

不同成因锆石阴极发光及微量元素特征:以新疆 阿尔泰地区花岗岩和伟晶岩为例

唐勇¹, 张辉¹, 吕正航^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所,地球内部物质高温高压实验室,贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院,北京 100049

【摘要】 新疆阿勒泰可可托海地区出露大量花岗岩和伟晶岩脉,利用阴极发光显微照相(CL)、电子探针背散射(BSE)和激光剥蚀电感耦合等离子质谱技术(LA-ICP-MS),观察和分析岩石中锆石的内部结构、稀土元素及Th,U含量后结果表明:该区花岗岩锆石具振荡环带和强烈的阴极发光特征,Th/U比值较高($Th/U = 0.16 \sim 0.99$),轻稀土亏损、重稀土富集,具较大的Ce正异常,为典型岩浆成因锆石。伟晶岩(KP-08-11)锆石为热液锆石,不具振荡环带和阴极发光,具低的Th/U比值($0.01 \sim 0.13$),强烈富集稀土元素,尤其是轻稀土元素较花岗岩锆石高一个数量级,Ce的正异常相对较低。伟晶岩(KP3-08-1)锆石为变质重结晶锆石,Th/U比值分布范围较广($0.01 \sim 0.78$),强烈亏损稀土元素,稀土元素配分模式存在显著的“REE四分组效应”。微量元素特征表明,伟晶岩(KP-08-11)锆石可能结晶自富U贫Th的残余岩浆流体,而伟晶岩(KP3-08-1)的锆石经历了蜕晶质化和变质重结晶作用,但依然保持了共存伟晶岩熔体的微量元素特征。

【关键词】 锆石;稀土元素;四分组效应;伟晶岩

中图分类号:P588.12⁺1 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2012)01-0008-08

0 引言

锆石是岩石中U,Th及REE的重要寄主矿物之一,不同成因的锆石其微量元素组成存在较大差异^[1~3],这对正确认识锆石成因具有重要意义^[4]。

Hanchar and Westrenen^[5]提出稀土元素(REE)的

含量和配分模式可以指示锆石的生长环境及熔体或流体的化学组成。锆石的阴极发光(CL)显微结构成像能清楚地反映出不同成因锆石的内部结构^[6,7]。在对锆石进行阴极发光研究的基础上,选择合适的结构区域,进行锆石微区微量元素的分析,能获得其形成、变质及蚀变等地质信息。

利用阴极发光(CL)和激光剥蚀电感耦合等离

收稿日期:2012-01-04; 改回日期:2012-03-02

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB411303,2006CB403508);国家科技部支撑计划“305”项目(2007BAB25B01);国家自然科学基金项目(40673052);国家青年科学基金项目(40903027)

作者简介:唐勇,男,31岁,助理研究员(博士),地球化学专业,研究方向:矿床学和地球化学. E-mail:tang_yong@mails.gucas.ac.cn

子质谱技术(LA-ICP-MS)对新疆阿勒泰可可托海地区的花岗岩和伟晶岩中的锆石开展了CL图像和微量元素组成的研究,以期获得不同类型锆石微量元素组成特征以及锆石结晶时熔体或流体的性质。

1 区域地质背景

可可托海伟晶岩矿集区于阿尔泰褶皱带的中(偏东)段,横跨可可托海地背斜褶皱带,北缘进入卡依尔特地向斜褶皱带,受巴拉额尔齐斯复背斜南东倾伏端的控制,NNW向可可托海-二台断裂贯穿全区(图1)。

区内出露地层以中-上奥陶统哈巴河群为主。哈巴河上亚群($O_{2-3}hb^c$)为结晶片岩、片麻岩、混合岩;中亚群($O_{2-3}hb^b$)为千枚岩、结晶片岩、变砂岩夹大理岩;下亚群($O_{2-3}hb^a$)为变粒岩、结晶片岩、混合岩、变粒岩。该区中部出露少量的第三系古-始新统红砾山组,底部为红色角砾状砾岩,上部为砖红色泥岩、砂质泥岩夹白垩团斑。第四系沉积物分布于河流两岸,以冲积卵石、砂砾及洪积砂砾层为主。

区内侵入岩发育,岩性以变质基性岩和酸性岩为主,前者以角闪岩、斜长角闪岩、辉长岩、闪长岩多见。多呈岩株、岩钟、岩脉、残留体出现。后者出露面积占侵入岩总面积的90%以上,岩石类型包括各种类型的花岗岩、脉岩和花岗伟晶岩脉,花岗岩类型有片麻状黑云母花岗岩、黑云母花岗闪长岩及英闪岩和二云母花岗岩。酸性浅色脉岩主要为花岗岩-细晶岩脉、黑云母花岗岩-细晶岩脉、闪长岩-细晶岩脉。区内花岗伟晶岩脉分布密集,在110 km²中,出露地表的伟晶岩脉达2 036条,伟晶岩脉的走向一般为310°~340°、倾向北东、倾角40°~80°。主要赋存于片岩、片麻岩、变质基性岩和花岗岩之中。稀有金属矿化有铍、锂、铌、钽、锆、铪等,其中以铍矿化最普遍。本区伟晶岩脉中最典型的当属3号伟晶岩脉,以规模巨大,结晶分异完善、矿化特征明显、工业价值巨大而驰名于国内外。

2 样品描述和测试方法

2.1 样品描述

伟晶岩样品 KP3-08-1 采集于3号伟晶岩脉岩钟体部分的IV带(石英-白云母带),主要由石英、白云母和长石组成,副

矿物包括绿柱石、锂辉石、电气石、磷灰石以及锆石等;伟晶岩样品(KP-08-11)取样地理坐标为N 47°12'51.9"和E 89°51'46"。该伟晶岩脉结构分带较为完善,主要由文象结构带、块体微斜长石带、微斜长石-石英-白云母巢状体带以及块体石英核带组成,锆石样品取自块体微斜长石-石英-白云母巢状体,副矿物有绿柱石、电气石以及锰铝榴石等;花岗岩样品 KG-08-02 为斑状黑云母花岗岩,花岗岩为亮灰色、斑状结构,造岩矿物包括斜长石(40%~60%)、钾长石(10%~30%)、石英(20%~30%)、黑云母(8%~12%)及少量白云母等,副矿物有磷灰石、锆石、榍石、磁铁矿等;花岗岩样品 KG-08-6 为中粗粒片麻状黑云母花岗岩,中、粗颗粒,局部有微斑结构,具片麻化,主要矿物组成:斜长石(30%~60%)、钾长石(0%~30%)、石英(20%~45%)、黑云母(10%~25%),副矿物包括榍石、锆石、磁铁矿、磷灰石、褐帘石等。

在实验室,将岩石样品粉碎至60目~80目,经常规的淘洗、重选以及磁选后,分离出锆石数十颗,在双目镜下挑出晶形较好、具代表性的锆石粘贴于双面胶上,然后用环氧树脂固定,待树脂完全固结后,打磨抛光至锆石中心部位曝露,制成样品靶。利用阴极发光(CL)和背散射(BSE)技术,对锆石样品

