

【编者按】中国矿物岩石地球化学学会自 1978 年成立的 30 多年来,有一个很好的对学科发展“十年一回顾”的传统。进入 21 世纪的十年来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关学科的研究中都有了长足的进展,在一些领域还有某些重大的突破;及时系统地进行综合总结和展望,对促进学科发展无疑有着十分重要的意义。学会第七届理事会拟继续这一工作,组织编纂《21 世纪前十年学科进展的回顾与展望》的文集;所有文章将先在《矿物岩石地球化学通报》上刊出,待后再辑册出版。本刊从 2012 年第 3 期开始陆续刊登该文集的系列文章,以飨读者。

新世纪十年地幔地球化学研究进展

周新华¹,张宏福¹,郑建平²,夏群科³,刘勇胜²,
汤艳杰¹,黄方³,刘传周¹

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所,北京 100029;2. 中国地质大学(武汉),武汉 430074;
3. 中国科学技术大学,合肥 230026

摘要:本文在简要回顾上世纪地幔地球化学学科形成历史及新世纪十年地幔地球化学研究重大进展基础上,着重概述了我
国相关领域的研究进展。重点对地球深部理论与途径探讨,大陆岩石圈地幔研究,地幔熔/流体与地幔交代作用,地球深
部中水的存在及其地质意义,非传统稳定同位素在地球深部研究中应用,地幔体系 Re-Os 同位素应用,地幔地球化学数据库
应用等方面的研究进展逐一作了讨论。重点讨论了各领域研究理论与实验方法的进展,及其在地幔研究中的应用;进而将对
当前研究中的存在问题进行剖析并对今后十年的重要研究方向作一展望。

关键词:地幔地球化学;大陆岩石圈地幔;地幔流体熔体;地球深部水;非传统稳定同位素;Re-Os 同位素体系;地球化学数
据库

中图分类号:P591+.2 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2013)04-0379-13

Progresses of Mantle Geochemistry in China During the First Decade of the 21th Century

ZHOU Xin-hua¹, ZHANG Hong-fu¹, ZHENG Jian-ping², XIA Qun-ke³, LIU Yong-sheng²,
TANG Yan-jie¹, HUANG Fang³, LIU Chuan-zhou¹

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. The University of Science and
Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: Based on brief summary of major progresses achieved in mantle geochemistry in the first decade of the 21th century, this article presents an overview on the research progresses in related fields within China. It includes the research approaches related to the upper mantle of the Earth, studies on subcontinental lithospheric mantle, mantle metasomatism and fluids/melts, the existence and significance of water in the upper mantle, the application of non-traditional stable isotopes, such as Li, Mg and Fe, application of Re-Os isotope system and database in mantle geochemical studies. Meanwhile, the outlook for the next decade is also prospected by the authors.

Key words: mantle geochemistry; subcontinental lithospheric mantle; mantle fluids/melts; water in deep earth; non-traditional stable isotopes; Re-Os isotope system; geochemical database

收稿日期:2012-04-23 收到,2013-05-07 改回

第一作者简介:周新华(1942-),男,研究员,博士生导师,研究方向:地幔地球化学. E-mail: xhzhou@mail.igcas.ac.cn.

地幔地球化学作为上世纪 70 年代中期才诞生的新兴学科,构成了地球化学学科领域中最年轻的分支学科之一,然而自它诞生以来却一直处于固体地球和行星科学的最前沿,表现出了极强的生命力。它主要探讨地球深部(及类地行星内部)化学结构、组成、动力学过程和地球内部圈层相互作用及其浅部响应,从而形成了一门新的交叉、边缘学科。无疑,它与地球物理学、岩石学(特别是实验岩石学)、矿物学、大地构造学以及地球化学各分支学科之间都有着紧密而有机的联系。它的形成、发展与上世纪地球科学两大革命性事件,即板块构造理论问世和阿波罗登月计划的实现密切相关。前者将地球科学家的视野拓展到全球构造及地球系统科学的层次,而后者则将地球与行星科学作为一个整体来考虑,并将以天体化学及分析地球化学为主的高新技术全面引进地球科学。相对于传统的研究手段而言,二者的结合从理论和实验技术两个层面上,提供了一条人类独立地认识地球深部及地球系统的新途径。诚然,地球深部研究的难度很大,可供直接研究的样品有限,但借助于飞速发展的现代技术和理论以及跨学科的交叉研究,地幔地球化学正取得日新月异的进步。它的研究领域及影响已远超出地球深部的范畴,而进入整个地球系统及层圈相互作用等一系列前沿理论和应用领域,如大洋和大陆岩石圈研究,大陆动力学机制与过程研究,地球各圈层相互作用研究以及与人类社会生存密切相关的能源与资源探测和气候环境的演变等,在其中发挥着生力军的作用。它吸引着愈来愈多的地球科学家及相邻学科的科学家参与进来,形成了一系列更新的交叉学科及领域,改变了一些传统学科的面貌;并有可能在 21 世纪孕育新的全球构造理论方面起到重要的作用。这一历史及现实的回顾,无疑将促使我们重新审视、学习和评价地幔地球化学的发展。本文将在简要回顾新世纪十年地幔地球化学研究重大进展基础上,着重概述我国相关领域的研究进展。本文是在学会地幔矿物岩石地球化学专业委员会组织下,邀请各方面专家分领域撰写完成,以下将在论述整个学科研究重要发展趋势之后,分章节按领域逐一阐述有关进展。限于时间和视角,相关内容或难免挂一漏万,有关评价或难免偏颇,尚希读者指正。

1 两个极为重要的研究发展趋势——地球深部研究理论与研究途径的新动向

与上世纪 60 年代以来的一系列国际大型地学合作计划类似,如 1960~1970 年代的国际上地幔计

划,1970~1980 年代的国际地球动力学计划,1980~1990 年后延至 1990~2000 年代的国际岩石圈计划等,新世纪以来的地幔地球化学研究在日益深入的过程中,愈来愈认识到地球深部问题的复杂性、综合性以及研究理论和多学科研究途径的重要性。综观新世纪以来地幔地球化学领域的众多研究进展,无论是国际还是国内的研究进展,都鲜明地体现了研究理论和研究途径的两个结合:即地幔地球化学研究与深部地球物理研究(包括实验与数值模拟)在更大范围内和更深层次上的有机结合;以及板块构造理论(或浅地幔对流假说)与地幔柱理论(或深地幔对流假说)在探讨深部化学结构和动力学方面的互补性结合。前者的一个突出例证,是在综述上世纪地球物理重大进展的全球地球物理学科的论文集专著中(“*Treatise of Geophysics*”),特设了专门章节论述地幔地球化学动力学^[1]。该文全面深入地从与地球物理结合和从基础研究角度上,探讨了一系列地幔地球化学基本问题,如地幔化学组成不均一性成因,地幔搅动与不均一性混合,地幔对流与化学不均一性,追踪微量元素演化的地幔对流模式等等。后者则是在传统板块构造理论在地球深部和板内环境研究中面临严重挑战背景下,寻求新方向新途径的必然产物^[2,3]。以软流圈浅部对流来驱动刚性板块运动为基本出发点的板块构造学说,至今还陷于既缺乏动力学理论支持,也尚无相关实验验证的困境。虽然半个多世纪以来它在解释大洋和板缘背景相关地质问题时取得了相当的成功,但它却无法解释大陆和板内的一系列基本问题,诸如相对与热点的板块运动轨迹,大火成岩省形成,不同源区地球化学特征洋岛玄武岩(OIB)的时空分布,全球幔源岩类同位素填图所反映的深部动力学制约等重大观测事实。显然,上述研究理论与研究途径的两个结合深刻反映了当今地幔研究领域所面临的重大挑战及必然的学科应对。地球科学家们已深刻认识到仅仅立足于传统板块构造理论将极大地束缚人们的思维,从而阻碍地球深部研究的发展和突破。这是我们中国地球化学家,特别是从事深部研究的地球化学家必须高度重视的一个基本问题。这也是新世纪第二个十年所有地球科学家面临的学科发展的一个基本态势。在这两个趋势所反映的领域中,我国地球科学家虽然都有所努力并取得一定进展,如区块性的地质、地球物理、地球化学综合研究,深部探测方法技术的进步,地幔深部同位素填图,大火成岩省研究等,但在研究的深度和广度上,都有待提高。

