

镁铝榴石的形成温度及其 结构水成因探讨

王五一

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

主题词 金伯利岩 镁铝榴石 微量元素 结构水 形成温度 质子探针

提 要 在红外光谱有关镁铝榴石中微量结构水的研究基础上, 运用质子探针分析方法系统研究了辽宁50号金伯利岩管中粗晶镁铝榴石 Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Pb等微量元素的含量。根据镁铝榴石中微量元素 Ni含量地质温度计, 计算该岩管中镁铝榴石粗晶的形成温度, 对比研究了不同含矿性的金伯利岩中粗晶镁铝榴石形成温度范围的异同, 并探讨了该方法运用于金刚石找矿勘查的可能性; 讨论了含结构水镁铝榴石的形成温度范围及其意义, 并结合其它微量元素分析资料, 探讨了镁铝榴石中微量结构水与地幔交代作用之间的成因联系。

1 概述

镁铝榴石是一种较常见的岛状硅酸盐矿物, 通常以巨晶、粗晶等单晶形式产于金伯利岩、钾镁煌斑岩以及碱性玄武岩等幔源岩石中, 同时也是橄榄岩类和榴辉岩类等幔源捕虏体的重要组成物相之一。众所周知, 金伯利岩和钾镁煌斑岩是天然金刚石的主要母岩, 镁铝榴石重砂法追索金刚石原生矿一直是金刚石找矿勘查中最重要的手段之一。为判别重砂镁铝榴石的来源及其原岩的可能含矿性, 世界各金刚石勘查集团及研究机构分析了大量不同产状、不同母岩中的镁铝榴石样品, 并由此建立起一系列常量元素含量判别标准^[1-4], 以判别勘查重砂

样品中镁铝榴石的来源。尽管产自不同母岩中的镁铝榴石主要组成元素的含量存在一定的差异,但由于岩石形成及其演化过程异常复杂,产自不同母岩中的镁铝榴石其主要化学元素组成在相当大的程度上发生重叠,从而造成了镁铝榴石常量元素判别结果的多解性,无法严格区分其来源。可见,应用镁铝榴石主要元素化学成分特征判别其源岩在实际找矿中仍具有一定的局限性。

理论上,镁铝榴石属典型的无水硅酸盐矿物,晶格中不含结构水。但是,近几年的研究发现,金伯利岩中的镁铝榴石粗晶可含微量的结构水^[5-6]。样品经特殊的制备方法处理后,根据其红外吸收光谱特征,可准确地鉴别矿物中的微量水组分,典型的含结构水镁铝榴石的红外光谱如图1所示,在 $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内有一明显的吸收带,是由羟基的伸缩振动所引起的。水组分是地幔地球化学演化过程中的重要组分之一,也是地幔流体的主要组成相,无论在岩浆的形成和演化过程中,还是在金刚石的形成过程中,都具有重要的作用。毫无疑问,镁铝榴石中结构水的发现必然具有重要的地幔地质学意义。然而,由于金伯利岩中的镁铝榴石常以巨晶及粗晶等单颗粒形式产出,无法建立与其平衡的矿物对并根据已有的地质温度计和压力计(如:Cpx-Opx, Gt-Cpx等)计算其形成时的温度和压力,从而给镁铝榴石中结构水的地质成因解释带来了一定的困难。

Griffin^[7]运用质子探针分析技术,系统研究了不同温度条件下形成的幔源捕虏体中镁铝榴石的Ni、Zn等微量元素含量,并建立了单颗粒镁铝榴石微量元素Ni含量地质温度计。由此可根据单颗粒镁铝榴石中微量元素Ni的含量计算其形成时的温度。该方法不仅可成功地应用于金刚石指示矿物来源的判别,而且也可有关镁铝榴石中微量结构水研究提供重要信息。本次研究是在红外光谱有关微量结构水研究的基础上,运用质子探针分析技术较系统地研究了辽宁50号金伯利岩管(富含金刚石)中镁铝榴石的Ni、Zn、Ga、Zr等微量元素的含量,计算其形成温度,对比研究中国典型含矿金伯利岩与不含矿金伯利岩中镁铝榴石形成温度范围的异同,结合红外光谱有关结构水的实验结果,探讨镁铝榴石中微量结构水的成因及其地质意义。

