CCSD 超高压变质岩中金红石结构水(OH⁻)的傅 里叶变换红外光谱测定及其地球动力学意义

梁金龙1),孙晓明1,2),徐莉1),翟伟1),汤倩1),梁业恒1)

1) 中山大学地球科学系,广州,510275;2) 中国科学院同位素年代学和地球化学实验室,广州,510640

内容提要:名义上无水矿物(NAMs)的结构水研究是认识超高压变质作用(UHPM)过程中流体活动规律的重要手段,并对板块汇聚边缘大陆动力学及水的深部地球循环有重要意义。本文采用傅立叶变换红外光谱(非偏振光)研究了中国大陆科学钻探(CCSD)主孔岩心及其周围地表榴辉岩中副矿物一金红石中的结构水。所有测试样品都在 3285 cm⁻¹和 3295 cm⁻¹附近产生尖锐的吸收峰,证实"水"以结构羟基(OH⁻)的形式赋存于金红石晶格之中。 采用最新标定的摩尔吸收系数[38000 L/(mol・cm²)]计算表明,金红石结构水含量在 324×10⁻⁶~523×10⁻⁶范围内,远较前人有关金红石结构水含量的计算结果为低。同时,结构水分布不均一性在不同样品之间和颗粒内部都有明显表现,指示超高压变质过程中有限的流体活动和快速的板块俯冲一折返过程。

关键词:金红石;结构水(OH⁻); 榴辉岩;地球动力学; CCSD

超高压变质岩的组成矿物,诸如石榴子石、单斜 辉石、蓝晶石、金红石、石英以及地幔岩石中的橄榄 石、尖晶石等都是一些化学式中不含有"H₂O"或 "OH"的无水矿物。然而,红外光谱测定发现,这些 矿物中都含有微量(n×10⁻⁵~n×10⁻³)的水或结构 羟基(OH⁻)(统称结构水)。因此,这些矿物被称为 名义上的无水矿物 (Nominally Anhydrous Minerals, 简称 NAMs)。Soffer(1961) 发现了金 红石中的结构羟基,2000年开始,法、英、德、瑞典、 奥地利等欧洲7国的研究机构启动了为时4年的 HYDROSPEC (Hydrogen Speciation in Upper Manlte Minerals)研究项目(夏群科,2000c)。二十 多年来,有关 NAMs 中微量结构水的研究一直是地 学界的热点之一(Rossman et al., 1990; 夏群科 等,1999a; Mosenfelder, 2000; Ohtani, 2005), 原 因在于这项工作对于正确认识岛弧岩浆作用、板块 汇聚边界的地震形成机制(微量结构水的加入对矿 物的物理一化学性质及力学性质有至关重要的影响 和改变)以及水的地球深部循环和地幔动力学有着 重要意义(Katayama et al., 2006)。此外,前人研 究认为在板块汇聚边界,正是这些 NAMs 中的微量 结构水形成了板块折返过程退变质流体的主要来源 (Smyth et al., 1991; Withers et al., 1998,夏群科 等,2000a;Su et al., 2002;Zheng et al., 2003)。 NAMs中的微量结构水被认为是上地幔以下地球 深部圈层的"水库",目前,对这个"水库"中"水"的赋 存状态和含量的研究主要借助于傅里叶变换红外光 谱(FTIR),研究对象则主要是金伯利岩中的地幔 捕虏体或是俯冲带经超高压变质作用(UHPM)后 折返回地表的榴辉岩,研究矿物几乎包括了所有地 幔岩石组成矿物,但主要集中于石榴子石和辉石。 中国大陆科学钻探工程(CCSD)(位于江苏东海县) 的实施为这一研究课题提供了很好的机会和丰富的 研究材料。鉴于当前这一领域副矿物研究的不足, 以及东海地区丰富的榴辉岩型金红石资源,为进一 步弄清板块折返过程中流体的来源及演化,本文采 用 FTIR 方法,研究了 CCSD 主孔、先导孔-1 岩心和 周边地表榴辉岩中金红石中的结构水(OH-)含量, 并在此基础上讨论了金红石结构水测量的地球动力 学意义。

