

双沟蛇绿岩中地幔交代作用的质子微探针研究^①

陈友红^② 朱节清 郭显慷

中国科学院上海原子核研究所 上海 201800

张旗 徐平 李秀云

中国科学院地质研究所 北京 100029

摘要 采用空间分辨率高和高灵敏度的质子微探针和微束 PIXE 技术,测定地幔流体结晶后各组成矿物的微量元素组成及其在不同矿物内的分布状况。对云南双沟蛇绿岩中存在的地幔交代作用进行的研究结果表明,由地幔流体结晶而成的矿物(单斜辉石、尖晶石、石榴石、绿泥石),其微量元素组成与分布特征受地幔交代作用过程的控制。这对于进一步探讨双沟地幔交代作用过程中微量元素的地球化学行为很有意义。

关键词 蛇绿岩 交代作用 质子微探针 微米级质子束激发的 X 射线荧光分析(微束 PIXE) 微量元素 组成与分布

1 地质概貌

双沟蛇绿岩出露于哀牢山造山带的中段,位于(东面的)扬子板块和(西面的)临沧板块之间,哀牢山蛇绿岩带以双沟出露最好,蛇绿岩由3个岩石单元组成,即底部的变质橄榄岩,中部的辉绿岩-辉长岩和上部的玄武岩^[1]。

双沟地幔岩中存在明显的地幔交代作用现象,在镜下可见有细小的蠕虫状条带和熔融滴状体,其矿物成分主要由单斜辉石、钙铝榴石、绿泥石、尖晶石及少量的绿帘石和蛇纹石等组成。其中单斜辉石和尖晶石是原生矿物,绿泥石可能是玻璃脱玻化的产物,而钙铝榴石、蛇纹石和绿帘石可能是熔融物蚀变而形成的^[1]。

2 质子微探针分析方法

分析样品取自双沟蛇绿岩底部的变质橄榄岩。样品磨成两面抛光的光薄片,粘在玻璃衬底上并在样品表面镀上一薄层碳膜,以利导电。

实验是在上海原子核所质子微探针上进行^[2]。有关的实验参数是:加速器产生的质子能量为 3.0 MeV,质子束流强度为 50~100 pA,质子束斑直径分别为 15 μm (定点测量)和 5 μm (扫描测量)。使用 Si(Li) 半导体探测器探测样品中各元素产生的特征 X 射线,通过前向和后向显微镜以及扫描图像监视仪来观察和确定样品中的感兴趣区域(即需测量的定点和扫描微区)。为了提高微量元素的探测灵敏度,在 Si(Li) 探测器前面加有 110 μm 厚的铝箔,以吸收和降低主元素(如 Fe)的 X 射线强度,从而降低对微量元素 X 射线谱峰的干扰。

在对各矿物进行定点分析时,只记录该点产生的 X 射线能谱,使用 AXIL X 射线解谱程序计算各元素的 X 射线净峰面积,然后使用无标厚样定量分析程序(TTSPM)^[3],并以铁元素作为内标,计算样品中微量元素的含量,对不同矿物微区进行扫描测量时,同时记录束斑的扫描坐标(X、Y)和此时产生的 X 射线能量(E),从 X、Y、E 三维数据块中

① 国家自然科学基金和中国科学院核分析技术开放实验室共同资助的项目(19475061)。

② 陈友红 男,博士,核分析技术和地球物理学专业。

获得扫描区域内各元素的含量分布图^[4]。

3 实验结果和讨论

3.1 定量分析

本实验对双沟地幔橄榄岩中的橄榄石 (Olivine)、蛇纹石 (Serpentine)、斜方辉石 (Orthopyroxene)、单斜辉石 (Clinopyroxene)、尖晶石 (Spinel)、石榴石 (Grossularite) 和绿泥石 (Chlorite) 等矿物进行了测试。除了橄榄石和斜方辉石以外, 其余矿物都是地幔橄榄岩中地幔流体结晶后的组成矿物, 不属于地

幔橄榄岩的残留矿物范畴 (橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石)。

分析结果列于表 1 中。从表中看出, 橄榄石和蛇纹石相对富 Ni, 斜方辉石的 Ni 则较低, 而尖晶石则富 Ni、Zn 和 Zr, 绿泥石富 Ni、Sr、Zr、Zn; 单斜辉石富 Y; 而钙铝榴石中除 Sr 较高外, 几乎所有微量元素贫乏。因此, 微量元素主要富集在绿泥石矿物内, 而以橄榄石、蛇纹石、斜方辉石 (Ni 除外) 和钙铝榴石中微量元素含量最低。

