



# 昌乐玄武岩内刚玉巨晶(蓝宝石)中发现富碳酸盐和硫酸盐熔融包裹体及其意义

宋玉财<sup>1,2</sup>, 胡文瑄<sup>2</sup>

(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏南京 210093)

**摘要:** 山东昌乐新生代玄武岩内的刚玉巨晶(蓝宝石)中含有多种类型熔融包裹体, 其成分对了解华北深部地幔交代过程中的流/熔体性质和刚玉母岩浆特点具有重要意义。详细的岩相学和激光拉曼分析鉴定出一类富碳酸盐和硫酸盐成分的原生熔融包裹体以及一类含硫酸盐和氯化物等成分的次生熔融包裹体, 二者同时还含有 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。碳酸盐和硫酸盐成分在世界范围玄武岩内刚玉巨晶中是首次发现, 结合已有的包裹体稀有气体同位素和测温资料, 反映两种成分可能来源于交代地幔的碳酸岩熔体, 预示着华北深部地幔不仅经历了硅酸盐成分的交代还经历了富碳酸盐和硫酸盐成分(碳酸岩)的交代, 同时也显示刚玉母岩浆成分复杂, 至少有富这两类成分物质的参与, 刚玉很可能是硅酸盐岩浆/岩石和幔源碳酸岩岩浆相互作用的产物, 后被玄武岩喷发携带至地表。

**关键词:** 熔融包裹体, 碳酸盐, 硫酸盐, 刚玉巨晶, 山东昌乐

中图分类号: P611.13, P618.51

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)04-0349-15

## Carbonates and sulfates-bearing melt inclusions in corundum megacrysts from Changle basalts of Shandong Province and their implications

SONG Yu-cai<sup>1,2</sup> and HU Wen-xuan<sup>2</sup>

(1. Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Deposit Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Corundum megacrysts (sapphires) hosted by Changle Cenozoic basalts of Shandong Province contain various melt inclusions, whose compositions are of significance in understanding the mantle metasomatism beneath the North China Craton and the parent magma of the corundum megacrysts. Based on petrographic observation and detailed laser Raman analysis, the authors identified two types of melt inclusions: one is primary melt inclusion rich in carbonates and sulfates and the other is secondary melt inclusion containing sulfates and chloride, with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O existent in both of them. This is the first time that sulfate and carbonate are recognized in fluid/melt inclusions from basalt-hosted corundum megacrysts. The compositions, combined with existing isotopic compositions of noble gases and microthermometry of the inclusions, imply that they are a kind of carbonatite that probably originated from metasomatized mantle. The authors thus hold that the mantle beneath the North China Craton might have experienced metasomatism of carbonates and sulfates-bearing melts (carbonitic magma) besides silicic melts. The carbonates and sulfates identified in primary inclusions suggest that they must have played an important role in corundum crystallization. The corundums probably resulted from the interaction between mantle-derived carbonatites and silicic magmas/rocks, and were transported to the surface by subsequent basaltic lava.

收稿日期: 2009-05-07; 修订日期: 2009-05-30

基金项目: 中国地质科学院地质研究所基本科研业务费(J0723); 中国博士后科学基金(20070420418); 国家自然科学基金(40673040)

作者简介: 宋玉财(1978-), 男, 博士后, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: song\_yucaai@yahoo.com.cn

**Key words:** melt inclusion; carbonate; sulfate; corundum; Changle

深源岩石包体以及矿物巨晶中常含有各种流体和熔融包裹体,它们为了解岩浆的形成与演化(Schiano *et al.*, 2004; Jannot *et al.*, 2005; Guzmics *et al.*, 2008; Panina and Usoltseva, 2008)元素和同位素在流体/熔体和结晶相间的分配(Kamenetsky V S *et al.*, 2004; Shaw *et al.*, 2008; Zajacz *et al.*, 2008; Severs *et al.*, 2009)以及地幔流/熔体特征(Izraeli *et al.*, 2001; Klein-BenDavid *et al.*, 2004; Zedgenizov *et al.*, 2007)提供了重要途径。

华北克拉通内部的山东昌乐地区新生代玄武岩内含大量地幔岩包体和矿物巨晶,刚玉巨晶(蓝宝石)便是其中之一。过去研究在昌乐刚玉巨晶内鉴定出的多种类型流体和熔融包裹体(李国昌等, 1997; 丘志力等, 2001; 宋玉财等, 2006, 2008),一方面如同华北克拉通内部许多深源包体和矿物巨晶所含的流体和熔融包裹体(脉体)一样(郑建平等, 2001; 陈立辉等, 2003; 樊祺诚等, 2005; 张宏福等, 2006)能够指示华北深部交代过程中的流体和熔体成分;另一方面,作为寄主矿物母岩浆成分的代表(卢焕章等, 2004),也为揭示玄武岩内刚玉巨晶(世界市场蓝宝石最主要来源)成因提供了直接信息(Srithai and Rankin, 1999; Limtrakun *et al.*, 2001)。

前人对山东昌乐刚玉巨晶中流体和熔融包裹体有过报道(李国昌等, 1997; 丁振华, 1999; 丘志力等, 2001; 张战军, 2003; 宋玉财等, 2006; Liu *et al.*, 2007; 宋玉财等, 2008),但主要针对包裹体的形态和相组成,对成分的报道很少,仅鉴定有  $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $N_2$  和氯化物等流体组分(丁振华, 1999; 宋玉财等, 2006),对熔体成分尤其缺乏了解。近来,基于大量激光拉曼分析工作,笔者鉴定出两类含特殊成分的熔融包裹体,据目前掌握的资料,在世界范围玄武岩内刚玉巨晶中还未见报道。这些含独特成分熔融包裹体的发现,使我们不得不重新思考华北深部流/熔体成分和刚玉巨晶母岩浆成分的问题。本文结合岩相学观察和激光拉曼分析结果,对两类包裹体岩相学和成分特点及其指示的意义进行探讨。

## 1 研究区概况

山东昌乐是我国著名的蓝宝石之乡(张义耀, 2006),其原生矿发育于五图镇方山的新生代玄武岩

内,次生矿埋藏于方山附近第四系沉积物下的古河道中。含矿的新生代玄武岩属于中国东部新生代玄武岩的一部分,广泛出露于昌乐至临朐一带(图1),岩性主要为碱性橄榄玄武岩和碧玄岩(金隆裕, 1989),K-Ar 定年确定出3个喷发期次(金隆裕, 1989):牛山期( $18.18 \pm 0.79$  Ma)、山旺期( $14.11 \pm 0.66$  Ma)和尧山期( $9.97 \pm 0.91$  Ma),但含刚玉玄武岩到底为牛山期还是尧山期还有不同的看法(邹进福, 1995; 董振信等, 1999)。

在方山,含气孔玄武岩与致密玄武岩交替出现,岩层产状近于水平,其中含多个赋刚玉层位,之间相隔几米到几十米不等。赋刚玉的层位往往也含地幔橄榄岩捕虏体(图2),以及辉石、歪长石、石榴石、磁铁矿、锆石等矿物巨晶(捕虏晶),反映寄主玄武岩快速喷发的特点(Yui *et al.*, 2003)。不含包体和矿物巨晶的玄武岩层几乎不含刚玉。

刚玉完整晶形呈腰鼓状(图2),破裂后往往形成扁平的近六方柱形残块(图3),残块通常由中心的核和核外的环带构成(图3)。根据颜色,研究区刚玉可划分为两种类型:一是蓝刚玉,颜色为蓝色,通常个体较大;二是铜皮刚玉,颜色为棕褐色或黄褐色,个体相对较小(图3)。

## 2 样品和分析方法

样品收集自方山原生矿和附近的次生矿,原生矿的具体层位不清楚。样品以蓝刚玉为主,也有少量铜皮刚玉。沿垂直刚玉晶体  $c$  轴方向切成片,磨成约 0.3 mm 厚、双面抛光的包裹体片,在显微镜下进行岩相学观察,后进行激光拉曼分析。

激光拉曼分析在两个不同的拉曼光谱仪上进行:①中国石油大学地球化学与岩石圈动力学开放实验室法国 LabRam-010 型激光拉曼光谱仪(LRS)。激光光源波长为 514.5 nm,共焦孔 1 000  $\mu m$ ,狭缝 400  $\mu m$ ,光栅 1 800 个/mm,分析时使用 100 倍光学镜头,积分时间为 20~30 s,积分次数 3 次。积分的全谱波速 200~4 000  $cm^{-1}$ 。②美国地质调查局(U. S. Geological Survey, Reston)AJY/Horiba LabRam HR 拉曼光谱仪(HRS)。激光光源波长为 532.06 nm,40 倍光学镜头,光栅 600 个/mm,积分的全谱波速 200~4 000  $cm^{-1}$ ,积分时间为 50 s 或 100 s,积分

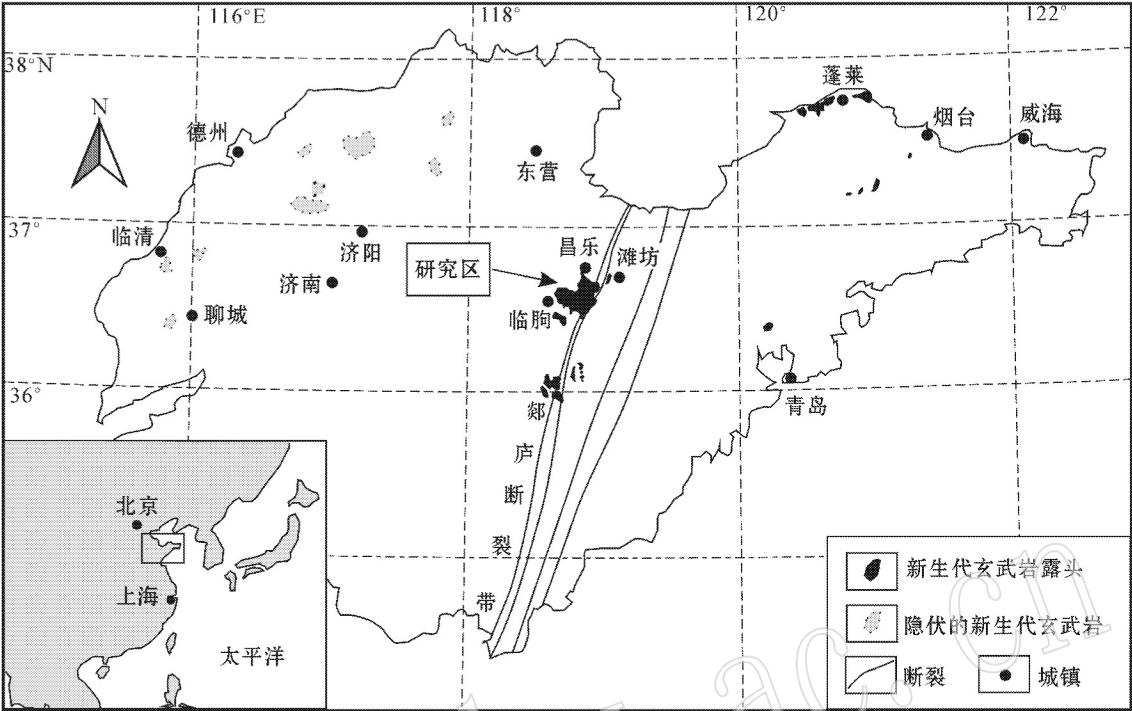


图 1 山东省新生代玄武岩分布及研究区位置示意图[据宋明春等(2001)、牛树银等(2004)、李三忠等(2005)修编]  
Fig. 1 Location of the study area and distribution of Cenozoic basalts in Shandong Province (after Song Mingchun *et al.*, 2001; Niu Shuyin *et al.*, 2004 and Li Sanzhong *et al.*, 2005)

