# 双辽新生代玄武岩及地幔捕虏体内流体的组成、 碳同位素特征及其来源<sup>\*</sup>

高金亮<sup>1,2</sup> 刘嘉麒<sup>1</sup> 郭正府<sup>1</sup> 孟凡超<sup>3\*\*</sup> 翟俪娜<sup>4</sup> 李中平<sup>5</sup> GAO JinLiang<sup>1,2</sup>, LIU JiaQi<sup>1</sup>, GUO ZhengFu<sup>1</sup>, MENG FanChao<sup>3 \*\*</sup>, ZHAI LiNa<sup>4</sup> and LI ZhongPing<sup>5</sup>

1. 中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029

2. 中国科学院大学,北京 100049

3. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,青岛 266580

4. 北京大学地球与空间科学学院,造山带与地壳演化教育部重点实验室,北京 100871

5. 中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室,兰州 730000

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

4. MOE Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

5. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China 2016-06-10 收稿, 2016-11-11 改回.

# Gao JL, Liu JQ, Guo ZF, Meng FC, Zhai LN and Li ZP. 2017. Chemical and carbon isotopic compositions of volatiles in Shuangliao Cenozoic basalts and related mantle xenoliths: Implications for origins of volatiles. *Acta Petrologica Sinica*, 33 (1):81-92

Abstract The mantle fluids hosted in basalts and mantle xenoliths are important for us to understand characteristics of magmatic source and evolution of lithospheric mantle. We have investigated the features of volatiles extracted from basaltic rocks and related xenoliths collected from Shuangliao volcanic field in order to reveal the characteristics and geneses of mantle fluids. Two types of fluid inclusions can be recognized in olivine phenocrysts of Shuangliao basalts and constituent minerals of xenoliths; the early stage and late stage fluid inclusions. The volatiles in early stage of inclusions were trapped during crystallization of minerals and represent the primary volatiles of magmas. The volatiles in late stage of inclusions were trapped by minerals during alteration and metasomatism processes and represent the secondary volatiles. The volatiles in early and late stage of inclusions were released at high temperature interval (600 ~ 1200  $^{\circ}$ C) and low temperature interval (200 ~ 600  $^{\circ}$ C), respectively. Primary volatiles of xenoliths are composed mainly of H<sub>2</sub>O, CO and H<sub>2</sub> with minor CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Metasomatic volatiles of xenoliths and primary volatiles in olivine phenocrysts are dominated by H<sub>2</sub>O and CO2 with minor CO, H2 and CH4. The primary and metasomatic volatiles in mantle xenoliths and primary volatiles in olivine phenocrysts all contain biogenic CO<sub>2</sub> and hydrocarbons. It indicates that biogenic volatiles from organic matters were introduced into lithospheric mantle and magma source of Shuangliao basalts. The biogenic volatiles in magma source of Shuangliao basalts and metasomatic fluids in lithospheric mantle were most likely derived from the sedimentary organic matters in the subducted Pacific slab. The plagioclase phenocrysts and matrix of Shuangliao basalts contain much more volatiles than minerals mentioned above. The volatiles are composed mainly of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The  $\delta^{13}$ C values of CO<sub>2</sub> are much lower than that extracted from olivine phenocrysts, which can be interpreted as a result of degassing during ascent of magma.

Key words Mantle fluid; Chemical composition; Carbon isotope; Basalt; Xenolith; Shuangliao

<sup>\*</sup> 本文受国家自然科学基金项目(41302102、41476034)和中央高校基本科研业务费专项资金(15CX05007A)联合资助.

第一作者简介: 高金亮, 男, 1989 年生, 博士生, 岩石学与地球化学专业, E-mail: gaojinliang@ mail. iggcas. ac. cn

<sup>\*\*</sup> 通讯作者:孟凡超,男,1982 年生,副教授,岩石学与地球化学专业,E-mail: mfc1982@126.com

关键词 地幔流体;化学成分;碳同位素;玄武岩;地幔捕虏体;双辽 中图法分类号 P588.145; P597.2

# 1 引言

地幔流体研究为当今地球科学领域的热点之一,在地幔 性质、壳幔相互作用、地幔脱气和岩浆起源等领域具有重要 意义。幔源玄武岩及其中的地幔捕虏体是地幔流体的重要 载体,为地幔流体研究提供了理想样品。

中国东部新生代玄武岩分布广泛,其中发育大量地幔捕 虏体。玄武岩具有 OIB 型微量元素配分模式及不同的 Sr-Nd-Pb 同位素特征。目前对于玄武岩源区组成及成因存在 较大争议。近年研究表明,再循环地壳组分对玄武岩岩浆的 形成与演化具有重要影响(Liu et al., 2008; Chen et al., 2009; Zhang et al., 2009a; Zeng et al., 2010; Xu et al., 2012)。

前人在探讨中国东部新生代玄武岩源区组成时,大多未 关注地幔流体挥发分的指示意义。地球不同圈层不同来源 的流体挥发分具有明显的同位素组成差异,如幔源 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$ C值为 – 8% ~ – 4%,碳酸盐热分解形成 CO<sub>2</sub> 的 $\delta^{13}$ C值为 – 3% ~ – 4%,碳酸盐热分解形成 CO<sub>2</sub> 的 $\delta^{13}$ C值通常小于 – 10% (Taylor, 1986; Dai *et al.*, 1995, 1996);地幔中存在无 机成因烃类,其中 CH<sub>4</sub>具有较重的碳同位素组成,烷烃碳同 位素具有逆序分布特征,沉积有机质热解或微生物作用形成 的有机成因烃类则具有较轻的甲烷碳同位素值及烷烃碳同 位素正序分布特征(Dai *et al.*, 2008)。因此通过对幔源玄武 岩及地幔捕虏体内地幔流体挥发分的研究,能够识别流体成 因与来源,示踪地幔中的再循环洋壳组分,对于探讨再循环 洋壳在地幔及岩浆演化中的作用具有重要意义。

双辽玄武岩位于东北地区松辽盆地南部,具有高 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、低大离子亲石元素、K 负异常及低 Sr 同位素比值等特征,与 HIMU 玄武岩特征相似。Xu *et al.* (2012)认为造成此种特 征的原因为玄武岩岩浆源区存在俯冲太平洋板片的混入。 本文对采自双辽地区的新生代玄武岩及地幔捕虏体样品进 行了矿物流体包裹体观察及流体挥发分化学组成和碳同位 素分析,以探讨流体的来源与成因,为认识再循环洋壳在玄 武岩岩浆起源及岩石圈地幔演化中的作用提供证据。

# 2 区域地质背景

中国东北地区位于西伯利亚板块和华北板块所夹持的 中亚造山带东端,是由额尔古纳-兴安地块、松辽地块和佳木 斯-兴凯地块拼合而成的统一陆块,后与西伯利亚板块和华 北板块拼合在一起(Xiao et al.,2009;Zhang et al.,2011)。古 生代以来先后经历了古亚洲洋-古太平洋-太平洋构造域的演 化(Wang and Mo,1995;Wu et al.,2001)。中生代晚期以来, 东北地区软流圈物质上涌,岩石圈发生减薄,岩石圈最薄处 仅为60km(Zou et al.,2003;Chen et al.,2007;Tang et al., 2014)。伴随着软流圈的快速上涌和岩石圈的减薄过程,东 北地区新生代岩浆活动频繁,新生代玄武岩广泛分布,发育 超过590 座火山,分布面积约5000km<sup>2</sup>,多沿依兰-伊通断裂 和抚顺-密山断裂分布(Liu et al.,2001;Xu,2014)。其中,松 辽盆地内主要发育双辽火山群、伊通火山群和五大连池火 山群。

双辽火山群位于松辽盆地南缘,由八座盾状火山组成, 分别为大吐尔基山、小吐尔基山、敖宝山、勃勃图山、玻璃山、 大哈拉巴山、小哈拉巴山、石头山(图1)。其中敖宝山、勃勃 图山和玻璃山普遍发育地幔橄榄岩捕虏体。双辽火山喷发 活动集中于始新世(51~41.6Ma)(刘嘉麒,1999;Xu et al., 2012)。研究表明:双辽玄武岩地幔源区存在俯冲太平洋板 块物质的加入(Xu et al.,2012;Xu,2014;Chen et al.,2015)。

## 3 样品处理及实验方法

#### 3.1 主量元素

主量元素测试在中国科学院地质与地球物理研究所岩 矿分析实验室完成,采用 X 荧光光谱(XRF)玻璃熔片法分析 测试。主要包括碎样、烧失量测试、玻璃片制备及上机测试。 首先选取新鲜的岩石样品,除去岩石表面的风化面,选取较



