

# 定量确定中国大陆科学钻探工程主孔榴辉岩磷灰石中出溶体的组成: 扫描电镜能谱分析(EDS)的应用

陈方远, 曾令森, 梁凤华

中国地质科学院地质研究所国土资源部大陆动力学重点实验室, 北京, 100037

**内容提要:** 在不同类型变质岩和超基性岩的造岩矿物(如橄榄石、石榴子石、绿辉石等)中都发现了大小不一的固态出溶体。对大小仅为几个微米的出溶体, 利用常规方法, 电子探针、拉曼光谱等很难定量地确定它们的化学组分, 严重地限制了对这些出溶体的地球化学动力学意义的认识。在最近的一系列研究中, 发现榴辉岩中磷灰石含大量的出溶体, 这些出溶体是平行于磷灰石C轴出溶的含铁、铜、铅等元素的硫化物。采用扫描电镜能谱分析(EDS)的点分析和线扫描技术, 确定出溶体的主要组成元素, 然后通过扣除磷灰石对所分析出溶体的贡献, 能较准确地确定这些出溶体的化学组分, 主要为FeS和FeS<sub>2</sub>。这些实验结果表明, 利用扫描电镜的能谱分析(EDS)技术, 通过点分析和线扫描, 能够较精确地测量与母矿物之间化学成分差异较大的出溶体的化学组成。本文所提出的处理方法也适用于电子探针。

**关键词:** 磷灰石; 扫描电镜; 能谱分析; 出溶体

最近十几年来, 矿物化学测试技术有突飞猛进的发展, 在测试精度、测试对象的尺寸、测试原位化等方面都有长足的进步。如LA-ICPMS追求原位高精度的地球化学分析, SMS在测试矿物的尺度方面有明显的优势。但LA-ICPMS和电子探针的测试的光斑往往大于10 μm, 很难进行直接定量分析许多重要矿物中出溶体的化学组成。在超高压变质岩和超基性岩的研究中, 主要造岩矿物(如橄榄石、石榴子石、绿辉石等)和副矿物(如磷灰石、金红石等)中都发现了不同类型的固态出溶条纹、出溶棒等(Zhang and Liu, 1999; 陈晶等, 2003; 许志琴等, 2003; Yang et al., 2005)。在大多数情况下, 这些出溶体的尺度为几个微米, 利用上述技术很难进行定量化学分析。严重地阻碍了对这些出溶体的形成条件、形成机制及所代表的构造过程的意义的认识。

在本文中, 以磷灰石中固态出溶体的分析为例, 来阐明采用扫描电镜的能谱分析(EDS)的点分析和线扫描技术, 通过扣除磷灰石的贡献, 能较准确地确定这些出溶体的化学组分。这种定量分析为深化理解在大陆或大洋地壳物质俯冲和折返过程中磷灰石的物理和化学响应提供必要的前提数据。

## 1 样品描述

所研究样品产自苏鲁超高压变质带中国大陆科学钻探(CCSDB)主孔中, 采样深度约为530~540 m, 属于含金红石榴辉岩岩性—构造单元。根据全岩化学组成, 这些样品属于高Ti型榴辉岩, SiO<sub>2</sub>含量很低(<45%), TiO<sub>2</sub>含量很高(3%~6%), CaO和TFeO含量高, 原岩相当于玄武岩、苦橄岩或安山质玄武岩(张泽明等, 2004)。样品的主要矿物组成是石榴子石、绿辉石和磷灰石, 还有少量的金红石和钛铁矿, 其中金红石可以作为包裹体存在于其他矿物中, 也可以以粒间颗粒形式存在于石榴子石、绿辉石等矿物之间, 部分具有钛铁矿退化边(图1)。

含出溶体磷灰石的产状有: 完全包裹在新鲜的石榴子石或绿辉石内部; 位于石榴子石和绿辉石的颗粒之间; 完全被后成合晶包裹, 具有溶蚀现象(图1)。后成合晶为石榴子石或绿辉石退变的产物。这些结构和共生关系表明, 尽管所研究的榴辉岩经历了强烈的后期退变质作用, 磷灰石还是稳定存在, 与石榴子石和绿辉石共生, 为峰期变质矿物或超高压变质前的矿物, 而不是由于后期热液交代作用或退变质作用过程中形成的。这些观测结果与在