1 样品和分析方法

本文研究样品为取自 CCSD 主孔岩心 193m、 218m、370m 深处,1 号先导孔以及 CCSD 钻塔附近

注:本文为国家自然科学基金重大项目(编号 40399142)、中国科学院同位素年代学和地球化学实验室合作基金项目(编号 GIGIso-0504) 和国家重大基础研究 973 项目(编号 2003C13716501)的成果。

收稿日期:2006-09-10;改回日期:2006-12-16;责任编辑:章雨旭。

作者简介:梁金龙,男,1967年生,博士研究生。主要从事矿物学和矿床地球化学研究。Email: richardljl04@yahoo.com.cn。通讯作者, 孙晓明, Email: eessxm@mail.sysu.edu.cn。

采石坑、毛北村和驼峰的新鲜榴辉岩及退变质榴辉 岩(图1)。榴辉岩的主要组成矿物为石榴子石和绿 辉石,副矿物以金红石为主,含量1%~10%不等, 大小在几十到几百微米,偶见粒径达1mm以上甚 至数厘米的巨斑。显微镜下金红石分为粒间颗粒 (图1a)和石榴子石、绿辉石中包裹体(图1b、c)两 种,退变质榴辉岩中绿辉石部分或全部为角闪石、斜 长石等后成合晶集合体取代(图1d)。

测试之前先将样品包裹体片用酒精浸泡,从玻 璃片上取下,然后用丙酮和蒸馏水反复清洗直至表 面的树胶完全清除。置恒温箱中150℃烘干12h,完 全除去裂隙中的残余的水分子。选择透明、无裂、无 包裹体的区域测试,对包裹体金红石而言,除上述条 件外还需出露良好,粒径至少在100μm以上。

FTIR 测试在中山大学测试中心红外光谱室完成,所用仪器为附显微镜的 Bruker EQUINOX55型傅里叶变换红外光谱仪,MCT 探测器,扫描次数 256次,分辨率 4cm⁻¹,测量范围 3000~4000 cm⁻¹,

探测区域直径 60µm,采用非偏振光。

2 结果和讨论

2.1 H 在金红石中的赋存机制

从 7 个样品 90 多个测试点的结果(表 1)看(代 表性的样品谱图见图 2),绝大多数的金红石在 3279 ~3289 cm⁻¹范围内稳定地出现尖锐的吸收峰, 03552 号样品在 3293~3295 cm⁻¹出现吸收峰(图 2f),本次测试只在 03530 号样品的一个测点上发现 3322 cm⁻¹处有微弱吸收。从前人对金红石结构羟 基(OH⁻)的 IR 光谱研究结果看,吸收峰主要出现 在 3280~3320 cm⁻¹范围,及 3324 cm⁻¹和 3365 cm⁻¹处的弱峰(Rossman et al.,1990; Hammer et al.,1991; Vlassopoulos et al.,1993; Katayama et al.,2006,章军锋等,2000;盛英明等,2006)。H 在金红石中的位置有两种可能: $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 和 $\frac{1}{2}$ 0 0 (Vlassopoulos et al.,1993),而前者,即位于(001)

图 1 CCSD 及周围地表榴辉岩中金红石显微照片(单偏光):(a) — 新鲜榴辉岩中的 粒间颗粒;(b) — 新鲜榴辉岩石榴子石中的金红石包裹体;(c) — 新鲜榴辉岩绿辉石 中的金红石包裹体;(d) — 绿辉石后成合晶中的金红石包裹体

Fig. 1 Photomicrographs of rutiles in eclogites from CCSD and nearby areas (under 关,可能是由 Ti³⁺+H=Ti⁴⁺置 monopolar light): (a)—intergranular rutiles of eclogite; (b)—rutile inclusions in 换引起,而 3295 cm⁻¹处的吸收 garnet of eclogite; (c)— rutile inclusions in omphacite of eclogite; (d)— rutile 峰则与 Fe³⁺+H=Ti⁴⁺置换有 inclusions in symplectite of omphacite

