

研究简讯

法国阿根特拉花岗岩中锆石的微量元素 地球化学特征及地质意义

汪 相

(南京大学地球科学系)

J.P.Pupin

(法国尼斯大学岩石-矿物实验室)



本文以法国阿根特拉花岗岩中的锆石群为例，系统地阐述了锆石的微量元素地球化学的研究方法及其在花岗岩成因探索中的应用。电子探针分析结果表明，阿根特拉花岗岩中的锆石可以划分为四个相：残留相、析离相、主体相和残余相。它们的微量元素(Hf、U、Y、Th、P)配分一方面表明了各自形成环境的不同，再现了岩浆的产生、定位和结晶等阶段的演化机制；另一方面又反映了该岩体的物质以上地壳的组份为主，含有部分深源物质（上地幔或下地壳）。

关键词 锆石 微量元素 (Hf、U、Y、Th、P) 花岗岩成因

1 引言

近几十年的花岗岩岩石学和地球化学的研究表明，仅仅依据花岗岩的常量元素成分和造岩矿物组合有时还不能确定它的成因。因为，所观察和分析的花岗岩在构造背景中只代表趋于平衡的某一状态；而在化学和矿物成分上只是岩浆（系列）演化过程的最后结晶产物。事实上，人们可以发现在相同的构造背景中有不同的岩性组合；而在不同的构造背景中又有相同化学和矿物成分的岩体产出。

因此，人们开始研究花岗岩中那些敏感于岩浆结晶环境的微量物质（如稀有金属元素、稳定同位素、副矿物等）。Pearce (1984)^[1] 利用微量元素的配分区别出四种不同构造类型的花岗岩（洋中脊型、火山岛弧型、板块内部型和碰撞型）；Pupin(1980)^[2] 利用副矿物锆石的晶型确定了不同物质来源的花岗岩（幔源型、壳源型和幔壳混源型）。

然而，对于单个岩体（尤其是后期受到不同程度变质改造的岩体）的岩浆来源和结晶分异作用的演化过程，人们尚未找到一个有效的研究方法。本文以阿根特拉花岗岩为例，试图通过具有物化惰性的副矿物锆石中的微量元素地球化学特征来研究花岗岩的成因。

2 样品地质概况及分析技术

阿根特拉花岗岩出露在法国东南部阿尔卑斯山脉的南端，由粗粒、中粒、细粒三个自中心向边缘连续过渡的花岗岩相组成，但以中粒花岗岩的广泛分布为主体。该中粒花岗岩呈浅灰色，矿物成分为石英、条纹微斜长石、斜长石（钠长石-酸性更长石）、少量黑云母（部分绿泥石化）、白

注：本文是第一作者在法国尼斯大学攻读博士学位期间（J. P. Pupin 是作者的导师）的部分研究成果。
本文 1990 年 4 月收到，1991 年 4 月改回，刘淑春编辑。

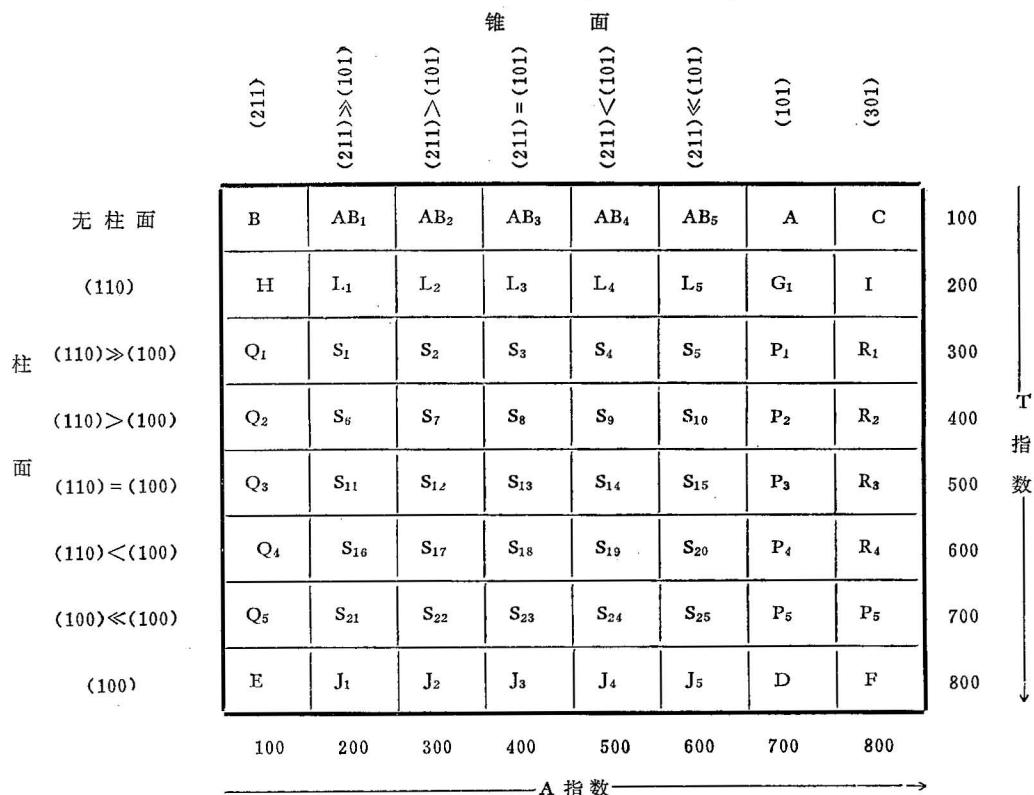
云母和一些副矿物（绿帘石、石榴石、磷灰石、锆石、萤石和不透明矿物），其主要矿物含量在 Streckeisen (1967)^[3] 图解中的投影落在偏花岗闪长岩的二长花岗岩区内。

