

超高压接触变质过程中元素迁移的 SRXRF 研究*

肖万生^{1,1)} 翁克难¹ 徐世平¹ 陈晋阳¹ 洪时明² 韩吟文³

1 (中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

2 (西南交通大学 成都 610031)

3 (中国地质大学 武汉 430074)

摘要 采用独特的样品组装方法,实验模拟超高压榴辉岩相接触变质条件,研究斜长角闪岩-CaCO₃(-H₂O)体系在超高压变质作用条件下元素的迁移特性.对经接触变质后的岩石样品进行SRXRF研究,表明压力增加不利于Ca,Sr,Fe的扩散迁移,而温度的作用则不如压力明显.超高压变质条件下Sr的迁移性比Ca,Fe要高,Sr与Ca将发生分离,而Fe的迁移特性与Ca相似;而H₂O的参与将大大促进各元素的迁移速率,其作用远远超过同样为地球内部主要流体组份的CO₂.

关键词 超高压变质作用 斜长角闪岩 大理岩 水 元素迁移 SRXRF

1 引言

地球表层物质俯冲进入地球深部,其环境从常温常压改变到高温高压、甚至高温超高压,矿物的结构可能发生变化或分解,甚至发生组成的迁移变化,形成高温高压、高温超高压矿物组合.在这一过程中,元素在特定环境的活动性(或迁移特性)是影响变质作用最终结果的重要因素之一.根据变质作用后岩石的矿物组合、元素组成(包括主要元素和稀有元素)特征反推变质作用条件及形成的构造环境^[1],是地球科学研究的重要方法,其基础是大量的野外地质调查和数据积累,以及高温高压实验岩石学和矿物学的研究成果^[2].但是,由于高温超高压元素迁移实验研究的难度很大,以及理想的测试手段有限,迄今相关的实验数据非常有限,有关高温超高压条件下元素迁移特性的一些基本问题观点仍不统一^[3],这一现实制约了元素示踪方法在超高压变质作用研究中的应用.

我国大别山超高压变质带是国际上地球动力学研究的热点地区之一,经十多年的广泛研究,在超高压变质岩石学、矿物学^[4]、同位素地球化学^[1]等方面取得了许多重要成果,但对许多基础性问题仍有争议^[5,6].本研究以大别山超高压变质带的岩石作

样品,采取独特的样品组装方式,开展高温超高压实验研究,并对实验产物进行同步辐射X射线荧光(SRXRF)成份分析,获得了一些超高压接触变质条件下元素迁移特性的初步认识.

2 高温超高压变质实验及 SRXRF 测试方法

2.1 实验体系设计

斜长角闪岩是一种中高级变质岩石,其原岩的化学组成相当于玄武岩^[4].由于斜长角闪岩与榴辉岩化学组成相似以及它与榴辉岩特殊的伴生关系,在超高压变质实验研究中,常用斜长角闪岩作为榴辉岩变质作用的原岩.大理岩是大别山超高压变质带榴辉岩的围岩之一,研究表明它与榴辉岩一起经历过共同的变质作用^[5].对大别山榴辉岩氧同位素研究表明,表壳岩石在俯冲到地幔深度并经历超高压变质作用时,并无大规模流体活动,而且超高压变质岩是在无流体参与的情况下快速折返的^[7].另一方面,大别山超高压变质岩中存在含水超高压变质矿物或矿物组合,表明超高压变质作用过程中有流体参与^[8].

* 国家自然科学基金(49794043),中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-SW-N03)资助

1) E-mail: wsxiao@gig.ac.cn

根据大别山超高压变质带榴辉岩与大理岩经受共同超高压变质作用的事实,以及在超高压变质过程中有流体参与但无大规模流体活动的研究结果,我们设计了斜长角闪岩 - CaCO_3 体系、斜长角闪岩 - CaCO_3 - H_2O 体系的高温超高压接触变质作用的实验研究.

