

文章编号:1001-8166(2000)02-0226-09

地幔矿物与水流体之间元素 分配系数的研究及意义

苏根利, 谢鸿森, 李和平, 丁东业, 郭捷

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:流体是地球内部物质和能量迁移最为活跃的介质,它在造成地幔化学的富集和亏损、产生具有不同地球化学特征的幔源岩浆岩石,以及促进壳幔物质的再循环过程等诸多方面都起了重大作用。高温高压下实验模拟流体与地幔岩石和矿物之间痕量元素分配作用是揭示地幔流体的组成与性质、地幔中不同元素类型之间或内部的分异作用、地幔交代介质的类型与特征、岛弧玄武岩高场强元素亏损原因的一个重要的手段。并对近年来有关高温高压下流体与地幔矿物之间痕量元素分配作用的实验模拟研究进行了评述,分析了制约流体与地幔矿物之间痕量元素分配系数的因素,总结了这些研究的应用。

关键词:流体/地幔矿物;痕量元素;分配系数

中图分类号:P542+.5 **文献标识码:**A

有各种证据表明流体在上地幔是广泛存在的^[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],它在造成地幔痕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]起到重要作用。富挥发份的流体是幔源岩浆源区重要的组成部分,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,例如地幔岩石痕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^[21,22]。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了痕量元素的和含流体的地幔源区内熔体的产生形成的^[23~25]。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]。尽管上述大量的事实表明流体在上地幔的物质迁移过程起到重要作用,但由于缺乏对地幔矿物和共存流体之间痕量元素分配系数的了解,而阻碍了对流体为介质的物质迁移的数量的定量认识。流体—地幔矿物痕量元素分配系数的研究有着广泛而重要的应用,它对揭示地幔的交代和富集过程,认识俯冲带流体的组成、脱水玄武岩洋壳的组成和同位素演化、解释岛弧火山岩地球化学异常的原因具有重要意义。本文对近年来关于高温高压下流体/地幔矿物痕量元素的分配系数研究进行了评述。

1 研究现状和进展

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^[28~33],只是最近才对高场强元素(HFSE)^[34~37]、碱和碱土元素^[32,34~36]的矿物—流体分配系数,以及俯冲板块脱水过程期间痕量元素的

收稿日期:2000-07-03;修回日期:2000-09-04.

作者简介:苏根利(1969-),男,山东宁阳人,博士,主要从事地球深部物质科学研究, E-mail: sugenli@hotmail.com

相对活动性^[38,39]进行了研究。在这些研究中所用的流体组成是纯水,或是含 HCl、NaCl、KCl、CO₂、HF 等的溶液,所采用的矿物主要是上地幔矿物相,包括橄榄石、辉石、石榴石、角闪石、金红石、磷灰石等。这些实验研究大多数是在小于 3 GPa 甚至更低的压力下进行的,只有少数实验的压力达到了 5 GPa。实验的温度一般小于 1 200 °C。实验测定流体-矿物痕量元素分配系数根据初始物质的选择可以分为两类:一是化学试剂合成法,即用化学试剂合成不同成分的物质(与天然岩浆岩成分相当,如安山质体系、玄武质体系),并加入光谱纯所研究的痕量元素的氧化物,两者混合熔化后,控制冷却条件使其形成含矿物晶体的玻璃;二是直接采用天然岩石作为实验初始物质,例如 Brenan 等^[32]利用天然橄榄石在 1 GPa、1 000 °C 下实验测量了橄榄石/流体的分配系数。

对各种来自地幔的岩浆岩中的痕量元素的研究表明,它们之间有明显的差异,如二辉橄榄岩包体强烈亏损轻稀土,洋中脊拉斑玄武岩轻稀土的亏损程度略小些,而海岛碱性玄武岩和拉斑玄武岩则强烈富集轻稀土。流体/地幔矿物稀土元素的分配系数是研究稀土元素与高场强元素(HFSE)及稀土元素内部分异作用所必要的一个参数。Stalder 等^[36]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、9 000 °C 时,流体-石榴石之间的分异作用(D_{Sm}/D_{Yb})都达到了 100。随着温度和压力升高,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^[40]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 比值, Mysen^[38]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^[41]从含金刚石的方辉橄榄岩包体, Stachel^[42]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,在 3 GPa 压力条件下,被水流体交代作用的产物。

