

太古宙-元古宙界限基性火山岩Nb/Ta比值变化 及其对地球Nb/Ta平衡的指示意义*

刘勇胜 ** 高山 王选策 胡圣虹 王建其

(中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074; 西北大学地质系大陆动力学教育部重点开放实验室, 西安 710069)

摘要 华北克拉通前寒武纪基性火山岩HFSE和REE具有明显的A(太古宙)-P(元古宙)界限变化. 新太古代基性火山岩HFSE与 TiO_2 相关性较弱, Nb/Ta比值高(18.8 ± 1.2), 可能形成于正常橄榄岩在石榴石稳定域内的部分熔融作用. 古元古代基性火山岩的HFSE含量明显高于新太古代基性火山岩, 且HFSE含量与 TiO_2 高度正相关, Nb和Ta发生分异(平均Nb/Ta = 15.6 ± 2.9). 古元古代基性火山岩显著增高的HFSE和REE含量及其与 TiO_2 之间的显著相关性指示其地幔源区发生了富Ti矿物参与的交代富集作用. 统计研究表明, 华北克拉通前寒武纪基性火山岩HFSE所表现的A-P界限具有全球性. 全球 2.5Ga以前的基性火山岩总体具有高于或接近于原始地幔的Nb/Ta比值(17.8 ± 1.9), 而元古宙基性火山岩的Nb/Ta比值仅为 14.7 ± 4.1 , 与大陆总地壳估值(11~17.5)接近. 因此, Nb/Ta在亏损地幔和大陆地壳中的非补偿特征应主要形成于后太古宙. 太古宙基性火山岩可能是平衡后太古宙大陆地壳和亏损地幔低Nb/Ta比值的地球化学储库之一.

关键词 基性火山岩 Nb/Ta 比值 A-P 界限变化

Hofmann^[1]发现亏损地幔(DM)与大陆地壳(BCC)在许多元素和元素对比值上具有惊人的简单补偿关系. 相近的离子半径和电荷使Nb和Ta具有相似的地球化学亲和性, 长期以来它们被认为在岩浆作用过程中具有相似的行为^[2], 而不会产生分异, 因此不同地球化学储库应该具有与原始地幔(PM)近于一致的Nb/Ta比值. 但研究发现, DM(Nb/Ta = 15.5 ± 1 ^[3])和

BCC(Nb/Ta = 11~17.5^[2, 4~7])的Nb/Ta比值, 均低于PM值(17.5 ± 2.0 ^[8]). 许多研究者对此进行了深入研究以揭示这些元素或/和元素比值非补偿特征的形成机制^[9~15]. 幔源基性火山岩是地幔组成的间接指示, 对其HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf 和Ti)演化特征的研究可以揭示全球性Nb/Ta等非补偿特征的形成时间和机制. 本文对华北克拉通前寒武纪基性火山岩地球化学组成

2003-10-23 收稿, 2004-04-08 收修稿稿

* 国家自然科学基金(批准号: 40003004, 40373013, 40133020)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2003CB716501)、中国地质大学壳幔作用与成矿研究实验室及西北大学地质系大陆动力学教育部重点开放实验室基金共同资助

** E-mail: yshliu@cug.edu.cn

进行了详细研究. 通过全球对比, 发现Nb/Ta非补偿特征主要出现于后太古宙以来的幔源岩浆中, 太古宙幔源基性火山岩整体具有高于或接近于PM的Nb/Ta比值.

1 地质背景

华北克拉通地区的地质演化大体分为 3 个阶段: 太古宙-古元古代为基底形成阶段, 中元古代和古生代为盖层发展阶段, 中、新生代为强烈活动阶段. Zhao 等^[16~18]用地体增生和碰撞模型来解释华北克拉通的形成, 将华北克拉通三分为西部块体、东部块体和华北中央造山带(图 1), 并认为西部块体和东部块体在~1.85Ga沿华北中央造山带碰撞拼合形成统一的华北克拉通. 但Li 等^[19]认为导致西部块体和东部块体拼合的事件发生在~2.5Ga. 王凯怡等^[20]认为 2.5Ga 的造山事件包括了洋壳的消减、岛弧的形成及不同块体的拼合. 无论如何~2.5Ga的构造-热事件对于华北克拉通的演化具有非常重要的作用, 以至于~2.5Ga前后该区幔源火山岩岩石组合特征发生了变化, 2.5Ga以前以绿岩带型为主^[21], 而 2.5Ga以后则以双峰式火山岩为特征(如吕梁群^[22]和中条群^[23]等).

2 样品及分析方法

样品分布见图 1, 其中包括单个样品和组合样品. 采用组合样品可以包括尽可能多的单样, 使样品具有更好的地质代表性, 同时避免分析大量单个样品. 样品组合采用对同一岩石单元内的样品按地质时代和岩性的方案进行, 同一岩石单元的单样碎至 160 目以上, 每个单样称取相同的重量, 组合样再经玛瑙破碎机充分研磨、混合, 最终至 200 目. Taylor等^[2]的研究表明, 地质历史上壳幔体系化学组成变化最主要表现在A-P界线附近. 太古宙和后太古宙不同时代内部的化学组成变化并不十分明显. 因此, 本研究重点是对比太古宙和元古宙火山岩Nb-Ta的变化, 而忽略太古宙和元古宙不同地层内部Nb-Ta的可能次要变化, 故组合样品可满足本研究需要.

常量元素由湿化学法和XRF分析获得. 微量元素在中国地质大学壳幔作用与成矿研究实验室利用ICP-MS分析完成, 具体制样方法与分析流程见文献^[24]. 由于采用了高压密闭溶样器和长溶样时间, 保证了Zr和Hf等元素的完全溶解; 制样和分析过程中采用的F⁻离子匹配技术解决了ICP-MS分析中通常

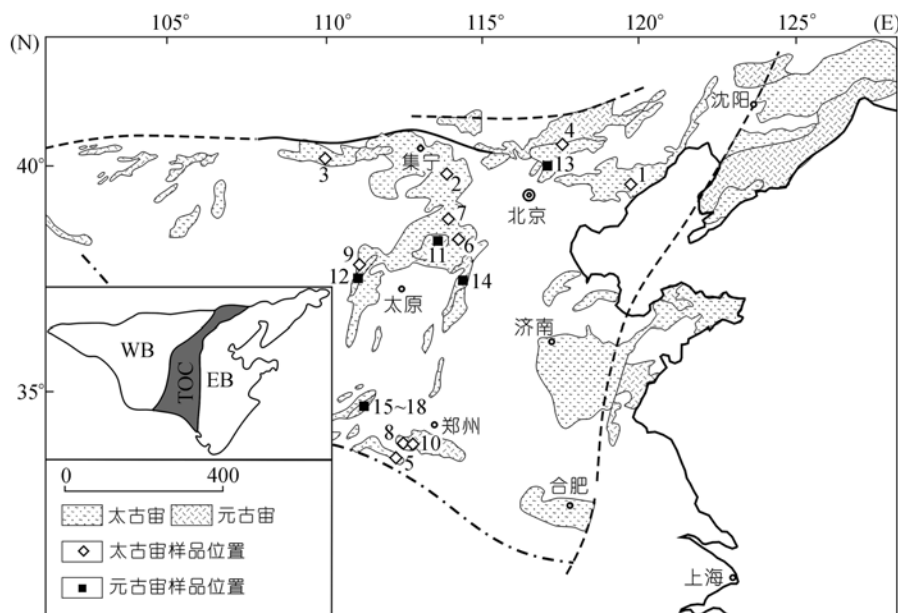


图 1 华北克拉通太古宙和元古宙地层及研究样品的分布位置

1. 迁西群; 2, 3. 集宁群; 4. 单塔子群; 5. 太华群; 6. 阜平群; 7. 五台群; 8. 登封群; 9. 界河口群; 10. 安沟群; 11. 溇沱群; 12. 吕梁群; 13. 朱杖子群; 14. 甘陶河群; 15. 宋家山群; 16. 缙县群; 17. 中条群; 18. 冷口群. 华北克拉通地区的构造划分据文献^[17]. WB, 西部块体; EB, 东部块体; TOC, 华北中央造山带

遇到的由于Nb和Ta在稀硝酸介质中不稳定而导致分析结果偏低、精度差的问题^[24]. 常量元素分析的准确度和精密度同文献^[6]. 对国际标准样品的分析结果表明, 除部分过渡族元素和Pb外, 其他微量元素的准确度大都优于 10%, 精密度优于 5%, 其中Nb, Ta, Zr 和Hf的准确度优于 6.5% (表 1).

前寒武纪岩石样品大多经历了变质与变形作用, 对于浅变质岩可以根据其野外产状直接判别其为火山岩. 对于迁西群、集宁群和单塔子群等角闪岩则利用 x 函数判别式^[25]进行了判别. 考虑到Sr和Ba容易受到次生作用的影响, 因此用 x_2 式作为判别依据, 仅选择了 x_2 值大于 1 的样品. 对于文献资料中的数据仅选

择那些SiO₂介于 45%~53%(重量百分比, 下同)的样品进行统计, 并剔除了科马提岩、辉长岩和基性岩脉.

