

福建明溪锆石巨晶中的斜锆石、 锆石矿物包裹体及其成因启示*

丘志力^{1,2,3}, 龚盛玮¹, 于庆媛^{1,3}, 李 强¹, 陈小明³

(1. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275;

2. 浙江大学理学院, 浙江 杭州 310038;

3. 南京大学内生成矿国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要: 福建明溪是我国和火山岩有关的锆石巨晶的典型产地。通过对该地的锆石巨晶晶体形态及其包裹体的研究发现, 福建明溪锆石巨晶四方柱明显较双锥发育, 表面有熔蚀结构, 内部结构均匀; 锆石巨晶中发现的斜锆石包裹体和其它产地斜锆石相比具有贫大离子半径元素 U, Th, Y, Zr/Hf 高的特点。巨晶中的锆石包裹体的拉曼光谱有两种不同类型, 其中一类锆石包裹体的拉曼谱和变质及热处理锆石相似, 说明锆石巨晶形成时曾经历过变质作用过程。锆石巨晶及其包裹体特征暗示锆石巨晶不是玄武岩结晶产物, 和伴生的刚玉巨晶相比其来源可能更深, 是壳—幔物质相互作用产物。

关键词: 锆石巨晶; 斜锆石; 锆石矿物包裹体; 成因

中图分类号: P571; P578.94⁺1 **文献标识码:** A

文章编号: 0529-6579 (2004) 06-0135-05

近年的研究表明, 与上地幔或下地壳有关的包体和矿物巨晶是研究壳—幔作用过程和/或超高压变质作用以及火山岩岩浆的形成与演化的重要探针^[1], 巨晶中的矿物包裹体及其标型特征的研究则是这种探针的关键方向之一, 目前该方向的研究已成为壳幔岩石学研究的热点^[2]。锆石作为常见的具标型特征的造岩矿物及超高压矿物的容器, 有关其包裹体的研究逐步受到重视^[3]。已有的研究表明锆石巨晶的成因及其与新生代火山岩形成与演化的关系对区域壳幔作用过程的研究有明显的意义。

福建明溪是我国和刚玉有关的火山岩型锆石巨晶中产量最大的地区之一, 其储量超过与之伴生的蓝宝石。本文主要通过电子探针和拉曼光谱对该地锆石巨晶的矿物包裹体进行了研究。

1 明溪锆石巨晶出露的地质概况

福建明溪的锆石巨晶主要分布在新生代基性—超基性火山岩周围的古河床、沙滩及阶地中, 与蓝宝石及镁铝榴石、玻辉石等密切伴生, 除火山岩外矿区没有发现其他相关的源岩, 目前也未发现原生矿(点)。该区与锆石巨晶有关的火山岩有数十个之多, 总面积约有 20 km², 岩体主要受 NE 向白莲—国母洋深大断裂和 NW 向盖洋—石珩断裂控制, 属新生代上新世裂隙—中心式喷发产物^[4]。岩石类

型包括火山碎屑岩和火山熔岩两大类, 其中熔岩根据其矿物组成和结构又可分为玻基辉橄岩、橄榄玄武岩、辉石橄榄玄武岩、安山玄武岩、辉橄及橄辉玄武岩以及少量的拉斑玄武岩。火山岩的围岩主要为震旦—寒武纪浅变质长石石英杂砂岩、绢云母千枚岩及燕山期的花岗岩。和锆石有关的火山岩普遍包含石榴石二辉橄岩, 尖晶石二辉橄岩, 二辉橄岩和石榴石单辉岩等地幔岩包体。除地幔包体外, 火山岩中还见大量普通辉石、橄榄石、石榴石、钛铁矿及歪长石巨晶。

2 锆石巨晶的矿物学特征及成分分析

2.1 基本的矿物学特征

明溪与火山岩有关的锆石巨晶一般透明—半透明, 少数色深者不透明。颜色以灰褐色、褐红色为主, 约占 60%, 少量无色、浅黄色、黄色。锆石巨晶多呈不规则粒状或次棱角状、浑圆状、短柱状、四方双锥状, 表面因遭受熔蚀和(或)磨蚀而表现粗糙, 亚金刚光泽。粒径一般为 4~8 mm, 大者可达 14 mm×16 mm。根据采集到的近百颗样品观测, 多数锆石晶形发育不完全, 约 10% 的锆石呈四方柱 {100}、{110} 与四方双锥 {111}、{211} 等单形组成的完整聚形, 对其中晶形完整的 11 颗锆石进行形态要素测量表明柱面指数 I_{pr} 在 0~0.5 之