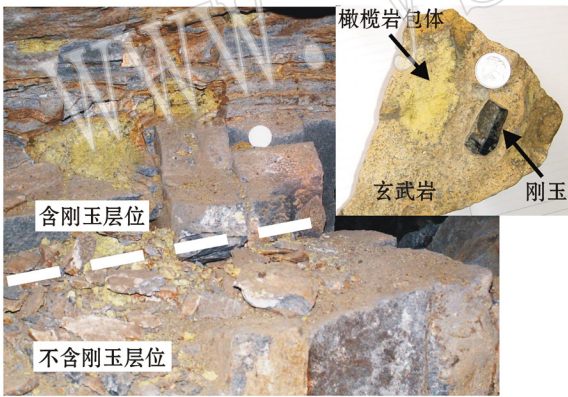


图 2 玄武岩层内刚玉巨晶与地幔橄榄岩包体密切伴生  
Fig. 2 Corundum megacrysts coexisting with peridotite xenoliths in basaltic lava

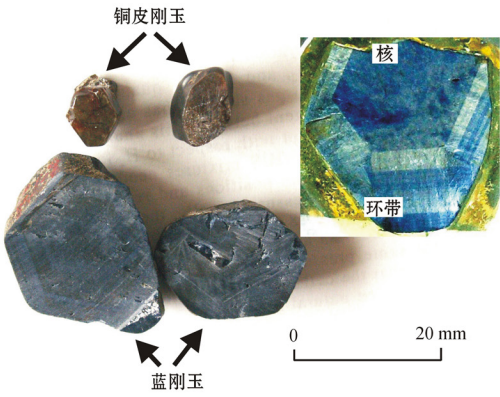


图 3 铜皮刚玉和蓝刚玉残块及磨成薄片后显示由核和环带构成  
Fig. 3 Blue and yellowish brown corundums consisting of fine-scale oscillatory zone and core

次数 2 次。

另外,由于需要对比熔融包裹体在升温前后拉曼光谱的差别,也使用了热台对包裹体进行升温实验。实验在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行,使用 LINKAM TS1500 热台和 40 倍长工作距离镜头,低于 500 ℃ 时以 30 ℃/min 速率升温,每 100 ℃ 恒温 5 min;在 500~1 000 ℃ 之间,以 5 ℃/min 速率升温,每间隔 50 ℃ 恒温 15 min;在 1 000~1 300 ℃,以 2~3 ℃/min 速率升温,

每 50 ℃ 恒温 30~60 min;升温最高不超过 1 300 ℃。

### 3 包裹体岩相学和拉曼分析结果

本文述及两类包裹体的分类命名与宋玉财等(2008)保持一致,分别属于 B<sub>4</sub> 型和 C<sub>5</sub> 型包裹体。

#### 3.1 B<sub>4</sub> 型熔融包裹体

B<sub>4</sub> 型熔融包裹体与富气相包裹体密切共生、成

群地生长在刚玉的生长环带内(图 4a、4b、4c),包裹体成排列分布(图 4b),显示其生长受刚玉晶格结构制约的特点,指示为原生包裹体。包裹体形状比较规则,呈近圆形或椭圆形,大小多为  $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。包裹体相组成复杂,一般由两种(多种)不同的玻璃质相 + (多个)结晶质相  $\pm$  富  $\text{CO}_2$  相构成(图 4d、

4e)。不同玻璃质相之间以不规则的边界接触(图 4d),其内常含小的结晶质;富  $\text{CO}_2$  相在包裹体内形状非常不规则(图 4e),在不同包裹体内占的体积分数变化也很大,室温下为气相;结晶质相呈球状(图 4d、4e)、板状和柱状(图 4f、4g),在不同包裹体内发育程度有很大差异。

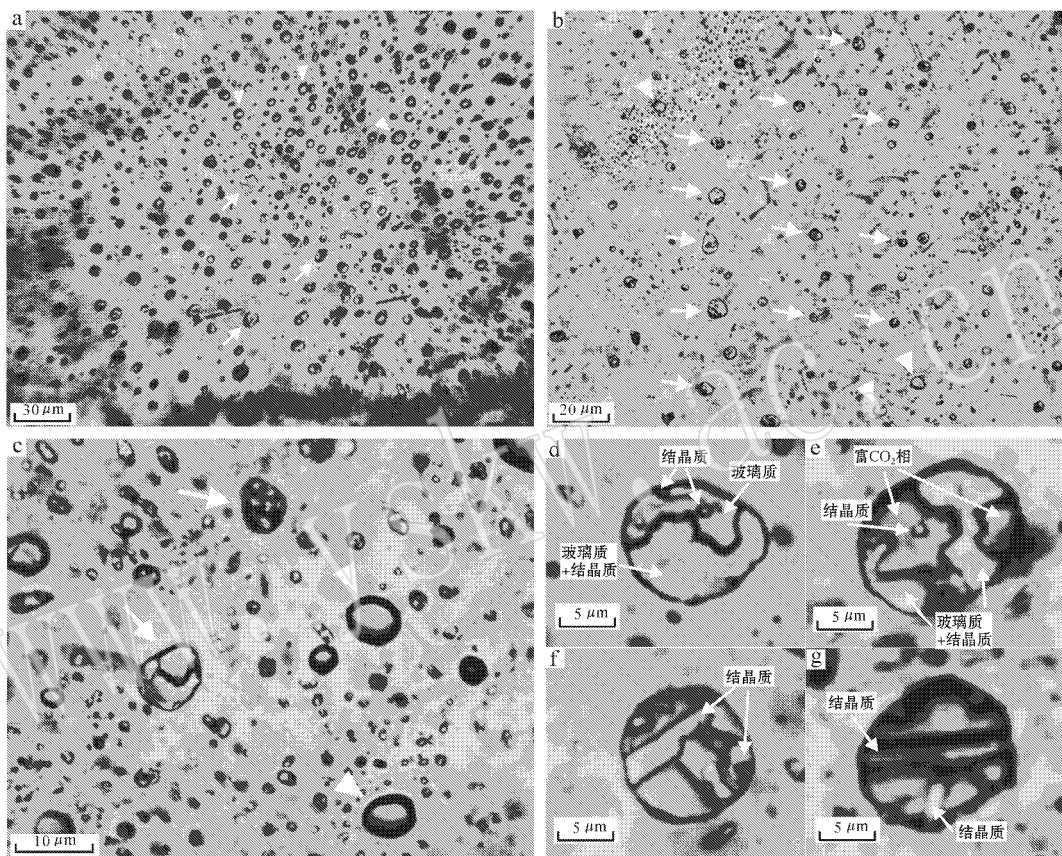


图 4 刚玉巨晶中  $B_4$  型原生熔融包裹体

Fig. 4 Primary type  $B_4$  melt inclusions

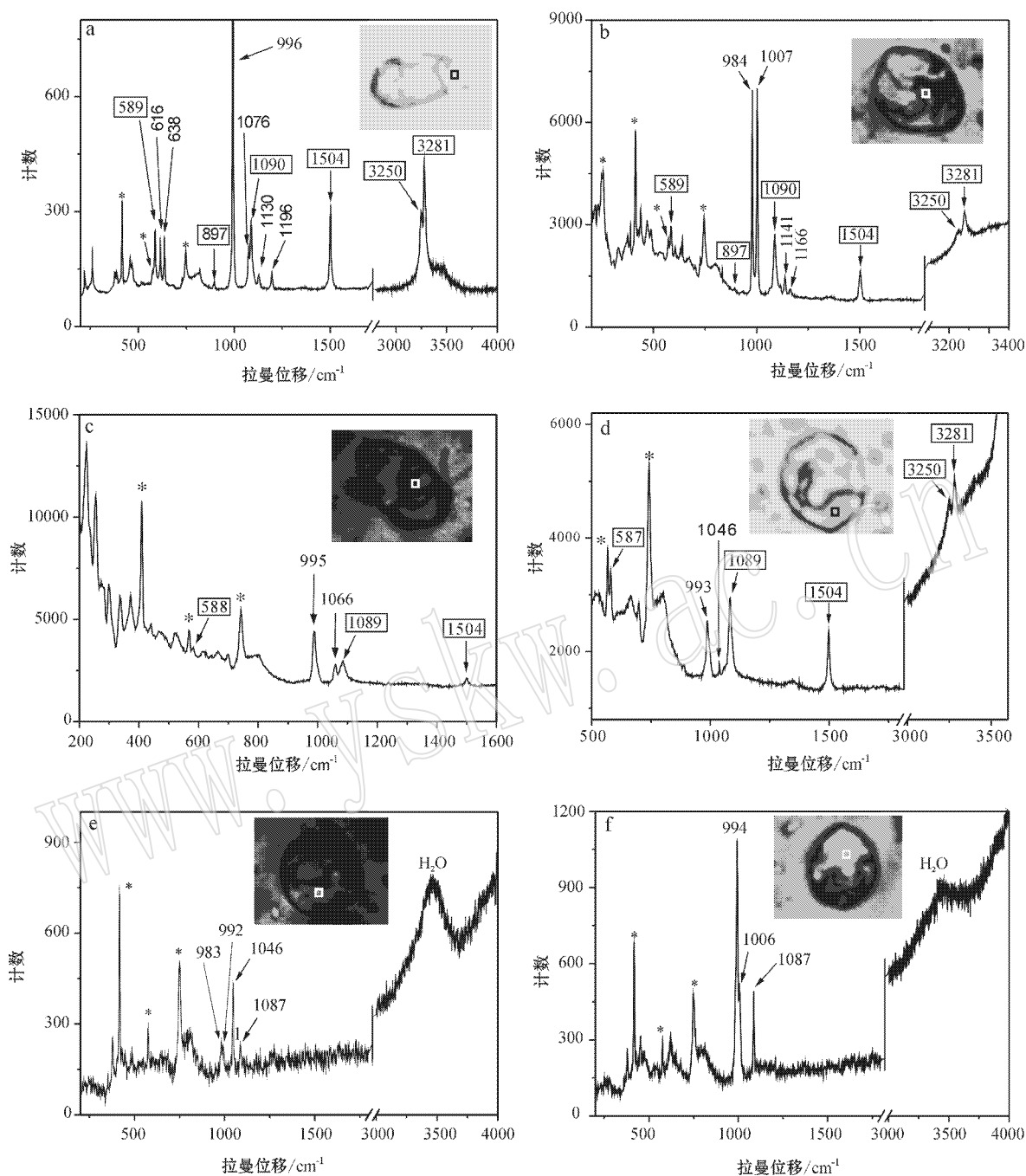
a, b— $B_4$  型包裹体(箭头所指)伴生富  $\text{CO}_2$  包裹体(三角所指)成群出现,包裹体规则的排列显示原生包裹体特征;c— $B_4$  型包裹体(箭头所指)与富  $\text{CO}_2$  包裹体(三角所指)密切伴生;d, e, f, g—包裹体相构成复杂,一般由两种(多种)不同的玻璃质 + 多个结晶质相  $\pm$  富  $\text{CO}_2$  相构成

