

南极拉斯曼丘陵长英质片麻岩中夕线石的出溶现象

任留东¹, 王彦斌¹, 刘晓春², 赵越²

(1. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037; 2. 中国地质科学院 地质力学研究所, 北京 100081)

摘要: 南极拉斯曼丘陵长英质片麻岩中的粗粒夕线石可能有内部出溶现象, 出溶形成的矿物有磁铁矿、钛铁矿-赤铁矿和石英出溶矿物条纹, 并有少量的斜方辉石。电子探针成分分析表明, 本区夕线石高温结晶时不仅有 Fe^{3+} , 可能还有 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 的替换, 铁氧化物质量分数可高达 2.9%。随着温度的不断降低, 固溶体互溶度也不断减小, 大部分微量组分从夕线石中析出形成出溶结构, 而且低温变体中稳定的替换元素以 Fe^{3+} 为主。铁组分的类质同像替换对物理化学计算和夕线石矿化环境均有所影响, 对夕线石晶胞参数 a 的影响很小, 而对 b , 尤其对 c 的影响较大, 与前人的结论有所不同。

关键词: 夕线石; 出溶; 铁组分替换; 晶胞参数; 南极拉斯曼丘陵

中图分类号: P588.34⁺5; P578.94⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)06-0524-05

The exsolution assemblage of sillimanite in quartzofeldspathic gneiss of the Larsemann Hills, East Antarctica

REN Liu-dong¹, WANG Yan-bin¹, LIU Xiao-chun² and ZHAO Yue²

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The exsolution assemblage of sillimanite from quartzofeldspathic gneiss in the Larsemann Hills of East Antarctica consists of magnetite, ilmenite-hematite and quartz exsolution laminae and minor orthopyroxene. A compositional analysis shows that the sillimanite primarily crystallized at high temperature has not only Fe^{3+} but also Fe^{2+} , Mg^{2+} and Ti^{4+} substitutes. Iron oxides can be as high as 2.9%. With the decreasing temperature, the solubility of the other components in sillimanite decreased and most of the dissolved components were exsolved, resulting in the formation of the exsolution texture. The sillimanite stable at low temperature is dominated by Fe^{3+} substitution for Al in the octahedral coordination. The iron replacement of sillimanite may somewhat affect the physico-chemical calculation and exert negative effects on sillimanite mineralization. The Fe substitution in sillimanite has an insignificant effect on a but a substantial effect on b , especially on c values of the crystal cell lattice. These results are to some extent contradictory to the previous conclusions.

Key words: sillimanite; exsolution; substitution; parameters of the crystal cell lattice; Larsemann Hills, East Antarctica

作为 Al_2SiO_5 的 3 种同质多像变体之一的夕线石, 通常很少有类质同像元素的替换, 但可以有少量的铁代入, 且替换量往往不超过 1.8% (质量分数, 下同) (Grew, 1980), 偶尔有其他元素如 Cr、V、B、OH

(Ca、P、K、Na、Be) 呈微量出现 (Kerrick, 1990), 且替换组分对夕线石晶胞参数 a 、 b 、 c 的影响程度相当 (Grew, 1980)。通过对南极拉斯曼丘陵长英质夕线片麻岩的研究发现, 粗粒夕线石晶体内可见平行

收稿日期: 2008-04-07; 修订日期: 2008-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40572041); 地质调查资助项目(1212010511505); 国土资源部百名优秀青年科技人才资助项目; 所长基金资助项目

作者简介: 任留东(1965-), 男, 博士, 研究方向: 变质地质与极地地质, E-mail: ldren@cags.net.cn.

{010}解理面的不透明矿物和石英的出溶条纹,其含量统计和成分分析表明夕线石中组分的替换比前人认为的范围要大,且组分种类较为复杂;同时,这些组分对夕线石的晶胞参数影响是有区别的。本文拟对这些条纹的成分、形成过程及其岩石学意义进行讨论。

1 夕线石的特征

1.1 产状

所研究的样品为南极拉斯曼丘陵长英质片麻岩(样品 126-3)岩石矿物组合为夕线石-黑云母-石榴石-石英-尖晶石+不透明金属氧化物(Sil-Bt-Grt-Qtz-Spl-Op)。夕线石可呈毛发状包裹于石榴石中,亦可以中-粗粒或柱状出现,粗粒柱状夕线石中可含赤铁矿-钛铁矿-磁铁矿-石英出溶平行条纹和极少量的斜方辉石-石英组合(图1)。出溶条纹集中于夕线石颗粒内部,而边部较少见(图1a)。不透明矿物

