

汉诺坝幔源单斜辉石巨晶 氢同位素组成的 离子探针分析:微尺度不 均一性*

夏群科¹ 潘尤杰² 陈道公¹ DELOULE Etienne³ 支霞臣¹ 程昊¹ 吴元保¹

1. 中国科技大学地球和空间科学系, 合肥 230026;

2. 合肥市城市排水监测站, 合肥 230061

1. *Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

2. *Monitor Center of City Drainage of Hefei, Hefei 230061, China*

3. *CRPG-CNRS, BP20, 54501 Vandoeuvre Cedex, France.*

2000-08-21 收稿, 2000-10-30 改回.

XIA QunKe, PAN YouJie, CHEN DaoGong, DELOULE Etienne, ZHI XiaChen, CHENG Hao and WU YuanBao. 2001. Hydrogen isotopic compositions of mantle-derived clinopyroxene megacrysts from Hannuoba by ion microprobe: micro-scale heterogeneity. *Acta Petrologica Sinica*, 17(1):7-10

Abstract Hydrogen isotopic compositions of three mantle-derived clinopyroxene megacrysts from Cenozoic basalts at Hannuoba have been measured by ion microprobe. Heterogeneity occurs in a single grain, δD variation is up to 60‰ on the scale of 2mm. No correlation exists between δD values and hydrogen contents and chemical compositions are homogeneous, so the hydrogen isotope variations are considered to be inherited from parent magma. We suggest that the δD scatter of the parent magma could be related to D/H fractionations between vapor and melt during magma degassing. Shortly after the formation of clinopyroxene megacrysts, they are brought to the surface by the host magma and underwent quenching.

Key words Ion microprobe, Hydrogen isotope, Clinopyroxene, Hannuoba

摘要 运用离子探针技术测定了河北汉诺坝新生代玄武岩中 3 个单斜辉石巨晶的氢同位素组成,结果显示同一颗粒内部表现出微尺度的不均一性,2mm 范围内 δD 的变化达到 60‰。 δD 和氢含量之间不存在同步的变化,巨晶内部的化学成分均一,因此我们认为巨晶的氢同位素不均一性继承自母岩浆。母岩浆的氢同位素变化可能是去气过程中气相与熔体之间的分馏引起的。单斜辉石巨晶形成后很短的时间内即被寄主岩浆带至地表并经历了快速淬火。

关键词 离子探针; 氢同位素; 单斜辉石; 汉诺坝

中图法分类号 P597.2; P588.145

1 引言

近年来,随着分子光谱学的发展,在许多原先认为不含氢的矿物(即所谓的“名义上无水矿物”)中都发现了微量的氢,以 OH 或 H₂O 的形式存在于矿物的结构中,通称为“结构水”(Bell & Rossman,1992; Ingrin & Skogby, 2000)。从理论上说,既然这些矿物中含有氢,它们就可以用来测定氢同位素组成,而且由于地幔中最主要的物相就是名义上的无水矿

物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、石榴石等),因而它们是获取地幔氢同位素资料的最广泛途径。正因为如此,名义上无水的地幔矿物正在成为研究地幔氢同位素组成的新的、重要的途径(Ingner & Bell,1991; Dyar *et al.*,1996; Xia *et al.*, 1998)。但据我们所知,迄今发表的数据均是用常规方法(金属还原真空抽取法)获得的,样品用量很大(>1g)。Deloule *et al.* (1991a)对夏威夷幔源包体中的角闪石、Graham *et al.* (1994)对南非金伯利岩中橄榄岩包体的角闪石、Wagner *et al.* (1996)对摩洛哥幔源角闪石和云母的离子探针微区

* 本研究受国家自然科学基金(49803002)资助。

第一作者简介:夏群科,男,1972年生,博士,地球化学和矿物学专业。

(<30 μm)分析显示,地幔矿物可能存在微尺度(同一颗粒内部毫米或亚毫米量级上)的氢同位素不均一性。因此,样品用量大的常规法得到的就有可能是混合组成,其指示意义不明确。

本文利用新近发展起来的离子探针微区技术对来自河北汉诺坝新生代玄武岩中的3个单斜辉石巨晶进行了氢同位素分析,揭示了同一样品内部存在的微尺度不均一性,并讨论了引起不均一性的可能原因。

