

云南兰坪盆地喜马拉雅期碱性岩 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄及地质意义

董方浏¹, 莫宣学², 侯增谦¹, 王 勇³, 毕先梅², 周 肃²

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083;
3. 东华理工学院 地球科学系, 江西 抚州 344000)

摘 要: 对侵位于云南兰坪中新生代红层盆地中的碱性岩进行了 Ar-Ar 同位素定年, 获得永平卓潘碱性杂岩体的侵入年龄为 36.70 Ma, 巍山莲花山碱性石英二长斑岩的侵入年龄为 38.81 Ma。兰坪盆地的构造演化受控于古特提斯的闭合及印度与亚洲大陆碰撞的造山作用, 盆地经历了陆内裂谷、拗陷盆地和走滑盆地 3 个阶段的发育过程。喜马拉雅期盆地处于走滑拉分阶段, 可分为 4 个构造幕, 碱性岩主要在第 1 构造幕期间侵入。盆地中的碱性岩体是青藏高原东缘总体呈 NW 走向的金沙江-红河巨型富碱侵入岩带的组成部分。金沙江-红河断裂带经历由转换压扭变形 (42~ 24 Ma) 到转换张扭变形 (24~ 16 Ma)、再到东西向伸展 (< 16 Ma) 的过程, 兰坪盆地的碱性岩发育于转换压扭变形期间。认为兰坪盆地碱性斑岩的侵入和盆地的喜马拉雅期构造演化主要受控于古特提斯扬子地块向西的俯冲板片遗迹引发的地幔上隆和部分熔融。

关键词: 碱性岩体; 喜马拉雅期; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄; 地质意义; 兰坪盆地; 云南

中图分类号: P597. + 3; P588. 15

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 02- 0103- 07

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of Himalayan alkaline rocks in Lanping basin, Yunnan Province, and their geological implications

DONG Fang_liu¹, MO Xuan_xue², HOU Zeng_qian¹, WANG Yong³, BI Xian_mei² and ZHOU Su²

(1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: Alkaline intrusive rocks in Mesozoic-Cenozoic Lanping red bed basin of Yunnan Province were studied with the Ar-Ar isotope dating method. The results show that the Zhuopan alkaline intrusive complex in Yongping and the Lianhuashan alkaline schtauite in Weishan have Ar-Ar plateau ages of 36.70 Ma and 38.81 Ma, respectively. Tectonic evolution of Lanping basin, controlled by closure of Palaeo-Tethys and collisional orogen between India plate and Asia continent, has undergone three evolutionary stages, i. e., intracontinental rift, sag basin and strike-slip basin. The Himalayan basin at the strike-slip stage can be divided into four tectonic phases. The intrusion of alkaline complex is the first tectonic phase. Alkaline intrusive rocks in Lanping basin make up part of alkaline-enriched intrusive belt along the NW-striking Jinshajiang-Honghe fractured zone in the eastern margin of Qinghai-Tibet plateau. During the tectonic evolution of Jinshajiang-Honghe fractured zone from transitional compressional-shear deformation (42~ 24 Ma) and transitional extensional-shear deformation (24~ 16 Ma) to EW-striking extensional processes (< 16 Ma), alkaline rocks in Lanping basin were developed in the transitional compressional-shear deformation phase. The intrusion of alkaline complex and the tectonic evolution

收稿日期: 2004-08-30; 修订日期: 2004-12-27

基金项目: 国土资源大调查资助项目(20001020026003); 国家重点基础研究发展规划“973”资助项目(2002 CB 412600)

作者简介: 董方浏(1964-), 男, 博士, 高级工程师, 现主要从事矿床地质勘察与研究。

in Himalayan period are controlled predominantly by mantle uplifting and partial melting generated by remnants of westward subducted Palaeo-Tethyan Yangtze block.

Key words: alkaline intrusive rocks; Himalayan period; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age; geological implication; Lanping basin; Yunnan Province

古特提斯的闭合、印度与亚洲大陆的碰撞造山作用制约了兰坪盆地的构造演化过程。在这个过程中,兰坪盆地经历了晚三叠世—早侏罗世陆内裂谷盆地、中侏罗世—白垩纪拗陷盆地和喜马拉雅期走滑盆地3个发育阶段,是一个由多个不同性质的单型盆地构成的大型复合盆地(侯增谦等,2003)。侵位于兰坪盆地的永平卓潘碱性杂岩体和巍山大莲花山石英正长斑岩体是青藏高原东缘总体呈NW走向巨型富碱侵入岩带的组成部分(张玉泉等,1987)。该富碱侵入岩带受调节印-亚大陆碰撞应变的金沙江-红河断裂带的控制(侯增谦等,2004)。对于该富碱侵入岩带,前人已做了大量研究,获得丰富的地质、地球化学和同位素年龄资料(Tapponnier *et al.*, 1976; 谢应雯等, 1995, 1999; 张玉泉等, 1987, 1997; 朱炳泉等, 1992; 钟大赉等, 1989; 蔡新平, 1992; Mo *et al.*, 1991; 莫宣学, 2001; 邓万明等, 1998a, 1998b; 曾普胜等, 1999, 2000)。前人主要探讨的是富碱斑岩带的成因及其演化过程,而富碱斑岩带的侵入与兰坪盆地的构造演化关系较少涉及。笔者试图探讨兰坪盆地的新生代构造活动与该富碱斑岩带的岩浆侵入活动关系,对兰坪盆地南部的卓潘岩体和大莲花山岩体进行了Ar-Ar同位素测年,本文将报道这次测年成果,并讨论其构造意义。

1 地质背景及岩体特征

兰坪盆地位于金沙江-哀牢山与澜沧江两个板块结合带之间,东为扬子板块,西为保山微陆块(图1)。元古宙变质岩点苍山群和哀牢山群分布于东界,崇山群和澜沧群分布于西界。盆地构造演化受控于金沙江-哀牢山断裂和澜沧江断裂及盆地中央中轴断裂系统(王宝禄等,2001)和近东西向的隐伏断裂系统(Xue *et al.*, 2000; 薛春纪, 2002a, 2003)。兰坪盆地主体是中生代凹陷区,习称滇西红层盆地,主要出露印支期(T_3)含碳质变质杂砂岩、变质石英粉砂岩、绢云板岩及碳酸盐,燕山期(J-K)紫红色砂岩、砂泥岩、粉砂岩等。从喜马拉雅期开始,盆地受走滑拉分作用的影响,沉积地层主要分布在裂陷带

内,早喜马拉雅期($E_1-E_2^{1-2}$)为含膏盐的泥岩和砂岩,晚喜山期(E_2^3-Q)为砾岩、含砾粗砂岩、火山熔岩、泥岩及煤线组合。

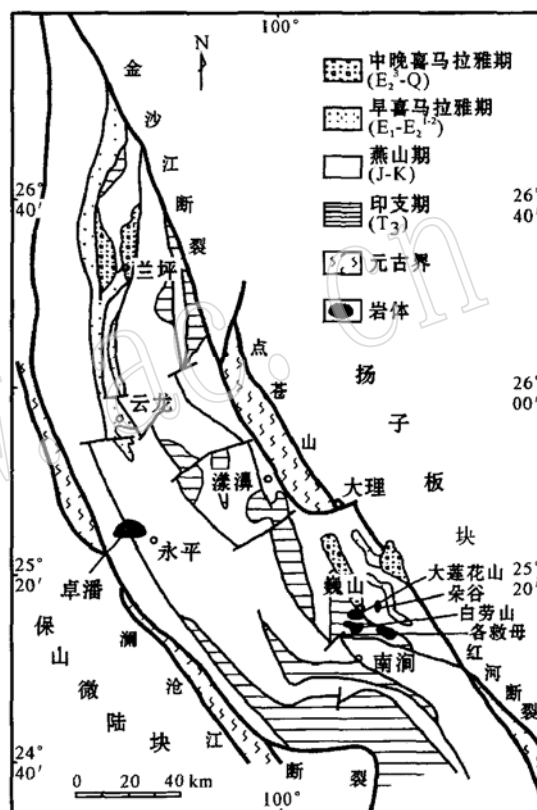


图1 兰坪盆地碱性岩分布略图

[据云南省地质矿产局(1990)改编]

Fig. 1 Simplified geological map of alkaline rocks in Lanping basin(modified after Bureau of Geology and Mineral Resources of Yunnan, 1990)

1.1 永平卓潘碱性杂岩体

永平卓潘杂岩体侵位于兰坪盆地西部拉分断裂的位置,呈近东西向长形状岩株产出(图1),长约15 km,宽约5 km,出露面积约40 km²。围岩是白垩纪景新组、南新组和花开左组的紫红色砂岩、砂砾岩和砂页岩。杂岩体的岩石类型比较复杂,主要有以下4种组合:第1种以碱性辉石岩为主(当霓辉石、黑云母、钠闪石含量增加时,分别变为霓辉岩、黑云辉石岩、钠闪辉石岩等),有少量正长辉石岩、霞石正长辉