本文利用中粒花岗岩的重砂，选出粒径为 60—150 μm 的锆石颗粒，用加拿大树脂胶和环氧树脂分别胶合在玻璃薄片上，前者制成有盖玻璃的正常薄片，后者经磨薄、抛光、碳化制成电子探针测试薄片。因此，分析方法包括两个步骤：

2.1 锆石的晶型鉴定

Pupin and Turco (1972)^[4] 以锆石晶体的{100}和{110}柱面，以及{211}和{101}锥面的相对发育程度定义了锆石的 16 种基本晶型（表 1）。根据这个晶型分类我们能够确定单一岩体的锆石群型的分布范围，以及不同晶型锆石的结晶次序，依此可以推测岩浆冷凝过程中的物理化学条件的演化规律。

表 1 锆石的晶型和亚晶型分类（据 Pupin and Turco, 1972）^[4]
Table 1 Classification of main types and subtypes of zircon



注：T 指数—结晶环境的温度指数，其数值取决于锆石晶体的{100}和{110}柱面的相对发育程度；A 指数—结晶环境的碱度指数，其数值取决于锆石晶体的{211}和{101}锥面的相对发育程度。

2.2 锆石的微量元素测试

利用法国蒙帕利埃大学的 Camebax 电子探针仪对锆石晶体所含的铪、铀、钇、钍和磷进行同步测试分析。分析条件为：25 kV 加速电压，100 nA 电流强度，电子束直径约在 1 μm 左右，每点测试计时 2 min 左右，各元素的分析误差值在 400×10^{-6} 左右。为了使所测颗粒能够反映岩浆冷凝过程的物化条件演化，选择不同晶型的锆石，并自晶体内部向边缘逐点分析测试。