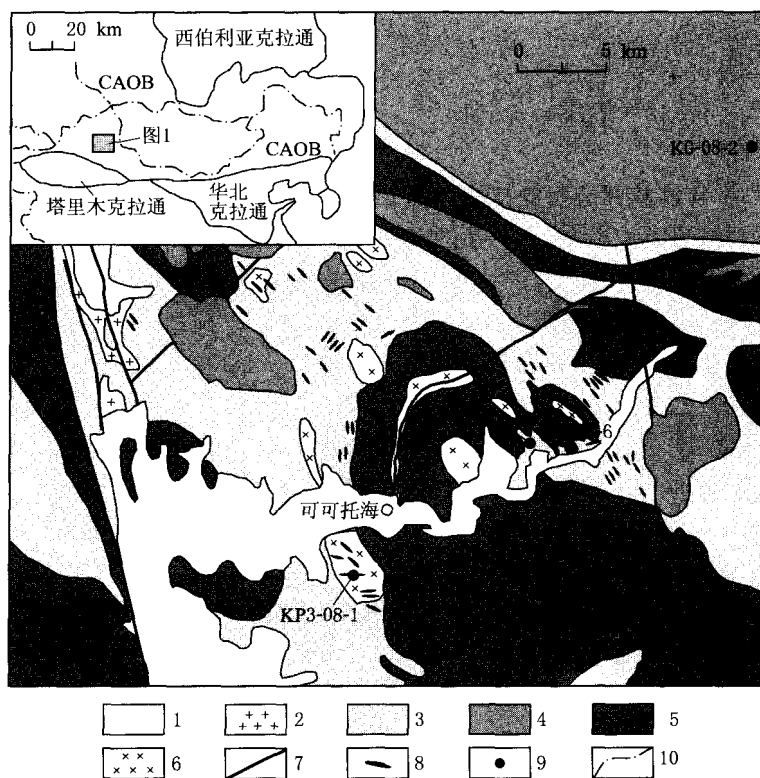


图1 可可托海伟晶岩矿集区地质简图及采样位置

1. 第四系; 2. 红砾山组; 3. 哈巴河群; 4. 印支期花岗岩; 5. 海西期花岗岩; 6. 角闪岩; 7. 断裂; 8. 伟晶岩脉; 9. 采样位置; 10. 国界线; CAOB. 中亚造山带

Fig. 1 Geological sketch map of Koktokay area and sampling locations

靶进行显微照相分析,在此基础上进行锆石微区原位微量元素的测试。

2.2 测试方法

锆石的 CL 图像拍摄是在西北大学扫描电镜实验室完成,采用 FEI 公司 XL30 型 SFEG 电子束进行锆石内部结构显微照相分析。锆石 BSE 图像是在中国科学院地球化学研究所矿床国家重点实验室完成的,分析仪器为日本岛津公司生产的 EMPA-1600 型电子探针。

锆石微量元素分析在西北大学大陆动力学实验室的 LA-ICP-MS 仪器上进行。激光剥蚀系统采用德国 Microlas 公司生产的 Geolas200M。激光波长为 193 nm。激光剥蚀时,束斑为 30 μm ,频率为 8 Hz,能量为 70 MJ,采样方式为单点剥蚀。采用 He 作为剥蚀物质的载气,ICP-MS 数据采集选用一个质量峰采集一点的跳峰方式,单点停留时间分别设定为 10 s (Th, U, Si), 20 s (^{49}Ti , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb),其他的均为 6 s。每测定 5 个样品点测定一个锆石标样 91500,每测定 10 个样品点或一个样品锆石测试点结束时测定一组标样 91500、NIST6100 和 GJ-1。每个分析点的背景采集时间 25 s,样品信号采集时间为 40 s。数据采集处理采用 GLITTER(version 4.0)程序,微量元素主要是以标准锆石 NIST610 进行元素浓度校正。

3 分析结果

3.1 片麻状黑云母花岗岩(KG-08-6)

锆石无色透明,自形程度好,主要为短柱状,颗粒大小为 100 μm ~250 μm ,阴极发光图像显示,锆石内部有很强的韵律环带(照片 1a)。13 个锆石分析点获得的 $w(\text{Th})$ 变化于 210.7×10^{-6} ~ 1380.1×10^{-6} 之间, $w(\text{U})$ 变化范围为 494.5×10^{-6} ~ 3326.6×10^{-6} ,Th/U 比值介于 0.21~0.70。稀土元素总量(ΣREE)范围在 1819.2×10^{-6} ~ 5971.9×10^{-6} 之间(表 1),在球粒陨石标准化稀土元素配分图上,表现为重稀土富集型,轻/重稀土的比值(ΣREE)范围为 35.8~110.1,具强烈的 Ce 的正异常($\delta\text{Ce}=2.40$ ~111.23)和 Eu 的负异常($\delta\text{Eu}=0.01$ ~0.04)(图 2a),上述特征表明,这些锆石为岩浆成因锆石。

3.2 斑状黑云母花岗岩(KG-08-2)

锆石数量较少,粒径较大(100 μm ~350 μm),半透明,呈自形-半自形,在阴极发光条件下显示较弱的韵律环带(图 2a)。8 个锆石分析点获得的

$w(\text{Th})$ 和 $w(\text{U})$ 分布于 359.1×10^{-6} ~ 954.4×10^{-6} 和 675.1×10^{-6} ~ 4225.5×10^{-6} ,Th/U 比值范围为 0.16~0.99。 ΣREE 在 2061.2×10^{-6} ~ 5800.8×10^{-6} 之间(表 1),在球粒陨石标准化稀土元素配分图解上,表现为重稀土富集型($\Sigma\text{HREE}/\Sigma\text{LREE}=11.08$ ~38.41),具较强烈的 Ce 正异常($\delta\text{Ce}=3.25$ ~44.58)和 Eu 负异常(0.02~0.05)(图 2b)。

3.3 伟晶岩样品(KP-08-11)