Rt-金红石; Grt-石榴子石; Omp-绿辉石 Rt-rutile; Grt-garnet; Omp-omphacite

面内的位置是最有可能的。众 所周知,金红石的成分和结构相 对简单,那么,H何以以OH-的 形式结合到金红石之中? Vlassopoulos 等(1993)研究了 金伯利岩地幔捕虏体中富含 Nb 和 Cr 的金红石,认为其结构水 的含量与金红石形成的物理--化学环境和微量元素的含量有 关。目前研究认为 H(H⁺)进入 金红石结构主要是因为电价平 衡的需要及填隙 OH⁻,因为 Cr³⁺、Fe³⁺、V³⁺、Al³⁺等三价阳 离子和 Nb⁵⁺、Ta⁵⁺ 五价 阳离子 对 TI⁴⁺ 的 替 代 造 成 电 价 不 平 衡,H⁺进入弥补,这种机制也被 称为耦合置换: $H^+ + Al^{3+} =$ Ti⁴⁺。Bromiley 等 (2004,2005) 通过高温、高压实验表明:3279 cm⁻¹处的吸收峰与杂质离子无 换引起,而 3295 cm⁻¹ 处的吸收 峰则与 Fe^{3+} + H = Ti⁴⁺ 置换有 关。笔者等利用 LA-ICPMS 对 CCSD 岩心 榴辉岩中的金红石 微量元素进行过较系统分析,



268

Table 1 The concentration of structure hydroxyl(OH) in ruthe(< 10)							
样品编号	岩性及采样位置①	测点数及 测点位置 ^②	吸收峰位 (cm ⁻¹)	积分面积 (cm ⁻¹)	薄片厚度 (mm)	结构水含量 1 (×10 ⁻⁶) ^③	结构水含量 2 (×10 ⁻⁶) ^④
03558	新鲜榴辉岩, CCSD-MH 370m	11(i-9, L-2)	3280~3286	26.25	0.2396	350.12	4068.67
04303	退变榴辉岩,CCSD-MH 193m	13(i-10, L-3)	$3279\!\sim\!3285$	18.99	0.1401	433.08	5032.77
04304	退变榴辉岩,CCSD-MH 218m	17(i-10, L-7)	$3280\!\sim\!3285$	18.64	0.1583	376.36	4373.55
05013	新鲜榴辉岩,毛北村	17(i-7, L-10)	$3282\!\sim\!3288$	32.90	0.2008	523.49	6083.36
B154	新鲜榴辉岩, CCSD-PP1	10(i-2, L-8)	$3280 \sim 3285$	26.40	0.1924	438.47	5095.33
03552	新鲜榴辉岩, CCSD 钻塔附近	17(i-1, L-16)	$3293 \sim 3295$	23.69	0.2230	339.45	3944.64
03530	新鲜榴辉岩,驼峰	10(L)	$3282 \sim 3289$	18.54	0.1825	324.59	3772.01

表 1 金红石中结构水(OH⁻)含量(×10⁻⁶) Fable 1 The concentation of structure hydroxyl(OH⁻) in rutile(×10⁻⁶)

注:① CCSD-MH- CCSD 主孔;CCSD-PP1- CCSD 先导孔-1;② i-包裹体;L-粒间颗粒;③ 据 Maldener 等(2001)的吸收系数 [38000 L/(mol・cm²)]计算;④ 据 Hammer 等 (1991)吸收系数[3270, L/(mol・cm²)]计算。

发现金红石中上述阳离子的含量较高(Fe: 2310× $10^{-6} \sim 7910 \times 10^{-6}$ 、Cr: 8×10⁻⁶ ~769×10⁻⁶、V: $1151 \times 10^{-6} \sim 2686 \times 10^{-6}$, Nb: $102 \times 10^{-6} \sim 459 \times 10^{-6}$ 、Ta: 1×10⁻⁶ ~31×10⁻⁶),说明 H 进入金红 石晶格确与微量元素对 Ti 替代有关。