注: 本为国家重点基础研究发展规划“973”项目(编号2003CB716504)和中国地质科学院重点开放实验室专项资金(KL05-3)资助成果。

收稿日期: 2006-08-12; 改回日期: 2006-09-13; 责任编辑: 周健。

作者简介: 陈方远, 男, 高级工程师, 从事SEM、EBSD的测试分析研究。通讯作者: 曾令森, lzeng@ccsdb.org.cn。

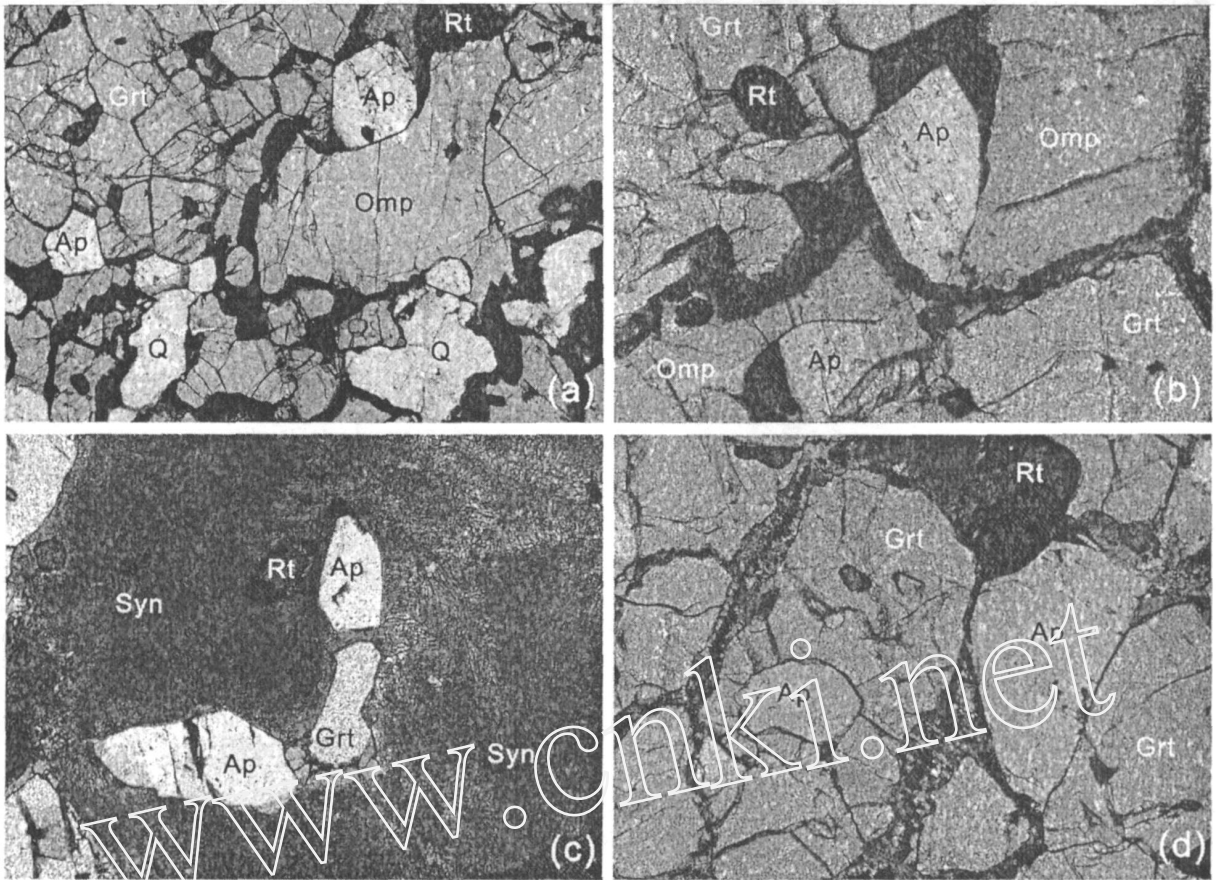


图 1 中国大陆科学钻探 (CCSD) 主孔 530~ 540 m 含出溶体的磷灰石产状 (正交偏光显微图像)