以赤铁矿-钛铁矿为主,另有少量的磁铁矿和斜方辉石(图1b)。

1.2 晶体化学

夕线石的电子探针分析结果(表1)表明,所测定的夕线石中,除常量元素Al和Si外,通常有少量的Fe,而Ti、Mg等元素仅呈微量出现。不透明矿物因其条纹太窄,电子探针分析时的电子束斑很容易波及到周围的寄主矿物(夕线石),从而出现SiO₂和Al₂O₃成分的同步增减但含量不固定的现象(表2)。尽管如此,仍能通过其Fe和Ti的大致比例以及电子探针背散射图像确定不透明矿物的种类。

通过矿物(面积)体积可估算夕线石中出溶石英和不透明矿物的含量。不透明矿物出溶物沿{010}呈薄片状,在出溶物中,出溶不透明矿物与石英的比例大致相当,通过典型的出溶片体近似估计,石英所占的比例为 $5.4/10=54%$,即不透明矿物组分相对少一些。出溶物累计视长度40 cm,视宽度 $d=2.8 \times 2.5/30=0.233$ cm,不透明矿物总面积 $=40 \times 0.233 \times$

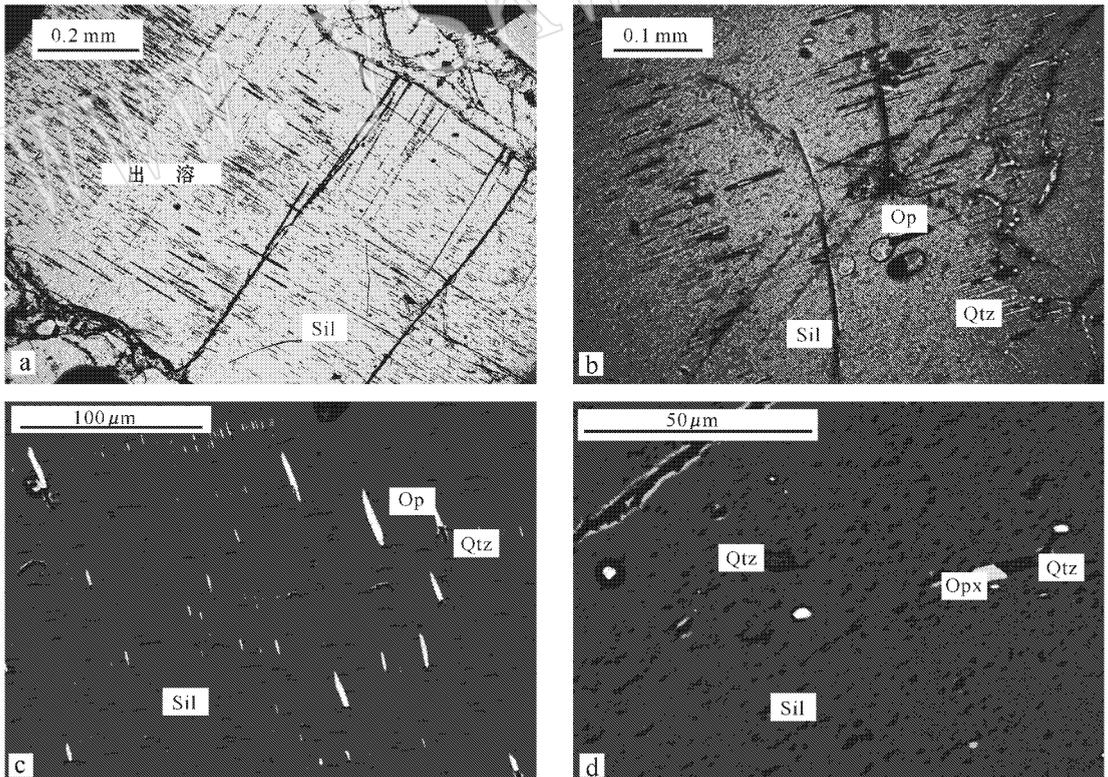


图1 夕线石晶体内的出溶条纹(a、b为显微照片,单偏光;c、d为背散射图像)