a, b—a swarm of type  $B_4$  inclusions (arrow-marked) coexisting with  $\text{CO}_2$ -rich inclusions (solid triangle-marked). The regular growth of the inclusions indicates that they are primary origin; c—type  $B_4$  inclusions (arrow-marked) coexisting with  $\text{CO}_2$ -rich inclusions (solid triangle-marked); d, e, f, g—inclusions with complex phases, usually consisting of different glasses + several crystalline phases  $\pm$   $\text{CO}_2$ -rich phase

拉曼分析显示,  $B_4$  型包裹体中气相为  $\text{CO}_2$ , 而固相物质有着复杂的拉曼光谱:单个测点通常含有多个拉曼位移峰(图 5),这些峰可能来自同一物质,也可能来自多种物质。为鉴定拉曼峰位所指示的物质成分,列出所有测点的拉曼峰(表 1)并进行详细分析,由此识别出几组拉曼位移峰组合:①  $587 \sim 590 \pm 896 \sim 899 + 1086 \sim 1091 + 1504 + 3250 + 3281 \text{ cm}^{-1}$ (图 5a、5b、5d),其中  $3250 + 3281 \text{ cm}^{-1}$  峰显示

其作为一种水合物,  $1086 \sim 1091 \text{ cm}^{-1}$  出现显示成分以碳酸盐为主(Burke, 2001);②  $992 \sim 999 \text{ cm}^{-1}$ (图 5a),代表硫酸盐物质(Burke, 2001; Frezzotti and Tecce, 2001; Golovin *et al.*, 2008);③  $984/987 + 1006/1007 \text{ cm}^{-1}$ (图 5b),由于水溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的拉曼峰在  $983 \text{ cm}^{-1}$  左右(Burke, 2001),而石膏的拉曼峰在  $1006 \text{ cm}^{-1}$ (Burke, 2001),因此推测该峰组合代表石膏或一种硫酸盐;④  $1076 \text{ cm}^{-1}$ (图 5a),可能代表一



图5 B<sub>4</sub>型熔融包裹体内固相物质的典型拉曼光谱Fig. 5 Representative Raman spectra of solid phases in type B<sub>4</sub> inclusions

a—未加热样品, 出现水合物、硫酸盐(996 cm<sup>-1</sup>)和碳酸盐(1076 cm<sup>-1</sup>)物质的拉曼峰; b—未加热样品, 出现水合物拉曼峰, 984 + 1007 cm<sup>-1</sup>可能为硫酸盐物质(石膏?); c—未加热样品, 995 + 1066 cm<sup>-1</sup>可能为碳酸盐-硫酸盐混合物; d—未加热样品, 993 cm<sup>-1</sup>和1046 cm<sup>-1</sup>分别代表硫酸盐和苏打石(NaHCO<sub>3</sub>); e, f—加热1250~1300℃再冷至室温后的样品, 水合物的拉曼位移峰消失, 出现自由H<sub>2</sub>O、镁方解石(1087 cm<sup>-1</sup>)、苏打石(1046 cm<sup>-1</sup>)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(983 cm<sup>-1</sup>)、石膏(1006 cm<sup>-1</sup>)、其他硫酸盐物质(992/994 cm<sup>-1</sup>)的拉曼峰; \*表示刚玉的拉曼位移峰, 竖向标记的拉曼峰不参与讨论, 方框标记的拉曼峰代表同一种物质(一种含碳酸盐成分的水合物)

a—unheated sample, with Raman peaks of hydrate, sulfate(996 cm<sup>-1</sup>) and carbonate(1076 cm<sup>-1</sup>); b—unheated sample, with Raman peaks of sulfate or gypsum(984 + 1007 cm<sup>-1</sup>); c—unheated sample, possibly with carbonate-sulfate mixtures(995 + 1066 cm<sup>-1</sup>); d—unheated sample, with sulfate(993 cm<sup>-1</sup>) and nahcolite(NaHCO<sub>3</sub>, 1046 cm<sup>-1</sup>); e, f—samples heated up to 1250~1300℃ and then cooled down to room temperature, with the disappearance of hydrates and the appearance of H<sub>2</sub>O, Mg-calcite(1087 cm<sup>-1</sup>), nahcolite(1046 cm<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(983 cm<sup>-1</sup>), gypsum(1006 cm<sup>-1</sup>), and sulfates(992/994 cm<sup>-1</sup>); \* denotes Raman shifts of corundum; Raman shifts marked by column numbers are not to be discussed in this paper; Raman shifts marked by framed numbers denote a kind of hydrate composed of carbonate

表 1 B<sub>4</sub> 型包裹体中固相成分测点主要拉曼位移峰  
Table 1 Main Raman shifts of solid phases in type B<sub>4</sub> melt inclusions

测点编号	主要拉曼位移/cm <sup>-1</sup>	物质成分	拉曼仪	备注
FA-C-1-1-gl-1	589 897(弱) 987, 1 006, 1 043, 1 049, 1 089; A'	水合物+硫酸盐/石膏	HRS	
FA-C-1-1-gl-2	589 897(弱) 984, 1 007, 1 090; A'	水合物+硫酸盐/石膏	HRS	
FA-C-1-2-gl-1	588 897 992, 1 066(弱), 1 087; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-2-gl-2	587 899 995, 1 066(弱), 1 085; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-3-gl-1	587 896(弱) 993, 1 046, 1 089; A'	水合物+硫酸盐+苏达石	HRS	
FA-C-1-3-gl-2	588, 1 066(弱), 1 089; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-4-gl-1	589 999, 1 066, 1 090; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-5-gl-1	590 616 638 897(弱) 996, 1 076, 1 090; A'	水合物+碳酸盐+碳酸盐-硫酸盐混合物	LRS	
FA-C-1-5-gl-2	590 616 638 897 996, 1 076, 1 090; A'	水合物+碳酸盐+碳酸盐-硫酸盐混合物	LRS	
FA-C-1-6-gl-1	589 898 993, 1 066, 1 087; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-6-gl-2	588 898 994, 1 066, 1 088; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-7-gl-1	588 995, 1 067(弱), 1 090; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-8-gl-1	587 994, 1 087; A'	水合物+硫酸盐	HRS	
FA-C-1-8-gl-2	588(弱) 994, 1 065, 1 089; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-8-gl-2a	588(弱) 995, 1 066, 1 089	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	H <sub>2</sub> O 段未扫描
FA-C-1-9-gl-1	589, 1 065, 1 089; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	信号差
FA-C-1-10-gl-1	589 993, 1 066(弱), 1 089; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-10-gl-1a	589 993, 1 066(弱), 1 087; A'	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	
FA-C-1-10-gl-2	995, 1 066, 1 086	水合物+碳酸盐-硫酸盐混合物	HRS	信号差
F-C-8-1-gl-1	983	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HRS	
F-C-8-1-gl-2	589, 1 089; A'	水合物	HRS	
H-FA-C-1-1	983 992, 1 046, 1 087; H <sub>2</sub> O'	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +硫酸盐+镁方解石+苏达石	HRS	加热后
H-FA-C-1-2	983, 1 046, 1 087; H <sub>2</sub> O'	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +镁方解石+苏达石	HRS	加热后
H-FA-C-1-3	994, 1 006, 1 087; H <sub>2</sub> O'	镁方解石+硫酸盐+石膏	HRS	加热后
H-FA-C-1-4	998; H <sub>2</sub> O'	硫酸盐?	HRS	加热后

'A'代表 1 504+1 504+3 250+3 281 cm<sup>-1</sup>”; H<sub>2</sub>O'表示自由水的拉曼峰; LRS: 中国石油大学地球化学与岩石圈动力学开放实验室 LabRam-010 型激光拉曼光谱仪; HRS: 美国地质调查局( U. S. Geological Survey, Reston )AJY/Horiba LabRam HR 拉曼光谱仪。

种碳酸盐物质( Burke, 2001; Frezzotti and Tecce, 2001; Golovin *et al.*, 2008 );⑤992~999+1 065/1 066 cm<sup>-1</sup>(图 5c),可能代表碳酸盐-硫酸盐混合物( Golovin *et al.*, 2008 );⑥1 046 cm<sup>-1</sup>(图 5d),代表苏达石( Burke, 2001 )。