石岩等, 主要分布于杂岩体的西部, 约占总面积的25%。第2种以霓辉正长岩为主, 是杂岩体的主体, 当角闪石、钠闪石和黑云母含量增加时, 可出现角闪霓辉正长岩、钠闪霓辉正长岩和黑云霓辉正长岩等, 面积约占65%。第3种以碱性正长岩为主, 有少量角闪正长岩等, 主要沿岩体东西边部不规则状断续分布, 面积约6%。第4种以霞石正长岩为主, 有少量钙霞石正长岩、霓霞石正长岩等, 主要沿岩体外侧边缘凸出部位呈长条状、不规则状断续分布, 面积约4%。另外有大量的碱性辉长岩脉、辉石正长岩脉、碱性正长岩脉、石英正长岩脉、闪长岩脉、闪长斑岩脉、云煌岩脉及伟晶岩脉、石英脉等围绕岩体接触带分布。

杂岩体岩石化学特征表现为SiO₂不饱和的中基性岩石, SiO₂含量变化于46.50%~61.34%; Al₂O₃含量偏高, 为偏铝质岩石; TiO₂含量低, 铁镁指数>0.5, 铁质为主; K₂O、Na₂O含量高, K₂O>Na₂O, 钾质为主; σ值>5.7, 以碱性-过碱性为主, 属钾玄岩系(shoshonite series)岩石。

1.2 大莲花山石英二长斑岩体

大莲花山-各救母斑岩群位于兰坪盆地东南部, 巍山县城西, 靠近红河断裂(图1)。岩体围岩主要为晚三叠世麦初筭组灰色砂岩、细砂岩等及早侏罗世漾江组紫红色砂岩、粉砂岩。斑岩群由大莲花山岩群、白劳山岩群、大佛山岩群等组成。较大岩体面积2~12 km², 呈岩墙、岩株产出, 小岩体面积仅数百平方米, 呈岩株、岩枝星散分布或密集成群。岩性主要以正长斑岩和二长斑岩为主, 由于石英、黑云母、角闪石、辉石相对含量的变化, 还可出现石英正长斑岩、黑云石英二长斑岩、角闪二长斑岩、角闪石英二长斑岩、含石英黑云辉石二长岩等。围岩蚀变一般较弱, 见有烘烤褪色、绢云母化、轻度角岩化并可见黑云母雏晶斑点板岩等。

大莲花山石英二长斑岩体是大莲花山-各救母斑岩群的组成部分, 位于岩群的西端, 岩体由大莲花山岩株及兴和厂、小河村、小龙潭、头台等岩枝组成。大莲花山岩株出露面积达5 km²。岩性主要为石英二长斑岩, 在岩体东部及北部, 见有正长斑岩、含石英黑云辉石二长斑岩等。石英二长斑岩内含正长斑岩的小“捕虏体”, 说明石英二长斑岩稍晚于正长斑岩侵入。

斑岩体岩石化学特征表现为SiO₂含量在61.74%~66.48%变化, 平均为64.56%, 主要属中

性岩类; K₂O+Na₂O含量变化在8.35%~10.28%之间, 平均为9.32%, 为碱性岩体。

2 样品采集与分析方法

中国科学院地球化学研究所曾用K_{Ar}法测定卓潘碱性杂岩体辉石正长岩中的黑云母成岩年龄为37 Ma, 云南第一区调队和成都地院用K_{Ar}法测定大莲花山岩体云闪二长花岗斑岩中的黑云母成岩年龄为48 Ma(转引自张玉泉等, 1987), 限于当时K_{Ar}法测年的可信度, 笔者采用Ar_{Ar}法重新测定。

对卓潘碱性杂岩体, 笔者于岩体北部龙门到西村公路采集了霓辉正长岩样品(ZP7_4), 镜下观察黑云母基本未蚀变。将霓辉正长岩在洁净环境下清洗和破碎, 用常规摇床和手工法分离出黑云母, 经立体显微镜下检查纯度达98%。对大莲花山-各救母斑岩群, 笔者于大莲花山采集了石英二长斑岩样品(LH31), 镜下观察钾长石斑晶基本未蚀变, 将石英二长斑岩在洁净环境下清洗和破碎, 用常规摇床和手工法分离出钾长石斑晶, 经立体显微镜下检查纯度达97%。样品用超声波在丙酮和蒸馏水中清洗数次, 直至溶液清净为止, 倾干溶液后, 将样品置于100℃烘干后备用。

快中子照射在中国原子能科学研究所的49_2核反应堆中完成, 中子能量为 1.86×10^{17} n/cm², 照射时间为7 h 58 min, 快中子积累通量为 1.86×10^{17} n/cm²。用作中子通量监测的标样是我国周口店黑云母ZBH_25, K含量为7.6%, 年龄为133.2 Ma。样品在中国地质大学(北京)地学研究中心同位素年代学实验室MM5400质谱仪上完成, 采用电阻炉阶段升温加热方法。⁴⁰Ar/³⁹Ar测试数据经过质量歧视校正、大气氩校正及干扰元素同位素校正,³⁷Ar的放射性衰变校正采用的半衰期为35.1 d, 年龄计算采用的⁴⁰K衰变常数为 $5.543 \times 10^{10}/a$, 年龄误差以1σ给出。

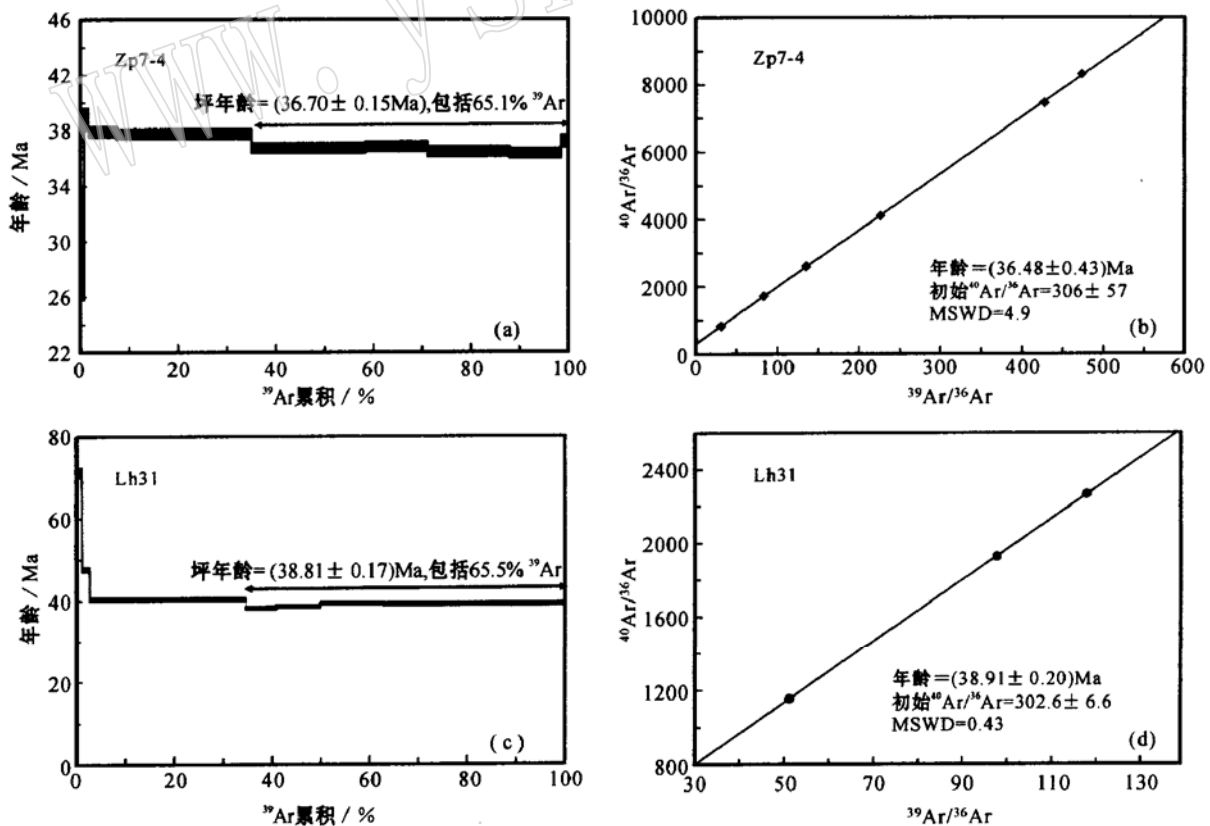
3 分析结果

对兰坪盆地碱性岩形成时代的测定采用永平卓潘碱性岩体霓辉石正长岩黑云母和大莲花山石英二长斑岩钾长石斑晶, 它们的⁴⁰Ar/³⁹Ar阶段升温年龄分析结果列于表1。分析结果给出了平坦的坪年龄, 也给出了相关性很好的等时线年龄(图2)。