Stalder 等^[36]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 Nb/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。随着温度升高, 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。从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也进行了研究^[43,44],结果表明在 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^[45]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 等^[32]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,且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^[46]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 的流体/单斜辉石分配系数,它们都倾向于分配进入流体相中。Ayer^[37]在 2.0~3.0 GPa、900 °C~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 ($\sim 10^2 \sim 10^3$), Sr ($\sim 10^2$), 它们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 (~ 1), Rb (10~100)。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 (~ 10), Sr (~ 100)。Stalder 等^[36]在 900~1 200 °C、3.0~5.7 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。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^[35]测量了 Ba、Sr 在 2.0 GPa、900 °C 时流体与单斜辉石、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 ($\sim 10^4 \sim 10^5$), 而 Sr 的流体/单斜辉石分配系数为 0.5~2, 表明 Ba 比 Sr 更强地分配进入流体中。

Brenan 等^[35]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 0.6~9、0.04~0.09 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 橄榄石—流体的分配系数要比其它的硅

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。

麻粒岩是前寒武纪岩石中一类具有特殊意义的岩石,它形成于下地壳环境和经历了高温高压条件^[47]。流体包裹体强烈倾向贫 H₂O 富 CO₂^[48],其矿物形成大大超过含水熔融的温度。大离子亲石元素亏损是麻粒岩的一个主要地球化学特征^[49],然而亏损机制问题仍是一个关键且未解决的问题。一些研究表明,在麻粒岩相变质条件下, CO₂-H₂O 流体具有强烈的交代能力,致使 K、Rb、U、Th 等大离子亲石元素从麻粒岩中析出而导致亏损^[50]。由于缺少这些元素在 H₂O、CO₂ 流体与麻粒岩相岩石和角闪岩相岩石分配系数的研究,阻碍了对富 H₂O 和富 CO₂ 流体与这些岩石之间元素分异机制的了解。

2 制约地幔矿物/流体元素分配系数的因素

2.1 温度和压力

Brenan 等^[35]和 Stalder 等^[36]分别研究了高场强元素在流体—金红石和高场强元素、碱土元素以及稀土元素在流体—透辉石和石榴石之间的分配系数随温度的变化。流体—单斜辉石之间高场强元素 (Zr、Hf、Ti) 的分配系数一般与温度呈正相关,而低场强元素 (Ba、Sr) 的分配系数则与温度呈反相关。几乎所有元素的流体—石榴石分配系数都与温度呈正相关,特别是 Zr、Hf 随温度升高,分配系数明显增大,在 5 GPa 下从 900 °C 升高到 1 200 °C,分配系数升高了近两个数量级。压力的影响一般和温度的影响相反。随压力升高,流体—单斜辉石之间痕量元素的分配系数增大,有些元素特别是高场强元素随压力升高流体—单斜辉石的分配系数变化很小。LFSE 和 LREE 的流体—石榴石分配系数一般随压力的升高而减小,而高场强元素 (Zr、Hf) 以及重稀土 (HREE) 的分配系数一般随压力的升高而变大,这说明在低压下不相容的元素随压力升高将逐渐变得相容,而低压下相容的元素在高压下逐渐变得不相容。

2.2 流体组成

以前的流体—矿物痕量元素分配的实验研究调查了 Cl 对分配系数的影响,结果不尽相同。Keppler^[46]观察到在 5 m 的 (Na, K) 氯化物溶液中 LFSE 和 LREE 的流体—熔体分配系数在 0.3 GPa 时相对于纯水增加了 1 个数量级。Brenan 等^[35]发现

