

地幔流体作用——地幔捕虏体中流体包裹体的研究

刘丛强, 苏根利, 李和平, 黄智龙

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:被碱性玄武岩和金伯利岩带到地表的地幔捕虏体是认识地球深部信息的窗口, 是人们能够直接观察到的一种上地幔样品, 其矿物中流体包裹体的存在提供了上地幔流体活动的直接证据。流体/地幔矿物之间元素的分配对约束地幔交代过程中流体相的作用和上地幔流体的组成, 揭示俯冲带壳幔物质的再循环过程, 解释岛弧玄武岩高场强元素亏损的原因有重要意义。文章对近年来有关地幔捕虏体中流体包裹体的研究进行了评述, 并结合近年来流体/地幔矿物之间元素分配的高温高压实验研究讨论了流体在地幔中的重要作用。

关键词:地幔捕虏体; 流体包裹体; 元素分配与迁移

中图分类号: P59; P575 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2321(2001)03-0083-11

各种证据表明流体在上地幔广泛存在^[1-5], 它影响着地幔岩石的熔融^[6]、矿物的相变^[7]和地幔的流变性质^[8]。流体同时是地幔物质迁移的介质^[9], 它对造成地幔微量元素的丰度和比值的不均一性^[10]、携带俯冲板块内的物质进入岛弧熔岩的地幔源区^[11]起着重要作用。富挥发份的流体是幔源岩浆源区的重要组成部分, 对这种流体的性质和组成的约束来自不同的方法, 包括对未脱气原生熔岩的化学分析^[12-14], 上地幔矿物中流体包裹体的分析^[15-17], 以及地幔包体中含挥发份矿物相组成的分析^[18-20]。这些研究表明 H₂O, CO₂, S, Cl, F 是主要的流体组成。有关地幔岩石的许多研究证实富挥发份流体是地幔交代和物质迁移的介质, 如地幔岩石微量元素的富集一般伴随着挥发份含量的增多, 特别与含水相的存在有密切的关系^[21-23]。此外, 大洋和大陆环境产出的幔源熔岩所具有的许多不同的化学和同位素特征, 都是由富集微量元素和富含流体的地幔源区内的熔体产生形成的^[22-25]。来源于俯冲板块中沉积物和蚀变洋壳的流体可以进入岛弧下部的地幔中, 并把板块内的物质带入岛弧熔岩的地幔源区^[26-27]。

被碱性玄武岩和金伯利岩带到地表的地幔捕虏体是认识地球深部信息的窗口, 是人们能够直接观察到的一种上地幔样品。通过对地幔捕虏体的系统岩石学研究, 并结合地球化学、地球物理、矿物物理、岩石物理化学及高温高压实验结果, 能够确定上地幔的物质组成、物理化学状态、物质运动信息、上地幔在空间上的不均一性及随时间演化发生在上地幔中的深部地质作用(地幔对流、相转变、交代作用、壳幔混合作用、岩浆的产生和地幔岩变质变形等)。如果没有地幔捕虏体的存在, 我们对下地壳和上地幔的认识将局限于从地球物理性质和测量间接证据的模型得出的推断。地幔捕虏体矿物中流体包裹体的存在提供了上地幔流体活动的直接证据。自从 Rodder^[28]最先研究了玄武岩中含橄榄石结核和斑晶中的流体包裹体以来, 如今已经获得了大量的幔源镁质岩石中超镁质捕虏体的流体包裹体数据。到20世纪90年代早期, 已经对世界范围内大约100个地点的地幔捕虏体的流体包裹体进行了研究(Roedder, 1994), 而最近几年的研究又有增加。通过对地幔捕虏体矿物中流体包裹体的研究加深了人们对地幔中流体的组成和状态以及流体参与的地幔作用(地幔交代、部分熔融和岩浆的产生)和壳幔物质再循环的了解。

收稿日期: 2001-09-27

基金项目: 国家科学技术部攀登计划预选项目(95-预-39); 杰出青年基金项目(49625304)

作者简介: 刘丛强(1955-), 男, 研究员, 地球化学专业, 国家科学技术部攀登计划预选项目(95-预-39)首席科学家。

1 幔源物质中的挥发份

所有在地表出露的地幔物质, 无论是固体还是

流体,几乎都含有 H、C、S 和其它的挥发份。一些超镁质结核含金云母和少量的角闪石,甚至一些化学式不含挥发份的矿物如辉石、橄榄石、石榴石等在结构中也含一定量的挥发份。有的金伯利岩含碳酸盐矿物并广泛发育蛇纹石化,在一些超镁质结核和金伯利岩中存在石墨和硫化物。尽管蛇纹石和至少部分碳酸盐、金云母、硫化物和石墨代表了先前存在物质的蚀变,但蚀变发生在不确定的深度上,可能参加蚀变的一些或甚至大部分挥发份也来自原始固体物质生成的深度。另外,所有的岩浆都含挥发份,特别是 H₂O、CO₂,它们对约束部分熔融的特征和规模起着重要作用。Wyllie^[2]在讨论金伯利岩的成因时,通过橄榄岩-CO₂-H₂O 体系的熔融关系,认为深部微小的热扰动会引起 C-H-O 组成的还原气体的释放,这些挥发份会促进大规模的部分熔融,并最终导致金伯利岩岩浆的喷发。Matsuo^[3]评述了各种挥发份种类的 C、H、O、N 同位素特征。最近有许多研究讨论了 H₂O 和 CO₂ 对地幔熔融和熔体组成的影响,一般都认为这两种挥发份会产生不同的结果:富 CO₂ 流体参与了金伯利岩和碳酸岩的形成,而水比 CO₂ 更易溶解在硅酸盐熔体中,因此熔体的形成会使 CO₂ 以固体碳酸盐或在小于 2 GPa 下以气相形式分离。富水熔体的结晶会释放出水流体,而这些水流体会作为交代地幔岩石的介质。

与 H₂O 和 CO₂ 相比,对地幔物质中 S 的特征的研究较少,部分原因可能是 S 不容易从硅酸盐相中分离出来。从地幔物质中形成和再活化硫化物的交代蚀变比较普遍这一事实可以推断一些 S 发生了运移。Wendlandt^[4]在小于 3 GPa 下实验研究了玄武岩和安山岩熔体中硫化物的饱和度,表明 S 在硅酸盐熔体中的溶解度与压力具有很强的负相关,因此当源区饱和硫化物的岩浆喷出时硫化物的含量可能很少。这些结果表明玄武岩是不饱和硫化物熔体的,但许多玄武岩常含不混溶的硫化物小滴,揭示了玄武岩曾经是饱和硫化物的,在早期的晶体中也以硫化物包裹体的形式捕获了这些硫化物小滴。

在地幔物质中也存在少量的 F 和 Cl,并在晚期的交代流体中富集。Smith 等^[5]从金伯利岩中的亏损粗粒石榴石二辉橄榄岩中捕虏体中具原生结构的金云母中发现了质量分数为 0.43% 的 F 和 0.08% 的 Cl,这些地幔物质中的磷灰石是氟磷灰石,少数所含的 Cl 达 1%。

虽然地幔物质中惰性气体的含量很少,但深部

来源地幔物质的 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe 同位素研究对了解地球深部的作用具有特别的意义。这些气体在超镁质捕虏体的 CO₂ 包裹体中的浓度较高,但在固体样品中则很少。地幔样品中的惰性气体有以下 5 个来源:①地球未脱气部分的原始气体;②由已耗尽的¹³⁰I 和²⁴⁴Pu 放射性形成的未脱气的¹³⁰Xe 和¹³⁶Xe;③由 U、Th、K 连续衰变形成的放射性成因气体;④核反应的产物;⑤现代和古代的大气圈和水圈。