表 1 质子探针分析双沟地幔橄榄岩中代表性矿物的微量元素结果

矿物	橄榄石	蛇纹石	斜方辉石	单斜辉石		尖晶石		钙铝榴石		绿泥石	
组分	MS4-3	MS4-5-1	MS4-6	MS20-1	MS4-5	MS20-1	MS4-3	MS20-1	MS20-2	MS20-1	MS4-5
Ni	2844 (18)	2318 (20)	639 (19)	233 (9)	296 (7)	1029 (43)	1048 (24)	—	—	1503 (22)	1683 (61)
Cu	—	18 (3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	27 (2)	34 (2.6)	39 (3.8)	13 (1.3)	8 (1.5)	1768 (15)	1088 (13)	25 (1)	43 (1.2)	134 (3)	106 (5)
Ga	—	—	—	7 (1.2)	5 (1.3)	116 (8)	49 (4.6)	8 (1)	13 (1.3)	—	—
Ge	—	—	—	8 (1.3)	—	70 (8)	—	—	—	—	—
As	—	—	—	—	—	54 (9)	5 (3.6)	—	—	—	—
Sr	—	11 (1.7)	—	—	6 (2.1)	21 (8)	—	86 (1.4)	145 (2.3)	38 (19)	10 (4)
Y	—	—	—	—	28 (2.8)	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	—	51 (25)	—	4 (1.4)	6 (2.1)	34 (15)	—
SiO ₂	41.55	39.80	54.06	52.73	52.18	0.069	0.038	37.39	38.32	33.84	37.96
TiO ₂	0	0.072	0.18	0.504	0.36	0.44	0.51	0.156	0.35	0.302	0
Al ₂ O ₃	0.033	2.93	3.98	4.28	3.10	23.70	26.53	21.81	22.69	11.30	8.05
Cr ₂ O ₃	0	0.027	0.72	0.35	1.00	35.77	34.20	0.145	0	0.285	0.199
FeO	9.57	2.58	5.97	2.86	2.58	27.75	23.27	0.696	0.432	5.58	4.61
MnO	0.053	0.023	0.17	0.129	0.129	0.43	0.24	0.101	0.102	0.302	0.171
MgO	47.85	36.55	33.06	18.17	18.17	10.66	13.78	0.082	0.096	35.13	34.12
CaO	0.052	0.053	1.20	21.24	22.07	0.018	0.006	37.29	36.92	0.117	0.079
Na ₂ O	0.033	0.021	0.015	0.319	0.45	0.042	0.04	0	0.029	0.048	0.007
K ₂ O	0.01	0.009	0	0	0.004	0	0.015	0	0	0.002	0.005
Σ	99.15	82.06	99.36	100.58	100.04	98.87	98.62	97.68	98.93	86.90	85.20

① 主元素为电子探针分析结果, 含量用质量分数表示(%), Ni~Zr 为质子探针分析结果(μg/g); 括号内的数据为微束 PIXE 分析的标准方差(1σ), 表中“—”表示元素含量低于检出限。

双沟地幔橄榄岩中,橄榄石的 Ni 含量高达 2 844 $\mu\text{g/g}$, Ni 属于相容元素易于进入橄榄石中,这与人们通常的认识是一致的。蛇纹石中检出的微量元素种类和含量与橄榄石相似,因此推断在蛇纹石化过程中,微量元素的分布没有很大的变化。

双沟绿泥石中 Ni 的丰度异常高,达 1 683 $\mu\text{g/g}$,绿泥石中 Ni 如此之高,它的解释是:①原先的地幔流体是富 Ni 的,它来自地幔深部;②地幔流体在上升过程中由于与周围物质发生混合而使流体中的 Ni 含量增高。如含铝的流体与橄榄石反应能生成绿泥石,这样使绿泥石中富含 Ni。双沟地幔橄榄岩中的绿泥石富 Mg (MgO 质量分数为 32.73%~33.93%)^[5],表明其来自地幔深部。因此第 2 种解释的可能性是比较大的,而且该矿物中还富含 Sr、Zr 和 Zn,这样看来,地幔流体的交代作用会显著改变流体的微量元素成分。