2.2 样品及样品组装

斜长角闪岩采自大别山 (DB - 337), 由中国地质大学提供, 其主要矿物为斜长石和角闪石, 主要元素的化学分析结果如表 1 所示. 从表 1 可看出, 该样品 Ti, Fe 含量较高, 其原岩与拉斑玄武岩类似. CaCO_3 为分析纯化学试剂, X 射线衍射表明为方解石结构. 斜长角闪岩经长时间研磨后 (在显微镜下观察, 大部分粒度 $< 5\mu\text{m}$), 烘干后用压模予压成直

径 5mm, 高 3.5mm 的圆柱. 同样将 CaCO_3 用压模予压成直径 5mm, 高 3.5mm 的圆柱. 斜长角闪岩 - CaCO_3 体系实验样品, 将岩石样品和 CaCO_3 样品依次小心装入金管; 斜长角闪岩 - CaCO_3 - H_2O 体系实验样品, 在将岩石样品和 CaCO_3 样品依次装入金管后, 加入一定量的蒸馏水. 金管分内外两个, 壁厚 0.5mm, 内管外径与外管内径紧密滑配合, 以确保样品密封. 图 1 为实验样品组装示意图, 其中石墨管为发热体, 氯化钠和叶蜡石为传压介质, 钼片和钢套起导电作用. 这种样品组装方式, 确保斜长角闪岩和 CaCO_3 样品在高温超高压实验过程中呈接触关系, 使之更符合榴辉岩与大理岩在超高压变质过程中的实际情况, 并有利于了解超高压变质条件下榴辉岩与大理岩之间的元素迁移特征.

表 1 斜长角闪岩 (DB - 337) 化学分析结果 (%)

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O	Total	Sr *
45.9	2.7	13.95	4.66	9.38	0.19	5.82	11.03	2.81	1.21	0.39	0.03	1.67	99.74	312

* Sr 为 ICP-MS 微量元素分析结果, 单位: ppm.

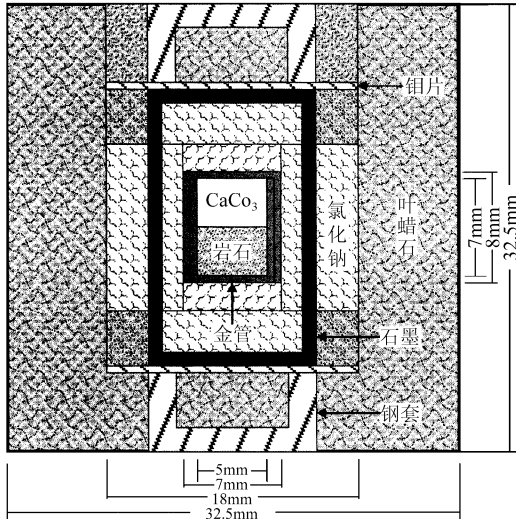


图 1 实验样品组装剖面示意图

2.3 高温超高压实验

高温超高压实验在四川大学 DS6 \times 800A 型六面顶压机上进行. 实验压力根据在该压机上已标定的工作曲线由油压 (表压) 换算获得; 温度根据已在不同压力下测定的加热功率与温度的关系曲线由功率换算. 实验过程中, 先加压到预定的实验压力, 然后通电流加热至设定温度恒温. 本研究共进行 4 次

高温超高压实验, 实验条件如表 2 所示. 实验结束时, 断电快速降温到常温, 然后卸压, 取出样品.

表 2 高温超高压实验条件

样品号	压力/GPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	H_2O
A	4.5	800	16	-
B	5.5	800	16	-
C	4.5	1100	14.5	-
D	4.5	1100	6	有

2.4 同步辐射 X 射线荧光 (SRXRF) 测试

剥去实验样品外的金管, 平行轴向磨成光片, 在扫描电镜下进行观察和能谱测试之后, 对样品进行 SRXRF 测试, 样品 D 的测试点位置如图 2 所示, 图中右边数据为测试点与样品中岩石样品与碳酸钙样品边界的距离; 其它样品的测试点位置与样品 D 类似. SRXRF 测试在中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室荧光实验站进行.