2 原理

近年来的研究表明,金伯利岩、钾镁煌斑岩等幔源岩石中的含铬镁铝榴石主要是由

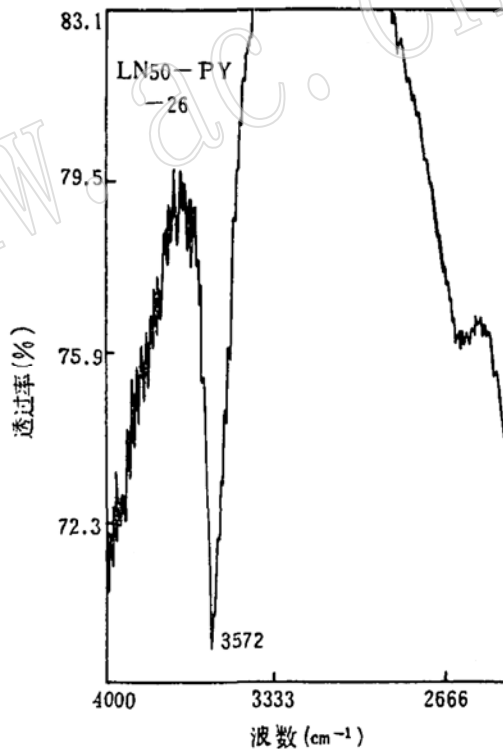


图1 金伯利岩中典型含结构水镁铝榴石的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of pyropes with constitutional water from kimberlite

幔源捕虏体(如:石榴石二辉橄榄岩、石榴石方辉橄榄岩等)解体形成的^[2]。Griffin等^[7]详细研究了幔源捕虏体中橄榄石和石榴石等矿物中微量元素的含量,并用二辉石地质温度计计算其平衡温度,进而发现微量元素Ni在镁铝榴石和橄榄石中的分配强烈受其形成时的平衡温度控制,两者之间存在很好的线性关系(图2);另外,大量的质子探针微量元素分析还发现,橄榄石中Ni含量相当稳定,变化范围很小(2900±200 ppm),与其相反,镁铝榴石中Ni的含量在600—1400℃温度区间内变化很大,低者小于20 ppm,高则大于120 ppm。因而,计算过程中完全可以把橄榄石中Ni的含量看作常量(3000 ppm),由此可简单地通过分析镁铝榴石中Ni的含量计算其形成温度。在此假定前提下,Ni在石榴石和橄榄石中的分配系数与形成温度之间的关系如图3所示,即:

$$t(^{\circ}\text{C}) = \{1000 / [-0.435 \log_{10}(\text{Ni}_{\text{Gr}}/30) + 0.83]\} - 273$$

对比图2、图3可知,由此造成的温度计算误差很小。因而,根据微量元素Ni的含量,可准确计算金伯利岩、钾镁煌斑岩等岩石中巨晶、粗晶镁铝榴石的形成温度。

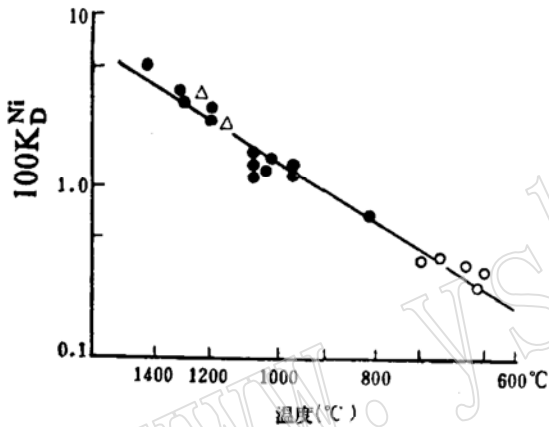


图2 Ni在石榴石和橄榄石中的分配系数与形成温度的关系^[7]

注: $K_D^{\text{Ni}} = \text{Ni}_{\text{石榴石}} / \text{Ni}_{\text{橄榄石}}$

Fig. 2 Relationship between the distribution coefficients of Ni in garnet and olivine and the formation temperatures of the minerals