由此认为,CCSD 及其周边附近榴辉岩中的金 红石中 3279~3289 cm⁻¹和 3293~3295 cm⁻¹范围 内的结构羟基吸收峰主要与 $Ti^{3+} + H = Ti^{4+}$ 和 $Fe^{3+} + H = Ti^{4+}$ 两种置换作用有关,至于各种离子 与 OH^{-} 含量究竟有怎样的相关性我们将在后续研 究中作深入探讨。

2.2 金红石中的结构水含量

结构水含量按照 Beer—Lambert 定律计算:吸收强度=吸收系数×厚度×方向因子×水含量。其中,吸收强度以吸收峰的积分面积表示;本文计算采用吸收系数 38000L/(mol•cm²)(Maldener et al., 2001);由于采用非偏振光,方向因子取 1/3(Paterson, 1982);薄片厚度用千分尺量出,多次测量取平均值;金红石的密度取 4.2g/cm³;每摩尔OH⁻的质量为 17g。计算结果见表 1。

需要说明的是:

(1)采用不同吸收系数会导致计算结果有很大差别。前人多数采用 Hammer 等(1991)标定的吸收系数 3270 L/(mol·cm²),由此算出高达 9593×10⁻⁶的含水量(章军锋等,2000,Zhang et al.,2001),因此,一直以来,人们都认为金红石是结构水含量最高的矿物(Bell et al.,1992)。直到Maldener 等(2001)用核反应和 IR 方法重新标定出新的吸收系数:38000L/(mol·cm²),有学者提出,金红石结构水的含量需重新认识(盛英明等,2006)。为此,本文采用新的吸收系数计算结构水含量,同时将以 3270 L/(mol·cm²)为系数的计算计算结果一起列出对比(表 1)。由表 1 可见,两个计算结果之

间差距达11倍之多。

(2)由于金红石的各向异性,其结构水的含量与晶体方向有关,采用非偏振光测量会导致非系统 误差(Libowitzky et al.,1996),为此本文采用多点 测量,测点分布尽量覆盖整个薄片,分点计算然后取 平均值的方法来减小非系统误差。

由表1可见,7个样品分别来自CCSD主孔、先导孔和周边地表,金红石结构水的含量为324× 10⁻⁶~523×10⁻⁶,显然,采用新的吸收系数后,其结 果较以往有很大的不同,不同样品之间的含量差别 也不像以前那么显著。金红石是最富结构水的副矿 物的观点(Bell et al.,1992)应重新认识。这样一 来,金红石就如同石榴子石、辉石一样,其结构水一 般都在1000×10⁻⁶以下。本次的测试对象包括新 鲜榴辉岩与退变榴辉岩,在测量粒间颗粒的同时也 尽可能多地测量了包裹体金红石颗粒。对比来看, 新鲜与退变榴辉岩中金红石结构水含量没有明显差 别(分别为395×10⁻⁶和404×10⁻⁶,而从04304和 05013两个样品情况看,粒间颗粒与包裹体结构水 含量也大体相当(均为376×10⁻⁶)。

从7个样品的测试结果看,结构水含量在不同 样品之间有明显的差别,但这种差别是在同一个量 级范围内,并不悬殊。从粒度较大的同一颗粒不同 微区的测量结果看,03552号样品3个颗粒的测量 结果分别是: $257 \times 10^{-6} \sim 429 \times 10^{-6}$,434×10⁻⁶~ 494×10^{-6} ,299×10⁻⁶~376×10⁻⁶,差别明显存 在,这是结构水分布不均一性的反映。Hammer 等 (1991)研究了不同地质环境下产出的金红石中的 结构水含量,发现差别显著,为0.04%~0.21% (H₂O)。大别山和哈萨克斯坦 Kokchetav 榴辉岩 中金红石中结构水分布的不均一性也十分明显(章 军锋等,2000;Katayama et al.,2006),这种差异性 在对石榴子石、单斜辉石等矿物的测量时同样十分 明显(夏群科等,1999b,2000b;Rauch et al.,2002,