表1 云南兰坪盆地碱性岩⁴⁰Ar/³⁹Ar阶段升温测年数据Table 1 ⁴⁰Ar-³⁹Ar incremental heating analytical data of alkaline rocks in Lanping basin, Yunnan Province

温度/℃	(⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(³⁶ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(³⁷ Ar/ ³⁹ Ar) _m	(⁴⁰ Ar _放 / ³⁹ Ar _k) _m	³⁹ Ar(×10 ⁻⁸ ccSTP)	³⁹ Ar/%	⁴⁰ Ar _放 / ⁴⁰ Ar _总 (%)	年龄/Ma	误差/Ma
ZP7_4Bi 黑云母, 称重 0.14 g, J= 0.001 214, 卓潘霓辉石正长岩中									
550	82.015 9	0.231 216	0.006 04	13.687 2	0.116	0.53	26.88	29.73	3.93
650	52.506 4	0.116 893	0.005 64	17.960 2	0.215	0.97	42.25	38.91	0.70
740	27.321 4	0.033 272	0.003 37	17.485 0	1.273	5.77	68.40	37.89	0.38
830	19.500 4	0.007 062	0.001 22	17.409 0	6.097	27.61	90.58	37.73	0.38
920	17.560 0	0.002 111	0.000 89	16.931 5	5.189	23.50	96.86	36.71	0.36
990	19.163 8	0.007 384	0.003 17	16.977 4	1.492	6.76	89.98	36.80	0.37
1 070	20.536 0	0.011 979	0.009 23	16.992 1	1.319	5.97	84.87	36.83	0.37
1 150	18.128 7	0.004 416	0.004 07	16.819 3	3.739	16.93	93.66	36.46	0.36
1 250	17.451 4	0.002 342	0.011 78	16.755 7	2.333	10.57	96.50	36.33	0.36
1 500	26.709 8	0.032 336	0.087 54	17.157 2	0.306	1.39	68.61	37.19	0.43
LH31_Or 钾长石, 称重 0.15 g, J= 0.001 312, 大莲花山石英二长斑岩中									
550	2251.429 1	7.040 515	0.231 43	171.000 4	0.011	0.03	18.90	365.0	302.0
700	564.860 4	1.614 499	0.050 62	87.778 3	0.063	0.18	25.87	196.5	8.26
800	153.748 1	0.416 181	0.035 25	30.765 1	0.207	0.58	29.79	71.36	0.91
900	57.864 3	0.127 000	0.324 30	20.359 2	0.604	1.69	43.11	47.54	0.50
1 000	24.302 9	0.024 053	0.022 62	17.192 3	11.432	32.01	74.32	40.23	0.40
1 060	18.980 5	0.009 049	0.012 57	16.302 7	2.213	6.20	87.61	38.17	0.38
1 130	21.607 4	0.017 335	0.011 61	16.481 2	3.262	9.13	79.19	38.58	0.38
1 200	22.531 3	0.019 522	0.012 30	16.758 9	4.660	13.05	77.51	39.22	0.39
1 280	19.197 4	0.008 479	0.009 03	16.687 7	9.359	26.21	88.52	39.06	0.39
1 500	19.704 8	0.010 239	0.015 80	16.675 6	3.904	10.93	86.50	39.03	0.39

测试单位: 中国地质大学(北京)海洋地质研究中心; 测试者: 周肃。

图2 云南兰坪盆地碱性岩⁴⁰Ar/³⁹Ar测年谱图和等时线图Fig. 2 ⁴⁰Ar-³⁹Ar stepwise heating age spectra and isochron diagram of alkaline rocks in Lanping basin, Yunnan Province

永平卓潘碱性岩体辉石正长岩黑云母坪年龄为 36.70 ± 0.15 Ma(1 σ) (图 2a), 对应的³⁹Ar 析出量达 65.1%, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 初始比值为 306 ± 57 , ⁴⁰Ar/³⁶Ar - ³⁹Ar/³⁶Ar 等时线年龄为 36.49 ± 0.43 Ma(图 2b), 基本与 K_{Ar} 法所获得的年龄一致。

大莲花山石英二长斑岩钾长石斑晶坪年龄为 38.81 ± 0.17 Ma(1 σ) (图 2c), 对应的³⁹Ar 析出量达 69.9%, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 初始比值为 303 ± 97 , ⁴⁰Ar/³⁶Ar - ³⁹Ar/³⁶Ar 等时线年龄为 38.6 ± 2.5 Ma(图 2d), 明显比前人的 K_{Ar} 年龄小 10 Ma。

不难看出,⁴⁰Ar/³⁹Ar 坪年龄与⁴⁰Ar/³⁶Ar - ³⁹Ar/³⁶Ar 等时线年龄都很吻合, 两者⁴⁰Ar/³⁶Ar 初始比值变化在 $306 \pm 57 \sim 303 \pm 97$, 与大气氩成分 (295.5) 比较, 在误差范围内, 反映所得年龄值具有较高的可信度。样品坪年龄与加权平均年龄基本一致, 年龄坪波动不大, 反映后期地质作用对岩体的影响不大。

4 讨论和结论

4.1 高钾岩浆活动对应的动力学背景

侵入于兰坪盆地的永平卓潘碱性杂岩体和巍山大莲花山石英正长斑岩体是青藏高原东缘总体呈 NW 走向巨型富碱侵入岩带的组成部分, 此富碱斑岩带主要沿金沙江-红河断裂带展布。对富碱斑岩带的大量地质、地球化学研究和同位素年龄的测定认为, 该富碱斑岩带侵入时间主要集中在两个时期, 即 40~28 Ma 和 16~0 Ma, 前者主要是高钾岩浆活动, 岩体沿整个金沙江-红河带及该带的北部延长带分布, 而后者主要是高钾岩浆活动, 岩体沿红河断裂带南带和印支块体的南部分布 (Wang *et al.*, 2001)。前人认为高钾岩浆活动所对应的金沙江-红河断裂带动力学背景为: 42~24 Ma(始新世-渐新世) 为转换压扭变形阶段, 24~16 Ma(早-中中新世) 为转换张扭变形阶段, <16 Ma(新近纪以来) 为东西向伸展 (Wang *et al.*, 2001)。

本区位于印度-亚洲大陆碰撞形成的青藏高原东缘, 在构造上, 该区是吸纳和调节印度-亚洲大陆碰撞应力应变的构造转换带, 在喜马拉雅期表现为大规模的陆内变形, 金沙江-红河断裂带是最主要的走滑断裂带。本文所获得的永平卓潘碱性岩体等时线年龄为 36.49 Ma, 大莲花山石英二长斑岩等时线年龄为 38.6 Ma, 对应的金沙江-红河带动力学性质

应为转换压扭变形性质。

4.2 高钾岩浆活动与兰坪盆地的演化

前人认为兰坪盆地的构造演化经历了晚三叠世-早侏罗世陆内裂谷盆地、中侏罗世-白垩纪拗陷盆地和喜马拉雅期走滑盆地 3 个阶段的发育过程 (侯增谦等, 2003)。对于兰坪盆地喜马拉雅期的构造演化根据地层间不整合关系可划分为以下 4 个构造幕: 第 1 幕介于中始新世与晚始新世之间(时限约 38 Ma), 表现为果郎组 (E_{2g}) 与宝相寺组 (E_{2b}) 之间的不整合; 第 2 幕介于渐新世与中新世之间(时限约 23 Ma), 表现为宝相寺组 (E_{2b}) 与三号沟组 (N_{1sh}) 之间的不整合; 第 3 幕介于中中新世与晚上新世之间(时限约 10.4~3.4 Ma), 表现为三营组 (N_{2s}) 与三号沟组 (N_{1sh}) 之间的不整合; 第 4 幕介于第三纪与第四纪之间(时限约 1.6 Ma), 表现为区域性隆升和不整合 (云南省地质矿产局, 1990)。这与区域上的喜马拉雅期高钾岩浆岩活动时间基本一致, 可以证实二者之间存在相同的动力学背景。盆地内的富碱斑岩侵入主要在第 1 构造幕。

4.3 岩浆活动受控的深部动力学过程

富碱侵入岩带区域上主要表现为成带分布, 在带状分布中又表现为相对集中的成片分布, 钟大赉等 (2000) 认为成片分布受控于两组区域性断裂的交叉, 如剑川-鹤庆六合、北衙片区及永胜战河、大理海东-祥云-巍山片区分别处在北北西向金沙江-红河断裂与北北东向剑川-丽江断裂和近南北向程海断裂的交会部位; 个旧-金平片区处在红河断裂与南盘江断裂的交叉地域, 并认为岩体侵入有多期多阶段的特点, 具体表现为: 伴随始于 65~60 Ma 的印度与亚洲大陆的陆-陆碰撞造山作用, 沿着金沙江-红河断裂就有碱性岩体侵入, 早期主要呈零星分布, 如宁蒗脂肪沟、鹤庆北衙红泥塘、宾川干海子、云南金厂箐、巍山各救母、巍山大莲花山、金平南板桥等; 于中始新世与晚始新世之间(约 38 Ma), 即本区喜马拉雅期第 1 幕开始, 即有大量的碱性斑岩侵入, 遍布整个碱性岩带, 一直持续到 23 Ma 之后, 碱性斑岩侵入嘎然而止, 只有少量的喷出岩分布, 如剑川组 (N_{2j}) 的粗面岩等, 说明 23 Ma 之后, 即喜马拉雅期第 2 幕开始, 控制碱性岩带分布的金沙江-红河断裂性质发生了转变, 这与 Tapponnier 等 (1990) 认为断裂由左行转化为右行正好吻合。始于 38 Ma 的大规模碱性斑岩侵入, 不仅沿金沙江-红河断裂分布, 而且已经波及到兰坪盆地内部, 在拉张背景下, 使永平卓潘岩