Note: $K_D^{\text{Ni}} = \text{Ni}_{\text{garnet}} / \text{Ni}_{\text{olivine}}$

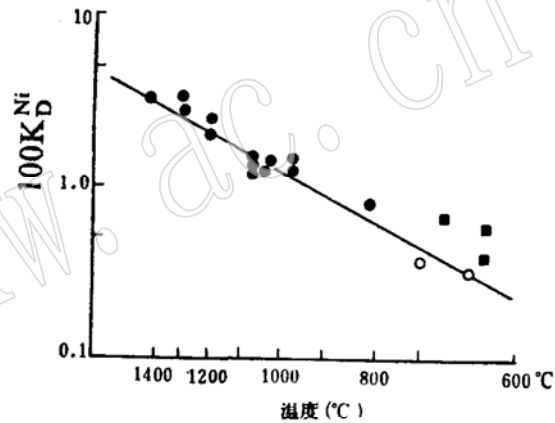


图3 Ni的分配系数与形成温度的关系^[7]

注: 假定Ni在橄榄石中的含量为3000 ppm, 故 $K_D^{\text{Ni}} = \text{Ni}_{\text{石榴石}} / 3000$

Fig. 3 Relationship between distribution coefficients of Ni and formation temperatures

Note: Suppose Ni content of olivine is 3000 ppm, then $K_D^{\text{Ni}} = \text{Ni}_{\text{garnet}} / 3000$

金刚石形成于150—200 km的古老克拉通内,根据地盾区地温变化曲线,150—200 km处的上地幔区域内,温度不低于1000℃,即金刚石及其伴生矿物在上地幔的形成温度不低于1000℃。因而,根据金伯利岩和钾镁煌斑岩中是否含有一定量形成温度高于1000℃的幔源物质,可较准确地评价岩体含金金刚石的可能性。在含金金刚石的岩体中,应存在一定比例形成温度高于1000℃的镁铝榴石,而在不含金刚石的岩体中,镁铝榴石的形成温度则低于1000℃^[8]。

3 分析结果及讨论

实验研究的镁铝榴石样品采自辽宁50号含矿金伯利岩管。样品呈它形粒状,粒径2—4 mm,新鲜,无杂质,玫瑰—紫青色,表面发育大量的瘤状或三角状蚀象。将镁铝榴石样品

表1 辽宁50号金伯利岩粗晶镁铝榴石中某些微量元素的含量* (单位: ppm)
Table 1 Content of some trace elements in coarse-crystalline
pyrope from No. 50 kimberlite of Liaoning Province (in ppm)

序号	样品编号	Ni	Zn	Ga	Sr	Y	Zr	Pb	t (°C)
1	Py-11**	49.7	16.8	14.7	—	13.8	102	0.729	1088.3
2	Py-12	64.6	16.2	12.9	1.38	20.9	26.2	—	1186.3
3	Py-13	37.4	12.1	7.33	—	20.5	9.12	0.293	995.5
4	Py-14	53.4	10.0	8.03	1.16	18.8	41.3	1.43	1113.9
5	Py-15	44.8	10.1	9.50	—	21.0	9.62	—	1052.9
6	Py-16	50.1	12.0	7.35	1.06	17.0	5.78	0.185	1091.1
7	Py-17	55.2	15.1	14.0	1.18	32.2	37.0	3.14	1126.0
8	Py-18**	46.0	18.2	8.92	0.668	22.2	13.4	0.657	1061.7
9	Py-19	57.7	13.1	10.9	2.71	13.1	24.0	0.898	1142.0
10	Py-20	48.5	11.5	7.28	0.677	18.4	48.8	—	1079.8
11	Py-21	68.1	13.0	6.67	1.74	3.03	1.84	0.097	1208.3
12	Py-22	21.2	3.23	4.46	—	9.28	21.5	—	843.6
13	Py-23	66.8	13.8	10.9	1.85	2.38	4.80	—	1200.3
14	Py-24	57.4	12.2	7.72	0.854	3.91	22.6	—	1140.6
15	Py-25**	95.7	15.6	10.1	1.97	7.20	11.8	1.94	1364.2
16	Py-26**	44.6	13.4	31.6	1.71	31.6	238.0	0.093	1051.4
17	Py-27	59.7	15.6	8.81	1.58	22.9	10.3	—	1155.6
18	Py-28**	67.9	16.2	14.2	—	21.6	39.8	0.019	1207.1
19	Py-29	38.3	14.2	8.93	0.657	21.5	6.72	0.236	1002.8
20	Py-30	13.2	11.8	6.75	2.15	18.9	7.72	—	742.1
21	Py-31	41.6	14.4	7.53	1.08	22.3	4.16	0.788	1028.7
22	Py-32	8.77	7.90	6.79	1.46	56.1	13.1	1.40	668.3
23	Py-33	47.8	21.3	11.7	—	8.03	49.8	2.90	1074.8
24	Py-34	44.9	8.06	8.12	1.82	23.3	13.7	—	1053.6
25	IR-01**	46.0	12.6	18.3	1.71	27.9	186.0	9.50	1061.7