2 样品和分析方法

3个样品(标识为HNBH1,HNBH2,HNBH3)均为普通辉石质单斜辉石巨晶,产自新生代碱性玄武岩中,与岩石包体(橄榄岩以及非橄榄岩)和其它矿物巨晶(歪长石、石榴石等)共生。直径均大于2cm,镜下见(110)解理,未见环带结构。对汉诺坝的单斜辉石巨晶(包括本文的样品),已进行过较为详细的地球化学工作,从主要元素、稀土元素、微量元素和Sr-Nd同位素资料上来分析,这些巨晶是同一幔源玄武质母岩浆在高压下不同程度结晶分异的产物(陈道公等,1997)。对这3个样品还通过单晶傅立叶变换红外光谱技术进行了结构水的检测(夏群科等,1999),虽然由于实验过程中是用非偏振光对非定向晶片进行观察,因而不能给出准确的水含量,但红外光谱的结果确定无疑地表明这些单斜辉石巨晶均含有结构水,以OH的形式存在。

离子探针测定单斜辉石中氢同位素组成的原理和步骤与测定角闪石和云母是基本相同的(Deloule *et al.*, 1991 a, b);通过一系列的标样来标定化学成分与仪器D/H分馏系

数(真实的D/H值和离子探针测定的D/H值之间的差异)的相关性,然后通过被测样品的离子探针测定的D/H值和仪器分馏系数来得到其真实的D/H值,最后换算成相对于SMOW的千分值形式(δD)。关于方法的详细描述(包括标样的数据、具体的测定步骤和仪器的状态控制、精度的影响因素等)将另文发表。

选择3个巨晶的中心新鲜部分,用环氧树脂将它们与标样一起固定住,然后单面抛光(露出巨晶和标样),并在表面镀金,置于离子探针下选择无包裹体、无其它杂质的干净区域进行测定。本次实验的条件简述如下: Cameca ims 1270; 原始离子为负氧离子,收集二次正离子; 质量分辨2000; 电子倍增管计数; 单接收器; 探测域20~30 μm 。为排除吸附水的干扰,降低本底,样品和离子探针均在120C下烘烤几小时,并在实验过程中使用液氮冷阱。标样在本文样品测试前后均进行了测定。从标样和本文样品D/H比值的重复测定情况,结合仪器分馏校正引起的误差来看,氢同位素比值的测定误差好于 $\pm 15\%$ ($\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$)。

3 结果和讨论

汉诺坝单斜辉石巨晶的离子探针分析结果列于表1。HNBH3的4个点跨度约为2mm, δD 基本接近: -65% ~- 78% ,在误差范围内与HNBH2的 δD (-92%)一致; HNBH1的4个点跨度也在2mm左右,但 δD 变化却达到了60%(-41% ~- 102%),远远超出了误差范围,表现出明显的微尺度不均一性(图1)。

表1 汉诺坝单斜辉石巨晶的氢同位素组成

Table 1 Hydrogen isotopic compositions of clinopyroxene megacrysts from Hannuoba

样品	测定点	X (μm)	Y (μm)	IsH (cps/nA)	D/H ($\times 10^{-6}$)	\pm	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ ($\%$)
HNBH1	1	1080	2165	19368	106.70	2.20	-50
	2	1080	1165	18221	108.00	2.00	-41
	3	1580	1165	18376	104.70	1.90	-63
	4	1480	50	20274	98.52	2.10	-102
HNBH2	1	-1200	750	16585	96.80	1.20	-92
HNBH3	1	970	-2000	13497	102.10	2.20	-78
	2	1170	-2050	19688	102.10	1.80	-78
	3	1280	-2760	18218	104.10	1.80	-65
	4	1350	-3700	19861	102.40	1.80	-76

注: X,Y—测定点在离子探针下的坐标; IsH—H⁺计数与原始离子束强度的比值; D/H—离子探针测定值;

