

中国东部地幔岩中的硫化物成分*

Sulfide Assemblages in Mantle Xenoliths of East China

徐九华¹ 谢玉玲¹ 储雪蕾² 邹一民¹ 胡健民³

(1 北京科技大学, 北京 100083; 2 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100101;

3 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081)

Xu Jiuhua¹, Xie Yuling¹, Chu Xuelei², Zou Yimin¹ and Hu Jianmin³

(1 University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3 Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geosciences, Beijing 100081, China)

摘 要 中国东部超镁铁质地幔岩捕虏体中的硫化物以孤立的早期颗粒、流体-熔体包裹体和裂隙充填物产出。成分上为 Fe-Ni-Cu-S 体系的各种矿物, 主要有不同 Ni/Fe 比值的单硫化物固溶体 (MSS)、磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿。次要硫化物矿物有方黄铜矿、硫铜铁矿等。从孤立颗粒、硫化物包裹体至裂隙充填物, 矿物成分由磁黄铁矿、不同 Ni/Fe 比值的 MSS 向镍黄铁矿成分变化, 硫化物的 Ni/Fe、(Fe+Ni+Co)/S 逐渐增加。不同地区地幔岩中硫化物的主要成分 S、Fe、Ni、Cu 含量有差别。硫化物的化学成分与寄主地幔岩中橄榄石和辉石的相对含量有关, 与源区的微量元素背景值、深度和 S 逸度等条件也有关。

关键词 地幔岩 硫化物 包裹体 Fe-Ni-Cu-S 体系 中国东部

新生代玄武质火山岩中的地幔岩捕虏体存在的硫化物包裹体和以其它形式存在的硫化物相, 是研究地幔部分熔融、地幔交代作用和地幔流体成矿作用的重要窗口之一 (Roedder, 1984; Anderson et al., 1987; Lorand, 1989; Szabo 和 Bodnar, 1995; Shaw, 1997)。我国近年来对东部地幔岩的硫化物研究也取得了一系列重要成果 (黄婉康和 Basu, 1987; 刘若新等, 1993; 徐九华和储雪蕾等, 1998, 1999; Guo et al., 1999)。本文结合吉林长白山、海南—雷州等地区的最新研究成果, 总结中国东部地幔硫化物的特征, 以期对研究地球深部的地质作用、地幔流体成岩成矿作用提供有意义的信息。

1 地幔岩样品特征与硫化物产状

地幔岩样品主要为产于新生代玄武岩质火山岩中的尖晶石二辉橄榄岩捕虏体, 部分为橄榄辉石岩。地幔矿物中硫化物按产出特征可分为 3 类: (1) 孤立分布的早期硫化物颗粒, 粒径为 10~100 μm 。在辉石中较常见, 橄榄石中偶见; (2) 流体-熔体包裹体中的硫化物, 粒径一般为 2~10 μm , 按相态有 3 种基本类型: ① 单相硫化物包裹体, 浑圆—长圆状或蠕虫状, 呈串珠状或束状分布; ② 硫化物-熔体包裹体, 由硫化物和硅酸盐熔体 (玻璃) 两相组成, 与岩浆熔体包裹体一起成群分布; ③ 硫化物-CO₂-熔体包裹体, 偶见, 与 CO₂-熔体包裹体伴生。 (3) 裂隙充填物, 产于橄榄石、辉石等矿物晶粒边界、次生裂隙中或在海绵状玻璃质中呈不混溶产物。粒径自几至几十微米不等。

2 硫化物相的矿物成分特征

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 49972031)

第一作者简介 徐九华, 男, 1951 年生, 教授, 博士, 主要从事矿床学和流体包裹体研究。

2.1 硫化物相的矿物种类

地幔岩硫化物相主要由 S-Fe-Ni-Cu 体系的各种矿物组成。

(1) 单硫化物固溶体 (MSS, $[\text{Fe}, \text{Ni}]_{1-x}\text{S}$)：指具有不同 Ni/Fe 比值，成分为 $[\text{Fe}, \text{Ni}]_{1-x}\text{S}$ 的硫化物。Kullerud (1969) 的实验相图表明在 500~1100°C 的温度范围内，Fe-Ni-Cu-S 体系熔体内存在一个均匀的稳定固相，即 MSS。随着温度降低，MSS 的 Ni 含量逐渐增加，且在 Fe-Ni-S 系投影图中的稳定区域逐渐变窄。中国东部地幔矿物中的硫化物包裹体的成分主要以 MSS 为主，其金属与硫的原子比 (M/S) 小于 1。