* 收稿日期: 2004—09—02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49602025); 广东省自然科学基金资助项目 (011143)

作者简介: 丘志力 (1963 年生) 男, 副教授; E-mail: ee200@zsu.edu.cn

间, 多在 0.2 左右; 锥面指数 I_{py} 多在 0.5~1.0 之间, 多在 0.9 左右; 晶体延长指数 I_{el} 一般稍大于 0.5。说明该区锆石的 {100} 较 {110} 发育, {101} 较 {211} 发育, 同时晶体的柱面发育程度稍强于锥面^[5,6]。

2.2 锆石的电子探针成分

根据电子探针的测试结果, 明溪锆石巨晶纯度较高, 其 SiO_2 含量 (w_B) 为 32.21%~32.96%, (Zr, Hf) O_2 65.87%~67.50%, 杂质总含量不超过 1.5%, 主要杂质混入物为 Y、U、Th、Ca、Mg、Fe、Zn、P 等, 计算得到晶体化学式为: $(Ca_{0.002}Mg_{0.003}Fe_{0.007}Zn_{0.003}P_{0.0018}Hf_{0.0071}U_{0.002}Th_{0.002}Y_{0.0018})_{0.0128}[(Si_{0.9963}Zr_{0.9917})_{1.9980}O_4]$ 。这和锆石的理论组分 $w(ZrO_2) = 67.1\%$, $w(SiO_2) = 32.9\%$ 及我国其它新生代玄武岩区的锆石巨晶成分基本一致。从 HfO_2 与 $UO_2 + ThO_2 + Y_2O_3$ 变化图可见, 该区锆石巨晶较一般基性岩浆成因锆石有更低的 HfO_2 和 $UO_2 + ThO_2 + Y_2O_3$ 含量^[7]。

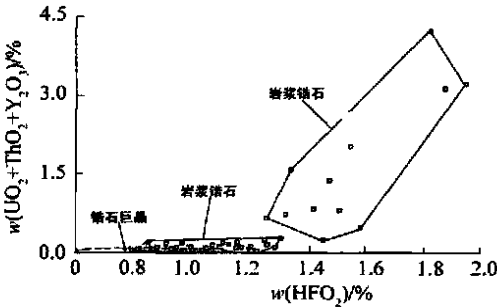


图1 锆石巨晶的 $HfO_2-(UO_2+ThO_2+Y_2O_3)$ 关系图
Fig.1 HfO_2 vs. $(UO_2+ThO_2+Y_2O_3)$ of zircon megacrysts

3 锆石巨晶中的包裹体

利用宝石切割机将待研究的锆石晶体切成为小片, 粗磨成 0.3~1 mm, 然后用钻石粉细磨抛光成厚约 0.3 mm 两面光包裹体片, 显微镜下观察圈定有关的包裹体, 之后利用电子探针和拉曼光谱进行分析测试。拉曼光谱仪为中国地质大学的 Renishaw MKI1000 型仪器, 以氩离子为激发光源 (波长 514.5 nm), 样品上的激光功率为 3 mW, 最小束斑直径 1.5 μm , 收谱时间 30 s, 一般扫描 3 次, 狭缝宽度 12.5 μm , 有效误差 2 cm^{-1} , 扫描波数范围 0~2 000 cm^{-1} 。电子探针为南京大学内生矿床国家重点开放实验室仪器。本文测定了 20 片锆石包裹体片。

3.1 包裹体类型

锆石巨晶常见有多种成因的流体包裹体 (包括

流体熔融包裹体) 及矿物包裹体。①原生流体包裹体: 无色—褐色, 呈近柱状、近六边形、圆形、不规则粒状等, 由单相或多相组成, 可分为 A+G 或 A+G+C 或 C+G+L。多相流体—熔融包裹体呈浑圆状, 其中气相由多个圆形气泡组成 (图 2)。②假次生、次生流体包裹体: 主要呈短柱状、近六边形、椭圆形、不规则形态, 颜色以棕褐色、褐色为主, 大小变化范围较大, 为 0. $n \sim n \times 100 \mu m$ 不等, 多成群分布于裂隙附近, 包裹体相态组成多为 A+G 或 L+C+G。在此类包裹体中亦见有内含多个气泡的多相熔融包裹体。③固体矿物包裹体: 主要是粒状, 分散分布的锆石 (Zr.)、斜锆石晶体包裹体, 长柱状金黄色未鉴定矿物, 褐色粒状未鉴定矿物。