3 结果与讨论

3.1 基性火山岩 A-P 地球化学变化

所分析不同时代样品的平均结果见表 2. 华北克拉通前寒武纪基性火山岩的化学组成具有明显的A-P 差异. CaO和TiO₂含量是区别华北克拉通新太古代与古元古代基性火山岩的显著指标(表 2, 图 2(c)).

表 1 对国际标准岩石样品的分析结果($\mu\text{g/g}$)

	AGV-1 ($n=3$)			BCR-2 ($n=3$)			GSR-3 ($n=3$)		
	测定值	相对标准偏差	推荐值	测定值	相对标准偏差	推荐值	测定值	相对标准偏差	推荐值
Sc	12.0	9.63	12.2	34.5	3.40	33.0	14.8	8.07	15.2
V	119	3.32	121	421	0.63	416	164	4.57	167
Cr	12.8	37.4	10.1	18.2	17.8	18.0	123	9.03	134
Co	15.1	3.08	15.3	36.5	3.62	37.0	46.6	5.32	46.5
Ni	17.4	14.0	16.0	14.3	19.8	13.0	141	4.27	140
Cu	54.5	5.23	60.0	27.1	7.97	19.0	53.7	2.87	48.6
Zn	84.3	5.74	88.0	135	2.75	127	148	1.69	150
Ga	20.0	3.49	20.0	22.1	5.90	23.0	23.6	1.08	24.8
Rb	66.1	1.88	66.6	46.8	3.60	48.0	37.5	3.03	37.0
Sr	657	1.77	660	339	1.70	340	1136	2.74	1100
Y	19.9	1.85	20.0	36.9	0.95	37.0	23.1	1.55	22.0
Zr	232	2.27	227	187	1.53	188	284	0.21	277
Nb	14.7	3.53	15.0	12.7	0.53	13.2	68.7	1.73	68.0
Cs	1.23	1.86	1.28	1.13	3.64	1.10	0.43	8.22	0.42
Ba	1233	1.67	1200	687	2.79	677	536	3.65	526
La	39.2	2.84	38.2	25.1	1.39	24.9	54.9	3.29	56.0
Ce	69.2	2.09	67.6	52.0	0.32	52.9	106	3.85	105
Pr	8.42	4.90	7.80	6.80	1.97	6.57	12.3	3.17	13.2
Nd	32.8	3.72	31.7	29.6	2.19	28.7	51.2	2.38	54.0
Sm	5.93	3.78	5.72	6.79	5.13	6.57	9.99	3.86	10.2
Eu	1.70	1.42	1.58	2.00	1.55	1.96	3.06	0.85	3.20
Gd	5.26	6.26	4.70	6.54	4.09	6.75	8.56	2.29	8.50
Tb	0.71	3.24	0.71	1.10	0.19	1.07	1.16	2.31	1.20
Dy	3.67	1.47	3.55	6.44	1.58	6.41	5.45	1.76	5.60
Ho	0.69	2.72	0.69	1.32	1.73	1.30	0.88	3.51	0.88
Er	1.80	2.52	1.82	3.64	3.73	3.66	1.96	5.08	2.00
Tm	0.26	2.96	0.28	0.54	0.93	0.56	0.21	5.08	0.28
Yb	1.72	3.74	1.63	3.51	5.09	3.38	1.36	6.16	1.50
Lu	0.25	5.13	0.24	0.54	3.01	0.52	0.13	61.7	0.19
Hf	5.07	2.28	5.10	4.96	6.21	4.80	6.08	3.53	6.50
Ta	0.92	2.10	0.90	0.81	9.20	0.78	4.30	2.65	4.30
Pb	41.9	16.9	36.0	12.2	12.8	11.0	5.42	12.8	7.00
Th	6.47	3.65	6.50	6.10	2.06	6.20	5.73	11.2	6.00
U	1.96	9.26	1.92	1.73	1.29	1.69	1.45	3.57	1.40

表 2 华北克拉通地区前寒武纪基性火山岩化学组成

	迁西群	集宁群	单塔子群	太华群	阜平群	界河口群 ^{a)}	安沟群	五台群	登封群	太古宙总体(N=9)		
样品数	5	19	9	1	17	15	4	27	5	平均值	中值	1 σ
年龄/Ga	2.9~3.4	3.3	Ar ₃	2.7	2.7	2.6	~2.5	~2.5	2.5			
SiO ₂	50.30	50.00	49.90	49.60	51.20	50.30	46.90	49.80	50.70	49.86	50.00	1.21
TiO ₂	0.82	0.94	0.80	0.82	0.98	0.97	1.10	0.79	0.92	0.90	0.92	0.10
Al ₂ O ₃	13.7	14.3	13.7	14.1	14.0	13.9	13.9	14.7	15.5	14.2	14.0	0.58
Fe ₂ O ₃ ^T	12.1	12.9	12.9	12.8	12.2	13.4	12.9	12.3	11.3	12.5	12.8	0.62
MnO	0.17	0.18	0.19	0.21	0.20	0.21	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.01
MgO	6.55	7.05	6.25	7.06	6.29	6.79	6.89	7.12	7.28	6.81	6.89	0.37
CaO	8.30	9.82	8.94	11.5	9.21	9.32	9.17	8.14	8.98	9.26	9.17	0.98
Na ₂ O	2.57	2.71	2.61	2.48	2.88	2.46	2.31	1.94	2.95	2.55	2.57	0.30
K ₂ O	1.01	1.06	1.55	0.35	1.34	1.55	0.19	0.64	0.47	0.91	1.01	0.52
P ₂ O ₅	0.15	0.15	0.21	0.05	0.19	0.14	0.08	0.09	0.12	0.13	0.14	0.05
Mg ^T	51.9	52.2	49.5	52.5	50.8	50.3	51.3	53.9	54.2	51.8	51.9	1.57
Ba	410	250	475	80.2	269	247	68.2	92.0	102	221	247	149
Co	42.9	48.1	47.0	65.1	52.8	42.1	49.2	45.8	55.4	49.8	48.1	7.13
Cr	186	189	201	238	152	95.8	198	147	287	188	189	54.7
Cs	0.33	0.25	0.34	0.94	0.45		0.31	0.51	0.43	0.45	0.39	0.22
Hf	2.59	2.24	2.21	1.12	1.48	2.65	1.77	1.79	1.57	1.94	1.79	0.52
Nb	6.12	7.31	5.86	3.78	4.15	6.40	4.99	4.30	4.52	5.27	4.99	1.20
Ni	97.2	81.5	59.6	68.9	95.1	58.9	104	97.2	175	93.0	95.1	35.1
Ga	16.5	19.1	18.7	16.8	18.1	18.2	17.8	17.1	17.0	17.7	17.8	0.90
Pb	8.66	5.15	9.19	9.73	3.41	16.1	6.66	2.40	9.04	7.82	8.66	4.09
Rb	16.3	32.6	30.2	4.94	18.8	76.6	6.18	15.7	17.6	24.3	17.6	21.7
Sc	30.2	34.7	37.4	49.4	36.3	35.2	38.8	35.1	33.8	36.8	35.2	5.31
Sr	224	267	554	192	288	200	190	106	224	250	224	125
Ta	0.37	0.47	0.30	0.19	0.21	0.33	0.26	0.24	0.25	0.29	0.26	0.09
Th	1.67	0.82	0.53	0.24	0.62	1.69	0.36	0.62	0.57	0.79	0.62	0.53
U	0.38	0.24	0.14	0.057	0.15	6.02	0.10	0.19	0.14	0.82	0.15	1.95
V	214	266	259	274	334	239	299	223	256	263	259	37.3
Zr	91.7	82.1	84.3	37.8	55.3	88.7	64.3	65.1	56.9	69.6	65.1	18.2
La	11.1	16.2	13.5	2.43	7.82	9.74	5.64	5.17	6.09	8.62	7.82	4.39
Ce	26.6	38.4	31.8	6.56	18.1	22.2	14.0	12.4	15.1	20.6	18.1	10.2
Pr	3.71	5.34	4.59	1.09	2.46	3.00	2.13	1.76	2.15	2.91	2.46	1.39
Nd	16.4	23.1	19.5	5.70	11.2	12.0	9.91	8.02	10.0	12.9	11.2	5.66
Sm	4.03	5.11	4.44	1.87	2.66	2.91	2.80	2.14	2.53	3.16	2.80	1.10
Eu	1.24	1.30	1.33	0.78	1.02	0.90	0.94	0.76	0.87	1.02	0.94	0.22
Gd	3.80	4.32	3.99	1.91	2.69	3.09	2.83	2.09	2.56	3.03	2.83	0.84
Tb	0.67	0.74	0.68	0.43	0.50	0.54	0.58	0.44	0.48	0.56	0.54	0.11
Dy	4.02	4.29	3.94	2.77	3.02	3.43	3.68	2.61	3.11	3.43	3.43	0.59
Ho	0.84	0.89	0.86	0.60	0.64	0.69	0.82	0.58	0.65	0.73	0.69	0.12
Er	2.19	2.37	2.32	1.59	1.74	1.93	2.23	1.58	1.74	1.97	1.93	0.32
Tm	0.33	0.36	0.35	0.26	0.27	0.30	0.35	0.25	0.27	0.30	0.30	0.04
Yb	2.19	2.49	2.46	1.69	1.86	1.81	2.47	1.71	2.04	2.08	2.04	0.33
Lu	0.34	0.38	0.38	0.25	0.29	0.30	0.39	0.27	0.30	0.32	0.30	0.05
Y	22.9	24.4	23.7	17.3	18.3	18.5	23.3	16.3	18.7	20.4	18.7	3.15
Nb/Ta ^{d)}	18.7	16.2	19.9	19.6	20.6	18.5	19.0	18.3	18.6	18.8	18.7	1.23
Nb/Ta ^{d)}	16.5	15.4	19.8	19.6	20.2	19.4	19.1	18.2	18.1	18.1	19.1	
Nb/La ^{d)}	0.70	0.54	0.49	1.56	0.60	0.66	1.19	1.10	0.96	0.87	0.70	0.36
Nb/La ^{e)}	0.55	0.45	0.44	1.56	0.53	0.66	0.89	0.83	0.74	0.61	0.64	
La/Yb ^{e)}	5.06	6.49	5.47	1.44	4.22	5.38	2.28	3.02	2.98	4.04	4.22	1.69
Nb/Zr ^{e)}	0.07	0.09	0.07	0.10	0.08	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.01
Zr/Sm ^{e)}	22.8	16.1	19.0	20.2	20.8	30.5	23.0	30.4	22.5	22.8	22.5	4.84

