

云南马关巨晶辉石的地球化学特征

李瑞璐^{1,2} 王爽³ 陈红^{1,2}

(1. 陕西省宝石学实验教学示范中心 陕西 西安 712046; 2. 陕西国际商贸学院 珠宝学院 陕西 西安 712046;

3. 国家测绘地理信息局第二地形测量队 陕西 西安 710000)

摘要:对马关地区单斜辉石巨晶进行了激光剥蚀电感耦合等离子质谱分析(La-ICP-MS),获得巨晶的微量稀土元素地球化学特征。通过与其他巨晶辉石中稀土微量元素相对比,发现马关地区单斜辉石巨晶稀土总量与中国其他地区相差不多,在整体范围内,并且可以断定所采用的样品均来自同一母岩。

关键词:马关;辉石;地球化学

中图分类号:P588 文献标识码:A doi:10.14101/j.cnki.issn.1002-4336.2018.03.013

1 测试方法

剥蚀电感耦合等离子质谱分析(ICP-MS)在地质分析中很重要,而在ICP-MS之前主要应用溶液雾化-ICP-MS(SN-ICP-MS)。于1985年第一次得到应用,后来技术不断进步,做了很多变动,包括将激光系统耦合加入其中进行应用,直至20世纪90年代激光剥蚀电感耦合等离子质谱分析(La-ICP-MS)成为地球科学研究中重要的分析工具,广泛用于单矿物原位分析。根据样品制备方式,利用La-ICP-MS进行样品分析主要有3种方法:1)薄片直接分析;2)粉末压片法;3)熔融玻璃法。

La-ICP-MS是一种准确、精确的微束技术,在地质上主要是对待测样品数十微米范围内化学元素种类和同位素元素含量组成的测试及分析,可以识别所测样品成分分带特征和不连续性。La-ICP-MS虽然分析并不是尽善尽美,但在玄武岩岩浆和地幔地球化学中的微量元素分析等方面的应用上有极多优点,所以对岩石和矿物来说是一种快速、灵敏、精密、准确,能分析少量样品和样品制备简单的分析技术。详细的仪器原理及实验原理见《地球科学中的激光剥蚀—ICPMS》^[1]。

本文中采用薄片直接分析法,采用La-ICP-MS对于所选取样品进行分析测试,这种方法在国内还是首次运用单斜巨晶辉石中的微量元素的研究。文

中研究的样品采用Finnigan MAT制造,HT-ICP-MS(Element 1)型号仪器,在可选取的测试温、湿度条件下,选取了最合适的温度为20℃,相对湿度为30%,在中国科学院地质与地球物理研究所La-ICP-MS实验室进行测试待测样品。

2 微量及稀土元素丰度分析

按照选样原则,选取3个云南马关地区巨晶辉石的样品进行稀土元素及其他微量元素的丰度的测试,结果数据如表1所列。

笔者主要对比了云南马关地区与安徽女山单斜辉石巨晶中稀土微量元素,通过数据对比发现有以下特征,马关地区3个辉石巨晶样品中的不相容元素Nb分别为 0.8×10^{-6} 、 0.74×10^{-6} 、 0.24×10^{-6} ,而安徽女山所测样品中的Nb元素含量高得多;马关地区单斜辉石巨晶中Ti分别为: $10\ 841.2 \times 10^{-6}$ 、 $11\ 266.54 \times 10^{-6}$ 、 $5\ 849.55 \times 10^{-6}$,高于安徽女山的许多^[2]。

有所不同的还有相容元素,比如马关地区所测试样品中的Co值分别为: 34.86×10^{-6} 、 35.37×10^{-6} 、 46.63×10^{-6} ,就比女山稍低一些。此外,还有Cr、Ni也不同,安徽女山丰度比较均一,而马关地区对于这几个元素来说则相差很大,甚至相差八十多倍,对于这种不同,笔者认为和辉石巨晶结晶时间早晚有关。

收稿日期:2018-03-13

作者简介:李瑞璐(1982-),女,河北衡水人,讲师,研究方向:宝石矿物学,电话:029-33694428, E-mail:alfa0096@126.com.