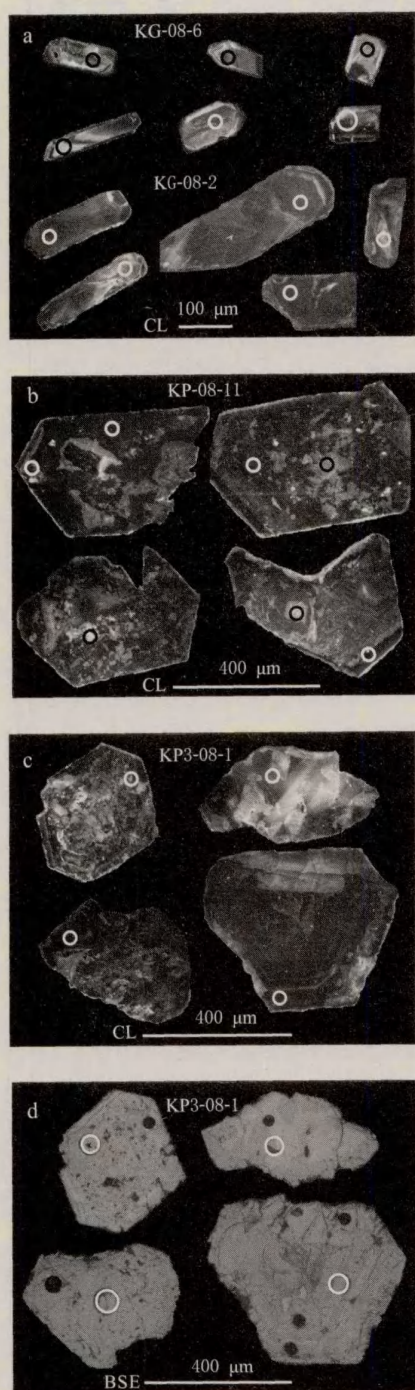
锆石大部分为自形或半自形,短粗柱状,不透明,粒径介于 150 μm ~400 μm ,在阴极发光图像下,大多数锆石颗粒阴极发光较弱或不显示阴极发光,具海绵状分带(照片 1b)。对 10 颗锆石进行了分析测试,结果显示,该样品中锆石 $w(\text{Th})$ 为 206.3×10^{-6} ~ 1445.5×10^{-6} ,U 的质量分数非常高,变化于 8501.6×10^{-6} ~ 88137.1×10^{-6} 的范围内,Th/U 比值小于 0.13,介于 0.01~0.13 之间(表 1)。

相对于花岗岩样品,伟晶岩脉 KP-08-11 的锆石具有更高的稀土含量,其稀土总量为 6578.1×10^{-6} ~ 21164.3×10^{-6} (表 1)。与花岗岩锆石不同的是,该伟晶岩锆石仅具相对较弱的 Ce 正异常($\delta\text{Ce}=1.4$ ~3.5)和强烈 Eu 负异常($\delta\text{Eu}=0.01$ ~0.03)(图 2c)。

3.4 伟晶岩样品(KP3-08-1)

伟晶岩样品(KP3-08-1)锆石颗粒粗(150 μm ~500 μm),大多数锆石呈自形、半自形四方双锥晶形,内部结构一般为斑杂状分带或海绵状分带,局部见岩浆环带的残留(照片 1c)。10 颗锆石的测试结果表明,Th 和 U 都变化于一个较大的范围内,分别为 16.9×10^{-6} ~ 3927.4×10^{-6} 和 1603.2×10^{-6} ~ 47299.9×10^{-6} ,Th/U 比值变化范围较大,其中有 5 个点的 Th/U 比值大于 0.1,分布于 0.23~0.78 之间,其他 13 个点 Th/U 比值均小于 0.1(表 1)。

较前三个样品,该样品锆石稀土元素含量显著降低, $\Sigma\text{REE}=1.4$ ~173.1(表 1),所有锆石都具有正的 Ce 异常($\delta\text{Ce}=1.4$ ~39.9)和有较大负的 Eu 异常($\delta\text{Eu}=0.01$ ~0.05)。与前三个样品不同,该样品锆石 REE 分布模式在 Nd-Sm,Gd,Ho-Er 明显不连续,数据点连线构成平滑的凸型曲线,即“M 型效应”(图 2d)。利用(Irber,1999)量化公式,对锆石 REE 分布模式的第三和第四效应进行了量化,其结果列于表 2,从表 2 可知,仅有少量量化指标(t_3 和 t_4)小于 1.1,其余的显著大于 1.1,尤其以第三段(Gd-Ho)最为发育,绝大多数 t_3 值大于 1.5, $\text{TE}_{3,4}$ 的数值在 1.26~1.80 之间,指示该样品锆石稀土元素整体 REE“M 型效应”较为明显。



照片 1 CL 和 BSE 图像及测点位置
Photo 1 CL and BSE images of zircon grains and dating points

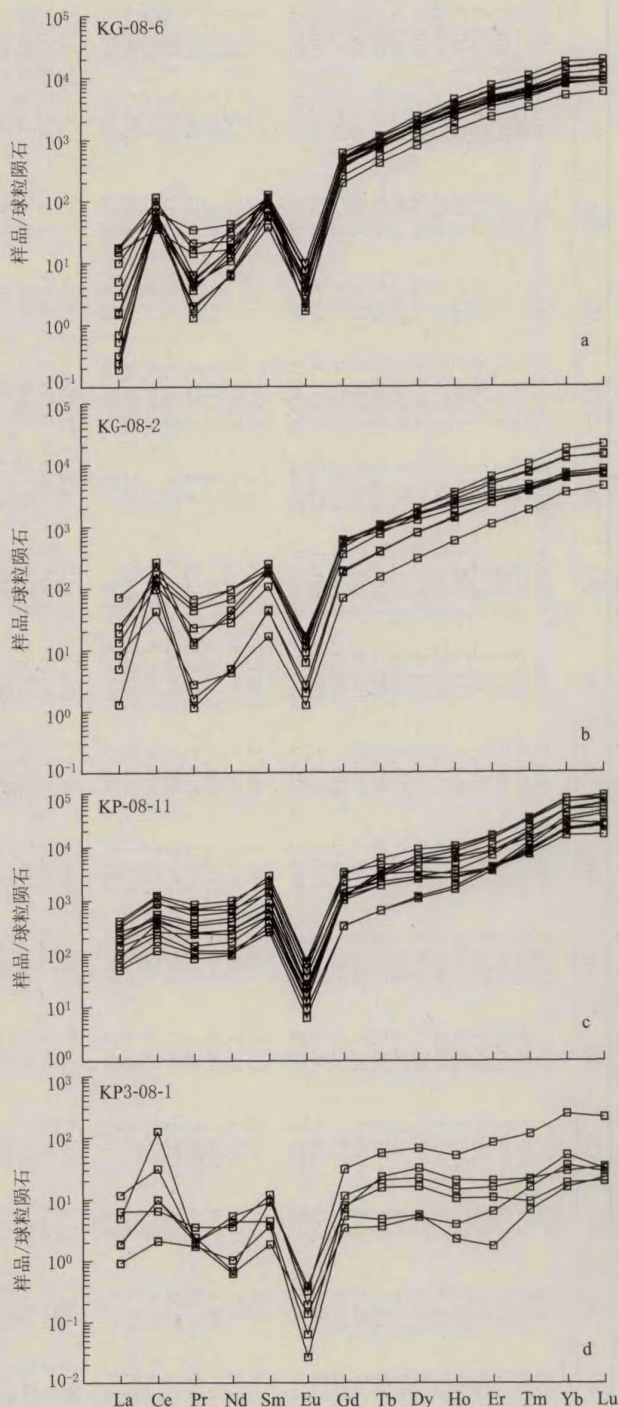


图 2 锆石稀土球粒陨石标准化图解
Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns for zircon grains