2 大陆岩石圈地幔研究进展

大陆岩石圈地幔研究历来是地幔地球化学研究领域的热点和重点,在对大洋岩石圈取得基本框架性认识之后,国际上就有相当研究逐渐转向大陆幔源岩类与大陆岩石圈研究,而且随着工作的深入,大陆岩石圈研究愈发成为研究的前沿热点领域。新世纪的一个代表性工作就是由在美国国家科学基金会资助下,跨学科的南非大陆岩石圈研究计划^[4]。通过这一案例并结合全球其它大陆克拉通岩石圈的研究,人们认识到大陆地幔性质在理解大陆板块与海洋板块的众多差异及洋壳和陆壳的性状和命运方面起着关键作用。与大洋浅部地幔的动力学过程会导致肢解及破坏大洋地壳相反,因极其亏损易熔组分而具高粘滞度与高浮力的大陆地幔则为长达数十亿年的地质历史期间内稳定地保存大陆地壳提供了最基本的条件。期间大陆地幔若变为重力不稳定,与其上覆的地壳产生分离,则就会导致产生陆内变形和火山作用的重大地质事件。新世纪以来岩石学与地球化学理论和方法技术的进展,特别是同位素年代学和地球化学领域的进展,如 Lu-Hf 和 Re-Os 同位素体系的深化及应用,为深入理解大陆地壳长期稳定或遭受改造的岩石学过程与机制,以及大陆地幔熔体亏损事件的年代学特征提供了现实可能(详见本文第六节)。这对具有地域特殊性的中国华北克拉通岩石圈地幔而言,具有特别重要的意义。

国内则是在上世纪地学大断面工作基础上,在一系列国家级重大科研计划的带动下,对区块性的大陆岩石圈研究,如青藏高原岩石圈研究、秦岭一大别-苏鲁造山带岩石圈研究、华北克拉通岩石圈研究等,开展了以地球物理、地质学与地球化学结合的多学科综合研究,取得了众多的新认识,同时也揭示了不少存在问题。这些存在问题反映了多学科的综合研究必须深入至基础研究层次上,对成因及机制性问题有所认识,才可能取得总体上的重大突破。特别是 2008 年开始启动的国家“地壳探测工程”培育性计划的国家科学专项“深部探测技术与实验研究”(SinoProbe, 2008~2012)实施以来,已取得突出进展:获得了岩石圈地幔的强地震反射;地球微观物质探测研究有重要发现,西藏多处蛇绿岩铬铁矿内发现原位金刚石;隐伏金属矿上方发现纳米级金属微粒,直接获得了深穿透地球化学科学实证;首次实现大型矿集区三维透明化等突出成果。如此宏大的地球探测计划也已经开始吸引世界关注的目光。我国这项深部探测计划构建了多目标、多学科的大

科学框架,综合了地球物理、地球化学、地质学等多学科,融合了深部结构探测、物质组分探测、地球活动性探测、大陆科学钻探和地球动力学模拟等多种技术方法,同时启动了我国自主研发的探测仪器和装置,对全面推动地球科学各学科共同发展,尤其是地球深部的了解具有重要意义^[5]。

由于多年来的历史积累,以及近年来国家自然科学基金委重大研究计划的投入,以“华北克拉通破坏”重大研究计划项目为代表的我国大陆岩石圈研究领域取得了一系列重要进展^[6~10]。首先,华北显生宙克拉通岩石圈地幔演化的时空特征有了多方面较精细的制约,特别是根据一系列新近在华北北缘早中生代深源岩类地球化学及年代学研究,对华北克拉通岩石圈开始转型的地质时代上,提出了早中生代华北构造体制已开始启动转折与调整的新观点^[11]。其次,对华北克拉通古、中、新生代岩石圈属性及其构造构成已取得较清楚的框架性认识。进一步确认了古生代岩石圈及下地壳的克拉通属性;查明了中生代岩石圈高度的化学不均一性。中生代华北克拉通东部岩石圈地幔经历了再循环地壳物质的强烈改造,从而造成华北克拉通中生代岩石圈地幔存在明显的时空不均一性。如华北克拉通东部的胶东地区岩石圈存在双层结构,其上部为残留的以高 Mg 橄榄岩为代表的古老岩石圈地幔,下部为以低 Mg 橄榄岩为代表的晚白垩世以来新增生的岩石圈地幔。同时下地壳捕虏体研究揭示显生宙以来华北克拉通古老下地壳也普遍遭受过多阶段的岩浆底侵作用的强烈改造。新生代时期华北克拉通的改造和破坏主要表现为岩石圈的再富集作用,即岩石圈—软流圈的相互作用。而在多年来存有重大学术分歧的华北岩石圈地幔减薄机制的认识上则有了相当程度的深化。这主要是由于人们愈来愈认识到熔体与流体在地球深部过程中的关键作用。实际上,在大陆克拉通岩石圈研究的某些实例中,人们早已注意到地幔橄榄岩中矿物的过剩 SiO₂ 现象。在华北克拉通岩石圈研究中,首例中生代地幔捕虏体系统研究就是从源区同位素组成角度上揭示了熔体流体交代的后效影响,并将此解释为扬子板块在早中生代对华北板块俯冲的后效作用^[12,13]。其后的一系列研究突出了地幔深部过程中熔流体与橄榄岩相互作用的重要意义,并缩小了不同学术观点之间的距离。愈来愈多的工作表明,这些不同的学术观点不仅不是互相排斥的,而且很可能是互补的。即在不同的时空条件下,不同的机制有可能起着不同的作用;而亦有可能在一定条件下它们是共同作用的。对其相

应的地球动力学背景,则有了基于不同视角更明晰的假说和工作模式。鉴于这一领域研究内容的丰富及涉及的专业领域的广泛,将另文专述^[14]。

3 地幔熔/流体与地幔交代作用

近十年来,随着分析测试技术的发展和数据的积累,有关地幔地球化学的研究和认识取得了显著进展。在地幔熔/流体及交代作用研究方面的进展主要体现在以下四个方面:地幔熔/流体的类型和来源、地幔熔/流体交代作用的产物、地幔熔/流体—矿物间微量元素分配及地幔熔/流体的研究方法。

3.1 地幔熔/流体的类型及来源

越来越多的研究表明,地幔熔/流体的类型复杂多样,不仅有含水、富 CO₂ 流体,而且还有富集 CH₄、CO 流体和大量的硅酸盐和碳酸岩熔体。尽管地幔熔/流体来源多样(包括软流圈来源、再循环洋壳和深俯冲陆壳来源等),再循环洋壳和陆壳在引起地幔交代和地幔富集中的作用近年来得到了地球化学证据的广泛支持和实验岩石学的证实。俯冲洋壳不仅是地幔中含水硅酸盐熔体的主要来源,而且也是许多原始碳酸盐熔体的重要来源。研究发现地幔中的碳酸岩熔体也是多来源的,主要包括再循环的碳酸岩化俯冲洋壳、地幔熔/流体不混溶作用、深部地幔 C-O-H 挥发分发生氧化反应等。除了俯冲洋壳,再循环陆壳来源熔体—橄榄岩作用在形成富集地幔中的贡献也得到了关注^[13,15~17]。

3.2 地幔熔/流体交代作用的产物

地幔熔/流体交代作用的产物研究是近十年来地幔熔/流体及交代作用研究取得重要进展的重要体现。已有研究表明,地幔熔/流体交代作用在大陆岩石圈演化和地幔不均一性的形成中扮演了非常重要的角色。如发现几乎所有幔源火山岩地幔源区中都存在再循环地壳组分。而且,碳酸岩熔体、硅酸盐熔体—橄榄岩作用可能是引起克拉通岩石圈发生活化减薄的重要机制^[13,18~20]。另外,熔体—橄榄岩作用对地幔剪切带的形成也可能起着重要作用。Kelemen 等^[21]提出大陆上地幔的 Si 富集特征是通过熔—岩反应作用形成斜方辉石产生的。然而,近年来的高温高压实验研究表明,只有高 Si 熔体—橄榄岩反应才会形成富斜方辉石组合^[22,23],而低 Si 硅酸盐熔体—橄榄岩反应则会溶解辉石形成纯橄榄岩^[24]。另外,地幔熔/流体交代作用不仅导致了地幔的不均一性和活化富集,同时发现在地幔熔/流体作用中形成的高 Mg 安山岩也可能是大陆地壳获得高 Mg 特征的重要机制。

3.3 地幔熔/流体—矿物间微量元素分配系数研究

地幔熔/流体/矿物间微量元素分配系数研究近十年来也取得了重要进展。如首次采用天然初始物质部分熔融测定了微量元素在单斜辉石和熔体间的分配系数^[25]。Kessel 等^[26]的研究发现包括 Nb、Ta 在内的微量元素在超临界流体中的相容性(活动性)远远高于常规流体。关于碳酸岩熔体—橄榄岩矿物间微量元素分配系数的研究为揭示隐性碳酸岩交代作用提供了依据^[27,28]。