* 澳大利亚 HIAF, CSIRO 质子探针分析, 方法及原理见 Griffin 等⁽⁷⁾。

** 经红外光谱分析, 样品中含结构水。

“—” 含量低于仪器检测极限。

双面磨平抛光成厚 1 mm 的板状, 所有样品在经质子探针微量元素含量分析之前均进行了详细的红外光谱分析, 在分析的 25 个样品中, 发现其中 6 个样品含有微量的结构水, 具有与图 1 相似的红外光谱特征。25 个镁铝榴石质子探针微量元素分析结果见表 1, 该表同时列出了根据 Ni 含量计算的镁铝榴石形成温度。上述实验分析结果可从以下两方面进行讨论。

3.1 镁铝榴石的形成温度范围及其应用

根据镁铝榴石中微量元素 Ni 的含量计算其形成温度的统计结果表明，在辽宁 50 号金伯利岩管中，84% 的镁铝榴石形成温度高于 1000℃，并主要集中于 1050—1150℃ 范围内，根据地盾区温压关系分析可知，该部分镁铝榴石应形成于上地幔的金刚石稳定区，因而可指示岩体中金刚石的存在。辽宁 50 号金伯利岩管富含金刚石，与上述分析结果完全一致。图 4 对比列出了河北涉县金伯利岩^[9]和辽宁 50 号金伯利岩中镁铝榴石形成温度的统计结果，图中的 1000℃ 界线为石墨与金刚石的平衡线，当温度低于 1000℃ 时，碳组分以石墨形式存在，当温度高于 1000℃ 时，碳组分则可能以金刚石的形式存在。河北涉县金伯利岩属于典型的不含矿岩体，30 个镁铝榴石样品分析结果显示其形成温度皆低于 1000℃。综上所述，镁铝榴石中微量元素 Ni 的含量（形成温度）可较好地运用于幔源岩体的含矿性评价，在金刚石的找矿勘查中可望得到应用。

目前金刚石找矿中所沿用的重砂追索法以及岩体的含矿性评价方法，主要基于指示矿物

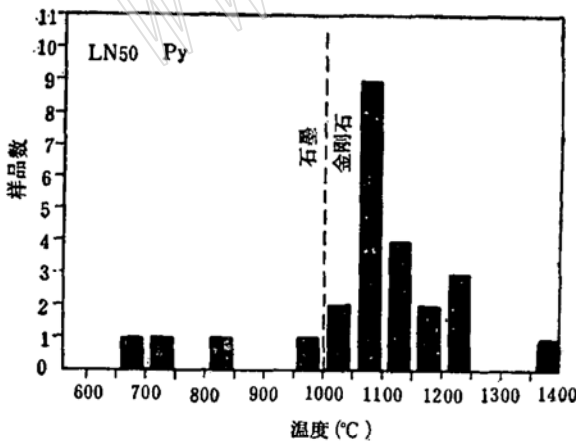
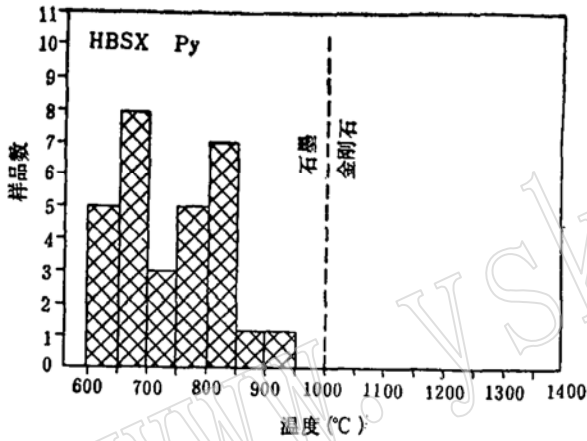