在 0.5 m NaCl 的流体中元素的流体—单斜辉石分配系数只有微小的增加,也不存在 HFSE 有选择性的亏损。Stalder 等^[36]在 5 GPa 压力下没有发现 5 m HCl 对分配系数有明显的影响。Ayers 等^[51]发现流体中的配位体对流体中溶解的硅酸盐物质的量有敏感的影响。对氯的影响产生相反结果的主要原因是这些研究之间不同的实验技术和化学体系(不同溶液的加入)、不同碱的浓度之间的差别造成的。Brenan 等^[32]研究了 Ce 和 Gd 在不同组成的流体中橄榄石/流体分配系数的变化,他们发现 Ce 和 Gd 相对于 H₂O 和 Na(K)Cl—CO₂ 溶液,它们更强烈分配进入 Na-和 K-的碳酸盐溶液中,并且在碳酸盐流体中 Ce 和 Gd 有很强分异作用,这种分异作用在 Na、KCl±CO₂ 流体中是不存在的。稀土内部的分异作用与流体中含稀土络合物种类的相对稳定性有密切的关系。如果 $2Ca^{2+} = REE^{3+} + Na^{+}$ 置换作用控制着 REE 的结合,那么体系中碱的浓度较高时将有利于稀土元素分配进入结晶相中。另一方面,较高电荷阳离子的结合在八面体位置上也可以通过产生空穴来达到。

2.3 晶体化学

火成岩体系中痕量元素流体/矿物分异作用一般受电荷与半径制约^[52],而水溶液体系中除了电荷和半径的制约以外,还有另外的控制因素在起作用。在水溶液体系中络合物配位体(如 Cl⁻、SO₄²⁻)能造成在火成岩体系中并不分异的痕量元素有选择地溶解和有效的分异^[53]。在以前的流体/晶体痕量元素分配的研究中提出了电荷和半径制约和非电荷和半径制约行为。Brenan 等^[54]赞成晶体相的化学是主要的制约因素,他们发现 HFSE 在流体/金红石之间的分配不受 1 m 盐酸的影响,但是他们也发现体系中 Al 的含量(以及流体中的含量)与石榴石—流体之间的分配系数呈正相关,随着 Al 含量的增加 HFSE 在金红石中变的更相容,这可以根据金红石空穴中的耦合置换作用($2 Ti^{4+} = Al^{3+} + Nb^{5+}$)来解释。Brenan 等^[35]发现分配系数的对数与阳离子的半径呈线性相关,Th/U 的分异作用在 Cpx—流体和 Cpx—熔体之间是相似的,痕量元素受残余矿物化学的制约。相反,Keppler^[46]根据含 Cl 体系中一些元素类型形成了 Cl—络合物来解释了痕量元素强烈的分异作用,他发现的非电荷和半径制约行为是由于他的实验的压力太低。在 Stalder 等^[36]的实验中流体中 Cl 的浓度和 Si 的含量都对分配行为不起太大的作用,他们认为在高温高压下痕量元素的分配

不可能受到流体本身的影响,而是晶体相的化学起着主要作用。因此可以推断在较低的压力下和较高的温度下,分配系数受流体组成的影响很大,但在高温高压下晶体相的化学将起到重要的制约作用。这与超临界流体中发生的离子的缔合和电离作用特征是一致的。