3.4 地幔熔/流体研究方法方面的进展

有关地幔熔/流体研究方法的突破主要是基于分析技术的发展。原位微区分析技术的发展(如 SIMS 和 LA-ICP-MS),使人们对于地幔熔/流体的研究已不再局限于全岩样品和常规的元素和 Sr-Nd-Pb 同位素分析上。微区原位元素、同位素分析和高温、高压实验被广泛用来研究地幔熔/流体活动,包括对幔源矿物的剖面分析、单个熔/流体包裹体的原位 Li、B、Pb 同位素分析^[29,30]。如 Sobolev 等^[31]对单个包裹体元素组成的研究揭示了夏威夷地幔柱中的再循环辉长岩。另外, Li 等非传统同位素和稀有气体也被用于示踪地幔流体活动的研究。

4 地幔中水的存在及其意义

已有研究确切显示,幔源岩浆是含水的。但是地幔主要物相(橄榄石、辉石、石榴子石及其高压变体)都是名义上的无水矿物(nominally anhydrous minerals,简为 NAMs),即理想化学式中不含 H 的矿物, NAMs 中以缺陷形式存在的 H(总是和 O 成键,按照地学上的习惯称之为水)的确认解决了这一难题,这是近二十年来地球科学领域最重要的发现之一。这一新的前沿领域迅速成为了热点,国内外学者近年来在许多方面开展了研究工作。

4.1 分析技术

NAMs 中的 H₂O 含量低,多为几十至几百 ppm,其测定方法主要包括红外光谱(FTIR)、离子探针(SIMS)、金属还原真空抽取、核反应分析、核磁共振。其中 FTIR 和 SIMS 是原位无损的微区分析方法,是目前最常用的。近些年的主要工作是标定各种成分的地幔矿物的红外吸收系数以及 SIMS 测定所用的标样。到目前为止,大部分常见的地幔矿物(镁橄榄石、镁铝榴石、透辉石、普通辉石、顽火辉石以及它们的高压变体)都已经有了各自(mineral-specific)的红外吸收系数^[32]。橄榄石已经有了较为准确的 SIMS 标定^[33]。辉石和石榴子石的 SIMS 标定工作也正在进行之中。

4.2 高温高压实验

高温高压实验是合成深部地球含水相以及研究它们的行为的最直接途径,近些年的主要工作包括:①测定不同温压、不同物理化学条件(氧逸度、氢逸度、 SiO_2 活度等)以及不同矿物组合的情况下主要地幔相中水的储存能力(storage capacity)和溶解度(solubility)^[34];②研究不同水含量的情况下矿物物理性质(波速、电导率、粘滞度等)的变化,试图将深部地球的化学特征与物理性质联系起来^[35]。

4.3 地幔水含量的时空不均一性

近年来,通过对天然和实验样品(包括矿物及其中的熔体包裹体)的观察,配合地质学、地球化学和地球物理学的研究成果,大大增进了对于地幔中水的时空分布的了解。

不同构造区域上地幔的水含量是不均一的。俯冲带地区是最富水的,而稳定的克拉通地幔是最贫水的。显生宙的大陆岩石圈地幔具有和软流圈地幔类似的水含量($\sim 100 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$)^[36]。但是,中国华北新生代的岩石圈地幔是极端贫水的($\sim 25 \times 10^{-6}$),不仅低于克拉通地区,也低于非克拉通地区,这个特征可能是和克拉通的破坏过程紧密相关的^[37]。

地幔水含量在垂向上也是不均一的。现有的实验数据显示,过渡带可能是最富水的区域,而上下地幔都相对贫水^[38]。

不同时代的地幔水含量也可能是不一样的。对华北前寒武纪和显生宙基性麻粒岩的分析表明,前寒武纪的下地壳具有高得多的水含量,由于基性下地壳是地幔衍生来的,所以这可能表明地幔的水含量具有时代演化的特征^[39]。华北不同时代岩石圈地幔的水含量也是不一样的,从晚中生代(~ 120 Ma)到 ~ 80 Ma再到小于40 Ma, H_2O 含量从远高于软流圈到和软流圈类似再到远低于软流圈^[40]。当然,这些个案研究的普适性以及其确切的地质含义,还需要进一步的工作。

4.4 水与重大地质现象和过程之间的联系

随着数据的积累,学者们开始试着将地幔含水性的资料与一些重大的地质现象和过程联系起来。某些地区上地幔物理性质的异常一直得不到合理的解释,如美国西部的低粘滞度特征就是这样一个例子。近年研究新资料表明美国西部的上地幔不仅温度高,而且富水,将高水含量和高温联合在一起,就圆满地解释了低粘滞度的特征。克拉通长期稳定的因素除了低温和亏损的主要元素组成外,是否和水

有关也一直没有直接的证据。Peslier等^[41]测定了南非Kaapvaal克拉通岩石圈地幔底部橄榄岩中橄榄石的水含量,显示了其底部的是非常贫水的(橄榄石的水含量 $< 5 \times 10^{-6}$),这就首次将大陆稳定性和水含量直接联系起来。Xia等^[40]测定了华北克拉通破坏峰期(~ 120 Ma)的岩石圈地幔来源的玄武岩水含量,发现其时的华北岩石圈地幔高度富水($> 1000 \times 10^{-6}$),这就首次将克拉通“失稳”与水含量直接联系起来。

4.5 水与岩浆产生和火山喷发

虽然水能够对岩浆的成分、演化以及火山喷发的类型产生影响是学界的共识,但是具体的细节和机制还知之甚少,尤其是对于大陆喷发的岩浆。主要是由于大陆幔源岩石都经历了地表的强烈去气,而且原生熔体包裹体很少,难以获得大量准确的数据。近年来,由于分析手段的进步,提高了实验测定的分配系数的可靠性,使得从矿物斑晶的角度来研究岩浆的水(及其它挥发份)含量成为可能。这个手段正在成为研究岩浆产生、演化和火山喷发过程的最有效途径^[42,43]。

值得指出的是,研究H和其它挥发分元素(C、S、卤素元素)之间以及它们与熔体之间的相互作用以及对于地球深部过程的联合作用是近年来兴起的,未来很具潜力的科学领域^[44]。

5 非传统稳定同位素地幔体系应用

近十几年来,多接收器电感耦合等离子体质谱计和新一代热电离质谱的改进和应用,使得高精度同位素分析技术得到飞速发展,为我们研究各个高温到低温地质过程提供了新的地球化学工具。非传统稳定同位素地球化学成为目前国际上最引人注目的地球化学分支。传统的稳定同位素包括H、C、O、N、S以及Si和B同位素,而非传统稳定同位素则指Li、Mg、Fe、Ca、Cr、Cu、Zn、Mo金属元素同位素和Cl、Se、Ge等非金属元素同位素。以下将主要介绍Li、Mg和Fe同位素体系在地幔地球化学研究中的进展。图1简要地标注了地球系统中不同储源的Li-Mg-Fe同位素组成。

5.1 Li同位素

Li的两个稳定同位素(^6Li 和 ^7Li)相对质量差为16%,对地幔橄榄岩Li同位素的研究有助于我们预测其它同位素体系分馏的规律和应用。 $\delta^7\text{Li}$ 在MORB中平均值为 $3.4 \pm 1.4\text{‰}$ (2σ)^[45],夏威夷的OIB为 $2.5\text{‰} \sim 5.7\text{‰}$ ^[46],这说明全球的上地幔的Li同位素组成并不均一。Li同位素在地幔中的

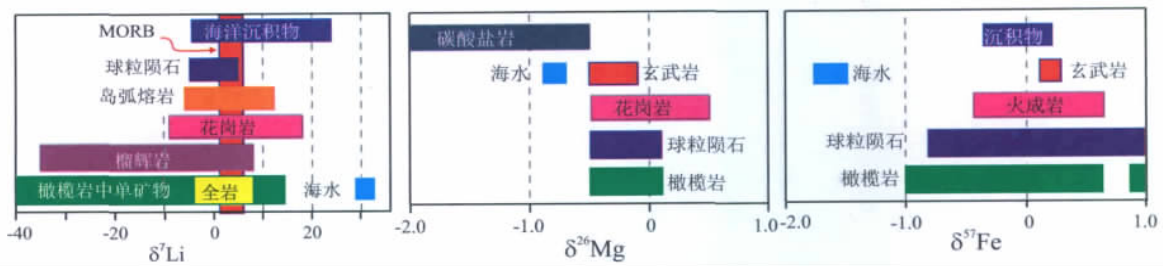


图1 不同储源的 Li-Mg-Fe 同位素组成

Fig. 1 Li-Mg-Fe isotopic compositions of different reservoirs

变化可能来自动力学分馏和俯冲物质对地幔的交代。由于海水吸收了重锂同位素组分,因而具有重的锂同位素组成,而蚀变的玄武岩和大多数海洋沉积物的 $\delta^7\text{Li}$ 值总体上介于海水和地幔之间。相比之下,造山带榴辉岩具有非常轻的锂同位素组成(图1),说明俯冲板片在变质脱水过程中损失了重锂组分,也可能反映了榴辉岩在折返过程中与流体发生锂同位素交换。另一方面,重 Li 同位素易进入流体^[47],因此俯冲板片析出的流体应富集⁷Li,而残留的榴辉岩富集⁶Li。考虑到俯冲析出的流体还应该具有其他同位素(例如高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr,高 $\delta^{11}\text{B}$)和微量元素特征(高 B), $\delta^7\text{Li}$ 和这些地球化学指标相结合可以提供俯冲物质再循环和地幔富集端元之间的联系^[48]。但是由于 Li 同位素易受化学扩散的影响,俯冲物质再循环产生的富集端元能否在地幔中长期存在受到质疑。最近提出,虽然俯冲的蚀变洋壳在上地幔深度经过几百万年后因为化学扩散而不再具有高 Li 含量,但是其特殊的 Li 同位素特征可以在 20 km 尺度的地幔中存在 1.5 Ga 或更久^[49]。