表 1 马关地区稀土元素及微量元素

												$\times 10^{-6}$
样品号	Py2	Py6	Py8	样品号	Py2	Py6	Py8	样品号	Py2	Py6	Py8	
La	2.42	2.49	1.04	Yb	0.62	0.66	0.52	Co	34.86	35.37	46.63	
Ce	9.59	9.69	4.16	Lu	0.07	0.07	0.06	Ni	12.94	15.19	282.68	
Pr	1.82	1.85	0.81	Y	11.93	13.39	8.22	Sr	108.08	110.31	53.31	
Nd	11.09	11.49	4.97	Σ REE	52.33	56.19	28.11	(La/Yb)N	2.7	2.6	1.4	
Sm	3.89	4.15	1.89	Σ LREE	30.14	31.11	13.54	Zr	91.1	79.09	22.19	
Eu	1.34	1.45	0.67	Σ HREE	22.19	25.09	14.56	Nb	0.8	0.74	0.24	
Gd	4.09	4.7	2.2	Li	2.95	3.29	3.82	Hf	4.1	3.65	1.03	
Tb	0.57	0.65	0.33	Sc	32.37	30.68	24.23	Ta	0.19	0.17	0.04	
Dy	3.19	3.68	2.04	Ti	10 841.2	11 266.54	5 849.55	Pb	0.05	0.04	1.05	
Ho	0.51	0.58	0.34	V	286.06	291.92	333.14	Th	0.04	0.04	0.02	
Er	1.1	1.22	0.77	Cr	6.37	3.35	503.32	U	0.01	0.01	0.01	
Tm	0.12	0.13	0.09									

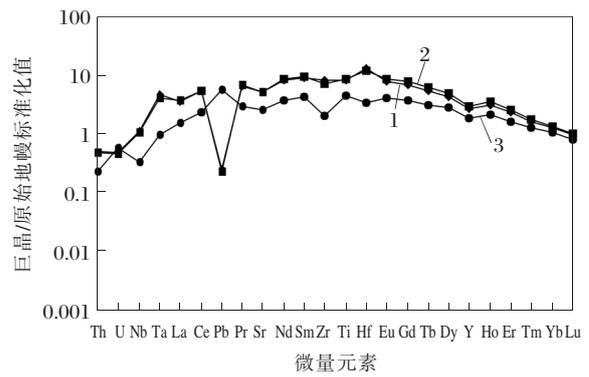
测试条件: 温度为 20℃ 相对湿度为 30% , 每个样品测试结果均为 8 个点平均数值。

3 个样品的 Σ LREE/ Σ HREE 分别为 1.36、1.24、0.93 样品 Py2 的稀土总量为 52.33×10^{-6} 样品 Py6 的稀土总量我 56.16×10^{-6} 样品 Py8 的稀土总量为 28.11×10^{-6} ; Sm 值分别为 3.89、4.15、1.89 ,Yb 值分别为 0.62、0.66、0.52 ,所以 Sm/Yb 分别为 6.26、6.25、3.66; La 值分别为 2.42、2.49、1.04 ,Yb 值分别 0.62、0.66、0.52 ,所以 La/Yb 分别为 3.90、3.75、2.02。因此,本区的单斜辉石巨晶与女山地区的巨晶稀土元素分布类似,就是微弱富集轻稀土的特点。如果 LREE 想要有较大程度的替代,则需要 M2 位置填充 Ca 离子需要的数目较大,这样较富 Ca 的单斜辉石允许并容易使 LREE 进入晶格。与国内外其他地区研究结果相比,本区样品的稀土微量在组成、总及比值方面均处于范围之内。

对马关地区单斜巨晶辉石微量元素蛛网图进行分析,发现马关地区 3 个单斜辉石巨晶样品,在微量元素原始地幔标准化微量元素分布图(图 1)上,3 个样品都稍具 Zr 和 Y 亏损。对 3 个样品图进行单一看,其中比较明显的特征就是样品 Py2 和 Py6 图样一致,几乎完全拟合,并都具有 Pb 的严重亏损。但样品 Py8 图形与其他两个样品基本一致,但是 Py8 稍富集 Pb,而不具有 Pb 的亏损。样品 Py2、Py6、Py8 微量元素配分曲线图形相似,说明 3 个样品是同一的母岩浆在不同时间结晶分异的产物。

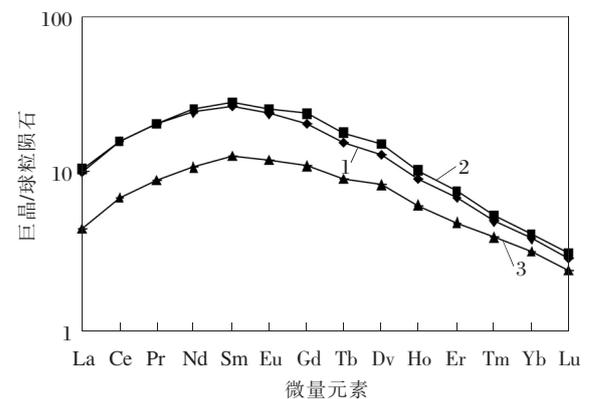
3 巨晶辉石稀土元素丰度的指示意义

图 2 是本文所测 3 个样品的稀土配分形式图(采用 Boynton (1984) 的球粒陨石标准化),由图看出云南马关地区 3 个样品的稀土元素配分图 REE 模式很相近,具体描述为 LREE 和 HREE 向下拗而