图 4 粗晶镁铝榴石形成温度统计分布
 HBSX—河北涉县金伯利岩；LN50—辽宁 50 号金伯利岩
 图中 1000℃ 分界线为石墨与金刚石的平衡线
 Fig. 4 Statistical distribution of formation temperatures of coarse-crystalline pyropes
 HBSX—Kimberlite in Shexian County, Hebei Province.
 LN50—No. 50 kimberlite in Liaoning Province.
 The 1000℃ boundary is the equilibrium line between graphite and diamond

（镁铝榴石、铬尖晶石等）和金刚石中
 原生矿物包裹体常量元素化学成分特征
 相似性对比。在含金刚石的金伯利岩体
 中，一般都含有具有高铬低钙化学成分特
 征的 G10 (Dawson 分类) 镁铝榴石。
 然而，即使在非常富含金刚石的金伯利
 岩体中，其 G10 镁铝榴石的含量也很有限，
 以中国现有的两个金刚石矿山为例，辽
 宁 50 号岩体中 G10 镁铝榴石仅占 8.4%，
 山东胜利 1 号岩体为 17.6%，个别含金
 刚石的金伯利岩体甚至不含 G10 镁铝榴
 石（如：南非的 Monastery 岩体）。由此
 不难理解在重砂法找矿中获得 G10 镁铝
 榴石难度之大。新近发展起来的指示矿物
 微量元素判别标准，极大地提高了对金刚
 石具指示意义的镁铝榴石的含量。因而，
 该方法的运用将有助于提高找矿效率。

对比镁铝榴石常量元素和微量元素
 含量发现，微量元素 Ni 含量随常量元素
 Cr 的含量升高而升高，两者之间存在明
 显的正相关关系（图 5）。具高铬化学
 成分特征的镁铝榴石其 Ni 含量也必然
 较高，即形成温度较高。由此可见，对
 金刚石具指示意义的常量元素判别标准
 和微量元素判别标准并不矛盾，它们分

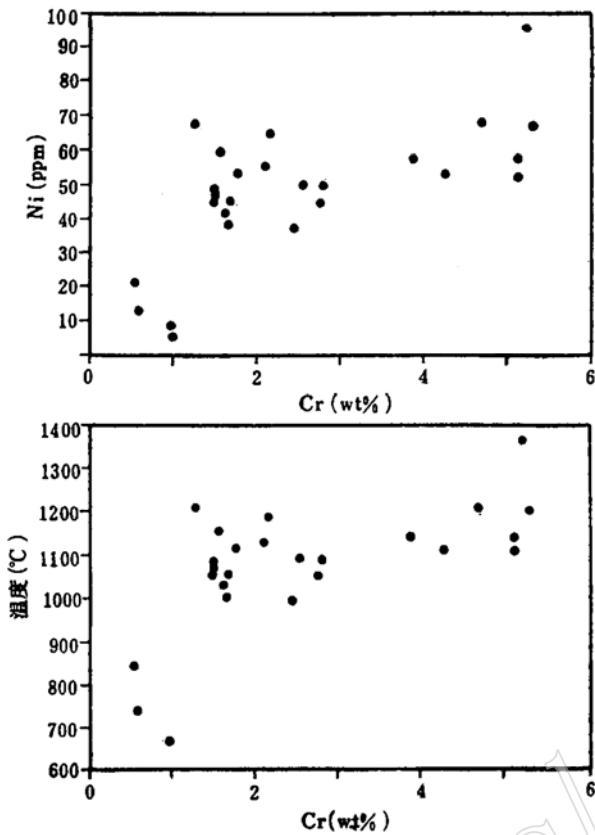


图 5 镁铝榴石中常量元素Cr与微量元素Ni及其形成温度的相关关系

Fig. 5 Major element Cr and trace element Ni in pyrope and correlation between their formation temperatures

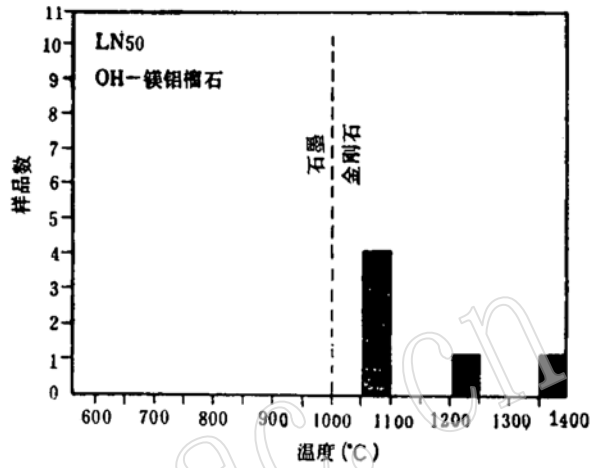


图 6 含结构水镁铝榴石形成温度统计分布
注：图中虚线同图 4

Fig. 6 Statistical distribution of formation temperatures of pyrope with constitutional water
Note: Broken lines as for Fig. 4

