

大别山榴辉岩氢氧同位素组成 及其地球动力学意义*

郑永飞 傅 斌 肖益林 龚 冰 葛宁洁 李曙光

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 第三世界科学院地球科学和天文学高级研究中心, 合肥 230026)

摘要 对大别山东部超高压榴辉岩氧同位素研究表明, 这些榴辉岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布表现出显著不均一性, 从低至 -2.6‰ 变化至 $+7.0\text{‰}$. 榴辉岩中各矿物之间的氧同位素分馏达到并保持了平衡, 表明岩石在遭受超高压变质作用之前与亏损 ^{18}O 的流体进行过相互作用. 含羟基矿物的 δD 值为 $-51\text{‰} \sim -83\text{‰}$, 指示参与的流体是古大气降水, 它与榴辉岩原岩(某种玄武质岩石)发生过显著的氧同位素交换. 超高压变质榴辉岩中大气降水同位素信息的保存表明, 这种榴辉岩的原岩曾经出露于大陆地壳表面, 并且当包含榴辉岩原岩的板块俯冲至地幔深度时, 地壳与地幔之间的物质交换非常有限, 因此滞留时间非常短暂($< 20 \text{ Ma}$). 不同矿物对的氧同位素平衡温度基本一致, 反映出这种超高压变质榴辉岩在地幔深度下形成之后, 经历了一个快速的冷却和上升过程.

关键词 大别山 榴辉岩 大气降水 氢氧同位素 地质测温 地球动力学

自柯石英和显微金刚石在大别山变质带的榴辉岩中发现以来, 该地区已成为国际国内研究中朝板块与扬子板块碰撞超高压变质作用的热点^[1,2]. 国内外学者已经对这些超高压榴辉岩的构造地质学和岩石学特征进行了大量研究, 对它们的形成过程和出露机制进行了探索. 然而, 对榴辉岩形成时的流体参与情况, 尚无详细的稳定同位素地球化学资料. 我们对大别山东部安徽境内双河地区一个超高压岩片中的榴辉岩进行了详细的氧和氢同位素研究, 现将结果报告如下.

1 地质背景

大别造山带与秦岭造山带的变质杂岩一起, 构成中朝板块与扬子板块的碰撞带. 大别山东部地区榴辉岩中产有柯石英和显微金刚石, 为研究陆壳物质俯冲至地幔 100 km 深度以下提供了简单而令人信服的证据^[1,2]. 大别造山带变质杂岩东侧被郯庐断裂切割, 将大别超高压杂岩向北位移至少 530 km 至山东半岛, 形成了苏鲁地体. 其中著名的超高压变质岩产在大别群中, 主要由长英质片麻岩和少量榴辉岩、大理岩及零星分布的超镁铁质岩石组成.

研究地区位于安徽潜山县双河乡, 此处榴辉岩呈透镜体和条带状出露, 小为几厘米大至几

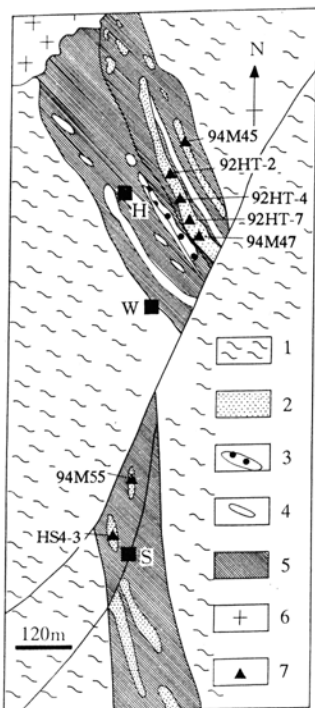


图 1 大别山双河榴辉岩氢氧同位素分析样品采集位置示意图

地质简图据 Cong 等^[1], H 示韩家村, W 示王大厦, S 示双河. 1 示围岩片麻岩, 2 示榴辉岩, 3 示硬玉石英岩, 4 示大理岩, 5 示高压片麻岩, 6 示花岗岩, 7 示采样点位置