X 射线荧光成份分析方法与其它的成份分析方法 (如电子探针、常规化学分析、ICP-MS 等方法) 相比, 它的特点是灵敏度高, 可对微量元素进行定性和定量分析, 且可以进行微区测试, 不破坏样品; 特别是采用同步辐射 X 射线光源, 其强度是常规光源的 10000 倍以上, 可大大减少测试时间. 测试条件: 用

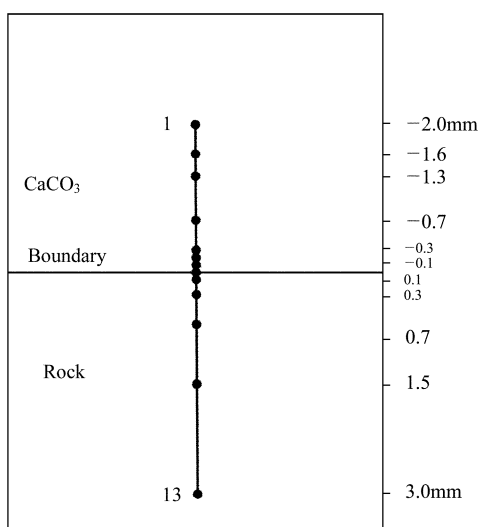


图2 样品D测试点位置示意图

Si(Li)半导体探测器采集数据,X射线光子能量范围0—20keV;同步辐射X射线光源的光斑大小为 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ (这也是每一个测试点的微区测试范围,基本上保证测试数据不是单矿物信号);为满足Si(Li)半导体探测器对光子通量的限制,在入射样品前的X射线光路上放置1.2mm厚的铝吸收片,并置样品到探测器的距离为65mm;每一测试点光谱采集时间200s;测量时同步辐射光源的束流强度范围80—100mA.本研究测试过程中未使用标准样品,所获得的数据仅可进行定性分析.由于本研究样品相似,且仅考察样品中不同测试点元素含量的

相对变化及其趋势,这种定性测试数据也能满足研究需要.

3 结果与讨论

3.1 实验样品的矿物学特征

利用扫描电镜对4个经超高压变质作用的样品进行观察,它们一致的特征是,岩石样品与 CaCO_3 样品的界线仍比较清楚,它们间呈明显的接触关系,未出现强烈混合现象,其中A,B,C3个样品界线平直,而样品D界线有些弯曲,主要是由于样品变形而产生局部流动的结果.4个样品岩石一侧的矿物组合基本类似,主要矿物包括粒状石榴石、长柱状和四方状绿辉石、它形柯石英,以及条状和隐晶质的长石;而 CaCO_3 侧主要矿物为假六方状的文石.根据扫描电镜能谱分析结果计算不同样品的主要矿物的分子式基本相似,表3所示为样品D中石榴石、绿辉石、长石的分子式,石榴石属Ca-Al,Fe-Al系列,这与大多数榴辉岩中石榴石以Mg-Al系列为主有所差异;绿辉石中硬玉分子($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)占43%,Ca-Eskola分子($\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$)占18%^[9].以上表明,本研究变质条件达到榴辉岩相的超高压变质条件,而榴辉岩中高的Ca含量是由于在接触变质近程中,Ca从大理岩侧扩散过来.

表3 样品D岩石侧主要矿物分子式

矿物	分子式
石榴石	$(\text{Ca}_{1.88}, \text{Mg}_{0.27}, \text{Fe}_{0.78}^{2+}, \text{Mn}_{0.03}^{2+})(\text{Al}_{1.90}^{3+}, \text{Fe}_{0.01}^{3+}, \text{Si}_{0.09}^{4+})[\text{Si}_{2.94}, \text{Ti}_{0.06}] \text{O}_{12}$
绿辉石	$(\text{Na}_{0.43}, \text{Ca}_{0.46}, \text{Mg}_{0.02})(\text{Mg}_{0.23}, \text{Fe}_{0.13}^{2+}, \text{Al}_{0.64}^{3+})[\text{Si}_{1.98}, \text{Al}_{0.02}^{3+}] \text{O}_6$
长石	$(\text{Na}_{0.23}, \text{K}_{0.37}, \text{Ca}_{0.09}, \text{Mg}_{0.12}, \text{Fe}_{0.12}^{2+})[\text{Si}_{2.95}, \text{Al}_{0.87}^{3+}, \text{Fe}_{0.18}^{3+}] \text{O}_8$