从表 1 中看出,尖晶石中的 Ni、Zn、Ga、Ge、As、Zr 等元素的丰度很高。其中, Ni 是相容元素, Zr 属于不相容元素, Zn、Ga、Ge、As 是亲铜元素。尖晶石中能包容如此丰富的各种地球化学性质的元素,其晶体化学机理值得研究。

此外,两件单斜辉石的 Ni 含量均不高,为 233~296 $\mu\text{g/g}$,在地幔橄榄岩单斜辉石的范围之内^[6]。而钙铝榴石除 Sr 含量较高(86 $\mu\text{g/g}$)外,其余微量元素很难检出。双沟钙铝榴石是交代斜长石而形成的^[5]。斜长石中 Ca 与 Sr 的替换很广泛, Sr 在斜长石中的分配系数为 1.8^[7],故斜长石富 Sr,因此钙铝榴石富 Sr 可能是继承了斜长石的特点。

3.2 矿物微区微量元素含量的分布

图 1 为单斜辉石、绿泥石和蛇纹石等矿物微区质子微探针扫描分析位置图,图 2 则展示了这些矿物微区的微束 PIXE 扫描的元素含量分布。从图 1 和图 2 中可看出,绿泥

石比单斜辉石富 Fe、Ni、Zn。比较起来,绿泥石中 Fe 和 Zn 的分布相近,指示 Zn 和 Fe 具有强的相关性,应受同一种因素制约。Ni 主要分布在绿泥石和蛇纹石中,单斜辉石中 Ni 的含量较低,但绿泥石中 Ni 的分布明显地不均一。对比 Ni 和 Zn 的分布图,这两个元素尽管都富集在绿泥石中,但其含量分布图式却不尽相同,绿泥石 Zn 的含量最高的部位恰恰是 Ni 最贫的地方。其解释为:① Ni 和 Zn 分别受不同的因素制约;② 次生交代作用影响的结果。根据综合分析,后者的可能性应更大一些。单斜辉石和蛇纹石中 Fe 的含量很低,与电子探针分析的结果一致。它们的 Zn 含量也不高,在 8~34 $\mu\text{g/g}$ 之间(表 1)。值得注意的是,蛇纹石中的 Ni 丰度很高且含量变化很大,说明蛇纹石化过程中尽管 Ni 被保留下来,但由于流体交代作用的不均一,而导致 Ni 分布的不均一。有趣的是 Sr 的分布与上述矿物无关且含量变化很大,呈无规律的多峰状。定量分析中有的未检出 Sr(表 1),这可能是质子束打在峰谷的位置上而造成的。Sr 的这种分布形式很难说是矿物自身的特征,至少对蛇纹石来说是如此。因为橄榄石是贫 Sr 的,所以蛇纹石中的 Sr 最大可能是流体交代作用时带入的。



图 1 矿物微区扫描分析位置

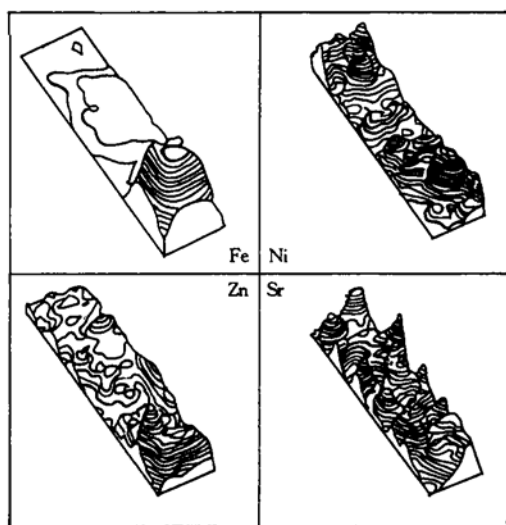


图2 矿物微区部分元素含量分布图

扫描范围: $60\ \mu\text{m} \times 410\ \mu\text{m}$

4 几点认识

通过使用质子微探针和微束 PIXE 技术直接测定双沟地幔流体结晶分离形成的各矿物内的微量元素组成及其分布,可以得到一些认识:

① 双沟地幔的残留矿物橄榄石除了富 Ni 而外,几乎贫所有微量元素;钙铝榴石除了 Sr 较高外,其它微量元素也很少,这可能与晶格结构排斥元素的置换作用有关。双沟蛇纹石继承了橄榄石的微量元素分布特征,预示蛇纹石化过程中水的加入没有大离子亲石元素的明显带入。