续表 2

	朱杖子群	甘陶河群	溇沱群	宋家山群	冷口群	绛县群	中条群	吕梁群 ^{b)}	熊耳群 ^{c)}	元古宙总体(N=9)		
样品数	15	4	4	4	3	8	5	5	8	平均值	中值	1 σ
年龄/Ga	Pt ₁	Pt ₁	Pt ₁	2.4~2.1	~2.3	2.12	2.06	~2.1	1.83			
SiO ₂	50.0	46.6	47.1	48.9	52.0	48.4	45.2	48.5	52.6	48.8	48.5	2.43
TiO ₂	1.33	1.80	1.72	1.10	0.70	0.97	1.00	1.22	1.16	1.22	1.16	0.35
Al ₂ O ₃	14.4	13.3	15.0	14.3	14.3	17.1	17.1	15.5	15.3	15.1	15.0	1.29
Fe ₂ O ₃ ^T	13.7	14.3	14.9	11.9	10.1	11.9	12.4	13.4	11.4	12.7	12.4	1.53
MnO	0.15	0.15	0.17	0.22	0.17	0.09	0.11	0.21	0.20	0.16	0.17	0.04
MgO	7.01	7.78	8.14	7.99	8.68	9.73	13.1	7.10	5.11	8.29	7.99	2.21
CaO	4.54	4.14	3.25	7.63	6.66	2.58	1.61	8.95	5.65	5.00	4.54	2.43
Na ₂ O	2.39	3.79	4.38	2.66	2.33	0.89	1.59	1.90	2.96	2.54	2.39	1.07
K ₂ O	2.02	0.37	0.42	0.62	2.08	3.28	5.52	1.19	2.56	2.01	2.02	1.66
P ₂ O ₅	0.27	0.37	0.38	0.13	0.3	0.19	0.11	0.10	0.34	0.24	0.27	0.11
Mg [#]	50.6	52.1	52.0	57.4	61.6	61.9	67.9	51.1	46.9	55.7	52.1	6.86
Ba	286	223	239	134	742	284	447	272	1103	414	284	313
Co	46.4	50.7	50.3	65.7	53.3	61.4	56.2	63.0	33.8	53.4	53.3	9.80
Cr	99.6	59.8	56.1	137	412	88.3	172	238	153	157	137	112
Cs	1.25	0.23	0.24	0.39	1.67	3.43	2.53			1.39	1.25	1.24
Hf	3.66	3.90	4.39	3.02	2.06	2.37	1.68	4.90	3.77	3.30	3.66	1.09
Nb	7.62	9.84	9.51	6.52	5.48	5.40	4.61	6.76	8.05	7.09	6.76	1.83
Ni	90.0	94.2	89.9	85.9	109	166	166	116	43.9	107	94.0	39.0
Ga	19.9	19.9	20.0	16.5	17.1	19.4	16.6	20.1		18.7	19.6	1.62
Pb	5.21	2.28	4.76	2.53	4.50	1.30	1.10		49.1	8.85	3.51	16.3
Rb	38.3	4.88	4.93	18.8	44.6	110	155	33.9	53.8	51.6	38.3	50.1
Sc	30.4	29.3	28.3	33.1	31.3	28.6	37.8		17.3	29.5	29.8	5.81
Sr	171	91.9	93.9	85.3	504	78.6	30.4	246	261	174	93.9	147
Ta	0.43	0.57	0.60	0.43	0.38	0.33	0.28		0.92	0.49	0.43	0.21
Th	2.36	1.28	1.38	1.30	2.70	1.49	0.66	2.10	2.48	1.75	1.49	0.68
U	0.39	0.23	0.26	0.28	0.83	1.35	0.31		0.45	0.51	0.35	0.39
V	213	245	230	311	186	198	248		186	227	221	41.8
Zr	139	153	155	105	77.5	89.8	61.9	102	180	118	105	40.1
La	22.1	16.7	17.4	12.0	18.2	13.7	7.81	12.2	31.6	16.8	16.7	6.93
Ce	50.4	39.5	41.6	26.3	38.8	29.2	17.8	22.7	75.3	37.9	38.8	17.4
Pr	6.55	5.56	5.81	3.45	4.95	3.47	2.34	4.62	7.88	4.96	4.95	1.72
Nd	28.1	25.1	26.3	15.5	21.1	14.9	10.8	15.7	34.8	21.4	21.1	7.77
Sm	5.69	5.66	5.90	3.88	4.33	3.50	3.04	3.63	6.52	4.68	4.33	1.26
Eu	1.63	1.86	1.86	1.18	1.33	0.97	0.97	1.15	1.82	1.42	1.33	0.38
Gd	4.96	5.09	5.08	3.87	3.70	3.59	3.33	5.14	5.77	4.50	4.96	0.88
Tb	0.79	0.88	0.93	0.79	0.53	0.60	0.61	0.72	1.00	0.76	0.79	0.16
Dy	4.71	5.25	5.45	4.87	2.81	3.27	3.61	4.19	5.36	4.39	4.71	0.97
Ho	0.95	1.08	1.12	1.12	0.52	0.64	0.76	0.89	1.15	0.92	0.95	0.23
Er	2.46	2.66	2.85	2.94	1.43	1.71	2.09	2.50	3.20	2.43	2.50	0.58
Tm	0.38	0.43	0.45	0.47	0.21	0.25	0.30	0.37	0.52	0.37	0.38	0.10
Yb	2.76	2.82	2.87	3.04	1.25	1.62	1.95	2.30	3.09	2.41	2.76	0.67
Lu	0.41	0.44	0.45	0.50	0.18	0.23	0.28	0.37	0.48	0.37	0.41	0.11
Y	26.5	29.8	30.1	30.9	14.6	17.7	20.3	22.9	28.5	24.6	26.5	5.98
Nb/Ta ^{d)}	17.9	17.3	16.3	16.4	14.3	16.6	16.7		8.90	15.6	16.5	2.88
Nb/Ta ^{e)}	17.9	17.3	15.7	15.2	14.3	16.6	16.7		8.72	14.4	15.8	
Nb/La ^{d)}	0.35	0.59	0.54	0.74	0.34	0.39	0.59	1.80	0.26	0.62	0.54	0.47
Nb/La ^{e)}	0.35	0.59	0.55	0.55	0.30	0.39	0.59	0.55	0.25	0.42	0.41	
La/Yb ^{e)}	8.00	5.90	6.05	3.93	14.47	8.48	4.01	5.30	10.23	7.37	6.05	3.38
Nb/Zr ^{e)}	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.04	0.06	0.06	0.01
Zr/Sm ^{e)}	24.3	27.0	26.3	27.2	17.9	25.7	20.4	28.1	27.6	24.9	26.3	3.53

a) 据文献[261], b) 据文献[221], c) 据文献[271]; d)各单元单个样品比值的平均值, e)由各单元元素平均含量计算的比值. 常量元素单位为%, 微量元素单位为 $\mu\text{g/g}$; $\text{Mg}^\# = 100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$, 原子数之比