2 地幔岩捕虏体矿物中流体包裹体的产状特征

地幔捕虏体是一种“变质岩”,其矿物包裹体中所含的所有流体都是从上地幔到出露地表的过程中存在的残余流体相。那些最初提出的区分岩浆岩和热液脉体主矿物中原生、准次生和次生包裹体的经典判别法则在地幔捕虏体中可能不适用。与大多数的变质岩一样,地幔捕虏体中的流体包裹体很少独立或成群产出,大多数流体包裹体沿闭合的裂隙形迹分布,因此地幔捕虏体矿物中的大多数流体包裹体具有次生特征,这也是与金刚石中流体包裹体的一个区别,但这并不意味着这些包裹体的物质也是次生的。Schiano 等^[6]和 Schiano 与 Colcechiatti^[7]报道了低压地幔捕虏体中橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的流体和气体包裹体特征,发现包裹体沿裂隙面分布而具有次生特征,但流体包裹体与熔体包裹体密切联系在一起,表明富挥发份的熔体或流体是原始捕获的地幔物质。要弄清不同类型和不同时代流体包裹体与其主矿物之间的关系,就如同在地壳变质岩研究中常做的那样,需要细心观察裂隙形迹之间的穿插关系来确定局部的捕获顺序。

地幔捕虏体矿物中的流体包裹体很少大于 30 μm,通常都小于 5 μm,大多数小于 1 μm。地幔捕虏体矿物中的硅酸盐熔体包裹体的大小与流体包裹体具有相同的大小范围,但有的硅酸盐熔体包裹体则比较大(大于 100 μm)。地幔捕虏体中不同矿物所含的包裹体数量变化很大,达几个数量级。另外,地幔捕虏体矿物中包裹体的分布也是无规律的,例如在一些捕虏体中辉石含大量的包裹体,而橄榄石所含的包裹体很少,在另一些捕虏体中辉石所含的包裹体很少,而橄榄石所含的包裹体很多。

地幔捕虏体矿物中的多数流体包裹体都具有伸

展和爆裂特征。在上地幔时辉石和橄榄石中的流体包裹体具有与地幔温度压力条件平衡的密度, 但当捕虏体被热岩浆携带上升时, 由于向上运移的过程是接近等热的解压过程, 因此捕虏体矿物中的流体包裹体将会经历温度的初步升高和外压的降低, 从而导致流体包裹体过压的快速增加 ($\Delta p > 0$)。为了适应温度压力的变化, 大多数流体包裹体将伸展 (即在不损失物质的情况下物理体积增加) 或爆裂 (物质泄漏到周围), 来调节其内压使其符合围压, 这两个过程都减小了包裹体流体的密度。

世界范围内地幔捕虏体中流体包裹体的捕获压力最小大约都在 1 GPa 之上。Schiano 等^[32]和 Schiano 与 Clocciatti^[33]报道了地幔岩包体中橄榄石、单斜辉石和斜方辉石的流体和气体包裹体。虽然包裹体沿闭合裂隙面被捕获而具有次生特征, 但流体包裹体与熔体包裹体紧密联合表明含挥发份的熔体和流体是原始捕获的物质。在 1 250 °C 下最小的捕获压力是 1.25 GPa^[32], 这完全对应地幔条件, 这些包裹体为观察地幔流体提供了一些信息。包裹体的主要元素以高 Si, Al, K 含量为特征。除了 Al 的含量较高例外, Schiano 等^[33]所描述的熔体包裹体的组成与纤维金刚石富硅端员的趋势近似。考虑到流体的成因, 由于包裹体具有较高含量的主元素和挥发份, Schiano 等^[32]排除了无水部分熔融。流体包裹体被认为是由岩石圈中迁移的交代熔体相产生的, 流体能在更高的压力大约 5 GPa 下存在^[33]。

3 地幔捕虏体中流体包裹体的挥发份组成

对地幔包体中流体包裹体的分析表明, CO₂ 和 H₂O 是流体的主要成分, 除此之外还发现了少量的 He, N₂, Ar, H₂S, SO₂。

3.1 CO₂

从世界范围内地幔捕虏体中发现的流体包裹体几乎都是含 CO₂ 的, 它是大多数地幔捕虏体矿物中唯一或占绝对数量的流体种类, 因此在很长一段时间内人们都以为地幔是无水的。CO₂ 流体包裹体广泛存在于洋岛、会聚板块边缘和大陆内部各种背景中的地幔捕虏体矿物中。多数捕虏体都有很宽的 CO₂ 密度, 有时从 CO₂ 三相点的密度 (1.18 g/cm³) 变化到低于临界点的密度 (0.47 g/cm³)。事实上只有少数的捕虏体中流体包裹体的密度能反映地幔中

的捕获过程, 大多数包裹体在上升到地表时都经历了几个捕获后的改变。上升时内压的增加使包裹体伸展或爆裂, 从而引起包裹体密度的变化。实验证据也表明, 流体包裹体的内压在超过几百个 MPa 时就会发生爆裂。含 CO₂ 流体包裹体的天然橄榄石和辉石的实验研究表明, 包裹体物质在 5~7 GPa 之上从 CO₂ 流体转变成碳酸盐, 又在 7 GPa 之上转变成高压流体相。Rosenbaum 等^[34]分析了各种橄榄岩包体矿物包裹体中流体的不相容元素组成, 发现流体都含有大量的碱性元素、Ba, U, Th, Pb, Sr, Nd, 富 CO₂ 流体与贫 CO₂ 熔体相比除了 K 和 Ba 的含量有区别外, 其它不相容元素的组成都是近似的。另外, 除了 K 的含量例外, 流体的微量元素组成接近碳酸岩和金伯利岩的组成。

3.2 H₂O

水是地幔捕虏体流体包裹体中难以被发现或发现很少的组分, 是流体包裹体的稀有组分, 一是因为它难以观察, 由于它会湿润包裹体空穴的壁, 通常少量的水用肉眼检测不到; 二是因为它在地幔中或喷出期间与主矿物反应, 如橄榄石和辉石作为流体包裹体的寄主相不同于石英, 在局部水化反应中 (形成角闪石和层状硅酸盐) 能够使流体包裹体中的水亏损。地幔捕虏体中大多数包裹体缺乏自由水的存在, 但并不意味着上地幔是无水的; 一方面是由于在上地幔区域水能优先分配到含水矿物角闪石和金云母中, 另一方面由于水化反应也可以使水从捕获的流体中移走。如今从地幔捕虏体中发现的以水为主的流体包裹体仍比较少, 有两个例子, 即日本 Ichinomegata 和菲律宾岛弧的 Batan 捕虏体, 它们都出于活动的俯冲带背景中。Trial 等^[35]从日本 Ichinomegata 捕虏体中发现了以水为主的 CO₂-H₂O 的流体包裹体, Schiano 等^[38]从菲律宾岛弧 Batan 捕虏体中发现了由 H₂O+硅酸盐玻璃±含水子矿物 (金云母、角闪石) 组成的流体包裹体。Ichinomegata 捕虏体不同于其它地幔捕虏体, 它不仅是由玄武岩携带上来的, 也存在于安山岩中。在意大利的 Vesuvius 柱状喷出物中的超镁质结核中也发现了含水的流体包裹体, 但这些结核是亚岩浆房中聚集产物, 而不是地幔捕虏体^[39]。