目前人们对地幔橄榄岩中锂同位素不平衡现象的解释仍然存在很大分歧,一种观点认为它是由于橄榄岩受到近期热事件的影响,而不需要外来熔体或流体的参与^[50,51];另一种观点则认为这种不平衡现象指示了橄榄岩与熔体或流体之间的相互作用^[52~56]。Tang 等^[52]采用 MC-ICP-MS 和离子探针(Cameca-1280)相结合的研究方法,对华北汉诺坝地区地幔橄榄岩中的单矿物(橄榄石、斜方辉石和单斜辉石)分别进行了研究,发现地幔橄榄岩之间、同一橄榄岩中共存矿物之间、以及矿物颗粒内部都存在 Li 含量和 Li 同位素的不平衡现象,并指出上述不平衡现象主要是熔体/流体—橄榄岩反应过程中 Li 同位素的扩散分馏作用造成的,为熔体/流体—橄榄岩反应在岩石圈地幔中的存在提供了进一步的佐证;Zhang 等^[55]通过对胶东半岛中生代地幔橄榄岩捕虏体的离子探针原位分析发现,低 $\text{Mg}^\#$ 橄

榄岩具有比较均一的 Li 含量和同位素组成,代表新增生的岩石圈地幔;高 $\text{Mg}^\#$ 橄榄岩的 Li 含量和同位素组成变化范围较大,反映了该区古老的岩石圈地幔经历了俯冲板片来源的熔体/流体—橄榄岩相互作用的广泛改造;这项研究进一步证实了橄榄岩—熔体相互作用在华北克拉通东部中生代岩石圈地幔中普遍存在^[55]。新近的研究发现,我国华北龙岗地区的新生代玄武岩所携带的方辉橄榄岩捕虏体中的橄榄石具有均匀且接近于正常地幔的 Li 含量,而其锂同位素组成却比较低^[56]。均匀的 Li 含量说明捕虏体在被捕获以及被寄主岩浆携带上升至地表的过程中没有受到寄主岩的影响,因此,轻锂同位素组成反映了该区岩石圈地幔的特征,说明该区的岩石圈地幔曾受到了来自俯冲板片熔体/流体的富集改造。由于橄榄岩中矿物的 Li 含量接近正常地幔,说明橄榄岩在经历富集改造之后又经历了高程度的部分熔融,造成 Li 含量降低至正常地幔的水平。因此,橄榄岩的锂同位素组成特征很好地指示了橄榄岩与不同来源的熔体之间的相互作用^[56]。

5.2 Mg 同位素

Mg 有 3 个稳定同位素:²⁴Mg、²⁵Mg 和²⁶Mg,目前国际上优秀的实验室报道的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的外部精度可达到或略好于 $\pm 0.1\%$ (2SD),在这个精度下,多个实验室表明上地幔的 Mg 同位素组成可能和球粒陨石的值一样^[57~59]。诸多工作表明橄榄岩具有均一的 Mg 同位素组成($\delta^{26}\text{Mg} = -0.28 \pm 0.06$),且与球粒陨石相同($\delta^{26}\text{Mg} = -0.23 \pm 0.19$),表明部分熔融过程不会造成 Mg 同位素的变化。因为地幔是 Mg 的最大储库,地幔的 Mg 同位素组成对我们研究地球的形成和演化至关重要。另外,全球分布的玄武岩都具有均一的 Mg 同位素组成($\delta^{26}\text{Mg} = -0.24 \pm 0.12$),且岩浆结晶分异过程不会发生显著的 Mg 同位素分馏(图 1)。也有研究表明,在地幔的温压力条件下,熔体和橄榄岩之间化学扩散以及 Mg 在矿物间的配位数不同可以产生一定的同

位素分馏^[59,60],但远低于低温过程产生的 Mg 同位素分馏。这样,均一的地幔组成为 Mg 同位素在相对低温和低压下的分馏提供一个稳定的背景。

Mg 同位素体系已经被应用于示踪早期地球形成和壳内物质再循环等过程,有望在不久的将来应用于示踪大陆地壳的化学演化和地质温度计研究领域^[61]。目前 Mg 同位素地球化学已经引起了国内学者的关注^[62~64]。最近, Yang 等^[65]通过分析年龄不同的华北克拉通两组玄武岩的 Mg 同位素,发现年龄低于 110 Ma 的样品均具有富轻 Mg 同位素特征,指示了其地幔源区可能受到重循环碳酸盐熔体的影响。尽管 Mg 同位素的研究目前还处于起步阶段,但基于近年来取得的进展可以看到,应用 Mg 同位素进行地球化学示踪已成为可能。

5.3 Fe 同位素

Fe 有 4 个稳定同位素:⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe 和⁵⁸Fe, Fe 在上地幔中具有 +2 和 +3 两种价态,在下地幔随着压力的增加,少量 Fe 还可以以 0 价存在,此外 Fe 在高压下可以发生电子自旋变化。这些特点使得地幔橄榄岩的 Fe 同位素可能有较大的变化。研究表明,不同地区火成岩的 Fe 同位素组成变化范围较小,相比之下,球粒陨石和地幔橄榄岩中单矿物的铁同位素组成变化范围较大(图 1)。地幔橄榄岩中硅酸盐矿物的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 呈现橄榄石 < 斜方辉石 \approx 单斜辉石 < 石榴石 < 金云母 < 角闪石的特点。金云母、角闪石等地幔交代矿物呈现 Fe 的重同位素富集,暗示金云母、角闪石重的 Fe 同位素能够指示地幔交代作用^[66]。随后的研究表明,橄榄岩中矿物间的铁同位素分异可能是地幔交代作用引起的^[67,68]。Williams 等研究发现尖晶石的 Fe 同位素组成与 Cr[#] 以及地幔氧逸度之间存在负相关性^[68],暗示尖晶石的 Fe 同位素组成可以用来反映地幔氧化还原状态。另有作者发现橄榄岩的 Mg[#] 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 有微弱的负相关关系,因此确认部分熔融可以改变地幔橄榄岩的 Fe 同位素变化,同时熔体渗透过程中的交代作用也可能起了一定的作用^[69]; Teng 等^[70]的研究表明,在玄武质岩浆结晶分异的过程中,全岩和斑晶都会发生 Fe 同位素分馏的现象,这与 Li 和 Mg 同位素明显的不同(结晶分异过程中不发生同位素分馏)。由于玄武岩是地幔橄榄岩部分熔融的产物,因此,玄武岩重的 Fe 同位素组成表明部分熔融的熔体更倾向于富集较重的 Fe 同位素。由于 Fe³⁺ 相对于 Fe²⁺ 更易进入熔体,玄武岩 Fe 同位素组成有可能和岩浆过程的 f_{O_2} 变化相关。MORB, OIB 及 IAB 比橄榄岩及岛弧玄武岩都略富集重同位

素^[69,71],说明岩浆岩的 Fe 同位素组成很不均一,因此早期认为基性岩浆岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 类似于其源区,可代表全硅酸盐地球(BSE)的想法需要更新。