为进一步确定其成分,将包裹体加热至 1 250~1 300℃,而后冷却至室温再次进行激光拉曼分析。结果显示(表 1,图 5e、5f),在 3 200~3 800 cm<sup>-1</sup>段普遍出现自由水的拉曼峰,而水合物的拉曼峰则消失,表明加热后水合物分解形成自由态的水。同时,在 1 087、1 046、983、992~994、1 006 cm<sup>-1</sup>处出现有拉曼位移峰,分别对应镁方解石( Burke, 2001 )、苏达石( NaHCO<sub>3</sub>, Burke, 2001 )、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>( Burke, 2001 )、其他可能的硫酸盐( Golovin *et al.*, 2008 )、石膏( Burke, 2001 )等物质。因此,该包裹体内固体成分主要是碳酸盐和硫酸盐物质,还含 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等流体组分。

3.2 C<sub>5</sub> 型熔融包裹体

C<sub>5</sub> 型熔融包裹体与富 CO<sub>2</sub> 包裹体和富 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 包裹体密切伴生,发育在裂隙中(图 6a、6b)。这

些裂隙常常与刚玉环带生长方向相交,并切穿刚玉晶体,不见内愈合的特点,包裹体生长具有一定的定向性,形状多为浑圆状或长椭圆状,大小相差悬殊,10~100 μm 不等(图 6b),因此为次生包裹体。包裹体由气、液、固多相构成,典型的相组成为 CO<sub>2</sub> 收缩气泡+水溶液相+盐类子晶+玻璃质(+结晶质)(图 6c)。通常气泡不圆,呈压扁的椭圆形,占包裹体的充填度变化较大(图 6c、6d);一般包裹体只含一个盐类子晶,个别包裹体中也出现两个(图 6e),盐类子晶占包裹体的体积比变化也较大(图 6f、6g);此外,某些包裹体也含长柱状子矿物(图 6h、6i),可以单个(图 6h),也可能是多个(图 6d、6i);H<sub>2</sub>O 也出现在此类包裹体中,甚至可以在显微镜下直接观察到,如图 6c 所示,紧邻包裹体壁边缘,位于子晶和收缩气泡之间的弧形物质即为 H<sub>2</sub>O;玻璃质(+结晶质)没有明显的晶形,常常使 CO<sub>2</sub> 气泡呈不规则的形状(图 6c、6g、6i)。

C<sub>5</sub> 型包裹体中固体成分的拉曼光谱也很复杂。表 2 列出了固相物质测点的主要拉曼位移峰,其中,

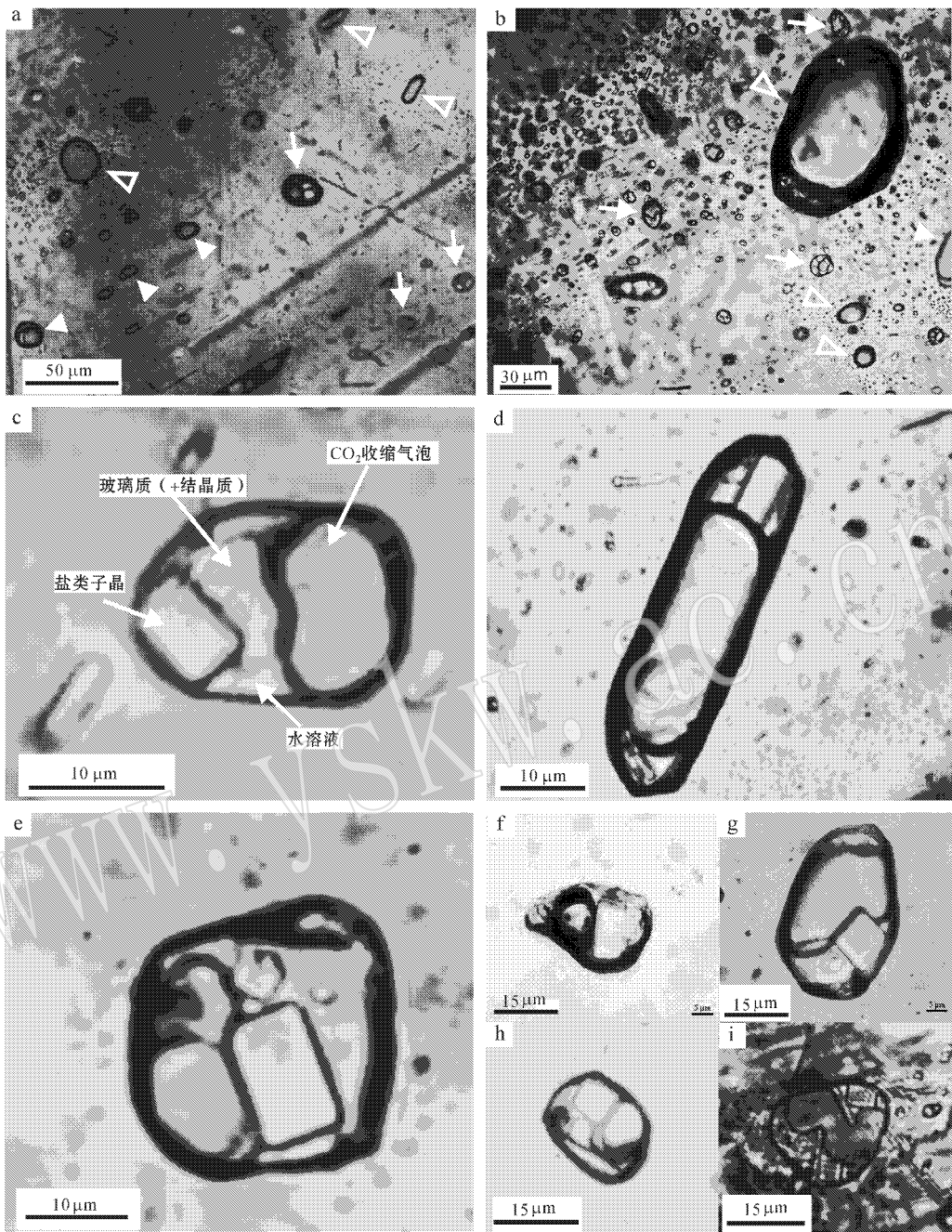


图 6 刚玉巨晶中 C<sub>5</sub> 型次生熔融包裹体

Fig. 6 Secondary type C<sub>5</sub> melt inclusions

a, b—C<sub>5</sub> 型包裹体(箭头所指)与富 CO<sub>2</sub> 包裹体(空心三角所指)富 H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> 包裹体(实心三角所指)共生出现在刚玉外裂隙中,显示为次生包裹体;c—C<sub>5</sub> 型包裹体通常由富 CO<sub>2</sub> 收缩气泡+富 H<sub>2</sub>O 相+玻璃质+盐类子晶构成;d—包裹体中富 CO<sub>2</sub> 收缩气泡占包裹体体积较大;e—包裹体内含两个石盐子晶;f—包裹体内石盐子晶占包裹体体积较大;g—包裹体内石盐子晶占包裹体体积很小;h, i—包裹体内含长柱状子矿物

a, b—type C<sub>5</sub> inclusions (arrow-marked) coexisting with CO<sub>2</sub>-rich inclusions (void triangle-marked) and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-rich inclusions (solid triangle-marked) in fractures;c—phases in type C<sub>5</sub> inclusions usually composed of CO<sub>2</sub>-rich phase, H<sub>2</sub>O-rich phase, glass, and halite daughter minerals;d—CO<sub>2</sub>-rich phase occupying higher volumetric proportion of the total inclusion;e—two halite daughter minerals present;f—halite daughter mineral occupying higher volumetric proportion of the total inclusion;g—halite daughter mineral occupying lower volumetric proportion of the total inclusion;h, i—inclusions that contain column-shaped daughter minerals

表 2 C<sub>5</sub> 型包裹体中固相成分测点主要拉曼位移峰  
Table 2 Main Raman shifts of solid phases in type C<sub>5</sub> melt inclusions

测点编号	拉曼位移/cm <sup>-1</sup>	物质成分	拉曼仪	备注
FA-C-3-1-b-1	537 678 878 981 1 004 1 086 1 140(弱) 1 166(弱) 1 384(弱); H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐/石膏+方解石+?	LRS	
FA-C-3-1-b-2	879 982 1 380(弱); H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +?	LRS	
FA-C-3-1-L-1	878(弱) 981 1 004 1 084 1 164(弱); H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐/石膏+方解石	LRS	
FA-C-3-2-b-1	630 879 982 1 009 1 166(弱) 1 383; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐/石膏+?	LRS	
FA-C-3-2-b-2	452 620 628 995 1 081 1 204; H <sub>2</sub> O(弱)	硫酸盐+碳酸盐矿物?	LRS	
FA-C-3-2-L-1	876 981 1 138(弱) 1 164(弱) 1 381; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +?	LRS	
FA-C-3-2-L-2	468 879 981 1 009 1 166(弱) 1 383; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐	LRS	
FA-C-3-3-L-1	453 621 630 993 1 082 1 204; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐+碳酸盐	LRS	
FA-C-3-4-b-1	877 980 1 044 1 266(弱)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +苏达石	LRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
FA-C-3-4-L-1	877 981 1 004 1 046; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +苏达石	LRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
FA-C-3-9-b-1	982; H <sub>2</sub> O(弱)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LRS	
FA-C-3-13-Z-1	879 982 1 007; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐/石膏	LRS	
FA-C-3-1-7-H-1	706 992 1 006 1 087	硫酸盐+石膏+镁方解石	HRS	拉曼信号差; H <sub>2</sub> O'段荧光强
FA-C-3-1-7-S-1	453 622 630 706 994 1 009 1 085 1 206	硫酸盐+方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段未扫描
FA-C-3-3-gl-1	878 981 1 009	硫酸盐/石膏	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
FA-C-3-3-5-gl-1	877(弱) 981 1 088(弱)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +镁方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
FA-C-3-3-8-gl-1	982 1 005 1 140 1 165	硫酸盐/石膏	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
FA-C-3-3-8-gl-2	454 623 631 994 1 006 1 084 1 204	硫酸盐+方解石+石膏	HRS	'H <sub>2</sub> O'段未扫描
FA-C-3-4-gl-1	1 087	镁方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段未扫描
FA-C-3-4-gl-2	877 992 1 084	方解石+硫酸盐	HRS	'H <sub>2</sub> O'段未扫描
FA-C-3-4-gl-3	982 1 007	硫酸盐/石膏	HRS	'H <sub>2</sub> O'段未扫描
FA-C-3-5-gl-1	982	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HRS	'H <sub>2</sub> O'段未扫描
F-C-10-4-b-1	450 620(弱) 630 980 993 1 204; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +硫酸盐	LRS	
F-C-10-4-b-2	452 620 630 993 1 084 1 204; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐+方解石	LRS	
F-C-10-4-Z-1	980; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LRS	
F-C-10-13-b-1	983; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LRS	
F-C-10-13-b-2	453 622 630 993 1 084(弱) 1 204; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐+方解石	LRS	
F-C-10-13-b-3	453 622 630 993 1 084 1 204; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐+方解石	LRS	
F-C-10-13-Z-1	674 1 014; H <sub>2</sub> O(弱)	硬石膏	LRS	
F-C-10-15-b-1	451 621 631 993 1 101 1 131 1 151; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	无水芒硝	LRS	
F-C-10-15-L-1	982 991; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +硫酸盐	LRS	拉曼信号弱
F-C-10-15-G-1	961 982 992; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	磷酸盐+SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +硫酸盐	LRS	拉曼信号弱
F-C-10-15-Z-1	992; H <sub>2</sub> O(弱)	硫酸盐	LRS	拉曼信号弱
F-C-10-17-b-1	452 620 630 993 1 083 1 204; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐+方解石	LRS	
F-C-10-17-G-1	452 620 630 992 1 084 1 204(?); H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐+方解石	LRS	
F-C-10-17-L-1	450 620 630 647 991 1 099 1 129 1 151; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	无水芒硝	LRS	
F-C-10-17-Z-1	982 992 1 206?; H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	硫酸盐	LRS	拉曼信号弱
F-C-10-1-G-1	620(弱) 632(弱) 982 994(弱) 1 006 1 083 1 116(弱) 1 140 1 164	硫酸盐+方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-1-gl-2	451 620 630 992 1 084 1 100 1 130 1 151	无水芒硝+方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-1-gl-3	453 620 630 993 1 084 1 100 1 130(弱) 1 151(弱) 1 204	无水芒硝+方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-1-Z-1	983 992	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +硫酸盐	HRS	拉曼信号差; H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-2-gl-1	980 1 084 1 135	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-3-gl-1	451 620 630 982 994 1 005 1 084 1 116 1 138 1 164 1 204	硫酸盐+方解石	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-3-gl-2	450 621 632 993 1 101 1 131 1 152	无水芒硝	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
F-C-10-3-gl-3	983 1 007 1 142 1 166	硫酸盐/石膏	HRS	'H <sub>2</sub> O'段荧光强
H-F-C-3-1	982	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HRS	加热后; H <sub>2</sub> O'段荧光强
H-F-F-C-3-2	980	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HRS	加热后; H <sub>2</sub> O'段荧光强