别从不同的侧面揭示了指示矿物成分特征与金刚石形成过程的内在联系。

3.2 含结构水镁铝榴石的形成温度及其成因

红外光谱分析方法可灵敏地鉴别镁铝榴石晶格中是否含有结构水，王五一等详细讨论了辽宁50号金伯利岩管中粗晶镁铝榴石的研究结果^[6]，发现含微量结构水的样品在红外光谱的3700—3500 cm⁻¹范围内有一明显的吸收带（图1）。本次研究的25个样品经红外光谱分析发现，其中的6个样品含有结构水（表1），结构水在样品中均匀分布，估计含量为0.03 wt%—0.07 wt%，其它样品不含结构水或其含量低于仪器的探测极限。表1列出了含结构水镁铝榴石中Ni、Zr、Zn、Ga等微量元素的质子探针分析结果。

经计算，含结构水镁铝榴石形成的温度范围主要为1050—1250℃（图6），皆高于1000℃的金刚石稳定界线，从而也反映了结构水与金刚石的形成可能存在密切的联系。一般认为，形成金刚石的单质C可通过CO₂的还原或CH₄、C₂H₆等的氧化作用过程来产生，但无论哪一过程都有水组分的参与。粗晶镁铝榴石中结构水的发现，尤其是金刚石中原生镁铝榴石包裹体中发现结构水^[10]，证实水组分的确参与了金刚石的形成过程。基于水组分和金刚石形成的密切联系，详细研究伴生镁铝榴石中结构水特征，完全有可能建立一个新的金刚石指示

矿物来源的判别标准,这对榴辉岩型金刚石找矿尤其意义,因为直至目前尚无一个行之有效的榴辉岩型金刚石指示矿物来源的判别标准。

质子探针分析结果还显示,在富含 Zr 的镁铝榴石中皆含有结构水,样品 Py-11、Py-26、IR-01 中 Zr 的含量分别为 102 ppm、238 ppm 和 186 ppm,而在不含结构水的镁铝榴石中 Zr 的平均含量仅为 18.84 ppm。不相容元素 Zr 和 H 在镁铝榴石中富集说明结构水的形成可能和地幔交代作用有关。根据前寒武地盾区地温变化曲线推测,交代作用应发生在 150—200 km 区域内。然而,金刚石中原生镁铝榴石包裹体形成之后完全包裹于金刚石中,与外界环境隔绝,不可能受到后期地幔交代作用及其它任何作用的影响,因而金刚石中原生镁铝榴石包裹体中的结构水则只能形成于矿物的结晶过程,结构水在矿物结晶的同时进入晶格。

4 结论

通过以上分析,可得出以下几点认识:

(1) 辽宁 50 号金伯利岩中的镁铝榴石粗晶 Ni 含量为 10—95 ppm; Zn 4—20 ppm; Ga 7—30 ppm; Sr 0—3 ppm; Y 3—56 ppm; Zr 含量变化很大,一般为 5—50 ppm,而高者可达 100—240 ppm。

(2) 根据镁铝榴石微量元素 Ni 地质温度计计算其形成温度可以较好地评价岩体的含矿性,含矿金伯利岩体中有部分镁铝榴石粗晶形成温度大于 1000℃,而不含矿金伯利岩体中的镁铝榴石粗晶形成温度皆低于 1000℃。因而,该方法可望在金刚石找矿勘查中得到应用。

(3) 含结构水镁铝榴石的形成温度皆高于 1000℃。结构水与金刚石的形成具较密切的成因联系。

(4) 镁铝榴石中的结构水一方面可形成于矿物的结晶过程,也可因后期的地幔交代作用而进入晶格。

样品质子探针微量元素分析由澳大利亚重离子分析研究中心(HIAF, CSIRO) Griffin 博士和矿床地质研究所周剑雄副研究员共同完成,红外光谱分析得到了郭立鹤副研究员和朱炜炯副教授的指导和帮助,在此深表谢意。

