

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

浙江新昌地幔岩捕虏体中的硫化物包裹体初步研究

徐九华

(北京科技大学资源工程学院, 100083)

储雪蕾

(中国科学院地质研究所, 北京, 100029; 中国矿物资源探查研究中心, 北京, 100101)

谢玉玲

李树岩 别风雷

(北京科技大学资源工程学院, 100083) (中国地质大学, 北京, 100083)

内容提要 浙江新昌一带晚第三纪碱性玄武岩中地幔岩(二辉橄榄岩)捕虏体内存在大量硫化物熔体包裹体。电子探针分析表明,硫化物相成分主要为镍黄铁矿,次为磁黄铁矿。硫化物包裹体的 Ni/Fe 值与寄主地幔岩的橄榄石含量呈正相关。同一包裹体的硫化物相成分不均一,自中心至边缘硫化物的 Ni/Fe、(Fe+Ni)/S 值和 Ni 含量均呈增加趋势。通过与中国汉诺坝、德国 West Eifel 和东欧 Nograd-Gomor 地区资料的综合分析,表明不同地区地幔岩捕虏体中硫化物包裹体成分存在差别,反映了上地幔流体硫化物成分的区域差异。

关键词 地幔岩 捕虏体 硫化物包裹体 电子探针分析 浙江新昌

当前研究地幔流体的最直接样品是超基性地幔岩捕虏体中的 CO₂ 包裹体,国内外在这方面已取得了一些重要研究成果^[1~6]。近年来,国外对地幔岩中硫化物-熔体包裹体的研究已引起了重视^[7~9]。这些硫化物包裹体的发现和研究将有助于进一步了解地幔分熔和交代富集作用,同时也可帮助了解地幔流体在金属成矿方面的重要作用。我国学者在这方面也开展了一些工作,如黄婉康等^[10]报道了辽宁宽甸辉石巨晶中硫化物球泡的研究成果;刘若新等^[11]对福建闽清等地的包裹体固相充填物进行了初步研究。笔者继报道河北汉诺坝地幔岩中硫化物熔体包裹体研究成果之后^[12],在浙江新昌地区地幔岩捕虏体也发现了较多的硫化物熔体包裹体。本文将报道这一新研究成果,并与国内外已有资料进行对比分析。

1 地质概况及包裹体特征

浙江省嵊县、新昌一带沿 NE 向断裂带,广泛出露上新世—更新世碱性玄武岩,面积达 400 km²,在新昌回山一带其总厚度达 280 m^[13]。在一些玄武岩层位中含有尖晶石二辉橄榄岩捕虏体,成为研究东南沿海地区上地幔流体的重要样品。前人对该区地幔捕虏体中的包裹体做了一些工作。樊祺诚等^[3]研究了该区的地幔岩流体包裹体,代表性的 CO₂ 包裹体密度为 1.058~1.135 g/cm³,压力 1084 MPa;激光拉曼探针分析表明,CO₂ 包裹体主要成分(摩尔数)为 CO₂

注:本文为国家自然科学基金(编号 49673175)资助项目。

本文 1998 年 10 月收到,1999 年 3 月改回,刘淑春编辑。

(46.5%~95.0%)、 H_2O (0~21.9%)、 CO (0~27.3%)、 H_2S (0~12.2%)和 CH_4 (0~3.8%)。 CO_2 岩浆包裹体的均一温度为 1200~1300℃,均一化学成分比寄主玄武岩显示较高的 Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O 和较低的 CaO 、 FeO 、 TiO_2 含量,表明了 CO_2 岩浆包裹体具未分异的原生碱性玄武岩浆特点^[3,4]。然而,对于硫化物包裹体的研究还未有报道。

