

A型花岗岩中流体的分异聚集: 副矿物证据

王汝成^① 赵广涛^② 王德滋^① 陆建军^① 徐士进^①

(^① 南京大学地球科学系成矿作用重点实验室, 南京 210093; ^② 青岛海洋大学海洋地质系, 青岛 266003.

Email: rcwang@nju.edu.cn)

摘要 对青岛崂山高度演化的A型花岗岩体进行的副矿物研究表明, 该岩体演化至晚期时存在流体分异和聚集现象. 分异出的流体富含稀土元素、高场强元素(Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U, Y等)和挥发组分(F, P, CO₂等). 流体作用的参与使花岗岩中的副矿物组合发生了明显的变化, 尤以REE-Nb-Y-Th独立矿物在晚期相中大量结晶为特征. 晚期富集流体可能是A型花岗岩(最起码是高度分异的A型花岗岩)的普遍特征.

关键词 副矿物 流体 A型花岗岩 崂山

A型花岗岩是Loiselet等人^[1-3]提出的一种特殊的花岗岩类型, 以产于拉张构造环境、富碱、贫水和富氟为特征. 在A型花岗岩演化过程中, 含挥发分和高场强元素(HFSE)的流体会越来越富集^[4], 并可能引起矿物成分的变化^[5]. 查明流体在A型花岗岩结晶演化过程中的作用对于揭示这种特殊类型花岗岩的成因机制及其稀有、稀土成矿作用具有崭新的意义. 青岛崂山花岗岩体是一个高度演化的A型花岗岩体, 其主体相和晚期分异相之间具有截然不同的副矿物组合, 因此它为我们提供了一个系统研究A型花岗岩中流体的分异和聚集作用的典型实例.

1 崂山花岗岩体的地质背景

青岛崂山花岗岩体出露于苏北-胶南构造带中部, 是苏鲁地区燕山期花岗岩带中的重要组成部分, 出露面积约600 km². 赵广涛等人^[6,7]研究指出, 崂山花岗岩是由I型和A型两类花岗岩复合而成, 按侵入时间顺序, I型花岗岩包括石英二长岩、黑云母二长花岗岩和石英正长岩; A型花岗岩的主体相为典型的含碱性铁镁矿物(亚铁钠闪石和霓石)花岗岩, 文象结构和晶洞构造特别发育, 亚铁钠闪石在晶洞中非常普遍, 肉眼可见, 在其边部和顶部均发现有高度分异的晚期相伟晶质亚铁钠闪石花岗岩, 该岩相晶洞构造非常发育, 绿色亚铁钠闪石呈长柱状(最长可达3 cm), 但需要强调的是在该岩相中不出现碱性辉石; 该岩相与主体花岗岩之间存在一文象细晶岩带.

2 副矿物研究

2.1 副矿物组合

在A型花岗岩的主体相中, 常见的Fe-Ti矿物有磁铁矿、榍石、金红石和钛铁矿, 其他副矿物还包括锆石和少量烧绿石. 它们一般呈自形或半自形与碱性角闪石共生, 存在于石英、长石等岩浆早期造岩矿物之晶间(图1(a)). 榍石呈较好的信封状晶形, 其REE、Y和Nb含量较高($\Sigma \text{REE}_2\text{O}_3$ 和 Y_2O_3 平均1%, Nb_2O_5 平均1.2%), 在榍石中偶见细小褐帘石包裹体. 在晚期相中, Fe-Ti矿物组合中磁铁矿、榍石和金红石都消失, 唯一的钛矿物为锰钛铁矿, 但稀土和高场强元素(如铈、锆、钽、钇等)矿物大量出现, 副矿物组合为: 锰钛铁矿+铈质锆石+烧绿石+铈锰矿+钽石+褐钇铈矿+独居石+磷钼矿+氟碳铈矿+水碳铈矿+氟铈矿+兴安矿+硅钇石(图1(b)~(d)), 它们大都沿角闪石边缘分布.

