

冀北张家口地区汉诺坝玄武岩中麻粒岩捕虏体的硫化物相

徐九华¹, 谢玉玲¹, 储雪蕾², 刘建明², 毛 骞²

XU Jiuhua¹, XIE Yuling¹, CHU Xuelei², LIU Jianming², MAO Qian²

1. 北京科技大学资源工程系, 北京 100083; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

1. Department of Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Research Center of Mineral Resources Exploration, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China

摘要: 捕虏体麻粒岩是了解下地壳形成和演化的重要样品。汉诺坝新生代玄武岩中的二辉麻粒岩捕虏体样品中富含各种硫化物相, 主要类型有: ①孤立产出的球状出溶硫化物; ②矿物颗粒之间或颗粒内的粗晶硫化物; ③次生硫化物包裹体群; ④裂隙充填硫化物。电子探针分析表明, 硫化物的矿物成分均为贫镍磁黄铁矿, $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Cu})/\text{Fe}$ (原子比) 远小于 0.2; $(\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Co}+\text{Ni})/\text{S}$ (原子比) 比地幔岩的磁黄铁矿小, 多小于 0.875, 反映了一种 S 过饱和环境。各种产状的磁黄铁矿中 Au、Ag 都有一定的含量, 其平均值分别为 0.19%~0.22% (Au)、0.01%~0.02% (Ag), 反映下地壳的麻粒岩化与金矿化的成因联系。磁黄铁矿的 Ni、Co、Cu 含量与 S 正相关, 说明微量重金属元素与 S 具有同源的关系, 由于地幔去气伴随 S 而进入下地壳。

关键词: 麻粒岩; 捕虏体; 硫化物; 电子探针分析; 河北汉诺坝

中图分类号: P588.3; P578.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-2552(2005)10~11-0935-05

Xu J H, Xie Y L, Chu X L, Liu J M, Mao Q. Sulfide phases in granulite xenoliths in the Hannuoba basalt, Zhangjiakou, northern Hebei, China. *Geological Bulletin of China*, 2005, 24(10-11): 935-939

Abstract: Granulite xenoliths are important samples for understanding the formation and evolution of the lower crust. The two-pyroxene granulite xenoliths enclosed in the Cenozoic Hannuoba basalt, Hebei, contain four types of sulfide, which are: (1) isolated, spheroidal exsolution sulfides, (2) intergranular or intragranular sulfides, (3) linearly arrayed secondary sulfide inclusions, and (4) fissure-filling sulfides. Electron microprobe analysis shows that the sulfides are compositionally Ni-poor pyrrhotite. Its $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Cu})/\text{Fe}$ (atomic ratio) is far lower than 0.2 and the $(\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Co}+\text{Ni})/\text{S}$ (atomic ratio) is lower than that of pyrrhotite of pyrolyte, mostly <0.875 , reflecting a sulfur-oversaturated environment. Pyrrhotite in various modes of occurrence contains Au and Ag in some degrees, with averages of 0.19 to 0.22 wt% (Au) and 0.01 to 0.02 wt% (Ag), showing that gold mineralization is genetically related to granulitization of the low crust. Ni, Co and Cu contents in pyrrhotite have a positive correlation with S, indicating that trace heavy metal elements are derived from the same source as sulfur because of degasification of the upper mantle and sulfur entrance into the lower crust.

Key words: granulite; xenolith; sulfide inclusions; microprobe analysis; Hannuoba, Hebei

新生代玄武岩中除了来自上地幔的二辉橄榄岩捕虏体外, 还常有代表下地壳的麻粒岩捕虏体。通常将出露地表的前寒武纪麻粒岩作为研究下地壳的岩石样品, 但由于经历了后期复杂的构造变动和变质作用, 这些样品的示踪意义受到

了限制。而捕虏体麻粒岩因其被玄武岩快速带至地表, 保留了更多的壳幔边界上部的信息, 因此是了解下地壳形成和演化的最佳窗口^[1]。于津海等^[2]通过对中国东南麻粒岩捕虏体的矿物化学和形成条件研究, 认为该区麻粒岩下地壳主要形成