(2) 磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S)：在大于 800°C 的上地幔 *P-t* 条件下稳定存在，常以孤立颗粒形式产出于地幔岩辉石中。吉林长白山地区的样品中，磁黄铁矿均出现在早期孤立颗粒中，Ni/Fe (atom 比) 为 0.01~0.22，(Ni+Fe)/S 为 0.88~0.94 (表 1)。硫化物包裹体中含 Ni 较低的 MSS，也可看作是富 Ni 磁黄铁矿。雷琼地区的样品中，这些 MSS 的 Ni/Fe (atom 比) 为 0.29~0.45，(Ni+Fe)/S 为 0.85~0.98，相当于富 Ni 磁黄铁矿成分。在吉林汪清样品中发现磁黄铁矿与方黄铜矿 (CuFe_2S_3) 连生共存于早期颗粒中。

表 1 中国东部地幔岩中硫化物相成分特征

地区(测点数)	磁黄铁矿		单硫化物固溶体		镍黄铁矿		其它硫化物种类
	Ni/Fe	(Ni+Fe)/S	Ni/Fe	(Ni+Fe)/S	Ni/Fe	(Ni+Fe)/S	
吉林长白山地区(44)	0.01~0.22	0.88~0.94	0.34~0.45	0.93~0.94	0.47~1.99	1.01~1.28	Cp, Cb, Tal
汉诺坝地区(14)	0.03~0.14				0.24~1.49	0.94~1.15	Cp
江苏六合(34)	0.14~0.19	0.88~0.99	0.76~0.83	0.97~0.98	0.70~2.26	1.01~1.37	Cp, Mil,
浙江新昌(15)	0.17	0.91	0.40~0.63	0.88~0.94	0.92~1.83	1.06~1.25	
广东麒麟(56)	0.05~0.48	0.83~0.96	0.10~1.80	0.76~1.04	0.78~2.02	1.04~1.11	Cp,Cb,Mil, Bn, Hel
雷琼地区(36)			0.25~0.83	0.85~1.38	0.30~1.38	1.01~1.22	Cp, Cb, Py

注：Ni/Fe、(Ni+Fe)/S 为原子比；广东麒麟地区据 Guo 等(1999)的二辉橄岩部分，未计辉石岩的；其余资料据本文；Cp—黄铜矿，Cb—方黄铜矿，Tal—硫铜铁矿，Mil—针镍矿，Bn—斑铜矿，Hel—赫硫镍矿，Py—黄铁矿。

(3) 镍黄铁矿 ($[\text{Fe}, \text{Ni}]_9\text{S}_8$)：主要赋存于包裹体和裂隙中。裂隙镍黄铁矿的 Ni/Fe (atom 比) 一般大于包裹体中的，如长白山地区分别为 0.75~1.99 和 0.47~1.83。吉林汪清的样品中，发现早期硫化物颗粒的中心为磁黄铁矿，其 Ni/Fe 为 0.05，(Ni+Fe)/S 为 0.88；而边缘为镍黄铁矿，其 Ni/Fe 为 1.02，(Ni+Fe)/S 为 1.17。这种现象也可在铜镍硫化物矿床中见到，它们是固溶体分离的结果。

(4) 黄铜矿 (CuFeS_2)：多出现在硫化物包裹体中，偶见于微裂隙内。实验表明，600°C 以上 MSS 可容纳 2% 的 Cu，温度下降 Cu 浓度较高时可通过固溶体分解产生镍黄铁矿和黄铜矿。因此，Cu 在早期硫化物颗粒中被混溶在磁黄铁矿或 MSS 中。在吉林辉南，曾发现有 Cu:Ni:Fe:S=1:1:1.7:3.3 的富 Cu 的 MSS 颗粒。