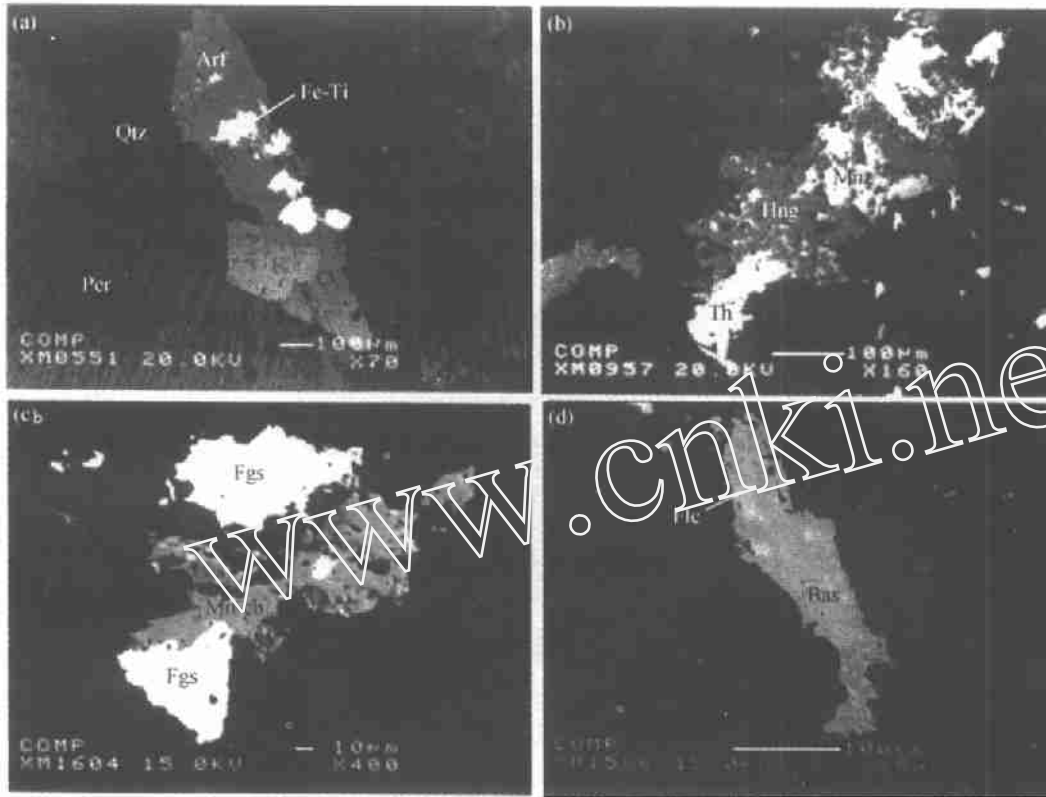


图1 副矿物组合的电子背散射图像

(a) 主体相中亚铁钠闪石与铁-钛氧化物一起充填在石英和条纹长石的晶间; (b)~(d) 晚期相中副矿物的共生组合。
Arf: 亚铁钠闪石; Qtz: 石英; Per: 条纹长石; Fe-Ti: 铁-钛氧化物; Hng: 兴安矿; Mnz: 独居石; Th: 钍石; Flc: 氟钨铈矿; Bas: 氟钨铈矿; Mn-cb: 铈锰矿; Fgs: 褐钨铈矿

2.2 锆石的化学演化与铪的富集

锆石是各岩相中始终存在的副矿物,但其化学成分却明显不同。在碱性花岗岩相中,锆石含有较高的铪、钍、铀和钇(HfO_2 , ThO_2 , UO_2 和 Y_2O_3 含量最高分别为 7.01%, 4.27%, 1.26% 和 2.94%);而在亚铁钠闪石花岗岩相中,锆石表现为更富铪(HfO_2 最高达 12.37%),但贫钍、铀、钇(氧化物含量均 < 1%)。晚期相中的锆石的 Zr-Hf 分馏趋势已达到富挥发分的花岗伟晶岩区域^[8]。此外,在晚期亚铁钠闪石花岗岩中的锆石的边部往往能观察到铪相对富集,如有的锆石颗粒的中心 HfO_2 含量为 3% 左右,但在其边部可达约 10%。

2.3 稀土矿物

稀土独立矿物仅在晚期相中大量出现,经常沿碱性角闪石的边缘成它形集合体产出(图 1(b)~(d))。稀土矿物包括 5 大类:稀土磷酸盐(独居石、磷钇矿)、稀土碳酸盐(氟钨铈矿、水碳铈矿)、稀土硅酸盐(兴安矿、硅钨矿)、稀土氟化物(氟钨铈矿)和稀土铈酸盐(褐钨铈矿、铈烧绿石)。轻稀土矿物明显比重稀土矿物富集。氟钨铈矿是最重要的稀土碳酸盐矿物,其中 La_2O_3 和 Ce_2O_3 含量分别为 23.82%~27.70% 和 43.21%~45.93%, F 含量为 5.82%~8.09%, Cl 含量极低(< 0.01%),氟钨铈矿或呈独立颗粒存在,或与其他副矿物共生成集合体,当它独立出现时总是包裹氟钨铈矿细小颗粒(图 1(d));其他碳酸盐矿物比较少见。Whalen 等人^[3]曾认为

A型花岗岩中不存在碳酸盐矿物. 崂山花岗岩的晚期相出现碳酸盐矿物, 可能说明其分异流体富 CO_2 .