体(36.7 Ma)得以侵入,使巍山莲花山石英二长斑岩(38.8 Ma)在早期的各救母二长斑岩(55.7 Ma)和莲花山二长花岗斑岩(48 Ma)侵入的基础上叠加侵入,同时显示由东向西逐步变年轻的特点。

以上地质现象可以从刘福田等(2000)的地震层析成像资料得到解释,他们认为在滇西特提斯造山带之下存在相对地震波高速的俯冲板片,是古特提斯闭合后扬子地块俯冲板片的一部分,从哀牢山-红河走滑断裂向西下倾达250 km,在俯冲板片西侧,自450 km深度向上有一显著低速的柱状地幔上涌,导致上覆岩石层明显减薄至70~80 km,并使上地幔顶部和地壳下部在兰坪-思茅盆地之下形成一低速带(部分熔融区),推测这是造成富碱斑岩侵位的重要原因,同时也是兰坪盆地铅锌银多金属矿有幔源成分贡献的原因。

4.4 结论

(1) 通过Ar_r-Ar同位素测年获得的兰坪盆地富碱斑岩永平卓潘碱性岩体辉石正长岩黑云母坪年龄为36.70 Ma,等时线年龄为36.49 Ma,大莲花山石英二长斑岩钾长石斑晶坪年龄为38.81 Ma,等时线年龄为38.6 Ma,时代与金沙江-红河富碱斑岩带侵入的高峰期一致,对应的动力学性质为转换压扭变形性质。

(2) 兰坪盆地喜马拉雅期的构造演化与区域上的喜山期高钾岩浆岩活动时间基本一致,盆地内的富碱斑岩侵入主要在第1构造幕。

(3) 兰坪盆地碱性斑岩的侵入和盆地的喜马拉雅期构造演化主要受控于古特提斯扬子地块向西俯冲板片遗迹所引发的地幔上隆和部分熔融。

致谢 野外工作期间得到云南地矿局地质调查院和第三地质大队的领导和同事们的大力帮助,参加野外工作的还有杨伟光、和中华及赵维军等,在此,一并表示衷心感谢。

References

Bureau of Geology and Mineral Resources of Yunnan. 1990. Regional Geology of Yunnan [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).

Cai Xiping. 1992. Discovery of deep-derived xenoliths in Cenozoic alkali-rich provinces along the margin of the Yangtze platform and its significance[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 27(2): 183~189 (in Chinese with English abstract).

Deng Wanming, Huang Xuan and Zhong Dalai. 1998b. Petrological characteristics and genesis of Cenozoic alkali-rich porphyry in west Yunnan, China[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 33(4): 412~425 (in Chinese with English abstract).

Hou Zengqian, Lu Qingtian, Wang Anjian, et al. 2003. Continental collision and related metallogeny: A case study of mineralization in Tibetan orogen[J]. *Mineral Deposits*, 22(4): 319~333 (in Chinese with English abstract).

Hou Zengqian, Ma Hongwen, Khin Zaw, et al. 2003. The Himalayan Yulong Porphyry copper belt: Product of large-scale strike-slip faulting in eastern Tibet[J]. *Economic Geology*, 98: 125~145.

Hou Zengqian, Zhong Dalai and Deng Wanming. 2004. A tectonic model for porphyry copper-molybdenum-gold metallogenic belts on the eastern margin of the Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Geology in China*, 31(1): 1~14 (in Chinese with English abstract).

Mo Xuanxue, Deng Jinfu, Dong Fangliu, et al. 2001. Volcanic petro-tectonic assemblages in Sangjiang orogenic belt, SW China and implication for tectonics[J]. *Geological Journal of China Universities*, 7(2): 121~138 (in Chinese with English abstract).

Mo X, Lu F and Deng J. 1991. Volcanism in Sanjiang Tethyan orogenic belt: new facts and concepts[J]. *Journal of China University of Geosciences*, 2(1): 58~74.

Tapponnier P, Lacassin R, Zhong Dalai, et al. 1990. The Ailao Shan-Red River metamorphic belt: Tertiary left lateral shear between Indochina and South China[J]. *Nature*, 343: 431~437.

Tapponnier P and Molna P. 1976. Slip-line field theory and large scale continental tectonics [J]. *Nature*, 264(5584): 319~324.

Wang Baolu and Li Wenchang. 2001. Preliminary study of Weixi-Jinghong rift belt[J]. *Yunnan Geology*, 20(1): 39~45 (in Chinese with English abstract).

Wang Jianghai, Yin An, Harrison T M, et al. 2001. A tectonic model for Cenozoic igneous activities in the eastern Indo-Asian collision zone [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 188: 123~133.

Xie Yingwen and Zhang Yuquan. 1995. Petrochemistry of the Cenozoic magmatic rocks in the eastern Erhai, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 11(4): 423~433 (in Chinese with English abstract).

Xie Yingwen, Zhang Yuquan, Zhong Sunlin, et al. 1999. Trace element characteristics of the Cenozoic high-K alkaline magmatic rock series in the eastern Erhai, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 15(1): 75~82 (in Chinese with English abstract).

Xue Chunji, Chen Yuchuan, Yang Jianmin, et al. 2002a. Analysis of ore-forming background and tectonic system of Lanping Basin, western Yunnan Province[J]. *Mineral Deposits*, 21(1): 36~44 (in Chinese with English abstract).

Xue Chunji, Chen Yuchuan, Yang Jianmin, et al. 2002b. Jinding Pb-Zn deposits: geology and geochemistry[J]. *Mineral Deposits*, 21(3): 270~277 (in Chinese with English abstract).

Xue Chunji, Chen Yuchuan, Yang Jianmin, et al. 2002c. The CO₂-rich and hydrocarbon-bearing ore-forming fluid and their metallogenic role in Lanping Pb-Ag-Cu orefield, north-western Yunnan[J].

