程度部分熔融的结果. 因此, 它唯一的解释是交代形成该角闪石过程中隐含了相对还原的地幔 C-O-H 流体作用, 该作用使地幔的氧化状态降低, 尖晶石中的 Fe^{3+} 部分被还原.

3.2 女山地幔角闪石的成因机理

安徽女山含角闪石地幔橄榄岩包体记录的平衡温度低于不含角闪石地幔橄榄岩记录的平衡温度(表 1), 它们代表了被玄武岩浆捕获前的两次冷却史, 分别与新、老第三纪两次地幔隆起有关^[12]. 含角闪石橄榄岩中存在海绵状部分熔融区和玻璃, 这意味着在角闪石形成前曾发生了岩石的原位局部熔融. 显微观察及地幔地球化学证据显示, 熔体参与了女山地幔角闪石的形成^[13,14]. 据当地异常高的地热梯度(80 mW/m^2), 可以推测该地区第一次地幔隆起可能起因于软流圈地幔隆升. Xu 等人^[13]从出溶辉石记录的最高温度(约 1200°C)接近 McKenzie 和 Bickle^[15]估计的软流圈位势温度(1280°C)这一事实认为, 该区地幔包体的原始物质起源于软流圈地幔.

结合以上岩石学及地球化学特征, 可以对该区地幔角闪石的成因提出如下解释. 即在中国东部安徽女山地区, 软流圈地幔经历了两次隆起; 第一次隆起导致软流圈物质上升致岩石圈地幔, 并经过冷却后达到时新的平衡; 第二次隆起使可能富 $\text{CO}-\text{CH}_4$ 的软流圈地幔流体进入岩石圈地幔, 并通过渗透富集在已经历过第一次冷却平衡后的上隆地幔上部; 该软流圈地幔流体在新环境的温度-压力及氧化状态条件下, 与岩石发生氧化-还原反应:



这一过程使该地幔流体变得富 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, 而且导致尖晶石中的 Fe^{3+} 部分还原成 Fe^{2+} . 地幔流体富 H_2O 的结果可能进一步导致了岩石局部部分熔融, 其形成的熔体与富 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 流体一起在岩石经历第二次冷却时交代原地幔矿物形成角闪石. 因此, 女山含角闪石地幔包体的平衡温度低于不含角闪石地幔包体的平衡温度(表 1).

其实, Taylor 和 Green^[16]的高温高压实验已发现, 在正常地幔的亚固相温度、压力及氧逸度条件下, 地幔橄榄岩可与富 CH_4 的 C-O-H 流体反应, 使 CH_4 部分被氧化而形成含 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 继而产生部分熔融, 即所谓的氧化-还原熔融(redox melting). 这一实验结果支持了我们对安徽女山地幔角闪石成因机理的推测.

中国东部岩石圈/软流圈的界面约为 60 km ^[10], 它意味着中国东部石榴石二辉橄榄岩包体为软流圈地幔物质^[17], 这亦为它们的流变特征证实^[18,19]. 夏林圻等^[20]对中国东部地幔包体中的流体包裹体研究显示, 石榴石橄榄岩中的流体成分较尖晶石橄榄岩的流体成分总体富 CH_4 , 如西堍石榴石橄榄岩内辉石中流体包裹体成分的 CH_4 达 $12.1 \text{ mol}\%$. 这意味着中国东部起源于软流圈地幔(石榴石橄榄岩)的 C-O-H 流体可能更富 CH_4 . 这种深源富 CH_4 流体甚至亦可能上升至相对浅部后部分被矿物捕获而保存, 如杜乐天等^[21]测得一些地区(张家口大麻坪、辉南、吉林汪清和吉林蛟河)的尖晶石橄榄岩中个别流体包裹体成分的 CH_4 亦达 $12.1 \sim 17.5 \text{ mol}\%$. 由于地幔包体在随岩浆上升至地表过程中的减压和受热导致更深处更大压力下捕获的包裹体失去密封性, 现测得的流体包裹体应是经历向上迁移后在相对浅部被捕获的, 这些深源流体在

被捕获前有可能因环境氧逸度升高而部分被氧化,其原始成分应更富集还原成分 CH_4 。由此可见,中国东部软流圈地幔 C-O-H 流体确实较岩石圈地幔富 CH_4 。这一事实从另一侧面支持了上面提出的角闪石成因解释。

3.3 软流圈地幔与岩石圈地幔的氧化状态

显而易见,以上推测与大陆软流圈地幔较岩石圈地幔氧化的认识相左。其实,该观点的提出主要基于以下证据:(1)起源于软流圈地幔的玄武岩浆及其结晶体较源自岩石圈地幔的玄武岩浆及结晶体记录的氧化状态高;(2)记录了相对较高氧化状态的含角闪石地幔橄榄岩为来自软流圈地幔流体交代作用的结果。但是岩浆及其结晶体记录的氧化状态并不能代表源区情况,因为其氧化状态与源岩的部分熔融度及岩浆上升过程中的结晶分异、与浅部氧的交换和脱气作用都有较大的关系^[22]。另外,即使在封闭体系中,交代形成角闪石导致氧化状态升高的地幔流体并不一定源于软流圈地幔,因为在岩石圈地幔区即使交代源自软流圈的地幔橄榄岩形成角闪石的流体亦可以完全或部分源于岩石圈地幔本身。已有氧的同位素证据显示,一些原认为处于封闭体系的含角闪石地幔橄榄岩就氧而言,可能处于一定程度的开放状态,如德国 Eifel 含角闪石地幔橄榄岩包体^[11]。由此可见,建立于以上证据的大陆软流圈地幔较岩石圈地幔氧化的观点值得进一步探讨。