本次样品采自新昌县回山乡蔡家湾村。二辉橄榄岩捕虏体呈浑圆状、不规则状散布于碱性玄武岩层露头里。捕虏体占全岩比例很小(10%),比河北汉诺坝的少得多。样品磨制成表面抛光的探针片,以便在透光和反光下都能进行观察研究。由于强烈风化,很多样品成为松散的砂样,经冲洗后将干净的橄榄石和辉石颗粒也制成探针片。经透光结合反光显微镜观察,地幔流体(和熔体)包裹体按主要成分及相态主要分为 4 种类型,即:纯 CO_2 包裹体,由稠密的 CO_2 单相组成; CO_2 -熔体包裹体,由硅酸盐玻璃相和 CO_2 收缩泡组成;含硅酸盐子矿物的 CO_2 -熔体包裹体;硫化物熔体包裹体(详后)。这种情况与河北汉诺坝的^[12]和浙江西堍地区^[2]的相似。

2 硫化物包裹体特征及 EPMA 分析

表 1 浙江新昌地幔岩的硫化物包裹体电子探针分析结果(mol %)

Table 1 EPMA analysis of sulfide-melt inclusions in mantle minerals of xenoliths from Xinchang, Zhejiang(mol %)

样号	ZX1 (1)-1	ZX1 (1)-2	ZX1 (2)-1-1	ZX1 (2)-1-2	ZX1 (2)-2	ZX3 (3)-1	ZX3 (3)-2	ZX3 (3)-3	ZX6 (2)-1	ZX6 (2)-2	ZX6 (2)-3-1	ZX6 (2)-3-2	ZX6 (4)-1	ZX6 (4)-2-1	ZX6 (4)-2-2
S	46.04	46.36	52.93	51.14	51.20	47.51	52.90	47.89	43.92	46.48	46.93	46.00	51.19	46.52	46.31
Fe	22.61	17.32	33.30	29.10	31.23	23.09	33.15	26.86	25.82	22.95	23.64	22.01	39.59	22.31	22.23
Co	0.03	0.21	0.00	0.00	0.17	0.39	0.25	0.14	0.47	0.11	0.53	0.31	0.20	0.32	0.38
Ni	29.33	31.63	13.23	18.20	17.09	27.82	13.28	24.62	29.02	28.28	28.80	30.98	6.88	29.54	30.59
Cu	0.00	0.00	0.22	1.24	0.04	0.88	0.23	0.11	0.36	1.66	0.00	0.58	1.81	1.30	0.41
Zn	0.00	0.25	0.09	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.08	0.00	0.00	0.01	0.06
As	1.95	4.23	0.18	0.18	0.10	0.08	0.06	0.23	0.25	0.11	0.02	0.02	0.20	0.00	0.00
Au	0.04	0.00	0.02	0.05	0.00	0.04	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.02	0.10	0.01	0.19	0.12	0.11	0.14	0.17	0.00	0.09	0.04	0.00	0.02
总量 (mol%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
总量 (%)	100.02	100.04	99.99	100.02	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.00	99.99	100.01	100.01	100.00
Ni/Fe (mol)	1.30	1.83	0.40	0.63	0.55	1.21	0.40	0.92	1.12	1.23	1.22	1.41	0.17	1.32	1.38
Fe+Ni	51.94	48.95	46.53	47.30	48.32	50.91	46.43	51.48	54.84	51.23	52.44	52.99	46.47	51.85	52.82
(Fe+Ni) S	1.13	1.06	0.88	0.93	0.94	1.07	0.88	1.08	1.25	1.10	1.12	1.15	0.91	1.12	1.14
矿物	Pn	Pn	Po, 富 Ni	Po, 富 Ni	Po, 富 Ni	Pn	Po, 富 Ni	Pn	Pn	Pn	Pn	Pn	Po	Pn	Pn
产状	包裹体	包裹体	包裹体 中心	包裹体 边缘	包裹体	包裹体	包裹体	包裹体	包裹体	包裹体	包裹体 中心	包裹体 边缘	包裹体	包裹体 中心	包裹体 边缘
主矿物	橄榄石					辉石			橄榄石						