参 考 文 献

- 1 Sobolev V.S., Sobolev N.V. On chrome and chrome bearing minerals in deep seated xenoliths of the kimberlites pipes. *Rudnykh mestor.*, 1967, 2: 10—16.
- 2 Gurney J.J., Noore R.O. Geochemical relations between kimberlitic indicators and diamonds. In: Report of Can. Geol. Surv., 1989, Part 1.
- 3 Gurney J.J. A correlation bdtween garnets and diamonds in kimberlites. In: Glover, J. E, ed. Kimberlite occurrence and origin. University of Western Australia, 1985, 143—166.
- 4 张安棣等. 金刚石指示矿物数据库. 北京: 科学技术出版社, 1991.
- 5 Aines R. D., Rossman G. R. The hydrous component in garnet; pyralspites, *Amer. Miner.*, 1984, 69: 1116—1126.
- 6 王五一等. 镁铝榴石中的结构水研究. *岩石矿物学杂志*, 1992, 11(1): 61—69.

- 7 Griffin W. L., Cousens D. R., Ryan C. G., Sic S. H., Suter G. F. Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol*, 1989, 103: 318—322.
- 8 Griffin W. L., Ryan C. G., Cousens D. R., Sic S. H., Suter G. F. Application of proton Microprobe to diamond exploration and genesis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1990, B49: 318—322.
- 9 周剑雄. 指示矿物痕量元素质子探针分析及其地球化学研究. 见: 张安棣等著. 金刚石指示矿物数据库. 北京: 科学技术出版社, 1991. 122—131.
- 10 Wang Alian, Wang Wuyi, Zhang Andi. Microstructural variations of a pyrope inclusion in diamond, as revealed by a micro-Raman spectroscopic study. *Canadian Mineralogists*, 1991, 29: 517—524.

Formation Temperature of Coarse-Crystalline Pyrope in Kimberlites and Origin of Its Constitutional Water

Wang Wuyi

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences Beijing 100037)

Key words: kimberlite; pyrope; trace element; constitutional water; formation temperature; proton probe

Abstract

Pyrope, generally in the form of single crystals, is a common mineral in such mantle source rocks as kimberlites, and also serves as one of the important indicator minerals in placer prospecting for diamond. It is found through recent studies that (1) pyrope is not a typical dry phase nesosilicate mineral, with minor amounts of constitutional water contained in its lattice, and (2) the content of trace element Ni in pyrope sensitively indicates the formation temperature of pyrope. In this paper, the author has looked into content characteristics of some trace elements in pyrope such as Ni, Zn, Y and Zr, made a comparative study of formation temperature ranges of pyropes from kimberlites of different ore potentialities, tentatively discussed the relationship between water content and formation temperature of pyrope and, on such a basis, dealt with the origin of constitutional water and its geological significance.

25 typical coarse-crystalline pyrope samples were selectively collected from the No. 50 kimberlite pipe in Liaoning Province. After flattening and polishing both faces, we performed proton probe trace element analysis and infrared spec-

tral analysis. It has been found that pyrope from this rock body contains Ni 10—95 ppm, Zn 4—20 ppm, Ga 7—30 ppm, Sr 0—3 and Y 3—56 ppm. According to geothermometer calculations of trace element Ni, 84% of pyropes were formed above 1000°C, mainly in the range of 1050—1150°C. The temperature-pressure variations of the continental shield area suggest that these pyropes were formed in the diamond stable area of the upper mantle, thus indicating the existence of diamond in the rock body. Kimberlite body in Shexian County of Hebei Province is a barren rock body, and analyses of samples from this rock body all demonstrate that the formation temperature is below 1000°C.

Infrared spectral analysis of all samples shows that for six samples there exists an obvious absorption peak in the range of 3700—3500 cm^{-1} , implying that these samples contain minor amounts of constitutional water. Calculations show that the temperature for the formation of hydrous pyrope varies from 1050 to 1250°C, higher than the stable boundary of 1000°C, hence demonstrating the close connection between the constitutional water and the formation of diamond. Pyropes containing constitutional water are all rich in Zr. The enrichment of incompatible element suggests that the formation of constitutional water might be closely related to the mantle metasomatism.