Fig 1 Occurrences of ex solution-bearing apatites in the 530~ 540 m eclogites from the main borehole of the Chinese Continental Drilling (CCSD) Project (plane polarized light)

(a) 一金红石榴辉岩中磷灰石与石榴子石和绿辉石共生; (b) 一粒间磷灰石; (c) 一位于后成合晶中的磷灰石; (d) 一完全包裹在石榴子石中的磷灰石; 磷灰石晶体中都发育有针柱状出溶晶; Grt—石榴子石; Rt—金红石; Ap—磷灰石; Omp—绿辉石; Q—石英; Syn—后成合晶  
 (a)—Apatite coexists with garnet and omphacite; (b)—interstitial apatite; (c)—apatites enclosed with symplectites; (d)—apatite as an inclusion within garnet; All apatites contain ex solution lamellae; Grt—garnet; Rt—rutile; Ap—apatite; Omp—omphacite; Q—quartz; Syn—symplectite

荣成 (梁凤华等, 2006; Zeng et al, 2006)、青龙山 (陈晶等, 2006) 及三清阁 (朱永峰等, 2005; Zeng et al, 2006) 的结果一致。但这些研究都只进行了 EDS 的能谱线扫描分析, 定性确定了出溶体可能为含铁、铜的硫化物。

## 2 分析方法

所使用的仪器型号为日本电子 JEOL JSM-5610LV, 工作时的加速电压为 20 kV, 聚焦距离为 20 mm, X 光能谱仪为英国牛津公司 NCA 系统, 用 Co 纯金属优化能谱系统, 用背散射电子图像 (BSE) 进行矿物观察和 EDS 进行矿物化学成分分析, BSE 图像可以很好地显示磷灰石和出溶体的表面和内部结构特征。

分析时所用的束斑大小为 40 nm ±, 分析区域

空间分辨率为 4 μm ±, 在多数情况下, 还是远大于出溶体的尺度, 因此点分析结果同时包含了磷灰石和出溶体的贡献, 对于某一分析元素  $C_i$ , 应满足以下关系:

$$C_i = X_{Ap} C_i^{Ap} + X_{Ex} C_i^{Ex} \tag{1}$$

其中,  $C_i$ 、 $C_i^{Ap}$  和  $C_i^{Ex}$  分别为测定元素  $i$  在测量域、磷灰石和出溶体中的浓度,  $X_{Ap}$  和  $X_{Ex}$  分别为磷灰石和出溶体对测量域的贡献,  $X_{Ap} + X_{Ex} = 1$ 。EDS 线扫描结果 (图 2) 表明 P 和 Ca 不是出溶体的组分, 所测量域的 P 和 Ca 都来自于磷灰石。因此, 可以通过计算磷灰石对测量域的 P 和 Ca 的贡献程度, 扣除磷灰石对测量域的影响, 最终得到出溶体的化学组成。磷灰石对测量域的 P 和 Ca 的贡献程度,  $X_{Ap}^P$  和  $X_{Ap}^{Ca}$  分别由下述公式来计算:

$$X_{Ap}^P = C_P / C_P^{Ap} \tag{2}$$

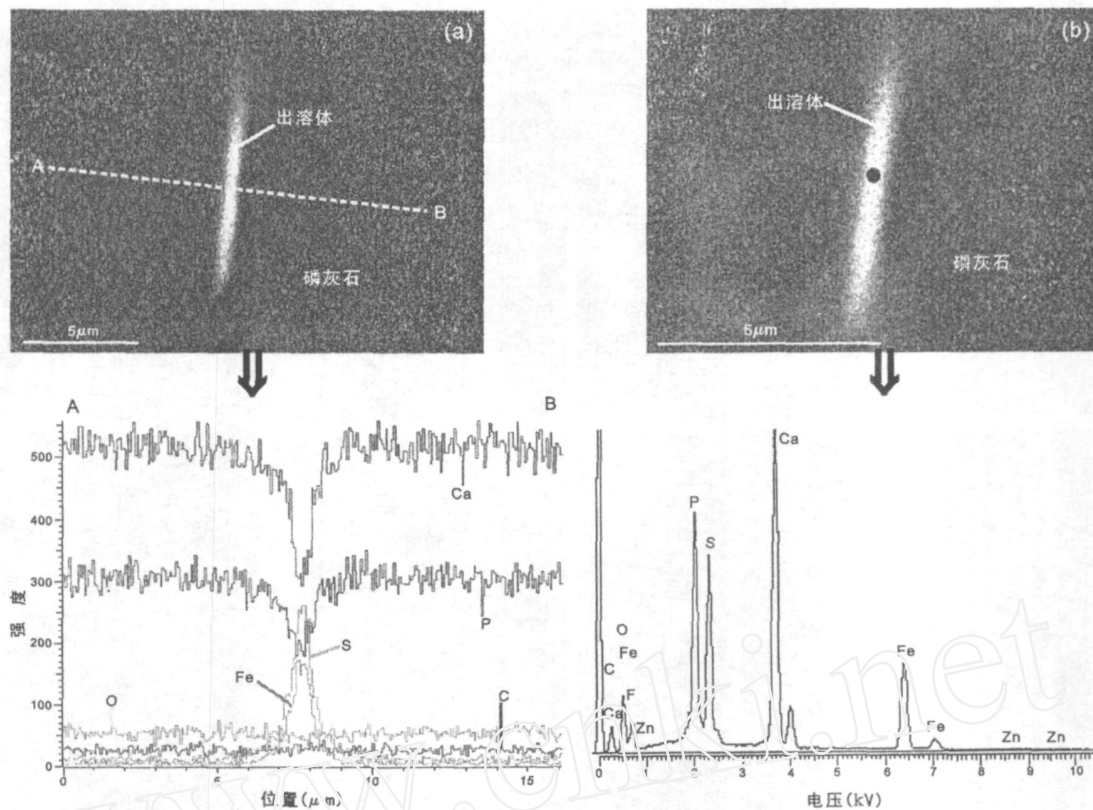


图 2 榴辉岩中磷灰石内出溶晶体的能谱线扫描分析结果

Fig 2 EDS line scan results on the solid exsolution lamellae in the ecbgitic apatite showing that exsolution lamellae consist primarily of Fe and S

(a)—能谱线扫描结果; (b)—能谱的能量分布图; 出溶体的主要元素成分为 Fe 和 S

(a)—EDS line scan spectrum; (b)—energy spectrum

$$X_{Ap}^{Ca} = C_{Ca} / C_{Ca}^{Ap} \quad (3)$$

其中  $C_{P}^{Ap}$  和  $C_{Ca}^{Ap}$  分别为 P 和 Ca 在不含出溶体的磷灰石中的含量。计算结果见表 1, 它们之间的关系见图 3。从图 3 中可以看出, 在测量误差内,  $X_{Ap}^P$  和  $X_{Ap}^{Ca}$  基

本上遵循 1:1 的关系。为保证完全扣除磷灰石对出溶体组分的影响, 选取  $X_{Ap}^P$  和  $X_{Ap}^{Ca}$  之间较大值来计算  $X_{Ex}$ , 即  $X_{Ex} = 1 - \text{Max}(\text{in}(X_{Ap}^P, X_{Ap}^{Ca}))$ 。最终的出溶体的成分由下述公式来计算:

表 1 通过 EDS 分析测试的不含出溶体磷灰石域及其中出溶体域的化学组成 (%)

Table 1 EDS measured chemical compositions (%) of spots in apatite free of exsolution and solid exsolution lamellae

