中子活化法研究唐巴勒蛇绿岩中超镁铁质岩的地球化学特征

杨瑞瑛

(中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室　北京　100049)

摘　要　用预浓集中子活化法测定唐巴勒蛇绿岩中超镁铁质岩中稀土元素(REE)含量,用仪器中子活化法测定其中其他微量元素。依据测定结果分析了超镁铁质岩中稀土元素及其他微量元素的地球化学特征:认为,超镁铁质岩为上地幔经历部分熔融后残留的地幔物质。

关键词　中子活化分析　微量元素　超镁铁质岩

蛇绿岩中超镁铁质岩保留着上地幔物质运动和演化历史。对蛇绿岩中稀土元素(REE)和其他微量元素的地球化学研究,是揭示地幔性质及地球的形成、发展和演化规律必不可少的手段。由于REE具有相对稳定性,作为记录信息载体,不易受后期风化、蚀变和变质等事件影响,所以称它们为"指纹"元素,是一组重要的地球化学信息源[1]。本工作试图利用其REE、过渡金属元素和其他微量元素的丰度和组成以及它们的比值等地球化学信息探索岩石成因。

1　实验部分

1.1　样品的采集

岩石样品采自新疆西准噶尔地区唐巴勒蛇绿岩带,样品为超镁铁质岩,包括方辉橄榄岩(样品编号为T_2、T_4、T_7、T_{10}、T_{11}),二辉橄榄岩(T_8),以及纯橄岩(T_5、T_{12}、T_{13})。从野外采集来的大块样品经逐级缩分后样品量减少到约2g,并保证其具有好的代表性和均匀性。最后用玛瑙研钵将样品制成粒径0.074mm的岩石粉末。

1.2　稀土元素的化学组分离

蛇绿岩中的超镁铁质岩(方辉橄榄岩、二辉橄榄岩、纯橄岩),由于其REE含量很低,远低于1μg/g,而大量的基体元素如Fe、Co、Ni、Cr、Sc、Na、K、Th和U等严重干扰微量REE的测定,为此,采用照射前化学组分离的方法,以达到减少干扰,富集REE的目的。根据文献[2]研制的REE组分离流程,利用三乙醇胺、乙二胺、EDTA和过氧化氢做掩蔽剂,使Fe^{3+}、Ti^{4+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}和Zr^{2+}等离子进入溶液,与$RE(OH)_3$沉淀分离。用6mol/LHCl和热水交替溶解$RE(OH)_3$沉淀,将溶解液通过阳离子交换树脂柱进一步分离纯化得到微量的REE。

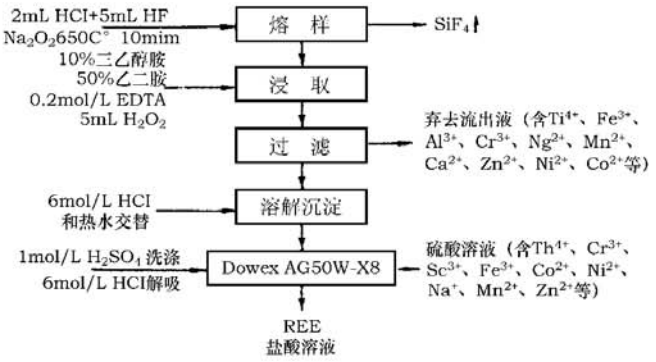


图1　REE化学分离流程图

1.3　样品和标准的制备

分别准确称取400～700mg岩石样品和作为比较标准的超镁铁质岩标准岩石USGS-DTS-1和DZε-1进行化学组分离,将分离后的REE盐酸溶液转移至聚四氟乙烯薄膜上,在红外灯下烘干制靶。

标准为六组自配的液体混合标准溶液。分别移取一定量的标准溶液,滴在Φ8mm的8层滤纸叠上(滤纸为新华牌滤纸,所含微量元素可以忽略),放入硅胶干燥器中干燥数天后制靶。