Andersen 等^[40]报道了澳大利亚东南的 Bullenmerri 和 Gnotuk 小火山口捕虏体中橄榄石和辉石的流体包裹体中 H₂O 和 Cl 曾经存在的间接证据。这些捕虏体中流体包裹体中的流体种类主要是

CO₂, 包裹体的光学显微镜和扫描电子显微镜图像表明, 复杂的初始流体与所寄生的辉石或橄榄石之间的反应形成了含碳酸盐和含氯角闪石的固体产物。这些地方的一些捕虏体呈晶洞状结构, 角闪石和石榴石伸入隙间空穴中, 表明含水流体是地幔高压相组合中一个有机组成部分, 而不是与晚期地壳水流体相互作用的结果。在地幔背景中, 流体与包裹体壁之间的反应使得水从包裹体流体中移走, 因而从这些包裹体中发现的纯 CO₂ 流体是反应的残余流体。根据下列矿物反应: 无水寄主矿物 + H₂O + CO₂ = 角闪石 + 碳酸盐, 可以推断出水的上限摩尔分数为 15%, 这个反应的化学计量数可以通过对包裹体矿物的扫描电子显微镜观察和半定量的能散射线谱仪 (EDS) 的分析来推断。高水含量与发现的残留 CO₂ 包裹体的最大密度 1.18 g/cm³ 不一致, Andersen^[41] 认为先前存在少量的 CO, 也通过与流体包裹体壁的反应而移走, 但证据比先前水的存在证据更少。

3.3 甲烷

甲烷 (和较高级的烃类) 在还原条件和很高的温度下能稳定存在, 在地幔中具有重要意义。Gold^[41] 提出了大量烃类沿深部断裂或裂隙 (如陨石冲击形成的构造) 从地幔迁移到地壳储气构造中的可能性。如果真是这样, 地球深部甲烷将会对地球的烃储量和全球的经济具有重大意义。除了在金刚石中发现了较多的含甲烷的流体包裹体以外, 如今还没有发现含达可检测含量甲烷的地幔捕虏体。这可能是由于流体包裹体受捕获后的改造, 或者只是因为镁质岩浆的地幔源区甲烷根本就不存在。

3.4 氮

N₂ 是除了 CO₂ 和水以外惟一能在地幔捕虏体的流体包裹体中大量存在的种类。尽管氮在大气圈、生物圈和沉积岩中都很富集, 但全球氮的最大储库是地幔, 估计最大质量分数约为 14 · 10⁻⁶¹ [42]。镁质岩浆代表的部分上地幔氮的浓度低于平均地幔, 是由于地球早期的脱气作用和后期岩浆事件的影响。Huraiova 等^[43] 首先报道了少量 N₂ 的直接测量, 在 Slovakia 的 Filakovske Sovace 捕虏体和巨晶中 CO₂ 为主的碳质流体中, N₂ 的摩尔分数达到 0.14% ~ 0.38%。Andersen 等^[41] 第一次报道了 Canary 岛 Lanzarote 捕虏体中尖晶石和橄榄石中纯 N₂ 和 CO₂-N₂ 混合物包裹体, 在这些捕虏体中 N₂ 的组成从 0 连续变化到 100%。在 Lanzarote 的捕虏

体中氮是重要的流体种类, 是由于交代作用使得下伏富集的未脱气的地幔释放出大量的原始氮进入上地幔, 或是因为沉积物中生物结合的氮通过俯冲进入上地幔造成的。在合适的物理条件下 (高水活度、低氧逸度), 在矿物结合的铵存在于俯冲带较大的深度时, 又可重新结合到地幔橄榄岩含挥发份的矿物中。在水存在的条件下, 或在含水矿物稳定的条件下, 氮一般被分配到固体中, 这可以解释全球上地幔捕虏体包裹体中 N₂ 缺乏的原因。由于交代硅酸盐熔体的富 CO₂ 流体的加入, 硅酸盐矿物中以铵结合的氮在水活度降低时可以有效地释放出来。

3.5 惰性气体

正如 He 和 Ar 能提供地球脱气历史独特信息一样, 地幔捕虏体流体包裹体中的惰性气体对了解地幔在整个地质时代中的挥发份负荷和演化具有重大意义。因此, 在这个领域进行了大量的研究, 已发表了许多地幔捕虏体惰性气体的同位素数据。高 ³He 特征指示着来源于未脱气原始深部地幔储库。大量的研究表明惰性气体在一些地幔捕虏体的流体包裹体中是肯定存在的, 只是含量变化较大, 但即使少量惰性气体的存在就会对 CO₂ 的熔融和均一化温度有重要影响。

3.6 CO

在上地幔条件下, CO 是与地幔矿物平衡的 C-O-H 流体重要组分。还原碳质挥发份种类通过大量的氧逸度和水逸度的平衡关系互相联系, 并与 CO₂ 和水联系。一般在高温、低 f(O₂) 条件下还原的碳质挥发份能稳定存在。Bergman 和 Dubessy^[43] 利用拉曼探针在美国 Nevada 的地幔捕虏体的一条角闪石脉中检测到了 CO 的存在, 摩尔分数达到 8.5% ~ 12%。Huraiova 等^[41] 从 Slovakia 地幔捕虏体的流体包裹体中也发现了少量 CO 的存在, 同时还含少量的氮。

3.7 硫种类和金属硫化物熔体

Murck 等^[44] 在研究亚利桑那、夏威夷和德国地幔捕虏体中矿物流体包裹体时发现大部分流体包裹体都是纯的 CO₂, 但有些包裹体含少量的 (摩尔分数为 0.05 ~ 0.10) 的 SO₂、H₂S 或 C-O-S。Frezza^[47] 在 Tenerife 的尖晶石二辉橄榄岩和方辉橄榄岩捕虏体中发现高密度含碳酸盐的富 CO₂ 流体包裹体中有摩尔分数为 1% ~ 2% 的 SO₂ 存在, 这些富 CO₂ 流体包裹体在斜方辉石中呈簇或呈随机的定向排列产出。在一些地幔捕虏体中硫化物熔体包裹体和高密

度的 CO_2 共存, 明确揭示了硫在上地幔的重要性^[13, 15]。硫化物包裹体的产状证据和扫描电子显微镜图像表明包裹体形成于含 10% (质量分数) CO_2 的硫化物熔体包裹体的均一化捕获, 捕获后 CO_2 作为独立的流体相释放出来, 在固化硫化物熔体的外壳中形成 CO_2 气泡。Canary 岛尖晶石方辉橄榄岩、二辉橄榄岩和纯橄岩捕虏体含球状的硫化物包裹体, 这些包裹体在残碎斑晶中呈分散的包裹体(原生的)和次生的包裹体排列存在, 在新生变晶中呈原生包裹体存在^[30]。硫化物也与硅酸盐玻璃和多相包裹体中的其它相共存, 表明地幔中曾经存在富硫的硅酸盐熔体。硫化物熔体通常呈球泡在硅酸盐熔体中产出。菲律宾岛弧 Batan 捕虏体中新生变晶的包裹体组合具有特殊的意义。除了水流体和含水硅酸盐玻璃, 还含硫化物小滴, 说明曾经存在含水和硫化物的硅酸盐熔体, 在结晶期间 H_2O 和硫化物都是饱和的。