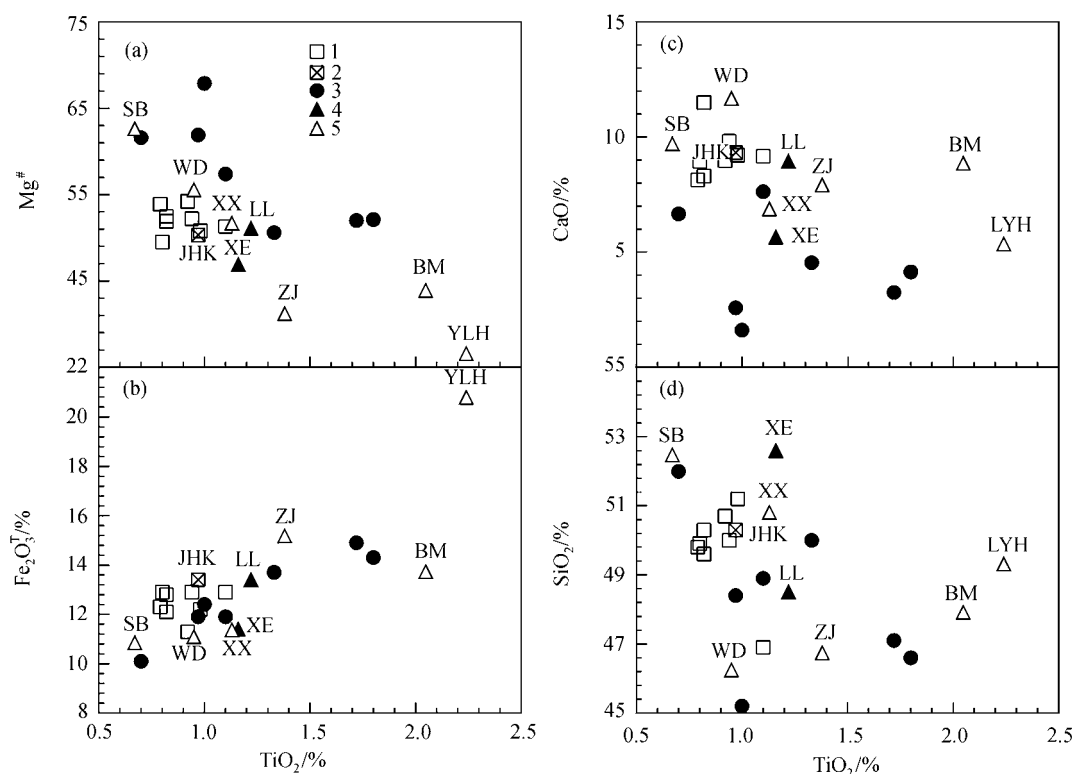


图 2 $Mg^\#$, $Fe_2O_3^T$, CaO 和 SiO_2 对 TiO_2 的变化

JHK, 界河口群($n=15$)^[26], LL, 吕梁群($n=5$)^[22], XE, 熊耳群 ($n=8$)^[27]; 华北克拉通以外的西乡群(XX, $n=8$)^[28]、耀岭河群(YLH, $n=26$)^[29, 30]、武当群(WD, $n=3$)^[30]、朱龙关群-镜铁山群(ZJ, $n=15$)^[31]、八都群-麻源群(BM, $n=11$)^[32]和四堡群(SB, $n=6$)^[33]也标在了图上作为对比. 1, 2. 中-新太古界, 1 为本文资料, 2 据文献^[26]; 3~5. 古元古界, 3 为本文资料, 4 据文献^[22, 27], 5 据文献^[28~33]

古元古代基性火山岩高 TiO_2 ($1.22 \pm 0.35\%$)、低 CaO, TiO_2 与 $Mg^\#$ 负相关, 与 $Fe_2O_3^T$ 正相关(图 2). 相反, 新太古代基性火山岩低 TiO_2 , 高 CaO, TiO_2 与 $Mg^\#$, $Fe_2O_3^T$ 及 CaO 无明显相关性, TiO_2 含量变化小 ($0.90 \pm 0.10\%$).

尽管古元古代基性火山岩与新太古代基性火山岩微量元素分布形式相似, 都表现出 HFSE 亏损特征(图 3), 但在同等 $Mg^\#$ 条件下古元古代基性火山岩整体具有更高的 HFSE 和 LREE 含量(表 2, 图 4(b)). 同时, 古元古代基性火山岩 REE 分异程度增加, 平均 Nb/Ta 比值 (15.6 ± 2.9) 明显低于新太古代基性火山岩的 Nb/Ta 比值 (18.8 ± 1.2)(图 4(a)). 甘陶河群和溱沱群基性火山岩 Nb 含量最高(平均为 9.84 和 9.51 $\mu g/g$, Nb/La_{PM} = 0.54 ~ 0.58), 类似于 Nb 富集玄武岩(Nb = 6 ~ 20 $\mu g/g$, Nb/La_{PM} = 0.5 ~ 1.4)^[36].

除了熊耳群^[27]外, 华北克拉通其他古元古代基

性火山岩 Nb(Ta) 与 TiO_2 高度正相关(相关系数 $R = 0.94$ (0.86))(图 4(d)), 与 $Mg^\#$ 负相关 ($R = -0.82$ (-0.84))(图 4(b)); Nb/Ta 比值与 Nb ($R = 0.39$) 和 TiO_2 含量弱正相关 ($R = 0.59$). 熊耳群具有较高的 Ta 含量 (0.92 $\mu g/g$) 和相应的低 Nb/Ta 比值 (8.90)^[27]. 新太古代基性火山岩的 Nb (Ta) 与 $Mg^\#$ 同样弱负相关 ($R = -0.15$ (-0.38)), 与 TiO_2 无明显相关性 ($R < 0.10$); Nb/Ta 比值与 Nb ($R = -0.64$) 和 TiO_2 ($R = -0.07$) 弱负相关或不相关(图 4(a), (c)).

3.2 古元古代的地幔富集作用

华北克拉通新太古代基性火山岩整体的 $Mg^\#$ (51.8 ± 1.6) 略低于古元古代基性火山岩 (55.7 ± 6.9)(表 2), 指示地幔部分熔融作用程度相对较低. 稀土元素配分曲线从平坦型到明显的轻稀土元素富集型变化, 但重稀土元素变化较小(图 3(a)), 且 Sr/Y 比值较高

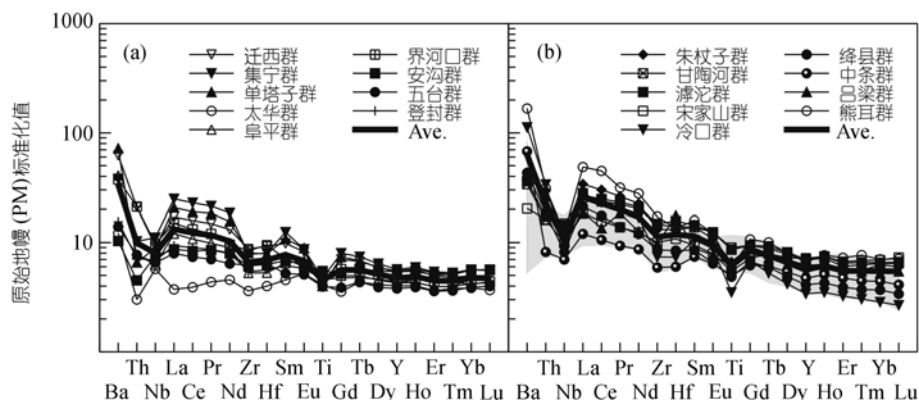


图 3 华北克拉通前寒武纪基性火山岩 PM 标准化微量元素分布图

(b)阴影区为Superior Province 北部太古宙富Nb玄武岩^[34]. PM值据文献^[35]. 界河口群、吕梁群和熊耳群资料来源同图 2

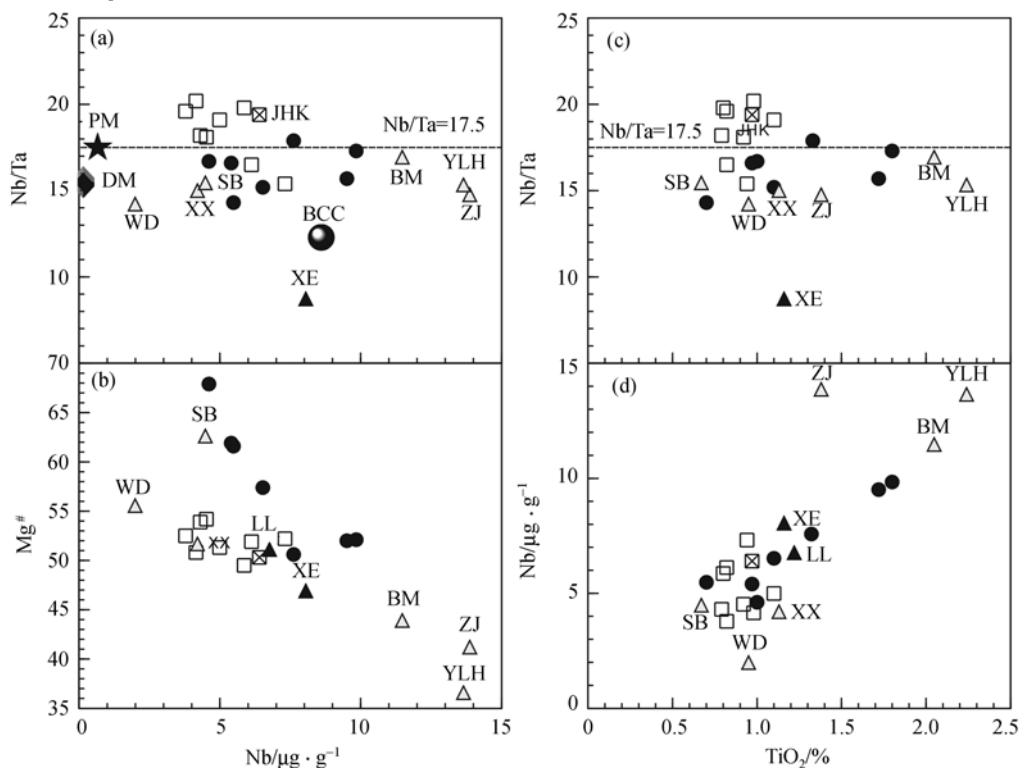


图 4 Nb及Nb/Ta比值对Nb和TiO₂含量及Mg[#]的变化

原始地幔(PM)、亏损地幔(DM)及大陆总地壳(BCC)据 GERM(<http://www.earthref.org>). 其他图例及文献数据来源同图 2

(12.0 ± 5.0), 这些特征反映地幔熔融残余中存在不等量石榴石. 新太古代基性火山岩Nb(Ta)与TiO₂之间无相关性($R < 0.10$)及其非常小的变化幅度(图 4(d)), 反映Nb(Ta)与富-Ti矿物(如金红石等)无关, 而更可能主要受其他硅酸盐矿物控制. HFSE在橄榄岩主要矿物相和玄武岩熔体之间的分配实验研究表明, 除opx