3 结果与讨论

阿根特拉花岗岩中锆石群的形态研究表明，这些锆石具有三种不同的特征，代表了不同环境中形成的三期锆石：残留晶体、早期晶体和晚期晶体（图1）。

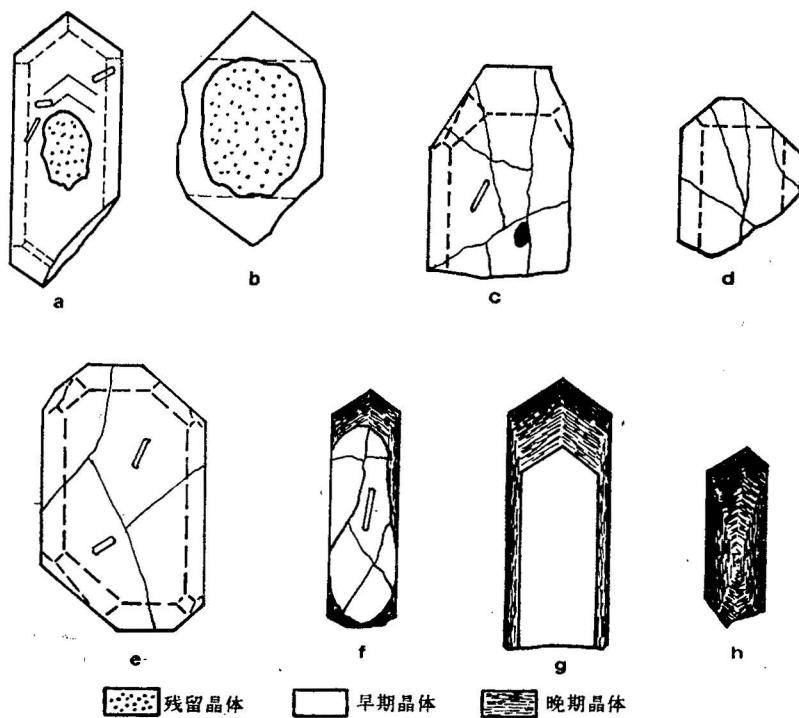


图1 阿根特拉花岗岩中锆石晶体的显微镜下观察

Fig. 1 Microscopic observations on zircon crystals from the Argentera granite

残留晶体（a、b）：数量很小，颜色较暗，形态圆化，粒径大小不等，往往被后来岩浆结晶的锆石所包裹而残存（Xenolith crystals: a, b）；早期晶体（c、d、e）：自形，无色，具有较小的延长度（平均值为2.1），但其数量占了整个锆石群的绝大部分（early crystals: c, d, e）；晚期晶体（f、g、h）：自形，黄褐色，经常以再生边形式生长在早期晶体的顶端（或四周），因此，延长度相对增加（平均为2.9）（late crystals: f, g, h）

阿根特拉花岗岩中锆石形态的多成因、多阶段的特征，在锆石晶体内部的微量元素配分上有否相应的反映呢？如果存在反映的话，是否具有成因意义呢？这里，就下面两个方面对锆石的地球化学进行研究。

3.1 锆石晶体内部的微量元素配分

阿根特拉花岗岩中34颗锆石的微量元素（Hf、U、Y、Th和P）含量的（192组）数据分析使我们区分出如下四个锆石相。

残留相（表2） 残留晶体特别富铪，平均值达2.88% HfO₂；而在其它三个金属元素中，铀含量最高，钍含量最低，钇含量居中。锆石中这些元素含量与离子半径呈反比的规律与Na⁺-gasawa (1970)^[5] 和 Watson (1980)^[6] 的观察吻合。他们认为在低温部分熔融过程中残留副矿物相中的微量元素分配取决于它们的离子半径大小。较高的磷含量，特别是较高的P₂O₅/Y₂O₃平均值与壳源花岗岩中锆石的微量元素地球化学特征很相近 (Wang, 1989)^[7]。因此，可以认为残

留晶体中这些微量元素的迁移或富集的外界环境是处在上地壳部位，从而推断捕获这些残留晶体的岩浆可能部分产生于上部地壳的熔融作用。

表 2 阿根特拉花岗岩中四个锆石相的微量元素平均含量($\times 10^{-6}$)

Table 2 Average contents of trace elements ($\times 10^{-6}$) in four zircon phases from the Argentera granite

锆 石	HfO ₂	UO ₂	Y ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅
残 留 相	28 800	5 500	3 500	500	6 600
析 离 相	14 100	4 200	5 900	1 600	4 300
主 体 相	16 700	7 600	6 000	890	4 100
晚 期 相	21 100	12 000	7 000	730	6 600

析离相 在电子探针仪中，通过直径放大的电子束的轰击所产生的电子萤光，可以发现在部分早期晶体的内部存在一个最早结晶的锆石相，它以一种反韵律带状结构（即每个条带的暗色部分的宽度向外相对减弱并伴随着微量元素含量的逐渐下降）为特征（图 2-a）。

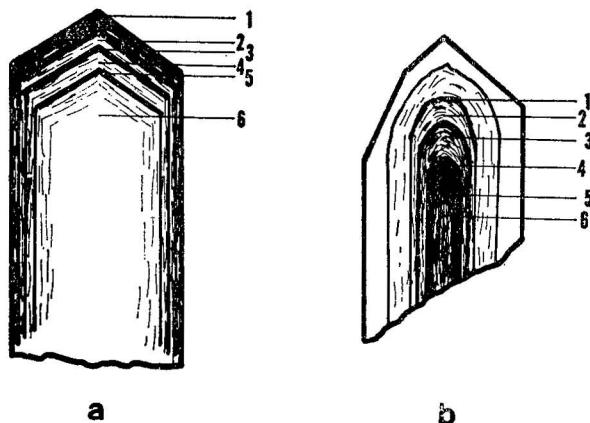


图 2 阿根特拉花岗岩中早期锆石的电子荧光观察和部分微量元素含量分布
Fig. 2 Cathodoluminescence observations and trace element patterns in early zircons from the Argentera granite