4 地幔捕虏体中流体包裹体的硅酸盐熔体

在多数地幔捕虏体中, CO_2 流体包裹体是所见到的惟一或占大多数的包裹体种类, 其它相包括硅酸盐玻璃、硫化物或固化的硫化物熔体, 以及偶然捕获的固体如尖晶石或碳酸盐。硅酸盐玻璃的组成从玄武质到硅质, 在上地幔捕虏体中常见以包裹体或隙间玻璃胞存在。含硅质玻璃的捕虏体包括大陆、大洋和岛弧构造环境下的无水 and 含水的尖晶石方辉橄榄岩、二辉橄榄岩和纯橄岩。硅质玻璃一般在残斑晶中形成次生的包裹体形迹, 或在新生变晶形成原生的包裹体。一些包裹体中只含玻璃, 而另一些硅质玻璃与 CO_2 或子矿物共存。Schiano 等^[38] 在地幔捕虏体中发现了由硅酸盐玻璃、 H_2O 和含水子矿物(金云母、角闪石)组成的新生变晶中的原生包裹体, 硅酸盐玻璃包裹体的均一温度大约在 920°C。

流体包裹体中的挥发份经常与熔体有密切的关系, 包裹体一般具有部分爆裂和退火特征。包裹体中的固体物质一般有碱质硅酸盐玻璃、角闪石、碳酸盐等。一系列的实验表明在不同条件下地幔岩通过部分熔融可以产生玄武岩熔体, 但地幔捕虏体中硅质玻璃的成因确实一个争论不休的焦点问题, 解释硅质玻璃成因的说法很多, 包括: (1) 由于捕虏体上升到地表期间的解压过程, 角闪石分解产物受到周

围熔岩的加热而熔融; (2) 独立熔体的不混溶分离成共存的硅质和碳酸盐熔体; (3) 俯冲地壳小规模熔融以后, 熔体进入火山岛弧的亏损上覆地幔楔; (4) 运移的交代熔体相的渗透在成因上与地幔岩无关; (5) 渗透的玄武岩熔体与橄榄岩围岩的反应形成了硅质残余熔体; (6) 碱质碳酸盐熔体与地幔矿物之间的交代反应; (7) 角闪石和金云母的分解产物的就位熔融; (8) 单斜辉石+尖晶石=角闪石的就位熔融; (9) 由于与运移流体反应, 单斜辉石和尖晶石的就位熔融远离平衡; (10) 受碳酸盐熔体交代的橄榄岩的部分熔融。有大量的证据表明硅质熔体形成于地幔深度, 不代表向地表运移期间发生的作用。如根据多相包裹体均一化温度和与硅酸盐熔体有密切关系的 CO_2 包裹体的微温计的 $p-T$ 确定表明, 硅质熔体是在地幔深度下捕获的。最近对非常小规模的就位部分熔融的实验研究可能说明, 玄武岩熔体的渗透和与地幔橄榄岩之间的反应是地幔中硅质熔体形成的最可能模型。

5 金刚石中的流体包裹体

金刚石以其力学强度和化学惰性使其成为将流体带到地表的最好物质。金刚石及其包裹体的研究是一个独立的领域, 它对我们了解上地幔下部的流体活动有重要意义。对金刚石的研究有其独特的技术, 不同于上地幔捕虏体中橄榄石、辉石和其它成岩矿物中流体和玻璃包裹体的研究。

5.1 金刚石中的固体矿物包裹体

金刚石远不是单纯的 C, 它一般含有各种不同类型、大小和浓度的杂质。近年来对金刚石中的固体矿物包裹体进行了大量的研究, 这些包裹体虽然是固体, 但它们为约束地幔的矿物和化学组成, 揭示金刚石形成的不同背景和地幔中流体与地幔物质之间相互作用提供了有效的手段。

金刚石中的同生矿物包裹体可以分为两组, 一组是超镁质的橄榄岩矿物, 包括橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和镁铝榴石; 另一组是榴辉岩矿物, 包括绿辉石、石榴石、金红石、柯石英。金刚石中橄榄岩的亚钙石榴石包裹体的微量元素丰度模式揭示了与富碱流体或熔体之间的交代作用^[31]。Shimizu 和 Richardson^[52] 断定石榴石的稀土模式、低 Ti 含量和可变化的 Cr 含量与橄榄岩石榴石和硅酸盐或碳酸盐液体之间的简单平衡关系是不协调的。大多数的

亚钙石榴石富集 Sr 和 LREE, 亏损 Ca, Ti, Y, Zr, 这和单个交代事件不一致^[51]。橄榄岩金刚石包裹体中的斜方辉石也是低 Ti, Zr, Sr, 可以排除与捕获流体之间的平衡关系。对橄榄岩环境成因的金刚石中流体的首次直接观察表明与纤维金刚石中捕获的流体不同而富水, KCl, Sr-和 Ba-碳酸盐。金刚石中榴辉岩单斜辉石富 K, Sr, Zr, Ti, Rb, Pb, U。假定碳酸盐熔体/橄榄岩单斜辉石之间的分配系数也能用于榴辉岩单斜辉石, 就可以把金刚石中榴辉岩单斜辉石的组成与据所捕获的碳酸盐流体平衡所计算出的单斜辉石的组成进行比较。橄榄岩金刚石不与这种流体作用, 但受其它碳酸盐或水流体的影响。Wang 等^[52]通过测定来自中国东北金伯利岩筒中金刚石中的 6 个单斜辉石包裹体的主要元素和微量元素组成, 发现了很高的 $x(\text{Mg})/x(\text{Mg}+\text{Fe})$ 比值, 轻稀土强烈富集, 表明单斜辉石包裹体并不代表原始地幔单斜辉石的组成, 而是在进入金刚石以前由地幔橄榄岩和碳酸盐熔体之间的交代反应形成的。

5.2 金刚石中的挥发份

金刚石中的挥发份, 如 H, N, O 元素及 H_2O , CO 和 CO_2 以各种形式存在: ①置换结构; ②填隙结构; ③存在于金刚石内部的矿物或熔体包裹体中; ④作为实际的流体包裹体。现在还不能把从某一金刚石样品中获得的气体分析结果与这些可能的气体来源联系起来。许多文献报道了世界各地金刚石样品中气体的质量光谱分析, 给出了金刚石释放出气体的总定量分析。他们在真空下利用金刚石的高温石墨化(3 000 °C)和金刚石的冲击粉碎来释放出这些气体进行分析。在金刚石中所发现的流体种类包括 N_2 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO 和 CH_4 , 以及少量的 Ar, O_2 , 乙烯和其它的烃类、甲基和乙基乙醇、沥青。36 个天然金刚石样品中乙醇的体积分数为 0.6%。

5.3 金刚石中的流体包裹体

Chrenko 等^[54]首先发现了金刚石中的流体包裹体, 他们利用红外光谱在八面体金刚石的纤维薄膜中鉴别出了水和碳酸盐的存在。近年来对纤维状金刚石的研究取得了一些重要的进展。在世界上的大多数金刚石矿床中发现的纤维金刚石一般是立方晶体或作为八面体金刚石的薄膜, 当从中心切开时, 这种类型的金刚石具有纤维内部结构和微包裹体形成的云带, 包裹体一般含同生的高压地幔流体。在工业上纤维金刚石又被称作“立方”、“薄膜”、“外壳”或“圆粒”金刚石, 占矿井产量的一小部分(通常质量