注: Pn—镍黄铁矿; Po—磁黄铁矿; 样品由中国地质大学(北京)电子探针室李树岩、陈卉泉测; 仪器: JCSA-733 电子探针和 Link 860-2 能谱仪; 加速电压 15kV, 探针电流 2×10^{-8} A, 激发束斑直径 0.5 μ m; 精度: 误差 < 1%。

硫化物熔体包裹体不仅见于橄榄石中,也见于辉石中。其形状多数为蠕虫状、浑圆状,大小 2~20 μ m 不等,以硫化物-熔体两相为主,也有呈硫化物一相者。包裹体群常限制在同一矿物颗粒内,几十个包裹体呈串珠状、羽状成群分布。在透射光下熔体-硫化物两相包裹体的硫化物

相表现为“黑色球泡”,曾被认为是含氮高的气泡^[1];反光显微镜下露出样片表面的“黑色球泡”呈亮黄色的反射色。由于包裹体很小,很难确定硫化物的种类。据汉诺坝地区的 EPMA 研究,这些硫化物包裹体的成分主要为铁镍硫化物。

对露出样品表面的包裹体硫化物相进行电子探针分析(表 1)。结果表明,硫化物主要为不同 Ni/Fe 值铁镍硫化物矿物。若按矿物学中镍黄铁矿 Ni/Fe 摩尔比值一般为 0.2~1.5,磁黄铁矿 Ni/Fe 值一般<0.2 来看^[14],本次所测仅有一个点为磁黄铁矿(ZX6(4)-1),其他均为镍黄铁矿。若按矿物化学式,磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)的 $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{S}$ 值<1,镍黄铁矿 $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ 的 $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{S}$ 值>1 来看,表 1 中还有 4 个测点视为富镍磁黄铁矿(Ni/Fe=0.40~0.63)。与河北汉诺坝的一样,新昌地幔岩的硫化物包裹体也不同程度富集 Cu、Au、Ag 等金属成矿元素。

3 讨论

将新昌地幔岩硫化物包裹体 EPMA 分析结果与汉诺坝等地的资料^[7~12]进行综合分析,得到一些新的认识。

(1) 硫化物包裹体的 Ni/Fe 值与寄主地幔岩的橄榄石含量呈正相关。新昌碱性玄武岩中的地幔岩为二辉橄榄岩,硫化物包裹体的成分主要为镍黄铁矿。15 个点中有 11 个点的 Ni/Fe (mol)>0.6(0.63~1.83),其他 4 个点的 Ni/Fe 值为 0.17~0.55。硫化物成分的 Ni/Fe 与 $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{S}$ 值呈明显的正相关关系, $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{S}$ 随着 Ni/Fe 值的增加而增加(图 1),这可能与寄主地幔岩的成分(二辉橄榄岩)简单、地幔流体中硫化物组成相对比较稳定有关。我们曾从河北