2.4 氧逸度

以前对单斜辉石/熔体分配作用的研究表明 U 的分配系数是氧逸度的强函数。在氧逸度较低,U 主要以 U⁴⁺ 存在时,硅酸盐的分配系数最大;在氧逸度较高,U 主要以 U⁶⁺ 存在时,分配系数最小。在这两个极值之间,单斜辉石/熔体之间 U 的分配系数变化几百倍。分配系数这个很大的变化是 U⁴⁺ 和 U⁶⁺ 之间的离子半径和电荷之间的差别造成的。U⁴⁺ 接近 Ca²⁺,导致它在单斜辉石 M₂ 位置有很高的相容性。很明显,这个行为在单斜辉石/流体(以及其它可能的矿物)分配也可能很重要,而 U⁶⁺ 可能形成易溶的双氧铀根络合物,而导致 U 的分配系数随氧逸度变化。Brenan 等^[35]研究了 U、Th 在单斜辉石、石榴石、橄榄石与流体之间的分配系数,发现随着氧逸度的减小,Th 的单斜辉石/流体分配系数与 U 的单斜辉石/流体分配系数的比值也减小,这表明随氧逸度升高,流体中 Th/U 比值将会减小,Th、U 的分异作用将会增强。

3 意义和应用

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重要的作用,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。

3.1 地幔的富集和地幔交代介质

近年来地球化学的重大发现之一是发现地幔长期以来存在层状不均一性和区域不均一性。根据对洋中脊玄武岩和洋岛玄武岩 Sr-Nd-Pb 同位素相关特征的研究已经鉴定出 4 个代表性的地幔化学组分端员:HIMU(高 $\omega(U)/\omega(Pb)$ 比值地幔)、DMM(亏损的洋中脊玄武岩地幔)、EM1(富集地幔之一,具有较高的非放射性成因的 Sr、Pb、Nd 同位素成分)、EM2(富集地幔之二,具有较高的放射性成因的 Sr、

Pb 同位素成分)。Hart^[54]认为所有观察到的玄武岩,其 Sr、Pb、Nd 同位素组成都可能是这 4 种组分中的某 2 种或 3 种之间的混合产物。造成地幔化学不均一性的原因主要有 3 种:①地幔部分熔融及岩浆析出过程;②地幔交代作用;③地壳及岩石圈物质重新进入地幔对流。另外,目前对地幔中流体性质的认识还存在争议;有的学者把其描述成超临界的 H₂O-CO₂ 流体相^[55-56],有的认为它是富挥发份的硅酸盐熔体^[57],还有的认为是碳酸盐化的碱性熔体^[58-59]。目前还没有有足够的实验数据来区分这些介质造成的地幔交代岩石的地球化学特征,以及它们是否有能力溶解足够数量的物质,从而确定哪一种类型的流体是更加有效的介质。这就要求我们对一系列元素在流体与地幔岩石之间分配系数展开系统而深入的研究。

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痕量元素的相对能力。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。痕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远远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的数据的约束,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^[35]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。

3.2 岛弧岩浆中高场强元素的亏损

相对于大离子岩石圈元素(LILE,如 Ba、U、Pb)亏损了高场强元素(HFSE,例如 Nb、Ta、Ti、Zr、Hf)是岛弧玄武岩(IAB)和洋中脊玄武岩(MORB)之间的一个主要的地球化学差别。为解释这个差别而提出的一个假设^[35,60]认为与俯冲有关的岩浆是由富集 LILE、亏损 HFSE 的来源于俯冲板块水流体进入先前存在的类似 MORB 的地幔熔

融产生的。已经提出的解释 LILE 和 HFSE 之间分异作用的模型有:①板块脱水期间由于残余的金红石对 HFSE 有选择的保留而造成的分异作用^[61];②在流体流向 IAB 源区途中经过地幔柱时发生的层析分异作用,由于 LILE 具有较小的矿物—流体分配系数而迁移了较远的距离^[14]。最近 Brenan 等^[35]的流体—岩石痕量元素分配系数的结果支持了第一个模型,由于高场强元素(Nb、Ta、Zr、Hf)在金红石—流体之间的分配系数都很大(>100),其它大半径的阳离子(U、Th)的金红石—流体分配系数都较小(<1),因此俯冲板块中残余的金红石能使共存的流体相中的 HFSE 相对于 LILE 发生了有选择性的亏损。硅酸盐矿物对 HFSE 与 LILE 之间分异作用的影响仍不确定,特别是在缺少金红石时,洋壳脱水期间产生的矿物组合(例如石榴石+单斜辉石+角闪石)能否也会使 HFSE 从 LILE 中分异出来,以及流体从俯冲板块到岛弧玄武岩的地幔源区的迁移期间地幔如何影响流体的 HFSE/LILE 比值,这个影响对评价 Hawkesworth^[11]提出的层析分异模型是必要的。Brenan 等^[11]利用流体—矿物分配系数对这些不确定性作了强调,在金红石不存在时,Nb 比 U 或 Th 更强烈分配到流体中,与 Sr 具有相似的总分配系数;然而在有残余的金红石存在时,流体中 Nb 含量相对于其它元素有明显的降低,而使得 HFSE 进入上覆地幔楔的总量比 LILE 明显减小。