- Acta Geologica Sinica, 76(2): 244~ 253 (in Chinese with English abstract).
- Xue Chunji, Wang Denghong, Chen Yuchuan, *et al.* 2000. Helium, argon, and xenon isotopic compositions of ore-forming fluids in Jinding-Baiyangping polymetallic deposits, Yunnan, Southwest China [J]. Acta Geologica Sinica, 74(3): 521~ 528.
- Zeng Pusheng, Mo Xuanxue and Yu Xuehui. 2002. Nd, Sr and Pb isotopic characteristics of the alkaline-rich porphyries in western Yunnan and its compression strike-slip setting [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21(3): 231~ 241 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Pusheng, Yang Weiguang and Yu Xuehui. 1999. Alkali porphyry zone and the relationship between the porphyry and gold metallization in the western Yunnan [J]. Acta Geoscientia Sinica, 20(sup): 367~ 372 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuquan and Xie Yingwen. 1997. Chronology and Nd, Sr isotopic characteristics of alkaline-rich intrusive rocks along Ailaoshan-Jinshajiang zone [J]. Science in China (Ser D), 27(4): 289~ 293 (in Chinese).
- Zhang Yuquan, Xie Yingwen and Tu Guangzhi. 1987. Preliminary studies of the alkali-rich intrusive rocks in the Ailaoshan Jinshajiang belt and their bearing on rift tectonics [J]. Acta Petrologica Sinica, 3(1): 17~ 26 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Bingquan, Zhang Yuquan and Xie Yinwen. 1992. Nd, Sr, and Pb isotopic characteristics of Cenozoic ultra-potassic volcanic rocks from eastern Erhai, Yunnan and their implications for subcontinent mantle evolution in southwestern China [J]. Geochimica, (3): 201~ 212 (in Chinese with English abstract).
- 蔡新平. 1992. 扬子地台西缘新生代富碱斑岩中的深源包体及其意义 [J]. 地质科学, 27(2): 183~ 189.
- 邓万明, 黄 莹, 钟大赉. 1998a. 滇西金沙江带北段的富碱斑岩及其与板内变形的关系 [J]. 中国科学(D), 28(2): 111~ 117.
- 邓万明, 黄 莹, 钟大赉. 1998b. 滇西新生代富碱斑岩的岩石特征与成因 [J]. 地质科学, 33(4): 412~ 425.
- 侯增谦, 吕庆田, 王安建, 等. 2003. 初论陆-陆碰撞与成矿作用_以青藏高原造山带为例 [J]. 矿床地质, 22(4): 319~ 333.
- 侯增谦, 钟大赉, 邓万明. 2004. 青藏高原东缘斑岩铜钼金成矿带的构造模式 [J]. 中国地质, 31(1): 1~ 14.
- 刘福田, 刘建华, 何建昆, 等. 2000. 滇西特提斯造山带下扬子地块的俯冲板片 [J]. 科学通报, 45(1): 79~ 84.
- 莫宣学, 邓晋福, 董方浏, 等. 2001. 西南三江造山带火山岩-构造组合及其意义 [J]. 高校地质学报, 7(2): 121~ 138.
- 王宝禄, 李文昌. 2001. 维西-景洪裂陷带初步研究 [J]. 云南地质, 20(1): 39~ 45.
- 王江海, 尹 安, Harrison T M, 等. 2002. 青藏东缘新生代两类高钾岩浆活动的热年代学研究 [J]. 中国科学(D), 32(7): 529~ 537.
- 谢应雯, 张玉泉. 1995. 云南洱海东部新生代岩浆岩岩石化学 [J]. 岩石学报, 11(4): 423~ 433.
- 谢应雯, 张玉泉, 钟孙霖, 等. 1999. 云南洱海东部新生代高钾碱性岩岩痕量元素特征 [J]. 岩石学报, 15(1): 75~ 82.
- 薛春纪, 陈毓川, 王登红, 等. 2003. 滇西北金顶和白秧坪矿床: 地质和 He, Ne, Xe 同位素组成及成矿时代 [J]. 中国科学(D), 33(4): 315~ 322.
- 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 2002a. 滇西兰坪盆地构造体制和成矿背景分析 [J]. 矿床地质, 21(1): 36~ 44.
- 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 2002b. 金顶铅锌矿床地质-地球化学 [J]. 矿床地质, 21(3): 270~ 277.
- 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 2002c. 滇西北兰坪铅锌银铜矿田含贫富 CO₂ 成矿流体及其地质意义 [J]. 地质学报, 76(2): 244~ 253.
- 云南省地质矿产局. 1990. 云南省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1~ 328.
- 曾普胜, 莫宣学, 喻学惠. 2000. 滇西富碱斑岩带的 Nd, Sr, Pb 同位素特征及其挤压走滑背景 [J]. 岩石矿物学杂志, 21(3): 231~ 241.
- 曾普胜, 杨伟光, 喻学惠. 1999. 滇西富碱斑岩与金矿化的关系 [J]. 地球学报, 20(sup): 367~ 372.
- 张玉泉, 谢应雯. 1997. 哀牢山-金沙江富碱侵入岩年代学和 Nd, Sr 同位素特征 [J]. 中国科学(D 辑), 27(4): 289~ 293.
- 张玉泉, 谢应雯, 涂光炽. 1987. 哀牢山-金沙江富碱侵入岩及其与裂谷构造关系初步研究 [J]. 岩石学报, 3(1): 17~ 26.
- 钟大赉, Tapponnier P, 吴海威, 等. 1989. 左行走滑断裂——碰撞后陆内变形的重要形式 [J]. 科学通报, (7): 526~ 529.
- 钟大赉, 丁 林, 刘福田, 等. 2000. 造山带岩石层多向层架构造及其对新生代岩浆活动制约——以三江及邻区为例 [J]. 中国科学(D), 30(sup): 1~ 9.
- 朱炳泉, 张玉泉, 谢应雯. 1992. 滇西洱海东第三纪超 K 质火成岩系的 Nd, Sr, Pb 同位素特征与西南大陆地幔演化 [J]. 地球化学, (3): 201~ 212.

附中文参考文献

云南兰坪富锶文石的振动光谱特征

刘琰^{1,2}, 邓军^{1,2}, 蔡克勤², 朱友楠³, 王庆飞^{1,2}, 周应华², 高帮飞²

(1. 中国地质大学 深部过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 3. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 为进一步研究富锶文石的晶体结构、颜色成因和矿物成因, 采用振动光谱、EMPA 和 SEM 对富锶文石进行了测试和分析。红外光谱、拉曼光谱测试分析表明, 由于富锶文石存在着锶与钙的类质同像现象, 其红外光谱和拉曼光谱中 CO_3^{2-} 的 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 4 种振动模式波数介于文石和碳酸锶矿之间, 与文石、碳酸锶矿等文石型碳酸盐振动光谱特征一致, 并且文石的 ν_4 存在分裂峰。EMPA 面扫描发现 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 的分布与富锶文石内部环带的分布存在一致性。由于 CuO 含量较少, 分布规律不明显。SEM 分析发现在环带之间存在空隙, 各环带中富锶文石结晶程度和晶体表面特征不一, 不同颜色和形态的环带反复生长。生长过程中, 流体成分中各种元素的含量、温度和压力的变化造成不同颜色环带的形成, 反映了该富锶文石是经过不同时期沉积形成的。

关键词: 富锶文石; 红外光谱; 拉曼光谱; 表面特征; 兰坪; 云南

中图分类号: P578.6⁺1; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)02-0110-07

A Study of vibrational spectra and genesis of strontianiferous aragonite from Lanping, Yunnan Province

LIU Yan^{1,2}, DENG Jun^{1,2}, CAI Ke-qin^{1,2}, ZHU You-nan³, WANG Qing-fei^{1,2},
ZHOU Ying-hua^{1,2} and GAO Bang-fei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Geo-Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Faculty of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. Faculty of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The recognition of this kind of strontianiferous aragonite is important in the study of isomorphism and inner structure of aragonite. Its discovery and study are of great significance in the application and exploitation of the mineral. By such means as infrared spectrometer, Raman spectrometer, visible spectrophotometer and SEM, this paper has analyzed characteristics of the spectra, texture, color-causing mechanism, distribution of Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} and layering of the mineral. The infrared absorption and Raman frequency of ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 of CO_3^{2-} are found just between aragonite and strontianite, which is attributed to substitution. Meanwhile, there is a splitting peak ν_4 of CO_3^{2-} in the infrared spectra. EMPA reveals that CuO content is 0.00% ~ 0.39% in blue strontianiferous aragonite but very rare in white strontianiferous aragonite. It is found that the color mechanism of blue strontianiferous aragonite has something to do with Cu^{2+} . Surface scanning shows that Sr^{2+} and Ca^{2+} are distributed along the zonal texture while Cu^{2+} is in random distribution. In addition, SEM shows that strontianiferous aragonite displays different microstructures and morphologic features. The changes in microelement contents, temperature and pressure cause the formation of different color zonal textures.

收稿日期: 2004-07-19; 修订日期: 2004-11-24

基金项目: 教育部跨世纪优秀人才培养计划和科学技术研究重点项目(03178, 01037); 国家自然科学基金资助项目(40304007, 40172036)

作者简介: 刘琰(1982-), 男, 汉族, 博士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, Tel: 010-82320638, E-mail: lybeautifulberry@263.net.

Key words: strontianiferous aragonite; infrared spectra; Raman spectra; surface morphologic feature; Lanping; Yunnan Province

国内有关富锶文石的报道较少,目前只有内蒙和云南两地有相关报道。以往对富锶文石振动光谱的研究较少,主要集中于基础矿物学研究(梁有彬,1990;刘琰等,2003)。对富锶文石振动光谱的研究可以进一步探讨富锶文石内部类质同像现象、振动光谱特征和内部结构之间的联系,表面特征研究有助于研究富锶文石中不同阳离子分布状态和富锶文石成因。本次研究获取了富锶文石系统的红外光谱、拉曼光谱数据,对光谱特征进行了描述和分析,同时也提供了可见光吸收光谱、EMPA 面扫描数据信息和富锶文石的微形貌特征。

富锶文石样品采于燕子洞铜多金属矿近地表裂隙发育的氧化带附近。样品呈皮壳状、肾状、钟乳状,厚度在 0.5~5 cm 不等,最厚的可达 8 cm。样品呈无色、浅天蓝色或浅天蓝绿色,玻璃光泽,质地细腻,可见深浅不同的颜色条带,外观极似异极矿。共生矿物有水晶、方解石、蓝铜矿和孔雀石等。兰坪燕子洞富锶文石中,锶元素和钙元素之间存在着含量较大的类质同像替代,电子探针分析结果表明个别位置 SrO 高达 47.89% (刘琰等,2003)。

1 红外光谱特征

碳酸盐矿物中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 呈平面正三角形,对称称为 D_{3h} ,理论上振动自由度为 $3 \times 4 - 6 = 6$,即 6 个振动,但由于二重简并,只有 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 4 种振动模式(闻轲等,1988)。为对富锶文石结构进行分析和研