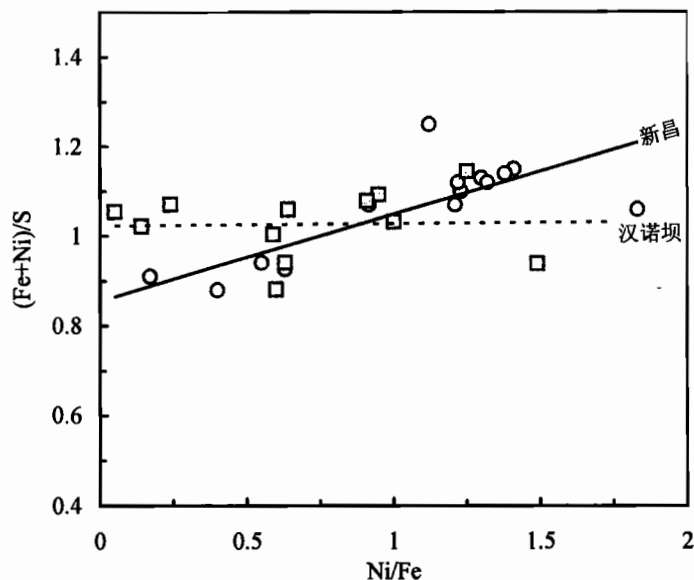


图 1 浙江新昌和河北汉诺坝地幔岩中硫化物-熔体包裹体的硫化物相 Fe、Ni、S 成分特征

Fig. 1 Fe, Ni, S contents of sulfides in sulfide-melt inclusions of mantle xenoliths from Xinchang and Hannuoba

○—新昌;□—汉诺坝
○—Xinchang;□—Hannuoba

汉诺坝、辽宁宽甸等地的研究资料得到认识,即不同地幔岩样品中硫化物包裹体的 Ni/Fe 值从高到低依次为二辉橄榄岩、橄榄辉石岩和辉石巨晶^[12]。汉诺坝二辉橄榄岩中硫化物包裹体 Ni/Fe 值为 0.6~1.49,橄榄辉石岩的为 0.05~1.0;而宽甸辉石巨晶的为 0.02~0.89。河北汉诺坝地区寄主地幔岩类型较多,硫化物包裹体成分的 Ni/Fe 与 $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{S}$ 无明显的相关关系(图 1)。Shaw^[7]对德国 West Eifel 地幔捕虏体的研究也反映了同样规律,尖晶石二辉橄榄岩的硫化物包裹体 Ni/Fe(折算成 mol 比值)平均值为 0.36~0.81,橄榄辉石岩的为 0.24~0.33,而单斜辉石岩的为 0.008~0.061。辉石岩远比橄榄岩贫 Ni。Szabo 和 Bodnar^[8,9]对匈牙利和斯洛伐克

Nograd-Gomor 地区的研究表明,地幔捕虏体主要为二辉橄榄岩,硫化物包裹体成分主要为镍黄铁矿和单硫化物固溶体(Mss),少量为黄铜矿,Ni/Fe 值为 0.16~2.67。

(2) 包裹体中硫化物相成分不是均一的,边缘相比中心相富 Ni、贫 S。本次研究选取 3 个较大的硫化物包裹体,用 EPMA 法测定了硫化物相中心和边缘部分的成分。结果表明(表 1),无论是镍黄铁矿还是富镍磁黄铁矿,从包裹体硫化物相中心至边缘,Ni/Fe 值和 $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{S}$ 值增加,说明边缘比中心相对较富 Ni、而贫 S。据 Kullerud 等^[15]的 Fe-Ni-S 体系相图,650℃ 以上存在 Fe-Ni 完全混溶的单硫化物固溶体(Mss)区域。温度越高,单硫化物固溶体相稳定区范围还要大。对于两相硫化物-熔体包裹体,其捕获后随着温度下降,首先从硅酸盐熔体内熔离出硫化物相(呈乳滴状)。硅酸盐玻璃相凝固后,温度继续下降,残余硫化物相边缘冷却快温度较低,而中心冷却慢温度较高。由于较高温下($>800^\circ\text{C}$)磁黄铁矿是稳定相,镍黄铁矿只能在较低温度下稳定(10^5Pa 时为 610°C)。所以随着温度持续下降,硫化物乳滴边缘比中心富集 Ni,从而使单个包裹体内硫化物相边缘的 Ni/Fe 值高于中心相的。对于单相硫化物包裹体,同样也由于冷却速度不同导致边缘比中心富 Ni。