$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ ($\%$)—仪器分馏校正后的值

迄今为止,绝大多数地幔物质(包括玄武岩玻璃、幔源

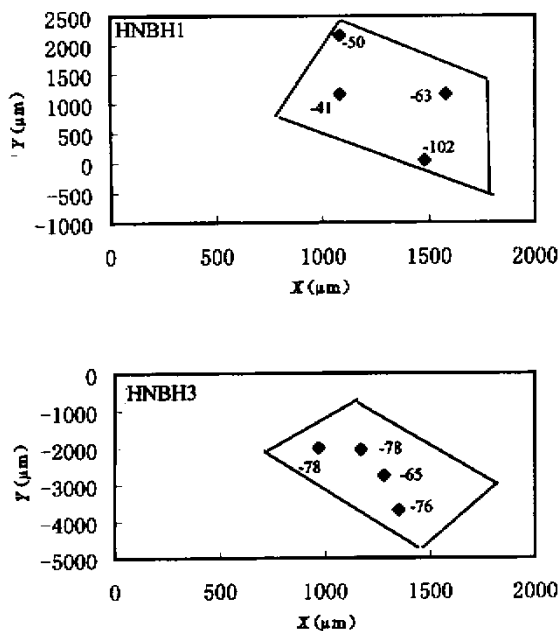


图1 HNBH1和HNBH2颗粒内的 δD 变化示意图
图内的方框示意样品的轮廓;数字为测定点的 δD 值

Fig. 1 δD variations in samples HNBH1 and HNBH3

角闪石和云母、幔源矿物中的流体包裹体等)的 δD 介于 -10% ~ -140% 之间(Kuroda *et al.*, 1977; Boettcher & O'Neil, 1980; Kyser & O'Neil, 1984; Deloule *et al.*, 1991a; Graham *et al.*, 1994; Wagner *et al.*, 1996; Xia *et al.*, 1999),根据金伯利岩中的原生云母、新鲜的海洋玄武岩以及地幔橄榄石中流体包裹体的资料,目前被普遍接受的原始地幔氢同位素组成为 $\delta D = -60\%$ ~ -90% 。可以看出, HNBH2和HNBH3的 δD 基本落在原始地幔值范围内,而HNBH1既有高于这个范围的值,也有低于这个范围的值。

3个巨晶9个测定点中,除HNBH2的1个点和HNBH3第1点的氢离子强度(I_{sH} ,为氢离子计数与原始离子束强度之间的比值,代表样品中H含量的相对大小)偏低外(16585 cps/nA和13497 cps/nA),其余7个点的值基本一致(18218~20274 cps/nA)。无论是不同样品之间还是同一样品内部, δD 与 I_{sH} 之间不存在相关性,这与夏威夷角闪石(Deloule *et al.*, 1991a)和摩洛哥角闪石及云母(Wagner *et al.*, 1996)的情况相似。这说明 δD 的变化不是单斜辉石巨晶形成后的脱氢作用或者后期热液蚀变造成的,否则的话,我们应该能观察到 δD 与 I_{sH} 的相关性。因此,汉诺坝单斜辉石巨晶的 δD 变化记录的是其在地幔源区时的原始值。

含水矿物的资料显示,矿物之间化学组成的差异会引起一定的氢同位素分馏(Suzuoki & Epstein, 1976)。对本文样品进行的多点电子探针分析表明同一巨晶内部组成是均一的,这与世界其它产地碱性玄武岩中单斜辉石巨晶的情况相同

(Dobosi & Jenner, 1999; Shaw & Eyzaguirre, 2000),因此HNBH1中 δD 的变化不是由于化学成分的差异引起的。

由此可见,单斜辉石巨晶所表现出的 δD 变化应该是来自玄武质母岩浆的。母岩浆何以会具有变化的氢同位素组成呢?