Fig. 1 Exsolution laminae in the sillimanite (a, b are plane polarized, c, d are BSE images)

Op—不透明金属氧化物;Opx—斜方辉石;Qtz—石英;Sil—夕线石

Op—opaque metallic oxide; Opx—orthopyroxene; Qtz—quartz; Sil—sillimanite

$(1 - 0.54) = 4.287 \text{ cm}^2$,照片视域视面积 = $24 \times 18 = 432 \text{ cm}^2$;那么 ,不透明矿物所占体积比例与面积比一致 = $4.287/432 = 0.99\%$ 。考虑到磁铁矿/赤铁矿的密度为夕线石的 $5.2/3.2 = 1.625$ 倍 ,则分离出的不透明矿物质量分数大致为 $0.99\% \times 1.625 = 0.0161$,即 $\sim 1.6\%$,若换算成 FeO ,约为 1.45% ,与现在夕线石结构中保留的类质同像替换的铁组分 \sim

1.46% 相当(表 1)。

1.3 晶胞参数

夕线石的单晶晶胞参数测定实验采用中国地质大学(北京)的 Bruker Smart Apex CCD 系统($\text{MoK}\alpha$ 靶),获得(样品 126-3)夕线石晶胞参数如下:
 $a_0 = 7.4851(58) \text{ \AA}$, $b_0 = 7.6862(121) \text{ \AA}$, $c_0 = 5.7891(60) \text{ \AA}$, $V = 333.057(536) \text{ \AA}^3$,均比 Grew

表 1 夕线石、出溶斜方辉石及细夕线石寄主石榴石的电子探针成分

$w_B/\%$

Table 1 Electronic microprobe analyses of sillimanite, exsolved orthopyroxene and garnet hosting fibrolite

样品	126-3				20618	127-2		9112-11			
	含尖晶石黑云夕线石榴片麻岩				含夕线石长英质片麻岩	含硼硅酸盐夕线堇青片麻岩		黑云夕线石榴片麻岩			
岩石类型	石榴石	石榴石中的夕线石	柱状夕线石	夕线石中的斜方辉石	与磁铁矿共生的夕线石	密集夕线石集合体	堇青石内夕线石包裹体	斜长石内夕线石包裹体	磁铁矿边缘夕线石	磁铁矿边缘夕线石	斜长石内夕线石包裹体
SiO ₂	38.46	36.95	36.40	53.44	37.56	36.72	36.38	37.05	37.01	37.10	37.00
TiO ₂	0	0.03	0.01	0.05	0.05	0.023	0.003	0.013	0.085	0.016	0.004
Al ₂ O ₃	22.25	61.66	62.17	4.80	62.72	61.52	61.63	61.94	62.81	62.11	61.89
Cr ₂ O ₃	0.03	0.01	0.04	0	0.029	0.008	0.017	0.048	0.062	0	0.022
MgO	12.09	0	0.01	24.93	0.024	0.072	0.109	0.018	0	0	0.001
CaO	1.77	0	0	0.04	0.037	0.024	0.029	0.008	0.007	0.02	0.021
MnO	0.47	0	0	0.32	0.015	0	0.004	0	0	0	0
FeO	24.69	1.17	1.46	15.35	0.801	1.01	0.988	1.063	0.93	0.859	0.954
Na ₂ O	0	0	0.01	0.07	0	0	0.004	0.018	0.019	0	0
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.03	0	0	0.002	0.013	0.002	0.001	0
Total	99.77	99.83	100.11	99.03	101.24	99.38	99.17	100.18	100.93	100.11	99.90
Si	1.957	1.004	0.989	1.933	1.005	1.002	0.995	1.003	0.994	1.004	1.004
Ti	0	0.001	0	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Al	1.334	1.975	1.991	0.205	1.978	1.979	1.987	1.977	1.989	1.981	1.979
Cr	0.001	0	0.001	0	0.001	0	0	0.001	0.001	0	0.001
Mg	0.917	0	0	1.345	0.001	0.003	0.004	0.001	0	0	0
Ca	0.096	0	0	0.002	0.001	0.001	0.001	0	0	0.001	0.001
Mn	0.020	0	0	0.010	0	0	0	0	0	0	0
Fe	1.050	0.027	0.033	0.464	0.018	0.023	0.023	0.024	0.021	0.019	0.022
Na	0	0	0.001	0.005	0	0	0	0	0.001	0	0
K	0.001	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0
$X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_5}$		0.013	0.016		0.009	0.012	0.011	0.012	0.010	0.010	0.011
X_{Mg}	0.466			0.739							