分数小于 1%), 但在 Botswana 的 Jwaneng 矿山达 8%)。Orlov^[55]根据纤维金刚石的形态对纤维金刚石进行了描述、分类, 把它分为 III 型(立方形态)和 IV 型(薄膜)金刚石。

Navon^[56]研究了扎伊尔和博茨瓦那“立方”和“薄膜”金刚石微包裹体的组成和矿物学, 发现包裹体富 H_2O , CO_3^{2-} , SiO_2 , K_2O , CaO, FeO, 总组成类似钾质岩浆, 如金伯利岩和钾镁煌斑岩的组成, 但亏损 MgO, 极端富集 K_2O , 具有高 $w(\text{K}_2\text{O})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比值。IR 光谱研究揭示含水层状硅酸盐、碳酸盐和磷酸盐组成的矿物组合, 在许多情况下还存在 CO_2 分子。他认为流体包裹体的总组成代表了金刚石生长时捕获的富挥发份的流体或熔体。每一个包裹体除了挥发份外(水和 CO_2), 还含有子晶的多相组合(如碳酸盐, 石英)。对博茨瓦那纤维金刚石的 analysis 表明单个金刚石内流体的组成是一致^[56], 而不同金刚石之间流体的组成变化很大, 流体的组成在碳酸盐和水端元之间变化。对博茨瓦那金刚石流体包裹体微量元素的分析表明, 流体中不相容元素的浓度高于幔源岩石和熔体包裹体的浓度, 而相容元素的丰度接近初始地幔的丰度, 从富碳酸盐流体到水流体大多数微量元素的浓度要减小两个数量级^[56]。榴辉岩金刚石的碳同位素分布呈双峰, $\delta^{13}\text{C}$ 最大值分别为 $-11\text{‰} \sim -15\text{‰}$ 和 -5‰ , 前者代表八面体核具有很轻的 $\delta^{13}\text{C}$, 而后者代表形成于同位素均匀的流体中的纤维金刚石。

6 地幔流体的元素迁移能力

流体-矿物之间微量元素分配系数是衡量流体作为迁移介质能力的一个直接判据, 它在确定与地幔岩石共存的地幔流体的组成、认识元素在流体与矿物之间的分异过程和机理、揭示地幔岩石微量元素富集的地球化学特征等方面是一个必要的地球化学参数, 而且对解释不同构造背景中产出的幔源岩石的地球化学差异和成因也具有相当的重要性。利用分配系数可以建立以流体为介质的地幔中质量迁移的定量模型。近些年来已经报道了许多高温高压下超临界流体-矿物元素分配系数的实验研究结果。最初的研究主要集中在高温高压下流体和矿物之间稀土元素(REE)的分配系数^[57-60], 只是最近才对高场强元素(HFSE)^[61-66]、碱和碱土元素^[61-63, 64]的矿物-流体分配系数, 以及俯冲板块脱水过程期间微量

元素的相对活动性^[67,68]进行了研究。

Stalder 等人^[65]研究了稀土元素 (La, Ce, Sm, Tb, Yb) 在水流体与地幔矿物 (石榴石、单斜辉石、金红石) 之间的分配系数, 他们发现稀土元素内部的分异作用与矿物种类、温度、压力有密切的关系。稀土元素在流体/石榴石之间的分异作用要大大强于流体/单斜辉石之间的分异作用, 并且要强于硅酸盐熔体/石榴石之间的分异作用。在 1 430°C, 2.5 GPa 时熔体/石榴石之间的分异 (D_{Sm}/D_{Yb} , D_{Sm} , D_{Yb} 分别为熔体/石榴石 Sm、Yb 的分配系数) 为 3.5, 而在 3 GPa、1 000°C 和 5 GPa、900°C 时, 流体/石榴石之间的分异作用 (D_{Sm}/D_{Yb}) 都达到了 100。随温度和压力升高, 稀土元素内部的分异作用减弱, 在 5 GPa 时, 从 900°C 到 1 200°C, 流体/矿物稀土元素分异作用 (D_{Sm}/D_{Yb}) 从 96 减小到 16。这表明地幔中稀土元素内部最强的分异作用发生在石榴石稳定区域内比较冷的位置, 这在地热梯度较低的背景中, 如俯冲带和冷克拉通底部岩石圈地幔的上部, 最有可能发生, 并且深度越大, 分异作用就越不明显。Shimizu^[69]发现亏损主元素的煌斑岩中的石榴石二辉橄榄岩结核总体上具有高的轻稀土/重稀土 (LREE/HREE) 比值, 表明它们是在主元素亏损之后 (例如熔体的萃取) 被交代事件富集引起的; 对交代介质的 REE 组成计算也揭示了很高的 LREE/HREE, Mysen^[77]根据轻、重稀土元素的高度分异指出这种交代介质是水流体。Shimizu 和 Richardson^[70]从含金刚石的方辉橄榄岩包体中, Stachel 和 Harris^[71]从金刚石中的方辉橄榄岩包体中, 都发现了石榴石中稀土元素的正弦分布型式 (具有低的 LREE/MREE 和高的 MREE/HREE), 这需要在初始的母体液体中就有强烈稀土元素分异 (Sm/Yb 大约为 100), 而不可能由任何已知熔体组成的结晶作用来解释。造成这种分异过程的作用是流体的交代富集作用^[42], 经计算这种流体具有高含量的低场强元素 (LFSE, 如 Rb、Sr) 和轻稀土元素 (LREE), 低含量的高场强元素 (Zr、Hf), 并且基本上不含 HREE。因此, 富含 LREE 的石榴石是在 80~100 km 深度上, 即相当于 3 GPa 压力条件下, 被水流体交代作用的产物。Stalder 等^[57]研究了高场强元素 Zr、Hf、Nb、Ta 在水流体与榴辉岩矿物组合 (石榴石、单斜辉石和金红石) 之间的分配系数。流体/透辉石之间的高场强元素分配系数表明 HFSE 与 REE 和 LFSE 之间没有明显的分异, Nb 和 Ta

分配进入流体的程度与 LREE 和一些 LFSE 相近, 并且 $w(\text{Nb})/w(\text{Ta})$ 比值几乎恒定在 2 左右。在 3 GPa 时, HFSE 在流体中富集而不是亏损。在 5 GPa 时, HFSE 分配系数接近不相容元素的分配系数。HFSE 的分配系数受压力的影响很小, 而其它元素都随着压力升高更强烈地分配进入流体中。流体/石榴石之间的分配系数表明, 在 3 GPa 时 HFSE 与 LREE 和 LFSE 之间有一定程度的分异, 特别是 Zr、Hf。随温度升高, REE 和 HFSE 的流体/石榴石分配系数升高。在流体/金红石之间高场强元素与其它元素的分异作用是最强的。HFSE 的流体-金红石分配系数要比其它不含金红石矿物相的分配系数小 1 个数量级。金红石和含水流体之间 Nb、Ta 分配实验测定表明, 与共生的含水流体相比, Nb、Ta 更强烈地分配在金红石中。金红石/流体中 Nb、Ta 的分配系数非常高 (大于 100), 因此认为在金红石存在的条件下, 消减板块经由含水相转移到地幔楔中的 Nb、Ta 数量可以忽略不计。