收稿日期: 2005-01-07; 修订日期: 2005-08-12

基金项目: 教育部博士点基金项目(20030008018)和中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源重点实验室基金资助。

作者简介: 徐九华(1951-), 男, 教授, 从事矿床学方面的研究和教学。E-mail: jiuhuaxu@ces.ustb.edu.cn

于中生代。樊祺诚等^[3]研究了汉诺坝麻粒岩捕虏体的锆石年代学和稀土元素特征,提出汉诺坝二辉麻粒岩是中生代晚期基性岩浆底侵下地壳产生的镁铁质堆晶岩经麻粒岩化而形成的。麻粒岩中含有丰富的CO₂包裹体,也是研究下部地壳流体的主要样品^[4-5]。但是对于基性麻粒岩存在的各种硫化物相,国内外还没有详细研究的报道。与地幔岩中的硫化物相一样,研究麻粒岩中的硫化物对了解壳幔边界的部分熔融、交代作用和流体成矿作用都具有重要意义。本文对汉诺坝新生代玄武岩中的二辉麻粒岩捕虏体进行了硫化物相的初步研究,并获得了有意义的结果。

1 样品与硫化物产出特征

本次研究的麻粒岩样品采自张家口大麻坪橄榄石采场,为赋存于新生代玄武岩中的捕虏体。与橄榄岩捕虏体不同,麻粒岩捕虏体产出很少。麻粒岩外观暗灰色,具粒状变晶结构。镜下观察表明研究样品有2种,一种为二辉麻粒岩(D08-1、D08-2),主要由紫苏辉石(30%)、单斜辉石(40%)和拉长石(30%,An(%)=50~56)组成;另一种为暗色麻粒岩,主要成分为单斜辉石(75%),其次为斜方辉石(20%)、斜长石(<5%)。据樊祺诚等^[3]的资料,汉诺坝二辉麻粒岩形成于124~120 Ma,成岩平衡温度为900~1000℃,深度33~40 km。

麻粒岩中含丰富的流体包裹体,主要为CO₂流体包裹体。硫化物主要产于单斜辉石内或不同矿物的颗粒间。按硫化物的产出特征可划分出4种类型:①单斜辉石颗粒内孤立产出的球状出溶硫化物(图版 I-a,b),一般为20~50 μm;②矿物颗粒之间(一般为矿物三连点中)的硫化物,粒径较大(图版 I-c),可达400 μm,有时在单斜辉石内也见较大的硫化物颗粒(图版 I-d);③单斜辉石中呈串珠状排列的次生硫化物包裹体群,这些包裹体群常沿解理方向分布(图版 I-e,f),其粒径较小,常为1~5 μm;④沿矿物颗粒间裂隙充填的硫化物(图版 I-g,h),裂隙中硫化物长100~200 μm,宽约10 μm。