'H<sub>2</sub>O'表示自由水的拉曼峰,由于包裹体中含有H<sub>2</sub>O,当测固相物质时,多数也会测到水。LRS:中国石油大学地球化学与岩石圈动力学开放实验室 LabRam-010 型激光拉曼光谱仪;HRS:美国地质调查局(U.S. Geological Survey, Reston) AJY/Horiba LabRamHR 拉曼光谱仪。



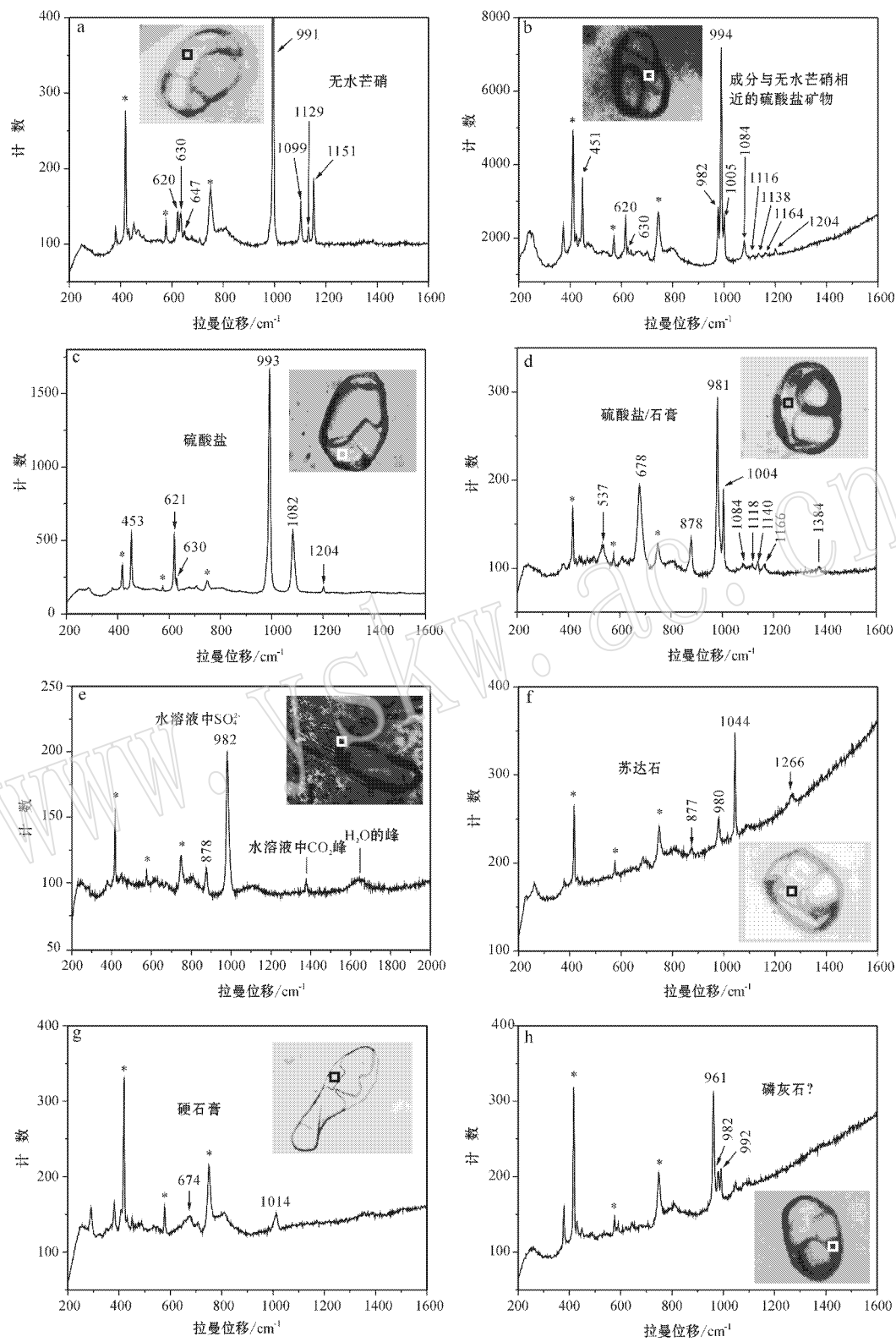


图 7 C<sub>5</sub> 型熔融包裹体内固相物质的典型拉曼光谱

Fig. 7 Representative Raman spectra of solid phases in type C<sub>5</sub> inclusions

\* 表示刚玉的拉曼位移峰 横向标记的拉曼峰与所注的物质名称相对应 其中除 (e) 为加热后的样品外 其余均为未加热样品  
\* denotes Raman shifts of corundum ; Raman shifts marked by line numbers corresponding to materials marked in the figures ; the sample in ( e ) was heated up to 1 250℃ , whereas the other samples were unheated

可以分出多组拉曼峰组合 :① $450\sim 453+620/621+630\sim 632+991\sim 994+1\,099\sim 1\,102+1\,129\sim 1\,132+1\,151\sim 1\,153\text{ cm}^{-1}$ ,代表无水芒硝(图 7a);② $(451+ )620+630/632+994+1\,116+1\,138/1\,140+1\,164\text{ cm}^{-1}$ ,与无水芒硝的拉曼光谱基本一致,但在 $1\,000\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 段的 3 个峰位与其有差别,推测为成分与无水芒硝相似的一种硫酸盐矿物(图 7b);③ $450\sim 453+620+630+992\sim 995+1\,203\sim 1\,206\text{ cm}^{-1}$ ,由于与①和②组拉曼峰组合在 $400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 段对应,可能也是硫酸盐物质(图 7c);④ $876\sim 879+980/982+1\,004\sim 1\,009\text{ cm}^{-1}$ ,类似于 B<sub>4</sub>型包裹体中第③组拉曼峰组合,为石膏或一种硫酸盐(图 7d);⑤ $980\sim 983\text{ cm}^{-1}$ ,在未加热样品和加热后的样品中都出现(图 7e、7f、7h),代表水溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>或含 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>物质(Burke, 2001; Wang *et al.*, 2006);⑥ $1\,044+1\,266\text{ cm}^{-1}$ ,代表苏达石(图 7f);⑦ $674+1\,014\text{ cm}^{-1}$ (图 7g),代表硬石膏(Burke, 2001);⑧ $961\text{ cm}^{-1}$ (图 7h),可能是含磷酸盐成分的物质(Burke, 2001)。此外, $1\,084\sim 1\,088\text{ cm}^{-1}$ 和 $991\sim 995\text{ cm}^{-1}$ 通常出现(表 2),分别代表方解石/镁方解石(Burke, 2001)和可能的硫酸盐物质(Burke, 2001; Frezzotti and Tecce, 2001; Golovin *et al.*, 2008),个别测点出现 $1\,081/1\,082\text{ cm}^{-1}$ ,推测为碳酸盐物质(Burke, 2001)。同时, $\text{H}_2\text{O}$ 的拉曼峰普遍出现,这是由于包裹体中普遍含水、分析固相时也分析到水的缘故。总之, C<sub>5</sub>型包裹体中固体成分主要为硫酸盐、碳酸盐、氯化物(盐类子晶),可能还含有磷酸盐等其他成分物质,流体成分主要是 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,还有少量 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S(宋玉财等, 2006)。