十米宽, 如图 1 所示. Cong 等^[1]已对该区榴辉岩及其共生的片麻岩和大理岩进行了详细的岩石学研究. 一般来说, 榴辉岩的矿物共生组合为: 石榴石 + 绿辉石 ± 多硅白云母 + 石英 + 黝帘石 ± 蓝晶石 + 金红石 + 钛铁矿 + 磷灰石 + 锆石 ± 榍石. 部分榴辉岩退变为榴闪岩, 表现为石榴石部分乃至全部为细粒的绿帘石 + 韭闪石所取代, 绿辉石为透辉石 + 斜长石后成合晶所取代. 石榴石 - 单斜辉石阳离子配分地质温度计测定表明, 榴辉岩形成温度约为 600~750℃^[1]. 由于榴辉岩中产出有显微金刚石, 压力估计达 36×10^8 Pa 以上^[2].

2 氢氧同位素分析

用于氢氧同位素分析的样品采样点位置示于图 1. 分析样品均为手挑纯的单矿物. 分析的矿物包括石英、多硅白云母、黝帘石、绿辉石、石榴石和金红石. 硅酸盐和金属氧化物等矿物通过在镍反应管中与五氟化溴反应得到氧气, 然后氧气通过灼热的碳棒转化为二氧化碳用作质谱分析. 含羟基硅酸盐矿物通过高温脱水并与灼热的锌反应得到氢气. 氧、氢同位素比值测试结果, 以 SMOW 为标准, 以 δ 的形式表示, 单位为千分值. 样品分析的重复结果显示: $\delta^{18}\text{O}$ 值优于 $\pm 0.2\text{‰}$, δD 值优于 $\pm 3\text{‰}$.

3 结果和讨论

如表 1 所示, 双河榴辉岩各单矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为: 绿辉石为 $-0.9\text{‰} \sim +7.0\text{‰}$, 石榴石为 $-2.6\text{‰} \sim +5.5\text{‰}$. 因为绿辉石和石榴石为榴辉岩的主要组成矿物, 根据其含量可以估算出榴辉岩的全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值大致为 $-2\text{‰} \sim +7\text{‰}$. 含羟基矿物的 δD 值落在 $-51\text{‰} \sim -83\text{‰}$ 的范围内.

榴辉岩矿物的 ^{18}O 富集顺序与平衡分馏的实验值和理论预测值的相对大小^[3~6]相吻合. 氧同位素平衡温度根据 Zheng 的理论分馏曲线^[3~5]计算得到. 如图 2 所示, 共生石英-绿辉石或石英-石榴石矿物对 $\delta^{18}\text{O}$ 值显示出斜率为 1 的正相关性. 这表明榴辉岩矿物达到并保持了形成时的氧同位素平衡. 由石英-石榴石矿物对氧同位素温度计得到的温度范围为 730~545℃, 石英-绿辉石为 680~555℃. 由 Matthews 的校准曲线^[6]可得到类似的温度范围 (表 1). 按照矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分析误差, 温度误差估计约为 30~50℃. 氧同位素平衡温度略低于但接近于共生矿物相之间的阳离子配分温度 (600~750℃^[1]), 表明在榴辉岩形成温度下达到的氧同位素平衡已经保存下来.

正常的变质岩石具有介于火成岩与沉积岩之间的氧同位素组成, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化为 $+6\text{‰} \sim +18\text{‰}$, 具体取决于原岩的化学成分. 然而, 大陆榴辉岩常见有异常低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值: 阿尔卑斯为 $+1.5\text{‰} \sim +8.9\text{‰}$, 挪威为 $+2.9\text{‰} \sim +8.0\text{‰}$, 罗伯茨-维克托为 $+2.2\text{‰} \sim +8.1\text{‰}$, 南非为 $+2.9\text{‰} \sim +5.6\text{‰}$ ^[7]. 苏鲁地体西部青龙山榴辉岩有极低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值: $-8\text{‰} \sim -10\text{‰}$ ^[7,8]. 大