1.4　照射与测量

将上述包好的样品和标准一并装入铝罐中,置于中国原子能科学研究院重水反应堆中照射,中子注量率为$6\times10^{13}cm^{-2}\cdot s^{-1}$,辐照时间为16h。样品出堆后冷却5～7d进行第一次测量,用Ge(Li)探测器、多道分析器和IBM-386计算机组成的分析系统测定γ谱。用γ谱软件分析程序解谱,用相对比较法计算元素含量。14～20d时进行第二次测量,30d后进行第3次测量。

2　结果

2.1　方法的准确度与精密度

为检验浓集REE组分离中子活化方法的准确度和精密度,对美国地质标准岩石USGS-DTS-1

基金项目:国家重点攻关项目(新疆三零五工程)

(纯橄岩)及国产超镁铁质标准岩石 DZε-1 进行分析(见表 1)。所得结果与文献值[3,4]比较一致。

表 1　超镁铁质标准岩石中的 REE 含量

	岩石 DTS-1		岩石 DZε-1	
	本方法	文献值[3]	本方法	文献值[3]
La	0.0365 ±0.0021	0.0360	0.180 ±0.005	0.190 ±0.02
Ce	0.0399 ±0.0031	0.0390	0.356 ±0.001	0.360 ±0.04
Nd	0.0245 ±0.0019	<0.024	0.153 ±0.006	0.150 ±0.03
Sm	0.0052 ±0.0005	0.005	0.0209 ±0.005	0.019 ±0.002
Eu	0.0015 ±0.0002	0.0011	0.00428 ±0.001	0.0043 ±0.0001
Tb	0.0047 ±0.0006	<0.04	0.00362 ±0.0003	0.0022 ±0.0007
Yb	0.0188 ±0.0011	0.0180	0.0203 ±0.007	0.020 ±0.001
Lu	0.00336 ±0.0002	0.0031	0.0038 ±0.0001	0.0039 ±0.0005

注:平行样品数 n=3

2.2　测定结果

用预浓集中子活化法分别测定方辉橄榄岩(T_2、T_4、T_7、T_{10}、T_{11}),纯橄岩(T_5、T_{12}、T_{13})以及二辉橄榄岩 T_8 中的 REE (La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu),用仪器中子活化法分别测定其中的 Sc、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Hf、Cs、Rb、Sb,它们的相对标准偏差为 ±(2% ~10%)。分析结果列于表 2。

3　讨论

3.1　过渡金属元素的地球化学特征

从表 2 看出,方辉橄榄岩、纯橄岩和二辉橄榄岩的过渡金属元素的丰度均低于球粒陨石值[5]。它们的平均值分别为普通球粒陨石的 0.85、0.69、0.8 倍(Sc);0.67、0.61、0.67 倍(Ti);0.673、0.661、0.594倍(Cr);0.329、0.309、0.329 倍(Mn);0.254、0.227、0.24 倍(Fe);0.169、0.168、0.167 倍(Co);和 0.196、0.178、0.175 倍的 Ni。与原始地幔成分的估算值[6]相比较,Sc、Ti的丰度低于后者,而 Co、Ni、Cr的丰度高于后者。这是由于 Sc、Ti主要存在于单斜辉石矿物中,随着上地幔物质部分熔融程度的增加单斜辉石容纳的 Sc、Ti大量进入熔体,而 Co、Ni、Cr主要富集在残留的矿物橄榄石中,从而使残留体中的 Co、Ni、Cr含量增高。

表 2　超镁铁质岩中微量元素的含量($\mu g \cdot g^{-1}$)