Nb 和 Ta 经常被认为是地球化学孪生体^[62],利用电荷—半径制约行为难以解释它们之间的分异作用。最近的研究发现 Ta 更易进入金红石中,使得饱和金红石的熔体的 Nb/Ta 比值增大^[63]。但与水流体平衡的金红石发现了相反的效应,因此可以断言地壳中低的 Nb/Ta 比值可能是由与残留的 Ti 矿物相平衡的流体交代作用的结果。最近 Stalder 等^[36]发现与单斜辉石和石榴石平衡的流体中 Nb/Ta 比值与实验初始组成相比增加了两个数量级,揭示了水流体参与形成了富集 HFSE 的含水矿物,但他们的实验没有发现金红石对 Nb 和 Ta 的强烈分异作用。最近 Ionov 等^[64]描述了富集的地幔包体中角闪石和云母的 Nb/Ta 比值达到了 95,他们认为这两种矿物是在俯冲板块的流体交代期间结晶的。

根据矿物—流体的分配系数计算出的榴辉岩—二辉橄榄岩—水流体之间痕量元素的总分配系数揭示了流体痕量元素的组成是玄武岩洋壳脱水作用的产物,以及岛弧下地幔对痕量元素分异过程的影响。玄武岩脱水期间形成的硅酸盐矿物组合(例如石

榴石-单斜辉石±角闪石)不会造成流体中 Nb 相对于其它元素有选择的亏损,当流体流经角闪石二辉橄榄岩地幔时 Nb 也不会从流体中优先进入地幔。流体-岩石痕量元素的总分配系数证实造成俯冲板块来源的流体中有选择地亏损高场强元素金红石是必需的。

3.3 岛弧玄武岩²³⁸U 活度过剩的原因

U 系不平衡的研究表明²³⁸U 放射性衰变相对于²³⁰Th 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人的其它的地球化学示踪剂(如 Be、Sr、Pb 同位素)联系在一起。对这些观察的普遍性的解释是通过板块来源的流体 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,以及流体中痕量元素的摩尔分数,就可以直接评价脱水作用和迁移对 U/Th 分异的影响。Brenan 等^[35]计算也表明相对于²³⁰Th 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/²³⁰Th。

3.4 脱水洋壳组成和同位素演化的约束

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^[35]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)中痕量元素的百分数。Ba 几乎被流体全部带走,62%的 Pb 在这个过程中受到活化。相反,90%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 $\omega(U)/\omega(Pb)$ 比值的地幔)组成的以洋岛玄武岩为特征的同位素储存库。

4 结 语

流体-地幔矿物之间痕量元素的分配系数的研究在很好地认识地幔物质迁移过程,以及物质从俯冲板块到地幔的迁移过程中流体的作用,确定深部地壳和上地幔中元素富集和亏损特征,估算俯冲带流体与地幔流体中痕量元素组成,揭示俯冲洋壳化学组成和同位素组成的演化等方面有着重要的意