华北地区地幔橄榄岩及其矿物的 Fe 同位素组成与地幔氧逸度之间具有负的相关性,进一步表明地幔橄榄岩 Fe 同位素组成的变化与地幔交代作用或者熔体对地幔橄榄岩的改造作用之间的紧密联系^[72]。最新的研究表明,地幔橄榄岩的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 有如下特征,纯橄岩 < 方辉橄岩 < 尖晶石二辉橄岩 < 异剥橄岩 < 单斜辉石岩。而且,橄榄石的含量越高,橄岩的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 则偏低,相反,辉石的含量越高, $\delta^{57}\text{Fe}$ 组成偏高^[72,73]。此外,矿物之间系统的分馏很小,但是可以在统计意义上分辨出来。一般来说, $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{尖晶石-磁铁矿}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{角闪石-单斜辉石-黑云母}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{橄岩-斜方辉石}}$ ^[74~76]。Zhao 等^[76]和 Huang 等^[77]对中国东部橄岩包体的研究支持地幔交代作用对 Fe 同位素的改造:虽然绝大部分橄岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围有限,但是富铁和高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的样品明显受到交代的影响,而低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的样品可能反映了橄岩和渗透的熔体之间的扩散作用。上述研究表明,橄岩与熔体的反应可能造成了地幔橄岩富集重的 Fe 同位素。综上所述,地幔橄岩的铁同位素组成变化很可能受到地幔交代作用和部分熔融等深部过程的控制。因此,地幔岩的 Fe 同位素组成可以用来示踪地幔源区的特征和深部地球化学过程。

非传统稳定同位素在地幔地球化学研究中已经取得长足进步,这一领域的未来更加光明。我们需要在如下方面做更多工作:①进一步提高分析方法的精度和准确度;②目前对矿物岩石样品的测量还不够多,结合多个同位素体系制约同一问题的的工作很少见;③加强同位素分馏机制的实验研究;④关于同位素分馏的理论模拟的基础研究还尚需深入。

6 Re/Os 同位素体系应用

Re 和 Os 都属于强亲铁元素,在地幔部分熔融过程中,Os 表现为相容元素而 Re 则为中等不相容元素。因此,熔体的抽取可以造成橄岩中 Re 与 Os 发生较大的分馏,正是这个优点使得 Re-Os 同位素体系是目前公认的岩石圈地幔定年的最好手段。自上世纪 90 年代以来,随着分析测试方法的不断改进,尤其是 Carus 管溶样与 N-TIMS 负离子测试方法的建立,Re-Os 同位素体系获得了广泛的应用。其中,利用 Re-Os 体系对大陆岩石圈地幔定年以及示踪壳幔循环是固体地球科学研究中的热

点^[78,79]。进入 21 世纪以来,Re-Os 同位素体系的分析方法和应用在国际和国内都取得了非常大的进展,主要体现在以下几个方面:

6.1 硫化物 Os 同位素的激光原位测定

同位素的微区分析可以揭示在矿物尺度上所存在的差异。硫化物是 Re-Os 及其它强亲铁元素在地幔橄榄岩中最主要的赋存矿物,其中 Os 的含量可以高达几百个 ppm,是利用激光等微区技术进行原位 Os 同位素测定的潜在对象。澳大利亚 Macquarie 大学 GEMOC 成功地开发了利用激光多接收质谱(LA-MC-ICPMS)原位测定橄榄岩中硫化物的 Re-Os 同位素以及其它强亲铁元素含量的方法,并将其应用于岩石圈地幔的形成与演化的研究中^[80~82]。已有的研究成果显示在地幔橄榄岩中存在两种不同类型的硫化物。其中,包裹在硅酸盐矿物中的硫化物(包裹硫化物)通常具有较高的强亲铁元素含量和较低的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值,并且 PPGE(Pd 和 Re)相对于 IPGE(Os, Ir 和 Ru)明显亏损。它们被认为代表了熔融后残留在地幔橄榄岩中的硫化物,因此可以用来确定岩石圈地幔的形成年龄。而存在于硅酸盐矿物之间的硫化物(间隙硫化物)通常具有较低的强亲铁元素含量和较高的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值,并且 PPGE(Pd 和 Re)相对于 IPGE(Os, Ir 和 Ru)呈现不同程度的富集。它们的形成被认为与后期的熔体交代过程有关,因此被用来确定岩石圈地幔遭受交代与改造的时间。然而,无论是该分析方法本身,还是对于硫化物 Re-Os 同位素数据的解释都还存在较大的争议^[83~85]。

6.2 软流圈地幔的不均一性

21 世纪以来 Re-Os 同位素研究的一个重要的进展在于认识到软流圈地幔并不具有均一的 Os 同位素组成。由于地幔对流作用以及高温下元素的扩散,长期以来软流圈地幔被认为具有较为均一的同位素组成。由于 Re 和 Os 强烈富集于硫化物中,矿物之间通过扩散作用达到 Os 同位素平衡所需的时间远远超过 Rb-Sr、Sm-Nd 甚至 Lu-Hf 等亲石同位素体系。对于来自全球不同洋中脊的大洋橄榄岩的 Re-Os 同位素研究证实了部分橄榄岩样品保留有古老的 Os 同位素信息^[86~89]。其中,对于来自全球扩张速率最慢的北极 Gakkel 洋脊新鲜的大洋橄榄岩的研究结果发现,部分样品的 Os 同位素年龄高达 20 亿年,这表明软流圈中残留有古老的地幔^[89]。古老地幔在软流圈地幔中的普遍存在为解释大陆岩石圈地幔的形成年龄提供了新的视角和思路^[85]。

6.3 华北克拉通岩石圈演化 Re/Os 同位素研究

在华北克拉通岩石圈演化研究中,显生宙以来华北克拉通地幔的形成时代对于整个研究起着非常关键的作用。Gao 等^[90]对辽宁复县金伯利岩所携带的两个橄榄岩样品进行了 Re-Os 同位素测定,获得其 Re 亏损年龄为 2.5~2.6 Ga。这是第一次真正意义上测定了华北克拉通古生代岩石圈地幔的时代,表明在古生代时期华北克拉通地区存在有太古代地幔。这一结论也得到后来对于铁岭和蒙阴金伯利岩所携带的橄榄岩包体的 Re-Os 同位素研究的支持^[91~93]。鲁西-太行地区少数早白垩世闪长岩所携带的橄榄岩的 Os 同位素也显示其太古宙的地幔属性^[94]。而华北克拉通东部新生代玄武岩携带的橄榄岩包体表现出与现代大洋橄榄岩较为类似的特点^[90,91,93,95~100]。而在克拉通的中西部地区,部分新生代地幔包体具有较老的 Os 同位素年龄,暗示新生代时期有古老地幔的残留^[90,92,101~104]。其中鹤壁新生代地幔包体无论是地球化学组成还是 Re-Os 年龄上都与古生代金伯利岩中的包体相似^[105~110],反映该地区在新生代残留有太古宙地幔。这说明华北克拉通岩石圈减薄在空间上是不均一的。同时,最新的研究表明强烈的橄榄岩-熔体的相互作用导致地幔橄榄岩 Os 的丢失和 Re 的增加是造成华北东部新生代地幔橄榄岩的 Re 亏损模式年龄主要为元古代的重要原因^[100,108,109]。Xiao and Zhang^[100]的研究发现,我国东部郯庐断裂带内新生代火山岩中的橄榄岩捕虏体的铂族元素含量差别很大,交代最强烈的异剥橄榄岩具有最低的含量,铂族元素的分异说明橄榄岩中的硫化物发生变化,可能由于 S 不饱和的玄武质熔体将橄榄岩中的硫化物分解,带走橄榄岩中的 PGE,从而降低了橄榄岩的 PGE 含量。部分样品的 Os 含量小于 1.5×10^{-9} ,远小于造山带橄榄岩和世界其他地区的地幔橄榄岩,这在岩石圈地幔中是非常少见的,这些极低的 Os 含量暗示着 Os 在熔岩反应过程中可能作为不相容元素,随着硫化物的分解而活化。

7 地幔地球化学数据库的应用

由于地球化学学科兼具理论性及实践性的特点,以及近年来相应元素、同位素分析技术的迅猛发展,海量的分析数据剧增和质量的改善,加之全球定位系统的普及,为各类大型岩石地球化学数据库的建立提供了基础条件。近年来在国际地学界所建立

的各类岩石地球化学数据库(如 GEOROC, PetDB, MEDITERRANEAN, EarthChem 等)已在地幔地球化学研究中得到广泛应用。它们不仅在数值理论模拟计算中发挥了很大的作用^[1,11],可以为各种地幔地球化学工作模型提供定量的制约,而且有可能在日益增多的高质量数据基础上,进行各类数据分布形态分析和比较,直接进行元素、同位素性状、机制及其地质意义的分析。图 2 就是基于 GEOROC 和 PetDB 岩石地球化学数据库最新资料绘制的大洋玄武岩(包括迄今质量最高,也是最完善的大洋中脊玄武岩 MORB 和洋岛玄武岩 OIB 同位素分析数据)Sr-Nd 同位素相关图以及相应的地幔端元^[2]。依据该图,已对各类洋岛玄武岩的源区地幔地球化