图 2 金红石中结构水的红外吸收光谱(3000~4000cm⁻¹):(a)、(c)、(f)一新鲜榴辉岩中的金红石粒间颗粒;(b)、(d)一新鲜榴辉岩石榴子石中的金红石包裹体;(e)一退变榴辉岩被后成合晶替代的绿辉石中的金红石包裹体

Fig. 2 FTIR absorption spectrum of structural hydroxyl in rutiles $(3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1})$: (a),(c),(f) intergranular rutiles of fresh eclogite; (b),(d)— rutile inclusions in garnet of fresh eclogite; (e)— rutile inclusions in symplectite of omphacite of retrograded eclogite

Su et al., 2004,盛英明等,2005a,2005b),且在同 一石榴子石颗粒不同微区之间差别可达4倍(夏群 科,2005)。

2.3 地球动力学意义

岩相学观察表明,在东海地区的榴辉岩中,金红 石是典型的 UHPM 峰期矿物组合之一,与石榴子 石、绿辉石和柯石英等密切共生,温度、压力降低时 立刻退变为钛铁矿和榍石。因此,金红石的结构水 成为探讨峰期变质流体活动的重要对象。本文对金 红石结构水的系统测试结果再次表明,金红石是将 水循环至地球深部的载体之一,同时也说明即使 UHPM 峰期也离不开流体的参与,只是形式与规模 不同而已,而非传统概念中的"干体系",苏文等 (2001)持同样观点。测试结果还反映了地球深部水 分布的不均一性,这种不均一性既有区域尺度,又体 现在颗粒之间以及颗粒内部微区之间,与前人结论 (夏群科等,2000d)相一致。金红石结构水分布的不 均一性再次表明 UHPM 峰期虽有流体活动,但流 体的量和活动范围都是有限的,而且与此相应,板块 的俯冲一折返过程都是十分快速的,否则,大规模的 流体活动以及高温、高压条件下的 H 扩散(盛英明 等,2006),将使结构水的分布趋于均一。另外,间接 表明地球深部的物质特性及地质过程(如板块汇聚 边界深源地震)与矿物结构水的含量分布密切相关 (Zhang et al., 2004;章军锋等,2005)。

3 结论

(1)对 CCSD 及其周边地区超高压变质岩一榴 辉岩中金红石结构水的 FTIR 研究表明,所有颗粒 都在 3285 cm⁻¹及 3295 cm⁻¹附近出现强的结构 OH 吸收峰,表明在超高压变质作用的峰值期有流 体活动,而非干体系;

(2)金红石结构水含量与计算时采用的吸收系数有相当大的关系,不同系数会导致计算结果很大差别,前人有关金红石结构水含量的计算需重新评估。

(3)金红石是将水携带至地幔深度的载体之一,金红石结构水分布的不均一性限定了 UHPM 过程中流体活动的有限性以及板块俯冲一折返过程 的快速性,它的研究对认识地球深部水循环、物质 性质及动力学过程又有益的启示意义。

致谢: CCSD 基地的蔡慈研究员、陈世忠博士、 邹永兴研究员及孙立文工程师在采取岩心及野外调 查过程中给予了支持与帮助,中山大学测试中心红 外光谱室陈红老师帮助完成了光谱分析,诚致谢意!

参考文献 / References

- 盛英明,夏群科,丁强,等. 2005a. 大别山榴辉岩中石榴子石的结构 水:红外光谱分析. 矿物学报,25:334~340.
- 盛英明,夏群科,郝艳涛,等. 2005b. 大别山双河超高压榴辉岩中的 水. 地球科学, 30: 673~684.
- 盛英明,夏群科,郝艳涛. 2006. 大别山超高压榴辉岩中金红石的微量结构水. 岩石矿物学杂志(待刊).
- 苏文,游振东,钟增球,等. 2001. 榴辉岩石榴石中的水分子团:超高 压变质过程中的流体证据. 岩石学报,17:643~647.
- 夏群科,陈道公,支霞臣. 1999a. 名义上无水的地幔矿物中结构水 的研究进展. 地球科学进展,14:452~457.