编号	T_2	T_4	T_7	T_{10}	T_{11}	T_5	T_{12}	T_{13}	T_8
岩石			方辉橄榄岩				纯橄岩		二辉橄榄岩
La	0.885	0.0833	0.138	0.183	0.145	0.207	0.125	0.264	0.282
Ce	1.39	0.147	0.215	0.311	0.224	0.366	0.232	0.375	0.507
Nd	0.47	0.0699	0.116	0.15	0.0882	0.15	0.153	0.192	0.252
Sm	0.0768	0.0143	0.0228	0.0359	0.0189	0.038	0.0235	0.0311	0.0478
Eu	0.0224	6.24×10^{-3}	7.27×10^{-3}	6.87×10^{-3}	7.66×10^{-3}	0.0107	4.22×10^{-3}	7.07×10^{-3}	2.24×10^{-2}
Tb	0.0159	2.86×10^{-3}	5.45×10^{-3}	5.33×10^{-3}	3.35×10^{-3}	4.89×10^{-3}	3.15×10^{-3}	5.70×10^{-3}	8.90×10^{-3}
Yb	0.0673	0.019	0.0376	0.0436	0.028	0.0278	0.0143	0.0294	0.0811
Lu	0.0124	0.0033	7.93×10^{-3}	9.43×10^{-3}	6.15×10^{-3}	5.13×10^{-3}	3.35×10^{-3}	6.75×10^{-3}	1.67×10^{-2}
Sc	5.68	4.52	8.30	6.27	7.63	2.54	2.93	5.89	8.17
Ti	539	419	476	432	419	300	419	599	539
Cr	2320	2070	2400	2280	2340	1970	2010	2376	2079
Mn	1006	851	732	713	697	774	697	928	851
Fe	52645	55579	51800	53480	62434	56239	47408	43935	49602
Co	124	93.4	101	94.0	98.0	100	93.4	83.7	94.3
Ni	2565	2130	2240	2180	2520	2360	1880	2500	2110
Zn	36.1	38.1	20.5	28.8	16.5	29.1	44.6	44.6	33.3
Hf	0.009	0.006	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.009	0.009
Cs	0.396	0.659	0.564	0.675	0.58	0.30	0.41	0.70	0.62
Rb	7.65	2.96	3.84	5.83	4.69	3.16	2.32	2.02	3.57
Sb	15.5	14.5	8.69	5.80	3.65	7.35	6.31	12.4	6.34

注:Ti和 Mn 用 X 射线荧光法测定。

3.2　稀土元素的地球化学特征

为揭示岩石形成机制,将岩石(Rock)中 REE 含量与球粒陨石(Chondrite)中 REE 含量[7]之比值 $W_{(Ro)}/W_{(chon)}$ 为纵坐标,以 REE 原子序数排列顺序为横坐标作图,得岩石中 REE 分布模式图(见图 2)。从图 2a 看出:T_2、T_7、T_{10}、T_{12}和 T_{13}具有相似的 U 字形 REE 分布模式,呈现轻稀土(LREE)和重稀土(HREE)富集,而亏损中稀土。它们的 $(La/Yb)_{cn}$ 值分布于 2.42 ~8.7,$(La/Sm)_{cn}$ 值介于3.10 ~7.0,$(Tb/Lu)_{cn}$ 为 0.5 ~0.97,其稀土分布模式类似于阿尔卑斯山橄榄岩[8]。T_4、T_5、T_8 和 T_{11}(图 2b)的 REE 分布模式也为 U 字型曲线,但出现明显的 Eu 正异常,Eu 异常值为1.11 ~1.54,$(La/Yb)_{cn}$ 值分布于 2.30 ~4.94,$(La/Sm)_{cn}$ 值介于 2.32 ~2.54,$(Tb/Yb)_{cn}$ 值为 0.42 ~0.72,它们的 REE 分布模式与世界上典型的蛇绿岩和洋底的变质橄榄岩相似[9]。

3.3　其他微量元素的地球化学特征

Hf、Rb、Cs、Sb,在地幔矿物相中属不相容元素,

其总分配系数 $D_{(固体/液体)} << 1$。当地幔物质部分熔融时,它们大量进入熔体,导致残留地幔物质中其含量的亏损。唐巴勒蛇绿岩的方辉橄榄岩、纯橄岩、二辉橄榄岩中含有非常低的 Hf、Rb、Cs、Sb。表明它们可能是上地幔物质经历了部分熔融后的残留物。