别山双河榴辉岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-2\text{‰} \sim +7\text{‰}$ 。图 3 给出世界各地榴辉岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值的比较。榴辉岩中低 $\delta^{18}\text{O}$ 值的存在表明, 在高压(超高压)变质岩石的形成过程中可能有海水或大气降水的直接或间接参与。

双河榴辉岩单矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低并且出现大的变化, 这要求在变质作用期间或之前, 原岩与外来流体之间发生了显著的水/岩交换作用, 并且流体的作用可能是不均一的。根据理论校准的矿物-水体系氧同位素平衡分馏系数^[4], 知道在高温变质条件下, 石榴石和辉石相对于水亏损 ^{18}O , 而石英相对于水稍微富集 ^{18}O 。因此, 一个 $\delta^{18}\text{O}$ 值至少 $\leq 0\text{‰}$ 左右的水被要求来与这些榴辉岩的原岩发生水/岩交换作用, 从而显著降低其 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

中国东部现代大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值分别为 $-6\text{‰} \sim -8\text{‰}$ 和 $-40\text{‰} \sim -70\text{‰}$ 。现代海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值均接近于 0‰ 。尽管海水相对玄武质原岩亏损 ^{18}O , 但是榴辉岩含羟基矿物的 δD 值为 $-51\text{‰} \sim -83\text{‰}$, 显然这难以用海水-岩石之间的相互作用来解释。在榴辉岩形成温度下, 含羟基矿物与水之间的氢同位素分馏系数很小, 一般为 $-10\text{‰} \sim -40\text{‰}$ ^[9, 10]。因而榴辉岩矿物的 δD 值接近于那些曾在高温下与岩石进行过交换平衡的流体 δD 值。多硅白云母和黝帘石的 D 值富集顺序也与实验确定的平衡分馏值相对大小^[9, 10]一致。由变质去气或岩浆去气作用产生的水通常具有较小的氧同位素比值变化。尽管正常的变质岩具有与岩浆岩相似的氢同位素组成, 但大别山双河和苏鲁地体青龙山的榴辉岩表现出异常的 ^{18}O 亏损, 排除了正常变质岩保存其同位素特征的可能性。因此, 最可能的流体是古大气降水, 它导致大别山榴辉岩极度亏损 ^{18}O 。

在超高压变质作用期间, 古大气降水与这些榴辉岩直接发生相互作用是不可能的。这一

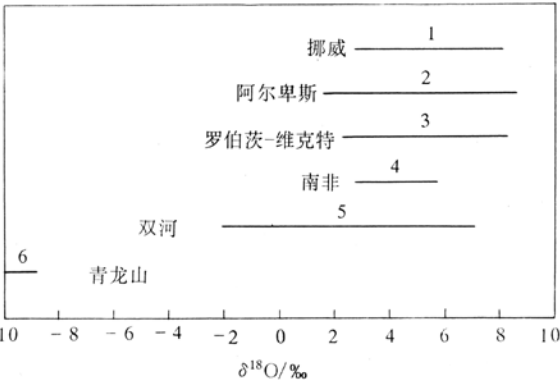


图 3 大别山双河榴辉岩和世界各地榴辉岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比较
数据来源参见 Zheng 等^[7]

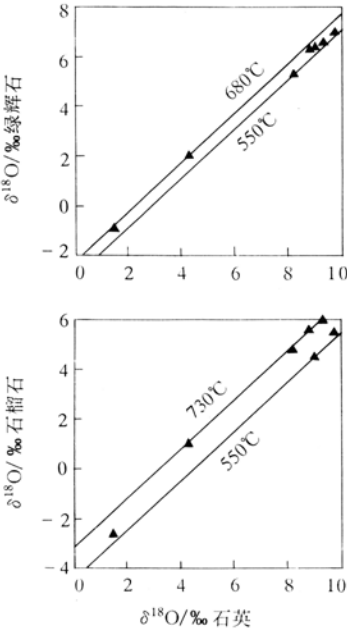


图 2 大别山双河榴辉岩中石英与共生矿物绿辉石和石榴石的 $\delta^{18}\text{O} \sim \delta^{18}\text{O}$ 图解
550℃, 680℃, 730℃等温线据 Zheng 的理论校准^[4]得到