(5) 其它硫化物；方黄铜矿 (CuFe_2S_3) 是高温产物，温度下降时多分解为磁黄铁矿和黄铜矿。主要发现于早期硫化物颗粒 (长白山地区) 中，其次在一些硫化物包裹体中 (雷琼地区、麒麟地区)。硫铜铁矿 ($\text{Cu}_9(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{S}_{16}$) 也见于长白山地区样品的硫化物包裹体中，其 Cu/Fe 大于 1 (为 1.05~2.17)，而黄铜矿的 Cu/Fe 则小于 1。方黄铜矿和硫铜铁矿均含一定量的 Ni 和 Zn。Guo 等报道在麒麟地区样品中见有斑铜矿存在于包裹体中 (Guo et al., 1999)。针镍矿 (NiS) 和赫硫镍矿 (Ni_3S_2) 产于地幔矿物粒间或裂隙中，形成较晚。在福建龙海等地样品中，裂隙硫化物全由赫硫镍矿、紫硫镍矿 FeNi_2S_4 及斜方硫镍矿 $(\text{Ni}, \text{Fe})_7\text{S}_6$ 组成。

2.2 不同产状的硫化物成分特征

表 2 不同产状铁镍硫化物的成分演化特征

地区 (样品数)	硫化物 Ni/Fe (原子比)			硫化物 (Fe+Ni+Co)/S (原子比)		
	早期颗粒	包裹体	裂隙中	早期颗粒	包裹体	裂隙中
长白山 (44)	0.29	0.78	1.09	1.00	1.13	1.15
海南—雷州 (36)	0.48	0.49	0.70	1.16	0.89	0.96
江苏六合 (34)		0.98	1.92		1.10	1.19
广东麒麟 (56)		0.66	1.47		0.99	1.06
汉诺坝 (14)		0.59	0.97		1.01	1.10

不同产状的硫化物相成分有较大差异。早期硫化物颗粒的矿物成分主要为磁黄铁矿和贫 Ni 的 MSS, 并见有方黄铜矿。硫化物包裹体的成分主要为富 Ni 的 MSS 和镍黄铁矿, 其次有黄铜矿、硫铜铁矿等, 偶见斑铜矿、黄铁矿。裂隙中硫化物主要为 Ni/Fe 较高的镍黄铁矿, 也有针镍矿、赫硫镍矿、紫硫镍矿及斜方硫镍矿等富 Ni 矿物, 偶见有黄铜矿、黄铁矿等。总的来看, 硫化物的 Ni/Fe 由早期颗粒、包裹体至裂隙充填物逐渐增加 (表 2), $(\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Co})/\text{S}$ 一般也增加。

3 硫化物成分与寄主地幔岩

3.1 不同地区硫化物成分的差别

不同地区 S、Fe、Ni、Cu 平均值在三元系相图上的投影 (图 1) 表明各地区的 S 含量差别不太大。但是不同地区的 Fe、Ni 含量差别较大, 江苏六合地区 Fe 低而 Ni 高, 雷琼地区则相反。在 S-Fe-Ni 三元投影图中, 不同地区 Fe 含量由高至低的变化顺序依次为 West Eifel、雷琼、Nograd-Gomor、新昌、长白山、麒麟、汉诺坝、六合; 而 Ni 含量变化由高至低的顺序相反, 依次为六合、汉诺坝、麒麟、长白山、新昌、Nograd-Gomor、雷琼、West Eifel。这一特征主要取决于铁镍硫化物中磁黄铁矿、镍黄铁矿及不同 Ni/Fe 之 MSS 的相对含量。其原因除了与上述硫化物相的产出特征——早期颗粒、硫化物包裹体和裂隙硫化物的相对含量有关以外, 还与硫化物的寄主矿物 (或寄主岩石)——橄榄石和辉石的相对含量有关。