学特征有了进一步的精细化认识,从而对深入揭示地幔化学结构及地幔深部动力学过程产生重要影响。我国学者同样基于上述国际岩石地球化学数据库,对全球幔源岩类 Pb-Sr-Nd 同位素体系进行了定量分析处理,对各类地幔源区组分成因, DUPAL 异常,溢流玄武岩,俯冲带鉴别以及安第斯弧火山成因等提出了全新的认识^[3]。而在国内,各系统、各部门基于各自工作的需求也相应建立了不少地球化学数据库,也在不同程度上推动了各类研究及实际工作。但由于尚缺乏统一的全国性地球化学数据库,以及原有数据质量或参差不齐,或缺失精确空间定位等,地幔地球化学数据库建设应是今后重点加强的一项基础工作。

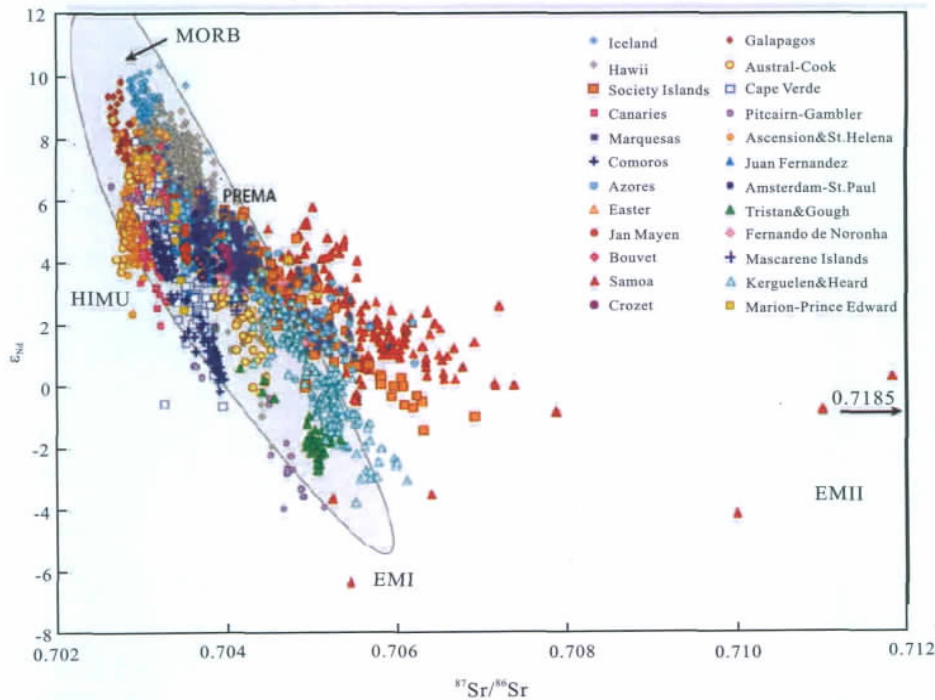


图 2 基于全球数据库最新资料 MORB 及 OIB 的 Sr-Nd 同位素相关图及相应地幔端元组分^[2]

Fig. 2 Correlation of Sr-Nd isotopes and their mantle reservoirs according to the latest MORB and OIB databases

8 问题与展望

综上所述,无论在国际上还是在国内,新世纪十年地幔地球化学领域都取得了长足的进步,并已开始深刻地改变人们对地球深部及地球系统演化的认识。而且我们相信这一趋势将持续不断地向前发展,并将带动整个地球科学的进步。

当然作为年轻的分支学科,地幔地球化学面临着一系列发展中的问题,对于我们中国学者而言,如下领域的工作显然是极需加强的:中国东部大陆岩

石圈地幔特殊性与共同性研究(与大洋岩石圈及其他大陆区域的对比);全球深部动力学与浅部板块构造的结合,并落实于解决中国大陆岩石圈演化的特有问題。这应该既是当今固体地球科学的理论发展方向,也是突破区域性实际问题的关键所在。此外加强相应分析技术的开发和应用,应该是地球化学学科永恒的主题,特别是对非传统稳定同位素,惰性气体同位素,灭绝核素以及天然同位素体系基础理论问题应予进一步的重视。

参考文献 (References):

- [1] Tackley P J. Mantle geochemical geodynamics[M]. *Treatise of Geophysics*, 2007;437-505.
- [2] White W M. Oceanic island basalts and mantle plumes[J]. *The Geochemical Perspective, Annu. Rev., Earth Planet. Sciences*, 2010, 38;133-160.
- [3] Zhu B Q. Pb-Sr-Nd isotopic sysematics of mantle-derived rocks in the world[J]. *Erath Science Frontiers*, 2007,14(2):24-36.
- [4] Carlso R W, Pearson D G, James D E. Physical, chemical and chronological characteristics of continental mantle[J]. *Review of Geophysics*, 2005, 43 (RG1001): 1-24.
- [5] 董树文,李廷栋,SinoProbe 团队. 中国科学深部探测技术与实验研究(SinoProbe)[J]. *地球学报*,2011,32(增刊): 3-23.
- [6] 高山,章军锋,许文良,刘勇胜. 拆沉作用与华北克拉通破坏[J]. *科学通报*, 2009, 54 (14):1962-1973.
- [7] 徐义刚,李洪颜,庞崇进,何斌. 论华北克拉通破坏的时限[J]. *科学通报*, 2009, 54 (14):1974-1989.
- [8] 郑建平. 不同时空背景幔源物质对比与华北深部岩石圈破坏和增生置换过程[J]. *科学通报*, 2009,54(14):1990-2007.
- [9] 张宏福. 橄榄岩-熔体相互作用:克拉通型岩石圈地幔能够被破坏之关键[J]. *科学通报*, 2009,54(14):2008-2026.
- [10] 郑永飞,吴福元. 克拉通岩石圈的生长和再造[J]. *科学通报*, 2009,54(14):1945-1949.
- [11] 邵济安,杨进辉. 记载了早中生代壳幔演化的赤峰-凌源地质走廊[J]. *岩石学报*,2011, 27(12):3525-3534.
- [12] 朱日祥,徐义刚,朱光,张宏福,夏群科,郑天愉. 华北克拉通破坏[J]. *中国科学*,2012,42(8):1135-1300.
- [13] Zhang H F, Sun M, Zhou X H, Fan W M, Zhai M G, Yin J F. Mesozoic lithosphere destruction beneath the North China Craton; Evidence from major, trace element, and Sr-Nd-Pb isotope studies of Fangcheng basalts[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2002, 144: 241-253.
- [14] 郑建平,周新华. 华北岩石圈地幔研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*,2013, 32(4):
- [15] Gao S, Rudnick R L, Yuan H L, Liu X M, Liu Y S, Xu W L, Ling W L, Ayers J, Wang X C, Wang Q H. Recycling lower continental crust in the North China craton[J]. *Nature*, 2004, 432: 892-897.
- [16] Willbold M, Stracke A. Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, 7(4): Q04004.
- [17] Willbold M, Stracke A. Formation of enriched mantle components by recycling of upper and lower continental crust[J]. *Chemical Geology*, 2010, 276(3-4): 188-197.
- [18] Zhang H F, Sun M, Zhou X H, Zhou M F, Fan W M, Zheng J P. Secular evolution of the lithosphere beneath the eastern North China Craton; Evidence from Mesozoic basalts and high-Mg andesites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67: 4373-4387.
- [19] Zhang H F, Sun M, Zhou M F, Fan W M, Zhou X H, Zhai M G. Highly heterogeneous Late Mesozoic lithospheric mantle beneath the North China Craton; Evidence from Sr-Nd-Pb isotopic systematics of mafic igneous rocks[J]. *Geological Magazine*, 2004, 141: 55-62.
- [20] Zhang H F. Transformation of lithospheric mantle through peridotite-melt reaction; a case of Sino-Korean craton[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 237: 768-780.
- [21] Kelemen P B, Hart S R, Bernstein S. Silica enrichment in the continental upper mantle via melt/rock reaction [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, 164(1-2): 387-406.
- [22] Rapp R P, Shimizu N, Norman M D, Applegate G S. Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge; Experimental constraints at 3.8 GPa[J]. *Chemical Geology*, 1999, 160: 335-356.
- [23] Wang C, Jin Z, Gao S, Zhang J, Zheng S. Eclogite-melt/peridotite reaction; Experimental constrains on the destruction mechanism of the North China Craton[J]. *Science in China Series (D)*, 2010, 53(6): 797-809.
- [24] Morgan Z, Liang Y. An experimental and numerical study of the kinetics of harzburgite reactive dissolution with applications to dunite dike formation[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, 214(1-2): 59-74.
- [25] Johnston A D, Schwab B E. Constraints on clinopyroxene/melt partitioning of REE, Rb, Sr, Ti, Cr, Zr, and Nb during mantle melting; First insights from direct peridotite melting experiments at 1.0 GPa[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68(23): 4949-4962.
- [26] Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 724-727.
- [27] Adam J, Green T. Experimentally determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites[J]. *European J. Mineralogy*, 2001, 13: 815-827.
- [28] Dasgupta R, Hirschmann M M, McDonough W F, Spiegelman M, Withers A C. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts[J]. *Chemical Geology*, 2009, 262(1-2): 57-77.
- [29] Kobayashi K, Tanaka R, Moriguti T, Shimizu K, Nakamura E. Lithium, boron, and lead isotope systematics of glass inclusions in olivines from Hawaiian lavas; Evidence for recycled components in the Hawaiian plume[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1-2): 143-161.
- [30] Yurimoto H, Kogiso T, Abe K, Barszczus H G, Utsunomiya A, Maruyama S. Lead isotopic compositions in olivine-hosted melt inclusions from HIMU basalts and possible link to sulfide components[J]. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 2004, 146(1-2): 231-242.
- [31] Sobolev A V, Hofmann A W, Nikogosian I K. Recycled oceanic crust observed in "ghost plagioclase" within the source of Mauna Loa lavas[J]. *Nature*, 2000, 404(6781): 986-990.