a—析离相 (segregate phase)			b—主体相 (major phase)					
	UO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	($\times 10^{-6}$)	UO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	($\times 10^{-6}$)
1	5 596	7 813	6 169		1	13 844	3 902	6 387
2	281	624	1 295		2	10 313	6 612	6 530
3	375	128	467		3	10 819	6 028	6 162
4	6 887	4 872	5 164		4	3 620	2 285	2 021
5	8 872	10 050	9 141		5	8 910	4 710	3 554
6	870	4 703	1 861		6	1 295	962	1 043

电子探针分析数据表明（图 3-a），该相中条带的暗色部分相对贫铪和铀这些明显不相容元素，说明了形成该相的岩浆的演化程度较低；但相对富钇和钍这些较大离子半径的金属元素，说明了该相的形成温度较高。这些特征与世界上许多幔源碱性花岗岩中锆石的微量元素分布特征非常相似（Wang, 1989）^[7]。然而，钍和钇的含量自中心向边缘下降的趋势，则说明了该相的结晶环境以温度的快速下降为主要因素。由此，可以认为阿根特拉花岗岩部分来源于深部（上

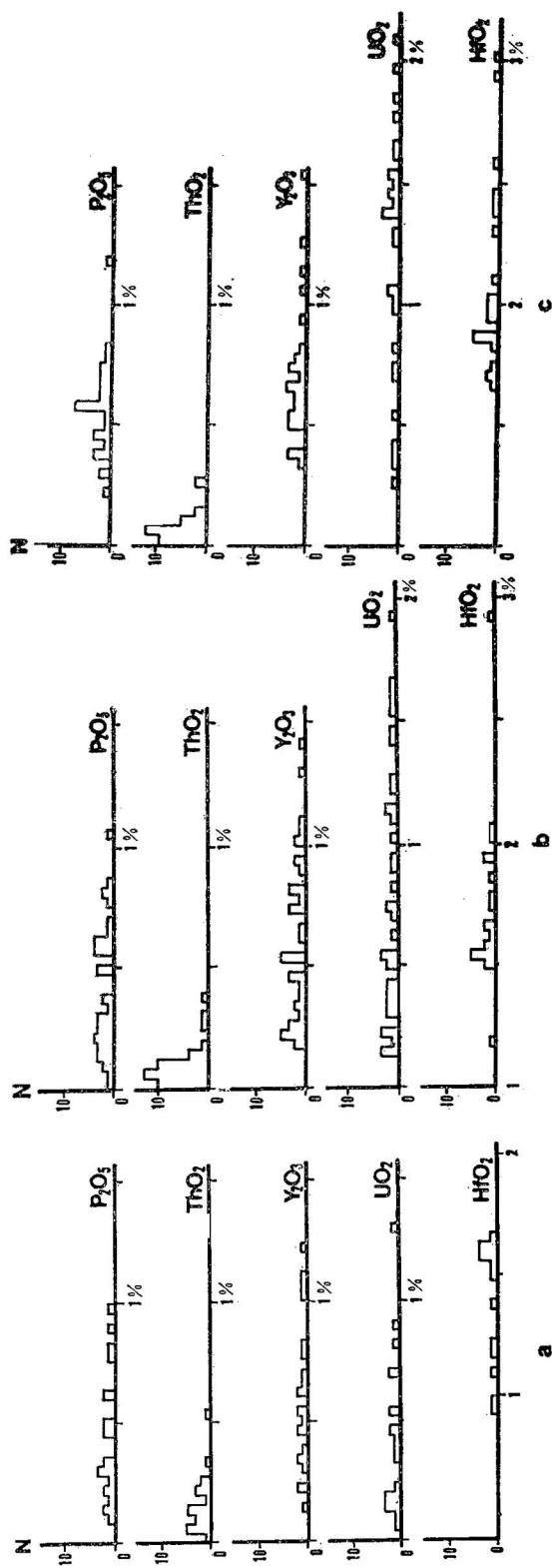


图 3 磷、钍、钇、铀和铪在阿根特拉花岗岩中三个锆石相的含量频率分布直方图

Fig. 3 Frequency histograms of P_2O_5 , ThO_2 , Y_2O_3 , UO_2 and HfO_2 contents in three zircon phases from the Argentera granite

a—玢岩相 (segregate phase); b—主体相 (major phase); c—残余相 (residual phase); N—分析所得含量的数据量 (quantity of analysed contents)