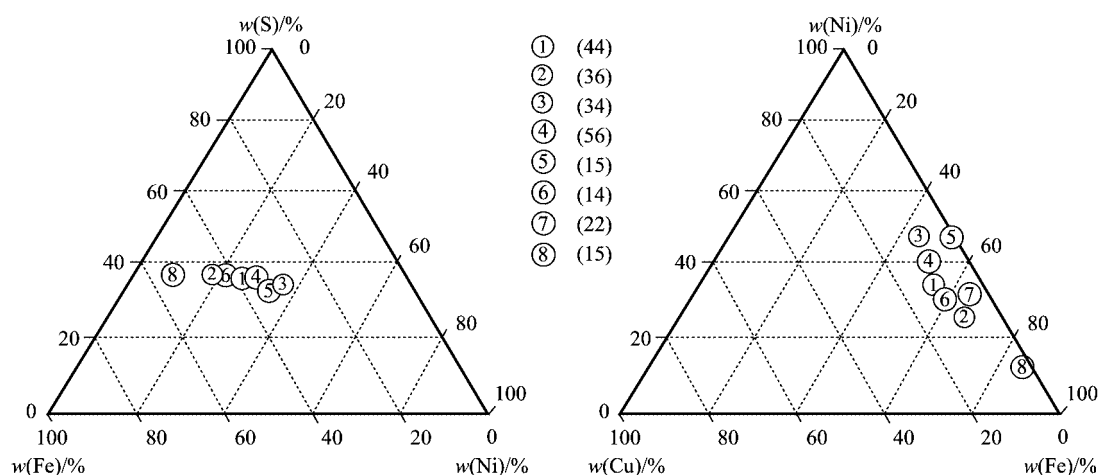


图 1 不同地区地幔矿物中 S-Fe-Ni-Cu 系硫化物的成分三角图

(括号内为样品测点数)

①—林长白山地区; ②—海南—雷州半岛; ③—江苏六合; ④—广东麒麟 (Guo 等, 1999); ⑤—汉诺坝地区; ⑥—浙江新昌地区;

⑦—匈牙利/捷克 Nograd-Gomor (Szabo et al., 1995); ⑧—德国 West Eifel (Shaw, 1997)

3.2 硫化物成分与寄主地幔岩关系

Shaw (1997) 和 Guo 等 (1999) 的 EPMA 分析结果表明, 二辉橄榄岩样品中的硫化物主要为 MSS, 其次为镍黄铁矿; 而单斜辉石岩、二辉岩样品中的几乎全为磁黄铁矿。汉诺坝、新昌等地硫化物包裹体的 Ni/Fe 与寄主地幔岩的橄榄石含量有关 (徐九华等, 1999), 从二辉橄榄岩、橄榄辉石岩、辉石岩或辉石巨晶 Ni/Fe 比值逐渐降低。长白山地区和雷琼地区的样品, $\text{Ni}/\text{Fe} < 0.2$ 的磁黄铁矿主要存在于辉石中。由于橄榄石在熔体中先于辉石结晶, Ni 在岩浆结晶分异早期伴随 Mg 优先进入了橄榄石晶格, 使得残余熔体相对贫 Ni 形成了上地幔压-温条件下的稳定矿物——磁黄铁矿, 尔后被辉石捕获。但是, Ni 又具有强亲硫性, 当上地幔流体中挥发分和硫逸度增加时, 可夺取硅酸盐矿物中 Ni、Cu 等亲硫元素, 形成富 Ni、Cu 的流体-熔体, 所以在包裹体和裂隙中硫化物以富镍 MSS 和镍黄铁矿为主, 且常见黄铜矿。

3.3 硫化物成分与源区地质特征

二辉橄榄岩中硫化物的成分特征与地幔岩源区的微量元素背景值、温度压力和 S 逸度等条件有关。据鄂莫岚、赵大升资料(1987)进行计算,六合和长白山地区尖晶石二辉橄榄岩等地幔岩形成的平均压力分别为 2507 MPa 和 2499 MPa,而雷琼和麒麟地区的则较低,分别为 1950 MPa 和 1728 MPa。根据地幔捕虏体岩石化学资料,长白山地区和六合地区的 $\text{NiO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$ 分别为 0.033 和 0.028 (表 3),而雷琼-麒麟地区的较低,为 0.019。又根据地幔岩中硫化物 EPMA 的 S 分析结果,前两个地区较低,为 33.46%和 34.1%;而后者较高,为 36.12%和 35.5%。由地球化学资料可知,从下地幔、上地幔到地壳, S 丰度由 100×10^{-6} 、 150×10^{-6} 增加至 400×10^{-6} 。故可推测,较深地幔源区的 S 逸度低于较浅地幔源区的。因此,长白山地区、六合地区出现较多的镍黄铁矿和富 Ni 的 MSS,可能与地幔源区较低的 S 逸度和较高的 $\text{NiO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$ 有关;而雷琼地区地幔岩中出现较多的磁黄铁矿,与源区较高的 S 逸度和岩石中较低的 $\text{NiO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$ 有关。从北到南,中国东部地幔岩 $\text{NiO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$ 与源区深度(压力)总体来讲是减小的,而其中硫化物的平均 S 含量则总体上是增加的(表 3)。