分析点	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	FeO	CuO	PbO	Sum	X <sub>Ap</sub> <sup>P</sup>	X <sub>Ap</sub> <sup>Ca</sup>
Ex1-1	32.95	44.52	10.52	9.58		0.07	97.64	0.8025	0.7983
Ex1-2	35.90	48.47	7.61	6.35			98.33	0.8743	0.8691
Ex1-3	35.76	46.94	7.80	7.35		0.27	98.12	0.8709	0.8417
Ex1-4	32.07	42.49	11.93	10.89		0.26	97.64	0.7811	0.7619
Ex1-5	34.21	45.27	11.94	5.94	0.20	0.63	98.19	0.8332	0.8117
Ex1-6	35.41	47.61	8.20	6.65	0.12	0.33	98.32	0.8624	0.8537
Host-1	41.06	55.77		0.18			97.01		
Ex2-1	20.81	28.41	34.10	16.68			100.00	0.5071	0.5093
Host-2	41.04	55.78					96.82		
Ex3-1	20.81	28.41	34.10	16.68			100.00	0.5071	0.5093
Host-3	41.04	55.78					96.82		
Ex4-1	14.83	19.25	34.82	31.10			100.00	0.3607	0.3420
Ex4-2	17.14	22.95	30.77	28.15			99.01	0.4169	0.4077
Host-4	41.11	56.29					97.40		

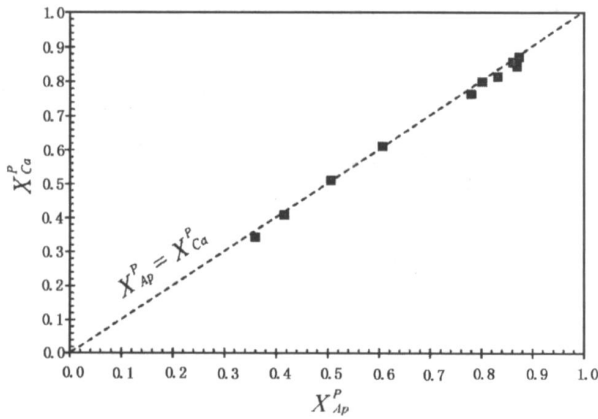


图 3 磷灰石对所分析出溶体的 P ( $X_{Ap}^P$ ) 和 Ca ( $X_{Ca}^{Ca}$ ) 的贡献的关系

Fig 3 Relationship between contribution of apatite to P and Ca contents in a measured exsolution lamella

$$C_i^{ex} = (C_i - X_{Ap} C_i^{Ap}) / (1 - X_{Ap}) \quad (4)$$

### 3 出溶体矿物化学成分

根据上述程序重新计算, 得到磷灰石中固溶体矿物化学组成(表2)。按氧化物计算, 这些出溶体的  $SO_3$  和  $FeO$  变化较大, 分别为 50.58% ~ 68.85% 和 31.75% ~ 47.78%。个别出溶体含  $PbO$  (0.35% ~ 3.37%) 和  $CuO$  (0.78% ~ 1.07%)。折算成摩尔数, 出溶体分别含 0.63~ 0.86 摩尔 S 和 0.43~ 0.66 摩尔 Fe, S/(Fe+ Cu+ Pb) 摩尔比值为 0.94~ 2.00。在所测得 10 个出溶体中, 7 个具有 S/(Fe+ Cu+ Pb) 摩尔比接近于 1.00, 分子式为  $FeS$ ; 2 个接近于 2.0, 分子式为  $FeS_2$ ; 另一个为 1.69, 靠近 1.50, 分子式可能为  $Fe_2S_3$ , 但不排除该出溶体是  $FeS$  和  $FeS_2$  的混合, 即  $0.69FeS_2 + 0.31FeS$  (图4)。这些结果表明, 在磷

表 2 磷灰石中出溶体的化学组成

Table 2 Chemical compositions of solid exsolution lamellae within eclogitic apatites

出溶体	$SO_3$ (%)	$FeO$ (%)	$CuO$ (%)	$PbO$ (%)	S (mol)	Fe (mol)	Cu (mol)	Pb (mol)	Fe+ Cu+ Pb	S/(Fe+ Cu+ Pb)
Ex1-1	52.16	47.50		0.35	0.65	0.66			0.66	0.98
Ex1-2	54.51	45.49		0.68	0.63				0.63	1.08
Ex1-3	50.58	47.67		1.75	0.63	0.66		0.01	0.67	0.94
Ex1-4	51.69	47.18		1.13	0.65	0.66		0.01	0.66	0.98
Ex1-5	63.82	31.75	1.07	3.37	0.80	0.44	0.01	0.02	0.47	1.69
Ex1-6	53.59	43.46	0.78	2.16	0.67	0.60	0.01	0.01	0.62	1.07
Ex2-1	67.15	32.85			0.84	0.46			0.46	1.83
Ex3-1	52.82	47.18			0.66	0.66			0.66	1.00
Ex4-1	52.22	47.78			0.65	0.66			0.66	0.98
Ex4-2	68.85	30.89			0.86	0.43			0.43	2.00