($D_{Nb}/D_{Ta} = 0.27/0.048 = 5.6$ ^[37])外, ol ($D_{Nb}/D_{Ta} = 0.0016 \sim 0.0065/0.065 \sim 0.17 < 1$ ^[37])、cpx ($D_{Nb}/D_{Ta} = 0.0081/0.0102 < 1$ ^[38])和gt ($D_{Nb}/D_{Ta} = 0.015 \sim 0.04/0.051 \sim 0.15 < 1$ ^[39, 40])的 $D_{Nb}/D_{Ta} < 1$, 尖晶石对Nb和Ta的分异作用不明显($D_{Nb}/D_{Ta} = 0.02 \sim 0.15/0.02 \sim 0.14 \approx 1$ ^[41]). 橄榄岩熔融过程中Nb和Ta的总分配系数主要取决于

残余相中ol, opx和gt的相对含量. 除交代矿物外, cpx是地幔橄榄岩最易熔融的矿物, 因此ol, opx, sp和gt是主要残余矿物相. 但尖晶石对Nb和Ta的分异作用非常有限^[41]. 模拟计算表明, 在正常橄榄岩部分熔融过程中, 导致玄武岩熔体获得高Nb/Ta比值的主要控制因素是残余相中的gt和ol (图 5). 因此, 新太古代基性火山岩整体的高Nb/Ta比值可能形成于正常橄榄岩在石榴石稳定域内的部分熔融作用.

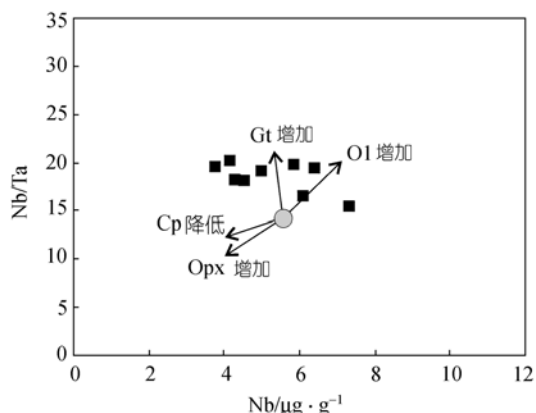


图 5 地幔橄榄岩部分熔融过程中主要矿物在残余相中的相对含量变化对熔体中 Nb/Ta 比值的影响

阴影实心圆为与 50%ol+25%opx+25%cp平衡的玄武岩熔体, 设定熔融程度为 10%, Nb和Ta的分配系数为 $D_{Nb}^{ol}=0.005$, $D_{Ta}^{ol}=0.065$, $D_{Nb}^{opx}=0.27$, $D_{Ta}^{opx}=0.048$, $D_{Nb}^{cpx}=0.0081$, $D_{Ta}^{cpx}=0.0102$, $D_{Nb}^{gt}=0.03$, $D_{Ta}^{gt}=0.09$ (资料来源于正文). 橄榄岩的Nb和Ta含量采用原始地幔值^[35]

古元古代基性火山岩的Nb和Mg[#]变化范围非常大, 而且Nb, TiO₂和Mg[#]明显负相关(图 2(a), 4(b)), 反映了不同程度部分熔融作用对Nb和TiO₂等变化的控制. 在同等Mg[#]条件下, 华北克拉通古元古代基性火山岩的Nb, Ta, Zr, Hf和Ti含量明显高于新太古代基性火山岩(图 2(a), 4(b)). 因此, 我们推断前寒武纪基性火山岩化学组成上的A-P变化不是部分熔融程度差异的结果, 而更可能反映地幔源区组成上的差别. 刘勇胜等^[42]曾用地幔物理条件(地幔氧化还原特性)变化影响了HFSE主要寄主矿物(Fe-Ti氧化物)的稳定性来解释上述HFSE所表现的A-P界限变化. 然而, Fe-Ti氧化物不会富集稀土元素. 因此, 地幔氧化还原特性变化可以解释HFSE所表现出的A-P变化, 但对稀土元素却无法合理解释. 另一种可能原因是新太古代基性火山岩和古元古代基性火山岩的来源深度不同

(如前者主要来源于软流圈地幔, 后者可能主要来源于岩石圈地幔). 古元古代基性火山岩与新太古代基性火山岩微量元素分布形式上的相似性(图 3)和Nb(Ta)-TiO₂连续变化的特征(图 4(d))暗示其地幔源区可能具有继承关系, 不支持它们在来源深度上存在巨大差别.

古元古代基性火山岩明显增强的Nb负异常以及显著增高的HFSE, REE, Th和U含量(表 2)指示其形成于经历了富集作用的地幔源区. Nb-TiO₂之间的高度正相关和高度变化特征(图 4(d))反映这种富集作用是在含Ti矿物参与下进行的. Fe-Ti氧化物、金云母和Ti-角闪石是可以引起地幔中HFSE富集和分异的主要交代矿物. 金红石可以高度富集HFSE ($D_{Nb, Ta}^{Rut/melt} = 100 \sim 500$, $D_{Zr, Hf}^{Rut/melt} = \sim 5$), 但不会富集其他微量元素^[43]. 因此, 交代金红石的出现将导致Nb/Zr和Nb/La比值增加. 由于 $D_{Nb, Ta}$ 极高且 $D_{Nb}/D_{Ta} > 1$, 金红石参与的部分熔融作用中Nb/Ta比值将随Nb, Ta及TiO₂含量变化而显著改变. 古元古代基性火山岩Nb/Ta比值与Nb(Ta)之间的相关性非常弱($R=0.39(0.17)$), 不包括具有极低Nb/Ta比值的熊耳群^[27](图 4(a)), 与TiO₂的相关性也不显著($R=0.59$)(图 4(c)), 而且Nb/Zr (0.06 ± 0.01)和Nb/La (0.62 ± 0.47 或 0.48 ± 0.16 (不包括吕梁群^[22])) 比值都低于新太古代基性火山岩的对应值(分别为 0.08 ± 0.01 和 0.87 ± 0.36). 因此, 金红石不是控制古元古代基性火山岩地幔源区HFSE富集的主导因素. 金云母中尽管Ba, Rb, Pb, Sr, Ti, Nb及Ta的含量很高, 但REE非常低^[44], 与单纯金云母有关的地幔交代作用不会引起显著的REE富集. 一些现代岛弧中的高Nb玄武岩或Nb-富集玄武岩往往与埃达克岩组合在一起, 而且这些玄武岩捕获了富Nb, Ta和Ti的交代角闪石橄榄岩包体, 因此高Nb玄武岩或Nb-富集玄武岩被认为形成于埃达克质熔体交代地幔楔的部分熔融作用^[45, 46]. Hollings^[34]将具有与华北克拉通古元古代基性火山岩相似特征的Superior Province 北部的太古宙富Nb玄武岩(图 3(b))解释为形成于浅部地幔在含Nb-Ti硅酸盐存在条件下的熔融作用. 最近的一些研究发现交代地幔包体中的Ti-角闪石除了极其富集HFSE外, 同时还具有很高的LREE和LILE含量^[47, 48]. 因此, 在含Ti-角

闪石出现的交代地幔部分熔融过程中, 熔体中的 HFSE 含量和 Nb/Ta 比值将主要受控于角闪石. 角闪石熔融可以产生低 Nb/Ta, 高 Zr/Sm 熔体^[49]. 古元古代基性火山岩 Zr/Sm 比值 (24.9 ± 3.5) 高于太古宙基性火山岩 Zr/Sm 比值 (22.8 ± 4.8) (表 2). 显著的 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 正

相关性(图 2(b)) 则可以用 Ti-Fe 角闪石的部分熔融作用解释. 因此, 与交代作用有关的富集地幔中 Ti-Fe 角闪石参与的部分熔融作用可以解释古元古代基性火山岩增高的 TiO_2 和 HFSE 含量及其低 Nb/Ta 比值特征.