2.4 铌矿物

虽然烧绿石在崂山 A 型花岗岩的主体相和晚期相中都可出现, 但另一个重要的铌矿物——铌锰矿却只在晚期相中出现. 通常在碱性岩中(如碳酸岩、正长岩或碱性花岗岩)见到的都是铌铁矿. 尽管实验表明铌锰矿在过碱性熔体($\text{ASI} = 0.64$)中的溶解度与水活度的关系并不密切^[9], 但在稀有元素花岗岩和花岗伟晶岩中($\text{Fe, MnNb}_2\text{O}_6$ 系列富锰端员总是出现在富挥发组分和流体的演化晚期^[10]. 除了铌锰矿和烧绿石外, 另一个铌矿物是褐钇铌矿, 它们和其他稀土矿物一起构成晚期相中的副矿物共生组合.

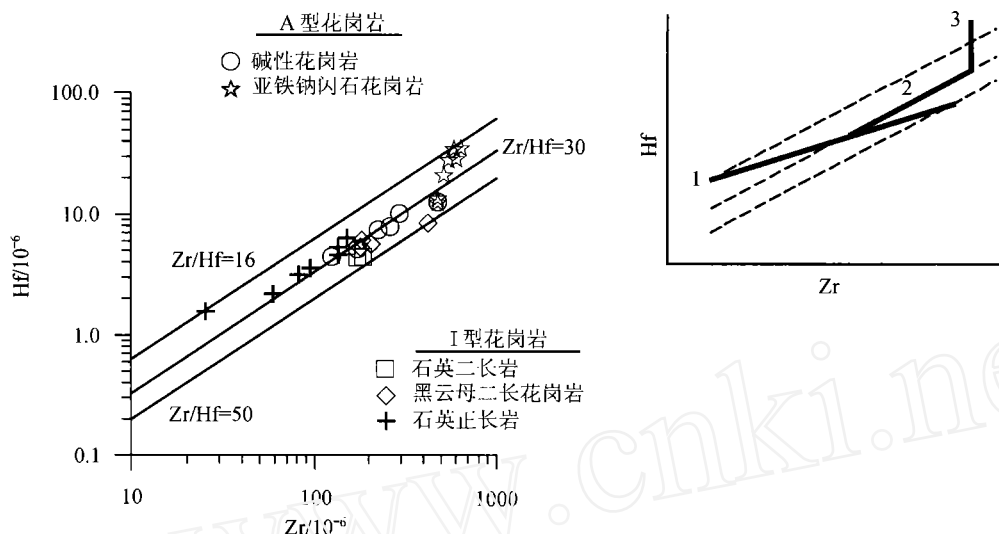
3 讨论

高场强元素和稀土元素经常用来作为岩浆演化和岩石成因的标志, 但它们的造岩矿物/熔体分配系数都很低^[9], 而一般都进入副矿物中^[11]. 因此, 副矿物的行为可以更直接地用来指示岩浆体系的地球化学过程. 崂山 A 型花岗岩的主体相及其分异的晚期相之间具有不同的岩石化学、地球化学和造岩矿物学方面的差异, 体现了演化岩浆的成分差别. 但以上描述的副矿物特征的差别除了与岩浆成分的变化有关外, 流体可能起着更直接的作用. 在主体相中自形程度相当高的副矿物形成于岩浆阶段, 而晚期相中高度复杂的它形副矿物组合表明它们形成于流体参与的阶段^[5].