地幔矿物(包括含水矿物和名义上的无水矿物)中的氢以 OH^- 的形式存在;熔体中的氢可以以 OH^- 和 H_2O 两种形式存在,相对含量与总含水量、温度、冷却速率、熔体成分等多种因素有关,对典型的幔源玄武质熔体来说,总含水量低($<1wt. \% H_2O$),氢也主要以 OH^- 的形式存在(参照Ihinger *et al.*, 1999)。由于氢的赋存形式相同,再加上地幔高温的影响,矿物与矿物之间以及矿物与熔体之间的氢同位素分馏都很小,它们之间的分馏应该不会造成地幔岩浆大的 δD 变化。

最有可能造成地幔内岩浆 δD 较大变化的原因是岩浆去气过程中气相与熔体之间的氢同位素分馏。实验结果显示,即使在地幔高温下,水蒸气与熔体之间的氢同位素分馏也可以达到40%以上(正值)(Dobson *et al.*, 1989; Pineau *et al.*, 1998);还原性气体(H_2, CH_4, H_2S 等)与熔体之间的分馏更大,会达到 -150% 以下(负值)(参照Taylor, 1986和Horibe & Craig, 1995)。假设地幔岩石由于部分熔融作用形成了硅酸盐岩浆,在其后的某个阶段,由于某种原因(比如压力的变化或氧化还原反应)使得溶解其中的挥发分逃逸出来,即发生“去气作用”,逃逸出来的气体就有两种可能的情况:(1)以气体 H_2O 的形式;(2)以还原性气体(H_2, CH_4, H_2S 等)的形式。对第1种情况来说,由于水蒸气与熔体之间的分馏是正的,那么随着去气作用的进行,剩余岩浆的 δD 将逐渐向低值演化,从岩浆中结晶出来的矿物遵循同样的 δD 变化趋势;对第2种情况来说,由于还原性气体与熔体之间的分馏是负的,那么随着去气作用的进行,剩余岩浆以及从岩浆中结晶出来的矿物的 δD 将逐渐向高值演化。如果汉诺坝单斜辉石巨晶及其母岩浆的 δD 变化是由于上述的去气作用引起的,那么又可能有三种情况:(1)最初的母岩浆具有原始的地幔氢同位素组成(正如HNBH2和HNBH3所表现的),那么HNBH1既有高于原始地幔的值又有低于原始地幔的值就表明两种去气方式都发生了,但目前的数据无法确定两种去气方式发生的先后顺序和相对程度;(2)最初母岩浆的 δD 高于HNBH1的第2点(-41%),那么汉诺坝单斜辉石巨晶的 δD 变化就表明是第1种去气方式(H_2O 逃逸)在起作用;(3)最初母岩浆的 δD 低于HNBH1的第4点(-102%),那么汉诺坝单斜辉石巨晶的 δD 变化就表明是第2种去气方式(还原性气体逃逸)在起作用。

参照D-H扩散实验的结果(Hercule & Ingrin, 1999)来看,汉诺坝单斜辉石巨晶要在2mm的范围内保存60%的 δD 变化,它们必须在形成后很短的时间范围内(不超过几百天)即被寄主岩浆快速带至了地表并经历了快速的淬火,否则的话,不均一性将会由于扩散再平衡而被抹去。换言之,寄主岩

浆的喷发发生在巨晶形成后不久。

4 结论

(1) 汉诺坝单斜辉石巨晶表现出同一颗粒内部微尺度的氢同位素不均一性, 2mm 范围内 δD 的变化达到 60‰。从 δD 和氢离子强度的关系以及巨晶内部化学成分的不均一性来看, 巨晶的氢同位素不均一性继承自母岩浆。