4 讨论

4.1 玄武岩内刚玉巨晶中熔融包裹体的熔体成分

目前已鉴定的玄武岩内刚玉巨晶中熔融包裹体的熔体成分列入表 3。表 3 显示,越南中部 Dak-Nong 地区(Smirnov *et al.*, 2006)、泰国 Bo Poli 地区(Srithai and Rankin, 2006)、俄罗斯远东 Nezametnoye 地区(Graham *et al.*, 2008)所产刚玉中熔融包裹体的熔体成分均富 Si、Al、K、Na,具有正长质岩浆的特点,但在澳大利亚 New England 地区所产刚玉巨晶内,熔融包裹体富含 Fe、Al、Mg、Ti 等元素,相对贫 Si(Coenraads, 1992),区别于正长质岩浆成分。本文所鉴定的富碳酸盐和硫酸盐成分的熔融包裹体,就玄武岩内的刚玉巨晶而言,过去研究还未见报道。上述熔融包裹体成分反映,刚玉巨晶的母岩浆可能以正长质成分物质为主,但同样还含其他成分的物质。事实上,在昌乐刚玉巨晶中,除这里报道的两类熔融包裹体外还有多种类型(宋玉财等, 2008),由于目前尚未鉴定出它们的成分,故难做讨论,但可以肯定的是它们主体不是碳酸盐和硫酸盐(没有相关成分的拉曼信号)。从包裹体的岩相学特点来看,其中一些(A<sub>1</sub>和 A<sub>2</sub>型,宋玉财等, 2008)可能富 Fe 和 Ti 等,另一些(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>和 B<sub>3</sub>型,宋玉财等, 2008)可能富硅酸盐,与前人在世界范围发现的熔融包裹体成分基本对应。因此,从目前已有资料看,玄武岩内刚玉中发现的熔融包裹体成分包括 Fe(Ti)氧化物、正长质硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氯化物等。

虽然过去在玄武岩内刚玉巨晶中未发现有富碳

表 3 不同产地玄武岩内刚玉巨晶(宝石)中熔融包裹体的固相成分  
Table 3 Compositions of solid phases in melt inclusions within corundum megacrysts from basaltic terrains of various places in the world

刚玉产地	熔融包裹体固相成分	资料来源
澳大利亚 New England	相对富 Fe 和 Al, 贫 Si 和 Mg( SiO <sub>2</sub> :0.76% ~ 5.65% 或 22.16% ~ 33.8%、TiO <sub>2</sub> :0.02% ~ 0.95% 或 0.00 ~ 0.48%、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4.72% ~ 13.71% 或 20.39% ~ 30.55%、FeOtotal :0.73% ~ 76.00% 或 17.82% ~ 43.54% )	Coenraads, 1992
越南中部 Dak-Nong	正长质成分( SiO <sub>2</sub> :56.95%/60.19%、TiO <sub>2</sub> :0.15%/0.13%、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30.16%/24.65%、FeOtotal :0.29% ~ 0.11%、Na <sub>2</sub> O :5.47%/4.17%、K <sub>2</sub> O :1.00%/1.17% )	Smirnov <i>et al.</i> , 2006
泰国 Bo Poli	正长质成分( SiO <sub>2</sub> :60.20% ~ 62.96%、TiO <sub>2</sub> :0.09% ~ 0.30%、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :25.98% ~ 28.91%、FeOtotal :0.26% ~ 0.59%、Na <sub>2</sub> O :4.23% ~ 4.81%、K <sub>2</sub> O :3.18% ~ 5.19%、CaO :0.31% ~ 0.74% )	Srithai and Rankin, 2006
俄罗斯远东 Nezametnoye	正长质成分( SiO <sub>2</sub> :59% ~ 64%、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :约 20%、Na <sub>2</sub> O :1% ~ 10%、K <sub>2</sub> O :2% ~ 6% )	Graham <i>et al.</i> , 2008
山东昌乐	碳酸盐, 硫酸盐, 氯化物, 其他成分	本文

表中国相成分含量为质量分数。

酸盐和硫酸盐成分的包裹体,但在越南北部 Luc Yen 地区大理岩寄主的红宝石中,其流体包裹体内发现有方解石、硫酸盐、氯化物等物质(Giuliani *et al.*, 2003),反映出这些物质参与了红宝石的形成。尽管玄武岩内刚玉与大理岩内刚玉的形成环境存在差别,但同是作为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  这种物质,其形成机理可能是相似的,在两者内的原生包裹体中都发现有碳酸盐、硫酸盐、氯化物等物质,显示出这些物质在刚玉形成过程中发挥了重要作用。

#### 4.2 华北深部地幔交代过程中的流体和熔体成分

华北克拉通在长期的演化过程中,深部地幔经历过交代作用,流/熔体与岩石圈相互作用明显,并且在克拉通的破坏过程中可能扮演了重要角色(周新华, 2006; 郑建平等, 2007; Zhang *et al.*, 2008)。对华北深部流体和熔体认识,主要借助两种途径:一是通过地幔岩包体和捕虏晶的地球化学特征推断,二是直接观察地幔岩包体与捕虏晶中的流体和熔融包裹体及脉体。就后者而言,过去研究积累了一些资料,如辽宁复县和山东蒙阴古生代金伯利岩中金刚石内包裹体含有富  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  且高钾富氯流体以及碳酸岩熔体(郑建平等, 2001); 山东莱芜中生代闪长岩的橄榄岩包体内出现单斜辉石+金云母±方解石交代矿物和硅酸盐矿物脉体(陈立辉等, 2003); 河北汉诺坝、山东栖霞新生代玄武岩内橄榄岩包体中的包裹体发现富  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、硅、碱的流/熔体(樊祺诚等, 2005); 山东昌乐新生代玄武岩内单斜辉石巨晶中含富碱、高硅、低镁的玻璃质熔体(张宏福等, 2006)等。

在山东昌乐,刚玉巨晶作为新生代玄武岩内矿物巨晶的一种,其熔体包裹体中含有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、少量  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$ (宋玉财等, 2006),碳酸盐、硫酸盐、氯化物等成分,那这些成分是否代表着华北深部地幔交代过程中的流/熔体呢?从这些流体和熔体的成分看,它们可能来自地壳内的蒸发岩,也可能来自幔源碳酸岩岩浆(范宏瑞等, 2001; 周进等, 2003; 秦朝建等, 2001; Kamenetsky *et al.*, 2004)。胡文瑄等(2006)对刚玉的稀有气体同位素组成研究显示,  $^3\text{He}/^4\text{He}$  为 1.13~7.37 Ra, 介于大气比值和大洋中脊玄武岩(MORB)之间,其他 Ar、Ne、Xe 等同位素比值具有类似特征,略高于大气比值或介于大气和 MORB 比值之间,与研究区橄榄岩包体、辉石、歪长石巨晶的稀有气体同位素比值相似,反映俯冲洋壳脱出的流体与岩石圈地幔发生混染/交代作用后的一种“地幔流

体”,指示这些流/熔体很可能来自交代地幔;宋玉财等(2008)通过测温研究,测得本文述及的富碳酸盐和硫酸盐两类包裹体的均一温度均高于  $1\,000^\circ\text{C}$ ,推测捕获温度在  $1\,000\sim 1\,100^\circ\text{C}$  之间,比正常地壳熔融形成的岩浆温度要高。综合考虑流体稀有气体同位素组成和包裹体均一温度,笔者等倾向于认为这些成分来自交代地幔起源的碳酸岩岩浆,是深部地幔交代过程中流/熔体的记录。

前文已述,过去研究已指出华北深部地幔曾经历  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、碳酸岩、硅酸盐流/熔体的交代作用(郑建平等, 2001; 陈立辉等, 2003; 樊祺诚等, 2005; 张宏福等, 2006),其中,反映硅酸盐熔体交代主要保存于晚中生代以来的样品中,而反映碳酸岩熔体交代主要出现在古生代—早中生代样品内(郑建平等, 2007; Zheng *et al.*, 2007)。记录于昌乐刚玉巨晶中的富碳酸盐和硫酸盐成分显示,华北深部地幔交代过程中的流/熔体成分复杂多样,不仅仅是  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、硅酸盐和碳酸盐成分,还包括硫酸盐、氯化物等。同时也反映,碳酸岩交代不仅记录于在新生代以前的样品中,同样也出现在新生代的样品内。

#### 4.3 玄武岩内刚玉巨晶(蓝宝石)成因

玄武岩内刚玉巨晶(蓝宝石)的成因一直是谜,前人开展了大量工作进行研究,并提出了十余种成因假说。这些假说可以概括为 3 大成因族:一是幔源岩浆成因,提出刚玉是从与寄主玄武岩岩浆有成因关系的熔体(丁振华, 1999; 董振信等, 1999; 余晓艳等, 2000)或富挥发分的碱性熔体(Aspen *et al.*, 1990; Coenraads *et al.*, 1990, 1995; Oakes *et al.*, 1996; Upton *et al.*, 1999; Limtrakun *et al.*, 2001; Smirnov *et al.*, 2006; Yui *et al.*, 2006)或富  $\text{CO}_2$  的长英质熔体(Irving, 1986; Sutherland *et al.*, 1998, 2002)中结晶出;二是固相变质作用成因,认为刚玉是俯冲至地幔深度的地壳风化物中富铝物质经固相变质作用形成的(Levinson and Cook, 1994; Barron *et al.*, 1996);三是幔源岩浆与地壳岩石/岩浆相互作用成因,提出刚玉形成是地壳塌陷并与超基性岩浆或富  $\text{CO}_2$  流体的同化混染、交代作用的结果(丘志力等, 1995, 2001),或幔源碳酸岩岩浆与壳源硅质岩浆相互作用形成(Guo *et al.*, 1996),也可能是交代地幔部分熔融的长英质岩浆与中/下地壳富 Al 岩石相互作用所致(Yui *et al.*, 2003)。

不难看出,关于刚玉成因争论的焦点在于刚玉是从什么介质环境中结晶出,而刚玉中的包裹体恰

恰能够给出相关信息。世界范围内的刚玉巨晶中普遍富含原生的流体和熔融包裹体,表明刚玉是在流/熔体环境下形成的,因此可以排除固相变质作用成因的观点,那到底是单一幔源岩浆成因还是不同岩浆/岩石相关作用的结果呢?从刚玉巨晶中包裹体成分看,主要是  $\text{CO}_2$  和正长质成分的熔体。然而,本文研究显示,刚玉中还含富碳酸盐和硫酸盐成分的原生包裹体( $B_4$ 型),表明除正长质成分熔体外,碳酸盐等成分也参与了刚玉的形成,并且这些碳酸盐成分和硫酸盐等成分很可能来自交代地幔起源的碳酸岩岩浆。Guo 等(1996)依据刚玉中矿物包裹体成分的复杂性、Yui 等(2003)依据刚玉氧同位素的不均一性,均指出刚玉的形成与岩浆和岩石的相互作用有关。同时,实验岩石学研究显示(Guo *et al.*, 1996)  $\text{CaO}$  加入硅酸盐岩浆会使其中不含“Al”的矿物( $\text{CaSiO}_3$ )快速结晶析出,使得“残余”岩浆“Al/Si”提高,而  $\text{CO}_2$  加入硅酸盐熔体会显著降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶解度,使熔体中的“Al”过饱和而结晶出刚玉。也就是说,富  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  成分加入硅酸盐熔体有利于 Al 过饱和而结晶出刚玉。因此,本文倾向于认为:单一的硅酸盐岩浆不利于形成刚玉,玄武岩内刚玉巨晶的形成很可能是硅酸盐岩浆/岩石和幔源碳酸岩岩浆相互作用的结果。要指出的是,包裹体温压计算结果反映刚玉结晶于中-下地壳深度(宋玉财等, 2008),所以碳酸岩岩浆和硅酸盐岩浆/岩石的相互作用是发生在地壳深度,同时也意味着硅酸盐岩浆/岩石可能是来自地壳,但也很难排除是来自地幔,目前的工作还不能给出明确地答案。