虽然榍石是岩浆体系中常见的副矿物, 但在富流体相中其稳定性随 CO_2 , F , P_2O_5 等浓度的增加而降低^[12,13]. 榍石在崂山主体相碱性花岗岩中大量存在, 但在晚期相岩石中却未出现, 考虑到晚期相中 REE-Nb-Y 等矿物大量出现, 我们认为这是因为在 A 型花岗岩演化至晚期时分异出流体, 榍石不再稳定, 其中所含的 REE-Y-Nb 与 CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , OH^- 等阴离子配位体形成络合物存在于流体中. 由于亚铁钠闪石的结晶以及温度的降低, REE 和 HFSE 的络合物解体, 最终导致独居石、磷钇矿、褐钇铌矿、氟碳铈矿、铌锰矿等稀土和高场强元素独立矿物与碱性角闪石一起在晚期结晶的亚铁钠闪石花岗岩的边部或顶部大量结晶. 磁铁矿是主体相中重要的 Fe-Ti 氧化物矿物, 但在晚期相中消失, 尤其有意义的是碱性辉石也在该相中消失. Frost^[14]认为在岩浆演化过程中角闪石的形成会导致氧逸度升高, 同时, 水活度的增高将消耗磁铁矿、辉石和石英组分、形成角闪石并释放氧. 富 Hf-Th-U 锆石是主体相中重要的副矿物之一, 但在岩浆演化过程中流体相的存在使寄存于锆石中的 Th-U 释放以钍石和磷钇矿的形式产出, 同时锆石中的钍、铀、钇贫化而铪相对富集.

另一方面, 在全岩 $\log\text{Zr-logHf}$ 图解中(图 2), 崂山花岗岩体的 I 型花岗岩中 Zr, Hf 含量随结晶作用而降低, 说明此阶段的锆石形成于典型的岩浆环境; 在 A 型花岗岩的主体相中 Zr/Hf 比值基本不变, 说明岩浆中锆石的结晶和溶解(由于 F 的存在)是同时发生的; 而在 A 型花岗岩的晚期相中, Zr, Hf 沿一垂直线分布, 铪相对锆明显富集, 也显示岩浆晚期存在强烈的热液活动^[15].

综合考虑以上事实, 我们认为在崂山 A 型花岗岩演化至晚期时发生了流体的富集. 这种流体一方面富含稀土元素和高场强元素($\text{Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U, Y}$ 等), 另一方面富含挥发组分, 大量氟化物、磷酸盐和碳酸盐副矿物的存在表明流体应该是富 F, P 和 CO_2 ; 主要含水矿物的电子探针分析(工作条件为 15 kV 和 $6 \times 10^{-8}\text{ A}$)结果表明, Cl 含量均低于 100×10^{-6} (主体相榍石:

图2 崂山A型花岗岩的logZr-logHf图解^[15]

1. I型花岗岩中锆石的结晶作用; 2. A型花岗岩岩浆演化过程中锆石的溶解-结晶耦合作用; 3. 在岩浆晚期-热液阶段铅发生迁移

$(40 \pm 20) \times 10^{-6}$; 磷灰石: $(50 \pm 20) \times 10^{-6}$; 边部相氟碳铈矿: $(100 \pm 30) \times 10^{-6}$; 烧绿石: $(50 \pm 20) \times 10^{-6}$, 接近或稍高于检测限(40×10^{-6}), 因此可以认为流体中的 Cl 含量并不重要. 流体作用的参与使花岗岩中的副矿物组合发生了明显的变化, 尤以 REE-Nb-Y-Th 独立矿物的大量结晶为特征. 虽然副矿物在 A 型花岗岩中非常重要, 但前人对其研究程度并不高. 事实上, 许多碱性花岗岩体的晚期相都含有大量稀土和高场强元素矿物, 如阿拉伯地盾^[16]、阿尔及利亚 Taourirt 碱性岩体^[5]、河北兴隆雾灵山碱性岩体¹⁾、浙江青田碱性花岗岩体(董传万, 面告). 因此, 晚期富集流体可能是 A 型花岗岩(最起码是高度分异的 A 型花岗岩)的普遍特征. 进一步对 A 型花岗岩中的副矿物进行系统研究, 必将有助于我们认识 A 型花岗岩中流体的分异和富集过程.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 49773189, 49632080, 49794041)及国家“九五”攀登计划预选(编号: 95-预-39)资助项目.