灰石出溶含铁(少量 Cu 和 Pb) 的硫化物过程中, 磷灰石所处的化学环境较复杂, 导致硫的价态可以是负一价, 也可以是负二价, 但以负二价为主。

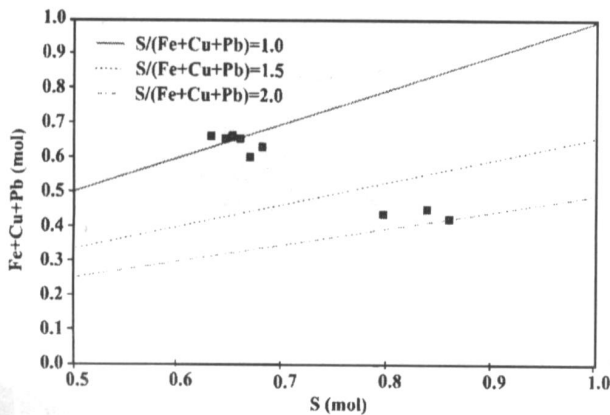


图 4 出溶体的 S 和 Fe+ Cu+ Pb 的摩尔含量关系图

Fig 4 Diagram showing the covariation between S and Fe+ Cu+ Pb (both S and Fe+ Cu+ Pb are in molar)

### 4 结论

以上的分析和测试表明, 通过对出溶体及母矿物的扫描电镜的 EDS 线扫描和点分析, 确定出溶体和母矿物的化学组成特征, 扣除母矿物组分对出溶体分析域的贡献, 可以较精确地确定出溶体的化学组成及分子式。在 CCSD 主孔榴辉岩中, 磷灰石含大量平行于 C 轴的针状出溶体, 通过上述方法测试结果表明, 这些出溶体主要由  $FeS$  组成, 少量为  $FeS_2$ , 并含 Cu 和 Pb。

### 参 考 文 献

陈晶, 许志琴, 李旭平, 陈志忠, 李天福, 陈方远 2003 石榴石辉石岩的单斜辉石中韭闪石和钛铁矿出溶结构及地质意义, 地质学报, 77: 556~ 565  
 陈晶, 曾令森, 陈方远, 梁凤华 2006 江苏青龙山磷灰石中的出溶体的初步研究, 岩石学报, 22(7): 1921~ 1926  
 陈振宇, 曾令森, 梁凤华, 张泽明 2006 CCSD 主孔榴辉岩中磷灰石的矿物化学特征及对榴辉岩中 F, Cl, Sr 等元素地球化学行为的