4 讨 论

阴极发光特征、Th、U 含量及其比值和稀土元素特征均表明,花岗岩(KG-08-2 和 KG-08-6)锆石为岩浆成因。而伟晶岩(KP-08-11 和 KP3-08-1)锆石具有与花岗岩岩浆锆石完全不同的内部结构和微

量元素特征。

CL 图像表明,伟晶岩样品(KP-08-11)中的锆石仅有较弱或完全不显示阴极发光。与花岗岩岩浆锆石相比,伟晶岩锆石强烈富集稀土元素,尤其是轻稀土元素的含量较花岗岩锆石高了一个数量级左右(图 3a),Ce 的正异常较弱($\delta Ce = 1.4 \sim 3.5$),明显低于花岗岩岩浆锆石 Ce 的正异常($\delta Ce = 2.4 \sim 111.23$)。

表 1 可可托海花岗岩和伟晶岩中锆石微量元素. $w(B)/10^{-6}$
Table 1 The concentration of REE in zircon grains from Koktokay granite and pegmatite ($in \times 10^{-6}$)

| 分析点 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ΣEE | δCe | δEu | Th | U |
|---------------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|---------|-------|---------|---------|----------|---------|-------------|-------------|-------------|---------|----------|
| KG-08-6 中粗粒片麻状黑云母花岗岩 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.4 | 33.0 | 0.2 | 2.8 | 8.2 | 1.9 | 51.5 | 19.7 | 270.8 | 108.2 | 543.9 | 118.7 | 1 282.6 | 224.5 | 2 666.5 | 30.1 | 0.03 | 210.7 | 575.3 |
| 2 | 3.9 | 49.7 | 1.9 | 10.3 | 13.2 | 1.7 | 75.7 | 26.9 | 359.0 | 135.7 | 630.3 | 128.5 | 1 319.7 | 215.4 | 2 972.0 | 4.4 | 0.02 | 480.4 | 1 544.3 |
| 3 | 2.4 | 41.4 | 3.2 | 19.5 | 17.1 | 1.0 | 76.2 | 30.9 | 451.1 | 192.4 | 960.5 | 217.2 | 2 353.1 | 393.5 | 4 759.3 | 3.7 | 0.01 | 678.7 | 2 806.1 |
| 4 | 0.1 | 25.6 | 0.2 | 2.9 | 5.6 | 1.3 | 39.4 | 15.4 | 197.3 | 78.0 | 374.4 | 82.1 | 852.6 | 144.3 | 1 819.2 | 54.5 | 0.03 | 213.1 | 494.5 |
| 5 | 1.2 | 70.8 | 0.6 | 16.7 | 13.7 | 2.3 | 100.1 | 39.0 | 515.7 | 206.1 | 1 015.4 | 221.9 | 2 382.4 | 410.5 | 4 996.4 | 20.7 | 0.02 | 1 272.9 | 2 242.1 |
| 6 | 0.7 | 41.0 | 0.3 | 7.2 | 14.8 | 4.2 | 101.1 | 34.6 | 440.9 | 164.5 | 754.6 | 153.3 | 1 543.1 | 254.8 | 3 515.1 | 20.6 | 0.03 | 472.4 | 678.9 |
| 7 | 3.5 | 21.2 | 1.3 | 7.6 | 8.8 | 1.1 | 69.9 | 30.1 | 449.7 | 196.6 | 1 009.4 | 221.3 | 2 398.0 | 415.1 | 4 833.6 | 2.4 | 0.01 | 711.0 | 3 326.6 |
| 8 | 0.1 | 27.1 | 0.4 | 5.7 | 16.2 | 4.1 | 95.6 | 32.6 | 403.9 | 150.7 | 703.1 | 145.7 | 1 511.2 | 249.6 | 3 346.0 | 30.2 | 0.03 | 303.4 | 572.5 |
| 9 | 0.4 | 29.0 | 0.4 | 4.9 | 13.1 | 3.1 | 83.0 | 28.7 | 361.1 | 135.0 | 622.9 | 128.9 | 1 373.9 | 218.4 | 3 002.8 | 18.3 | 0.03 | 314.7 | 749.5 |
| 10 | 0.1 | 37.9 | 0.1 | 3.1 | 10.4 | 2.4 | 75.2 | 26.7 | 353.8 | 138.1 | 655.3 | 141.6 | 1 510.2 | 243.2 | 3 198.0 | 111.2 | 0.03 | 425.0 | 986.6 |
| 11 | 4.2 | 61.2 | 1.6 | 14.3 | 16.4 | 2.6 | 102.4 | 42.2 | 591.6 | 243.1 | 1 214.1 | 264.6 | 2 937.9 | 475.6 | 5 971.9 | 5.9 | 0.02 | 1 380.1 | 3 258.9 |
| 12 | 0.0 | 40.5 | 0.5 | 8.1 | 17.6 | 4.3 | 94.4 | 31.3 | 411.9 | 158.1 | 774.6 | 168.2 | 1 881.1 | 321.2 | 3 911.8 | 68.8 | 0.03 | 719.6 | 1 097.1 |
| 13 | 0.2 | 34.0 | 0.5 | 7.9 | 19.1 | 5.6 | 123.9 | 40.3 | 502.8 | 183.2 | 819.5 | 163.1 | 1 616.9 | 251.2 | 3 768.3 | 28.5 | 0.04 | 321.1 | 520.7 |
| KG-08-2 斑状黑云母花岗岩 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | / | 59.0 | 0.1 | 2.2 | 6.7 | 1.1 | 36.8 | 14.3 | 194.8 | 75.4 | 395.4 | 1 201.6 | 207.4 | 0.0 | 2 295.3 | / | 0.02 | 359.1 | 1 429.7 |
| 2 | / | 81.2 | 0.2 | 2.3 | 6.5 | 1.5 | 39.3 | 14.7 | 198.1 | 79.5 | 387.9 | 986.9 | 172.4 | 0.0 | 2 061.2 | / | 0.03 | 452.5 | 1 320.8 |
| 3 | 1.2 | 164.9 | 1.3 | 17.1 | 26.6 | 7.9 | 114.5 | 36.6 | 399.2 | 135.9 | 584.7 | 1 121.5 | 184.4 | 1.2 | 2 910.1 | 33.3 | 0.04 | 667.9 | 875.1 |
| 4 | 4.5 | 106.9 | 4.9 | 43.9 | 37.9 | 9.6 | 108.7 | 31.1 | 316.2 | 105.2 | 456.7 | 1 018.5 | 169.6 | 4.5 | 2 509.0 | 5.6 | 0.05 | 364.2 | 866.5 |
| 5 | 17.2 | 137.8 | 6.3 | 44.3 | 31.2 | 6.4 | 118.2 | 39.0 | 482.7 | 174.9 | 856.3 | 2 178.2 | 355.1 | 17.2 | 4 641.4 | 3.2 | 0.03 | 840.2 | 3 158.4 |
| 6 | 5.7 | 85.7 | 4.1 | 31.1 | 28.2 | 5.1 | 92.2 | 36.3 | 492.1 | 193.1 | 1 035.6 | 3 008.2 | 529.3 | 5.7 | 5 800.8 | 4.3 | 0.03 | 954.4 | 4 225.2 |
| 7 | 3.1 | 68.5 | 2.2 | 12.8 | 16.2 | 3.5 | 73.0 | 27.8 | 379.1 | 147.1 | 765.8 | 2 133.5 | 369.7 | 3.1 | 4 187.4 | 6.5 | 0.03 | 495.2 | 3 088.0 |
| 8 | 0.3 | 107.9 | 1.2 | 20.5 | 32.3 | 8.6 | 123.7 | 35.2 | 380.0 | 125.5 | 531.0 | 1 044.3 | 172.5 | 0.3 | 2 686.3 | 44.6 | 0.04 | 612.4 | 992.9 |