与此相反,软流圈地幔完全因可能有非常还原的下地幔或地幔过渡带物质加入而较岩石圈地幔还原^[23]。而且,由于 H_2O 在岩浆中的溶解度远远大于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$,软流圈地幔的岩浆活动亦将导致残余流体富集 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 。中国东部显示的地幔流体特征再次证实这一结论。

4 结论

通过以上讨论,可以得出以下结论:

(1)中国东部安徽女山地区形成角闪石的地幔交代作用使其氧化状态降低,这是富 CO-CH_4 软流圈地幔流体作用的结果。该流体上升至岩石圈地幔后因环境氧化状态升高及温压变化导致 CH_4 被氧化、尖晶石的部分 Fe^{3+} 被还原。这一过程使流体变得富 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$,并进一步引发岩体的局部部分熔融。该熔体同富 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 地幔流体一起交代岩石形成地幔角闪石。

(2)安徽女山地区发现的事实揭示,软流圈地幔可能较岩石圈地幔还原。大陆岩石圈地幔中形成角闪石的交代作用使地幔氧化状态升高可能不是来自软流圈地幔流体直接作用的结果,而与岩石圈、甚至地壳流体作用有关。

致谢 对徐义刚研究员提供了部分样品及王汝诚教授在电子探针分析中的帮助,特致谢意。

参 考 文 献

- 1 杜乐天,戎嘉树.地幔流体中碱金属地球化学.杜乐天等主编.地幔流体与软流层(体)地球化学.北京:地质出版社,1996.154~229
- 2 Dawson J B, Smith J V. Metasomatized and veined upper mantle xenoliths from Pello Hill, Tanzania: evidence for anomalously-light mantle beneath the Tanzanian sector of the East african Rift Valley. *Contrib Mineral Petrol*, 1988, 100: 510~527
- 3 Mattioli G S, Baker M B, Rutter M J. Upper mantle oxygen fugacity and its relation to metasomatism. *J Geol*, 1989, 97:

521 ~ 536

- 4 Bryndzia L T, Davis A M, Wood B. The isotopic composition of (δD) water in amphiboles and the redox state of amphibole-bearing upper mantle spinel peridotites. *Feol Soc Am Prog*, 1990, 22: A254
- 5 Woodland A, Kornprobst J, Wood B. Oxygen thermobarometry of orogenic lherzolite massifs. *J Petrol*, 1992, 33: 203 ~ 230
- 6 Mattioli G S, Wood B. Magnetite activities across the $MgAl_2O_4$ - Fe_3O_4 spinel join, with application to thermobarometric estimates of upper mantle oxygen fugacity. *Contri Mineral Petrol*, 1988, 98: 148 ~ 162
- 7 Wood B J. An experimental test of the spinel peridotite oxygen barometer. *J Geophys Res*, 1990, 95(B10): 15845 ~ 15852
- 8 Wood B, Virgo D. Upper mantle oxidation state: ferric iron contents of lherzolite spinels by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities, *Geochim. Cosmochim Acta*, 1989, 53: 1277 ~ 1291
- 9 Wells P R. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contri Mineral Petrol*, 1977, 62: 129 ~ 139
- 10 徐义刚, 林传勇, 史兰斌, 等, 中国东部上地幔地温线及其地质意义. *中国科学, B 辑*, 1995, 25: 874 ~ 881
- 11 Witt G E, Seck H A. Origin of amphibole in recrystallized and porphyroclastic mantle xenoliths from the Rhenish Massif: implications for the nature of mantle metasomatism. *Earth Planet Sci Lett*, 1989, 91: 327 ~ 340
- 12 Kempton P D, Harmon R S, Stosch H -G, et al. Open-system O-isotope behaviour and trace element enrichment in the sub-Eifel mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 89: 273 ~ 287
- 13 Xu Y G, Mercier J C, Lin C Y. Amphibole-bearing peridotite xenoliths from Nushan, Anhui province: evidence for melt percolation process in the upper mantle and lithospheric uplift. *Chinese J Geochem*, 1997, 16: 213 ~ 229
- 14 Xia L Q, Xia Z C, Zhang C, et al., On the relationship between mantle metasomatism and partial melting- evidence from mantle-derived lherzolite xenoliths from Nushan, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1993, 12: 289 ~ 307
- 15 McKenzie M A, Bickle M J. The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. *J Petrol*, 1988, 29: 625 ~ 679
- 16 Taylor W R, Green D H. Measurement of reduced peridotite-C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle. *Nature*, 1988, 332: 349 ~ 352
- 17 樊祺诚, 刘若新, 谢轰生, 等, 上地幔尖晶石—石榴石相转变实验研究及其意义. *中国科学, D 辑*, 1997, 27(2): 109 ~ 114
- 18 林传勇, 徐义刚, 张小鸥, 等, 中国东部上地幔岩石变形特征、流体的作用及软流层(体)初步探讨. 见: 杜乐天等主编. *地幔流体与软流层(体)地球化学*. 北京: 地质出版社, 1996. 312 ~ 340
- 19 林传勇, 史兰斌, 韩秀玲, 等, 浙江省上地幔热结构及流变学特征. *中国科学, D 辑*, 1998, 28(2): 97 ~ 104
- 20 夏林圻, 曹荣龙. 浙江西堍上地幔流体性质的研究. *科学通报*, 1990, 35(9): 844 ~ 847
- 21 杜乐天, 王 驹, 黄树桃, 地球的排烃作用. *矿物岩石地球化学通讯*, 1995, 35(9): 45 ~ 47
- 22 Ballhaus C. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 114: 331 ~ 348
- 23 Green D H, Falloon T J, Taylor W R. Mantle-derived magmas- roles of variable source peridotite and variable C-H-O fluid compositions, In: Mysen B O, ed. *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. *Geochem Soc, Penn State Univ*, 1987. 139 ~ 154