② 双沟绿泥石和尖晶石中所含的微量元素很丰富,尤其 Ni 元素在这两种矿物中的丰度很高。其中在绿泥石内 Ni 的丰度异常高主要是由于地幔流体的交代作用而造成的。另外,在尖晶石中亲铜元素普遍出现,这

可能与微米级的硫化物包体的存在有关,这个问题还需进一步研究。

③ 图2展示的微区范围内微量元素分布的不均一性,可能有两种原因:存在微粒包体(如橄榄石);地幔交代过程中溶液的渗滤效应。O'Reilly 等^[6]指出,岩石中微量元素的分布取决于富集该元素的特定矿物的存在与否。他们还认为,这种元素分布不均一的现象是尖晶石二辉橄榄岩在开放系统下地幔交代作用的结果,它使得硅酸盐熔体在渗滤过程中被稀释,造成不同矿物的交代分带,从而导致明显的微量元素的变化。这个问题十分有意义,我们还将深入进行研究。

5 参考文献

- 1 张旗,张魁武,李达周. 云南新平县双沟蛇绿岩的初步研究. 岩石学报. 1988(4): 37.
- 2 朱节清,李民乾,毛羽,等. 一台新建成的长焦距扫描质子微探针. 核技术. 1991, 14(9): 525.
- 3 Wu Xiankang, Zhu Jieqing, Lu Rongrong, et al. TTSPM: A New Computer Program System for Quantitative Thick Target Analysis by Nuclear Microprobe. 4th Int Conf on Nuclear Microprobe. Shanghai, 1994, 196.
- 4 Zhu Jieqing, Li Mingqing, Gu Yingmei, et al. A Multiparameter Data System for the Shanghai Nuclear Microprobe. Nucl Instr and Meth. 1991, B54: 42.
- 5 张旗,赵大升,李达周. 云南新平县双沟蛇绿岩中地幔岩初始熔融物. 岩石学报. 1991(1): 1.
- 6 O'Reilly S Y, Griffin W L, Ryan C G. Residence of Trace Elements in Metasomatized Spinel Iherzolite Xenoliths: a Proton Microprobe Study. Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991, 109: 98.
- 7 Gill J B. Andesites: Orogenic Andesites and Plate Tectonics. New York: Springer-Verlag, 1981. 1~ 890.

(收稿日期: 1995-10-30, 修回日期: 1996-04-05)

A Proton Microprobe Study on Mantle Metasomatism for the Shuanggou Ophiolite

Chen Youhong, Zhu Jieqing, Wu Xiankang

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800)

Zhang Qi, Xu Ping, Li Xiuyun

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029)

A study on trace element composition and distribution in minerals crystallized from mantle fluids based on the phenomenon of metasomatism in the Shuanggou ophiolite is reported in this paper. Proton microprobe and micro-PIXE technique with high spatial resolution and high detection sensitivity are used in the study. The results indicate that trace element composition and distribution in minerals (monoclinic pyroxene, spinel, garnet and chlorite) crystallized from mantle fluids are controlled by mantle metasomatism processes. It is of great importance in further study of the geochemical behavior of trace elements in the Shuanggou mantle metasomatism processes.

Key words: the Shuanggou ophiolite, metasomatism, proton microprobe, micro-proton induced X-ray emission (μ-PIXE), trace element, composition and distribution

《中国无机分析化学文摘》

1997 年征订启事

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准, 1984 年创刊, 公开发行人(刊号 ISSN1003-5249 CN11-1835/06)。本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等, 年收录文献 3000 篇左右。栏目分为: 一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气相分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等十二大类。为便于读者检索, 每期附有按被测元素及阴离子编排的索引。读者对象: 冶金、有色金属、地质、机械、半导体材料、宇航、核技术、化工、建材、环保、食品工业、药物、医学、商品检验等部门分析工作者及有关院校师生。

在每次全国科技文献检索评比中本刊均获奖。本刊是了解国内无机分析动态的窗口; 是检索国内文献的理想工具; 是普及推广新技术的阵地; 是分析工作者的得力助手。

本刊 1997 年出版四期(季刊)及 1997 年年度主题与作者索引一本, 激光照排, 胶版印刷, 16 开, 每期 110 页, 定价 9.00 元, 全年订费为 45.00 元(包括邮费在内)。1997 年仍由编辑部发行, 欲订者请向编辑部索取订单并汇款至: 北京西直门外义兴街 1 号, 北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部。邮政编码: 100044; 电话: (010) 68333366—3430。