地幔或下地壳),在上升过程中,随着温度的明显下降,锆在岩浆中的溶解度下降而结晶出最早的锆石晶体。

主体相 早期晶体除了少数内部具有“析离相”之外,绝大部分呈现另一种微量元素分布特征-正韵律带状结构(即每个条带的暗色部分的宽度向外逐渐增加并伴随着微量元素含量不断增加(图2-b)。

电子探针分析数据表明(图3-b),该相中条带的暗色部分的不相容元素铪和铀含量明显地增加,且分布更为宽广,反映了岩浆的演化程度因同化混染和结晶分异作用而趋于增加。然而,钍含量的稳定且偏低说明该相结晶时岩浆已经定位于上地壳某一部位并以相对较低的温度冷凝固结。而钇含量和磷含量的分布相对于“析离相”没有显著的变化,表明了这两个元素在阿根特拉花岗岩的结晶分异过程中相对比较稳定。

“主体相”中微量元素的行为特征呈现一个相反于“析离相”的趋势,且在一些不相容元素(如铪、铀等)的含量分布上也有不同的变化范围,显示了早期晶体的形成经历了两个不同的岩浆阶段。但从它们的相对体积分布来看,“主体相”阶段为早期晶体的主要部分。另外,值得指出的是,“残留相”仅仅出现在“主体相”中,说明后者形成于岩浆定位以后。

残余相 在电子荧光下观察,大部分晚期晶体呈连续带状结构的再生边寄生在早期晶体之上。电子探针分析结果表明(图3-c),这些晶体具有更大的微量元素含量分布范围(钍含量例外),特别是铀含量和铪含量,分别达到3.04% UO_2 和2.12% HfO_2 (有一个达3.66% UO_2 未列在上图中)。

连续带状结构往往产生在粘度较低的岩浆环境中,而较高的微量元素含量则证实了这些在花岗质岩浆中的不相容元素在残余岩浆中的大量富集(较低的钍含量则指示了晚期晶体结晶时的温度是较低的)。因此,我们可以认为晚期晶体是残余岩浆在低温、富含流体的环境中的产物。

比较这后三个花岗质岩浆中结晶的锆石相的微量元素平均含量(表2),可以看到从“析离相”经“主体相”到“残余相”,微量元素含量随着岩浆演化程度的增加(如壳源物质的熔融作用、岩浆的结晶分异作用等)显示了不断上升的趋势。然而,钍含量在同一趋势中的下降,说明了温度在连续下降,因为较大离子半径的金属元素随着温度的下降而置换锆石中锆的能力下降。因此,我们认为阿根特拉花岗岩的结晶过程包含着岩浆地球化学特征连续变化的三个阶段,即“析离相”阶段(深源物质的上升过程),“主体相”阶段(岩浆的同化混染和结晶分异过程)和“残余相”阶段(残余岩浆结晶过程)。事实上,阿根特拉花岗岩中锆石的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 平均值的变化范围(Hf、Y、P为三个花岗岩锆石中最常见的元素,据Wang, 1989^[7])均介于幔源花岗岩和壳源花岗岩中锆石的对应的比值之间(图4),显示了该岩体是深源物质与上地壳物质混染的结果;另外,Wang(1989)^[7]的研究表明,幔源花岗岩中的锆石往往缺失“主体相”,而壳源花岗岩中的锆石则缺失“析离相”。因此,阿根特拉花岗岩的结晶环境是上述两种端员花岗岩的复合。

3.2 锆石群型的微量元素配分

阿根特拉花岗岩中的岩浆结晶锆石具有三个不同阶段的结晶相,该演化趋势是否与锆石群型的演化趋势相关?下面,我们来分析这两个趋势的同步性,试图进一步揭示岩体的形成过程的各种信息。这里,我们假定锆石颗粒最外层的微量元素含量代表该晶型形成时的微量元素含量。

分析结果表明(表3),阿根特拉花岗岩中的锆石晶型可以在不同的锆石相中出现,说明了锆石的晶型也是形成于岩浆演化的不同阶段,且被其它矿物包裹而保存下来。它们两者的相关特征及其意义描述如下。