表 3 华北克拉通以外太古宙-元古宙基性火山岩 HFSE 平均组成

序号	TiO ₂	Hf	Nb	Ta	Zr	La	Yb	Nb/Ta ^{a)}	1 σ	Nb/Ta ^{b)}	Nb/La ^{a)}	Nb/La ^{b)}	文献号(样品数)	年龄/Ga
1	0.87	2.05	2.65	0.16	66.2	4.33	1.94	16.6	2.62	16.4	0.66	0.61	[50] (16)	3.7~3.8
2	1.23		4.95	0.31	93.5	6.90	2.38	16.2	0.77	16.2	0.76	0.72	[51] (23)	~3.47
3	0.92	1.22	4.41	0.14	57.3	3.98	2.07	18.4	3.13	31.9	1.00	1.11	[52] (12)	~3.0
4	1.04	1.85	4.38	0.24	70.0	4.90	2.25	18.4	4.26	18.5	0.93	0.89	[53] (14)	3
5	1.35	2.62	10.1	0.58	102	13.2	1.91	17.6	1.38	17.5	0.80	0.76	[34] (22)	~2.9
6	1.00	1.56	2.86	0.12	52.4	4.37	2.00	15.4	0.83	23.6	0.76	0.66	[54] (10)	2.9
7	0.86	1.54	2.73	0.15	51.3	2.61	2.15	18.8	4.82	18.1	1.06	1.05	[55] (12)	2.9~2.7
8	0.92	1.16	1.93	0.13	62.9	3.32	1.51	13.6	2.09	15.1	0.68	0.58	[56] (29)	2.7~2.9
9	1.24	2.26	6.22	0.36	82.1	8.88	2.45	16.7	4.50	17.1	0.72	0.70	[57] (31)	2.7
10	1.28	2.63	4.80	0.29	99.0	14.9	2.18	17.7	3.31	16.8	0.37	0.32	[58] (14)	2.7
11	1.06	2.00	3.51	0.21	68.6	4.02	2.56	17.1	2.36	16.8	0.85	0.87	[59] (46)	2.7
12	0.69	1.34	2.29	0.13	49.4	3.79	3.17	16.8	2.60	17.3	0.69	0.60	[60] (9)	2.7
13	1.38	2.46	7.87	0.40	95.2	8.77	1.91	19.5	2.97	19.7	0.91	0.90	[61] (9)	2.7
14	1.27	1.71	3.60	0.23	80.2	8.58	2.50	14.6	3.70	15.5	0.60	0.42	[62, 63] (25)	2.66
太古宙平均 (N=23) ^{c)}														
平均值	1.02	1.90	4.77	0.26	72.0	7.40	2.16	17.8		18.1	0.82	0.64		
中值	0.97	1.82	4.41	0.24	68.6	6.09	2.15	18.3		18.6	0.76	0.72		
1 σ	0.19	0.50	1.95	0.12	18.0	4.07	0.37	1.87			0.26			
1	2.05	3.62	11.5	0.68	149	12.3	3.11	17.0	0.80	16.9	0.91	0.93	[32] (11)	古元古代
2	1.00	2.99	7.88	0.46	112	12.9	2.78	17.8	2.72	17.2	0.75	0.61	[64] (8)	2.3~2.1
3	0.76	2.69	4.86	0.34	82.4	16.5	1.53	13.3	3.77	14.4	0.29	0.29	[65] (5)	>2.0
4	1.07	1.52	3.90	0.22	62.2	3.43	1.95	18.6	3.55	17.7	1.15	1.14	[66] (6)	2.2~1.8
5	0.85	2.52	4.04	0.36	67.5	9.19	1.81	13.5	6.82	11.3	0.54	0.44	[67] (7)	1.9
6	1.23	2.78	6.80	0.45	97.9	11.3	2.12	19.8	9.92	15.2	0.76	0.60	[68] (10)	1.90~1.75
7	1.29	3.71	9.33	0.48	141	16.2	2.79	19.8	1.06	19.6	0.63	0.58	[64] (10)	1.77~1.75
8	1.38	3.63	13.9	0.94	161	17.2	3.18	12.0	4.68	14.8	0.96	0.81	[31] (15)	1.05~1.70
9	1.48	7.78	45.6	2.52	307	41.1	3.79	18.0	3.52	18.1	1.28	1.11	[69] (10)	1.2
10	1.41	2.67	8.06	0.51	94.5	9.87	1.97	16.0	1.04	16.0	0.82	0.82	[70] (8)	1.097
11	1.13	2.21	4.20	0.28	79.8	10.9	2.50	15.8	2.20	15.2	0.44	0.38	[28] (10)	0.904~0.968
12	2.24	5.42	13.7	0.89	213	20.5	3.92	15.1	1.37	15.3	0.67	0.67	[29,30] (15)	0.78~0.82
13	0.95	1.64	1.99	0.14	61.6	7.21	1.93	13.8	0.88	13.9	0.28	0.28	[30] (3)	0.9~1.0
14	2.75	4.42	26.7	1.70	201	24.4	1.79	15.8	0.55	15.7	1.09	1.10	[71] (9)	0.803
15	0.45	0.78	2.35	0.24	26.2	3.08	1.18	10.9	3.62	9.92	0.84	0.76	[72] (14)	0.885~0.765
16	1.30	2.29	3.00	0.19	86.0	7.80	2.95	16.1	3.83	16.2	0.44	0.38	[73] (7)	0.67
17	1.78	4.27	7.57	0.41	197	15.3	1.89	18.0	1.67	18.6	0.43	0.50	[74] (7)	0.5~1.0
18	1.03	2.35	5.70	0.37	90.0	9.55	2.50	15.9	2.48	15.3	0.73	0.60	[75] (23)	0.6
19		4.34	9.30	0.68	141	11.2	4.40	15.3	2.43	13.8	1.00	0.83	[76] (10)	元古代
20	0.67	1.78	4.48	0.29	65.3	7.15	1.70	15.3	0.60	15.3	0.62	0.63	[33] (6)	中元古代
元古宙平均 (N=28) ^{c)}														
平均值	1.30	3.17	8.89	0.57	119	14.3	2.45	14.7		15.5	0.66	0.62		
中值	1.22	2.88	6.78	0.43	100	12.2	2.40	15.8		15.9	0.67	0.55		
1 σ	0.52	1.43	8.66	0.50	60.5	8.16	0.81	4.12			0.29			

a) 各单元单个样品比值的平均值; b) 由各单元元素平均含量计算的比值; c) 包括华北克拉通地区. TiO_2 单位为%, 其他元素单位为 $\mu\text{g/g}$; N 为单元总数

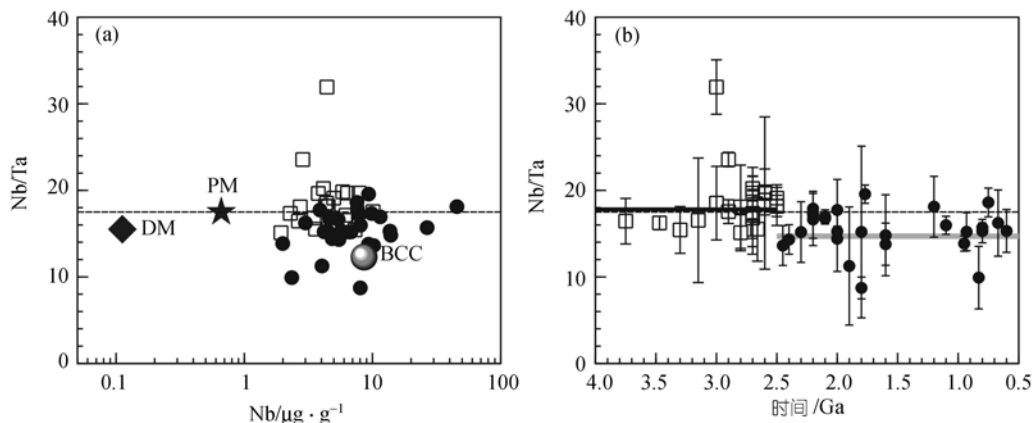


图 6 全球不同地区前寒武纪基性火山岩 Nb/Ta-Nb (a)和 Nb/Ta 随时间的变化(b)

(b)中误差棒为 1σ , 粗黑线代表太古宙基性火山岩平均值, 粗灰线代表元古宙基性火山岩平均值, 虚线代表 PM 值. PM, DM 及 BCC 资料来源同图 4

3.3 全球基性火山岩 A-P 界限的 Nb/Ta 变化

华北克拉通新太古代基性火山岩整体以显著高于PM的Nb/Ta比值(18.8)为特征, 古元古代基性火山岩整体以接近于BCC的低Nb/Ta比值(15.6)为特征(图 4(a)). 中国其他地区的元古宙基性火山岩具有同样的低Nb/Ta比值特征^[28-33](图 4(a)). 统计结果表明, 全球范围内的前寒武纪基性火山岩整体具有与华北克拉通基性火山岩相似的A-P地球化学变化, 元古宙基性火山岩HFSE总体高于太古宙(表 3), 但Nb/Ta比值降低(图 6). 全球所有 2.5Ga以前基性火山岩平均Nb/Ta比值为 17.8 ± 1.9 (表 3), 略高于或接近于PM值(17.5 ± 2.0 ^[8]); 元古宙基性火山岩平均Nb/Ta比值为 14.7 ± 4.1 (表 3), 低于PM值, 而与BCC相似(11~17.5)^[2, 4~7](图 6(a)). 各单元Nb/Ta平均结果的原因, 一方面与分析技术有关, 另一方面则反映了样品的不均性. 仅对那些Nb/Ta平均的RSD<15%的单元进行统计, 得出的结果(太古宙平均Nb/Ta= 17.3 ± 2.2 , 元古宙平均Nb/Ta= 15.7 ± 2.5)与对所有单元进行统计所得结果一致(表 3). 加拿大 2.7Ga新太古代绿岩带中的三套基性火山岩具有低于PM的Nb/Ta比值, 它们被解释为形成于弧下地幔埃达克质熔体交代地幔或地幔柱与岛弧作用的结果^[34, 57, 58, 60]. 因此, 如果Nb-Ta分异与板片俯冲有关^[9, 11, 13, 14], 那么古元古代可能经历了明

显的大陆地壳通过板片俯冲返回地幔的过程, 全球大规模的板片俯冲作用可能是 2.7Ga之后才开始的. 华北克拉通前寒武纪基性火山岩Nb/Ta比值的显著变化开始于~2.5Ga之后, 由此推断华北大规模的板片俯冲作用可能起始于 2.5Ga之后.