表 3 不同地区地幔岩某些地质特征比较

地幔岩特征	长白山	汉诺坝	江苏六合	浙江	福建	广东麒麟	雷琼	资料来源
$\text{NiO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$	0.033(19)	0.034(21)	0.028(3)	0.027(12)	0.025(24)	0.0196(10)		据鄂莫岚等
$p_{\text{平均}}/\text{MPa}$	2499	/	2507	1910	2191	1728	1950	(1987)整理
$w(\text{S})/\%$	34.1(44)	34.7(15)	33.46(34)	35.1(14)		35.50(56)	36.12(36)	本文

注：括号内为样品数。

致 谢 本文野外调查研究得到中国地震局地质研究所樊祺诚研究员、林传勇研究员、史兰斌研究员,中国科学院广州地球化学研究所徐义刚研究员,福州大学汤德平教授,中国科技大学陈道公教授、夏群科博士,海南地质调查院丁式江博士、吴丰元高级工程师的热情帮助。电子探针测试得到中国地质大学李树岩教授等大力支持。在此一并致谢。

参 考 文 献

- 鄂莫岚, 赵大升. 1987. 中国东部新生代玄武岩及深源岩石包体[M]. 北京: 科学出版社.
- 黄婉康, Basu A R. 1987. 辉石巨晶中的硫化物及其成因[J]. 矿物学报, 7(2): 121~127.
- 刘若新, 樊祺诚, 林卓然, 等. 1993. 地幔流体包裹体中多种固相充填物的发现及其意义[J]. 科学通报, 38(23): 2177~2180.
- 徐九华, 储雪雷, 谢玉玲, 等. 1999. 浙江新昌地幔岩捕虏体中的硫化物包裹体初步研究[J]. 地质论评, 45(6), 640~645.
- 徐九华, 储雪雷, 邹一民, 等. 1998. 汉诺坝地幔捕虏体中的硫化物包裹体[J]. 科学通报, 43(13), 1438~1442.
- Anderson T, Griffin W L, O'Reilly S Y. 1987. Primary sulphide melt inclusions in mantle-derived megacrysts[J]. Lithos, 20: 279~294.
- Guo J, Griffin W, O'reilly S Y. 1999. Geochemistry and origin of sulfide minerals in mantle xenoliths: Qilin, Southeastern China[J]. Jour. Petrol. 40(7): 1125~1149.
- Kullerud G, Yund R A, Moh G H. 1969. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S system: in Magmatic Ore Deposits (H. D. Wilson, ed.)[J]. Econ. Geol. Monogr. 4: 323~343.
- Lorand J P. 1989. Sulfide petrology of spinel and garnet pyroenite layers from mantle-derived spinel lherzolite massifs of Ariege, northeastern Pyrenees, France[J]. J Petrol, 30: 987~1015.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusion: Reviews in Mineralogy [M], v.12. Mineral. Soc. Am. 644p.
- Shaw C J S. 1997. Origin of sulfide blebs in variably metasomatized mantle xenoliths, quaternary West Eifel volcanic field, Germany[J]. Canadian Mineralogist, 35: 1453~1463.
- Szabo C, Bodnar R J. 1995. Chemistry and origin of mantle sulfides in spinel peridotite xenoliths from alkaline basaltic lavas, Nograd-Gomor volcanic field, northern Hungary and southern Slovakia[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 3917~3927.