实验证明碱性角闪石能稳定于 5 GPa 和 1 300°C 以下的条件下, 对阳离子 Ca、Na、K、Rb 在碱性角闪石和含氯水溶液之间的分配的研究^[73,74]表明, 在 700°C 和 800°C 下, Na、K 的流体/碱性角闪石分配系数几乎相等, 都强烈分配到流体相中, 而 Ca 则强烈分异到角闪石中。Najorki 等^[74]研究了 Sr、Ca 在 (Ca, Sr) 透闪石与 (Ca, Sr) 氯化物水溶液之间的分配, 发现 Sr 优先分配到流体中。Melzer 等^[44]研究了 Rb 在碱性角闪石与 (Na, K) 氯化物水溶液之间的分配, 发现 Rb 总是强烈分配进入流体相。Brenan 和 Watson^[52]研究了 Ba、Sr、Cs、Na 在 1.0 GPa 和 1 000°C 下在橄榄石和含碳酸盐、氯化物和 NaOH 流体中的分配系数, 发现 Na 在任何情形下都强烈分配进入流体相, 而不受流体组成的影响。在纯水条件下 Ba、Sr 的分配系数相近, 都接近 1, 但在含 (Na, K) 氯化物溶液中, Ba、Sr 的流体/橄榄石分配系数则明显增大了约 2 个数量级。Cs 在所有条件下都比 Ba、Sr 优先进入流体相中。Keppler^[75]测量了 K、Rb、Sr、Ba 在单斜辉石与纯水和 (Na, K) Cl 流体中的分配系数, Rb、K 的流体/单斜辉石分配系数要远大于 Ba、Sr 的相应分配系数, 它们都倾向于分配进入流体相中。Ayer^[37]在 2.0~3.0 GPa、900~1 100°C 下测量了 Rb、Sr 在富水流体与橄榄石、单斜辉石、斜方辉石、金红石、钛铁矿之间的分配系数, 发现流体/金红石与流体/钛铁矿的分配系数

相似, Rb(约 $10^2 \sim 10^3$), Sr(约 10^2) 都强烈分配进入流体相中, 而流体/单斜辉石之间的分配系数则相对较小, Sr(约 1), Rb($10 \sim 100$)。流体/橄榄石之间的 Sr 的分配系数为 $10^2 \sim 10^3$, 流体/石榴石的 Rb、Sr 分配系数为 Rb(约 10), Sr(约 100)。Stalder 等^[36] 在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$, $3.0 \sim 5.7$ GPa 下测量了 Ba、Sr 在水流体与石榴石、单斜辉石和金红石之间的分配系数, 发现流体/单斜辉石之间 Ba 的分配系数大于 Sr 的分配系数, 它们都倾向于分配进入流体中, 并且它们的分配系数都随温度的升高而升高。Ba、Sr 的流体/石榴石分配系数相近, Sr 的分配系数受温度、压力的影响很小, Ba 的分配系数随温度升高有微小的增加。在有金红石存在时, 随金红石含量的增加, Ba、Sr 的分配系数有所减小。Brenan 等^[34] 测量了 Ba、Sr 在 2.0 GPa, 900°C 时在流体与单斜辉石、石榴石、角闪石、橄榄石中的分配系数, 发现流体-单斜辉石、流体-石榴石之间 Ba 的分配系数相近(约 $10^4 \sim 10^5$), 而 Sr 的流体/单斜辉石分配系数为 $0.5 \sim 2$, 表明 Ba 比 Sr 更强地分配进入流体中。

Brenan 等^[34] 测量了 U、Th、Pb 在单斜辉石、石榴石、角闪石、橄榄石与流体之间的分配系数, 发现 Th、Pb 的单斜辉石/流体分配系数在 $0.6 \sim 9$, $0.04 \sim 0.09$ 之间, 要比石榴石/流体的分配系数高 10 倍。在相同的氧逸度下, U 的石榴石-流体分配系数要比单斜辉石-流体之间的分配系数高 10 倍。U、Th、Pb 的橄榄石-流体分配系数要比其它硅酸盐/流体的分配系数明显偏低。Stalder 等^[36] 研究了 Pb 在单斜辉石、石榴石之间的分配系数, 发现 Pb 也很容易进入流体相中。

把实验测定的矿物/流体分配系数与矿物/熔体分配系数相结合可以识别流体和熔体在深部地壳和上地幔中迁移微量元素的相对能力。水流体交代作用的一个独特的地球化学特征是碱性元素相对于高电荷阳离子的富集, 另外高温高压流体也能相对于过渡族金属而有选择性地迁移碱、铝和硅。微量元素和主元素的这个特征不同于由硅酸盐熔体交代作用产生的特征。硅酸盐熔体中元素之间的分异作用要大大小于水流体中的分异作用。这个差别可以作为确定交代岩石中流体和熔体作用的判据。现在已普遍接受俯冲带火山作用最终与来自于俯冲板块的流体进入上覆地幔楔的交代作用有关。由于缺乏足够的分配系数数据的约束, 对交代流体是硅酸盐熔体还是水流体目前仍是争论的问题。Brenan 等^[34]

把流体-矿物分配系数与熔体-矿物分配系数进行了对比, 揭示了流体与熔体和与矿物之间的分配系数有明显的差异。Ba、Pb、Sr 的矿物-熔体和矿物-流体之间的分配系数是相似的, 不同的是 U、Th、Nb 更强烈分配进入硅酸盐熔体中, 而不是水流体, 这种差别提供了区分以熔体和以流体为介质的交代作用的方法。

U 系不平衡的研究表明,²³⁸U 放射性衰变相对于²³⁵Th 的过剩在岛弧玄武岩中比其它构造背景中喷出的熔岩更普遍, 而且最近的研究表明这种过剩与板块带入的其它地球化学示踪剂(如 Be、Sr、Pb 同位素)联系在一起。对这些观察所持的普遍性解释是板块来源的流体 U 优先进入 IAB 源区, 在板块中流体形成期间或在从板块到地幔楔的熔融带的迁移期间, 发生了 U/Th 分异作用。通过参考榴辉岩/流体总分配系数, 以及流体中微量元素的摩尔分数, 就可以直接评价脱水作用和迁移对 U/Th 分异的影响。Brenan 等^[34] 计算也表明相对于²³⁵Th 具有过量²³⁸U 的流体是玄武岩洋壳脱水期间产生的, 这种过量当流经地幔楔时会保留下来并进一步增强, 因此俯冲板块来源的流体能交代地幔楔, 造成岛弧玄武岩源区具有低比值的高场强元素/大离子岩石圈元素(如 Nb/Th)和高比值的²³⁸U/²³⁵Th。

利用分配系数可以估算保留在脱水板块中元素的比例, 而这个信息对评价壳幔物质的再循环过程相当重要。Brenan 等^[34] 利用实验测得的分配系数估算了保留在榴辉岩矿物相(石榴石、单斜辉石、金红石为 $60:40:1$)中微量元素的百分数。Ba 几乎被流体全部带走, 62% (质量分数) 的 Pb 在这个过程中受到活化。相反, 90% (质量分数) 以上的 U、Th、Nb 和 Sr 都保留在残余的固体中, 因此 Pb 相对 U 优先移出。脱水玄武岩中的 U/Pb 比值增加了 3 倍。计算同时表明 Rb/Sr 比值会明显减小, 这种物质的俯冲和长时间的衰变会产生具有 HIMU(高 $w(\text{U})/w(\text{Pb})$ 比值的地幔)组成的以洋岛玄武岩为特征的同位素储文库。