图 1 东北地区双辽新生代玄武岩位置分布(据 Xu et al., 2012)

红色三角为取样火山位置,黑色为未取样火山位置

Fig. 1 Distribution of Shuangliao Cenozoic basalts in northeastern China (after Xu et al., 2012)

Red triangles are the locations of sampled volcanos; Black triangles are the locations of unsampled volcanos

为均一的部分碎至200目。然后进行烧失量测定,将待测样 品在低温下烘干后,用电子天平准确称取 0.50000g 左右样 品(误差范围 0.00005),记下实测重量。置于高温下灼烧至 恒重的干燥瓷坩埚内,放入马弗炉内,先低温加热15min,再 逐步升温至1100℃,恒温10h,取出后稍冷放入玻璃干燥器 内冷却25min,称重,记下灼烧后的样品与容器的总重,计算 样品烧失量。然后进行玻璃片制备,称取干燥的无水高纯四 硼酸锂(Li,B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)粉末 5.0000g ± 0.00005(样品与熔剂为 1/10),和测定烧失量之后的粉末样品一起置于玛瑙研钵之 内,用研磨棒仔细搅拌,混合均匀后倒入干净的铂金熔样器 皿中,加入3~4 滴脱模剂(NH<sub>4</sub>Br),置于熔样机中制样,熔 样温度为1100℃,熔样时间约12min,制成均匀、透明、不含 气泡的圆形玻璃片,待上机测试。上述样品制备过程完成 后,用外标法在 XRF-1500 型 X 射线荧光光谱仪上进行成分 测定,数据分析方法采用标准曲线法,采用 Rock-major 程序, 分析精度优于5%(陈晓雨,2010)。

#### 3.2 流体包裹体

将玄武岩及地幔捕虏体样品磨制成厚约 0.2mm 的双面 剖光薄片进行橄榄石、辉石等矿物内流体包裹体岩相学观 察。对流体包裹体及熔融包裹体相态、形态和分布特征进行 观察,并利用上述特征进行包裹体形成期次的划分。

#### 3.3 流体挥发分化学组成

选取新鲜的玄武岩及地幔捕虏体样品,将样品碎至60~ 80目,双目镜下手工挑选出纯净的橄榄石、单斜辉石、斜方辉 石、斜长石和基质。用 0.5mol/L 的稀盐酸浸泡 24h 后进行 超声震荡,然后用蒸馏水反复冲洗至中性,以去除矿物颗粒 表面及缝隙内的碳酸盐等杂质。后利用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 浸泡 12h 并 进行超声震荡,重复浸泡 3 次后置于 100℃下烘干,以去除矿 物表面附着的有机质。经上述处理后的矿物颗粒用于流体 挥发分化学组成及碳同位素的分析。

流体挥发分化学组成及碳同位素分析在中国科学院地 质与地球物理研究所兰州油气资源中心完成。流体挥发分 化学组成测试采用真空在线分步加热法,首先将矿物样品置 于 200℃条件下真空去气 1h,以去除颗粒表面及缝隙内的吸 附气,后对样品进行分步加热,释放出的挥发分通过液氮冷 井收集,再经加热过程进入 MAT271 质谱,通过计算获得流 体挥发分的化学组成及含量。组分提取装置及详细实验步 骤参考 Zhang et al. (2004,2007)的描述。CO<sub>2</sub> 和 CO 等主要 挥发分测量相对误差小于 1%,H<sub>2</sub>O 的测量误差小于 5% (Zhang et al. ,2007)。

#### 3.4 流体挥发分碳同位素

流体挥发分中 CO<sub>2</sub> 及烃类碳同位素采用在线分步加热-He 载气-分子筛-GC-C-MS 方法测试完成,首先样品在 He 载 气环境中 200℃条件下加热去气 1h,以去除颗粒表面及缝隙 内的吸附气,后在氦气流中分步加热使矿物内流体挥发分充 分释放,并利用分子筛-液氮体系收集释出挥发分,后通过加 热过程将挥发分引入 GC-C-MS 进行碳同位素测定。GC-C-MS 系统使用 C-2000 毛细管柱进行组分的分离,He 载气流 速 4mL/min,柱升温范围为 15~200℃,升温速率 15℃/min。 分离的组分经燃烧系统转化为 CO<sub>2</sub>,进入 Delta-plus XP 稳定 同位素质谱计测量碳同位素组成。 $\delta^{13}$ C 值采用 PDB 标准,分 析精度为 ±0.5%。详细分析步骤见 Zhang *et al.* (2007)。

# 4 结果

#### 4.1 岩石学特征

据主量元素及岩相学特征(表1、图2),可将双辽新生代 火山岩分为四种类型:碧玄岩、碱性橄榄玄武岩、过渡型玄武 岩和辉绿岩。其中敖宝山、勃勃图山和玻璃山发育碧玄岩, 大哈拉巴山和小哈拉巴山发育碱性橄榄玄武岩,过渡型玄武 岩和辉绿岩分别发育于小吐尔基山和大吐尔基山。碧玄岩 斑晶主要为橄榄石和单斜辉石,含量约为20%。基质呈间隐 结构,主要成分为斜长石、基性玻璃、橄榄石、辉石和少量钛 磁铁矿。碱性橄榄玄武岩斑晶主要为橄榄石和单斜辉石,可 见少量斜长石斑晶,斑晶含量约为30%。基质组成与碧玄岩 相似,呈间粒结构。小吐尔基山过渡型玄武岩粒度较粗,主 要矿物组成为橄榄石和斜长石,具有辉绿-间粒结构。大吐 尔基山辉绿岩矿物颗粒粗大,主要矿物组成为斜长石、单斜 辉石、橄榄石,具有典型的辉绿结构。双辽火山岩内主要发

#### 表1 双辽玄武岩主量元素(wt%)分析结果

Table 1 Major element (wt%) compositions of the Shuangliao basalts

样品号	ABS-1	ABS-2	BBTS-1	BBTS-2	BLS-1	BLS-2	DTEJS-1	DTEJS-2	XTEJS-1	XTEJS-2	DHLBS-1	DHLBS-2	XHLBS-1	XHLBS-2
采样地点	敖宝山		勃勃图山		玻璃山		大吐尔基山		小吐尔基山		大哈拉巴山		小哈拉巴山	
SiO <sub>2</sub>	42.96	43.31	41.67	42.24	45.09	44.94	48.50	47.65	47.11	49.16	47.67	47.63	46.44	46.82
$TiO_2$	2.70	2.65	2.72	2.74	1.99	2.05	2.06	2.17	1.86	1.67	1.64	1.61	1.48	1.46
$Al_2O_3$	12.12	12.49	12.11	11.86	12.87	12.02	17.71	17.23	13.82	14.18	13.90	13.69	14.17	13.85
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}^{\mathrm{T}}$	13.31	13.17	12.87	13.32	13.43	12.84	9.52	9.54	13.00	13.04	12.84	12.98	13.95	13.27
MnO	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.17	0.12	0.12	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18
MgO	12.33	11.90	11.09	11.26	10.53	11.68	4.37	4.13	10.48	8.81	9.85	10.01	9.29	9.25
CaO	8.59	8.66	9.01	8.64	7.68	7.12	9.96	9.95	8.90	8.76	8.40	8.43	8.22	8.90
$Na_2O$	3.56	3.94	3.59	4.16	3.83	4.25	3.88	4.01	2.91	2.93	3.28	3.26	3.60	3.31
$K_2O$	1.66	1.29	1.52	1.33	1.90	1.28	1.38	1.37	1.02	0.64	1.10	1.11	1.31	0.87
$P_2O_5$	0.63	0.66	0.62	0.71	0.83	0.74	0.43	0.43	0.31	0.23	0.48	0.48	0.46	0.43
LOI	1.06	1.16	4.08	2.84	0.94	2.52	2.12	2.86	0.36	0.02	0.36	0.22	0.06	0.36
Total	99.09	99.40	99.45	99. 27	99.27	99.61	100.05	99.46	99.93	99.61	99.69	99.60	99.16	98.70



图 2 双辽玄武岩 TAS 图(据 Le Bas *et al.*, 1986)

实心图形数据来源于本文,空心图形数据来源于 Xu et al. (2012)

Fig. 2 The TAS diagram of Shuangliao basalts (after Le Bas et al., 1986)