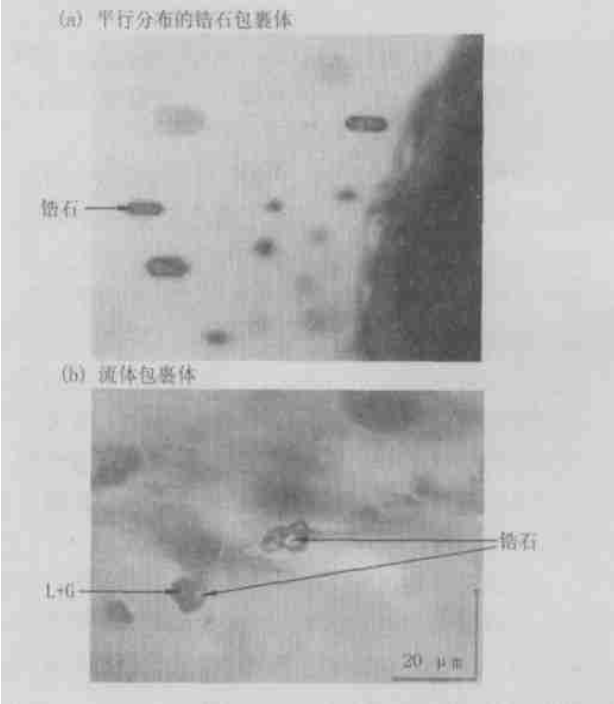


图2 锆石巨晶中的包裹体 (10×20 正交偏光)

Fig.2 Inclusions in zircon megacrysts

(a) 平行分布的锆石包裹体; (b) 含锆石流体包裹体

3.2 锆石巨晶中的斜锆石晶体包裹体

明溪锆石巨晶中的斜锆石常和其它矿物包裹体共生, 呈粒状不规则状, 单个或成群出现, 大小凡到几十 μm 不等。斜锆石 (Bad.) 可见于包裹体的核部或边缘处 (图 3)。2 个锆石巨晶中斜锆石 (3 个点) 成分为 ($w\%$): ZrO_2 97.679~98.373, HfO_2 1.360~1.637, FeO 0.012~0.133 及微量的 ZnO , Y_2O_3 和 P_2O_5 。共伴生的包裹体矿物主要为富 Al 和 Zn 的未鉴定出物 (?): 富 Zn 包裹体含 ZnO 11.298%~22.482%, ZrO_2 14.102%~30.359%; 富铝矿物含 Al_2O_3 22.085%~25.035%, SiO_2 31.647%

~44.195%；富钙包裹体含 CaO 达 26.030%；这些矿物经多次电子探针测定均未获得满足要求的总的组分含量(总量变化为 38.557%~73.658%)，推测可能是含碳酸盐物质，由于其中的碳无法测法，致使总量偏低。

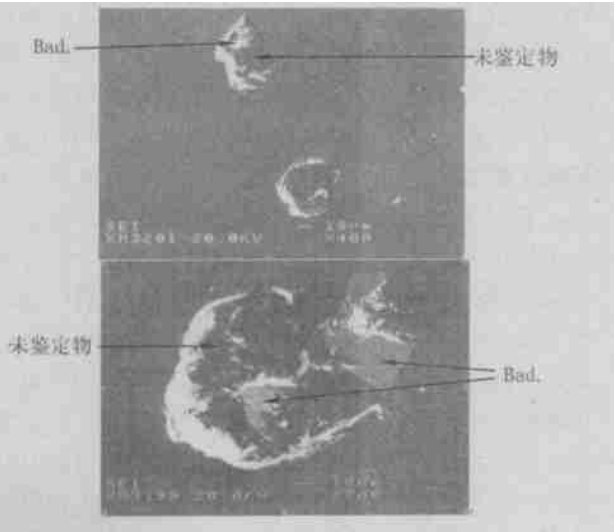


图 3 锆石巨晶中的斜锆石包裹体背散射电子图像
Fig. 3 Back scattering images of baddeleyite inclusions in zircon megacrysts

3.3 锆石巨晶中的锆石晶体包裹体

锆石巨晶中的锆石晶体包裹体，既有单个出现，亦有成群分布者(图 2)。单个出现者与锆石主晶界限清晰，显示出原生包裹体的特征。而成群分布的锆石包裹体则多为椭圆状、不规则粒状，边缘多呈浑圆态，与流体相共生，相态组成为 C+L 或 C+G+L，颜色以棕色—褐色多见，包裹体大小多为几到几十 μm ，一般和愈合微裂隙关系密切。