参 考 文 献

- Loiselle M C, Wones D R. Characteristics and origin of anorogenic granites. Geol Soc Am, Abstract, 1979, 11: 468
- Collins W J, Beams S D, White A J R, et al. Natural and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia. Contrib Mineral Petrol, 1981, 80: 189 ~ 200
- Whalen J B, Currie K L, Chappell B W. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. Contrib Mineral Petrol, 1987, 95: 407 ~ 419
- Kings P L, White A J R, Chappell B W, et al. Characterization and origin of aluminous A-type granites from the Lachlan fold belt, Southeastern Australia. J Petrol, 1996, 38: 371 ~ 391
- Bonin B, Azzouni-Sekkal A, Bussy F, et al. Alkali-calcic and alkaline post-orogenic (PO) granite magmatism: petrologic constraints and geodynamic settings. Lithos, 1998, 45: 45 ~ 70
- 赵广涛, 王德滋, 曹钦臣. 崂山花岗岩岩石地球化学与成因. 高校地质学报, 1997, 3(1): 1 ~ 15
- 赵广涛, 王德滋, 曹钦臣, 等. I-A 型复合花岗岩体的热演化及其意义——以崂山花岗岩体为例. 中国科学, D 辑, 1998, 28(4): 296 ~ 302

1) 田澍章. 河北兴隆雾灵山偏碱性岩造岩矿物学研究. 中国地质科学院硕士论文, 1981

- 8 Wang R C, Fontan F, Xu S J, et al. Hafnian zircon from the apical part of the Suzhou granite, China. *Can Mineral*, 1996, 34: 1001~1010
- 9 Linnen R L. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li + F: constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites. *Econ Geol*, 1998, 93: 1013 ~ 1025
- 10 Cerny P, Ercit T S. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In: Moller P, Cerny P, Saupe F, eds. *Lanthanides, Tantalum and Niobium*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. 27 ~ 79
- 11 Cuney M, Friedrich M. Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids: implications for uranium metallogenesis. *Bull Mineral*, 1987, 110: 235 ~ 247
- 12 Bancroft G M, Metson J B, Kresovic R A, et al. Leaching studies of natural and synthetic titanites using secondary ion mass spectrometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 911 ~ 918
- 13 Price J D, Hogan J P, Gilbert M C, et al. Experimental study of titanite-fluorite equilibria in the A-type Mount Scott granite: implications for assessing F contents of felsic magma. *Geology*, 1999, 27: 951 ~ 954
- 14 Frost B R. Biotite crystallization as an oxidation agent in granitic rocks. *Geol Soc Am. Abstract*, 1990, 22: 301
- 15 Raimbault L, Cuney M, Azencott C, et al. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir. *Econ Geol*, 1995, 90: 548 ~ 576
- 16 Jackson J N, Drysdall A R, Stoesser D. Alkali granite-related Nb-Zr-REE-U-Ti mineralization in the Arabian Shield. In: *High heat production (HHP) granites, hydrothermal circulation and ore genesis*. London: The Institute of Mining and Metallurgy, 1985. 479 ~ 487

(1999-12-22 收稿)

二维 Lennard-Jones 系统热力学性质的 Monte Carlo 模拟

冯晓利 李志信 过增元*

(清华大学工程力学系, 北京 100084. *联系人. Email: demgzy@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要 采用正则系综 Monte Carlo 模拟方法, 研究了粒子间以 Lennard-Jones 12-6 势能相互作用的系统的热力学性质. 模拟的状态点广泛地分布于相图中的气、液单相区和气/液相转变区, 侧重于考察气/液相转变区的热力学性质. 在气/液相转变区内, 模拟计算得到的等温线具有类似 van der Waals 理论等温线的特性. 在微小尺度系统中, 系统的热力学状态发生连续转变, 系统的有限尺寸抑制了在宏观情况下表征相变发生的分相行为. 推导得到了二维无量纲的 van der Waals 状态方程, 据此对模拟等温线数据进行了非线性拟合, 确定了方程中与温度相关的参数.

关键词 Monte Carlo 模拟 热力学性质 等温线 气液相转变

在材料、物理、化学等学科的许多具有交叉学科特色的研究领域, 涌现出大量的微尺度问题. 从分子/原子的水平研究这些问题日益成为重要的前沿课题^[1-6]. 在微小尺度条件下, 分子/原子系统的行为往往具有与宏观系统不同的特性, 因而在表面过程、催化过程和微电子等技术领域具有重要的应用前景^[1,2,7]. 计算机技术的发展使得分子行为的模拟成为日益有力的研究手段, 所获得的细致信息既有助于揭示现象的物理机制, 也有利于探索设计出新材料和新器件^[3-7]. 分子模拟技术通常可以归纳为两种范畴: 随机性的 Monte Carlo (MC) 方法和确定性的分子动力学 (MD) 方法^[3,8,9].

二维 Lennard-Jones 系统是物理吸附的典型模型, 在理论和实验研究领域都具有重要意义^[7,10]. 在对二维 Lennard-Jones 系统的熔化/凝固转变的持续而系统的研究中, Barker 等人^[10]