方面因为超高压变质作用发生在挤压而不是拉张环境, 另一方面地表水不可能直接渗透至地幔深部。变质期后阶段可能进行的流体-岩石相互作用只能发生在地球表层附近, 在那里大气降水可以渗透至地壳上部, 由可能存在的岩浆源引起热液循环。然而, 榴辉岩各矿物之间稳定同位素平衡的保持, 排除了变质期后阶段外来流体加入引起岩石热液蚀变的可能性。部分榴辉岩出现退变质作用, 但只涉及由热液蚀变的榴辉岩原岩在变质期间析出的内部流体, 不会改变榴辉岩的同位素组成。因此, 可能的机理是榴辉岩原岩与极端亏损 ^{18}O 的古大气降水发生氧同位素交

换,产生异常低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值. 换句话说,强烈的流体-岩石相互作用发生在超高压变质作用之前.

表 1 大别山双河榴辉岩矿物氢氧同位素组成及其平衡温度计算

样品号	矿物名称	$\delta D/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	矿物对 ^{a)}	$\Delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$t^{\text{b)}}$ /℃	$t^{\text{c)}}$ /℃
94M55	石 英		1.5				
	多硅白云母	- 73	- 0.7	Qz-Phg	2.2	645	
	黝帘石	- 55	- 1.8	Qz-Zs	3.3	520	505
	绿辉石		- 0.9	Qz-Omp	2.4	655	665
	石榴石		- 2.6	Qz-Gt	4.1	595	585
92HS4-3	金红石		- 4.3	Qz-Rt	5.8	565	655
	石 英		4.3				
	黝帘石	- 51	1.6	Qz-Zs	2.7	620	590
	绿辉石		2.0	Qz-Omp	2.3	680	685
	石榴石		1.0	Qz-Gt	3.3	710	685
94M45	石 英		8.2				
	多硅白云母	- 83	6.1	Qz-Phg	2.1	670	
	绿辉石		5.3	Qz-Omp	2.9	555	580
	石榴石		4.8	Qz-Gt	3.4	695	670
	金红石		3.3	Qz-Rt	4.9	650	740
92HT-4	石 英		8.8				
	绿辉石		6.3	Qz-Omp	2.5	635	645
	石榴石		5.6	Qz-Gt	3.2	730	700
	金红石		2.2	Qz-Rt	6.6	500	600
	石 英		9.0				
94M47	多硅白云母	- 78	6.9	Qz-Phg	2.1	670	
	绿辉石		6.4	Qz-Omp	2.6	610	630
	石榴石		4.5	Qz-Gt	4.5	545	550
	石 英		9.3				
	绿辉石		6.6	Qz-Omp	2.7	590	610
92HT-7	石榴石		6.0	Qz-Gt	3.3	710	685
	石 英		9.7				
	绿辉石		7.0	Qz-Omp	2.7	590	610
	石榴石		5.5	Qz-Gt	4.2	580	575

a) 缩写符号:Qz 示石英,Phg 示多硅白云母,Gt 示石榴石,Opm 示绿辉石($\text{Di}_{0.4}\text{Jd}_{0.6}$),Rt 示金红石,Zs 示黝帘石

b)该温度由 Zheng 的校准曲线^[3-5]计算得到

c)该温度由 Matthews 的校准曲线^[6]计算得到

4 地球动力学意义

识别陆壳超高压变质岩石中的柯石英和金刚石,对于研究板块会聚边缘的地球动力学过程具有非常重要的意义. 大别碰撞带的岩石由超高压变质杂岩至绿片岩相岩石组成,其中大别山变质杂岩的超高压岩石与高压岩石的共生,反映了陆-陆碰撞造山带的变质条件. 大别山榴辉岩中柯石英和显微金刚石的产出要求大于 36×10^8 Pa 的超高压变质条件^[2]. 假设超高压是由岩石圈静压力引起的,那么形成这种含金刚石榴辉岩的构造模式为:超高压岩石通过陆壳俯冲至地幔 100 km 以下,然后折返回地表^[1,2]. 大别-苏鲁榴辉岩保存有大气降水特征的氧同位素组成,表明在这个陆-陆碰撞带内存在这样一个地壳物质再循环过程:榴辉岩的原岩曾经出露于大陆地壳,经历了与地表水之间的同位素交换,然后随板块俯冲至地幔深部经受高