| KP-08-11 伟晶岩 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 73.7 | 551.9 | 49.3 | 288.6 | 290.0 | 27.2 | 604.6 | 223.0 | 2 216.0 | 556.3 | 2 603.8 | 758.4 | 11 057.5 | 1 864.0 | 21 164.3 | 15.5 | 2.2 | 1 427.2 | 15 345.5 |
| 2 | 48.0 | 300.0 | 32.1 | 186.2 | 137.7 | 14.6 | 235.5 | 69.5 | 623.3 | 148.9 | 673.5 | 207.1 | 3 307.2 | 594.6 | 6 578.1 | 8.2 | 1.9 | 803.5 | 8 501.6 |
| 3 | 33.2 | 160.2 | 22.2 | 130.7 | 108.4 | 12.7 | 204.1 | 69.2 | 613.1 | 145.6 | 674.9 | 220.5 | 3 581.9 | 647.2 | 6 823.6 | 13.2 | 1.4 | 718.4 | 9 703.8 |
| 4 | 87.9 | 699.9 | 63.9 | 385.1 | 437.2 | 41.8 | 673.0 | 170.7 | 1 236.6 | 275.1 | 1 305.5 | 464.5 | 7 975.9 | 1 516.9 | 15 334.1 | 7.9 | 2.3 | 3 523.7 | 16 602.6 |
| 5 | 48.1 | 338.2 | 36.0 | 218.6 | 226.2 | 20.9 | 324.6 | 80.9 | 680.8 | 189.3 | 1 108.7 | 449.5 | 8 240.1 | 1 564.3 | 13 526.1 | 14.2 | 2.0 | 524.3 | 14 439.7 |
| 6 | 75.7 | 525.2 | 61.9 | 314.9 | 206.8 | 13.9 | 267.9 | 81.7 | 681.5 | 143.0 | 609.4 | 195.9 | 3 443.5 | 613.7 | 7 235.2 | 1.9 | 0.02 | 1 387.2 | 15 652.4 |
| 7 | 20.2 | 232.1 | 13.4 | 77.7 | 75.7 | 7.6 | 233.2 | 109.0 | 1 462.1 | 442.0 | 2 272.5 | 791.2 | 12 683.1 | 2 204.6 | 20 624.5 | 3.5 | 0.02 | 220.9 | 14 163.0 |
| 8 | 41.0 | 246.7 | 23.7 | 129.5 | 101.3 | 7.5 | 338.6 | 102.1 | 1 239.1 | 356.9 | 1 711.8 | 539.7 | 8 052.3 | 1 301.6 | 14 091.8 | 1.9 | 0.01 | 411.0 | 14 068.0 |
| 9 | 126.1 | 962.7 | 69.2 | 369.4 | 247.2 | 22.8 | 356.1 | 105.2 | 874.2 | 216.4 | 666.2 | 302.0 | 5 826.0 | 1 127.6 | 7 272.4 | 2.1 | 0.02 | 776.6 | 11 813.0 |
| 10 | 13.8 | 104.6 | 9.6 | 47.4 | 38.4 | 3.6 | 67.6 | 23.4 | 289.2 | 98.6 | 643.5 | 178.4 | 2 664.6 | 407.4 | 9 756.0 | 1.8 | 0.03 | 1 445.0 | 10 773.2 |
| 11 | 99.1 | 753.8 | 80.5 | 458.1 | 351.3 | 36.6 | 467.1 | 113.0 | 850.3 | 168.6 | 643.5 | 178.4 | 2 664.6 | 407.4 | 9 756.0 | 1.8 | 0.02 | 536.5 | 35 205.6 |
| 12 | 61.8 | 273.8 | 22.9 | 108.1 | 78.9 | 10.1 | 231.8 | 124.1 | 1 430.4 | 341.7 | 1 321.4 | 360.0 | 4 727.7 | 663.3 | 7 654.0 | 2.2 | 0.03 | 206.3 | 9 909.0 |
| KP3-08-11 3号伟晶岩脉石英-白云母巢状体带(VT) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.22 | 1.29 | 0.16 | 0.48 | 0.56 | 0.02 | 1.08 | 0.18 | 1.41 | 0.12 | 0.28 | 0.17 | 2.63 | 0.56 | 9.1 | 1.7 | 0.01 | 172.9 | 4 229.1 |
| 2 | 0.08 | 2.96 | 0.06 | 0.02 | / | / | 0.10 | 0.09 | 1.45 | 0.29 | 1.26 | 0.25 | 3.01 | 0.53 | 10.1 | 10.2 | / | 370.8 | 6 828.3 |
| 3 | 0.06 | 0.33 | 0.01 | 0.00 | 0.12 | / | 0.31 | 0.18 | 3.44 | 0.85 | 3.58 | 1.17 | 18.08 | 1.82 | 29.95 | 3.1 | / | 16.9 | 3 231.5 |
| 4 | 0.45 | 6.01 | 0.23 | 0.32 | 1.45 | 0.22 | 2.33 | 0.75 | 5.54 | 0.80 | 2.58 | 0.52 | 8.70 | 0.78 | 30.68 | 4.6 | 0.04 | 97.0 | 2 416.1 |
| 5 | 0.24 | 1.16 | 0.12 | 0.30 | 0.28 | / | / | 0.10 | 0.76 | 0.10 | 0.63 | 0.25 | 3.41 | 0.53 | 7.88 | 1.7 | / | 368.8 | 1 603.2 |
| 6 | 0.44 | 5.97 | 0.19 | 2.01 | 0.68 | 0.04 | 1.62 | 0.58 | 4.06 | 0.57 | 1.73 | 0.23 | 3.09 | 0.49 | 21.69 | 5.1 | 0.01 | 1 824.1 | 5 990.6 |
| 7 | 1.49 | 3.97 | 0.33 | 1.65 | 1.82 | 0.11 | 1.47 | 0.87 | 8.07 | 1.13 | 3.27 | 0.54 | 4.83 | 0.84 | 30.39 | 1.4 | 0.02 | 3 927.4 | 5 056.3 |
| 8 | 1.07 | 35.23 | 0.50 | 1.49 | 2.04 | 0.25 | 4.03 | 1.78 | 14.19 | 2.59 | 9.67 | 2.48 | 34.28 | 5.35 | 114.66 | 11.8 | 0.03 | 315.4 | 3 887.1 |
| 9 | 1.17 | 77.42 | 0.19 | 2.48 | 1.37 | 0.18 | 6.29 | 2.07 | 16.86 | 2.83 | 13.55 | 2.86 | 40.50 | 5.35 | 173.13 | 39.9 | 0.02 | 706.2 | 19 760.9 |
| 10 | 0.09 | 6.76 | 0.11 | 0.33 | 1.22 | 0.16 | 0.94 | 0.52 | 5.75 | 1.50 | 5.76 | 1.43 | 20.49 | 2.55 | 47.46 | 16.0 | / | 183.4 | 16 650.6 |
| 11 | 4.44 | 43.08 | 1.46 | 6.93 | 10.28 | 0.91 | 11.44 | 3.49 | 22.35 | 2.46 | 8.76 | 0.04 | 0.94 | 0.10 | 1.41 | / | 0.03 | 419.2 | 5 399.8 |
| 12 | 0.02 | 0.08 | 0.05 | 0.00 | 0.16 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | / | / | / | 0.04 | 0.94 | 0.10 | 1.41 | / | / | 41.1 | 4 652.3 |
| 13 | 2.12 | 13.10 | 0.09 | 0.29 | 0.36 | / | 0.20 | 0.13 | 2.09 | 0.30 | 2.01 | 0.49 | 8.45 | 1.05 | 30.66 | 7.5 | / | 1 329.2 | 35 220.8 |
| 14 | 2.78 | 19.20 | 0.18 | 0.29 | 0.28 | 0.08 | 0.69 | 0.13 | 1.30 | 0.22 | 1.03 | 0.39 | 5.95 | 0.70 | 33.2 | 6.7 | 0.05 | 1 753.3 | 47 299.9 |