- 夏群科,陈道公,郭立鹤,等. 1999b. 汉诺坝幔源单斜辉石巨晶中的 结构水:红外光谱观察. 矿物学报,19:161~165.
- 夏群科,陈道公, Rossman G R,等. 2000a. 高压一超高压变质流体的一种重要载体:名义上的无水矿物. 地质论评,46:461~465.
- 夏群科,陈道公,郭立鹤,等. 2000b. 女山和盘石山橄榄岩包体中的水:红外光谱研究. 地质科学,35:219~225.
- 夏群科. 2000c. 上地幔矿物中的氢. 地学前缘, 7:160.
- 夏群科,潘尤杰,陈道公,等. 2000d. 碱性玄武岩中长石巨晶的结构 水:红外光谱和核磁共振谱研究. 岩石学报. 16:485~491.
- 夏群科. 2005. 大陆深俯冲过程中的水:"名义上无水矿物(NAMs)" 的信息. 矿物岩石地球化学通报,24:1~6.
- 章军峰,金振民,Green H W Ⅱ. 2000. 大陆深俯冲带中的水:来自 大别山超高压榴辉岩的证据. 科学通报,45:1889~1894.
- 章军峰,金振民,Green H W Ⅱ. 2005. 结构水引起的榴辉岩变形组 构和变形机制. 科学通报,50:559~564.
- Bell D R, Ihinger P D, Rossman G R. 1995. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. American Mineralogist, 80: 465~474.
- Bell D R, Rossman G R. 1992. Water in Earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. Science, 255: 1391~1397.
- Bromiley G D, Keppler H. 2004. An experimental investment of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. Contrib. Mineral. Petrol., 147: 189~200.
- Bromiley G D, Hilaret N. 2005. Hydrogen and minor element incorporation in synthetic rutile. Mineralogical Magazine, 69: 345~358
- Hammer V M F, Beran A. 1991. Variations in the OH concentration of rutiles from different geological environments. Mineralogy and Petrology, 45:1~9.
- Katayama I, Nakashima S, Yurimoto H. 2006. Water content in natural eclogite and implication for water transport into the deep upper mantle. Lithos, 86:245~259.
- Libowitzky E, Rossman G R. 1996. Principles of quantitive absorbance measurement in anisotropic crystals. Phys. Chem. Minerals, 23: 319~327.
- Maldener J, Rauch F, Gavranic M, et al. 2001. OH absorption coefficients of rutile and cassiterites deduced from nuclear reaction analysis and FTIR spectroscopy. Mineral. Petrol., 71: 21~29.

Mosenfelder J L. 2000. Pressure dependence of hydroxyl solubility in

coesite. Physics and Chemistry Minerals, 27:610~617.

Ohtani E. 2005. Water in the mantle. Elements, 1: 25~30.