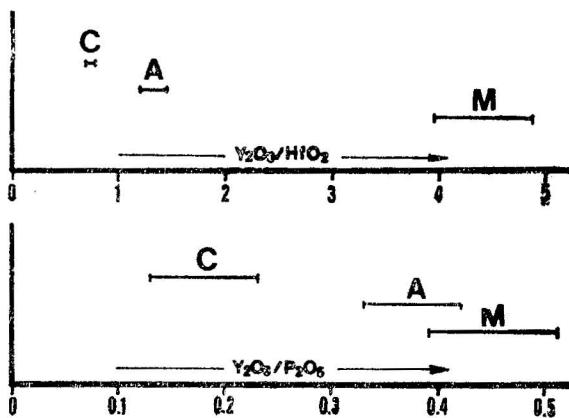


图 4 帘源花岗岩(M)、壳源花岗岩(C)和阿根特拉花岗岩(A)
中的锆石的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 平均值分布示意图
(据 Wang, 1989^[7])

Fig. 4 Distributions of average ratios of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$
in zircons from mantle granites (M), crustal granites (C) and the
Argentera granite (A)

“析离相”呈现很微小的晶型变化，而它们的T指指数都大于500，说明了相对于整个锆石群而言，该相结晶最早，但数量最小。显然，该相可以被认作为少量深源物质上升过程中的超溶性晶体。事实上，这些T指指数很高的锆石晶体仅以早期结晶的磷灰石中的包裹体形式出现。

相反，“主体相”几乎占据了整个锆石群的晶型分布（它们的T指指数值在700到200之间），这与该相较大的体积分布完全吻合。在薄片中，这些晶型的锆石既出现在黑云母、斜长石晶体中，也被包裹在钾长石、石英晶体中，说明该相的结晶伴随着从铁镁质矿物到长英质矿物的结晶分异作用过程。正是这些含锆很低的矿物的大量结晶才持续了岩浆的锆浓度的饱和状态，从而结晶出具有广泛晶型分布的“主体相”。

“残余相”仅具有 G_1 和它的近邻晶型（如 L_5 、 S_5 、 P_1 等），故它们的较小T指指数值（ ≤ 300 ）证实了“残余相”的结晶温度是最低的。该相的锆石颗粒仅在粒隙间的晚期钾长石和石英中被发现。显然，“残余相”形成在绝大部分造岩矿物的结晶之后，为残余岩浆因碱离子和流体相含量的提高而锆的溶解度提高的产物。

在锆石晶型图解中（图5），可以清楚地看到锆石晶型的演化（从T指指数高的晶型到T指指数低的晶型）与锆石相的演化（从“析离相”，“主体相”到“残余相”）在微量元素含量的一致表现—它们的微量元素含量的连续增加（钍例外，因为温度下降的明显限制）。这两个演化趋势的相关性为我们利用锆石的晶型作为同位素年龄测定、微量元素地球化学研究和岩石成因探讨提供了必不可少的前提条件。另外，该图解也充分显示了铀在阿根特拉花岗岩中最不相容的元素之一。

4 结论

阿根特拉花岗岩中锆石群的地球化学研究表明了锆石相演化的多阶段性：最早结晶的“析离相”具有较高T指指数的晶型，代表深源物质在上升过程中的产物；“主体相”以它的广泛的晶型分布及较大的体积比例，说明了它的结晶伴随一个较长的岩浆结晶分异过程；最后，在残余岩浆中所含的锆由于温度下降，锆的络合物分解而结晶出“残余相”。

表 3 阿根特拉花岗岩中不同锆石相和不同锆石晶型的微量元素含量($\times 10^{-6}$)

Table 3 Contents of trace elements ($\times 10^{-6}$) in different phases and different crystal types of zircon from the Argentera granite