注: $\delta Ce = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$, $\delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$, 下标 N 为该稀土元素的球粒陨石数据. 球粒陨石标准化数据引自 McDonough and Sun(1995)^[6]; /: 低于检测限或未计算

伟晶岩(KP-08-11)锆石阴极发光及稀土元素特征不同于岩浆锆石,而与典型的热液锆石较为一致^[9],暗示其可能为热液成因。在 $(Sm/La)_N-La$ 和 $Ce/Ce^*-(Sm/La)_N$ 热液锆石与岩浆锆石判别图解上,伟晶岩(KP-08-11)锆石清楚的显示了其热液成因的特点(图 3c,3d)。

对于热液锆石的成因,前人提出了如下几种机制:1) 锆石颗粒内部空穴中的溶解-再沉淀^[10]; 2) 蜕晶锆石与热液的离子交换及结构恢复^[11]; 3) 韧性剪切带的流体作用^[12]; 4) 锆石饱和的残余岩浆热液直接结晶^[9]。伟晶岩(KP-08-11)中的锆石在 CL 图像上,有亮和暗的区域,但两者的稀土元素含量和配分模式以及 Th/U 比值没有明显的变化(图 3e 和 3f),而且锆石中没有存留核,因此这些热液锆石可能是从锆石饱和残余岩浆热液直接结晶而成,而不是热液对岩浆锆石蚀变改造的结晶。

伟晶岩(KP-08-11)锆石具有较低的 Th 含量及 Th/U 比值(图 3b),热液锆石的 Th/U 比值受流体成分、共生矿物组成以及锆石的生长速率等因素的影响。伟晶岩(KP-08-11)热液锆石较低的 Th 含量及 Th/U 比值可能暗示可能结晶自富 U 贫 Th 的流体。此外,热液锆石形成时,伴随着富 Th 矿物的形成(如独居石、钽石和褐帘石等),同样会导致锆石贫 Th 和具低的 Th/U 比值,但富 Th 矿物的形成会导致锆石 LREE 的亏损^[13],伟晶岩(KP-08-11)

锆石 LREE 却是相对富集的,所以上述机制不可能是锆石 Th 含量及 Th/U 比值较低的原因。已有的研究表明,热液锆石 Th/U 比值与其生长速度有关,生长速度越慢,其 Th/U 比值越低^[13]。通过以上分析,笔者认为伟晶岩(KP-08-11)热液锆石是在一种富 U 贫 Th 流体中缓慢结晶形成,在结晶过程中,无富 Th 矿物的形成。