(3) 上述硫化物包裹体的 Ni/Fe 值与寄主地幔岩的橄榄石含量相关这一现象,与某些超基性岩体不同相带中 Ni 含量的变化相似。我国某含 Ni 超基性岩体^[16]从二辉橄榄岩、橄榄二辉岩至斜长橄榄二辉岩相,Ni 含量分别为 0.08%、0.07%至 0.06%。由 Ni 的地球化学性质可知,在岩浆结晶分异早期 Ni 优先伴随 Mg 进入橄榄石。另外,Ni 具强烈的亲硫性,当熔体中硫的逸度较高时,Ni 将优先富集于深部熔离产生的硫化物熔体相中。因此,我们认为硫化物包裹

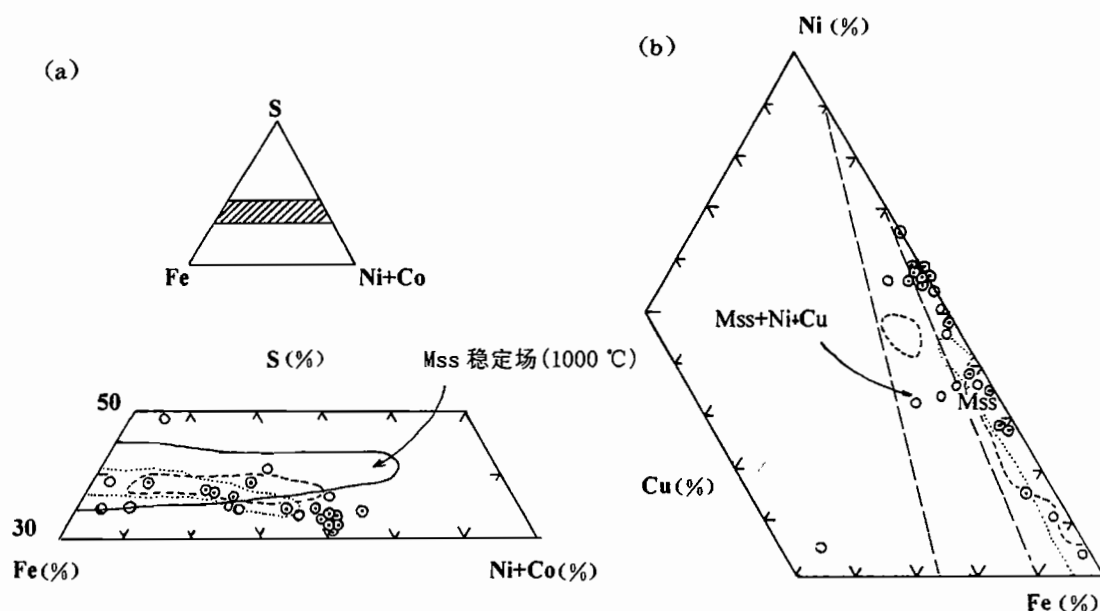


图 2 新昌和汉诺坝地幔岩中硫化物包裹体成分在 Fe-Ni-Cu-S 体系中的投影

Fig. 2 Composition projections of sulfide inclusions in mantle xenoliths on Fe-Ni-Cu-S system from Xinchang and Hannuoba areas