- 影响 地质学报, 80(12): 1842~ 1850
- 梁凤华, 曾令森, 陈晶, 陈方远 2006 胶东荣成榴辉岩中含铜磁黄铁矿出溶结构的磷灰石的发现及其意义 岩石学报, 22(2): 433~ 438
- 许志琴, 陈晶, 杨经绥, 李旭平, 陈方远 2003 苏鲁超高压变质带石榴石橄榄岩中含钛硅镁石出溶体的发现及其意义 地质学报, 77: 549~ 555
- 张泽明, 许志琴, 刘福来, 游振东, 沈昆, 杨经绥, 李天福, 陈世忠 2004 中国大陆科学钻探工程主孔(100~ 2050m)榴辉岩岩石化学研究 岩石学报, 20(1): 27~ 42
- 朱永峰, Massonne H J. 2005 磷灰石中磁黄铁矿出溶结构的发现 岩石学报, 21: 405~ 410
- Chen J, Xu Z Q, Li X P, Chen Z Z, Li T F, Chen F Y. 2003 Exsolution textures of pargasites and ilmenites in clinopyroxenes of garnet pyroxenite from the Sulu UHP terrane and their geological implications Acta Geologica Sinica, 77: 556~ 565 (in Chinese with English abstract).
- Chen J, Zeng L S, Chen F Y, Liang F H. 2006 Preliminary studies on the Qinglongshan apatites with sulfide solid exsolution Acta Petrologica Sinica, 22(7): 1921~ 1926 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zhenyu, Zeng Lingsen, Liang Fenghua, Zhang Zeming 2006 On the mineral chemistry of apatite in eclogites from the CCSD main borehole and the geochemical behaviors of F, Cl, Sr and other elements in eclogites Acta Geologica Sinica, 80(12): 1842~ 1850 (in Chinese with English abstract).
- Liang F H, Zeng L S, Chen J, Chen F Y. 2006 Discovery of apatite with copper-bearing pyrrhotite exsolution in an eclogite from Rongcheng, eastern Shandong province Acta Petrologica Sinica, 22(2): 433~ 438 (in Chinese with English abstract).
- Xu Z Q, Chen J, Yang J S, Li X P, Chen F Y. 2003 Discovery of Titanoclinochumite and titanochondrodite exsolution in clinopyroxene included in garnet peridotites and their significance Acta Geologica Sinica, 77: 549~ 555 (in Chinese with English abstract).
- Yang T N, Zeng L S, Liu J G 2005 Mineral evolution of a garnet-pyroxenite nodule enclosing within eclogite, eastern Sulu ultrahigh pressure metamorphic terrane, East China Journal of Metamorphic Geology, 23: 667~ 680
- Zeng L S, Chen J, Liang F H, Xu Z Q. 2006 Widespread occurrences of apatites with high density sulfide mineral solid exolutions in the Sulu eclogites Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (18): A733
- Zhang R Y, Liu J G 1999 Exsolution lamellae in minerals from ultrahigh-pressure rocks International Geology Review, 41: 981~ 993
- Zhang Z M, Xu Z Q, Liu F L, You Z D, Shen K, Yang J S, Li T F, Chen S Z 2004 Geochemistry of eclogites from the main hole (100~ 2050m) of the Chinese Continental Scientific Drilling Project Acta Petrologica Sinica, 20(1): 27~ 42 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y F, Massonne H J. 2005 Discovery of pyrrhotite exsolution in apatite Acta Petrologica Sinica, 21: 405~ 410 (in Chinese with English abstract).

## Quantitatively Determination of Chemical Compositions of Solid Exsolution Lamellae in Apatites from the Chinese Continental Drilling (CCSD) Project An Application of Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) with SEM

CHEN Fangyuan, ZENGLingsen, LIANG Fenghua

Key Laboratory for Continental Dynamics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037

### Abstract

Solid exsolution lamellae of various sizes have been reported in rock-forming as well as accessory phases in metamorphic and ultramafic rocks. Usually, these exsolution lamellae of several microns, are too small to be quantitatively analyzed by microprobe or Raman X-ray spectroscopy. This has been a major problem that greatly limits our understanding of the geochemical significances of these solid exolutions. Recent studies on apatites from the Sulu eclogites found that solid exsolution lamellae, possibly consisting of Fe and S, are common and form along the C-axis of their host apatite. To quantitatively constrain the compositions of these solid exolutions, we develop a technique that using a SEM equipped with EDS to extract the chemical composition of tiny solid exsolution lamellae of sizes less than 5  $\mu\text{m}$ . The analytic technique is as following: (1) Back scattered imaging (BSE) is used to identify the apatite and solid exsolution lamella; (2) EDS line scan and point analyses to determine the possible elements and their contents in the areas within apatite free of lamella (pure apatite) as well as the lamella; (3) using the pure apatite composition to correct the chemical compositions of the solid exsolution lamella. These analyses show that exsolution lamellae consist dominantly of FeS and minor FeS<sub>2</sub>, and some of lamellae also have detectable amounts of Cu and Pb. This technique is also applicable to electronic microprobe.

**Key words:** apatite; SEM; EDS; solid exsolution lamellae