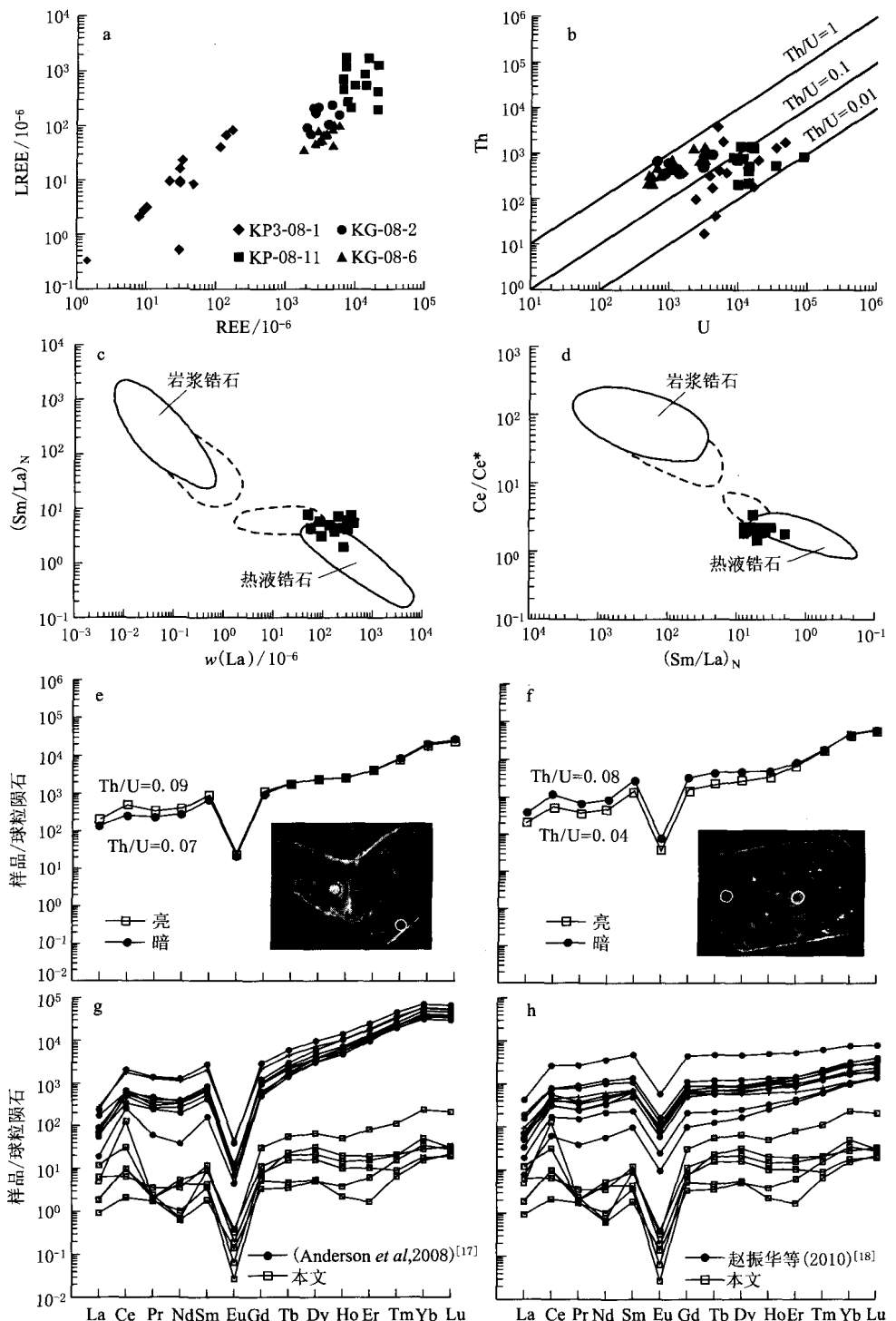


图 3 锆石微量元素特征图解

Fig. 3 Trace elements and REE discrimination plots for zircon

表2 伟晶岩(KP3-08-1)锆石 M 型四分组效应参数^a
Table 2 The degree of tetrad effect of REE in zircon grains

| 分析点 | Tb/Tb ¹ | Dy/Dy ¹ | t ₃ | Tm/Tm ¹ | Yb/Yb ¹ | t ₄ | TE3.4 |
|-----|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|----------------|-------|
| 1 | 1.19 | 1.87 | 1.49 | 1.65 | 1.66 | 1.65 | 1.57 |
| 2 | 2.33 | 2.48 | 2.40 | 0.93 | 1.19 | 1.05 | 1.59 |
| 3 | 1.48 | 1.92 | 1.69 | 1.43 | 2.22 | 1.78 | 1.73 |
| 4 | 1.64 | 1.65 | 1.64 | 1.04 | 2.09 | 1.48 | 1.56 |
| 5 | / | / | / | 1.44 | 1.69 | 1.56 | / |
| 6 | 1.80 | 1.72 | 1.76 | 0.70 | 1.15 | 0.90 | 1.26 |
| 7 | 2.29 | 2.23 | 2.26 | 0.90 | 1.02 | 0.96 | 1.47 |
| 8 | 1.82 | 1.61 | 1.71 | 1.11 | 1.52 | 1.30 | 1.49 |
| 9 | 1.53 | 1.55 | 1.54 | 1.00 | 1.55 | 1.25 | 1.39 |
| 10 | 1.69 | 1.52 | 1.61 | 1.13 | 1.71 | 1.39 | 1.49 |
| 11 | 1.82 | 1.85 | 1.84 | 1.10 | 1.66 | 1.35 | 1.57 |
| 12 | / | / | / | / | / | / | / |
| 13 | 2.01 | 2.72 | 2.34 | 1.05 | 1.81 | 1.38 | 1.80 |
| 14 | 1.01 | 1.38 | 1.18 | 1.51 | 2.08 | 1.77 | 1.45 |

注: a) $Tb/Tb^1 = Tb_N / (Gd_N^{2/3} \times Ho_N^{1/3})$; $Dy/Dy^1 = Dy_N / (Gd_N^{1/3} \times Ho_N^{2/3})$; $t_3 = (Tb/Tb^1 \times Dy/Dy^1)^{1/2}$; $Tm/Tm^1 = Tb_N / (Er_N^{2/3} \times Lu_N^{1/3})$; $Yb/Yb^1 = Yb_N / (Er_N^{1/3} \times Lu_N^{2/3})$; $t_4 = (Tm/Tm^1 \times Yb/Yb^1)^{1/2}$; TE4.4 = $(t_3 \times t_4)^{1/2}$; 下标 N 为该稀土元素的球粒陨石数据, 球粒陨石标准化数据引自 McDonough and Sun (1995)^[8]. /: 无数据可计算

伟晶岩(KP3-08-1)锆石在阴极发光图上, 呈自形、半自形四方双锥晶形, 内部结构一般为斑杂状分带或海绵状分带, 局部见岩浆环带的残留, 在电子探针背散射中, 锆石可分为相对较亮和暗两个部分, 并存在裂隙发育、较为破碎的区域。丁海红等^[14]的研究表明, 3号脉锆石 BSE 图像明暗差异是由 HfO_2 含量不同造成的, 而裂隙和破碎区域的产生与锆石蜕晶化作用有关, 蜕晶化作用造成锆石体积膨胀, 导致锆石内部出现放射性裂纹和破碎区域。已有的研究表明, 当有流体存在时, 在温度 ≥ 400 °C 条件下, 蜕晶化锆石可以很快发生重结晶作用^[15]。由于变质重结晶过程中只是锆石晶格的重新调整, 没有新的锆石生成, 因此重结晶锆石常常为自形到半自形, 且外形与原岩岩浆锆石环带形状相似, 与原岩锆石之间没有明显的生长界限^[16]。有流体参与的变质重结晶锆石, 除了有较均匀的结构区域外, 还常常有多空状或海绵状结构区域^[15]。伟晶岩(KP3-08-1)锆石结构特征表明, 这些锆石是经历了蜕晶质作用, 与流体相互作用后, 形成的变质重结晶锆石。

伟晶岩(KP3-08-1)锆石以贫稀土元素为、具明显 REE“四分组效应”为显著特征(图 2d, 图 3a)。Anderson 等^[17]分析了加拿大新斯科舍 Georgeville 花岗岩中蜕晶化变质重结晶锆石中的稀土元素, 其结果表明, 不同变质重结晶程度的区域, 其稀土配分

模式显示出相同的特点, 都为轻稀土亏损、重稀土富集、Ce 的正异常和 Eu 的负异常, 无稀土四分组效应(图 3g)。赵振华等^[18]测定了水泉沟蚀变碱性正长岩中的锆石稀土元素, 发现部分受热液改造的锆石稀土元素配分曲线较为平坦, 并在轻稀土部分形成似 M 型稀土四分组效应。与水泉沟热液改造锆石相比, 伟晶岩(KP3-08-1)锆石更加亏损稀土元素、Ce 的正异常较强。在重稀土部分, 水泉沟热液锆石无稀土四分组效应, 而伟晶岩(KP3-08-1)显示出较为明显的 M 型稀土四分组效应(图 3h)。Liu and Zhang^[19]研究表明, 3号脉各结构带的磷灰石及共存的绿柱石、锂辉石、电气石、碱性长石以及锰铝榴石均存在 M 型稀土四分组效应, 因而认为在流体从岩浆中出溶之前的岩浆结晶阶段, 就已经存在四分组效应, 其形成机制应与伟晶岩初始岩浆有关。伟晶岩(KP3-08-1)中的锆石内部结构和稀土元素特征表明, 这些锆石结晶于一种具稀土四分组效应的岩浆熔体中, 并在结晶后, 经历了蜕晶化作用, 发生了重结晶, 但保持了原始稀土元素配分模式。