已有研究表明大陆地壳主体(>70%)形成于太古宙(大约 2.5 Ga 以前^[2]), 但迄今有关总地壳或上地壳的成分模型主要是建立在对后太古宙地壳岩石的研究基础之上^[2, 4]. 因此, 大陆地壳总成分估值中的Nb/Ta不足是否反映低估了太古宙地壳岩石在地壳总成分模型中的比例并不清楚, 但Nb/Ta在DM和BCC中的非补偿特征应主要形成于后太古宙(图 6).

4 结论

对华北克拉通前寒武纪基性火山岩的研究发现, 古元古代基性火山岩的HFSE含量和元素比值及其与TiO₂之间的相关性不同于新太古代基性火山岩. 新太古代基性火山岩的HFSE与TiO₂之间的相关性弱, 变化小, 整体的高Nb/Ta比值(18.8 ± 1.2)可能形成于正常橄榄岩在石榴石稳定域内的部分熔融作用. 古元古代基性火山岩的HFSE显著高于新太古代基性火山岩, 并与TiO₂显著正相关, Nb和Ta发生分异(Nb/Ta = 15.6 ± 2.9). 古元古代基性火山岩HFSE和REE的分异富集特征反映其地幔源区发生了与含Ti硅酸盐矿物有关的交代富集作用.

全球太古宙基性火山岩整体具有高于或接近于 PM 的 Nb/Ta 比值(17.8 ± 1.9); 元古宙基性火山岩 Nb/Ta 比值整体明显低于 PM 值(14.7 ± 4.1), 而与 BCC 接近. 大陆地壳总成分估值中的 Nb/Ta 不足可能是低估了太古宙地壳岩石在地壳总成分模型中的比例, 或者反映了后太古宙的大规模壳内分异与壳幔循环作用. 太古宙基性火山岩可能是平衡后太古宙大陆地壳和亏损地幔低 Nb/Ta 比值的地球化学储库之一.

参 考 文 献

- Hofmann A W. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 90: 297~314[DOI]
- Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 1985
- Jochum K P, Pfander J, Snow J E, et al. Nb/Ta in mantle and crust. *EOS*, 1997, 78: 804
- Rudnick R L, Fountain D M. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Rev Geophys*, 1995, 33: 267~309[DOI]
- Wedepohl K H. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1217~1232[DOI]
- Gao S, Luo T-C, Zhang B-R, et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1959~1975[DOI]
- Barth M G, McDonough W F, Rudnick R L. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chem Geol*, 2000, 165: 197~213[DOI]
- Sun S-S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A D, Norry M J, eds. *Magmatism in the Ocean Basins*. Geol Soc London, Spec Publ, 1989, 42: 313~345
- McDonough W F. Partial melting of subducted oceanic crust and isolation of its residual eclogitic lithology. *Phil Trans R Soc Lond*, 1991, 335: 407~418
- Green T H. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chem Geol*, 1995, 120: 347~359[DOI]
- Stolz A J, Jochum K P, Spettel B, et al. Fluid- and melt-related enrichment in the subarc mantle: Evidence from Nb/Ta variations in island-arc basalts. *Geology*, 1996, 24: 587~590[DOI]
- Lundstrom C C, Shaw H F, Ryerson F J, et al. Crystal chemical control of clinopyroxene-melt partitioning in the Di-Ab-An system: Implications for elemental fractionations in the depleted mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 2849~2862[DOI]
- Leybourne M I, Wagoner N V, Ayres L D. Partial melting of a refractory subducted slab in a Paleoproterozoic island arc: Implications for global chemical cycles. *Geology*, 1999, 27: 731~734[DOI]
- Rudnick R L, Barth M, Horn I, et al. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle. *Science*, 2000, 287: 278~281[DOI]
- Wade J, Wood B J. The Earth's 'missing' niobium may be in the core. *Nature*, 2001, 409: 75~78[DOI]
- Zhao G-C, Wilde S A, Cawood P A, et al. Thermal evolution of Archean basement rocks from the eastern part of the North China Craton and its bearing on tectonic setting. *Inter Geol Rev*, 1998, 40: 706~721
- Zhao G-C, Cawood P A, Wilde S A, et al. Metamorphism of basement rocks in the Central Zone of the North China Craton: implications for Paleoproterozoic tectonic evolution. *Precam Res*, 2000, 103: 55~88[DOI]
- Zhao G-C, Wilde S A, Cawood P A, et al. Archean blocks and their boundaries in the North China Craton: lithological, geochemical, structural and P-T path constraints and tectonic evolution. *Precam Res*, 2001, 107: 45~73[DOI]
- Li J-H, Kusky T M, Huang X-N. Archean podiform chromitites and mantle tectonites in ophiolitic mélange, North China Craton: A record of early oceanic mantle processes. *GSA Today*, 2000, 12(7): 4~11
- 王凯怡, 郝杰, Wilde S, et al. 山西五台山-恒山地区晚太古-早元古代若干关键地质问题的再认识: 单颗粒锆石离子探针质谱年龄提出的地质制约. *地质科学*, 2000, 35(2): 175~184
- 沈保丰, 李俊健, 毛德宝. 华北地台绿帘带地质特征类型和演化. *前寒武纪研究进展*, 1997, 20(1): 2~11
- 于津海, 王德滋, 王赐银. 山西吕梁群早元古代双峰式火山岩地球化学特征及成因. *岩石学报*, 1997, 13(1): 59~70
- 孙大中, 胡维兴. 中条山前寒武纪年代构造格架和年代地壳结构. 北京: 地质出版社, 1993. 41~45
- 刘勇胜, 胡圣虹, 柳小明, 等. 高级变质岩中 Zr, Hf, Nb, Ta 的 ICP-MS 准确分析. *地球科学*, 2003, 28(2): 151~156
- Shaw D M, Kudo A M. A test of the discriminant function in the amphibolite problem. *Mineral Mag*, 1965, 34: 423~435
- 刘建忠, 张富勤, 欧阳自远, 等. 山西吕梁山界河口群变质基性火山岩的地球化学及年代学研究. *中国科学, D 辑*, 2001, 31(2): 111~118
- 赵太平, 金成伟, 翟明国, 等. 华北陆块南部熊耳群火山岩的地球化学特征与成因. *岩石学报*, 2002, 18(1): 59~69
- 凌文黎, 高山, 欧阳建平, 等. 西乡群的时代与构造背景: 同位素年代学及地球化学制约. *中国科学, D 辑*, 2002, 32(2): 101~112
- 凌文黎, 王歆华, 程建萍, 等. 南秦岭镇安岛弧火山岩的厘定及其地质意义. *地球化学*, 2002, 31(3): 222~229
- 凌文黎, 程建萍, 王歆华, 等. 武当地区新元古代岩浆岩地球化学特征及其对南秦岭晋宁期区域构造性质的指示. *岩石学报*, 2002, 18(1): 25~36