The data of solid figures are from this study and data of hollow figures are from Xu  $\it et~al.~(2012)$ 

育尖晶石二辉橄榄岩捕虏体,样品多具有原生粒状结构和斑状结构,主要组成矿物为橄榄石(60%~80%)、斜方辉石(10%~30%)、单斜辉石(<20%)和尖晶石(<5%)。

本次进行流体挥发分研究的样品分别为敖宝山和玻璃 山碧玄岩、大哈拉巴山碱性橄榄玄武岩、小吐尔基山过渡型 玄武岩、大吐尔基山辉绿岩以及产出于敖宝山和玻璃山碧玄 岩内的尖晶石二辉橄榄岩捕虏体。

#### 4.2 流体包裹体特征

双辽玄武岩橄榄石斑晶及地幔捕虏体橄榄石和辉石内 发育流体包裹体和熔融包裹体。流体包裹体可分为早期流 体包裹体和晚期流体包裹体(图3)。早期流体包裹体在辉



图 3 双辽玄武岩及地幔捕虏体内包裹体显微照片 (a)橄榄石内发育的早期流体包裹体;(b)橄榄石内发育的晚期 流体包裹体;(c)橄榄石内发育的气液两相流体包裹体;(d)橄 榄石内发育的熔融包裹体

Fig. 3 Photomicrographs of inclusions in Shuangliao basalts and constituent minerals of xenoliths

(a) early stage fluid inclusions in olivine;(b) late stage fluid inclusions in olivine;(c) two-phase (L + V) fluid inclusions in olivine;(d) melt inclusions in olivine

石和橄榄石中均发育,以单一气相和气-液两相为主,其次为 单一液相(图3c)。早期流体包裹体在晶内随机分布,独立 或成群产出(图3a),呈球状、椭球状或管状,包裹体直径主 要集中在1~20μm之间。晚期流体包裹体主要发育于橄榄 石和辉石穿晶愈合裂隙内或矿物颗粒边缘,多沿裂隙呈带状 分布,主要为气-液两相和单一气相,包裹体形状不规则,呈 蠕虫状、管状或椭球状,包裹体直径主要集中在1~20μm之



图 4 双辽玄武岩橄榄石斑晶、斜长石斑晶、基质及地幔捕虏体单矿物不同温度段流体挥发分的释出量(mm<sup>3</sup>/g) (a,c)为H<sub>2</sub>O的释出量;(b,d)为除H<sub>2</sub>O以外的挥发分释出量.Oliv Phenocryst:橄榄石斑晶;Pl Phenocryst:斜长石斑晶;Mtx:基质;Oliv-Xenolith:地幔捕虏体橄榄石;Opx-Xenolith:地幔捕虏体斜方辉石;Cpx-Xenolith:地幔捕虏体单斜辉石

Fig. 4 The amount of volatiles  $(mm^3/g)$  released at different temperatures from olivine and plagioclase phenocrysts and matrix of Shuangliao basalts and constituent minerals of xenoliths

(a, c) are contents of H<sub>2</sub>O; (b, d) are contents of volatiles except H<sub>2</sub>O. Oliv Phenocryst: olivine phenocryst; Pl Phenocryst: plagioclase phenocryst; Mtx: matrix; Oliv-Xenolith: olivine in xenolith; Opx-Xenolith: orthopyroxene in xenolith; Cpx-Xenolith: clinopyroxene in xenolith

间(图 3b)。熔融包裹体主要发育于玄武岩橄榄石斑晶中, 呈孤立状产出,多呈椭球状或管状,为原生熔融包裹体,直径 在 20~50μm之间,大部分熔融包裹体已经发生不同程度的 脱玻化(图 3d)。

#### 4.3 流体挥发分化学组成特征

分步加热过程中,不同矿物和基质中流体挥发分的释出特征、化学组成和碳同位素有所不同(表2、图4)。基质中挥发分含量最高,其次为斜长石,地幔捕虏体单矿物和橄榄石斑晶中挥发分含量较低。流体挥发分化学组成主要为H<sub>2</sub>O, 其次为CO<sub>2</sub>、CO和H<sub>2</sub>等,并含有少量烃类。

地幔 捕 虏 体 流 体 挥 发 分 含 量 较 低 (80.5 ~ 227.2mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为 158.1mm<sup>3</sup>.STP/g),不同矿物间挥 发分化学组成相近,均以 H<sub>2</sub>O(29.5~144.6mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为 69.8mm<sup>3</sup>.STP/g)为 主,其 次 为 CO<sub>2</sub> (12.6~ 32.6mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为 21.5mm<sup>3</sup>.STP/g)、CO (3.4~ 35.1mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为 21.7mm<sup>3</sup>.STP/g)和 H<sub>2</sub> (5.6~ 57.7mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为 31.9mm<sup>3</sup>.STP/g),并含有少量 CH<sub>4</sub> (0.1~0.6mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为 0.4mm<sup>3</sup>.STP/g)、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等烃

类。地幔捕虏体单矿物分步加热过程中, H<sub>2</sub>O 的释出量随温 度升高而降低, 主释气温度为 200~600℃, 释气高峰为 200 ~400℃(图4a)。除 H<sub>2</sub>O 之外的挥发分释出量随温度的升 高而增加, 主释气温度为 600~1200℃, 释气高峰为 800~ 1000℃(图4b)。不同温度段释出流体化学组成具有显著差 异, 低温段(200~600℃)流体挥发分释出总量低, 且以 H<sub>2</sub>O (39.3mm<sup>3</sup>.STP/g)为主, 其次为 CO<sub>2</sub>(9.6mm<sup>3</sup>.STP/g)、H<sub>2</sub> (4.7mm<sup>3</sup>.STP/g)和 CO(1.0mm<sup>3</sup>.STP/g)。高温段(600~ 1200℃)流体挥发分释出总量较高, 以 H<sub>2</sub>O(30.5mm<sup>3</sup>.STP/ g)、H<sub>2</sub>(27.1mm<sup>3</sup>.STP/g)和 CO(20.7mm<sup>3</sup>.STP/g)为主, 其次 为 CO<sub>2</sub>(11.9mm<sup>3</sup>.STP/g)。

橄榄石斑晶流体挥发分含量较低(86.6~ 227.9mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为159.6mm<sup>3</sup>.STP/g),以H<sub>2</sub>O(47.6~ ~131.1mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为91.1mm<sup>3</sup>.STP/g)为主,其次为 CO<sub>2</sub>(7.5~88.6mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为35.2mm<sup>3</sup>.STP/g)、CO(0~ ~17.7mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为7.6mm<sup>3</sup>.STP/g)和H<sub>2</sub>(0.1~ 5.0mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为1.8mm<sup>3</sup>.STP/g),并含有少量CH<sub>4</sub>(0~ ~0.3mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为0.2mm<sup>3</sup>.STP/g)、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等烃类。橄 榄石斑晶中CO、H<sub>2</sub>等还原性挥发分相对含量明显低于地幔

### 表 2 双辽玄武岩和地幔捕虏体不同温度段释出流体挥发分的含量和碳同位素组成

Table 2 The chemical and carbon isotopic composition of volatiles released from Shuangliao basalts and related xenoliths at different temperatures