2 硫化物相的电子探针分析

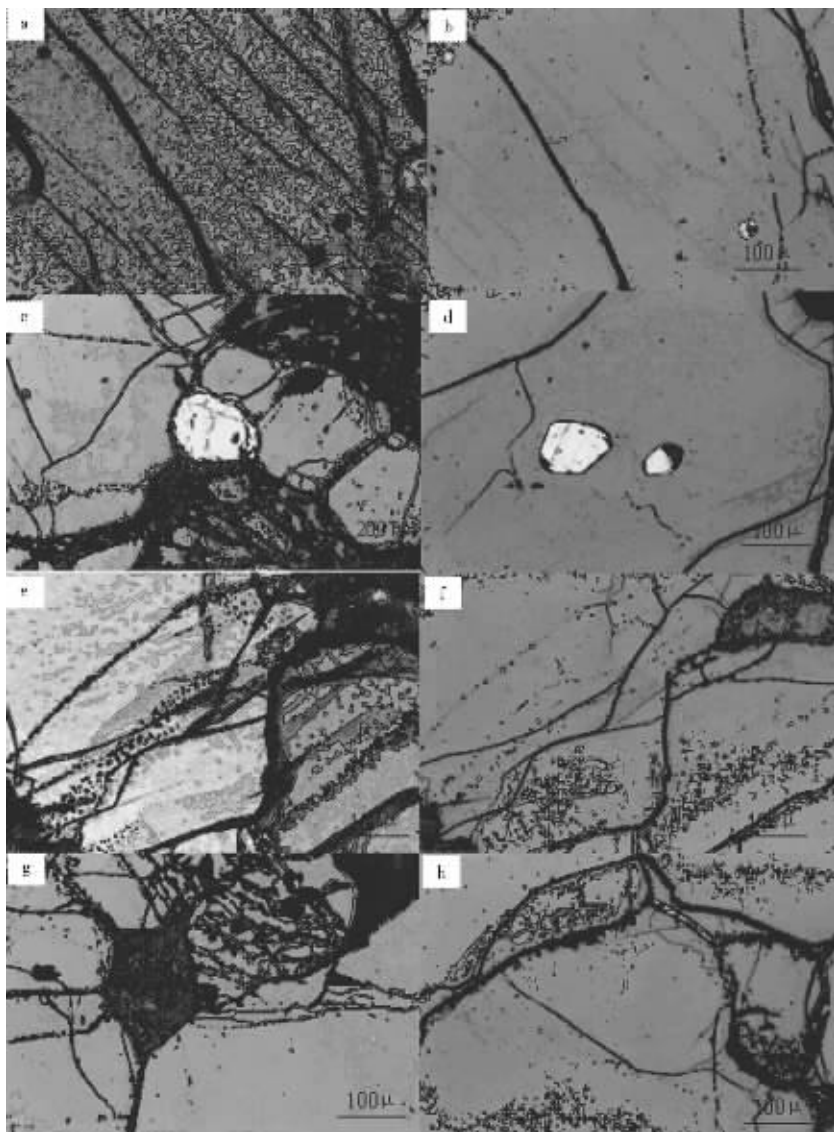
不同类型的硫化物相的电子探针成分测试在中国科学院地质与地球物理研究所进行,仪器为EPMA-1500(SHIMADZU),分析结果见表1。由于硫化物包裹体多小于5 μm,测试过程中可能有

电子损失,使得总量偏低些。其他类型所测的数据在98.14%~100.85%之间,说明没有漏丢主要成分。硫化物的主要特征如下。

(1)硫化物的矿物成分均为磁黄铁矿,金属与S原子的比值(Fe+Cu+Co+Ni)/S均小于1,且变化不大(表2)。出溶硫化物和裂隙硫化物的平均值稍低些,粒间、矿物中粗晶硫化物和硫化物包裹体的平均值稍高些。(Fe+Cu+Co+Ni)/S平均值降低的顺序依次为包裹体(0.877)、粒间和矿物中粗晶硫化物(0.861)、出溶硫化物(0.844)、裂隙硫化物(0.836)。

(2)(Ni+Co+Cu)/Fe(原子比)远小于0.2,故均为贫镍磁黄铁矿。(Ni+Co+Cu)/Fe平均值降低的顺序依次为粒间和矿

图版 I Plate I



a—二辉麻粒岩单斜辉石中孤立产出的球状硫化物,D08-1(4),透光(-);b—同a,反光(1);c—斜方辉石和拉长石粒间硫化物,D08-1(2),反光(-);d—单斜辉石内大的硫化物颗粒,D13-1(5),反光(-);e—单斜辉石中呈串珠状排列的硫化物包裹体群,D13-1(7),透光(-);f—同e,反光(-);g—二辉麻粒岩沿裂隙充填的硫化物,D081(-3),反光(-);h—二辉麻粒岩裂隙硫化物,D08-2(4),反光(-)

物中粗晶硫化物(0.040)、出溶硫化物(0.035)、裂隙硫化物(0.031)、包裹体(0.026)。除了包裹体外,其他3种产状硫化物的(Ni+Co+Cu)/Fe比值降低顺序与(Fe+Cu+Co+Ni)/S降低的顺序一致。

(3)Au、Ag都有一定的含量,但Au比Ag高一个数量级。各种产状的磁黄铁矿中Au、Ag含量大致相同,其平均值分别为0.19%~0.22%(Au)、0.01%~0.02%(Ag)。