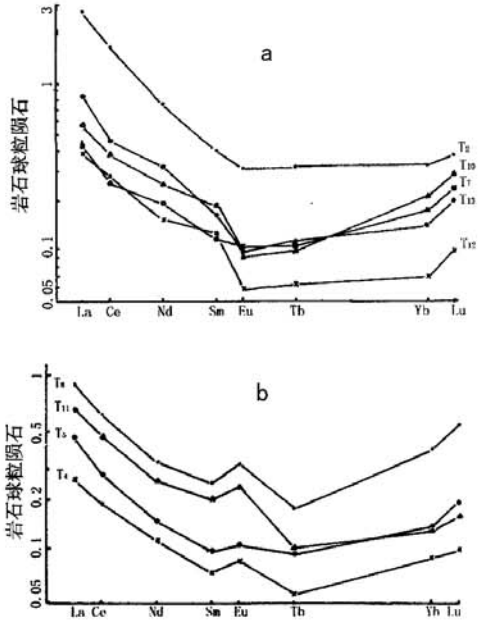


图 2　球粒陨石标准化的 REE 分布模式

3.4　岩石成因的探讨

唐巴勒超镁铁质岩(T_2、T_7、T_{10}、T_{12}、T_{13})具有低的 REE 含量,其 REE 分布模式为典型的 U 字型,轻稀土变化较大,而重稀土则比较接近。这些特点与世界典型地区的阿尔卑斯山型橄榄岩是一致的。它们的过渡金属元素含量与原始地幔中的比较,亏损了不相容元素 Ti 和适度相容元素 Sc,而富集了相容元素 Co、Cr、Ni,微量元素地球化学特征表明,此种岩石应为上地幔物质经历了部分熔融后的残留物[10]。样品 T_4、T_5、T_8、和 T_{11},其 REE 分布模式也为 U 字型,但存在明显的 Eu 正异常。U 字型的分配形式可能是由于岩石形成经历了地幔物质部分熔融,使 REE 强烈亏损,但后期又遭受到交代蚀变作用引起 LREE 的富集。这反映了有一个非常复杂的蚀变,交代和变质的过程迭加在它们的火成历史上。REE 分布模式中 Eu 正异常的出现可以用岩石蛇纹石化过程中 Eu 优先活动性给予解释[8,9]。

4　结论

依据上述唐巴勒方辉橄榄岩、纯橄岩和二辉橄榄岩中过渡金属元素、稀土元素及其他微量元素的地球化学特征,它们应为上地幔物质经历部分熔融作用后的残余地幔。

参考文献

1　杨瑞瑛. 核分析技术与地球科学 [J],现代仪器,2002,(6):1~8
2　杨瑞瑛. 白马辉. 长岩单矿物中稀土元素的中子活化分析和地球化学特征 [J],核化学与放射化学,1996,18(3):140~145
3　Flanagan F.J. Values for / internation / geochemical reference samples [J]. Geochim, Cosmochim Acta, 1973, 37:1189~1199
4　陈保观,袁玲,方朝萌. 用 Ge(Li) γ谱仪和组分分离相结合的方法对两个岩石标准参考物质 DZε-1、DZε-2 的多元素中子活化分析 [J],岩石矿物及测试,1983,2(3):219~214
5　Mason B. Handbook of elemental abundances in meteorites M]. New York:Gordon and Breach,1971
6　Jogoutz E, Palme H, Baddenhausen H, et al. The abundance of majon, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitire ultramafvc nodules [J]. Geochim Cosmochim Acta. 1979, 20: 2031~2050
7　Langmuir CH, Bender JF. Bence AE, et al. Petrogenesis of basalts from the famous area. Mid-Atlantic [J]. Earth Planer Sci Lett, 1977, 36:133~143
8　邓万明,杨瑞瑛,黄忠祥. 藏北基性和超基性深成岩的微量元素特征 [J],岩石学研究,1985,6:47~58
9　Coleman RG. Ophiolites - Ancient oceanic lithospherem. Springer-Veriag Betlin Heidelberg. New York. 1977
10　杨瑞瑛,贾秀琴,张海珠. 中子活化法研究中祁连清水沟蛇绿岩中稀土元素的地球化学特征 [J],同位素,2006,19(2):65~69

Geochemical characteristics of ultramafic rocks from Tangbale ophiolite of Western Junggar Xinjiang by NAA

Yang Ruiying

(Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract　The contents of REE in ultramafic rocks from Tanbale ophiolite are determined by preconcentration neutron activation analysis, contents of others trace elements in them are measured by instrument neutron activation analysis. According to geochemical characteristics of REE and others trace elements, indicating that ultramafic rocks are refiactory residue left after partial melting of the upper mantle.

Key words　Neutron activation analysis　Trace element　Ultramafic rock