- Paterson M S. 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. Bulletin de Mineralogie, 1(5):20~29.
- Rauch M, Keppler H. 2002. Water solubility in orthopyroxene. Contrib. Mineral. Petrol., 143,525~536.
- Rossman G R, Smyth J R. 1990. Hydroxyl contents of accessory minerals in mantle eclogites and related rocks. American Mineralogist, 75: 775~780.
- Smyth J R, Bell D R, Rossman G R. 1991. Incorporation of hydroxyl in upper mantle cinopyroxenes. Nature, 351:732 ~ 734.
- Soffer B H. 1961. Studies of the optical and infrared absorption spectra of rutile single crystals. Journal of Chemical Physics, 35: 940~945.
- Su W, Ji Z P, Ye K, et al. 2004. Distribution of hydrous components in jadeite of the Dabie Mountains. Earth and Planetary Science Letters, 222:85~100.
- Su W, You Z D, Cong B L, et al. 2002. Cluster of water molecules in garnet from ultrahigh-pressure eclogite. Geology, 30:611~ 614.
- Vlassopoulos D, Rossman G R, Haggerty S E. 1993. Coupled substitution of H and minor elements in rutile and the implications of high OH contents in Nb- and Cr-rich rutile from the upper mantle. American Mineralogist, 78: 1181~1191.
- Withers A C, Wood B J, Carroll M R. 1998. The OH content of pyrope at high pressure. Chem. Geol., 147: 161~171.
- Zhang J F, Green H W II, Bozhilov K, et al. 2004. Faulting induced by precipitation of water at grain boundaries in hot subducting oceanic crust. Nature, 428:633~636.
- Zhang J F, Jin Z M, Green H W, et al. 2001. Hydroxyl in continental deep subduction zone: evidence from UHP eclogites of the Dabie Mountains. Chinese Science Bulletin, 46: 592 ~ 596.
- Zheng Y F, Fu B, Gong B, et al. 2003. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie—Sulu orogen in China: implications for geodynamics and fluid regime. Earth Science Reviews, 62:105~161.

Structural Hydroxyl of Rutile in UHP Metamorphic Rocks from Chinese Continental Scientific Drilling Project (CCSD) and Areas Nearby and Its Implication for Geodynamics

LIANG Jinlong¹, SUN Xiaoming^{1,2)}, XU Li¹⁾, ZHAI Wei¹⁾, TANG Qian¹⁾, LIANG Yeheng¹⁾

1) Department of Earth Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, 510275;

2) Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640

Abstract

The research of structural water in nominally anhydrous minerals (NAMs) is significant for understand of the fluid flow activity in ultra-high pressure metamorphism, the geodynamics in convergent continental margins and the water recycling in mantle. This study focus on the structural hydroxyl concentrations of rutile in eclogites from main-hole of the Chinese Continental Scientific Drilling project (CCSD) and its areas nearby employing microscope Fourier infrared spectroscopy(FTIR) with unpolarized light. The rutile grains all exhibit a single sharp band at near 3285 cm⁻¹ or 3295 cm⁻¹, which is the structural hydroxyl (OH⁻) absorption band, indicating water is structurally incorporated in rutiles. Calculating with the molar absorption coefficient [38000 L/(mol \cdot cm²)] of Maldener et al. (2001) shows that the "water" contents in rutiles are 324 to 523 \times 10⁻⁶, which is greatly lower than the previous researcher's result calculated with the molar absorption coefficient[3270 L/(mol \cdot cm²)] of Hammer et al., (1991). The inhomogenous distribution of OH⁻ in rutile is shown not only in different samples but also in the different micro-areas in the same grain, indicating that the fluid flow activity in ultra-high pressure metamorphism is limited and slabe subduction and exhumation are quick.

Key words: rutile; structural hydroxyl; eclogite; geodynamics; CCSD

(上接第 151 页) 铂族元素的同位素稀释法(Qi et al., 2004)进行了对比(Rh 用外标法测定),含量相差达 2~3 个 数量级(表 4),而用相同办法检测的国际标样 UMT-1 的测 定值与推荐值的误差除 Ir 外,其他铂族元素的相当误差均 小于 15%。由此可见,如果不对铂族元素进行分离富集而 直接进行测试,测定结果与样品中实际含量将相差很大,完 全不能反应样品中铂族元素的实际含量。

表 3 直接测定法检测几种岩石标样 PGE 含量(×10⁻⁹)

	G-2	GSR-1	AMH-1	OU-6	GBPG-1
岩性	花岗岩	花岗岩	安山岩	板岩	花岗片麻岩
Pd	1220	1830	810	1060	890
Ir	64	34	32	41	43
Pt	140	83	62	87	91