3 讨 论

3.1 与地幔岩硫化物的对比

地幔岩捕虏体硫化物相的研究已经取得了一些成果。Roedder^[6]早已认识到某些硫化物球滴是多相流体-熔体包

裹体中的硫化物相,硫化物包裹体的研究有了地区性的新成果^[7~11]。国内的研究对象主要是东部新生代玄武岩中的辉石巨晶^[12]和二辉橄榄岩捕虏体^[13~18]。超镁铁质地幔岩硫化物的基本特征有:①按产状有3种基本类型,即早期硫化物颗粒、硫化物-熔体包裹体(包括单相硫化物包裹体、硫化物-硅酸盐熔体包裹体和硫化物-CO₂熔体包裹体)和裂隙充填硫化物;②主要为Fe-Ni-Cu-S体系的各种矿物,包括不同Ni/Fe比值的单硫化物固溶体(MSS,即Monosulfide Solid Solution)、磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿(表3);③硫化物的成分从早期硫化物颗粒、硫化物-熔体包裹体至裂隙充填硫化物,由磁黄铁矿、不同Ni/Fe比值的MSS向镍黄铁矿成分变化,矿物的Ni/Fe、(Fe+Ni+Co)/S逐渐增加。

表1 麻粒岩中硫化物的电子探针分析结果
Table 1 Microprobe analysis of sulfides in granulite xenoliths

元素	D08-1(1)	D08-1(2)a	D08-1(2)b	D08-1(3)a	D08-1(3)b	D08-1(5)a	D08-1(5)b	D08-1(5)c	D08-1(6)
	E	I	I	E	F	E	E	E	E
S	39.481	38.893	39.307	40.014	39.226	39.135	39.686	39.384	40.395
Fe	57.264	59.761	59.693	57.372	58.275	56.469	57.324	57.185	56.236
Co	0.311	0.239	0.284	0.258	0.235	0.281	0.241	0.303	0.249
Ni	1.316	0.933	1.162	1.112	1.002	0.818	1.186	1.256	1.477
Cu	0.08	0.162	0.235	0.512	0	1.611	0.008	0	0.011
Ag	0.057	0.015	0	0	0	0.021	0.024	0.012	0.014
Au	0.346	0.196	0.172	0.328	0.128	0.166	0.181	0	0
Total	98.86	100.2	100.85	99.60	98.866	98.502	98.65	98.14	98.38

元素	D08-2(1)	D08-2(2)	D08-2(3)	D08-2(4)3	D08-2(4)2	D13-1(3)1	D13-1(3)2	D13-1(5)1	D13-1(5)1b
	E	F	E	F	A	A	A	E	E
S	40.503	40.28	38.649	40.147	38.954	38.236	37.047	40.348	40.339
Fe	55.959	57.252	58.421	55.646	55.648	55.734	54.293	54.911	55.1
Co	0.242	0.21	0.303	0.241	0.213	0.042	0.188	0.277	0.288
Ni	1.134	0.72	0.852	1.127	0.902	0.917	1.064	3.087	2.895
Cu	0.042	0	0.101	0.055	0	0.443	2.591	0.06	0.08
Ag	0	0.025	0	0	0.011	0	0	0	0.018
Au	0.332	0.146	0.284	0.297	0.002	0.18	0.266	0.103	0.196
Total	98.21	98.63	98.61	97.513	95.73	95.55	95.45	98.79	98.92

元素	D13-1(5)2	D13-1(7)1	D13-1(7)2	D13-2(1)2	D13-2(2)1a	D13-2(2)1b	D13-2(2)1c	D13-2(4)1a	D13-2(4)1b
	E	A	A	A	E	E	E	E	E
S	40.168	37.884	32.336	35.966	38.68	39.646	40.265	40.754	39.745
Fe	54.79	57.695	51.027	53.173	57.019	56.605	57.299	55.143	54.827
Co	0.378	0.134	0.205	0.097	0.341	0.381	0.337	0.374	0.429
Ni	2.96	0.705	1.529	0.141	1.222	1.085	1.774	3.138	3.455
Cu	0.021	0.042	0.04	0.018	0	0.022	0.023	0.009	0.005
Ag	0.003	0.093	0.008	0	0	0	0.023	0.032	0.035
Au	0.168	0.29	0.276	0.323	0.117	0.489	0.127	0.136	0.226
Total	98.489	96.843	85.421	89.718	97.38	98.229	99.849	99.586	98.723