究,笔者将富锶文石样品粉碎至 200 目,在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室采用 PE983G 型红外光谱仪对 3 组样品中蓝色和白色部分分别进行了分析,扫描范围 $180 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 3 cm^{-1} ,电压 220 V,频率 50 Hz,室温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 50%。从图 1 可以看出:富锶文石样品白色部分(图 1a、1c、1e)和蓝色部分(图 1b、1d、1f)光谱特征基本一致。因在实验前将样品存放在干燥器中除去了样品表面吸附水, $3\,427 \sim 3\,433 \text{ cm}^{-1}$ 出现水的吸收谱带可能与在表生环境下富锶文石内部出现含水包裹体有关,它应是矿物中含水包体中 H_2O 分子的弯曲振动和伸缩振动带。在红外光谱中 ν_1 呈弱的锐带是区别于方解石族矿物的特征吸收峰。 ν_4 带分裂明显。其他红外光谱吸收峰归属为: $1\,472 \sim 1\,475 \text{ cm}^{-1}$ 为富锶文石 CO_3^{2-} 的非对称伸缩 ν_3 引起, $1\,080 \sim 1\,081 \text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的对称伸缩 ν_1 引起, $857 \sim 859 \text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的面外弯曲 ν_2 引起, $711 \sim 712$ 、 $698 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的面内弯曲 ν_4 引起。

此次获得的富锶文石吸收谱带与闻轲等(1988)、Gadsden(1975)、van der Marel(1976)、应育浦等(1982)所测试和搜集的文石红外光谱资料大致相似。通过与文石、方解石、碳酸锶矿红外光谱的对比(表 1),发现该富锶文石与方解石红外光谱差别很大,与文石和碳酸锶矿等文石型矿物红外光谱有差异,富锶文石吸收谱带存在着位移或分裂。红外光谱研究说明该富锶文石具有文石结构,而非方解石

表 1 富锶文石、文石、方解石和碳酸锶矿的红外吸收频率

cm^{-1}

Table 1 Infrared frequencies of strontianiferous aragonite, aragonite, calcite and strontianite

	$\text{CO}_3^{2-} \nu_3$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_1$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_2$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_4$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_4$	晶格振动
a	1 475	1 080	858	712	699	269
b	1 472	1 080	859	711	700	272
c	1 474	1 080	857	712	699	275
d	1 473	1 081	859	712	699	266
e	1 474	1 080	858	712	699	253
f	1 473	1 081	859	712	698	257
* 文石 a	1 490	1 085	875/870	712	699	-
* 文石 b	1 472	1 081	856	711	698	-
* 方解石 a	1 435	-	876	712	-	312/229
* 方解石 b	1 426	-	875	712	-	318
* 碳酸锶矿 ^a	1 470	1 075	860	707	699	270/220
* 碳酸锶矿 ^b	1 452	1 070	856	705	697	-

* 红外数据引自法默等(1982)。

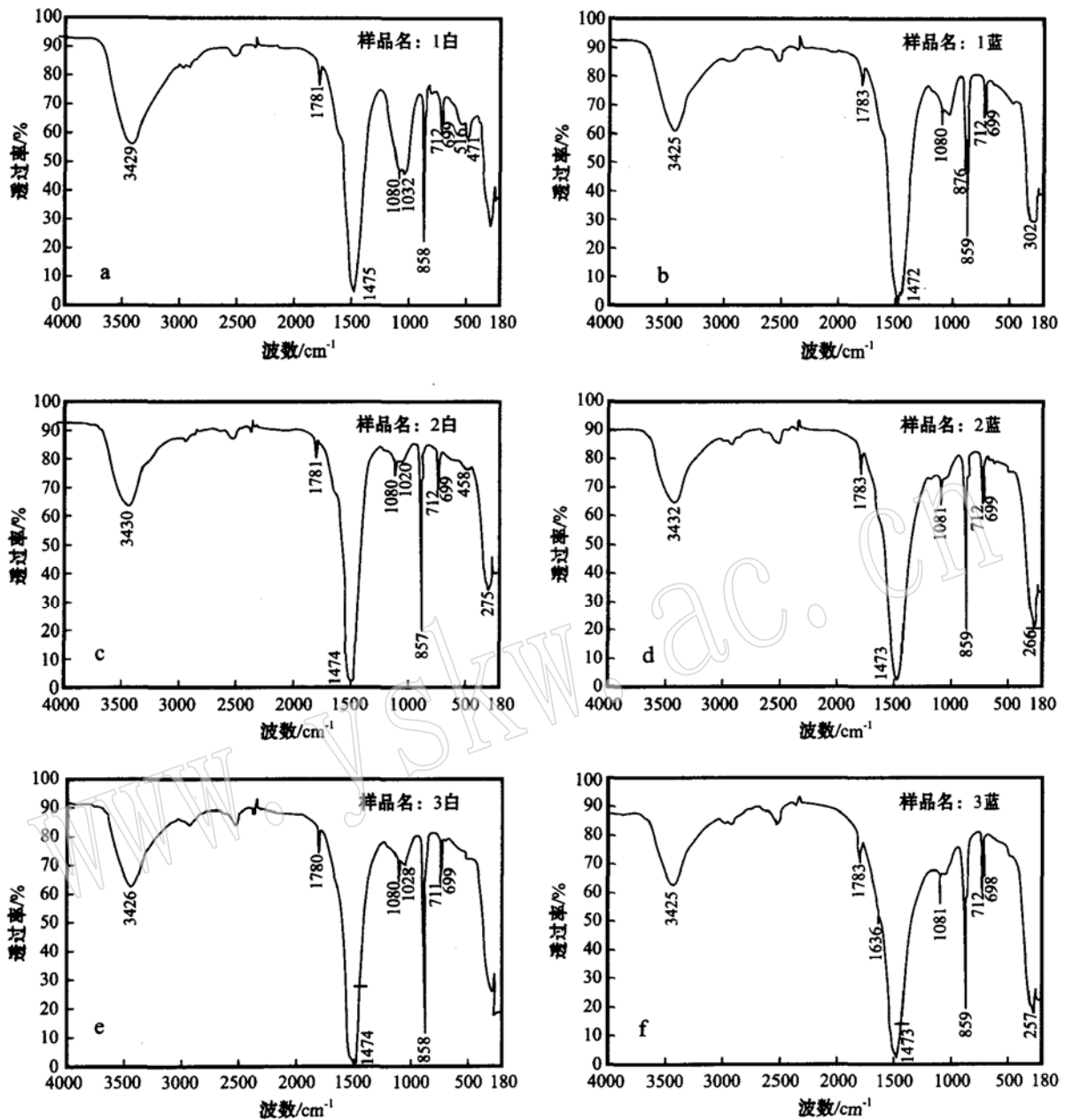


图1 富锶文石的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of strontianiferous aragonite from Lanping

型矿物结构。富锶文石中 CO_3^{2-} 的 v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 振动模式普遍比文石中 CO_3^{2-} 相关波数低而高于碳酸锶矿 CO_3^{2-} 相关波数, v_4 分裂峰较为接近于文石的 v_4 分裂峰。富锶文石与文石型矿物吸收谱带比较结果显示, 从文石至白铅矿, 随阳离子 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ 质量的增加, v_1 至 v_4 带频率有所降低, 与闻轲等(1988)的结论一致。

文石中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 组成的三角平面垂直 c 轴并彼此平行, 文石结构中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 位于八面体空隙中, 与

阳离子之间以离子键结合。在富锶文石中由于 Sr 对 Ca 有部分替代, 而 Sr 原子半径大于 Ca 原子半径, 且 Sr^{2+} 物理半径大于 Ca^{2+} , 所以导致了晶胞参数 a_0 、 b_0 、 c_0 在不同程度上增大, 文石型结构矿物的斜方柱面角亦作规律变化。这种结构变化导致了富锶文石红外光谱吸收谱带 CO_3^{2-} 的 v_1 至 v_4 带频率介于文石和碳酸锶矿之间。因此, 富锶文石吸收峰位移和分裂应主要与类质同像有关。

2 拉曼光谱特征

为进一步对富锶文石结构进行研究, 笔者利用拉曼光谱仪对兰坪富锶文石各环带和不同颜色部分进行了分析。测试由国家珠宝玉石监督检验中心采用 Renishaw_Raman1000 型拉曼光谱仪进行, 测试条件: 电源电压 220 V, 电流 10 A, 扫描时间 30 s, 放大倍数 500 倍, 误差范围 1 cm^{-1} , 测试范围 $100\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。测试所得拉曼光谱见图 2。图 2 中 151、149、200、202、700、702 及 $1\,081\text{ cm}^{-1}$ 特征峰在所有测试

样品中均存在, 这些特征峰的位置、半高宽及强度组合等特征与文石特征峰 $1\,085、703、206、152\text{ cm}^{-1}$ 大致相似, 表明它们是由文石矿物引起的 (Urmos *et al.*, 1991; Cloots, 1991)。 300 cm^{-1} 以下是富锶文石的晶格振动。兰坪富锶文石拉曼光谱 v_1 至 v_4 带频率整体介于文石、碳酸锶矿特征峰值之间, 说明富锶文石具有文石型结构特征, 富锶文石、文石和碳酸锶矿拉曼振动差别与类质同像替代有关。蓝色富锶文石与白色富锶文石特征一致说明两者结构一致, 致色离子对富锶文石结构没有产生影响。对这些峰值进行的指派见表 2。