	长口米司	71 <sup>-</sup> #/m	泪座(9C)	含量(mm <sup>3</sup> .STP/g)							$\delta^{13}$ C(‰ vs. PDB)		
地点	件前尖型	伸扬	温度(し)	Volatiles(total)	$H_2O$	$\rm Volatiles\text{-}H_2O$	$CO_2$	$H_2$	CO	$\mathrm{CH}_4$	CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	$C_2H_6$	
玻璃山			$200\sim\!400$	32.6	24.2	8.4	5.9	0.0	0.0	0.0	-17.9 -47.2	-28.7	
			$400\sim 600$	47.9	34.7	13.2	11.3	0.0	0.3	0.1	-18.1 -45.2	-26.7	
	碧玄岩	橄榄石	$600\sim800$	33.0	18.2	14.7	9.5	0.0	2.7	0.1	-18.7 -39.5		
			$800 \sim 1000$	29.0	13.2	15.8	3.6	2.8	7.8	0.0	- 19.0		
			$1000\sim\!200$	23.8	12.3	11.6	2.2	2.2	6.9	0.0	-19.9 -41.6		
			$200\sim\!400$	1001	827.5	173.2	45.8	13.8	33.0	0.1	-20.1 -45.9	-34.2	
references . L.	111 - 111	甘氏	$400\sim 600$	1029	884.2	144.7	93.4	15.7	0.0	0.1	-25.0 -33.7	-20.5	
<b></b> 城璃田	碧玄岩	基灰	$600\sim800$	657.8	534.1	123.8	81.9	0.0	0.0	0.5	-22.0 -34.6	-24.6	
			$800 \sim 1000$	112.7	60.1	52.6	28.9	0.0	0.0	0.2	-22.6 -35.0		
			$200\sim\!400$	23.4	16.0	7.4	3.2	0.1	0.0	0.0	-17.0 -46.4	-33.6	
1			$400\sim 600$	21.9	13.0	9.0	5.2	0.1	1.5	0.1	-16.6 -46.3		
大哈拉	碱性橄榄 方式出出	橄榄石	600 ~ 800	18.8	8.8	10.0	5.1	0.2	3.4	0.1	-16.4 -44.0		
СЩ	幺武石		800 ~ 1000	12.0	5.7	6.3	1.8	0.5	2.6	0.0	-18.1 -38.1		
			1000 ~ 200	10.5	4.2	6.3	2.1	0.6	3.5	0.0	-17.2 -40.0		
			$200\sim 400$	1106	950.0	155.8	119.2	8.7	26.7	3.3	-24.3 -47.6	-28.5	
大哈拉	碱性橄榄	++ 15.	400 ~ 600	1645	1497	147.9	82.9	0.0	46.8	1.4	-24.1 -38.5	-33.0	
巴山	玄武岩	基页	600 ~ 800	930.6	796.3	134.2	75.3	0.0	42.5	1.1	-26.1 -32.6		
			800 ~ 1000	220.0	113.2	106.8	0.0	0.0	0.0	0.0	-21.8 -34.5		
			200 ~ 400	44.7	25.3	19.5	18.5	0.2	0.0		-19.0 -50.6	-34.6	
		橄榄石	400 ~ 600	38.4	20.0	18.4	17.9	0.0	0.0		-17.8 -51.2		
敖宝山	碧玄岩		600 ~ 800	34.7	14.7	20.0	19.3	0.0	0.0		-16.0 -44.8		
			800 ~ 1000	40.0	9.5	30.5	26.6	0.4	0.0				
			1000 ~ 200	14.2	5.8	8.4	6.3	1.4	0.0		-15.5 -46.4		
		基质	200 ~ 400	1005	927.4	77.4	75.2	0.0	0.0	0.0	-20.5 -43.8		
	碧玄岩		400 ~ 600	897.0	775.8	121.2	97.8	0.3	13.3	0.0	-22.9 -34.2		
敖宝山			600 ~ 800	562.8	435.4	127.4	123.8	0.0	0.0	0.1	-21.2 -34.5		
			800 ~ 1000	411.1	325.3	85.8	51.0	0.0	0.0	0.0	-21.1 -34.8		
		橄榄石	200 ~ 400	69.5	51.1	18.4	1.3	0.3	0.0	0.0	-16.8 -48.6	-26.9	
			400 ~ 600	66.3	45.8	20.5	1.1	0.0	0.0	0.0	-16.8 -47.7		
小吐尔	过渡型		600 ~ 800	45.3	23.7	21.6	1.4	0.0	0.0	0.0	-16.3 -51.0	-24.8	
奉田	玄武岩		800 ~ 1000	36.8	9.5	27.4	2.4	0.1	0.0	0.1	-15.8 -46.6		
			1000 ~ 200	10.0	1.1	9.0	1.3	0.1	0.0	0.1	-17.8 -43.9		
			200 ~ 400	304.7	283.2	21.6	3.5	1.2	0.0	0.5	-26.9 -46.5	-31.0	
小吐尔	讨渡型		400 ~ 600	803.0	753.6	49.5	10.9	0.0	0.0	0.6	-25.8 -43.9	-23.8	
基山	玄武岩	斜长右	600 ~ 800	89.0	55.3	33.7	2.4	21.3	3.9	0.0	-24.6 -40.0	-21.4	
			800 ~ 1000	65.8	36.8	29.0	4.5	14.6	9.7	0.0	-23.5 -40.9	-27.4	
			200 ~ 400	42.6	35.3	7.4	6.4	0.0	0.0	0.0	-17.0 -47.7	-31.9	
			400 ~ 600	28.4	19.5	9.0	7.2	0.1	1.2	0.1	-20.3 -48.3	-38.8	
大吐尔	辉绿岩	橄榄石	600 ~ 800	34.1	19.8	14.2	12.1	0.0	1.5	0.2	-15.4 -45.1		
奉田			800 ~ 1000	17.4	11.1	6.3	2.6	0.0	2.4	0.0	-15.6 -38.0		
			1000 ~ 200	22.4	13.5	9.0	1.9	0.0	4.2	0.0	-19.0 -41.1		
		斜长石	200 ~ 400	379.5	361.1	18.4	1.8	0.5	0.0	0.1	-22.4 -46.6	- 39.6	
大叶尔	due ter sta		400 ~ 600	385.8	343.2	42.6	9.3	9.9	0.0	0.6	-23.9 -46.2	-35.7	
天空小	辉绿岩		600 ~ 800	225.3	203.7	21.6	1.6	14.4	2.2	0.1	-21.0 -42.6		
			800 ~ 1000	176.3	154.2	22.11	3.5	10.2	8.1	0.1	-20.9 -41.8		
			200 ~ 400	17.9	10.5	7.4	4.2	0.9	0.3	0.0	-22.0 -44.2	- 30.8	
			400 ~ 600	21.8	12.9	9.0	5.3	1.2	1.6	0.1	-22.4 -48.5	-29.7	
敖宝山	二辉	橄榄石	600 ~ 800	22.3	7.6	14.7	4.7	3.1	6.7	0.0	-20.0 -37.5		
	橄榄岩		800 ~ 1000	34.7	7.3	27.4	2.2	14.1	6.5	0.0			
			1000 ~ 1200	25.3	6.4	19.0	0.8	14.1	2.3		-19.5 -43.1		

续表2

Continued Table 2

地点	样品类型	矿物	温度(℃)		$\delta^{13}$ C(‰ vs. PDB)								
				Volatiles(total)	$H_2O$	$\rm Volatiles\text{-}H_2O$	$CO_2$	$H_2$	CO	$CH_4$	$CH_4$	$\mathrm{CH}_4$	$C_2H_6$
敖宝山	二辉 橄榄岩	斜方 辉石	200 ~ 400	23.3	16.4	6.8	2.2	1.0	1.2	0.1	-22.1	-44.7	-33.5
			$400\sim 600$	27.4	16.8	10.5	3.8	3.8	0.3	0.2	-21.9	-43.0	-28.1
			$600\sim800$	32.4	11.4	21.1	1.4	12.2	7.0	0.0	- 19.8	-41.6	
			$800 \sim 1000$	42.8	9.6	33.2	3.9	13.7	6.3	0.0	-20.5	-42.0	
			$1000\sim1200$	26.7	6.2	20.5	1.5	0.0	16.1	0.0	-22.4	-41.1	
	二辉 橄榄岩	橄榄石	$200\sim\!400$	13.7	9.0	4.7	2.2	0.5	0.0	0.0	-24.3	-44.1	-28.0
			$400\sim 600$	20.0	6.3	13.7	12.7	0.0	0.0	0.5	-22.9	-41.2	-25.3
玻璃山			$600\sim800$	16.8	4.7	12.1	10.0	0.4	0.4	0.1	-18.5	-40.6	-21.5
			$800 \sim 1000$	21.1	5.8	15.3	6.2	2.6	2.2		- 19.6		
			$1000\sim1200$	9.0	3.7	53	1.6	2.1	0.8	0.0	- 19.7	-40.9	
	二辉 橄榄岩	单斜 青 辉石	$200\sim\!400$	72.8	61.3	11.6	3.9	1.8	0.4	0.1	-22.6	-44.2	-31.9
			$400\sim 600$	43.3	23.8	19.5	4.0	9.7	0.3	0.2	-21.4	-41.1	-25.5
玻璃山			$600\sim800$	54.2	21.6	32.6	9.0	8.4	14.6	0.3	-23.0	-43.0	
			$800 \sim 1000$	58.4	16.3	42.1	2.4	26.4	9.1	0.0	-18.6	-41.9	
			1000 ~ 1200	48.4	21.6	26.8	4.3	11.5	10.8	0.0	-21.4	-41.4	