## 5 结论

(1) 刚玉巨晶中一类原生熔融包裹体富  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸盐和硫酸盐成分,另一类次生熔融包裹体主要含  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸盐和氯化物,其中碳酸盐和硫酸盐成分在玄武岩内刚玉巨晶中的流体和熔融包裹体内还是首次报道。

(2) 昌乐刚玉巨晶中的碳酸盐和硫酸盐成分可能来源于交代地幔的碳酸岩熔体,反映华北深部地幔经历了富含两类成分物质(碳酸岩)的交代作用。

(3) 玄武岩内刚玉巨晶的母岩浆中含有碳酸盐和硫酸盐成分,反映碳酸岩岩浆参与了刚玉的形成,并很可能是硅酸盐岩浆/岩石和幔源碳酸岩岩浆相

互作用的结果。

致谢 山东省第四地质矿产勘查院刘建文高级工程师协助野外考察,美国地质调查局 I-Ming Chou 和 Robert Burruss 在拉曼分析方面提供便利条件,一并表示衷心的感谢。

## References

- Aspen P, Upton B G J and Dickin A P. 1990. Anorthoclase, sanidine and associated megacrysts in Scottish alkali basalts: high-pressure syenitic debris from upper mantle source? [J]. *Eur. J. Mineral.*, 2: 503~517.
- Barron L M, Lismund S R, Oakes G M, *et al.* 1996. Subduction model for the origin of some diamond in the Phanerozoic of eastern New South Wales [J]. *Australia Journal of Earth Sciences*, 43(3): 257~267.
- Burke E A J. 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions [J]. *Lithos*, 55: 139~158.
- Chen Lihui and Zhou Xinhua. 2004. Ultramafic xenoliths in Mesozoic diorite in west Shandong Province [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 47: 489~499 (in Chinese with English abstract).
- Coenraads R R. 1992. Sapphires and rubies associated with volcanic provinces: inclusions and surface features shed light on their origin [J]. *Australian Gemmologist*, 18: 70~78.
- Coenraads R R, Sutherland F L and Kinny P D. 1990. The origin of sapphires: U-Pb dating of zircon inclusions sheds new light [J]. *Mineral. Mag.*, 54: 113~122.
- Coenraads R R, Vichit P and Sutherland F L. 1995. An unusual sapphire-zircon-magnetite xenolith from the Chanthaburi Gem Province, Thailand [J]. *Mineral. Mag.*, 59: 467~481.
- Ding Zhenhua. 1999. Inclusions in corundum megacryst from alkali basalt, II. The discovery of oligoclase inclusions and its significance [J]. *Acta Mineral Sinica*, 18(1): 23~27 (in Chinese with English abstract).
- Dong Zhenxin, Yang Liangfeng and Wang Yuewen. 1999. Study on the origin of the sapphire deposit in the Changle area, Shandong [J]. *Acta Geosci. Sin.*, 20(2): 177~183 (in Chinese with English abstract).
- Fan Hongrui, Xie Yihan, Wang Kaiyi, *et al.* 2001. Carbonatitic fluids and REE mineralization [J]. *Earth Science Frontiers*, 8(4): 289~294 (in Chinese with English abstract).
- Fan Qicheng, Sui Jianli, Xu Ping, *et al.* 2006. Si- and alkali-rich melt inclusions in minerals of mantle peridotites from eastern China: Implication for lithospheric evolution [J]. *Science in China Series D*, 49: 43~49 (in Chinese with English abstract).
- Frezza M L and Tecce F. 2001. Raman study of sulphate-rich melt inclusions in xenoliths from the Sabatini volcanic district (Roman co-magmatic Province, Italy) [A]. Noronha F, Dória A and Guedes

- A. Abstracts in XVIECROFI European Current Research Fluid Inclusions, Port[ C ]. 171~173.
- Giuliani G, Dubessy J, Banks D, *et al.* 2003. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-COS-S<sub>8</sub>-AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam[ J ]. *Chemical Geology*, 194: 167~185.
- Giuliani G, Fallick A E, Garnier V, *et al.* 2005. Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires[ J ]. *Geology*, 33(4): 249~252.
- Golovin A V, Sharygin I S, Korsakov A V, *et al.* 2008. Alkali- and Cl-enriched carbonate-silicate melt inclusions in sheared lherzolite xenoliths from unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe( Yakutia) [ A ]. 9th International Kimberlite Conference Extended Abstract No. 9IKC-A-0006[ C ]. 1~3.
- Graham I, Sutherland L, Zaw K, *et al.* 2008. Advances in our understanding of the gem corundum deposits of the West Pacific continental margins intraplate basaltic field[ J ]. *Ore Geology Reviews*, 34: 200~215.
- Guo J F, O'Reilly S Y, Griffin W L. 1996. Corundum from basaltic terrains: a mineral inclusion approach to the enigma[ J ]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122(4): 368~386.
- Guzmics T, Zajacz Z, Kodolanyi J, *et al.* 2008. LA-ICP-MS study of apatite- and K feldspar-hosted primary carbonatite melt inclusions in clinopyroxene xenoliths from lamprophyres, Hungary: Implications for significance of carbonatite melts in the Earth's mantle[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 1864~1886.
- Hu Wenxuan, Song Yuchai, Chen Xiaoming, *et al.* 2007. Noble gases in corundum megacrysts from the basalts in Changle, Shandong province, eastern China[ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 52(3): 380~387 (in Chinese with English abstract).
- Irving A J. 1986. Polybaric magma mixing in alkali basalts and kimberlites: evidence from corundum, zircon and ilmenite megacrysts[ A ]. Geological Society of Australia. 4th International Kimberlite Conference Abstract Series [ C ]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 262~264.
- Izraeli E S, Harris J W, Navon O, *et al.* 2001. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 187: 323~332.
- Jannot S, Schiano P, Boivin P. 2005. Melt inclusions in scoria and associated mantle xenoliths of Puy Beaunit Volcano, Chaîne des Puys, Massif Central, France[ J ]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 149: 600~612.
- Jin Longyu. 1989. Petrologic and geochemical characteristics of Cenozoic volcanic rocks in the middle segment of the Tancheng-Lujiang Fault zone[ J ]. *Acta Petrologica Sinica*, 11(4): 45~57 (in Chinese with English abstract).
- Kamenetsky M B, Sobolev A V, Kamenetsky V S, *et al.* 2004. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle[ J ]. *Geology*, 32: 845~848.
- Kamenetsky V S, Naumov V B, Davidson P, *et al.* 2004. Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: a melt inclusion pursuit into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan Granite (NE Russia) [ J ]. *Chemical Geology*, 210: 73~90.
- Klein-BenDavid O, Izraeli E S, Hauri E, *et al.* 2004. Mantle fluid evolution—a tale of one diamond[ J ]. *Lithos*, 77: 243~253.
- Levinson A A and Cook F A. 1994. Gem corundum in alkali basalts: origin and occurrence[ J ]. *Gems. Gemol.*, 30(1): 253~262.
- Li Guochang and Wang Ping. 1997. Morphological characters of the natural inclusions and their distribution in the Shandong corundum and sapphire[ J ]. *Mineral Resources and Geology*, 11(2): 104~108 (in Chinese with English abstract).
- Li Sanzhong, Wang Jinduo, Liu Jianzhong, *et al.* 2005. Mesozoic structure and its tectonic setting in the western Shandong block[ J ]. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 487~497 (in Chinese with English abstract).
- Limtrakun P, Khin Z, Ryan C G, *et al.* 2001. Formation of the Denchai gem sapphires, northern Thailand: evidence from mineral chemistry and fluid/melt inclusion characteristics[ J ]. *Mineral. Mag.*, 65: 737~742.
- Liu J Q, Ni P and Shen K. 2007. Liquid immiscibility recorded in melt inclusions within corundum from alkaline basalt, Changle area, Shandong province, Eastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 23: 125~130.
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, *et al.* 2004. *Fluid Inclusion* [ M ]. Beijing: Science Press, 1~487 (in Chinese).
- Niu Shuyin, Hu Huabin, Mao Jingwen, *et al.* 2004. Structure in western Shandong and its genetic mechanism[ J ]. *Geology in China*, 31(1): 34~39 (in Chinese with English abstract).
- Oakes G M, Barron L M and Lishmund S R. 1996. Alkali basalts and associated volcanoclastic rocks as a source of sapphire in eastern Australia[ J ]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 43: 289~298.
- Panina L I and Usoltseva L M. 2008. Alkaline-ultrabasic mantle-derived magmas, their sources, and crystallization features: Data of melt inclusion studies[ J ]. *Lithos*, 103: 431~444.
- Qin Chaojian and Qiu Yuzhuo. 2001. Recent progress in carbonatite research[ J ]. *Advance in Earth Sciences*, 16(4): 501~507 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Zhili, Chen Jingde, Chen Binghui, *et al.* 2001. The forming of corundum megacrysts related to alkali basalt in Changle, Shandong [ J ]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 40(2): 107~111 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Zhili, Qin Shecai and Pang Xuebin. 1995. The genesis of corundum megacrysts related to alkali basalt in Hainan[ J ]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 34(3): 95~101 (in Chinese with English abstract).
- Schiano P, Clocchiatti R, Boivin P, *et al.* 2004. The nature of melt inclusions inside minerals in an ultramafic cumulate from Adak volcanic center, Aleutian arc: implications for the origin of high-Al basalts [ J ]. *Chemical Geology*, 203: 169~179.
- Severs M J, Beard J S, Fedele L, *et al.* 2009. Partitioning behavior of trace elements between dacitic melt and plagioclase, orthopyroxene, and clinopyroxene based on laser ablation ICPMS analysis of silicate