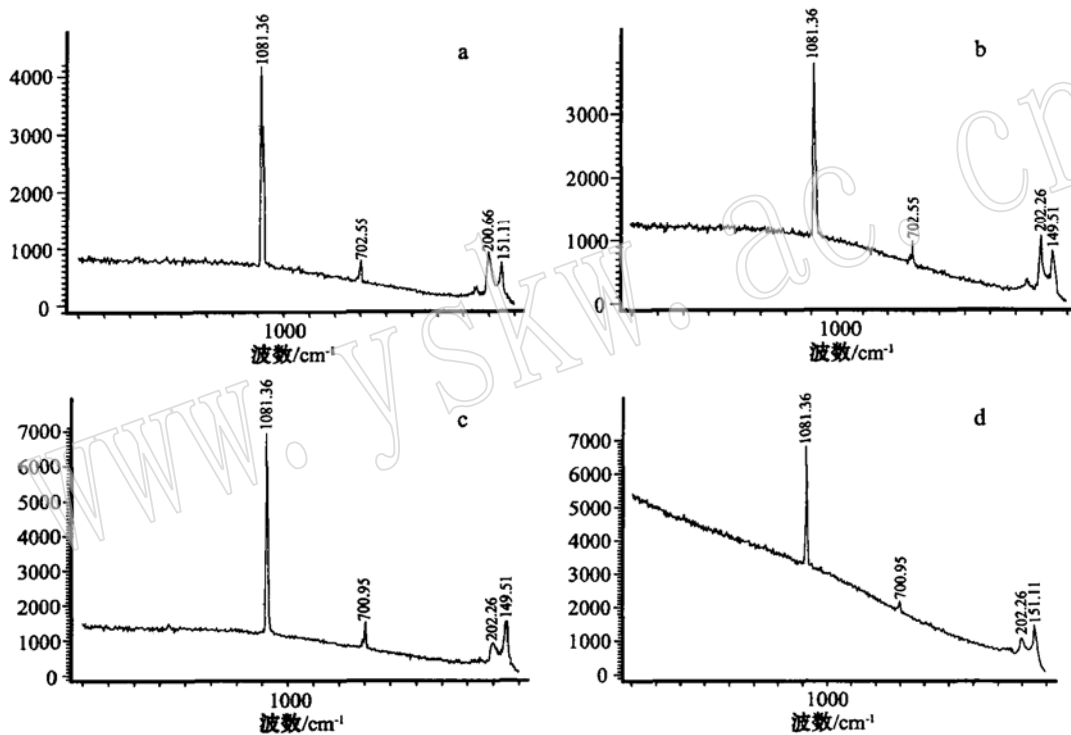


图 2 兰坪富锶文石的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of strontianiferous aragonite from Lanping

表 2 富锶文石、文石、方解石和碳酸锶矿的拉曼光谱特征峰比较

cm^{-1}

Table 2 Comparison of the Raman spectra frequency between strontianiferous aragonite, aragonite, calcite and strontianite

	v_3	v_3	v_1	v_2	v_4	晶格振动							
兰坪富锶文石 1			1 081		700				202				149
兰坪富锶文石 2			1 081		702				202				149
兰坪富锶文石 3			1 081		702				200				151
兰坪富锶文石 4			1 081		700				202				151
* 文石	1 466	1 464	1 087	-	703	287	217	208	193	183	155	146	113
* 方解石	1 435	1 444	1 099	876	724	-	-	-	-	-	-	-	-
* 碳酸锶矿	1 450	1 400	1 070	860	702	-	-	-	-	-	-	-	-

* 引自法默等(1982)。

3 反射率曲线特征

为对富锶文石蓝色成因进行研究,采用美国 PERKIN_ELMER 公司产 Lambda 19 型紫外分光光度计进行反射率曲线的测定,波长范围 185~3 000 nm,波长准确度 ± 0.2 nmUV,杂散光 $< 0.00012\%$,光度准确度 ± 0.15 nm。蓝色富锶文石反射率曲线如图 3。以往研究认为富锶文石蓝色成因与 Cu^{2+} 有关(刘琰等, 2003),而由铜元素致色的蓝色矿物主要是铜元素白色矿物,如蓝铜矿 $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ 、硅孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、透视石 $\text{Cu-SiO}_2(\text{OH})$ 、孔雀石 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ 、针钠钙石 $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ 和斜硅铜矿 $\text{Cu}_3\text{Cu}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2(\text{OH})_2$ 等矿物(Diaz *et al.*, 1971; Lehmann, 1978; Marfunin, 1979; Koivula, 1986)。不透明的蓝色富锶文石在蓝色和绿色可见光波段范围 510~470 nm 之间有强反射峰,反射率曲线特征与肉眼观察到的现象一致。在富锶文石蓝色部分中出现了含量为 0.05%~0.37% 的氧化铜,而在碳酸盐矿物中蓝铜矿和孔雀石颜色为蓝绿色,由此可以推测在富锶文石中铜元素可能以类似蓝铜矿和孔雀石等含铜碳酸盐矿物的形式存在,致使富锶文石集合体部分出现蓝绿色。但是,在 X 光粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱测试中出现了较为清晰的富锶文石图谱,并没有出现其他物相和峰值,而且不同颜色富锶文石红外光谱、拉曼光谱中谱线没有差异,说明铜元素的存在形式、状态或含量还不足以使这三类谱线发生移动和变化,同时表明铜元素的存在并没有使富锶文石结构发生变化。

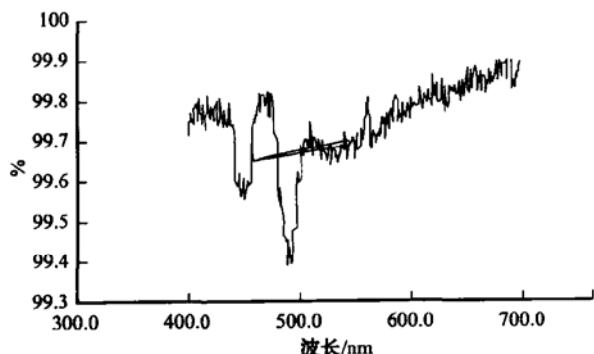


图 3 蓝色富锶文石的可见光反射率曲线

Fig. 3 The reflectivity curve of strontianiferous aragonite from Lanping

4 EMPA 面扫描特征

笔者在中国地质大学(北京)电子探针室进行 EMPA 面扫描来观察云南兰坪富锶文石中 Ca Sr 和 Cu 元素分布情况。实验仪器为 EMPA_1600 型电子探针分析仪,分析精度为 1×10^{-6} 。分析采用氧化物标样,定量加速电压 15 kV,束流 2×10^{-8} A,束斑直径 0.5 μm 。面扫描结果见图 4。图 4a 中环带可以观察到富锶文石颗粒粗细不一,呈环带状分布,颜色较深环带为蓝色。图 4b 中间部分出现大量钙元素分布,明亮处为钙元素分布集中位置,并且钙在明亮条带周围出现渐变现象,随条带变宽和延伸,钙离子分布逐渐减少。图 4c 锶离子分布图上,图 4b 中钙离子出现较多的中间位置锶离子含量较少,而钙离子分布较少位置锶元素分布较多。图 4b、c 中出现了钙与锶元素的互补现象也说明了两元素之间存在着类质同像替代,与晶胞参数变化 X 光粉晶衍射未出现其他物相吻合。铜元素不是矿物中的主要元素,含量 $< 0.37\%$,铜离子分布无明显规律(图 4d)。上述现象说明在沉积过程中,流体中相关元素含量随不同时期而变化。

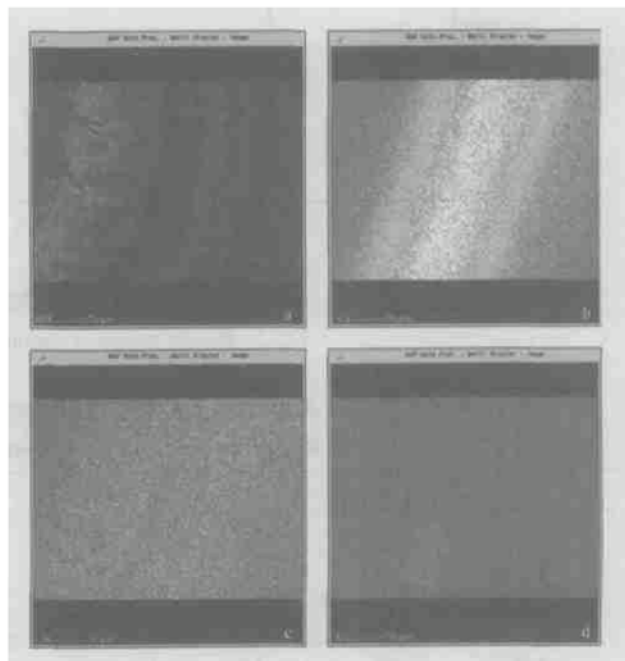


图 4 EMPA 面分析图像

Fig. 4 Images of EMPA surface scanning analysis

5 SEM 微形貌特征

为研究富锶文石的成因、微形貌和微结构,笔者在中国地质大学(北京)扫描电镜室采用扫描电镜对横截面进行观察,对观察到的特征形貌进行照相。实验仪器为日本日立公司的 HITACHI S_450 型扫描电镜,精度 12 nm,电压 20 kV,电流 20×10^{-9} A。扫描电镜照片(图 5)中观察到清晰的层带间界线、晶体形态和晶体排列形式等。图 5a 为层带间界线,界线左右两部分为不同层带,层带间存在裂隙,左右两部分晶体颗粒、大小、排列方式不同,几乎不见晶体