捕虏体,而 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 的相对含量明显高于地幔捕虏体。H<sub>2</sub>O 主要在低温段释出,主释气温度为 200~600℃(图 4a)。除 H<sub>2</sub>O 之外的挥发分主释气温度为 600~1000℃,释气高峰为 800~1000℃(图 4b)。

基质中流体挥发分含量最高(2800~3901mm<sup>3</sup>.STP/g, 平均为3192mm<sup>3</sup>.STP/g),以H<sub>2</sub>O(2306~3356mm<sup>3</sup>.STP/g, 平均为2709mm<sup>3</sup>.STP/g)为主,其次为CO<sub>2</sub>(250.0~ 347.9mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为291.7mm<sup>3</sup>.STP/g)、CO(13.3~ 116.0mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为54.1mm<sup>3</sup>.STP/g)、H<sub>2</sub>(0.3~ 29.5mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为12.8mm<sup>3</sup>.STP/g)和少量CH<sub>4</sub>(0.1~ ~5.8mm<sup>3</sup>.STP/g,平均为2.2mm<sup>3</sup>.STP/g)、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等烃类。

斜长石斑晶流体挥发分含量较高(1167~ 1263mm<sup>3</sup>. STP/g,平均为1215mm<sup>3</sup>. STP/g),以H<sub>2</sub>O(1062~ 1129mm<sup>3</sup>. STP/g,平均为1096mm<sup>3</sup>. STP/g)为主,其次为H<sub>2</sub> (35.0~37.1mm<sup>3</sup>. STP/g,平均为36.0mm<sup>3</sup>. STP/g)、CO<sub>2</sub> (16.2~21.4mm<sup>3</sup>. STP/g,平均为18.8mm<sup>3</sup>. STP/g)、CO(10.2~ 13.5mm<sup>3</sup>. STP/g,平均为11.9mm<sup>3</sup>. STP/g)和少量CH<sub>4</sub> (0.8~1.1mm<sup>3</sup>. STP/g,平均为0.9mm<sup>3</sup>. STP/g)、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等烃 类。基质颗粒与斜长石斑晶在分步加热过程中,H<sub>2</sub>O主要在 低温段(200~600°C)释出(图4c),除水之外的挥发分在各 温度段释出量相近,没有明显的释气高峰(图4d)。

#### 4.4 流体挥发分碳同位素特征

不同矿物颗粒和基质在不同温度段释出流体挥发分中 CO<sub>2</sub>和烃类碳同位素具有不同的特征(表2、图5)。

地幔捕虏体中橄榄石和辉石释出流体挥发分的碳同位 素特征相近,在高温段(600~1200℃)释出 CO<sub>2</sub> 的 $\delta^{13}$ C 值为 -23.0‰~-18.5‰,平均为-20.3‰, CH<sub>4</sub> 的 $\delta^{13}$ C 值为 -43.1‰~-37.5‰,平均为-41.3‰。低温段(200~ 600℃)释出 CO<sub>2</sub>的 δ<sup>13</sup> C 值为 - 24.3‰ ~ - 21.4‰,平均为 - 22.5‰, CH<sub>4</sub>的 δ<sup>13</sup> C 值为 - 48.5‰ ~ - 41.1‰,平均为 - 43.9‰(图 5a)。

橄榄石斑晶高温段(600 ~ 1200 ℃)释出 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$  C 值 为 – 19.9‰ ~ – 15.4‰,平均为 – 17.2‰, CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$  C 值为 – 51.0‰ ~ – 38.0‰,平均为 – 43.1‰。低温段(200 ~ 600℃)释出 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$  C 值为 – 20.3‰ ~ – 16.6‰,平均为 – 17.7‰, CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$  C 值为 – 51.2‰ ~ – 45.2‰,平均为 – 47.9‰。高温段释出 CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$  C 值高于低温段,不同温 度段释出 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$  C 值相近(图 5b)。

斜长石斑晶释出 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值为 - 26.9% ~ - 20.9%, 平均为 - 23.6%, CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值为 - 46.6% ~ - 40.0%, 平 均为 - 43.6%。基质释出 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值为 - 26.1% ~ - 20.1%,平均为 - 22.6%, CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值为 - 47.6% ~ - 32.6%,平均为 - 37.5% (图 5c)。

橄榄石斑晶、斜长石斑晶、基质颗粒及地幔捕虏体单矿物在不同温度段释出的烃类均具有碳同位素正序分布特征,即 $\delta^{13}C_{CH_4} < \delta^{13}C_{CH_6}$ 。

# 5 讨论

#### 5.1 流体挥发分赋存形式

双辽玄武岩及地幔捕虏体中橄榄石、辉石等矿物释出的 流体挥发分主要来源有:矿物结晶时捕获的挥发分;矿物在 后期交代、蚀变作用过程中捕获的挥发分;吸附于矿物表面 及微裂隙中的挥发分;样品释出挥发分在高温条件下反应生 成的新挥发分相(Zhang et al.,2007,2009b)。由于严格的样 品前处理过程去除了可能吸附于矿物上的有机质及次生碳 酸盐等物质,实验前高温去气过程去除了吸附于矿物表面及



图 5 双辽新生代玄武岩橄榄石斑晶、斜长石斑晶、基质 及地幔捕虏体单矿物释出流体挥发分中 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 碳 同位素相关图

Fig. 5 Plot showing  $\delta^{13}$  C (‰ vs. PDB) of CO<sub>2</sub> vs.  $\delta^{13}$  C (‰ vs. PDB) of CH<sub>4</sub> released from olivine and plagioclase phenocrysts and matrix of Shuangliao Cenozoic basalts and constituent minerals of xenoliths

微裂隙中的大气挥发分,样品加热过程中采用液氮冷阱分离 释出的挥发分,有效阻止了流体挥发分相互反应形成新的挥 发分相(Zhang et al.,2004,2007)。因此分步加热过程中双 辽玄武岩及地幔捕虏体内橄榄石和辉石释出的流体挥发分 主要来源于矿物结晶时捕获的岩浆挥发分及后期交代和蚀 变作用过程中捕获的交代和蚀变流体挥发分(樊祺诚等, 1992,1993;Zhang et al.,2007,2009b),它们保存于不同类型 的流体包裹体及矿物晶格缺陷和空隙中。

流体包裹体研究表明,双辽玄武岩橄榄石斑晶及地幔捕 虏体橄榄石和辉石内明显存在早期、晚期两类流体包裹体。 地幔捕虏体内早期流体包裹体中的挥发分为岩石圈地幔矿 物结晶过程中捕获的岩浆挥发分,晚期流体包裹体中的挥发 分为岩石圈地幔在后期交代作用过程中捕获的交代流体挥 发分(Zhang et al.,2007,2009b)。玄武岩橄榄石斑晶内早期 流体包裹体中的挥发分为橄榄石结晶过程中捕获的岩浆挥 发分,晚期流体包裹体中的挥发分为橄榄石在后期次生变化 过程中捕获的次生流体挥发分(汤庆艳等,2012)。赋存于矿 物晶格缺陷和空隙中的流体挥发分为矿物结晶过程中捕获 的原始岩浆挥发分(Zhang et al.,2004,2007)。

不同赋存形式的流体挥发分在加热过程中释出温度不 同,前人研究表明:橄榄石、辉石矿物晶格缺陷和空隙中的挥 发分主要在900~1200℃释出,矿物内早期流体包裹体中的 挥发分主要在600~900℃释出,晚期流体包裹体中的挥发分 主要在 200~600℃ 释出 (Zhang *et al.*, 2004, 2007, 2009b)。 因此,本次研究中地幔捕虏体单矿物高温段(600~1200℃) 释出的流体挥发分主要来自于早期流体包裹体及矿物晶格 缺陷和空隙中的挥发分,为岩石圈地幔矿物结晶过程中捕获 的原始岩浆挥发分,具有相似的化学组成和同位素特征。低 温段(200~600℃)释出流体挥发分化学组成及碳同位素特 征与高温段释出挥发分具有明显差别,主要来自于晚期流体 包裹体中的挥发分,为岩石圈地幔在后期交代作用过程中捕 获的交代流体挥发分(Zhang et al., 2004, 2007, 2009b)。 橄 榄石斑晶在高温段(600~1200℃)和低温段(200~600℃)释 出的流体挥发分分别为橄榄石斑晶在深部岩浆房结晶时捕 获的岩浆原始挥发分和后期次生变化过程中捕获的次生流 体挥发分(汤庆艳等,2012)。