- 31 夏林圻, 夏祖春, 赵江天, 等. 北祁连山西段元古宙大陆溢流玄武岩性质的确定. 中国科学, D 辑, 2000, 30(1): 1~8
- 32 李献华, 李 寄, 刘 颖, 等. 华夏古陆元古代变质火山岩的地球化学特征及其构造意义. 岩石学报, 1999, 15(1): 364~371
- 33 Zhou M-F, Zhao T-P, Malpas J, et al. Crustal-contaminated komatiitic basalts in Southern China: products of a Proterozoic mantle plume beneath the Yangtze Block. *Precam Res*, 2000, 103: 175~189[DOI]
- 34 Hollings P. Archean Nb-enriched basalts in the northern Superior Province. *Lithos*, 2002, 64: 1~14[DOI]
- 35 McDonough W F, Sun S -S. The composition of the earth. *Chem Geol*, 1995, 120: 223~253[DOI]
- 36 Sajona F G, Maury R C, Bellon H, et al. High field strength element enrichment of Pliocene-Pleistocene island arc basalts, Zamboanga Peninsula, Western Mindanao (Philippines). *J Petrol*, 1996, 37: 693~726
- 37 Dunn T, Sen C. Mineral/matrix partition coefficients for orthopyroxene, plagioclase, and olivine in basaltic to andesitic systems: a combined analytical and experimental study. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 717~733[DOI]
- 38 Hauri E H, Wagner T P, Grove T L. Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chem Geol*, 1994, 117: 149~166[DOI]
- 39 Green T H, Sie S H, Ryan C G, et al. Proton microprobe - determined partitioning of Nb, Ta, Zr, Sr and Y between garnet, clinopyroxene and basaltic magma at high pressure and temperature. *Chem Geol*, 1989, 74: 201~216[DOI]
- 40 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). *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 5099~5103
- 41 Horn I, Foley S F, Jackson S E, et al. Experimentally determined partitioning of high field strength- and selected transition elements between spinel and basaltic melt. *Chem Geol*, 1994, 117: 193~218[DOI]
- 42 刘勇胜, 高山, 骆庭川. 华北克拉通基性火山岩高场强元素对 Ar-Pt 界限及新生代地幔源区特征的示踪. 地球科学, 1998, 23(5): 468~474
- 43 Foley S F, Barth M G, Jenner G A. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 933~938[DOI]
- 44 Gregoire M, Moine B N, O'Reilly S Y, et al. Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatized by highly alkaline, silicate- and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *J Petrol*, 2000, 41: 477~509[DOI]
- 45 Sajona F G, Maury R C, Bellon H, et al. Initiation of subduction and the generation of slab melts in western and eastern Mindanao, Philippines. *Geology*, 1993, 21: 1007~1010[DOI]
- 46 Defant M J, Kepezhinskas P. Evidence suggests slab melting in arc magmas. *EOS*, 2001, 82(6): 65~69
- 47 Ionov D A, Hofmann A W. Nb-Ta-rich amphiboles and micas: implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 131: 341~356[DOI]
- 48 Tiepolo M, Bottazzi P, Foley S, et al. Fractionation of Nb and Ta from Zr and Hf at mantle depth: the role of titanite and kaersutite. *J Petrol*, 2001, 42: 221~232[DOI]
- 49 Foley S, Tiepolo M, Vannucci R. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones. *Nature*, 2002, 417: 837~840[DOI]
- 50 Polat A, Hofmann A W, Munker C, et al. Contrasting geochemical patterns in the 3.7~3.8 Ga pillow basalt cores and rims, Isua greenstone belt, Southwest Greenland: Implications for postmagmatic alteration processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 441~457[DOI]
- 51 Green M G, Sylvester P J, Buick R. Growth and recycling of early Archean continental crust: geochemical evidence from the Coonterunah and Warrawoona Groups, Pilbara Craton, Australia. *Tectonophysics*, 2000, 322: 69~88[DOI]
- 52 Jahn B M, Gruau G, Capdevila R, et al. Archean crustal evolution of the Aldan Shield, Siberia: geochemical and isotopic constraints. *Precam Res*, 1998, 91: 333~363[DOI]
- 53 Hollings P, Wyman D. Trace element and Sm-Nd systematics of volcanic and intrusive rocks from the 3 Ga Lumby Lake Greenstone belt, Superior Province: evidence for Archean plume-arc interaction. *Lithos*, 1999, 46: 189~213[DOI]
- 54 Puchtel I S, Hofmann A W, Amelin Y V, et al. Combined mantle plume-island arc model for the formation of the 2.9 Ga Sumozero-Kenozo greenstone belt, SE Baltic Shield: Isotope and trace element constraints. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 579~595
- 55 Kerrich R, Polat A, Wyman D, et al. Trace element systematics of Mg- to Fe-tholeiitic basalt suites of the Superior Province: implications for Archean mantle reservoirs and greenstone belt genesis. *Lithos*, 1999, 46: 163~187[DOI]
- 56 Sage R P, Lightfoot P C, Doherty W. Bimodal cyclical Archean basalts and rhyolites from the Michipicoten (Wawa) greenstone belt, Ontario: geochemical evidence for magma contributions from the asthenospheric mantle and ancient continental lithosphere near the southern margin of the Superior Province. *Precam Res*, 1996, 6: 119~153[DOI]
- 57 Hollings P, Kerrich R. An Archean arc basalt-Nb-enriched basalt-adakite association: the 2.7Ga Confederation assemblage of the Birch-Uchi greenstone belt, Superior Province. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 139: 208~226
- 58 Polat A, Kerrich R. Magnesian andesites, Nb-enriched ba-

- salt-andesites, and adakites from late-Archean 2.7 Ga Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: implications for late Archean subduction zone petrogenetic processes. *Contrib Mineral Petrol*, 2001, 141: 36~52
- 59 Polat A, Kerrich R, Wyman D A. Geochemical diversity in oceanic komatiites and basalts from the late Archean Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: trace element and Nd isotope evidence for a heterogeneous mantle. *Precam Res*, 1999, 94: 139~173[DOI]
- 60 Wyman D A. A 2.7 Ga depleted tholeiite suite: evidence of plume-arc interaction in the Abitibi Greenstone Belt, Canada. *Precam Res*, 1999, 97: 27~42
- 61 Wyman D A, Ayer J A, Devaney J R. Niobium-enriched basalts from the Wabigoon subprovince, Canada: evidence for adakitic metasomatism above an Archean subduction zone. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 179: 21~30[DOI]
- 62 Cousens B L. Geochemistry of the Archean Kam Group, Yellowknife Greenstone Belt, Slave Province, Canada. *J Geol*, 2000, 108: 181~197[DOI]
- 63 Cousens B, Facey K, Falck H. Geochemistry of the late Archean Banting Group, Yellowknife greenstone belt, Slave Province, Canada: simultaneous melting of the upper mantle and juvenile mafic crust. *Canada J Earth Sci*, 2002, 39: 1635~1656[DOI]
- 64 Crow C, Condie K C. Geochemistry and origin of early Proterozoic volcanic rocks from the Transvaal and Soutpansberg successions, South Africa. *Precam Res*, 1990, 47: 17~26[DOI]
- 65 Reid D L, Welke H J, Erlank A J, et al. The Orange River Group: a major Proterozoic calcalkaline volcanic belt in the western Namaqua Province, South Africa. In: Pharaoh T C, Beckinsale R D, Rickard D, eds. *Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Volcanic Suites*. *Geol Soc Spec Publ*, 1987, 33: 327~346
- 66 Arakawa Y, Park K-H, Kim N-H, et al. Geochemistry and tectonic implications of Proterozoic amphibolites in the northeastern part of the Yeongnam massif, South Korea. *The Island Arc*, 2003, 12: 180~189[DOI]
- 67 Bergström U. Geochemistry and tectonic setting of volcanic units in the northern Västerbotten county, northern Sweden. In: Weihed P, ed. *Economic Geology Research*. Vol. 1, 1999~2000. Uppsala: Sveriges geologiska undersökning C833, 2001. 69~92
- 68 Pharaoh T C, Pearce J A. Geochemical evidence for the geotectonic setting of early Proterozoic metavolcanic sequences in Lapland. *Precam Res*, 1984, 25: 283~308[DOI]
- 69 张传林, 赵宇, 郭坤一, 等. 塔里木南缘元古代变质基性火山岩地球化学特征——古塔里木板块中元古代裂解的证据. *地球科学*, 2003, 28(1): 47~53
- 70 Marshall L P, Lidiak E G. Geochemistry and paleomagnetism of Keweenaw basalt in the subsurface of Nebraska. *Precam Res*, 1996, 76: 47~65[DOI]
- 71 李献华, 周汉文, 李正祥, 等. 川西新元古代双峰式火山岩成因的微量元素和 Sm-Nd 同位素制约及其大地构造意义. *地质科学*, 2002, 37(3): 264~276
- 72 Wolde B, Asres Z, Desta Z, et al. Neoproterozoic zirconium-depleted boninite and tholeiitic series rocks from Adola, southern Ethiopia. *Precam Res*, 1996: 80, 261~279[DOI]
- 73 Pharaoh T C, Webb P C, Thorpe R S, et al. Geochemical evidence for the tectonic setting of late Proterozoic volcanic suites in central England. In: Pharaoh T C, Beckinsale R D, Rickard D, eds. *Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Volcanic Suites*. *Geol Soc Spec Publ*, 1987, 33: 541~552
- 74 Klemenec P M. The geochemistry of Upper Proterozoic lavas from the Red Sea Hills, NE Sudan. In: Pharaoh T C, Beckinsale R D, Rickard D, eds. *Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Volcanic Suites*. *Geol Soc Spec Publ*, 1987, 33: 363~372
- 75 Dostal J, McCutcheon S R. Geochemistry of Late Proterozoic basaltic rocks from southeastern New Brunswick, Canada. *Precam Res*, 1990, 47: 83~98
- 76 Smith T E, Holm P E. The trace element geochemistry of metavolcanics and dykes from the Central Metasedimentary belt of the Grenville Province, southern Ontario, Canada. In: Pharaoh T C, Beckinsale R D, Rickard D, eds. *Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Volcanic Suites*. *Geol Soc Spec Publ*, 1987, 33: 453~470