锆 石	晶 型	UO ₂	Y ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅	HfO ₂
析 离 相	P ₄	1 405	2 145	598	1 435	
	S ₁₉	45	1 221	440	522	11 529
	S ₁₅	604	1 709	536	1 120	—
主 体 相	S ₂₃	99	1 058	315	874	—
	S ₂₄	285	529	0	272	12 259
	S ₂₄	673	1 517	275	824	—
	S ₁₈	0	109	398	626	12 400
	S ₂₀	100	484	8	465	11 786
	P ₄	624	668	0	590	14 551
	S ₁₂	172	2 262	46	942	—
	S ₁₃	974	945	355	424	13 284
	S ₁₃	172	441	373	0	12 137
	S ₉	5 319	5 596	1 409	2 859	—
残 余 相	S ₁₀	6 210	6 437	370	4 801	—
	P ₂	3 536	3 429	1 082	2 591	—
	S ₅	16 563	7 577	276	7 606	—
	S ₅	2 850	2 316	448	939	16 577
	S ₅	2 847	2 231	651	1 355	15 530
	P ₁	4 891	5 550	1 774	2 393	—
	L ₅	7 479	8 028	517	5 171	—
	G ₁	14 353	8 258	871	6 135	19 423
	G ₁	5 027	5 303	308	3 989	—
	P ₁	6 808	5 235	829	3 665	18 542
	P ₁	17 996	9 374	1 204	6 713	19 346
	L ₄	15 229	7 511	758	5 580	20 994
	L ₅	13 844	3 902	358	6 387	29 302
	L ₅	13 605	7 582	641	5 931	19 706
	G ₁	15 057	7 936	717	5 836	20 168
	G ₁	12 876	6 590	789	5 730	20 310
	G ₁	13 914	6 447	903	5 942	24 729
	G ₁	8 097	6 629	1 561	3 985	—
	G ₁	21 048	6 804	438	5 944	22 900
	G ₁	14 723	5 130	435	5 923	30 317

— 表示含量未测

相对于幔源花岗岩和壳源花岗岩中的锆石的地球化学研究，“析离相”具有幔源特征，而“主体相”具有介于幔源和壳源之间的特征。另外，“残留相”的微量元素配分显示了上地壳物质受到重熔和同化混染作用。因此，我们可以认为，阿根特拉花岗岩是少量高温深源物质上侵，同化混染上地壳部分重熔物质后，经长时间的结晶分异作用而形成的。