- melt inclusions [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi : 10. 1016/j. gca. 2009. 01. 009.
- Shaw A M, Hauri E H, Fischer T P, *et al.* 2008. Hydrogen isotopes in Mariana arc melt inclusions : Implications for subduction dehydration and the deep-Earth water cycle [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 275 : 138~145.
- Smirnov S Z, Izokh A E, Kovyazin S V, *et al.* 2006. Inclusions in the Dak-Nong placer sapphires : conditions of corundum crystallization in the Middle Vietnam Earth Crust [ A ]. Ni Pei and Li Zhaolin. Nanjing : First Meeting Asia Current Research on Fluid Inclusion [ C ]. 200~202.
- Song Mingchun and Li Hongkui. 2001. Study on regional geological structural evolution in Shandong province [ J ]. *Geology in Shandong*, 17( 6 ) : 12~38( in Chinese with English abstract ).
- Song Yucai, Hu Wenxuan and Zhang Wenlan. 2008. Micro-thermometry and Raman density analysis of fluid and melt inclusions in corundum megacrysts from basalts in Changle, Shandong Province [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27( 6 ) : 489~504( in Chinese with English abstract ).
- Song Yucai, Hu Wenxuan, Ni Pei, *et al.* 2006. Improved method to determine the molar volume and compositions of the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system inclusion [ J ]. *Science in China Series D : Earth Science*, 37( 3 ) : 363~369( in Chinese ).
- Strithai B and Rankin A H. 1999. Fluid inclusions characteristics of sapphires from Thailand [ A ]. Stanley, *et al.* *Mineral Deposits : Processes to Processing* [ C ]. 107~110.
- Strithai B and Rankin A H. 2006. Geochemistry and genetic significance of melt inclusions in corundum from the Bo Ploi sapphire deposits, Thailand [ A ]. Ni Pei and Li Zhaolin. Nanjing : First Meeting Asia Current Research on Fluid Inclusion [ C ]. 209~211.
- Sutherland F L, Bosshart G, Fanning C M, *et al.* 2002. Sapphire crystallization, age and origin, Ban Huai Sai, Laos : age base on zircon inclusions [ J ]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 20 : 841~849.
- Sutherland F L, Hoskin P W O, Fanning C M, *et al.* 1998. Models of corundum origin from alkali basaltic terrains : a reappraisal [ J ]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 133 : 356~372.
- Upton B G J, Hinton R W, Aspen P, *et al.* 1999. Megacrysts and associated xenoliths : evidence for migration of geochemically enriched melts in the upper mantle beneath Scotland [ J ]. *J. Petrol.*, 40( 6 ) : 935~956.
- Wang A, Freeman J J, Jolliff B L, *et al.* 2006. Sulfates on Mars : A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 : 6 118~6 135.
- Yu Xiaoyan, Yao Xiaomei and Han Ping. 2000. Characteristics of Tertiary period basalt of the middle Tanlu fault belt and the relationship of corundum [ J ]. *Geology and Prospecting*, 36( 3 ) : 28~31( in Chinese with English abstract ).
- Yui T, Khin Z and Limtrakun P L. 2003. Oxygen isotope composition of the Denchai sapphire, Thailand : a clue to its enigmatic origin [ J ]. *Lithos*, 67 : 153~161.
- Yui T F, Wu C M, Limtrakun P, *et al.* 2006. Oxygen isotope studies on placer sapphire and ruby in the Chanthaburi-Trat alkali basaltic gemfield, Thailand [ J ]. *Lithos*, 86 : 197~211.
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T, *et al.* 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions : Controls on element partitioning [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 : 2 169~2 197.
- Zedgenizov D A, Rege S, Griffin W L, *et al.* 2007. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite : LAM-ICPMS analysis [ J ]. *Chemical Geology*, 240 : 151~162.
- Zhang Hongfu, Nakamura E, Zhang Jin, *et al.* 2006. Glass melt inclusion in clinopyroxene from Linqu Cenozoic basalt, Shandong Province, China [ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 51 : 1 869~1 876( in Chinese with English abstract ).
- Zhang L, Lin G, Zhao C, *et al.* 2008. Numerical simulation of the controlling role of geofluids in the thinning process of the North China Craton [ J ]. *Journal of Geochemical Exploration*, doi : 10. 1016/j. gexplo. 2008. 11. 028.
- Zhang Yiyao. 2006. Review on sapphire research development [ J ]. *Mineral Resources and Geology*, 20( 1 ) : 88~93( in Chinese with English abstract ).
- Zhang Zhanjun. 2003. Study on the zoned textures and sapphires from Shandong, China [ D ]. Dissertation for the Master Degree of Northwest University, Xi'an, 1~41( in Chinese with English abstract ).
- Zheng Jianping, Griffin W L, O'Reilly S Y, *et al.* 2007. 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 ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 : 5 203~5 225.
- Zheng Jianping, Lu Fengxiang, Yu Chunmei, *et al.* 2007. Physical and chemical processes of the destruction of the North China craton : Evidences from peridotite [ J ]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26( 4 ) : 327~335( in Chinese with English abstract ).
- Zheng Jianping, Yu Chunmei, Lu Fengxiang, *et al.* 2001. Diamond with multistage growth and its significance for mantle fluid within accreted craton [ J ]. *Earth Science Frontiers*, 8( 3 ) : 103~109( in Chinese with English abstract ).
- Zhou Jin, Ni Pei, Ding Junying, *et al.* 2003. Fluid inclusion study related to carbonatitic magmatic process [ J ]. *Geological Journal of China Universities*, 9( 2 ) : 293~301( in Chinese with English abstract ).
- Zhou Xinhua. 2006. Major transformation of subcontinental lithosphere beneath eastern China in the Cenozoic-Mesozoic : review and prospect [ J ]. *Earth Science Frontiers*, 13( 2 ) : 50~64( in Chinese with English abstract ).
- Zou Jinfu. 1995. A discussion on spectral characteristics and color-causing mechanism of sapphires from Changle, Shandong [ J ]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 15( 3 ) : 252~256( in Chinese with English abstract ).

## 附中文参考文献

- 陈立辉, 周新华. 2003. 鲁西中生代闪长岩中的深源超镁铁岩捕虏体及其富硅交代特征[J]. 中国科学(D辑), 33(8): 734~744.
- 丁振华. 1999. 山东刚玉巨晶中包裹体研究: II. 氯化物与地幔液相的物质组成[J]. 矿物岩石, 19(1): 15~18.
- 董振信, 杨良峰, 王月文. 1999. 山东蓝宝石原生矿床成因探讨[J]. 地球学报, 20(2): 177~183.
- 樊祺诚, 隋建立, 徐平, 等. 2005. 中国东部地幔矿物中富硅、碱熔融包裹体: 对岩石圈演化的启示[J]. 中国科学(D辑), 35(10): 907~913.
- 范宏瑞, 谢奕汉, 王凯怡, 等. 2001. 碳酸岩流体及其稀土成矿作用[J]. 地学前缘, 8(4): 289~295.
- 胡文瑄, 宋玉财, 陈小明, 等. 2006. 山东昌乐玄武岩内刚玉巨晶稀有气体同位素组成[J]. 科学通报, 51(21): 2526~2533.
- 金隆裕. 1989. 郯庐断裂带中新生代火山岩的岩石学和地球化学特征[J]. 岩石学报, 11(4): 45~57.
- 李国昌, 王萍. 1997. 山东刚玉及蓝宝石中天然包裹体的形态与分布特征研究[J]. 矿产与地质, 11(2): 104~108.
- 李三忠, 王金铎, 刘建忠, 等. 2005. 鲁西地块中生代构造格局及其形成背景[J]. 地质学报, 79(4): 487~497.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 1~487.
- 牛树银, 胡华斌, 毛景文, 等. 2004. 鲁西地区地质构造特征及其形成机制[J]. 中国地质, 31(1): 34~39.
- 秦朝建, 裴榆卓. 2001. 岩浆(型)碳酸岩研究进展[J]. 地球科学进展, 16(4): 501~507.
- 丘志力, 陈敬德, 陈炳辉, 等. 2001. 与碱性玄武岩有关刚玉巨晶的多阶段成因——包裹体的证据[J]. 中山大学学报(自然科学版), 40(2): 107~111.
- 丘志力, 秦社彩, 庞学斌. 1995. 海南碱性玄武岩中的刚玉巨晶成因探讨[J]. 中山大学学报(自然科学版), 34(3): 95~101.
- 宋明春, 李洪奎. 2001. 山东省区域地质构造演化探讨[J]. 山东地质, 17(6): 12~38.
- 宋玉财, 胡文瑄, 金之均, 等. 2006. 山东昌乐刚玉巨晶中的流体和熔融包裹体及其流体组分特征[J]. 地球化学, 35(4): 377~387.
- 宋玉财, 胡文瑄, 张文兰. 2008. 山东昌乐玄武岩内刚玉巨晶中流体和熔融包裹体测温及激光拉曼密度分析[J]. 岩石矿物学杂志, 27(6): 489~504.
- 余晓燕, 姚晓梅, 汪元峰, 等. 2000. 郯庐断裂带中段第三纪玄武岩特征及与刚玉形成的关系[J]. 地质与勘探, 36(3): 28~31.
- 张宏福, Nakamura, 张瑾, 等. 2006. 山东临朐新生代玄武岩携带的单斜辉石晶体中玻璃质熔体包裹体[J]. 科学通报, 51(13): 1558~1564.
- 张义耀. 2006. 蓝宝石研究述评[J]. 矿产与地质, 20: 88~93.
- 张战军. 2003. 山东蓝宝石及其环带的研究[D]. 西安: 西北大学硕士学位论文, 1~44.
- 郑建平, 路凤香, 余淳梅, 等. 2007. 华北克拉通破坏的物理、化学过程: 地幔橄榄岩证据[J]. 矿物岩石地球化学通报, 26(4): 327~335.
- 郑建平, 余淳梅, 路凤香, 等. 2001. 不连续生长的金刚石与克拉通地块内部增生过程中的地幔流体作用[J]. 地学前缘, 8(3): 103~109.
- 周进, 倪培, 丁俊英, 等. 2003. 碳酸岩岩浆作用过程的包裹体研究[J]. 高校地质学报, 9(2): 293~301.
- 周新华. 2006. 中国东部中、新生代岩石圈转型与减薄研究若干问题[J]. 地学前缘, 13(2): 50~64.
- 邹进福. 1995. 山东昌乐蓝宝石的谱学特征及呈色机理[J]. 桂林工学院学报, 15(3): 252~256.