温高压作用形成榴辉岩,最终又折返回地表。

地幔物质的 $\delta^{18}\text{O}$ 值约为 $+5\text{‰} \sim +6\text{‰}$ 。榴辉岩与地幔之间进行的任何化学作用都将趋向于使榴辉岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值接近于地幔值。然而,大别山双河榴辉岩和苏鲁青龙山榴辉岩保存了异常亏损 ^{18}O 的特征($\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 $-2\text{‰} \sim +7\text{‰}$ 和 $-8\text{‰} \sim -10\text{‰}$),表明在地幔深度下俯冲板块上的岩石与周围的地幔物质之间进行的氧同位素交换非常有限。榴辉岩原岩(一种热液蚀变的玄武质岩石),历经超高压变质的各个阶段(包括形成后的抬升和冷却),将这种 ^{18}O 亏损特征保存了下来。

在地幔压力和温度下,硅酸盐矿物的氧同位素交换速率是相当大的,从而有可能使地幔物质与榴辉岩矿物之间氧同位素交换达到平衡。实验室条件下碳酸盐与硅酸盐矿物之间的氧同位素交换实验结果指示,压力效应对于提高氧同位素交换速率非常显著^[11,12]。在高于 $15 \times 10^8 \text{ Pa}$ 的压力和高于 600°C 温度下,通过扩散和重结晶机理,即使在无水条件下硅酸盐与碳酸盐之间能经历快速的氧同位素交换。如果存在少量的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 流体,能够显著增大矿物之间的氧同位素交换速率。若矿物之间发生化学反应形成新的矿物,产物之间能够达到完全的氧同位素平衡。

$15 \times 10^8 \text{ Pa}$ 压力下的透辉石与方解石之间的氧同位素交换实验结果表明^[11]:在 800°C 反应168 h,交换程度为91%;在 1000°C 反应25 h,交换程度为100%;在 1200°C 反应23 h,交换达到100%(矿物颗粒大小均为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$)。这表明在无水条件下 1000°C 时,透辉石内部的氧迁移速率为 $350 \sim 1050 \text{ m/Ma}$ 。 $23 \times 10^8 \text{ Pa}$ 压力下石榴石与和方解石之间的氧同位素交换实验结果表明^[12]:在 800°C 反应120 h,交换仅进行60%;在 1000°C 反应96 h,交换仅进行69%;在 1200°C 反应72 h,交换达到97%(矿物颗粒均小于 $20 \mu\text{m}$)。假定在 800°C 时经过365 h实验达到100%交换,那么据此估计出,在榴辉岩形成温度下石榴石内部氧迁移速率应小于 480 m/Ma 。显然,在大于 $35 \times 10^8 \text{ Pa}$ 的地幔压力下,即使榴辉岩的形成只涉及 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 的条件,但压力效应将会使地幔物质与榴辉岩之间的氧同位素交换进行得相当之快。

由于压力的增加将显著增大氧同位素交换速率,那么在俯冲的榴辉岩原岩和地幔物质之间趋于氧同位素平衡是可能的。不过,这将使榴辉岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值接近地幔值 $+5\text{‰} \sim +6\text{‰}$,从而使大别山和苏鲁地体超高压变质榴辉岩的大气降水同位素特征难以保存。事实上,超高压榴辉岩保存了异常低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,因此不支持地幔与榴辉岩之间曾进行过显著氧同位素交换的解释。这表明载有榴辉岩原岩的板块俯冲到100多公里深的地幔内部时,超高压榴辉岩形成后在地幔内部的滞留时间很短,以至于地幔与榴辉岩之间的氧同位素交换没有达到再平衡。假定俯冲榴辉岩板片的厚度为 $10 \sim 20 \text{ km}$,在地幔条件下的氧同位素交换速率为 $1000 \sim 2000 \text{ m/Ma}$,由此可估算出榴辉岩与地幔之间达到完全氧同位素平衡的最小时间长度为 $5 \sim 20 \text{ Ma}$ 。这意味着,榴辉岩板片在地幔内部的滞留时间应小于 20 Ma 。