义。虽然近期许多有关流体/地幔矿物的研究拓展了我们对痕量元素在流体-矿物之间分配作用的认识,但不同研究的数据之间仍存在着差别和缺点。另外,实验研究的温度压力条件普遍偏低,而导致在使用这些数据来模拟地幔交代过程时还需要外推(80~100 km, 3~5 GPa),另外,也缺乏一整套的分配系数数据对阳离子化学、流体溶质的含量、亨利定律的极限、温度、压力等影响因素进行约束。要解决这些问题,必须对流体与地幔矿物之间的元素分配系数展开系统而深入的研究。在将来的研究中还应加强对岛弧玄武岩和沉积物连续脱挥发份期间痕量元素的行为,以及次要矿物和副矿物对分配系数影响的研究。总之,对流体/地幔矿物痕量元素分配系数的研究将会使我们对深部流体的性质以及它所参与的各种地质地球化学作用产生新的认识。

参考文献(References):

- [1] Thompson A B. Water in the Earth's upper mantle[J]. *Nature*, 1992, 355:295~301.
- [2] Belt D R, Rossman G R. Water in the Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals[J]. *Science*, 1992, 255: 1 391~1 297.
- [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*, 1996, 38: 537~568.
- [5] Poli S, Schmidt M W. H₂O transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems[J]. *J Geophys Res*, 1995, 100:22 299~22 314.
- [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 α - β transformation kinetics in San Carlos olivine[J]. *Science*, 1997, 281:85~87.
- [8] Wood B J. The effect of H₂O 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 H₂O, CO₂, and Cl in a subduction related basalt[J]. *Contrib Mineral Petro*, 1984, 87:120~128.
- [13] Garcia M O, Liu N W K, Muenow. Volatiles in submarine 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, 121:292~325.
- [15] Reodder E. Liquid CO₂ 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. CO₂-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.* J B. 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] Brenan 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, *et al.* 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] Mysen B O. Trace element partitioning between garnet peridotite minerals and water-rich vapor: experimental data from 5-30kbar[J]. *Amer Mineral*, 1979, 64:274~287.
- [29] 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.
- [30] Cullers R L, Medaris L G, Haskin L A. Gadolinium: distribution between aqueous and silicate phases [J]. *Science*, 1970, 169: 580~583.
- [31] Zielinski 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.
- [32] Brenan 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.
- [33] Ayers J C, Watson E B. Apatite/fluid partitioning of rare-earth elements and strontium: Experiment results at 1.0GPa and 1000C and application to models of fluid-rock interaction[J]. *Chem Geol*, 1993, 110:299~314.
- [34] Brenan J M, Shaw H F, Ryerson F J, *et al.* 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*, 1994, 128:327~339.
- [35] Brenan J M, Shaw H F, Ryerson F J, *et al.* Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900 C and 2.0 GPa, constrains on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59:331~350.
- [36] Stalder R, Folly S F, Brey G P, *et al.* Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900~1200 C and 3.0~5.7 GPa: New experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62:1781~1801.
- [37] Ayers J. Trace element modeling of aqueous fluid-peridotite interaction in the mantle wedge of subduction zones[J]. *Contrib Mineral Petro*, 1998, 132:390~404.
- [38] 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.
- [39] Tatsumi Y, Hamilton D L, Nesbitt R W. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas[J]. *J Volcan Geotherm Res*, 1986, 29:293~309.
- [40] Shimizu N. Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1975, 25:26~32.
- [41] Shimizu N, Richardson S H. Trace element abundance patterns of garnet inclusions in peridotite suite diamonds [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51:755~758.
- [42] Stachel T, Harris J W. Diamond precipitation and mantle metasomatism-evidence from the trace element chemistry of