1 系列 1; 2 系列 2; 3 系列 3

图 1 马关地区单斜辉石巨晶原始地幔(PM)标准化微量元素分布图



1 Py2; 2 Py6; 3 Py8

图 2 马关地区单斜辉石巨晶球粒陨石标准化稀土元素配分形式

MREE 向上拱的圆滑的 REE 配分模式,其中 Sm 为至高点,也就是说明伴随着结晶分异作用的进行,单斜辉石巨晶中的 LREE 愈加富集而 HREE 渐趋降低,REE 的分馏程度愈来愈高,LREE 及 HREE 出现了不同的分配形式和演化趋势。

具体表现为随着样品的 HREE 曲线部分向下作陡倾斜,而 LREE 曲线部分向上推移。单斜辉石巨晶的 REE 的球粒陨石标准化曲线相似度很高,这说明在辉石巨晶生长过程中,矿物的结晶化学特征控制着生长系统内的化学元素是否能进入到辉石巨晶的体内,而矿物成分的差异则与标准化曲线的局部差异相关^[3]。在稀土分配形式图上可以看出,马关辉石巨晶 δPr 值分别为 1.13、1.14、1.15,具有 Pr 正异常,前人的研究成果结论是一致的。参考相关资料发现,中国安徽女山、河北大麻坪、云南塔山、福建明溪、山东蓬莱以及北美 Firm-erich 等地的单斜辉石巨晶都普遍出现 Pr 正异常,所以有研究人员得出辉石巨晶可能共有 Pr 正异常的结论。当然也会有特殊情况,比如于津海发现雷州英峰岭的单斜辉石巨晶并没有出现正 Pr 异常现象。所以有学者分析 Pr 作为变价元素,是在辉石巨晶中出现正异常的现象,当然,如果单斜辉石巨晶存在特殊的结构,也可以改变 Pr 的分配系数。以上都是笔者分析,没有证据支持上述结论,有待进一步研究探讨。

从图 2 不难看出,样品 Py8 明显的特征是在此次测试的 3 个样品中,稀土元素数值都最低。这可能是因为在另外两个样品比 Py8 生长晚一些,而稀土微量元素在结晶分异后期更容易进入晶格。而石榴石也在同时进行分异结晶作用,所以引起化学成分上存在竞争,伴随着结晶分异作用的进行,稀土元素含量越来越多,越来越容易进入到矿物中,所以稍微晚些结晶的矿物会具有比较多的稀土含量。而在单斜辉石中, Ca 离子更在后期更容易接纳稀土元素,所以就出现了高温早晶出的矿物 LREE 含量高,而低温晚晶出的矿物, HREE 含量会比较低。当然也解释了 Py8 的稀土元素含量小于另外两个样品,以及 Py8 轻重稀土比值小于 1 的问题。

稀土元素在地幔矿物中的丰度问题及赋存状态问题一直困扰着地球化学家及矿物学家。有研究结果表明,在单斜辉石中最关键的是 M2 位,因为 M2 位最适合接纳稀土元素,而 M2 位阳离子的静电位势才是能接纳稀土的总量的决定性因素。如果阳离子静电位势比较高,则容易吸收稀土元素,如果静电位势比较低的话,则不太容易。根据矿物学知识我们知道,在单斜辉石中 M2 的阳离子静电势分布为透辉石端元为 13.57 V,是 3 个端元中阳离子静电势最小的;硬玉端元是 20.14 V,大小居中;Ca 辉石

端元为 20.77 V,是 3 个端元中静电势能最大的。换句话说,也就是从 Ca 辉石端元到硬玉端元再到透辉石端元 M2 的阳离子静电势逐渐降低,由此可见, Ca 辉石端元最容易接纳稀土元素,所以含 Ca 量多的单斜辉石稀土元素总量较高。

但是,也不能一概而论,资料显示在对安徽女山单斜辉石巨晶的研究中,根据图 3^[4]发现,稀土元素总量与 Ca 负相关,而与 Na 的含量呈正相关。不符合稀土的总量受 M2 位阳离子静电位势大小影响,结论正好相反。