对锆石巨晶中的多个锆石包裹体的拉曼光谱测定表明(图 4)，锆石晶体包裹体有 2 种特征的锆石拉曼光谱。(a) 型拉曼谱图与锆石巨晶的特征拉曼谱图基本一致，其拉曼峰背景值高且倾斜于坐标，具岩浆型锆石特征^[8]。与刚玉巨晶中的锆石包裹体拉曼谱图相比，a 型谱中与 $[\text{SiO}_4]$ 基团相关的谱峰均向低波数方向偏移，且吸收峰的强度相对减弱。 $[\text{SiO}_4]$ 基团反对称伸缩振动所致的强拉曼峰出现在 $1\,002\text{ cm}^{-1}$ 附近， $[\text{SiO}_4]$ 基团对称伸缩振动所致的拉曼峰出现在 969 cm^{-1} 附近，与 $[\text{SiO}_4]$ 基团的弯曲振动相关的拉曼位移在 433 cm^{-1} 附近，而与 $\text{Si}-\text{Zr}$ 平移振动相关的拉曼峰在 350 cm^{-1} 附近，且相对强度明显较强。与锆石的 $\text{Si}-\text{Zr}$ 平移振动频率的高低及相应拉曼峰的强弱受其中 U、Th 含量的影响，与锆石中 U、Th 的含量均成负相关结论一致。

b 型拉曼光谱与 a 型拉曼光谱明显不同。其特征与经热处理的锆石的拉曼特征谱较为一致，其拉曼峰背景值低且图形与坐标平行，具变质型锆石特征^[8]。最强和次强拉曼位移峰值出现在 $1\,216\sim 1\,217\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 附近，峰形尖锐，另分别在 350 、 433 、 219 cm^{-1} 也有 3 个次一级的拉曼峰，在其两侧 $1\,266$ 、 $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 处各有一较弱的窄峰出现， $1\,594$ 、 $1\,646\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 2 个中等强度的窄带。此外，在 $3\,152$ 、 $3\,260\text{ cm}^{-1}$ 处均出现较宽的拉曼位移，这些拉曼位移推测是和锆石共生的流体产生的，成分未最后确定。

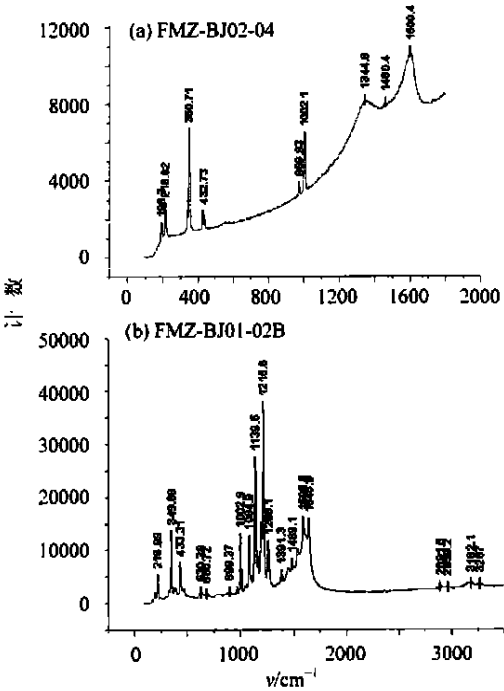


图 4 锆石包裹体的两类拉曼光谱
Fig. 4 Two types of Raman spectra of zircon crystal inclusions

3.4 未鉴定出的包裹体

在对样品 FMZ1002 内包裹体进行电子探针测试时，在其中黑色部分测得富含稀土元素 La、Ce，但无法确切分辨其为何种稀土矿物。其特征拉曼位移在 $1\,627$ 、 $1\,602\text{ cm}^{-1}$ 与英国 Renishaw 公司图库的绿帘石较一致，但此结果有待进一步的实验证实。以上测定结果表明，锆石巨晶的矿物包裹体除斜锆石、锆石、碳酸盐矿物外，还可能存在绿帘石类矿物的包裹体。