- silicate inclusions in diamonds from Akwaria, Ghana [J]. *Contrib Mineral Petro*, 1997, 129:143~154.
- [43] Zimmerman R, Knop E, Heinrich W, *et al.* Experimental Na-K Distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite join [J]. *Contrib Mineral Petro*, 1997, 126:252~264.
- [44] Melzer 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.
- [45] 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, Hayreuth, Terra Noca Suppl*, 1996, 1:47.
- [46] Keppler H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction zone fluids [J]. *Nature*, 1996, 380:237~240.
- [47] Goodwin A. Precambrian granulites and the dynamic lower crust [A]. In: *Abstract 28th International Geological Congress*[C]. 1989, 3:470~471.
- [48] Touret J L R. Synmetamorphic fluid inclusions in granulites [A]. In: *Petrology and Geochemistry of Granulites (Clermont-Ferrand(France))*[C]. 1988:303~306.
- [49] Vielzeuf D. Granulites and their problems [A]. In: *Petrology and Geochemistry of Granulites (Clermont-Ferrand(France))* [C]. 1988:237~238.
- [50] Glassley W E. The role of CO₂ in the chemical modification of deep continental crust [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47:597~616.
- [51] Ayers J C, Egger D H. Partitioning of elements between silicate melt and H₂O-NaCl fluids at 1.5 and 2.0 GPa pressure: implications for mantle metasomatism [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59, 4:237~4246.
- [52] Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems, evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect [J]. *Contrib Mineral Petro*, 1996, 123:323~333.
- [53] Johannesson K H, Lyons W B, Yelken M A. *et al.* Geochemistry of rare-earth elements in hypersaline and dilute acid natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth element enrichment [J]. *Chem Geol*, 1996, 133:125~144.
- [54] Hart S R. A large-scale isotope anomaly in the southern Hemisphere mantle [J]. *Nature*, 1984, 309:753~757.
- [55] Matveev S, *et al.* Volatiles in the Earth's mantle: I. synthesis of CHO fluids at 1273 K and 2.4 GPa [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61:3081~3088.
- [56] Llyod F E, Bailey D K. Light element metasomatism of the continental mantle: the evidence and the sequences [J]. *Phys Chem Earth*, 1975, 9:389~416.
- [57] Boettcher A L, O'Neil J R. 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 [J]. *Am J Sci*, 1980, 280A:594~621.
- [58] Frey F A, Green D H. The mineralogy, geochemistry and origin of lherzolite inclusions in Victorian basanites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38:1023~1059.
- [59] Hunter R H, Mekenzie D. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1989, 92:347~356.
- [60] Kelemen P B, Shimizu N, Dunn T. Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La, and Ce during melt/rock reaction in the upper mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 120:111~134.
- [61] Ryerson, F J, Watson E B. Rutile saturation in magmas: implications for Ti-Nb-Ta depletion in island arc basalts [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 86:225~239.
- [62] Green T H. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system [J]. *Chem Geol*, 1995, 120:347~359.
- [63] Jenner G A, Foley S F, Jackson S E, *et al.* Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure -temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57:5099~5103.
- [64] Ionov D A, Hofmann A W. Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 131:341~356.

THE RESEARCH PROGRESS IN MANTLE MINERAL-AQUEOUS FLUID PARTITIONING OF TRACE ELEMENTS AT HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

SU Gen-li, XIE Hong-sen

LI He-ping, DING Dong-ye, GUO Jie

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Mantle fluids are the most active mediums for mass and heat transport in the Earth's mantle. They play important roles in the enrichment and depletion of Earth's mantle and the origin of mantle-derived magmatic rock with different geochemical features and facilitating the recycle of crustal and mantle's materials. The simulation of trace elements partitioning between mantle mineral and fluid is a useful tool to estimate the fluid composition in the Earth's mantle and constrain the role of fluid phases during metasomatic processes in the upper mantle and characterize crust/mantle recycling processes and explain the origin of high strength element depletions in arc magmas. In this article we review the recent progresses in the experimental studies of fluid/mantle mineral trace element partitioning and analyze the controlling factors for mantle mineral/fluid trace element partitioning and summarize the applications of partitioning coefficients obtained from the high pressure and high temperature measurement. Despite the advances in our understanding of fluid/mineral partitioning, specific shortcomings exists in the database. Future research will surely have a significantly impact on our understanding of deep-seated fluid.

Key words: Mantle mineral-aqueous fluid; Trace element; Partitioning coefficient.