(a)—Fe-Ni(Co)-S 成分三角图; (b)—Fe-Ni-Cu 成分三角图; ⊙—新昌; ○—汉诺坝

(a)—Diagram Fe-Ni(Co)-S; (b)—diagram Fe-Ni-Cu; ⊙—Xinchang area; ○—Hannuoba area

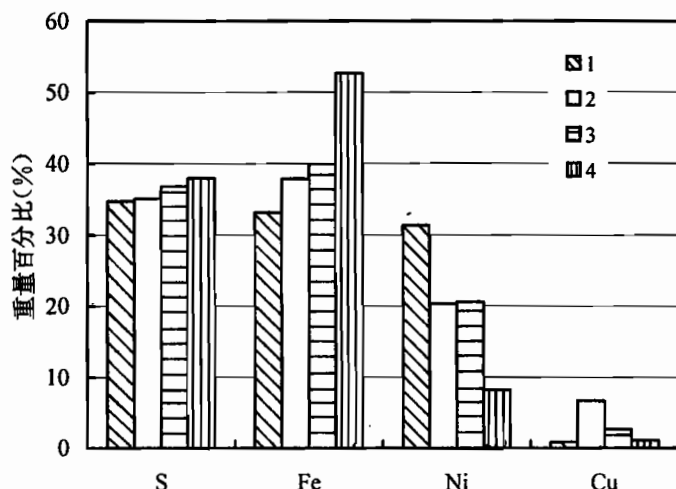


图3 不同地区地幔岩硫化物包裹体和裂隙硫化物的平均成分直方图

Fig. 3 Histogram showing average composition of the sulfide inclusion and fissure-sulfide in mantle rocks from different areas

1—中国新昌地区(据本文);2—中国汉诺坝地区(据本文);3—匈牙利,斯洛伐克边界 Nograd-Gomor 地区^[9];4—德国 West Eifel 地区^[7]
1—Xinchang area, China (after this paper); 2—Hannuoba area, China (after this paper); 3—Nograd-Gomor area, northern Hungary and southern Slovakia^[9]; 4—West Eifel area, Germany^[7]

Nograd-Gomor 地区^[9]的硫化物包裹体平均成分也落在该图的单硫化物固溶体稳定范围,部分落在富 Cu-单硫化物固溶体范围,出现了黄铜矿。中国汉诺坝硫化物包裹体成分数据比较分散,大部分落在 1000℃ 单硫化物固溶体和富 Cu-Ni-单硫化物固溶体稳定范围(图 2),个别超出了这个范围,也出现了黄铜矿。这种差别也可在硫化物包裹体和裂隙硫化物的平均成分直方图上反映出来(图 3),新昌地区的以富 Ni、贫 Cu 为特点,汉诺坝的则较富 Cu,其 Fe、Ni、Cu 和 S 平均成分与 Nograd-Gomor 地区的相似,而 West Eifel 的则以富 Fe、贫 Ni 为特点。不同地区地幔岩中硫化物包裹体的成分差别可能反映了不同地区上地幔流体中硫化物平均成分的区域性差异。进一步研究将有助于对地幔流体成矿作用更深入的了解。

本工作得到中国地震局地质研究所林传勇、史兰斌、樊祺诚研究员的热心帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 夏林圻. 我国六合、张家口碱性玄武岩内橄榄岩包体中的高密度二氧化碳流体包裹体. 矿物学报, 1984, 4(2): 133~142.
- 夏林圻, 曾荣龙. 浙江西莒地区上地幔流体性质的研究. 科学通报, 1990, 35(11): 844~847.
- 樊祺诚, 刘若新, 彭礼贵. 我国东南沿海地区地幔流体性质及其意义. 科学通报, 1992, 37(17): 1584~1587.
- 刘若新, 樊祺诚, 彭礼贵等. 地幔流体包裹体——地幔部分熔融和化学非均一性的证据. 见: 刘若新主编. 中国新生代火山岩年代学与地球化学. 北京: 地震出版社, 1992. 392~399.
- 储雪蕾, 徐九华, 赵善仁. 地幔矿物中硫化物包裹体的成因. 地球物理学报, 1998, 41(增刊): 152~161.
- Roedder E. Fluid inclusion evidence of mantle fluids. APFIS Newsletter, 1996. 6~7.
- Shaw C J S. Origin of sulfide blebs in variably metasomatized mantle xenoliths, quaternary West Eifel volcanic field, Germany. Canadian Mineralogist, 1997, 35: 1453~1463.