3.2 SRXRF 测试结果

在本研究SRXRF测试条件下,Si(Li)半导体探测器离样品较远,每一个测试点均能探测到的元素仅包括Ca,Sr,Fe3个,而岩石样品中其它几个主要元素,如Si,Mg,Al,Na等,它们的X射线荧光光子能量很低($<2\text{keV}$),由于空气的强烈吸收,几乎不能被探测器检测到,因此本研究仅获得Ca,Sr,Fe3个元素在超高压榴辉岩相变质条件下的迁移特征.对所采集的X射线荧光光谱数据进行处理时,各元素的相对含量用荧光 $\text{K}\alpha$ 峰的积分强度表示,并对积分强度进行束流强度校正.4个样品测试结

果如图3所示,图中横坐标代表测试点离岩石/ CaCO_3 样品边界距离,纵坐标为代表元素相对含量的 $\text{K}\alpha$ 峰积分强度.表4列出各样品Ca,Sr,Fe3种元素在样品两侧的荧光积分强度平均值以及它们之间的比值,该比值反映不同实验条件下样品体系中元素的扩散特征.

由于样品中一半为 CaCO_3 ,一半为岩石样品,它们的基体效应不同,因此位于两个不同区域测试点同一元素的荧光积分强度值之比不能代表它们之间实际含量之比;同一测试点中不同元素荧光峰的强度比,由于它们之间荧光产率不同、空气对它们的吸收程度不同,因此也不能代表它们在测试点处的含

量之比. 由于本研究仅考察样品中不同测试点元素含量的相对变化及其趋势, 所测样品不同测试点之间的强度变化趋势, 可用于指示经受不同变质条件后元素的迁移变化规律.

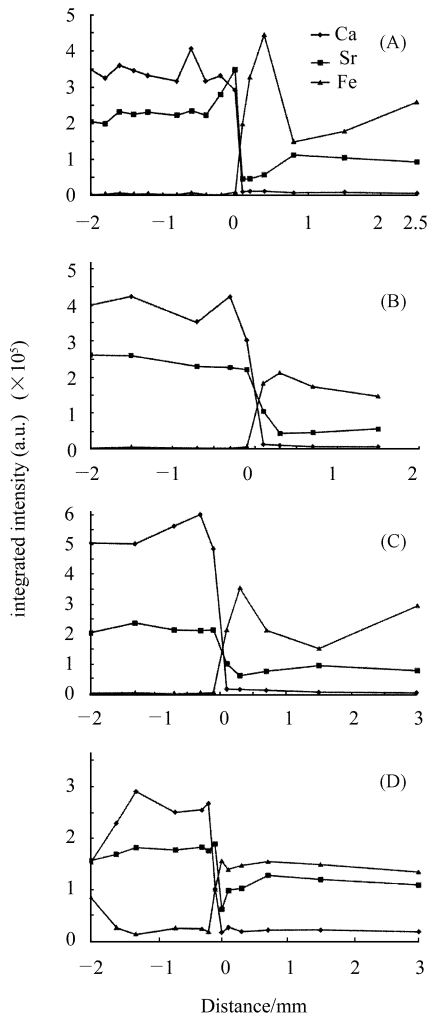


图 3 高温超高压榴辉岩相变质条件下 Ca, Sr, Fe 迁移性的 SRXRF 测试结果

考察图 3 和表 4 中有关 Ca 的荧光强度变化规律, 在 4 个样品的碳酸钙侧, Ca 的荧光强度变化很大, 特别是样品 C, 远高于其它 3 个样品. 从扫描电镜观察及能谱测试结果来看, 4 个样品的碳酸钙侧在经受高温超高压变质后, 其化学成份 CaCO_3 仍占绝对优势, 由此看来, 这种荧光强度的差异主要是基体效应引起的, 推测引起这种基体效应差异的因素很可能是 CaCO_3 的结晶特性 (如粒度). 从表 4 中 A, B, C 3 个样品两侧 Ca 的平均荧光强度比值来看, 样品 B, C 中 Ca 从 CaCO_3 侧向岩石侧的扩散量相当, 而低于样品 A 的迁移量, 这表明压力不利于 Ca 的扩散, 而温度变化对 Ca 的扩散影响不如压力明

显. 而样品 D 与其它 3 个样品相比, Ca 的迁移量大大增加, 表明超高压变质条件下 H_2O 的存在大大促进了 Ca 向岩石侧迁移.