- [32] Rossman G R. Analytical methods for measuring water in nominally anhydrous minerals[A]. Keppler H, Smyth J R, eds. Water in nominally anhydrous minerals[C]. RMG, 2006, 62: 1–28.
- [33] Withers A C, Hirschmann M M, Tenner T J. The effect of Fe on olivine H₂O storage capacity: Consequences for H₂O in the martian mantle[J]. *Am. Mineral.*, 2011, 96: 1039–1053.
- [34] Withers A C, Hirschmann M M. Influence of temperature, composition, silica activity and oxygen fugacity on the H₂O storage capacity of olivine at 8 GPa[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2008, 156: 595–605.
- [35] Karato S. Rheology of the deep upper mantle and its implications for the preservation of the continental roots: A review[J]. *Tectonophysics*, 2010, 481: 82–98.
- [36] Peslier A H. A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantle of Earth, Mars and the Moon[J]. *J. Vol. Geother. R.*, 2010, 197: 239–258.
- [37] Xia Q K, Hao Y T, Li P, Deloule E, Coltorti M, Dallai L, Yang X Z, Feng M. Low water content of the Cenozoic lithospheric mantle beneath the eastern part of the North China Craton[J]. *J. Geophys. Res.* 2010, 115, B07207, doi:10.1029/2009JB006694.
- [38] Inoue T, Wada T, Sasaki R, Yurimoto H. Water partitioning in the Earth's mantle[J]. *Phy. Earth Planet. Int.*, 2010, 183: 245–251.
- [39] Yang X Z, Deloule E, Xia Q K, Fan Q C, Feng M. Water contrast between Precambrian and Phanerozoic continental lower crust in eastern China[J]. *J. Geophys. Res.*, 2008, 113, B08207, doi:10.1029/2007JB005541.
- [40] Xia Q K, Liu J, Liu S C. High water content in the continental lithospheric mantle and the destruction of cratons[J]. In *Preparation*, 2013.
- [41] Peslier A H, Woodland A B, Bell D R. Olivine water contents in the continental lithosphere and the longevity of cratons[J]. *Nature*, 2010, 467: 78–81.
- [42] Wade J A, Plank T, Hauri E H, Kelley K A, Roggensack K, Zimmer M. Prediction of magmatic water contents via measurements of H₂O in clinopyroxene phenocrysts[J]. *Geology*, 2008, 36: 799–802.
- [43] Nazzareni S, Skogby H, Zanazzi P F. Hydrogen content in clinopyroxene phenocrysts from Salina mafic lavas (Aeolian arc, Italy) [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2010, doi: 10.1007/s00410-010-0594-z.
- [44] Dasgupta R, Dixon J E. Volatiles and volatile-bearing melts in the Earth's interior[J]. *Chem. Geol.*, 2009, 262: 1–3.
- [45] Tomascak P B, Langmuir C H, Roux P J, Shirey S B. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 1626–1637.
- [46] Chan L H, Frey F A. Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaiian Scientific Drilling Project and Koolau Volcano[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2003, 4: 8707, doi:10.1029/2002GC000365.
- [47] Wunder B, Meixner A, Romer R L, Feenstra A, Schettler G, Heinrich W. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study[J]. *Chemical Geology*, 2007, 238: 277–290.
- [48] Elliot T, Thomas A, Jeffcoate A, Niu Y. Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts[J]. *Nature*, 2006, 443: 565–568.
- [49] Vlastélic I, Koga K, Chauvel C, Jacques G, Télouk P. Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HIMU-lavas from Rurutu Island, Austral Chain[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 286: 456–466.
- [50] Jeffcoate A B, Elliott T, Kasemann S A, Ionov D, Cooper K, Brooker R. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71(1): 202–218.
- [51] Rudnick R L, Ionov D A. Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: Product of recent melt/fluid – rock reaction [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 256(1-2): 278–293.
- [52] Tang Y J, Zhang H F, Nakamura E, Moriguti T, Kobayashi K, Ying J F. Lithium isotopic systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71(17): 4327–4341.
- [53] Tang Y J, Zhang H F, Nakamura E, Ying J F. Multistage melt/fluid-peridotite interactions in the refertilized lithospheric mantle beneath the North China Craton: Constraints from the Li-Sr-Nd isotopic disequilibrium between minerals of peridotite xenoliths[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2011, 161(6): 845–861.
- [54] Su B X, Zhang H F, Deloule E, Sakyi P A, Xiao Y, Tang Y J, Hu Y, Ying J F, Liu P P. Extremely high Li and low $\delta^{7}\text{Li}$ signatures in the lithospheric mantle[J]. *Chemistry Geology*, 2012, 292-293(0): 149–157.
- [55] Zhang H F, Deloule E, Tang Y J, Ying J F. Melt/rock interaction in remains of refertilized Archean lithospheric mantle in Jiaodong Peninsula, North China Craton: Li isotopic evidence[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2010, 160: 261–277.
- [56] Tang Y J, Zhang H F, Deloule E, Su B X, Ying J F, Xiao Y, Hu Y. Slab-derived lithium isotopic signatures in mantle xenoliths from northeastern North China Craton[J]. *Lithos*, 2012, 149: 79–90.
- [57] Teng F Z, Wadhwa M, Helz R T. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 261: 84–92.
- [58] Yang W, Teng F Z, Zhang H F. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 288: 475–482.
- [59] Huang F, Zhang Z, Lundstrom C C, Zhi X. Iron and magne-

- sium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 3318–3334.
- [60] Liu S A, Teng F Z, He Y, Ke S, Li S. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: Implication for Mg isotopic composition of the continental crust[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, 297: 646–654.
- [61] 柯珊, 刘盛邀, 李王晔, 杨蔚, 滕方振. 镁同位素地球化学研究新进展及其应用[J]. *岩石学报*, 2011, 27(2): 383–397.
- [62] 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 杨岳衡. 非传统同位素体系在地幔地球化学研究中的重要性及其前景[J]. *地学前缘*, 2007, 14(2): 37–57.
- [63] 葛璐, 蒋少涌. 镁同位素地球化学研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 367–374.
- [64] 何学贤, 朱祥坤, 李世珍, 唐索寒. 多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素方法研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 441–448.
- [65] Wei Y, Teng F Z, Zhang H F, Li S G. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle[J]. *Chemical Geology*, 2012, 328: 185–194.
- [66] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O’Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, de Waal E C, Weser U, Burgess B K. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 200(1-2): 47–62.
- [67] Beard B L, Johnson C M. Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68(22): 4727–4743.
- [68] Williams H M, Peslier A H, McCammon C, Halliday A N, Levasseur S, Teutsch N, Burg J P. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 235(1-2): 435–452.
- [69] Weyer S, Ionov D A. Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 259: 119–133.
- [70] Teng F Z, Dauphas N, Helz R T. Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki Lava Lake[J]. *Science*, 2008, 320(5883): 1620–1622.
- [71] Dauphas N, Craddock P R, Asimow P D, Bennett V C, Nutman A P, Ohnenstetter D. Iron isotopes may reveal the red-ox conditions of mantle melting from Archean to Present[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 288: 255–267.
- [72] 赵新苗, 朱祥坤, 张宏福, 唐索寒. Fe 同位素在地幔地球化学研究中的应用及进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 435–440.
- [73] Zhao X, Zhang H, Zhu X, Tang S, Yan B. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China[J]. *Chemistry Geology*, 2012, 292-293(0): 127–139.
- [74] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O’Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, Waal E C d, Weser U, Burgess B K, Salvato B. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 200: 47–62.
- [75] Williams H M, Peslier A H, McCammon C, Halliday A N, Levasseur S, Teutsch N, Burg J P. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 235: 435–452.
- [76] Zhao X, Zhang H, Zhu X, Tang S, Tang Y. Iron isotope variations in spinel peridotite xenoliths from North China Craton: Implications for mantle metasomatism[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2010, 160: 1–14.
- [77] Huang F, Zhang Z, Lundstrom C C, Zhi X. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 3318–3334.
- [78] Shirey S B, Walker R J. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry [J]. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1998, 26, 423–500.
- [79] Pearson D G. The age of continental roots[J]. *Lithos*, 1999, 48, 171–194.
- [80] Alard O, Griffin W L, Lorand J P, Jackson S E, O’Reilly S Y. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides[J]. *Nature*, 2000, 407: 891–894.
- [81] Alard O, Luguet A, Pearson N J, Griffin W L, Lorand J P, Gannoun A, Burton K W, O’Reilly S Y. In-situ Os isotopes in abyssal peridotites bridge the isotopic gap between MORB and their source mantle[J]. *Nature*, 2005, 436: 1005–1008.
- [82] Pearson N J, Alard O, Griffin W L, Jackson S E, O’Reilly S Y. In situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: Analytical methods and preliminary results[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 1037–1050.
- [83] Carlson R W., Pearson D G, James D E. Physical, chemical, and chronological characteristics of continental mantle [J]. *Rev. Geophy.*, 2005, 43 (1).
- [84] Nowell G M, Pearson D G, Parman S W, Luguet A, Hanski E. Precise and accurate $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measurements by Multi-collector Plasma Ionisation Mass Spectrometry, part II: laser ablation and its application to single-grain Pt-Os and Re-Os geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2008, 248: 394–426.
- [85] Rudnick R L, Walker R J. Interpreting ages from Re-Os isotopes in peridotites[J]. *Lithos*, 2009, 112: 1083–1095.
- [86] Brandon A D, Snow J E, Walker R J, Morgan J W, Mock T D. $^{190}\text{Pt}-^{186}\text{Os}$ and $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ systematics of abyssal peridotites[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2000, 177: 319–355.
- [87] Harvey J, Gannoun A, Burton K W, Rogers N W, Alard O, Parkinson I J. Ancient melt extraction from the oceanic upper