体的 Ni/Fe 值特征反映了它们的形成与地幔岩部分熔融有关,加之硫化物包裹体常局限于单个颗粒内,说明它们是原生成因的。对于裂隙中和一些穿透矿物颗粒边界的硫化物包裹体,不排除与地幔交代流体有关,是次生成因的。

(4) 地幔岩中硫化物包裹体的 Fe、Ni、Cu 和 S 成分存在区域性的差异。在 Fe-Ni-Cu-S 四元系的 Fe-Ni(Co)-S 和 Fe-Ni-Cu 图解中,新昌样品硫化物成分点的分布比较均匀,与 Kullerud 等^[15]的 1000℃ 时单硫化物固溶体稳定范围相比,集中在较富 Ni 的区域(图 2)。Shaw^[7]研究的德国 West Eifel 火山岩区地幔岩捕虏体的硫化物包裹体成分数据落在 1000℃ 单硫化物固溶体稳定范围内,相对富 Fe。匈牙利、斯洛伐克边界

- 8 Szabo C S, Bodnar R J. Fluid inclusions in mantle xenoliths from Nograd—Gomor volcanic field (North Hungary/South Slovakia) (abst.). In: PACROFI IV. Program and Abstracts, 1992. 80.
- 9 Szabo C, 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 3917~3927.
- 10 黄婉康, Basu A R. 辉石巨晶中的硫化物及其成因. *矿物学报*, 1987, 7(2): 121~127.
- 11 刘若新, 樊祺诚, 林卓然, 袁建民, 孙继光. 地幔流体包裹体中多种固相充填物的发现及其意义. *科学通报*, 1993, 38(23): 2177~2180.
- 12 徐九华, 储雪蕾, 邹一民, 杜元福. 汉诺坝地幔捕虏体中的硫化物包裹体. *科学通报*, 1998, 43(13): 1438~1442.
- 13 鄂莫岚, 赵大升. 中国东部新生代玄武岩及深源岩石包体. 北京: 科学出版社, 1987.
- 14 南京大学地质学系岩矿教研室. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 1978.
- 15 Kullerud G, Yund R A, Moh G H. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S system; in: Wilson H D. ed. *Magmatic Ore Deposits. Econ. Geol. Monogr.*, 1969, 4: 323~343.
- 16 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论. 北京: 地质出版社, 1987.

A Study of Sulfide Inclusions of the Mantle Xenoliths from Xinchang, Zhejiang, China

Xu Jiuhua

(University of Science and Technology of Beijing, Beijing, 100083)

Chu Xuelei

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029; The Research Center for
Mineral Resources Exploration, Beijing, 100101)

Xie Yuling

(University of Science and Technology of Beijing, Beijing, 100083)

Li Shuyan and Bie Fenglei

(EPMA Laboratory, China University of Geosciences, Beijing, 100083)

Abstract

The discovery of sulfide-melt inclusions in mantle xenoliths is of great significance in further understanding mantle depletion and enrichment, as well as ore-forming processes of mantle fluids. Many sulfide-melt inclusions are also found in lherzolite xenoliths of alkali basalt from the Xinchang area, Zhejiang Province. The EPMA study shows that sulfide phases in sulfide-melt inclusions are mainly composed of pentlandite, with a small amount of pyrrhotite. The Ni/Fe of sulfide inclusions is related to the content of olivine in the host mantle rocks. The composition of a single sulfide inclusion is not homogeneous, with Ni/Fe and (Fe+Ni)/S increasing from the center to the margin. Based on comparisons with sulfide-melt inclusion data from Hannuoba of China, West Eifel of Germany and Nograd-Gomor of Northern Hungary and Southern Slovak, it may be considered that the compositions of sulfide-melt inclusions from different areas are various, showing regional characteristics in the sulfide compositions of mantle fluids.

Key words: mantle xenolith; sulfide inclusions; electron microprobe; Xinchang, Zhejiang Province

作者简介

徐九华,男,1951年生。1982年获北京钢铁学院矿床地质专业硕士学位,1998年获中国地质大学矿床学专业博士学位。现为北京科技大学资源工程学院副教授,从事矿床地质、流体包裹体的研究。通讯地址:100083,北京科技大学资源工程学院。