注:1)中国科学院地质与地球物理研究所测试;2)仪器为EPMA-1500(SHIMADZU,JAPAN);3)实验条件为加速-20keV,样品电流-10nA;4)D08-2(3)点硫化物产于斜方辉石与拉长石之间,其他产于单斜辉石中;5)E—出溶的,I—粒间的,A—硫化物包裹体,F—裂隙充填硫化物;元素含量%

表2 麻粒岩中不同产状硫化物相的电子探针分析结果

Table 2 Microprobe analyses of sulfide phases of different modes of occurrence in granulite xenoliths

	出溶硫化物(12)		粒间和粒内大粒(6)		硫化物包裹体(6)		裂隙硫化物(3)	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
S	40.75~38.68	39.81	40.35~38.65	39.62	38.95~32.34	36.74	40.28~39.23	39.88
Fe	57.37~54.83	56.56	59.76~54.79	57.11	57.70~51.03	54.60	58.28~55.65	57.06
Co	0.43~0.24	0.31	0.38~0.24	0.29	0.21~0.042	0.15	0.24~0.21	0.23
Ni	3.46~0.82	1.58	3.09~0.85	1.98	1.53~0.14	0.88	1.13~0.72	0.95
Cu	1.61~0	0.19	0.24~0.021	0.11	2.59~0	0.52	0.055~0	0.02
Ag	0.057~0	0.02	0.018~0	0.01	0.093~0	0.02	0.025~0	0.01
Au	0.49~0	0.20	0.28~0.103	0.19	0.32~0.002	0.22	0.30~0.13	0.19
(Ni+Co+Cu)/Fe	0.024~0.067	0.035	0.021~0.059	0.040	0.005~0.064	0.026	0.015~0.024	0.031
(Fe+Ni+Co+Cu)/S	0.812~0.868	0.844	0.828~0.900	0.861	0.836~0.936	0.877	0.810~0.870	0.836

注:括弧内数字为测点个数;(Ni+Co+Cu)/Fe、(Fe+Cu+Co+Ni)/S为原子比;元素含量%

表3 中国东部地幔岩中硫化物相的成分特征

Table 3 Characteristics of the composition of sulfide phases in mantle xenoliths in eastern China

地区(测点数)	磁黄铁矿		单硫化物固溶体		镍黄铁矿		其他硫化物种类
	Ni/Fe	(Ni+Fe)/S	Ni/Fe	(Ni+Fe)/S	Ni/Fe	(Ni+Fe)/S	
吉林长白山(44)	0.01~0.22	0.88~0.94	0.34~0.45	0.93~0.94	0.47~1.99	1.01~1.28	Cp, Cb, Tal
河北汉诺坝(14)	0.03~0.14				0.24~1.49	0.94~1.15	Cp
江苏六合(34)	0.14~0.19	0.88~0.99	0.76~0.83	0.97~0.98	0.70~2.26	1.01~1.37	Cp, Mil
浙江新昌(15)	0.17	0.91	0.40~0.63	0.88~0.94	0.92~1.83	1.06~1.25	
广东麒麟(56)	0.05~0.48	0.83~0.96	0.10~1.80	0.76~1.04	0.78~2.02	1.04~1.11	Cp, Cb, Mil, Bn, Hel
雷琼地区(36)	/	/	0.25~0.83	0.85~1.38	0.30~1.38	1.01~1.22	Cp, Cb, Py

注:①Ni/Fe、(Ni+Fe)/S为原子比;②广东麒麟地区据参考文献[11]的二辉橄榄岩部分,未计辉石岩的;③其余资料据本文;④Cp—黄铜矿,Cb—方黄铜矿,Tal—硫铜铁矿,Mil—针镍矿,Bn—斑铜矿,Hel—赫硫镍矿,Py—黄铁矿