斜长石斑晶可能是玄武质岩浆在深部岩浆房晚期结晶 或上升过程中结晶的矿物,释出的流体挥发分可代表岩浆演 化过程中的挥发分,基质释出的流体挥发分则代表岩浆演化 末期、经历脱气作用后岩浆内残余的挥发分(汤庆艳等, 2012)。

#### 5.2 地幔捕虏体流体挥发分类型与来源

5.2.1 地幔捕虏体流体挥发分类型

根据不同温度段释出流体挥发分的化学组成和同位素 特征及不同赋存状态流体挥发分的释出特征,可将双辽地幔 捕虏体单矿物释出的流体挥发分分为如下两类:

I 类流体:橄榄石、单斜辉石、斜方辉石在高温段(600 ~ 1200℃)释出的流体挥发分,主要来自于矿物内早期流体包 裹体及晶格缺陷和空隙中的挥发分,代表岩石圈地幔矿物结 晶过程中捕获的原始岩浆挥发分。双辽地幔捕虏体主要类 型为尖晶石二辉橄榄岩和方辉橄榄岩,岩石圈地幔的形成时 代主要为元古代,显生宙新生岩石圈地幔分布较为局限(Wu *et al.*,2003;Yu *et al.*,2009)。I 类流体代表古老岩石圈地幔 形成时的原始流体挥发分。

Ⅱ 类流体:橄榄石、单斜辉石、斜方辉石在低温段(200~600℃)释出的流体挥发分,主要来自于矿物内晚期流体包裹体中的挥发分,包括双辽地区在内的中国东部岩石圈地幔形成后经历了广泛的交代作用(Xu,2002;Zheng et al.,2006;Yu

et al.,2009),II 类流体代表双辽地区岩石圈地幔交代作用过程中捕获的交代流体挥发分。

5.2.2 地幔捕虏体流体挥发分来源

地幔和岩浆体系中广泛存在 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等含碳流体挥 发分(Duan et al., 1992; Zhang et al., 2007; 汤庆艳等, 2012), 其碳同位素组成可制约其来源。幔源 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值一般为 - 8%e ~ - 3%e, CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值为 - 25%e ~ - 15%e(Dai et al., 1996; Carapezza and Federico, 2000; Taran et al., 2001, 2002)。 有机成因 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值一般小于 - 10%e, CH<sub>4</sub> 的  $\delta^{13}$ C 值小 于 - 30%e, 且烃类碳同位素呈正序分布, 即烃类碳同位素值 随碳数增加而增大(Dai et al., 1996, 2008)。

双辽地幔捕虏体不同温度段释出的两类流体挥发分中 CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}$ C值(-24.3%e~-18.5%e)明显低于典型幔源 CO<sub>2</sub>的 $\delta^{13}$ C值(-8%e~-3%e)(Mattey et al.,1989;Exley et al.,1986;Deines,2002),与中国东部其他地区地幔捕虏体释 出 CO<sub>2</sub>的碳同位素特征相近(樊祺诚等,1996;刘刚等,1998; 杨晓勇等,2000;Zhang et al.,2007)。造成这种现象的可能 原因包括:沉积有机质混入(Pineau and Mathez,1990;Trull et al.,1993)或地幔脱气作用(Mattey et al.,1989,1990;Mattey, 1991)。Zhang et al.(2007)通过对中国东部地幔捕虏体释出 CO<sub>2</sub>的 C-O 同位素分析,认为 CO<sub>2</sub> 碳同位素偏轻的现象不是 由地幔脱气作用造成的。同时,双辽地幔捕虏体释出的两类 流体中烃类均具有典型有机成因特征,表明其主要来源于有 机质的热解。因此,沉积有机质热解产物的混入是造成地幔 捕虏体释出 CO<sub>2</sub>和烃类碳同位素偏轻的主要原因。

双辽地幔捕虏体原始流体挥发分(I类流体)和交代流 体挥发分(II类流体)碳同位素均具有有机成因特征,表明在 岩石圈地幔形成及后期交代作用过程中,均存在沉积有机质 热解产物的混入。

双辽地区岩石圈地幔主要形成于元古代,后期经历了广 泛的地幔交代作用(Yu et al.,2009)。岩石圈地幔形成过程 中沉积有机质的混入方式尚不明确。地震层析成像显示:中 国东部地幔转换带中存在滞留的俯冲太平洋板片(Huang and Zhao,2006;Wei et al.,2012)。地幔捕虏体 Sr-Nd-Pb 同 位素数据显示:中国东部岩石圈地幔在交代作用过程可能存 在再循环洋壳流体的加入(Zartman et al.,1991;Zheng et al., 2004)。再循环洋壳流体最有可能来源于俯冲太平洋板片。 因此,岩石圈地幔交代作用过程中,俯冲太平洋板片之上沉 积有机质热解产物的混入,是形成双辽地区地幔捕虏体交代 流体现有特征的主要原因。流体挥发分特征进一步说明,再 循环洋壳物质参与了岩石圈地幔的交代过程。

#### 5.3 玄武岩流体挥发分来源与岩浆脱气作用

5.3.1 橄榄石斑晶流体挥发分来源

双辽玄武岩起源于深部软流圈地幔(Xu et al., 2012; Xu, 2014),橄榄石斑晶主要为深部岩浆房内岩浆早期结晶 的矿物。分步加热过程中,橄榄石斑晶高温段(600~ 1200℃)释出流体挥发分主要为矿物形成时所捕获的早期流体包裹体及矿物晶格缺陷和空隙中的挥发分,可代表幔源岩浆原始挥发分特征(Zhang *et al.*, 2007, 2009b;汤庆艳等, 2012)。

橄榄石斑晶高温段释出流体挥发分主要为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>, 其次为 CO 和 H<sub>2</sub>,并含有少量的烃类。CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的碳同位 素值明显低于典型地幔值,位于有机成因范围内(Dai *et al.*, 1996,2008),且烃类碳同位素呈正序分布,与有机成因烃类 分布特征相同。以上特征表明橄榄石斑晶高温段释出流体 挥发分(即幔源岩浆内原始挥发分)存在有机成因 CO<sub>2</sub> 和烃 类的混入。

双辽玄武岩具有类似于 HIMU 玄武岩的地球化学特征 (张辉煌,2006),Xu et al. (2012)、Xu (2014)将这种特征的 形成归因于岩浆源区存在来自俯冲太平洋洋壳物质的加入。 Chen et al. (2015)通过红外光谱分析和计算得出双辽玄武岩 H<sub>2</sub>O 含量明显高于 MORB 和 OIB 玄武岩,并结合 Ce、Ba、Th 等元素特征,认为双辽玄武岩源区为亏损地幔、再循环洋壳 和海洋沉积物三端元的混合,再循环洋壳和海洋沉积物来源 于西俯冲的太平洋板片。上述证据表明:双辽玄武岩地幔源 区存在俯冲太平洋板片物质的加入。因此,橄榄石斑晶高温 段释出流体挥发分(即幔源岩浆内原始挥发分)中有机成因 CO<sub>2</sub> 及烃类最有可能来源于混入到玄武岩地幔源区内的俯 冲太平洋板片之上的沉积有机质。流体挥发分特征进一步 表明,再循环洋壳对于双辽新生代玄武岩岩浆的起源和演化 具有重要意义。

#### 5.3.2 岩浆脱气作用

斜长石斑晶和基质释出的流体挥发分可以分别代表岩 浆演化过程中和岩浆演化末期岩浆体系的挥发分特征。双 辽玄武岩斜长石斑晶和基质中流体挥发分含量高,主要为 H<sub>2</sub>O,其次为 CO<sub>2</sub> 、CO 和 H<sub>2</sub>,并含有少量烃类。斜长石和基 质释出 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值明显低于岩浆原始挥发分(橄榄石斑 晶高温段释出流体挥发分)中 CO<sub>2</sub> 的碳同位素值(图 6),说 明岩浆在上升至喷出地表过程中岩浆体系内 CO<sub>2</sub> 的碳同位 素值发生明显降低。

在岩浆上升和演化过程中,地壳有机质的混染可能造成 岩浆体系δ<sup>13</sup>C<sub>co2</sub>值降低。但双辽玄武岩中普遍发育地幔捕 虏体,表明岩浆为快速喷发,快速喷发过程中岩浆难以与地 壳物质产生明显的相互反应。同时,岩石地球化学特征显 示:双辽玄武岩没有经历明显的地壳混染(Xu *et al.*,2012)。 因此,基质与斜长石斑晶中δ<sup>13</sup>C<sub>co2</sub>值的降低不是由岩浆上升 过程中地壳有机质混染造成的。