(2) 母岩浆的氢同位素变化可能与去气作用有关。

(3) 寄主岩浆的喷发发生在巨晶形成后不久。

致谢 感谢郑永飞教授审阅初稿并提出宝贵意见

References

- Bell DR, Rossman GR. 1992. Water in the earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391—1397
- Boettcher AL, O'Neil JR. 1980. Stable isotope, chemical and petrographic studies of high pressure amphiboles and micas: evidence for metasomatism in the mantle source regions of alkali basalts and kimberlites. *Am. J. Sci.*, 280 A: 594—621
- Chen DG, Xia QK, Zhi XC. 1997. Geochemistry of mineral megacrysts from Cenozoic basalts of eastern China. *Acta Geoscientia Sinica*, 18(3): 299—305 (in Chinese with English abstract)
- Deloule E, Albarede F, Sheppard SMF. 1991a. Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 105: 543—553
- Deloule E, France-Lanord C, Albarede F. 1991b. D/H analysis of minerals by ion probe. In: Taylor HP, O'Neil JR, Kaplan IR (eds.), *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*. The Geochemical Society, Special Publication No. 3, 53—62
- Dobson PF, Epstein S, Stolper EM. 1989. Hydrogen isotope fractionation between coexisting vapor and silicate glasses and melts at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2723—2730
- Dodosi G, Jenner GA. 1999. Petrologic implications of trace element variation in clinopyroxene megacrysts from the Nograd volcanic province, north Hungary: a study by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Lithos*, 46: 731—749
- Dyar DM, Martin SV, Mackwell SJ, Carpenter S, Grant CA, McGuire AV. 1996. Crystal chemistry of Fe^{3+} , H^+ and D/H in mantle-derived augite from Dish Hill: Implications for alteration during transport. In: Dyar MD, McCammon C, Schaefer MW, eds. *Mineral Spectroscopy: A tribute to Rogers G Burns*, The Geochemical Society, Special Publication No. 5, 287—301
- Graham CM, Kinny PD, Harte B, Valley J. 1994. The nature and scale of stable isotope disequilibrium in the mantle: Ion and laser microprobe evidence. *Mineral Mag.*, 58A: 345—346
- Hercule S, Ingrin J. 1999. Hydrogen in diopside: Diffusion, kinetics of extraction-incorporation and solubility. *Am. Mineral.*, 84: 1577—1587
- Horibe Y, Craig H. 1995. D/H fractionation in the system methane-hydrogen-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(24): 5209—5217
- Ihinger PD, Bell DR. 1991. The isotopic composition of hydrogen in nominally anhydrous mantle minerals. *EOS Trans. Am. Geophys. Union*, 72: 537
- Ihinger PD, Zhang YX, Stolper EM. 1999. The speciation of dissolved water in rhyolitic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(21): 3567—3578
- Ingrin J, Skogby H. 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper mantle minerals: Concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.*, 2000, 12: 543—570
- Kuroda Y, Suzuoki T, Matsuo S. 1977. Hydrogen isotope composition of deep-seated water. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 60: 311—315
- Kyser TK, O'Neil JR. 1984. Hydrogen isotopes systematics of sub-marine basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2123—2133
- Pineau F, Shilobreeva S, Kadik A, Javoy M. 1998. Water solubility and D/H fractionation in the system basaltic andesite- H_2O at 1250°C and between 0.5 and 3 kbars. *Chem. Geol.*, 147: 173—184
- Shaw CSJ, Eyzaguirre J. 2000. Origin of megacrysts in the mafic alkaline lavas of the West Eifel volcanic field, Germany. *Lithos*, 50: 75—95
- Suzuoki T, Epstein S. 1976. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1229—1240
- Taylor BE. 1986. Isotopic variation of C, H and S. In: Valley JW, Taylor HP, O'Neil JR (eds.), *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Mineral. Soc. Am., 2: 185—225
- Wagner C, Deloule E, Mokhtari A. 1996. Richterite-bearing peridotites and MARID-type inclusions in lavas from North Eastern Morocco: mineralogy and D/H isotopic studies. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 124: 406—421
- Xia QK, Chen DG, Deloule E, Zhi XC. 1998. Hydrogen isotope composition of mantle-derived megacrysts from eastern China. *Chinese Science Bulletin*, 43 (Supplement): 146
- Xia QK, Chen DG, Deloule E, Zhi XC. 1999. Hydrogen isotope compositions of mantle-derived amphibole megacrysts from Qilin, Guangdong and its tectonic significance. *Chinese Science Bulletin*, 44(5): 474—477
- Xia QK, Chen DG, Guo LH, Zhi XC. 1999. Structural water in mantle-derived clinopyroxene megacrysts from Hannuoba: FTIR investigations. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(2): 161—165 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈道公, 夏群科, 支霞臣. 1997. 中国东部新生代玄武岩中巨晶矿物的地球化学. *地球学报*, 18(3): 299—305
- 夏群科, 陈道公, 郭立鹤, 支霞臣. 1999. 汉诺坝幔源单斜辉石巨晶中的微量结构水: 红外光谱观察. *矿物学报*, 19(2): 161—165