7 结束语

我们对地幔中流体-熔体-矿物相互作用的了解来自于 3 个不同的途径:(1) 橄榄岩体系的熔融和亚固相线过程的实验研究;(2) 地幔捕虏体及其组成矿物的岩石学和地球化学研究, 包括矿物平衡的温压

和热力学模拟;(3)地幔捕虏体中矿物流体和熔体包裹体的研究。这些流体和熔体包裹体是可供研究的惟一真实的地幔熔体和流体,是上地幔中流体-岩石相互作用、流体组成以及流体物理性质的数据库,其重要性绝不可轻视,在任何有关地幔捕虏体矿物化学和相平衡的认真研究中都必须对流体和熔体包裹体进行细心和系统的研究。流体包裹体存在于被火山作用带到地表的大多数地幔捕虏体中。对地幔捕虏体中流体包裹体所广泛采用的重要研究方法有岩相显微镜的直接观察、利用简单的微测温技术来获得 V_r 数据,另外还有更加精密的激光拉曼显微分析和质量光谱分析。

参考文献:

- [1] THOMPSON A B. Water in the Earth's upper mantle[J]. *Nature*, 1992, 358: 295-301.
- [2] BELF D R, ROSSMAN G R. Water in the Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals[J]. *Science*, 1992, 255: 1391-1397.
- [3] BURNLEY P C, NAVROTSKY A. Synthesis of high-pressure hydrous magnesium silicates: observations and analysis [J]. *Am Mineral*, 1996, 81: 317-326.
- [4] KONZETT J, SWEENEY R J, ULMER P. Potassium amphibole stability in the upper mantle: an experimental study in a peralkaline KNCMASH system to 8.5 GPa[J]. *J Petro*, 1997, 38: 537-568.
- [5] POLI S, SCHMIDT M W. H_2O transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems[J]. *J Geophys Res*, 1995, 100: 22299-22314.
- [6] GAETANI G A, GREEN T L. The influence of water on melting of mantle peridotite[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 131: 323-346.
- [7] KUBO T, OHTANI E, KATO F, et al. Effects of water on the $\alpha\beta$ transformation kinetics in San Carlos olivine[J]. *Science*, 1998, 281: 85-87.
- [8] WOOD B J. The effect of H_2O on the 410-kilometer seismic discontinuity[J]. *Science*, 1995, 268: 74-76.
- [9] McCULLOCH M T, GAMBLE J A. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 102: 358-374.
- [10] MAURY R C, DEFANT M J, JORON J Z. Metasomatism of the sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths[J]. *Nature*, 1992, 360: 661-663.
- [11] HAWKESWORTH C J, GALLAGHER K, HERG J M, et al. Mantle and slab contributions in arc magmas[J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1993, 21: 175-204.
- [12] HARRIS D M, ANDERSON A T. Volatiles H_2O , CO_2 , and Cl in a subduction related basalt[J]. *Contrib Mineral Petro*, 1984, 87: 120-128.
- [13] GARCI M O, LIU N W K. Volatiles in subarc volcanic rocks from Mariana Island arc and trough[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 305-312.
- [14] STOLPER E, NEWMAN S. The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 121: 293-325.
- [15] ROEDDER E. Liquid CO_2 inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts[J]. *Am Mineral*, 1965, 50: 1746-1782.
- [16] ANDERSON T, O'REILLY S Y, GRIFFIN W L. The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria, Australia: implications for mantle metasomatism[J]. *Contrib Mineral Petro*, 1984, 88: 72-85.
- [17] BEERGMAN S C, DUBESSY J. CO_2 -CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: implications for mantle oxygen fugacity[J]. *Contrib Mineral Petro*, 1984, 85: 1-13.
- [18] SMITH J V, DELANEY J S, HERVIG R L, et al. Storage of F and Cl in the upper mantle: geochemical implications[J]. *Lithos*, 1981, 14: 133-147.
- [19] MATSON D W, MUENOW D W, GARCIA M O. Volatile contents of phlogopite micas from south Africa kimberlite[J]. *Contrib Mineral Petro*, 1986, 93: 399-408.
- [20] BRENNAN J M. Partitioning of fluorine and chlorine between apatite and aqueous fluids at high pressure and temperature: implications for the fluorine and chlorine content of high p - T fluids[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 107: 672-688.
- [21] WASS S Y, ROGERS N W. Mantle metasomatism-precursor to continental alkaline volcanism[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 52: 433-447.
- [22] O'REILLY S Y, GRIFFIN W L. Mantle metasomatism beneath western Victoria, Australia: I. Metasomatism processes in Cr-diopside lherzolites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 433-447.
- [23] MAURY R C, DEFANT M J, JORON J Z. Metasomatism of the sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths[J]. *Nature*, 1992, 360: 661-663.
- [24] WOOD D A. A variably veined suboceanic upper mantle-genetic significance for mid-ocean ridge basalts from geochemical evidence[J]. *Geology*, 1979, 7: 499-503.
- [25] HAWKESWORTH G J, ROGERS N W, van CALSTEREN. Mantle enrichment processes [J]. *Nature*, 1984, 311: 331-335.
- [26] FRANCIS D, LUDDEN. The mantle source for olivine basalt at Fort Selkirk, Yukon, Canada[J]. *J Petro*, 1990, 31: 371-400.
- [27] McCULLOCH M T, GAMBLE J A. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 102: 358-374.
- [28] ROEDDER E. Liquid CO_2 inclusions in olivine-bearing nod-