4 讨论及结论

明溪锆石巨晶矿点位于闽西隆起和闽南拗陷带交汇处的松溪—明溪—长汀深大断裂中。与其相关的玄武岩为新生代碱性玄武岩，岩石化学组成具有

富碱、Ti, 贫 Si 的特征。锆石巨晶主要发现于第三系佛县群地层及碱性玄武岩体分布区, 属第四纪冲积—残坡积砂矿。

明溪锆石巨晶在形态上明显是四方柱较四方锥相对发育, 晶体的长/宽比变化在 1.57 ~ 2.50 (平均为 2.16), 其标型特征与偏基性岩浆岩锆石具明显相似性, 和麻粒岩相及榴辉岩相的变质锆石明显不同; 其物理特性显示它是一种高型锆石, 不存在任何变质现象。明溪锆石巨晶晶体巨大, 内部具有较为均匀的内部结构, 无晶核, 也很少出现生长环带结构, 说明锆石巨晶形成于物理化学条件较长时间处于相对均衡的地质环境; 以完全类质同像置换 Zr 离子的 Hf 离子含量很低, 平均只有 0.99%, 远低于岩浆结晶锆石的 1.70%, Zr/Hf 达 56 ~ 83 (平均 67.8), 远大于一般花岗岩和碱性岩的 43 ~ 50, 由于 Hf^{4+} 的离子半径 (0.071 nm) 较 Zr^{4+} 离子半径 (0.072 nm) 小, 降温较有利于 Hf 离子对 Zr 的离子替代, 在高温条件下锆石生长速度远大于主要元素 Hf 及微量元素 U、Th、Y 的扩散速度, 大离子半径元素难以在锆石和熔体的界面处与 O_2^{2-} 结合, 因此高温下形成的锆石大离子半径元素巨晶中元素 U、Th、Y 等含量较低, 这些特征表明明溪锆石巨晶属高温成因。Watson (1979) 实验结果表明, 锆石的形成与熔体中锆的饱和度、形成时的温度及熔体组份密切相关。当温度为 1250 ~ 1300 °C 的熔体 (相当玄武岩岩浆温度) 中 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$, 即组分呈基性时, 若锆石在熔体的含量超过 3.9% (即锆的含量大于 2000×10^{-6}) 时, 锆石开始于熔体中析出。但对明溪玄武岩及锆石巨晶普遍存在和刚玉伴生, 并与碱性玄武岩密切相关的东澳玄武岩的分析结果显示, 火山岩中的锆含量均不超过 400×10^{-6} 。

斜锆石可在下地壳和上地幔较大的温度和压力范围内稳定, 但实验研究表明, 在 $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 体系中, 当温度为 1400 ~ 1500 °C 时, 锆石可与 Al_2O_3 缓慢反应而生成 ZrO_2 和富铝红柱石 [$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$], 体系中 SiO_2 含量越高, 反应产物中 SiO_2 成分也越高。明溪锆石巨晶中发现的斜锆石包裹体成分比月球玄武岩及基性—超基性岩斜锆石成分更贫硅, 暗示其形成地球化学环境是高温和相对贫硅的环境, 斜锆石包裹体的成分特征说明锆石巨晶可能是上地幔深部高温结晶产物或者是锆石巨晶形成过程中受到过岩浆热液交代。锆石巨晶中发现具变质成因特征锆石包裹体与流体共存的事实以及和斜锆石包裹体关系密切的含 SiO_2 富铝、富

钙及富锌包裹物的存在间接说明斜锆石形成时熔体组份中的硅酸盐流体成分的存在, 表明后者可能更有说服力。Griffin 等⁹曾通过质子探针测定了南非、西澳和西伯利亚等地金刚石的包体矿物中的含锌量, 表明其中一般含锌量较高, 说明地幔可能是 Zn 元素的重要储库。而白文吉等在地幔成因的铬铁矿的包裹体中发现包括闪锌矿, 三方闪锌矿, 刚玉及锆石等矿物组合也暗示深源来源巨晶中有可能出现高锌矿物。与斜锆石共存的富 Zn 物质的出现, 反映了锆石巨晶有可能是在上地幔中形成的。另外, 我国不同产地的与锆石巨晶伴生的刚玉巨晶的包裹体中普遍发现有铌铁矿或铌铁金红石、沥青铀矿等大离子半径元素结晶矿物包裹体, 锆石巨晶却没有发现这类包裹体, 只发现未鉴定的稀土矿物包裹体; 刚玉巨晶中发现的斜锆石包裹体较锆石巨晶中的斜锆石包裹体有更高的 SiO_2 和 U、Th 的事实暗示刚玉巨晶与锆石形成的地球化学环境可能有联系¹⁰。明溪地橄辉岩系列与碱性玄武岩系列具有非常一致的锶同位素组成, 但 $(\text{Rb}/\text{Sr})_N$ 差别很大, 且火山岩中的 (K/Ba) , (K/La) , (Zr/Nb) 比值均低于亏损的洋中脊玄武岩源区和球粒陨石, 我们的测试分析结果也显示明溪玄武岩的 Ba、Nb 相对富集, 碧玄岩、碱性橄辉玄武岩、橄辉岩包体的球粒陨石标准化的稀土配分曲线型式一致, 均为右倾的曲线, 表现出轻稀土元素 (LREE) 明显富集的特征; 原始地幔标准化的不相容元素蛛网图亦相似, 表现为强不相容元素富集型。基于上述讨论, 我们得到如下认识:

明溪锆石巨晶中的斜锆石包裹体 SiO_2 含量较低, 与其共生的含 SiO_2 富铝, 富钙及富锌物质的存在间接说明斜锆石形成时熔体温度较高, 流体相对富集。具有变质成因特征锆石包裹体的存在和锆石巨晶中斜锆石包裹体较相关刚玉巨晶斜锆石包裹体贫 SiO_2 的特征暗示锆石巨晶来源可能更深; 锆石巨晶有关的玄武岩成分分析结果显示碱性玄武岩的锆元素含量较低 (另文), 不可能结晶出大量的锆石巨晶, 而且锆石巨晶的 U—Pb 年龄较火山岩新, 因此推论锆石巨晶可能是幔源物质与壳源物质在深部相互作用的产物。

致谢: 本文野外工作曾得到福建省地质研究所林东燕高级工程师, 地质二分队杨贤东工程师和明溪县政协饶克新先生的帮助, 室内工作得到南京大学王汝成教授的指导和帮助, 特此感谢。

参考文献:

[1] URS S, FERNANDO C, DANIEL D. U—Pb and Lu—Hf isotopes

in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji-Mayi kimberlite: constraints on the subcontinental mantle[J] . Chemical Geology, 1997, 143: 1—16.

[2] WANG W Y, TAKAHASHI E, SUENO S. Geochemical properties of lithospheric mantle beneath the Sino-Korea craton: evidence from garnet xenocrysts and diamond inclusions[J] . Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1998, 107: 249—260.

[3] 刘景波, 叶凯, 从柏林, 等. 大别山高压带片麻岩锆石中柯石英包裹体[J] . 科学通报, 2001, 46(13): 1124—1127.

[4] 王绍雄. 福建各时代玄武岩类的化学组分及对其形成环境的探讨[J] . 福建地质, 1999, 18(2): 68—80.

[5] 龚盛玮, 丘志力, 于庆媛, 等. 福建明溪锆石巨晶中发现的斜锆石矿物包裹体[J] . 岩石矿物学杂志, 2004(待刊) .

[6] 刘显凡, 卢秋霞. 锆石形态标型及标型生长机制探讨[J] . 岩石矿物学杂志, 1997, 16(2): 179—184.

[7] 汪相, 李武显. { 211 } 型锆石的标型性[J] . 科学通报, 2001, 46(17): 1472—1475.

[8] 鲍学昭, 李惠民, 陆松年. 锆石微区喇曼光谱研究及成因标型意义[J] . 地质科学, 1998, 33(4): 455—462.

**Baddeleyite and Zircon Mineral Inclusions:
Evidence for the Genesis of Zircon Megacrysts Related to
Cenozoic Volcanic Rocks in Mingxi, Fujian**

QIU Zhi li^{1,2,3}, GONG Sheng wei¹, YU Qing yuan¹, LI Qiang¹, CHEN Xiao ming³
(1. Department of Earth Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. College of Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310038, China;
3. State Key Laboratory of Metallogeny, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Mingxi, Fujian, is a typical location of zircon megacrysts related to volcanic rocks in China. The studies on the crystal forms and inner inclusions of zircon megacrysts show that zircon megacrysts have more developed prism than pyramid, have surface melting, uniform internal structure. In comparison to baddeleyite inclusions from other localities, the baddeleyite inclusions of Mingxi are depleted in large incompatible elements U, Th and Y, and have higher ratio Zr/Hf. Zircon inclusions in megacryst zircon have two types of raman spectra among which the raman spectra of pseudosecondary zircons are analogous to those of metamorphosed or heat treated zircons, reflecting the metamorphosed experience of zircon megacrysts. The mineral inclusion studies infer that megacryst zircons are not directly crystallized from the magma of hosted volcanic rocks, may be the product of the interaction between crust and mantle.

Key words: zircon megacryst; baddeleyite inclusion; zircon inclusion; genesis