Sr 是地球化学研究中一个重要的示踪元素, 并在同位素年代学 (Rb - Sr 法) 中占有重要地位, 因此了解超高压变质条件下 Sr 的迁移特性有重要的地球化学意义. 从晶体化学的角度来看, 由于 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 具有相同的电价以及相似的离子半径 ($R_{\text{Sr}^{2+}} = 1.13 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}$), 自然界中 Sr 常以类质同象形式替代 Ca 而存在于碳酸盐中, 这也是 CaCO_3 样品中 Sr 的荧光强度较高的原因. 从图 3 和表 4 来看, 超高压变质条件下 Sr 的迁移特征非常明显. 总体上来看, 4 个实验样品中 Sr 均从 CaCO_3 侧向岩石一侧迁移, 压力升高不利于 Sr 的迁移, 温度的影响与压力的作用刚好相反, 而 H_2O 的参与大大加剧了 Sr 的迁移进程. 比较 Sr 与 Ca 的迁移特征, 它们的迁移规律并不一致, 表明在本研究超高压变质条件下, Sr 与 Ca 将发生分离, 这可能是由于岩石侧存在较多量的长石, Sr^{2+} 可类质同象替代长石中的 K^+ , 导致 Sr 与 Ca 的分离.

表 4 SRXRF 测试结果

样品号	元素	荧光积分强度计数				强度比值
		CaCO_3 侧	测点数	岩石侧	测点数	
A	Ca	337777	10	9788	6	35
	Sr	240605	10	77108	6	3.1
	Fe	4692	10	259623	6	0.018
B	Ca	380153	5	8455	4	45
	Sr	240171	5	62550	4	3.8
	Fe	2432	5	179869	4	0.014
C	Ca	530037	5	11982	5	44
	Sr	215245	5	81819	5	2.6
	Fe	3572	5	245154	5	0.015
D	Ca	221138	7	21751	6	10
	Sr	176116	7	111340	6	1.6
	Fe	42470	7	146613	6	0.29

原始样品体系中 Fe 存在于斜长角闪岩中, 经超高压接触变质作用后各样品在 CaCO_3 一侧的 Fe 是从斜长角闪岩一侧迁移而来. 样品 A, B, C 在 CaCO_3 侧的 Fe 荧光强度都较低, 反映从岩石侧扩散而来的 Fe 并不高, 由此看来, 超高压接触变质作用过程中, Fe 单纯通过原子扩散形式而迁移的难度较大; 而温度、压力对 Fe 扩散迁移的影响与 Ca 相似. 从图 3 看, A, B, C 3 个样品中 Fe 的荧光强度在岩石

侧靠近 CaCO_3 边界处均较高。在扫描电镜下观察,所形成的单矿物粒度大多数均在 $10\mu\text{m}$ 以下,因此 Fe 高的原因不大可能是 SRXRF 测试过程中,探测点位于富含 Fe 的矿物上所致,应该反映实验条件下 Fe 易于迁移到边界处岩石侧。究其原因,推测可能是在本研究实验条件下,虽然没有发生 CaCO_3 的熔融,但实验体系中 CO_2 逸度在样品边界处较高,这种高的流体逸度有利于 Fe 迁移到样品体系的接触边界处而形成富含铁的矿物。同样地,样品 D 中 Fe 的分布与其它 3 个样品表现出明显的差异性,从岩石侧迁移进入 CaCO_3 侧的 Fe 量很大,反应体系中 H_2O 的存在大大促进了 Fe 的迁移。