本文初稿承蒙王德滋教授和周新民教授审阅并提出宝贵意见；电子探针测试工作得到法国蒙帕利埃大学的 Merlet 先生的帮助。在此，作者一并表示衷心的感谢。

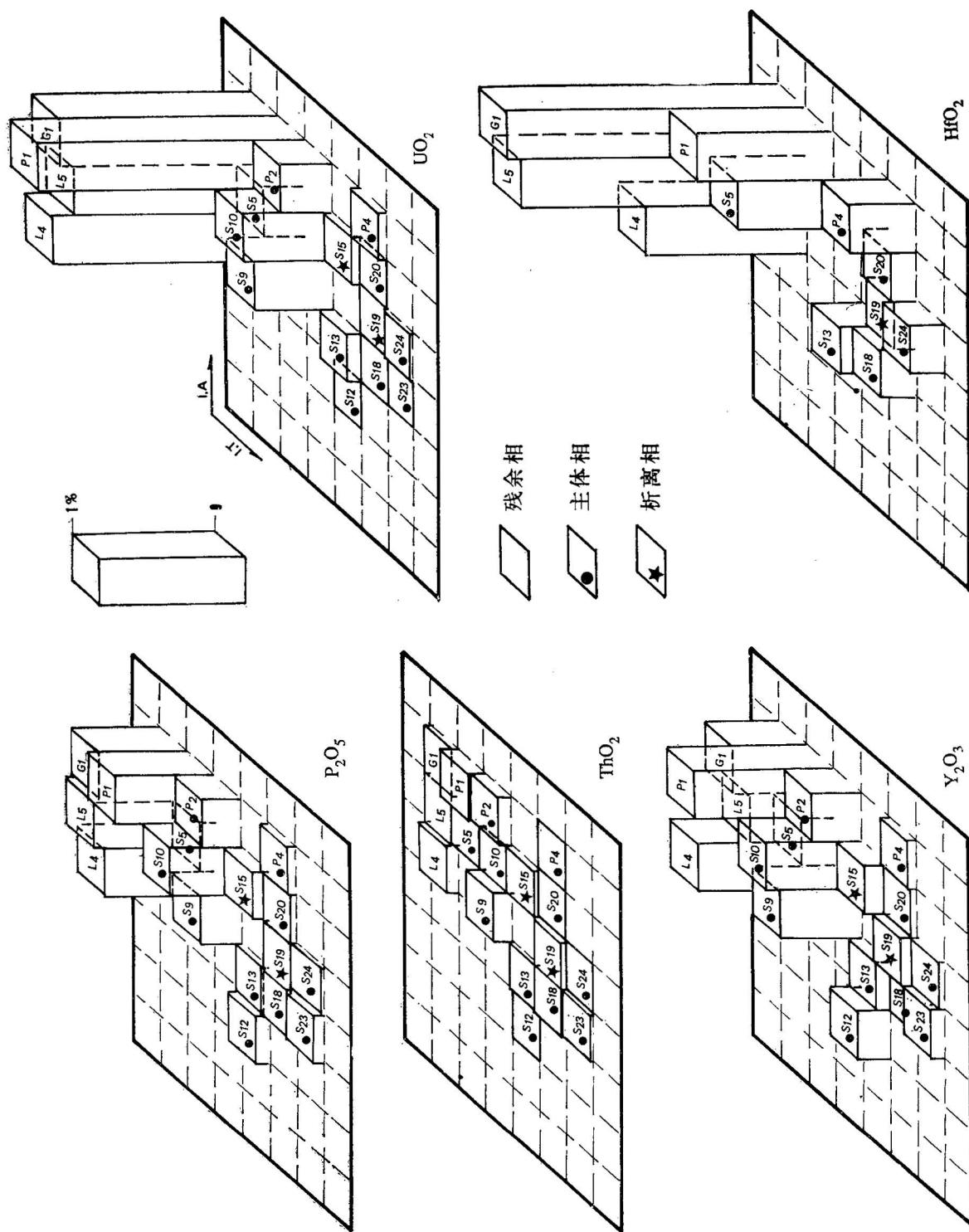


图 5 阿根特拉花岗岩中不同锆石相和不同锆石晶型的微量元素含量示意图
Fig. 5 Contents of trace elements ($\times 10^{-6}$) in different phases and different crystal types of zircon from the Argentera granite

参 考 文 献

- 1 Pearce J A, Harris N B W, Tinelle A G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.*, 1984, 25:956—983.
- 2 Pupin J P. Zircon and granite petrology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1980, 73:207—220.
- 3 Streckeisen A L. Classification and nomenclature of igneous rocks (final report of an inquiry). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1967, 107:144—240.
- 4 Pupin J P, Turco G. Une typologie originale du zircon accessoire. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 1972, 47:31—42.
- 5 Nagasawa H. Rare earth concentration in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1970, 9:359—364.
- 6 Watson E B. Some experimentally determined zircon/liquid partition coefficients for the rare earth elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44:895—897.
- 7 Wang X. Typologie et géochimie du zircon: une approche nouvelle appliquée à la génèse des granites. Thèse du Doctorat, Univ. de Nice, 1989. 309.

TRACE ELEMENT GEOCHEMISTRY OF ZIRCONS AND ITS GEOLOGICAL IMPLICATIONS IN THE ARGENTERA GRANITE, FRANCE

Wang Xiang

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing)

Jean-Pierre Pupin

(Laboratory of Mineralogy-Petrology, University of Nice, Nice, France)

Abstract

Studies on zircon morphology of the Argentera medium-grained monzogranite demonstrate that the population of zircons is composed of three types of zircon crystals: relict crystal, early and late crystal. The early crystals are subdivided into two phases according to the trace element patterns within them: segregate phase and major phase. The former is characterized by an inversely rhythmic zonation and relative depletion in the incompatible elements Hf and U but relative enrichment in the large-inionic radius elements Y and Th, suggesting that this phase is formed in a low differentiated magma at relatively high temperatures; the latter is characterized by a normal rhythmic zonation and a marked increase and a wider distribution of U and Hf, reflecting that the degree of magma differentiation increases because of contamination of country rocks and fractional crystallization of magma, but the low and stable content of Th reveals that this phase is formed at lower temperatures after emplacement of magma at a certain level of the upper crust. The relict crystals are characterized by an enrichment in Hf and P and a progressive decrease of contents from U, Y to Th. Thus it is

inferred that the magma capturing these relict crystals might partly originate from the melting of the upper crust. The late crystals, with a wider range of trace element contents (except the Th content), are considered as the product of residual magma rich in fluids at very low temperatures. According to the characteristics mentioned above as well as $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratios in the Argentera granite should be the product of mixing of mantle-derived granite and crustal granite as far as the source materials and crystallization conditions are concerned. The study on the zircon population shows a concordance of trace element patterns between the zircon typologic evolution and the zircon-phase evolution, which provides a new way for isotopic geochronology, trace element geochemistry and petrogenesis by means of zircon typology.

Key words: zircon, trace elements (Hf. U. Y. Th. P), granite petrogenesis

作 者 简 介

汪相, 1960 年生, 1982 年毕业于南京大学地球科学系, 放射性矿产地质专业。现为南京大学地球科学系博士后。通讯处: 南京大学地球科学系。邮政编码: 210008。