- ules and phenocrysts from basalts[J]. *Am Mineral*, 1965, 50: 1746-1728.
- [29] WYLLIE P J. The origin of kimberlite[J]. *J Geophys Res*, 1980, 85: 6902-6910.
- [30] MATSUO S. Occurrence and Chemical Form of Volatiles in Mantle[C]. Moscow, Int'l Geol Congress, 1984, 504.
- [31] WENDLANDI R F. Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressure and temperatures[J]. *Am Mineral*, 1982, 67: 877-885.
- [32] SMITH J V. Storage of F and Cl in the upper mantle: geochemical implications[J]. *Lithos*, 1961, 14: 133-147.
- [33] SCHIANO P, CLOCCHIATTI R. Co-genetic silica-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for metasomatism in the oceanic upper mantle[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 123: 167-178.
- [34] SCHIANO P, CLOCCHIATTI R. Worldwide occurrence of silica-rich melts in subcontinental and suboceanic mantle minerals[J]. *Nature*, 1994, 368: 624-624.
- [35] NAVON O. Infrared determination of high internal pressures in diamond fluid inclusion[J]. *Nature*, 1991, 353: 746-748.
- [36] ROSSENBAUM J M, ZINDER A, RUBENSTONE J L. Mantle fluids: evidence from fluid inclusion[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3229-3232.
- [37] TRIAL A F. Fluid inclusions in mantle xenoliths from Ichinomegata, Japan[J]. *EOS*, 1984, 65: 306.
- [38] SCHIANO P, CLOCCHIATTI R, SHIMIZU N, et al. Hydrous silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas[J]. *Nature*, 1995, 377: 595-600.
- [39] BELKIN H E, DE V B. Fluid inclusion studies of ejected nodules from Plinian eruptions of Mt. Somma-Vesuvius[J]. *J Volcanol Geotherm Res*, 1993, 58: 89-100.
- [40] ANDERSON T, O'REILLY S Y, GRIFFIN W L. The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria, Australia: implications for mantle metasomatism[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 88: 72-85.
- [41] GOLD T. Terrestrial sources of carbon and earthquake outgassing[J]. *J Petrol Geol*, 1979(1): 3-19.
- [42] HAUR W H, WLOTZKA F. Nitrogen[A]. WEDEPohl K H. *Handbook of Geochemistry*[M]. Berlin: Springer Verlag, 1974.
- [43] HURAIJOVA M, DUBESSY J, KONECNY P. Composition and oxidation state of upper mantle fluids from southern Slovakia[J]. *Pfimus*, 1991(5): 110-111.
- [44] ANDERSEN T, BURKE E A J, NEUMANN E R. Nitrogen-rich fluid in the upper mantle: fluid inclusions in spinel dunite from Lanzarote, Canary Islands[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 120: 20-28.
- [47] BERGMAN S C, DUBESSY J. CO₂-CO fluid inclusions in a composite peridotite xenolith: implications for upper mantle oxygen fugacity[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1984, 85: 1-13.
- [46] MURCK B W, BURUSS R C, HOLISTER L S. Phase equilibria in fluid inclusions in ultramafic xenoliths[J]. *Am Mineral*, 1978, 63: 40-46.
- [47] FREZZO T I M L, BURKE E A J, DE VIVO B, et al. High-density CO₂-rich fluids in peridotite xenoliths from Salt Lake Crater[J]. *Eur J Mineral*, 1992, 6: 805-817.
- [18] ANDERSEN T, GRIFFIN W L, O'REILLY S Y. Primary sulphide melt inclusions in mantle-derived megacrysts and peridotites[J]. *Lithos*, 1987, 20: 279-294.
- [49] GUO J, GRIFFIN W L, O'REILLY S Y. Geochemistry and origin of sulfides in mantle xenoliths from Qilin, southeastern China[J]. *J Petrol*, 1999, 39: 1127-1149.
- [50] HANSTEEN T H, ANDERSEN T, NEUMANN E R, et al. Fluid and silicate glass inclusions in ultramafic and mafic xenoliths from Hierro, Canary Islands: implications for mantle metasomatism[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 107: 242-254.
- [51] GRIFFIN W L, GURNEY J J, RYAN C G. Variations in trapping temperatures and trace elements in peridotite-suite inclusions from African diamonds: evidence for two inclusion suites, and implications for lithosphere stratigraphy[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1992, 99: 43-138.
- [52] SHIMIZU N, RICHARDSON S H. Trace element abundance patterns of garnet inclusions in *p*-suite diamonds[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 775-788.
- [53] WANG W, GAPARRIK T. Metasomatic clinopyroxene inclusions in diamonds from the Lincang province, China[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 611-620.
- [54] CHRENKO R M, McDONALD R S, DARRROW K A. Infrared spectrum of diamond coat[J]. *Nature*, 1967, 214: 474-476.
- [55] ORLOV Y L. *The Mineralogy of Diamond*[M]. [s. l.]: Wiley, 1997.
- [56] SCHRAUDER M, KUEBERL C, NAVON O. Trace element analyses of fluid-bearing diamond from Jwaneng, Botswana[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 4711-4724.
- [57] MYSEN B O. Trace element partitioning between garnet peridotite minerals and water-rich vapor: experimental data from 5~30 kbar[J]. *Amer Mineral*, 1979, 64: 274-287.
- [58] CULLERS R L, MEDARIS L G, HASKIN L A. Experimental studies of the distribution of rare earth as trace elements among silicate minerals and liquids and water[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1973, 37: 1499-1512.
- [59] CULLERS R L, MEDARIS L G, HASKIN L A. Gadolinium: distribution between aqueous and silicate phases[J]. *Science*, 1970, 169: 580-583.
- [60] IELINSKI R A, FREY E A. An experimental study of the partitioning of a rare earth element (Gd) in the system diopside aqueous vapor[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38: 345-365.
- [61] BRENNAN J M, WATSON E B. Partitioning of trace elements between olivine and aqueous fluid at a high *p-T* conditions;

- implications for the effect of fluid composition on trace element transport[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 107: 672-688.
- [62] AYERS J C, WATSON E B. Apatite/fluid partitioning of rare earth elements and strontium; experiment results at 1.0 GPa and 1 000°C and application to models of fluid-rock interaction[J]. *Chem Geol*, 1993, 110: 299-314.
- [63] BRENNAN J M. Rutile fluid partitioning of Nb, Ta, Zr, U, and Th: implications for high-field-strength element depletions in island arc basalts[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 128: 327-339.
- [64] BRENNAN J M, SHAW H F, PHINNEY D L, et al. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3331-3250.
- [65] STALDER R, FOLFY S F, BREY G P, et al. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900~1200°C and 3.0~5.7GPa: new experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1781-1801.
- [66] AYERS J. Trace element modeling of aqueous fluid-peridotite interaction in the mantle wedge of subduction zones[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1998, 132: 390-404.
- [67] TATSUMI Y, ISOYAMA H. Transportation of beryllium with H₂O at high pressure: implication for magma genesis in subduction zone[J]. *Geophys Res Lett*, 1988, 15: 180-183.
- [68] TATSUMI Y. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas[J]. *J Volcan Geotherm Res*, 1986, 29: 293-309.
- [69] SHIMIZU N. Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1975, 25: 26-32.
- [70] SHIMIZU N, RICHARDSON S H. Trace element abundance patterns of garnet inclusions in peridotite suite diamonds[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 755-758.
- [71] STACHEL T, HARRIS J W. Diamond precipitation and mantle metasomatism evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwaa, Ghana[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 129: 143-154.
- [72] ZIMMERMAN R, KNOP E, HEINRICH W, PEHLKE I, et al. Experimental Na-K Distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite join[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 126: 252-264.
- [73] MEIZERS S, GOTTSCHALK M, ANDRUT M, et al. Experimentally determined distribution of Na, K, and Ca between amphiboles and aqueous chloride solutions[J]. *Eur J Mineral, Beih*, 1997, 9: 244.
- [74] NAJORKA J, FRANTZ G, GOTTSCHALK M. Equilibrium of (Sr, Ca)-tremolite solutions at 750°C and 2 kbar and (Sr, Ca)-chloride solutions[J]. *EMPG-1, Bayreuth, Terra Nova*, 1996(Suppl 1): 47.
- [75] KEPLER H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction zone fluids[J]. *Nature*, 1996, 380: 237-240.

FLUID INCLUSIONS IN MANTLE XENOLITHS: EVIDENCES FOR FLUID-INVOLVED MANTLE PROCESSES

LIU Cong-qiang, SU Gen-li, LI He-ping, HUANG Zhi-long
(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: Mantle-derived xenoliths and xenocrysts, which are transported to the Earth's surface by alkali basalts and kimberlites, represent a valuable window leading into the interior of the Earth and can provide direct information on the nature of lithospheric mantle and mantle processes. A large amount of fluid inclusion data has been acquired from ultramafic xenoliths from mantle-derived mafic rocks during the past decades. The fluid inclusion in mantle xenoliths records the history of processes involving mantle fluids. The element partitioning between fluid and mantle minerals is important to constrain the composition of mantle fluids and the nature of metasomatism. This article reviews the progresses in studies of fluid inclusions in mantle xenoliths, together with those in recent high *p-T* experimental researches on element partitioning between fluid and mantle minerals, and discusses the important roles of fluids in the Earth's mantle.

Key words: mantle xenoliths; fluid inclusions; element partitioning