显然,汉诺坝麻粒岩捕虏体的硫化物成分要简单得多,主要是贫镍的磁黄铁矿。尽管地幔岩的磁黄铁矿主要以二辉橄榄岩的单斜辉石或辉石巨晶中的早期颗粒出现,但其Ni/Fe或(Ni+Co)/Fe比麻粒岩中的要高得多。地幔岩的磁黄铁矿(Ni+Fe)/S多在0.88~0.99之间,而麻粒岩的磁黄铁矿(Fe+Cu+Co+Ni)/S多小于标准的单斜磁黄铁矿Fe₇S₈的Fe/S(0.875),反映了S过饱和环境。麻粒岩捕虏体从粒间(或矿物中粗晶硫化物)、出溶硫化物至裂隙硫化物,(Ni+Co+Cu)/Fe与(Fe+Cu+Co+Ni)/S逐渐降低(硫化物包裹体无明显规律),这种现象似乎与地幔岩的硫化物成分演化规律相反。可能的原因是,地幔岩是由于分熔作用或地幔交代作用形成的,而麻粒岩则是由变质作用形成的。樊祺诚等^[9]认为汉诺坝捕虏

体二辉麻粒岩是白垩纪早期的基性玄武质岩浆直接侵位于下地壳形成的堆积岩,再经麻粒岩相变质作用而形成的下地壳岩石。因此,不同产状的硫化物可能反映了麻粒岩相变质作用不同阶段的产物。粒间或矿物中的粗晶硫化物可能是变质作用早期的产物,而裂隙硫化物和次生硫化物包裹体则是较晚期或变质作用之后形成的。麻粒岩中硫化物的主要成因可能是地幔去气作用使下地壳硫逸度增高,富铁单斜辉石中的一些Fe与S结合形成磁黄铁矿。由于构造变动、地幔去气作用的增强,麻粒岩晚期微裂隙中S大量增加,裂隙硫化物具有最低的(Fe+Cu+Co+Ni)/S比值。

3.2 硫化物中微量元素的地质意义

汉诺坝麻粒岩捕虏体中各种磁黄铁矿都含有Cu、Ni、

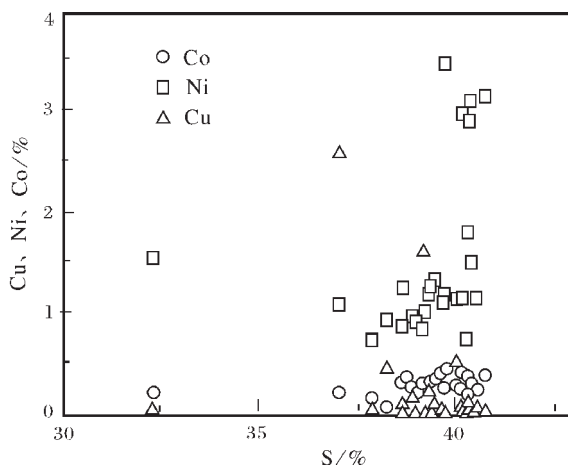


图1 麻粒岩中磁黄铁矿的Ni、Co、Cu与S的关系

Fig.1 Correlation between Ni, Co, Cu and S in pyrrhotite of granulite

Co、Au、Ag等微量元素,特别是Au的含量,平均可达0.20%。值得注意的是,这个数值与金矿床的共生黄铁矿比较,是相当富Au的。笔者收集过去所测的电子探针数据表明,焦家金矿的黄铁矿平均含Au为0.06%(8个点);三山岛金矿的黄铁矿含Au为0.1%(4个点),磁黄铁矿为0.00%;小秦岭文峪—东闯的黄铁矿含Au为0.14%(15个点,剔除1个特高值1.62后平均值仅为0.05%)。关于太古宇变质岩地体中产出的绿岩型金矿床成矿流体和矿石组分的来源,已发表了大量的文献,提出了各种不同的认识。其中Colvine等^[19]提出的下地壳麻粒岩化作用产生的富CO₂流体是重要的含Au成矿流体的来源,已有不少来自野外、流体包裹体和稳定同位素方面的证据。麻粒岩捕虏体硫化物富Au的现象为麻粒岩化与金成矿的关系又提供了有意义的信息。另外,麻粒岩中各类磁黄铁矿的Ni、Co、Cu与S呈明显的正相关关系(图1),说明这些微量重金属元素与S具有同源的关系,来自富Ni、Cu的地幔岩石,由于地幔去气伴随S而进入下地壳。