当然,由于我们没有代世峰等人所分析的煤样品,没有办法对其 煤样品采用直接测定的方法和比较成熟的火试金、碱熔法等方法(何 红蓼等,2001; 吕彩芬等,2002, Qi et al.,2004)进行对比,因此也 无法确定其样品结果的准确度。如果代世峰等研究者确认他们的测 试结果是准确的,建议和成熟的铂族元素测定方法进行对比,并同时 测定国家一级铂族元素标样或国际标样,以确认数据的准确性。

金川超大型铜镍硫化物矿床为中国最大的铂族金属矿床,储量 占全国的 53%(朱训等,1999),其铂族金属的含量仅在 239.0× 10⁻⁹~1019.0×10⁻⁹之间变化,平均为 538.8×10⁻⁹,并相对富 含金(王瑞廷等,2004)。如果贵州等地的煤中确实存在如此高含量 铂族元素,加上巨大的煤储量,将对中国的铂族金属矿床的储量产生 革命性的影响,需要慎重对待。

> 表 4 贵州煤灰样品(UMT-1)同位素稀释法检 测结果与直接测定法对比(×10⁻⁹)

	推荐值	同位素稀释法	同位素稀释法	直接测定法
Ru	10.9	10.1	1.87	26.5
Pd	106	105	11.0	6413
Ir	8.8	10.8	0.47	154
Pt	128	144	12.8	327
Rh	9.5	9.82	0.54	164

参考文献

迟清华,鄢明才. 2006. 铂族元素在地壳、岩石和沉积物中的分布. 地 球化学, 35(5): 461~471.

- 代世峰,任德贻,张军营,李生盛,张霞.2003.华北与黔西地区晚 古生代煤层中铂族元素赋存状态及来源.地质论评,49(4): 339~444.
- 代世峰,任德贻,李丹, Chou Chen Lin, 維昆利. 2006. 贵州大方煤 田主采煤层的矿物学异常及其对元素地球化学的影响. 地质学 报,80(4):589~597.
- 何红蓼,吕彩芬,周肇茹,史世云,李冰.2001. 锍镍试金-等离子 体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 I.分析流 程的简化. 岩矿测试,20(3):191~194.
- 李生盛,张军营,任德贻,代世峰.2002.黔西南煤中铂族元素的发 现及其地质意义.中国矿业大学学报,31(3):258~261.
- 吕彩芬,何红蓼,周肇茹,支辛辛,李冰,张勤.2002. 锍镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金Ⅱ. 分析流程空白的降低. 岩矿测试,21(1):7~11.
- 王瑞廷,毛景文,赫英,王东生,汤中立.2004. 金川超大型铜镍硫 化物矿床的铂族元素地球化学特征. 大地构造与成矿学,28 (3):279~286.
- 谢烈文,侯泉林,阎欣,王秀丽1,Kolesnikov E M. 2001. 电感耦 合等离子体质谱分析通古斯大爆炸地区沉积物中超痕量铂族元 素.岩矿测试,20(2):88~90.
- 朱训主编. 1999. 中国矿情(第二卷). 北京:科学出版社, 312~ 331.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Zhang Junying, Hou Xiaoqiang. 2003. Concentrations and origins of platinum group elements in Late Paleozoic coals of China. International Journal of Coal Geology, 55:59~70.
- Dai Shifeng, Li Dahua, Ren Deyi, Tang Yuegang, Shao Longyi, Song Huibo. 2004. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China: influence of a siliceous low — temperature hydrothermal fluid. Applied Geochemistry, 19:1315~1330.
- Dai Shifeng, Chou Chen Lin, Yue Mei, Luo Kunli, Ren Deyi. 2005. Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang Coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids. International Journal of Coal Geology, 61:241~258.
- Qi Liang, Hu Jing, Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. Talanta, 51: 507~513.
- Qi Liang, Zhou Meifu, Wang Yan. 2004. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID−ICP−MS. Journal of analytical atomic spectrometry, 19: 1335~1339.