清晰形态。不同环带间形态差异清楚地说明了不同时期形成的富锶文石晶体特征具有差异并且该富锶文石是在地表由不同时期流体沉积而成。图 5b 中晶体较为清晰,颗粒较细呈纤柱状,颗粒大小为 50~200 μm ,整体呈放射状与手标本观察的现象一致。图 5c 为一条环带中的局部区域,晶体颗粒较粗,为 50~250 μm 。图 5d 为一个环带中局部区域,晶体颗粒较粗。图 5e 为富锶文石几何体横截面,横截面中出现数个环带,不同环带间的晶体颗粒形态、大小、排列方式不一。不同环带层晶体均为针状,整体为放射状排列,环带界线明显。

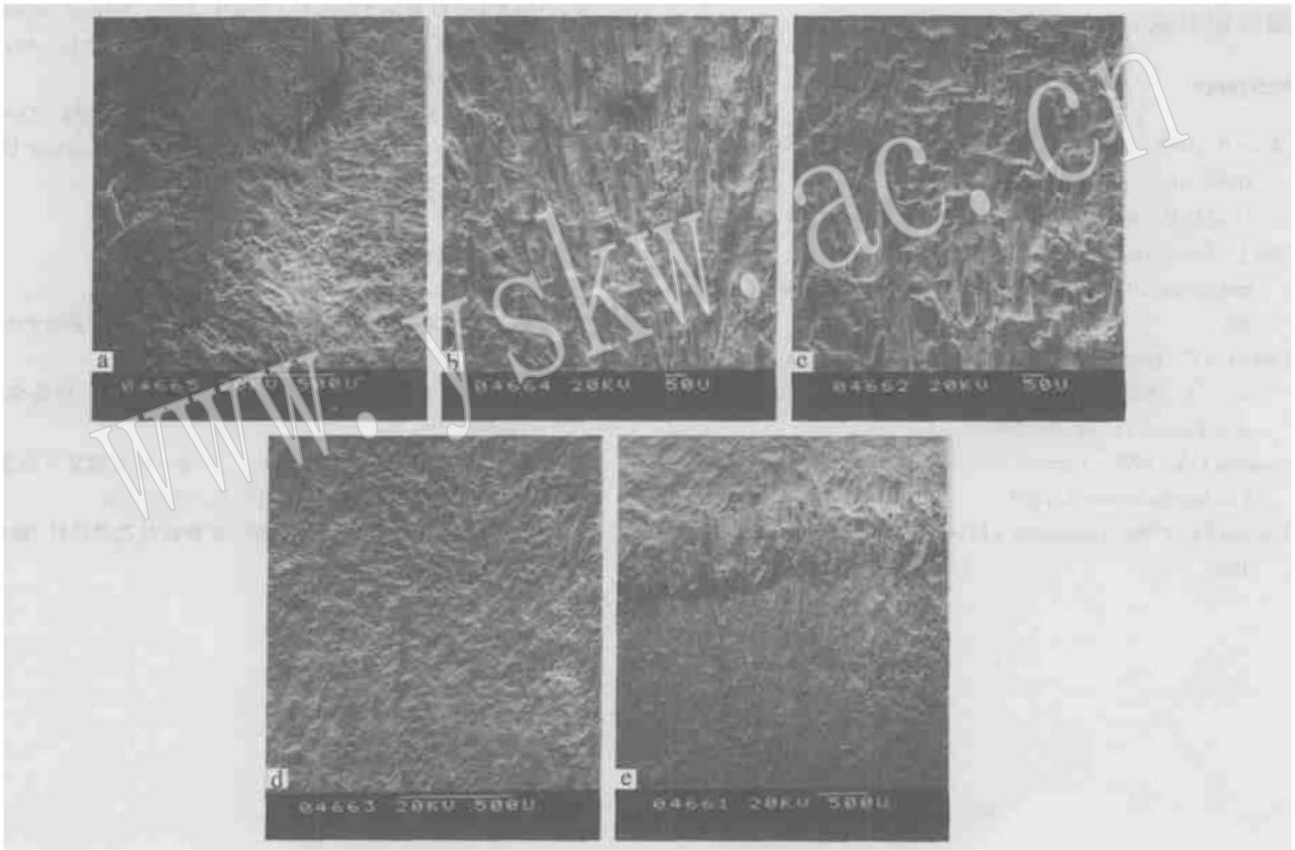


图 5 兰坪富锶文石扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photographs of strontianiferous aragonite from Lanping

6 结论

(1) 富锶文石中存在的 Sr 与 Ca 的类质同像现象使红外光谱和拉曼光谱振动中 CO_3^{2-} 的 ν_1 至 ν_4 带频率介于文石和碳酸锶矿之间,并且 ν_4 存在着分裂峰。红外光谱和拉曼光谱与文石型矿物特征一

致,说明富锶文石具备文石型结构特征。富锶文石与文石及碳酸锶矿 CO_3^{2-} 的 ν_1 至 ν_4 带频率振动光谱存在差异的原因是由于富锶文石中钙离子部分被锶离子替代所致。

(2) 富锶文石蓝色部分可见光吸收光谱在 493 nm 附近存在着较强的吸收峰,与肉眼和已报道的图版相吻合。富锶文石颜色成因与铜元素有关,铜元

素的存在形式及致使富锶文石出现蓝色的最低含量还有待进一步研究。

(3) EMPA 面扫描发现, Sr 和 Ca 元素的分布与 Sr、Ca 元素之间的类质同像现象、富锶文石内部环带的分布存在着一致性, 而铜离子由于含量较少使其分布规律不明显。

(4) 通过扫描电镜发现在环带之间存在着差异, 环带结构与肉眼观察所见特征基本一致, 各环带矿物结晶程度和晶体形貌不一, 不同颜色和形态的环带反复生长。在富锶文石生长过程中, 流体成分中各种元素含量、温度和压力的变化造成不同颜色相间环带的形成, 反映了该富锶文石是经过不同时期沉积形成。

Reference

Cloots R. 1991. Raman spectrum of carbonates $M II CO_3$ in the 1100~1000 cm^{-1} region: observation of the mode of the isotopic ($C_{16}O_2O$)²⁻ ion[J]. *Spectrochimica Acta*, 47A(12): 1745.

Diaz J, Farach H A and Jr Poole C P. 1971. An electron spin resonance and optical study of turquoise[J]. *American Mineralogist*, 56: 773~781.

Farmer V C (translated by Ying Yupu, Wang Shousong, Li Chungeng, et al.). 1982. *Infrared Spectroscopy of Minerals*[M]. Beijing: Science Press, 192 (in Chinese).

Gadsden J A. 1975. *Infrared Spectra and Inorganic Compounds*[M]. London: Butterworths, 179.

Koivula J I. 1986. Gem news [J]. *Gems & Gemology*, 22(3): 187~188.

Lehmann G. 1978. Farben von Mineralen und ihre Ursachen[J]. *Fortschritte der Mineralogy*, 56(2): 172~252.

Liang Youbin. 1990. The discovery and study of strontianiferous aragonite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(1): 79~83(in Chinese with English abstract).

Liu Yan, Yu Xuehui, Li Chengguo, et al. 2003. The discovery and study of strontianiferous aragonite in Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(3): 285~289(in Chinese with English abstract).

Marfunin A S. 1979. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*[M]. Berlin: Springer Verlag, 233~235.

Urmos J, Sharma S K and Mackenzie F T. 1991. Characterization of some biogenic carbonates with raman spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 76: 641.

Van der Marel H W and Beutelspacher H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*[M]. Amsterdam: Elsevier, 241~243.

Wen Lu, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, et al. 1988. *The Infrared Spectroscopy of Minerals*[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 58~60(in Chinese).

附中文参考文献

法默 V C (应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译). 1982. *矿物的红外光谱*[M]. 北京: 科学出版社, 192.

梁有彬. 1990. 富锶文石的发现及其研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 9(1): 79~83.

刘琰, 喻学惠, 李成国, 等. 2003. 云南兰坪富锶文石的发现及其研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(3): 285~289.

闻轲, 梁婉雪, 章正刚, 等. 1988. *矿物红外光谱*[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 58~60.