由于 Th^{4+} 比 U^{4+} 具有更大的离子半径, Th 比 U 在锆石晶格中更不稳定, 变质重结晶作用过程中 Th 比 U 更容易被逐出锆石的晶格, 导致重结晶变质锆石区域具有相对较低的 Th/U 比值^[16], 变质重结晶作用越强, 变质重结晶锆石区域的 Th/U 比值会越低。伟晶岩(KP3-08-1)的 Th/U 比值变化范围较大, 数值跨度为 0.01~0.78, 表明该样品各锆石经历了不同程度的变质重结晶作用。

5 结 论

锆石 CL 图像 Th/U 比值以及稀土元素特征显示, 可可托海花岗岩中的锆石为典型的岩浆锆石, 伟晶岩(KP3-08-1)中的锆石形成于富 U 贫 Th 残余岩浆流体的缓慢结晶过程, 伟晶岩(KP3-08-1)中的锆石经历了蜕晶质化作用, 并在后期的流体参与条件下, 发生了变质重结晶作用。本次研究表明, 锆石阴极发光和微量元素特征研究, 是获得锆石的形成、变质及蚀变等信息的有效手段, 可为合理解释锆石 U-Pb 年龄提供可靠的依据。

参考文献

- [1] 朱华平, 周邦国, 王生伟, 等. 扬子地台西缘康滇克拉通中碎屑锆石的 LA-ICP-MS U-Pb 定年及其地质意义[J]. 矿物岩石, 2011, 31(1): 70-74.
- [2] 向芳, 杨栋, 田馨, 等. 湖北宜昌地区第四纪沉积物中锆石的 U-Pb 年龄特征及其物源意义[J]. 矿物岩石, 2011, 31(2): 106-114.
- [3] Hoskin P W O, Ireland T R. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator[J]. *Geology*, 2000, 28(7): 627-630.
- [4] 倪涛, 陈道公, 靳平. 大别山变质锆石微区稀土元素和 Th, U 特征[J]. 高校地质学报, 2006, 12(2): 249-258.
- [5] Hancher J M, W. van Westrenen, Rare Earth Element Behavior in Zircon-Melt Systems [J]. *ELEMENTS*, 2007, 3(1): 37-42.

- [6] 孙景贵, 门兰静, 陈 冬, 等. 岩浆作用对岩浆热液金铜成矿制约的元素地球化学和锆石 CL 图像记录——以延边小西南岔富金铜矿床为例[J]. *矿物岩石*, 2009, 29(3): 43-52.
- [7] Corfu F, Hancher J M, Hoskin P W, *et al.* Atlas of Zircon Textures [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53(1): 469-500.
- [8] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth [J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(3-4): 223-253.
- [9] Hoskin P W O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(3): 637-648.
- [10] Tomaschek F, Kennedy A K, Villa I M, *et al.* Zircons from Syros, Cyclades, Greece—Recrystallization and Mobilization of Zircon During High-Pressure Metamorphism [J]. *Journal of Petrology*, 2003, 44(11): 1 977-2 002.
- [11] Geisler T, Pidgeon R T, Kurtz R, *et al.* Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(10): 1 496-1 513.
- [12] 朱永峰, 宋 彪. 新疆天格尔糜棱岩化花岗岩的岩石学及其 SHRIMP 年代学研究兼论花岗岩中热液锆石边的定年[J]. *岩石学报*, 2006, 22(1): 135-144.
- [13] Pettke T, Audetat A, Schaltegger U, *et al.* Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized Mole Granite (NSW, Australia); Part II: Evolving zircon and thorite trace element chemistry [J]. *Chemical Geology*, 2005, 220(3-4): 191-213.
- [14] 丁海红, 胡 欢, 张爱斌, 等. 可可托海 3 号伟晶岩脉中蛻晶质化锆石微区研究[J]. *矿物学报*, 2010, 30(2): 160-167.
- [15] Rizvanova N G, Levchenkov O A, Belous A E, *et al.* Zircon reaction and stability of the U-Pb isotope system during interaction with carbonate fluid: experimental hydrothermal study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 139(1): 101-114.
- [16] Pidgeon R T, Nemchin A A, Hitchen G J. Internal structures of zircons from Archaean granites from the Darling Range batholith, implications for zircon stability and the interpretation of zircon U-Pb ages [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, 132(3): 288-299.
- [17] Anderson A J, Wirth R, Thomas R. The alteration of metamict zircon and its role in the remobilization of high-field-strength elements in the Georgeville granite, Nova Scotia [J]. *Canadian Mineralogist*, 2008, 46: 1-18.
- [18] 赵振华, 包志伟, 乔玉楼. 一种特殊的“M”与“W”复合型稀土元素四分组效应: 以水泉沟碱性正长岩为例[J]. *科学通报*, 2010, 55(15): 1 474-1 488.
- [19] Liu C Q, Zhang H. The lanthanide tetrad effect in apatite from the Altay No. 3 pegmatite, Xingjiang, China; an intrinsic feature of the pegmatite magma [J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(1-2): 61-77.

CHARACTERISTICS OF ZIRCON CATHODOLUMINESCENCE AND TRACE ELEMENTS OF GRANITE AND PEGMATITE FROM ALTAI MOUNTAINS, NORTHWEST CHINA

TANG Yong¹, ZHANG Hui¹, LV Zheng-han^{1,2}

1. Laboratory for Study of Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The internal textures and trace elements abundances of zircons from granites and pegmatites in Koktokay region are determined by cathodoluminescence (CL), backscattered electron (BSE) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) respectively. Characteristics of oscillatory zoning, high Th/U ratios and chondrite-normalized REE pattern of a steeply-rising slope from the LREE to the HREE with the obviously positive Ce anomaly and negative Eu anomaly, indicate that the zircons in the granite are of magmatic genesis, while the zircons from pegmatite (KP-08-11) are resulted from hydrothermal activity. The zircons from pegmatite show internally textureless in CL images, and enrich in REE, especially rich in LREE relative to magmatic zircons from granites. For example, zircons from pegmatite (KP-08-11) have flatter light-REE patterns and smaller Ce positive anomalies, and lower Th/U ratios (Th/U = 0.01~0.13 vs 0.16~0.99 for magmatic zircons); zircons from pegmatite (KP-08-11) could be directly crystallized from zircon-saturated U-rich and Th-poor hydrothermal fluid. The zircons from pegmatite (KP3-08-1) are of metamorphic origin and recrystallization is developed in these zircon grains. It is considered that the zircons from pegmatite (KP3-08-1) inherited the coexisting melt REE pattern.

Key words: zircon; rare earth elements; REE tetrad effect; pegmatite

ISSN 1001-6872(2012)01-0008-08; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Tang Yong, male, 31 years old, an assistant researcher of geochemistry. Now he is engaged in the research of mineral deposit and geochemistry.