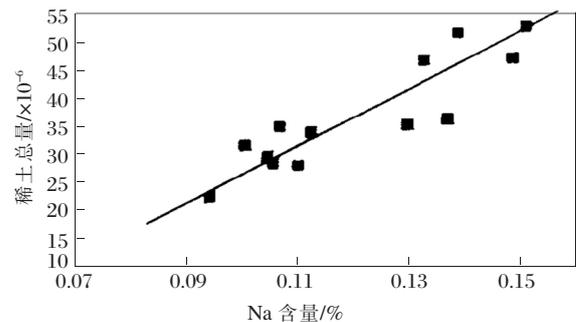


图 3 安徽女山单斜辉石巨晶的 Na 与稀土总量的相关图

那么,到底是什么因素影响矿物中稀土元素的分布呢?陈道公等^[5]认为:M2 位的阳离子静电位势可以影响单斜辉石中稀土元素的丰度,但可能并不是唯一原因,很可能也不是主要原因。影响巨晶辉石中稀土元素丰度的因素除了 M2 位的阳离子静电位势以外,还可能有下列的因素影响:一是矿物的晶体化学性质可以决定矿物中稀土元素的分布差异,不同的矿物,对稀土元素的接纳程度会不同。如单斜辉石比较倾向于富集轻稀土而亏损重稀土,石榴石相比单斜辉石而言就好一些,所以如果单斜辉石和石榴石同一母岩浆演化而来的,石榴石比单斜辉石具有低一些的轻稀土元素和高一些的重稀土元素。二是对于同种矿物,不同的矿物颗粒之间稀土元素丰度肯定不同,主要影响因素是结晶分异早期和晚期的差异,还取决于在体系里是否有其他矿物进行成分上的竞争。如果没有成分竞争,则随着结晶分异作用的进行,先结晶的矿物比后结晶的矿物稀土元素含量会低一些,因为岩浆演化后期,残余母岩浆中的稀土元素含量越来越多。如果在岩浆演化过程中,有其他矿物同时析出,存在化学成分的竞争,引起周围环境发生了变化,这样与周边环境比较

稳定的情况会有所不同,扰乱简单的趋势,就有可能使单斜辉石的稀土表现趋势反常,一般来讲会出现轻、重稀土元素同时增加,但趋势被打乱后就可能表现为轻稀土富集的同时重稀土在降低。这样也就可以解释辽宁宽甸以及河北汉诺坝等地的巨晶中轻稀土富集而重稀土少的问题了^[6]。

4 结 语

1) 马关地区单斜辉石巨晶稀土总量与中国其他地方单斜辉石巨晶中稀土微量元素的丰度基本差不多,本区辉石巨晶稀土元素分布特点是微弱富集轻稀土,亏损重稀土,Pr异常而无Eu异常。

2) 本区样品的微量元素配分曲线图形一致,只是在数值大小上有差异,可以得出3个样品是同一母岩浆结晶分异而来的。

3) 主量元素与微量元素之间相关性研究因样

品量少而没有进行相关的研究,但是相关性的研究可以为马关地区的辉石巨晶的工作提供重要思路。

参考文献:

- [1] 林手麟等译. 地球科学中的激光剥蚀: ICPMS 原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [2] Irving A J. Polybaric and fractionation of alkalic Magas: evidence from Megacrysts suites [J]. EOS, 1984, 65: 1153.
- [3] 肖森宏. 巨晶及其寄主玄武岩中稀土元素的丰度—探讨岩浆在高压下稀土元素的晶液分配及演化 [J]. 地球化学, 1990 (2): 97-107.
- [4] 陈道公, 夏群科, 支霞臣. 安徽女山单斜辉石巨晶的地球化学 [J]. 矿物学报, 1997, 17 (3): 260-269.
- [5] 陈道公, 夏群科, 支霞臣. 中国东部新生代玄武岩中巨晶矿物的地球化学 [J]. 地球学报, 1997, 18 (3): 299-305.
- [6] 黄婉康, 王俊文, 谢广轰, 等. 玄武岩中普通辉石、石榴石巨晶的研究: I. REE 演化 [J]. 地球化学, 1991 (2): 153-163.

Geochemistry of Clinopyroxene Megacrysts from Maguan in Yunnan Province

LI Ruilu^{1,2}, WANG Shuang³, CHEN Hong^{1,2}

(1. Shanxi Gemmological Experimental Teaching Demonstration Center, Xi'an, Shanxi 712046, China;

2. School of Jewelry, Shaanxi International Business School, Xi'an, Shanxi 712046, China;

3. The Second Topographic Survey Team, National Mapping Geographic Information Bureau, Xi'an, Shanxi 710000, China)

Abstract: This article is about Maguan region clinopyroxene megacrysts which were laser ablation inductively coupled plasma in mass spectrometry (La-ICP-MS) to obtain trace REE geochemical characteristics of the giant crystal. Having found Maguan region clinopyroxene megacrysts TREO fall within the scope of megacrysts in total rare earths, we think the samples were used from the same rock.

Key words: Maguan; Pyroxene; Geochemistry