致谢:野外调查研究中得到中国地震局地质研究所林传勇、樊祺诚、史兰斌研究员的帮助,在此一并致谢。

参考文献:

[1]樊祺诚,刘若新.汉诺坝玄武岩中高温麻粒岩捕虏体[J].科学通报,1996,41(3):235-238.

- [2]于津海,徐夕生,周新民.华南基性麻粒岩捕虏体的地球化学研究和下地壳组成[J].中国科学(D辑),2002,32(5):383-393.
- [3]樊祺诚,刘若新,李惠民.等.汉诺坝捕虏体麻粒岩锆石年代学与稀土元素地球化学[J].科学通报,1998,43(2):133-137.
- [4]沈昆,倪培,刘斌.国外变质岩中流体包裹体研究进展[J].地质科技情报,1998,17(Sup.):22-28.
- [5]董永胜.太古宙下部地壳流体研究现状[J].世界地质,2001,20(3):237-241.
- [6]Roedder E. Fluid inclusion: Reviews in mineralogy V.12. Mineral[M]. Soc. Am., 1984.644.
- [7]Anderson T, Griffin W L, O'Reilly Suzanne Y. Primary sulphide melt inclusions in mantle-derived megacrysts[J]. Lithos, 1987, 20: 279-294.
- [8]Lorand J P. Sulfide petrology of spinel and garnet pyroenite layers from mantle-derived spinel lherzolite massifs of Ariege, north-eastern Pyrenees, France[J]. J. Petrol., 1989, 30: 987-1015.
- [9]Szabo Cs, Bodnar R J. Chemistry and origin of mantle sulfides in spinel peridotite xenoliths from alkaline basaltic lavas, Nograd-Gomor volcanic field, northern Hungary and southern Slovakia[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 3917-3927.
- [10]Shaw C J S. Origin of sulfide blebs in variably metasomatized mantle xenoliths, quaternary West Eifel volcanic field, Germany[J]. Canadian Mineralogist, 1997, 35: 1453-1463.
- [11]Guo J, Griffin W L, O'Reilly Suzanne. Geochemistry and origin of sulfide minerals in mantle xenoliths: Qilin, Southeastern China[J]. Jour. Petrol., 1999, 40(7): 1125-1149.
- [12]黄婉康, Basu. 辉石巨晶中的硫化物及其成因[J].矿物学报, 1987, 7(2): 121-127.
- [13]刘若新,樊祺诚,林卓然,等.地幔流体包裹体中多种固相充填物的发现及其意义[J].科学通报,1993,38(23): 2177-2180.
- [14]徐九华,储雪蕾,邹一民,等.汉诺坝地幔捕虏体中的硫化物包裹体[J].科学通报,1998,43(13):1438-1442.
- [15]徐九华,储雪蕾,谢玉玲,等.浙江新昌地幔岩捕虏体中的硫化物包裹体初步研究[J].地质论评,1999,45(6):640-645.
- [16]徐九华,储雪蕾,谢玉玲,等.江苏六合新生代玄武岩中地幔捕虏体的硫化物相研究[J].岩石学报,2000, 16(4):492-498.
- [17]徐九华,谢玉玲, Bodnar R J, 等.长白山地区幔源捕虏体的硫化物相及其演化[J].北京科技大学学报,2001,23(5):393-397.
- [18]徐九华,谢玉玲,陈绪松,等.雷琼地幔岩中的硫化物及Au-Pt合金的发现[J].地球科学,2002,27(Sup.):280-286.
- [19]Colvine A C. An empirical model for the formation of Archean gold deposits: Products of final cratonization of the Superior Province, Canada[J]. Econ.Geol.Mono., 1989, 6: 37-53.