应该强调的是,斜长角闪岩 - CaCO_3 - H_2O 体系与斜长角闪岩 - CaCO_3 体系在经受超高压接触变质作用后,元素迁移特征存在显著差异,这表明超高压变质条件下, H_2O 的存在将对变质作用产物产生极大的影响,元素的迁移速度大大加快,并可能导致矿物组合发生变化,其作用远超过同样为地球内部主要流体成份的 CO_2 。

4 结论

(1) 超高压接触变质条件下,斜长角闪岩 - CaCO_3 体系中,压力升高不利于 Ca, Sr, Fe 的扩散迁移,而温度的影响不如压力明显。

(2) Sr 与 Ca 的迁移特性不一致,在超高压接触变质条件下 Sr 与 Ca 将发生分离,因此用 Sr 作微量元素示踪和同位素年代学研究中应关注 Sr 的相对易迁移性。

(3) 超高压接触变质条件下, H_2O 的参与会大大促进各元素的迁移,其影响远远超过同样为地球深部主要流体组份 CO_2 的作用。

本研究得到中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室用光机时支持和荧光实验站黄宇营研究员、何伟研究员的帮助,在此表示感谢!

参考文献 (References)

- LIU Yi-Can, XU Shu-Tong, LI Shu-Guang et al. Science in China D30 (supplement): 99—107 (in Chinese)
(刘贻灿,徐树桐,李曙光等. 中国科学(D), 30(增刊):99—107)
- Van Orman J A, Grove T L, Shimizu N. Contrib Mineral Petrol, 2001, 141: 687—703
- Irifune T, Ringwood A E, Hibberson W O. Earth Planet. Sci. Lett., 1994, 126: 351—368
- LI Shu-Guang, XIAO Yi-Lin. Acta Mineralogica Sinica, 1994, 14: 115—122 (in Chinese)
(李曙光,肖益林. 矿物学报, 1994, 14: 115—122)
- CONG B L, WANG Q. Chines Science Bulletin, 1999, 44: 1127—1141 (in Chinese)
(从柏林,王清晨. 科学通报, 1999, 44: 1127—1141)
- WANG Qing-Chen. Acta Geoscientia Sinica, 2001, 22: 11—16 (in Chinese)
(王清晨. 地球学报, 2001, 22(1): 11—16)
- Rumble D, WANG Q, ZHANG R. Lithos, 2000, 52: 79—98
- ZHANG R Y, Liou J G, CONG L. Journal of Petrology, 1995, 36: 1011—1038
- Katayama I, Parkinson C D, Okamoto K et al. Am Mineral, 2000, 85: 1368—1374

Study on Elemental Mobility in the Process of Ultrahigh-Pressure Metamorphism by SRXRF*

XIAO Wan-Sheng^{1; 1)} WENG Ke-Nan¹ XU Shi-Ping¹
CHEN Jin-Yang¹ HONG Shi-Ming² HAN Yin-Wen³

1 (Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China)

2 (Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

3 (China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract Unique sampling assemblages were designed to investigate elemental mobility of the systems of plagioclase amphibolite-CaCO₃ (-H₂O) on the conditions of ultrahigh pressure contact metamorphism of eclogite phase. The experiments were carried out using multianvil apparatus at pressures of 4.5 and 5.5 GPa and temperatures of 800 and 1100°C for 6 to 16 hours respectively. The columniform samples after ultrahigh pressure contact metamorphism were sliced and polished along the axes. After observed by SEM, the samples were investigated by synchrotron radiation X-ray fluorescence (SRXRF) method. The SRXRF results indicate that the mobility of Ca, Sr and Fe is decreased with increasing pressure, and the effect of temperature is reversed and low than that of pressure. The Sr mobility in the process of ultrahigh pressure metamorphism is faster than that of Ca and Fe which is similar, this means that Sr would separate from Ca. H₂O accelerates greatly the elemental mobility rate, and its effect exceed greatly that of CO₂, which is as such the most important fluid composition in the deep Earth.

Key words ultrahigh-pressure metamorphism, plagioclase amphibolite, marble, H₂O, elemental mobility, SRXRF

* Supported by NSFC(49794043) and Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (KJ CX2-SW-N03)

1) E-mail: wxiao@gig.ac.cn