中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室分析,测试仪器:JEOL JXA8800,工作电压 20 keV,电子束束流 $2 \times 10^{-8} \text{ A}$ 。

表 2 夕线石中出溶不透明矿物的电子探针成分

$w_B/\%$

Table 2 Electronic microprobe analyses of the opaque exsolution in sillimanite

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
磁铁矿	1.23	0.02	1.45	0.09	0.13	0	0	91.23	0.01	0	94.15
钛铁矿-赤铁矿	8.19	17.45	14.87	0.03	0.26	0	0.03	61.70	0.03	0	102.56
钛铁矿	12.12	33.77	23.92	0	1.16	0	0.10	41.51	0.02	0	112.59
钛铁矿	6.83	40.37	14.01	0.04	1.36	0	0.09	41.83	0	0	104.53
钛铁矿-赤铁矿*	1.47	24.01	2.82	0	0	0	0	68.60	0.05	0	96.95

注 加*者为能谱分析,其余为波谱分析结果,仪器条件同表 1。

(1980)外推的无铁夕线石的晶胞参数($a = 7.4830 \text{ \AA}$, $b = 7.6708 \text{ \AA}$, $c = 5.7694 \text{ \AA}$, $V = 331.15 \text{ \AA}^3$)数值大。

2 结果与讨论

2.1 夕线石的成分替换讨论

本区夕线石出溶条纹主要限于晶粒内部,而边部很少发育(图1a),表明出溶矿物的成分基本源于夕线石自身的组分分解。Grew(1980)注意到,中粒夕线石中只有三价Fe(Fe_2O_3),含量不超过1.8%,取代结构中Al的位置。本区夕线石铁含量范围为0.8%~1.46%,与Grew(1980)的认识一致。但是,夕线石中不透明矿物的形成必然导致夕线石晶体中Fe-Ti等组分的降低,该结构的存在说明本区夕线石中所含的其他组分尤其是铁的含量应不止是现今的水平。

通过上面的估算,夕线石中出溶的不透明矿物部分(~1.6%)略高于其结构中仍保留的FeO含量,或者说一半左右的 Fe_2O_3 被出溶。夕线石形成时的铁含量应是两部分的加和:即 $1.45\% + 1.46\% = 2.91\%$ 。若把替换的元素都当作是铁,则Fe对Al的替换量可达3.06%,或者相当于(Al, Fe)原子替换量由现在的1.6% mol达到高温时近3.2% mol比例的互溶。

根据夕线石的组成和结构,其结晶时很可能发生了如下形式的类质同像替换:



根据Strens(1968), $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow (\text{Al}, \text{Fe})\text{AlSiO}_5$,体系含 Al_2SiO_5 且与赤铁矿+石英平衡时, Al_2SiO_5 中的 FeAlSiO_5 是饱和的。在后来的降温冷却过程中,互溶比例降低,固溶体 $(\text{Al}, \text{Fe})\text{AlSiO}_5$ 分解,导致Fe氧化物的出溶:

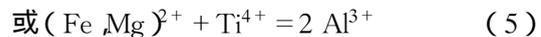


形成不透明金属氧化物和石英的出溶条纹(图1a、1b)。其中形成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 理论体积比= $159.692/5.2(60.0835/2.6) = 1.33$,即不透明矿物和石英的比例分别为 $1.33/(1+1.33)$ 和 $1/(1+1.33)$,即57%和43%,不透明矿物和石英的体积比为1.33时只有 $2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Al}^{3+}$ 替换。

赤铁矿($\text{FeO} \ll \text{Fe}_2\text{O}_3$)、磁铁矿($\text{FeO} = \text{Fe}_2\text{O}_3$)和钛铁矿($\text{FeO} \gg \text{Fe}_2\text{O}_3$)出溶条纹的共同存在(表2)表明夕线石中可同时有 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 的替换:



斜方辉石的存在表明曾经有 Mg^{2+} 组分的出现,说明夕线石最初形成时的高温条件下其结构中不仅有 Fe^{3+} ,还有 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 的替换。实际上,不透明矿物和石英的比例分别为46%和54%,二者的体积比 < 1.33 ,表明在Fe的位置同时有其他主族元素组分如Mg的存在:



还有另外一种可能,Mg对Al的替换可与B对Si的替换相耦合,以保持电价的平衡。因为已有研究证实,B可对Si发生替换(Grew, 1983)本区也存在相当量的硼(Ren & Zhao, 1993)。当然,因测试手段限制,不能验证所研究的夕线石中是否同时含有硼组分。

在降温冷却过程中,因互溶比例的降低,夕线石结构中 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 的替换降至极低的水平,其原先的固溶体组分基本转化为出溶矿物的条纹或微粒。

关于夕线石中铁的价态,前人的认识并不统一。Holdaway(1971)认为 Fe^{3+} 取代夕线石中一个Al的位置,Grew(1980)指出 Fe^{3+} 均匀取代夕线石中两个Al的位置(八面体、四面体),LeMarshall等(1971)通过EPR谱的研究也证明了这一点。Hålenius(1979)通过穆斯鲍尔谱和光吸收谱分析认为,夕线石中的Fe可以有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 两种,两个样品的分析显示 Fe^{3+} 分别占据八面体Fe的26%和14%,而Rossmann等(1982)用同样的方法研究了Hålenius的样品,并指出夕线石中不存在 Fe^{2+} ,仅有 Fe^{3+} 的替换,而且,Rossmann等(1982)认为, Fe^{3+} 优先进入八面体(80%),四面体中只有20%的 Fe^{3+} 。

总之,出溶物中有磁铁矿、赤铁矿和钛铁矿,因此原先结构中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 量可能相当,并有 Ti^{4+} 相伴,低温时在夕线石结构中保留的铁组分则以 Fe^{3+} 状态为主。

2.2 夕线石的晶格参数分析

根据夕线石晶胞参数与Fe成分的关系统计,Grew(1980)获得如下线性方程式: $a_0 = (0.3782 X_{\text{Fe}_2\text{SO}_3} + 7.4830) \text{ \AA}$, $b_0 = (0.4345 X_{\text{Fe}_2\text{SO}_3} + 7.6708) \text{ \AA}$, $c_0 = (0.3231 X_{\text{Fe}_2\text{SO}_3} + 5.7694) \text{ \AA}$, $V = (54.90 X_{\text{Fe}_2\text{SO}_3} + 331.15) \text{ \AA}^3$,并外推得无铁夕线石的晶胞参数 $X_{\text{Fe}_2\text{SO}_3} = 0$,即上述方程的截距(见1.3节)。

本区研究样品夕线石的晶胞参数结果中,b和c比Grew(1980)的线性关系对应值偏大,而a值偏

小。与 Grew(1980)的研究结论相比,夕线石晶格中八面体共棱 b 、 c 值增加迅速,表明 Fe 主要赋存于八面体中,至少对八面体的大小有显著的影响, b 方向为四、八面体共角顶相间分布。而 a - $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 不符合,这里的数值偏小,即 Fe 对 a 值的影响很小,可能是八面体发生了向 b 轴方向的旋转造成的,即八面体与四面体之间的一些键角有所变化。Fe 的介入对 b 尤其对 c 的影响较大,而对 a 的影响很小,与 Grew(1980)的结论非常不同。原因可能在于其统计以粉晶分析为基础,本研究采用的是单晶结果。

实际上根据夕线石的晶体结构, c 轴恰好是柱状晶体延伸的方向, b 轴是 $\{010\}$ 完全解理的法线方向,而 a 轴恰是物性相对稳定的方向,与上面的分析完全一致。