前人研究表明:岩浆体系中游离态 CO<sub>2</sub> 相对于熔体中的 C 具有较重的碳同位素组成(Javoy *et al.*,1978,1986;Des Marais and Moore,1984;Mattey *et al.*,1989,1990;Mattey, 1991),脱气过程中 CO<sub>2</sub> 的脱出能够造成岩浆体系碳同位素 值的明显降低。一般而言,岩浆中 CO<sub>2</sub> 挥发分的含量随碱度 的增高而增加,随硅酸盐饱和度的增高而降低。双辽火山岩



图 6 双辽新生代玄武岩橄榄石斑晶、斜长石斑晶和基质 CO<sub>2</sub> 释出量与碳同位素值相关图

Fig. 6 Plot showing  $\delta^{13}$ C (% vs. PDB) of CO<sub>2</sub> vs. amount of CO<sub>2</sub> (mm<sup>3</sup>/g) released from olivine and plagioclase phenocrysts and matrix of Shuangliao Cenozoic basalts

主要由碱性橄榄玄武岩、碧玄岩和碱性辉绿岩组成,原始岩 浆中 CO<sub>2</sub> 含量高,具有很强的 CO<sub>2</sub> 释放能力。岩浆上升过程 中,随着温度和压力的降低,CO<sub>2</sub> 溶解度降低,大量 CO<sub>2</sub> 从岩 浆体系中脱出,使得剩余岩浆体系内碳同位素值降低。因此 岩浆演化过程中δ<sup>13</sup>C<sub>cO2</sub>值的降低最有可能是由岩浆脱气引 起的。

# 6 结论

(1)双辽玄武岩橄榄石斑晶和地幔捕虏体中发育早期、 晚期两类流体包裹体,分别代表了矿物结晶时所捕获的原始 流体挥发分和后期交代、蚀变过程中所捕获的次生流体挥 发分。

(2) 双辽地幔捕虏体原始流体挥发分以 H<sub>2</sub>O、CO 和 H<sub>2</sub> 为主,其次 CO<sub>2</sub>,交代流体挥发分以 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 为主,其次为 CO 和 H<sub>2</sub>,两类流体挥发分均含有少量 CH<sub>4</sub> 等烃类。原始流 体挥发分和交代流体挥发分中 CO<sub>2</sub> 和烃类碳同位素表现出 有机成因特征,表明岩石圈地幔在形成和交代作用过程中均 存在有机质热解产物的混入。交代作用过程中引入岩石圈 地幔的有机成因挥发分最有可能来自俯冲太平洋板片之上 的沉积有机质。

(3) 双辽玄武岩原始流体挥发分主要为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,其 次为 CO 和 H<sub>2</sub>,并含有少量烃类。CO<sub>2</sub> 和烃类碳同位素表现 出有机成因特征,原因是玄武岩岩浆源区存在俯冲太平洋板 片之上沉积有机质的加入。

(4)双辽玄武岩斜长石斑晶和基质流体挥发分含量较高,主要为 $H_2O$ 和 $CO_2$ ,其次为CO和 $H_2$ ,并含有少量烃类。  $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值明显低于岩浆原始挥发分中 $CO_2$ 的碳同位素值,表明岩浆演化过程中 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值发生了明显降低, $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值的降 低是由岩浆脱气作用引起的。

**致谢** 样品采集和分析过程中孙春青、李立武、杜丽和王 希彬给予了大力的帮助,在此表示衷心的感谢。

# References

- Carapezza ML and Federico C. 2000. The contribution of fluid geochemistry to the volcano monitoring of Stromboli. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 95(1-4): 227-245
- Chen H, Xia QK, Ingrin J, Jia ZB and Feng M. 2015. Changing recycled oceanic components in the mantle source of the Shuangliao Cenozoic basalts, NE China: New constraints from water content. Tectonophysics, 650: 113 - 123
- Chen LH, Zeng G, Jiang SY, Hofmann AW, Xu XS and Pan MB. 2009. Sources of Anfengshan basalts: Subducted lower crust in the Sulu UHP belt, China. Earth and Planetary Science Letters, 286 (3 – 4): 426 – 435
- Chen XY. 2010. Chronology and geochemistry study of Cenozoic volcanic rocks of northern Great Xing' an Range, Northeast China. Ph. D. Dissertation. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Chen Y, Zhang YX, Graham D, Su S and Deng J. 2007. Geochemistry of Cenozoic basalts and mantle xenoliths in Northeast China. Lithos, 96(1-2): 108-126
- Dai CS, Song Y and Sun Y. 1995. Origin and distribution of carbon dioxide gas pools in eastern China. Science in China (Series B), 38 (10): 1270 – 1280
- Dai JX, Song Y, Dai CS and Wang DR. 1996. Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China. AAPG Bulletin, 80 (10): 1615-1625
- Dai JX, Zou CN, Zhang SC, Li J, Ni YY, Hu GY, Luo X, Tao SZ, Zhu GY, Mi JK, Li ZS, Hu AP, Yang C, Zhou QH, Shuai YH, Zhang Y and Ma CH. 2008. Discrimination of abiogenic and biogenic alkane gases. Science in China (Series D), 51(12): 1737 1749
- Deines P. 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth-Science Reviews, 58(3-4): 247-278
- Des Marais DJ and Moore JG. 1984. Carbon and its isotopes in midoceanic basaltic glasses. Earth and Planetary Science Letters, 69 (1): 43-57
- Duan ZH, Møller N and Weare JH. 1992. An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I. Pure systems from 0 to 1000℃ and 0 to 8000 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(7): 2605 - 2617
- Exley RA, Mattey KP, Clague KA and Pillinger CT. 1986. Carbon isotope systematics of a mantle "hotspot": A comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. Earth and Planetary Science Letters, 78(2-3): 189-199
- Fan QC, Liu RX and Peng LG. 1992. The nature of the mantle fluid and its significance in southeast China. Chinese Science Bulletin, (17): 1584 - 1587 (in Chinese)
- Fan QC, Liu RX and Yang RY. 1993. LREE-rich CO<sub>2</sub> fluid inclusions in mantle minerals in eastern China and their geological significance. Acta Petrologica Sinica, 9(4): 411 – 417 (in Chinese with English abstract)
- Fan QC, Liu RX, Lin ZR Chu XL, Zhao R and Huo WG. 1996. Preliminary study of carbon isotope in mantle CO<sub>2</sub> fluid inclusion from eastern China. Geochimica, 25(3): 264 – 269 (in Chinese with English abstract)
- Huang JL and Zhao DP. 2006. High-resolution mantle tomography of China and surrounding regions. Journal of Geophysical Research, 111(B9): B09305
- Javoy M, Pineau F and Iiyama I. 1978. Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO<sub>2</sub> and carbon dissolved in tholeiitic magma. Contributions to Mineralogy and Petrology, 67