- mantle revealed by Re-Os isotopes in abyssal peridotites from the Mid-Atlantic ridge[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, 244: 606–621.
- [88] Pearson D G, Parman S W, Nowell G M. A link between large mantle melting events and continent growth seen in osmium isotopes[J]. *Nature*, 2007, 449: 202–205.
- [89] Liu C Z, Snow J E, Hellebrand E, Brugmann G, von der handt A, Buchl A, Hofmann A W. Ancient, highly heterogeneous mantle beneath Gakkel ridge, Arctic Ocean[J]. *Nature*, 2008, 452: 311–316.
- [90] Gao S, Rudnick R L, Carlson R W, McDonough W F, Liu Y S. Re-Os evidence for replacement of ancient mantle lithosphere beneath the North China Craton[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 198: 307–322.
- [91] Wu F Y, Walker R J, Yang Y H, Yuan H L, Yang J H. The chemical-temporal evolution of lithospheric mantle underlying the North China Craton[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 5013–5034.
- [92] Zhang H F, Goldstein S L, Zhou X H, Sun M, Zheng J P, Cai Y. Evolution of subcontinental lithospheric mantle beneath eastern China: Re-Os isotopic evidence from mantle xenoliths in Paleozoic kimberlites and Mesozoic basalts[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2008, 155: 271–293.
- [93] Chu Z Y, Wu F Y, Walker R J, Rudnick R L, Pitcher L, Puchtel I S, Yang Y H, Wilde S A. Temporal evolution of the lithospheric mantle beneath the eastern North China Craton[J]. *Journal of Petrology*, 2009, 50: 1857–1898.
- [94] Shan G, Roberta L, Rudnick, Xu W L, Yuan H L, Liu Y S, Richard J, Walker, Igor S, Puchtel, Liu X M, Huang H, Wang X R, Yang J. Recycling deep cratonic lithosphere and generation of intraplate magmatism in the North China Craton[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, 270: 41–53.
- [95] Wu F Y, Walker R J, Ren X W, Sun D Y, Zhou X H. Osmium isotopic constraints on the age of lithospheric mantle beneath northeastern China[J]. *Chemical Geology*, 2003, 197: 107–129.
- [96] 支霞臣, 彭子成, 陈道公, 孙卫东, 余春江, 苏皖地区地幔橄榄岩捕虏体的锆同位素组成、模式年龄及其意义[J]. *岩石学报*, 2001, 17(1): 11–18.
- [97] 高山, Rudnick R L, Carlson R W, McDonough W F, 刘勇胜. 华北克拉通岩石圈地幔置换作用和壳幔生长耦合的 Re-Os 同位素证据[J]. *地学前缘*, 2003, 10(3): 61–67.
- [98] 刘志超, 吴福元, 储著银, 徐夕生. 安徽女山地幔橄榄岩捕虏体的同位素组成: 中国东部新生代岩石圈地幔时代制约[J]. *岩石学报*, 2010, 26(04): 1217–1240.
- [99] Xiao Y, Zhang H F, Fan W M, Ying J F, Zhang J, Zhao X M, Su B X. Evolution of lithospheric mantle beneath the Tan-Lu fault zone, eastern North China Craton: Evidence from petrology and geochemistry of peridotite xenoliths[J]. *Lithos*, 2010, 117: 229–246.
- [100] Xiao Y, Zhang H F. Effects of melt percolation on platinum group elements and Re-Os systematics of peridotites from the Tan-Lu fault zone, eastern North China Craton[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 2011, 168: 1201–1214.
- [101] Xu Y G, Blusztajn J, Ma J L, Suzuki K, Liu J F, Hart S R. Late Archean to Early Proterozoic lithospheric mantle beneath the western North China craton: Sr-Nd-Os isotopes of peridotite xenoliths from Yangyuan and Fansi [J]. *Lithos*, 2008, 102: 25–42.
- [102] Liu J G, Rudnick R L, Walker R J, Gao S, Wu F Y, Piccoli P M, Yuan H L, Xu W L, Xu Y G. Mapping lithospheric boundaries using Os isotopes of mantle xenoliths: An example from the North China Craton[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75: 3881–3902.
- [103] 夏琼霞, 支霞臣, 孟庆, 郑磊, 彭子成. 汉诺坝幔源橄榄岩包体的微量元素和 Re-Os 同位素地球化学: SCLM 的性质和形成时代[J]. *岩石学报*, 2004, 20: 1215–1224.
- [104] 余淳梅, 郑建平, Griffin W L. 汉诺坝橄榄岩捕虏体原位 Re-Os 同位素年龄与多发地幔事件[J]. *科学通报*, 2007, 52(15): 1814–1819.
- [105] Zheng J P, O'Reilly S Y, Griffin W L, Lu F X, Zhang M, Pearson N J. Relics of refractory mantle beneath the eastern North China block: Significance for lithosphere evolution [J]. *Lithos*, 2001, 57: 43–66.
- [106] Zheng J P, Sun M, Zhou M F, Robinson P. Trace elemental and PGE geochemical constraints of Mesozoic and Cenozoic peridotitic xenoliths on lithospheric evolution of the North China Craton [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69: 3401–3418.
- [107] Zheng J P, Griffin W L, O'Reilly S Y, Yu C M, Zhang H F, Pearson N, Zhang M. Mechanism and timing of lithospheric modification and replacement beneath the eastern North China Craton: Peridotitic xenoliths from the 100 Ma Fuxin basalts and a regional synthesis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71: 5203–5225.
- [108] Zhang H F, Goldstein S L, Zhou X H, Sun M, Cai Y. Comprehensive refertilization of lithospheric mantle beneath the North China Craton: Further Os-Sr-Nd isotopic constraints[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 2009, 166: 249–259.
- [109] Zhang H F, Sun Y L, Tang Y J, Xiao Y, Zhang W H, Zhao X M, Santosh M, Menzies M A. Melt-peridotite interaction in the Pre-Cambrian mantle beneath the western North China Craton: Petrology, geochemistry and Sr, Nd and Re isotopes[J]. *Lithos*, 2012, 149: 100–114.
- [110] Tang Y J, Zhang H F, Ying J F, Su B X, Chu Z Y, Xiao Y, Zhao X M. Highly heterogeneous lithospheric mantle beneath the Central Zone of the North China Craton evolved from Archean mantle through diverse melt refertilization [J]. *Gondwana Research*, 2013, 23: 130–140.
- [111] Tackley P J. Mantle convection and plate tectonics: Toward an integrated physical and chemical theory[J]. *Science*, 2000, 288: 2002–2007. DOI:10.1126/science.288.5473.2002.