由于 Fe^{3+} 的半径(0.64 Å)大于 Al^{3+} 的半径(0.51 Å), Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的替换使得夕线石晶胞参数与 $X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_5}$ 正相关,因 $X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_5}$ 数值很小,根据稀溶液 Henry 定律,夕线石晶胞参数与 $X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_5}$ 之间可为线性关系。由原结晶夕线石出溶变成现在的成分,与现在的夕线石变成无铁夕线石,铁的减小量相当。若晶胞参数与铁成分代换量之间呈线性关系(Grew, 1980),不采用其具体的线性方程,仅采纳其外推的无铁夕线石晶胞参数结果,那么,从最初的夕线石出溶变成现在的成分,和现夕线石与无铁夕线石之间晶胞参数的变化幅度相当,即 b 和 c 缩短 0.2%~0.3%,而 a 仅缩短 0.02%。

因此,夕线石晶体除了晶格参数因降温一般引起收缩外,还叠加了出溶伴随的参数减小,从而加剧了岩石中晶体之间和粒内的相对错动,形成解理。

2.3 出溶的岩石学意义

一般而言,夕线石中微量元素的替换对于物理化学研究以及 Al_2SiO_5 3 种同质多像变体的相间关系(位置)影响不大(Grambling & Williams, 1985),夕线石中少量的 Fe 组分基本不影响矿物之间的平衡。但是若考虑到夕线石的低温出溶,其最初的成分应比现在的替换量大,对于牵涉到夕线石的一些计算,如温压计或相间转换时,其误差达到~3%的程度,因此,这种成分的差异应予以考虑。而且,替换成分的种类和含量还同时反映了结晶环境的一些重要信息,如介质环境、流体或挥发分成分,甚至反应机制等。本区分析表明,尽管岩石中铁含量不是很多,但夕线石结晶时铁组分浓度仍较高,即 Fe-Al 之间的分异不明显,表明本区片麻岩中虽然可以

形成很多的夕线石,由于较多的铁钛氧化物的混染,不利于形成类似于我国鸡西麻山群中的夕线石矿。

3 结论

(1)夕线石中磁铁矿、钛铁矿-赤铁矿、斜方辉石和石英出溶矿物条纹的存在,说明高温时夕线石中不仅有 Fe^{3+} ,可能还有 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 的替换,随着温度和/或压力的不断降低,固溶体互溶度亦不断减小,大部分组分在夕线石中的溶解度亦不断降低,从而导致出溶结构的形成。

(2)夕线石结晶时铁氧化物含量可高达 2.9%,相当于分子替换量由现在的 1.6% mol 达到高温时的 3.2% mol,降温后夕线石中铁的替换量明显减少,结构中稳定的替换元素由 Fe^{2+} - Fe^{3+} 并存转变为以 Fe^{3+} 为主。

(3)Fe 组分替换对夕线石晶胞参数 a 的影响很小,而对 b 尤其对 c 的影响较大,与前人的结论有所不同。

References

- Grambling J A and Williams M L. 1985. The effects of Fe^{3+} and Mn^{3+} on aluminum silicate phase relations in North-Central New Mexico, USA[J]. *Journal of Petrology*, 26: 324~354.
- Grew E S. 1980. Sillimanite and ilmenite from high-grade metamorphic rocks of Antarctica and other areas[J]. *Journal of Petrology*, 21: 39~68.
- Grew E S and Hinthore J R. 1983. Boron in sillimanite[J]. *Science*, 221: 547~549.
- Hålenius U. 1979. State and location of iron in sillimanite[J]. *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 4: 165~174.
- Holdaway M J. 1971. Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram[J]. *American Journal of Science*, 271: 97~131.
- Kerrick D M. 1990. The Al_2SiO_5 polymorphs[A]. Ribbe P H. *Reviews in Mineralogy*[C]. Washington D C: Mineralogical Society of America, 22.
- LeMarshall J, Hutton D R, Troup G J, et al. 1971. A paramagnetic resonance study of Cr^{3+} and Fe^{3+} in sillimanite[J]. *Phys. Stat. Sol. (a)* 5: 769~773.
- Ren Liudong and Zhao Yue. 1993. Occurrence of the assemblage grandierite, kornerupine, and tourmaline in Antarctica[J]. *Antarctica Research*, 4: 21~28.
- Rossmann G R, Grew E S and Dallase W A. 1982. The colors of sillimanite[J]. *American Mineralogist*, 67: 749~761.
- Strens R G J. 1968. Stability of the Al_2SiO_5 solid solutions[J]. *Mineralogical Magazine*, 36: 839~849.