91

(1): 35 - 39

- Javoy M, Pineau F and Delorme H. 1986. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. Chemical Geology, 57(1-2): 41-62
- Le Bas MJ, Le Maitre RW, Streckeisen A and Zanettin B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkalisilica diagram. Journal of Petrology, 27(3): 745-750
- Liu G, Wang XB and Wen QB. 1998. Carbon isotopic composition of mantle xenoliths in alkali basalt from Damaping, Hebei. Chinese Science Bulletin, 43(24): 2095 – 2098
- Liu JQ. 1999. Volcanos in China. Beijing: Science Press (in Chinese)
- Liu JQ, Han JT and Fyfe WS. 2001. Cenozoic episodic volcanism and continental rifting in Northeast China and possible link to Japan Sea development as revealed from K-Ar geochronology. Tectonophysics, 339(3-4): 385-401
- Liu YS, Gao S, Kelemen PB and Xu WL. 2008. Recycled crust controls contrasting source compositions of Mesozoic and Cenozoic basalts in the North China Craton. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(9): 2349 – 2376
- Mattey DP, Exley RA and Pillinger CT. 1989. Isotopic composition of CO<sub>2</sub> and dissolved carbon species in basalt glass. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(9): 2377 – 2386
- Mattey DP, Taylor WR, Green DH and Pillinger CT. 1990. Carbon isotopic fractionation between CO<sub>2</sub> vapour, silicate and carbonate melts: An experimental study to 30kbar. Contributions to Mineralogy and Petrology, 104(4): 492 - 505
- Mattey DP. 1991. Carbon dioxide solubility and carbon isotope fractionation in basaltic melt. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55 (11): 3467 – 3473.
- Pineau F and Mathez EA. 1990. Carbon isotopes in Xenoliths from the Hualalai Volcano, Hawaii, and the generation of isotopic variability. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(1): 217 - 227
- Tang QY, Zhang MJ, Li XY, Li LW, He PP and Lin Y. 2012. The chemical and carbon isotopic compositions of volatiles in Cenozoic high-potassic basalts in western Qinling, China and their mantle geodynamic implications. Acta Petrologica Sinica, 28(4): 1251 – 1260 (in Chinese with English abstract)
- Tang YC, Obayashi M, Niu FL, Grand SP, Chen YJ, Kawakatsu H, Tanaka S, Ning JY and Ni JN. 2014. Changbaishan volcanism in Northeast China linked to subduction-induced mantle upwelling. Nature Geoscience, 7(6): 470-475
- Taran YA, Bernard A, Gabilanes JC, Lunezheva E, Cortés A and Armienta MA. 2001. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico: Implications for magmatic gas-atmosphere interaction. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 108(1-4): 245-264
- Taran YA, Fischer TP, Cienfuegos E and Morales P. 2002. Geochemistry of hydrothermal fluids from an intraplate ocean island: Everman volcano, Socorro Island, Mexico. Chemical Geology, 188(1-2): 51-63
- Taylor BE. 1986. Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 16(1): 185-225
- Trull T, Nadeau S, Pineau F, Polve' M and Javoy M. 1993. C-He systematics in hotspot xenoliths: Implications for mantle carbon contents and carbon recycling. Earth and Planetary Science Letters, 118(1-4): 43-64
- Wang HZ and Mo XX. 1995. An outline of the tectonic evolution of China. Episodes, 18(1-2): 6-16
- Wei W, Xu JD, Zhao DP and Shi YL. 2012. East Asia mantle tomography: New insight into plate subduction and intraplate volcanism. Journal of Asian Earth Sciences, 60: 88 – 103
- Wu FY, Sun DY, Li HM and Wang XL. 2001. The nature of basement beneath the Songliao basin in NE China: Geochemical and isotopic constraints. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy, 26(9-10): 793-803
- Wu FY, Walker RJ, Ren XW, Sun DY and Zhou XY. 2003. Osmium isotopic constraints on the age of lithospheric mantle beneath Northeastern China. Chemical Geology, 196(1-4): 107-129
- Xiao WJ, Windley BF, Huang BC, Han CM, Yuan C, Chen HL, Sun

M, Sun S and Li JL 2009. End-Permian to Mid-Triassic termination of the accretionary processes of the southern Altaids: Implications for the geodynamic evolution, Phanerozoic continental growth, and metallogeny of Central Asia. International Journal of Earth Sciences, 98(6): 1189 – 1217

- Xu YG. 2002. Evidence for crustal components in the mantle and constraints on crustal recycling mechanisms: Pyroxenite xenoliths from Hannuoba, North China. Chemical Geology, 182(2-4): 301 - 322
- Xu YG, Zhang HH, Qiu HN, Ge WC and Wu FY. 2012. Oceanic crust components in continental basalts from Shuangliao, Northeast China: Derived from the mantle transition zone? Chemical Geology, 328: 168 - 184
- Xu YG. 2014. Recycled oceanic crust in the source of 90 ~40Ma basalts in North and Northeast China: Evidence, provenance and significance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 143: 49 - 67
- Yang XY, Zheng YF, Liu DL, Tao SZ and Dai JX. 2000. Carbon isotope composition of carbon dioxide in fluid inclusions from peridotite xenoliths and eclogites in East China. Acta Petrologica Sinica, 16 (4): 473-481 (in Chinese with English abstract)
- Yu SY, Xu YG, Huang XL, Ma JL, Ge WC, Zhang HH and Qin XF. 2009. Hf-Nd isotopic decoupling in continental mantle lithosphere beneath Northeast China: Effects of pervasive mantle metasomatism. Journal of Asian Earth Sciences, 35(6): 554 – 570
- Zartman RE, Futa K and Peng ZC. 1991. A comparison of Sr-Nd-Pb isotopes in young and old continental lithospheric mantle: Patagonia and eastern China. Australian Journal of Earth Sciences, 38(5): 545-557
- Zeng G, Chen LH, Xu XS, Jiang SY and Hofmann AW. 2010. Carbonated mantle sources for Cenozoic intra-plate alkaline basalts in Shandong, North China. Chemical Geology, 273(1-2): 35-45
- Zhang FQ, Chen HL, Yu X, Dong CW, Yang SF, Pang YM and Batt GE. 2011. Early Cretaceous volcanism in the northern Songliao basin, NE China, and its geodynamic implication. Gondwana Research, 19(1): 163 – 176
- Zhang HH. 2006. Geochemistry of late Mesozoic-Cenozoic basalts from Yitong-Datun and Shuangliao area, Northeast China: Implication for lithospheric evolution and the involvement of the recycled Pacific oceanic crust in basalt genesis. Ph. D. Dissertation. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Zhang JJ, Zheng YF and Zhao ZF. 2009a. Geochemical evidence for interaction between oceanic crust and lithospheric mantle in the origin of Cenozoic continental basalts in east-central China. Lithos, 110(1-4): 305-326
- Zhang MJ, Wang XB, Liu G, Zhang TW and Bo WR. 2004. Compositions of upper mantle fluids beneath Eastern China: Implications for mantle evolution. Acta Geologica Sinica, 78 (1): 125-130
- Zhang MJ, Hu PQ, Niu YL and Su SG. 2007. Chemical and stable isotopic constraints on the nature and origin of volatiles in the subcontinental lithospheric mantle beneath eastern China. Lithos, 96(1 -2): 55-66
- Zhang MJ, Niu YL and Hu PQ. 2009b. Volatiles in the mantle lithosphere: modes of occurrence and chemical compositions. In: Anderson JE and Coates RW (eds.). The Lithosphere: Geochemistry, Geology and Geophysics. New York: Nova Science Publishers, 171 – 212
- Zheng JP, O'Reilly SY, Griffin WL, Zhang M, Lu FX and Liu GL. 2004. Nature and evolution of Mesozoic-Cenozoic lithospheric mantle beneath the Cathaysia block, SE China. Lithos, 74(1-2): 41-65
- Zheng JP, Griffin WL, O'Reilly SY, Yang JS, Li TF, Zhang M, Zhang RY and Liou JG. 2006. Mineral chemistry of peridotites from Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic lithosphere: Constraints on mantle evolution beneath Eastern China. Journal of Petrology, 47 (11): 2233 – 2256
- Zou HB, Reid MR, Liu YS, Yao YP, Xu XS and Fan QC. 2003. Constraints on the origin of historic potassic basalts from northeast

China by U-Th disequilibrium data. Chemical Geology,  $200\left(1-2\right):189-201$ 

#### 附中文参考文献

- 陈晓雨.2010.大兴安岭中北段新生代火山年代学和地球化学研究. 博士学位论文.北京:中国科学院地质与地球物理研究所
- 樊祺诚,刘若新,彭礼贵. 1992. 我国东南沿海地区地幔流体性质 及其意义. 科学通报,(17):1584-1587
- 樊祺诚,刘若新,杨瑞瑛. 1993. 地幔橄榄岩矿物中富稀土元素的 CO<sub>2</sub> 流体包裹体及其地球化学意义. 岩石学报,9(4):411-417
- 樊祺诚,刘若新,林卓然,储雪蕾,赵瑞,霍卫国.1996.中国东部 地幔 CO<sub>2</sub> 流体包裹体的碳同位素初步研究.地球化学,25(3): 264-269
- 刘刚, 王先彬, 文启彬. 1998. 张家口大麻坪碱性玄武岩内深源岩

包体流体的碳同位素组成.科学通报,43(19):2098-2101 刘嘉麒.1999.中国火山.北京:科学出版社

- 汤庆艳,张铭杰,李晓亚,李立武,何佩佩,林瑶.2012. 西秦岭新 生代高钾质玄武岩流体组成及其地幔动力学意义.岩石学报, 28(4):1251-1260
- 杨晓勇,郑永飞,刘德良,陶士振,戴金星.2000.中国东部橄榄岩 包体和榴辉岩中 CO<sub>2</sub> 流体包裹体的碳同位素组成.岩石学报, 16(4):473-481
- 张辉煌.2006.东北伊通-大屯和双辽地区晚中生代-新生代玄武岩 地球化学特征:岩石圈演化和太平洋再循环洋壳与玄武岩的成 因联系.博士学位论文.广州:中国科学院广州地球化学研 究所