在变质期后阶段,矿物与矿物之间或矿物与流体之间所进行的氧同位素退化交换可以发生在变质岩石所经历的缓慢冷却阶段。对于这种退化同位素交换来说,氧扩散是速率限制步骤^[13]。现有的矿物内部氧自扩散数据表明:榴辉岩矿物的氧扩散系数存在几个数量级的差别^[14,15]。在缓慢冷却条件下,对于不同的矿物对,可以得到不同的但规则的氧同位素温度,这与由发生在一种矿物内部或两种矿物之间的扩散所决定的封闭温度有关,而不是与顶峰变质温度或矿物形成温度有关。

在我们所研究的大别山和苏鲁地体超高压榴辉岩中,不同矿物对之间的氧同位素温度是一致的,并且与阳离子配分地质温度计得到的结果相吻合。这表明,共生矿物之间的氧同位素平衡被形成的榴辉岩矿物所“冻结”,并且以后的氧同位素退化交换再平衡没有发生^[15]。这指示在超高压榴辉岩形成以后,经历了一个快速冷却和上升过程。换句话说,包含超高压榴辉岩的板片在地幔经历一个短暂的滞留之后,又快速回升至上部地壳。这与已知的岩石学证据^[1,2]相吻合,榴辉岩中柯石英的保存表明这种超高压变质岩石形成后经历了一个快速上升的过程。但是,对冷却速率的定量估计需要确切知道上升榴辉岩板片内所有组成矿物的含量,颗粒半径及其在相应深度条件下的氧自扩散系数。

致谢 翟明国、江来利和刘贻灿等协助野外地质考察,黄耀生教授和万德芳工程师协助同位素分析,丁悌平和储雪蕾研究员对论文提出宝贵意见,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Cong B-L, Zhai M-G, Carswell D A, et al. Petrogenesis of ultrahigh-pressure rocks and their country rocks at Shuanghe in the Dabieshan, Central China. *Eur J Mineral*, 1995, 7:119~138
- 2 Xu S-T, Okay A L, Ji S Y, et al. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 1992, 256:80~82
- 3 Zheng Y-F. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55:2 299~2 307
- 4 Zheng Y-F. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 1 079~1 091
- 5 Zheng Y-F. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 120:247~263
- 6 Matthews A. Oxygen isotope geothermometers for metamorphic rocks. *J Metamor Geol*, 1994, 12:211~219
- 7 Zheng Y-F, Fu B, Li S-G, et al. Extreme ^{18}O depletion in eclogite from the Su-Lu terrane in East China. *Eur J Mineral*, 1996, 8:317~323
- 8 Yui T-F, Rumble III D, Lo C-H. Unusually low $\delta^{18}\text{O}$ ultra-high-pressure metamorphic rocks from the Sulu Terrain, eastern China. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59:2 859~2 864
- 9 Graham C M, Sheppard S M F, Heaton T H E. Experimental hydrogen isotope studies: I. Systematics of hydrogen isotope fractionation in the systems epidote- H_2O , zoisite- H_2O and $\text{AlO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44:353~364
- 10 Suzuoki T, Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40:1 229~1 240
- 11 Chiba H, Chacko T, Clayton R N, et al. Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: Application to geothermometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53:2 985~2 995
- 12 Rosenbaum J M, Matthey D. Equilibrium garnet-calcite oxygen isotope fractionation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2 839~2 842
- 13 Giletti B J. Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 77:218~228
- 14 Fortier S M, Giletti B J. An empirical model for prediction diffusion coefficients in silicate minerals. *Science*, 1989, 245:1 481~1 484
- 15 Fortier S M, Giletti B J. Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and phlogopite micas. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55:1 319~1 330