{211}型锆石的标型性

汪相 李武显

(南京大学地球科学系及内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093. E-mail: wxwx@public1.ptt.js.cn)

摘要 在福建平潭辉长岩中发现了自然形成的{211}型锆石. 锆石群的形态和成分研究显示, {211}型锆石属于第1期锆石中最早结晶的锆石相, 低Hf和贫U, Th, Y的地球化学特征, 揭示了其接近平衡状态的结晶过程, 可以视为深部岩浆房中结晶的产物. 因此推测富Zr的平潭辉长岩浆是由地幔岩浆分异而来. 这种在下地壳发生的岩浆分异作用和锆石结晶作用, 表明该区存在地幔岩浆的底侵作用, 从而造成了晚中生代大规模的岩浆活动.

关键词 锆石 {211}锥面 微量元素 平衡结晶作用

在火成岩中, 锆石是一个最常见的副矿物. 由于锆石具有极其稳定的物理化学性质, 在寄主岩石经历了长期的地质作用而发生改变以后, 锆石仍然可以完整地保存其原生的结晶信息. 因此, 锆石已成为岩石学、地球化学和年代学研究的一个重要对象.

研究表明, 锆石的规则而又多变的形态受制于它的结晶环境. 一般认为, 过铝的环境有利于{211}相对{101}的发育^[1,2], 而过冷的环境有利于柱面(如{100}或{110})相对{211}的发育^[3,4]. 然而, 作为一种独立晶型的{211}型锆石(即以{211}单形为惟一晶面的复四方双锥体锆石)至今尚未在自然界中发现, 也尚未在实验室用人工合成出来. 因此, {211}型锆石的存在与否成了锆石晶型学中的一个未解之谜.

在福建省平潭岛出露了一个辉长岩-花岗闪长岩-花岗岩杂岩体, 属于燕山晚期的岩浆活动产物^[5]. 平潭辉长岩以岩株形式出现在杂岩体的中心部位, 其主要矿物成分为斜长石、角闪石和石英, 并含有少量的单斜辉石、磁铁矿和锆石. 本文将通过辉长岩中锆石的研究, 揭示出天然{211}型锆石的存在, 并进一步分析它的地球化学特征, 以确定这种晶型锆石的岩石学标型意义.

1 分析方法

绝大多数天然锆石晶体的形态可以通过柱面指数(I_{pr})、锥面指数(I_{py})和延长指数(I_{el})定量地确定下来. 这3个晶型指数的定义为

$$I_{pr} = \frac{W_{\{110\}}}{W_{\{100\}} + W_{\{110\}}}, \quad I_{py} = \frac{M_{py} - L_{py}}{M_{py} - N_{py}},$$

$$I_{el} = \frac{L_{pr}}{D_{\{110\}} + L_{pr}}, \tag{1}$$

其中 $W_{\{100\}}$ 和 $W_{\{110\}}$ 分别为{100}面和{110}面的宽度, L_{pr} 和 L_{py} 分别为柱体和锥体的长度, $D_{\{110\}}$ 是两个相对的{110}面(如(110)面和($\bar{1}\bar{1}$ 0)面)之间的距离, M_{py} 和 N_{py} 分别表示在 $D_{\{110\}}$ 确定的情况下锥体长度变化范围的最大值和最小值(图1(a)). 根据(1)式可以确定, 上述3个晶型指数均在0~1内变化($0 \leq I_{pr}, I_{py}, I_{el} \leq 1$).

图1 锆石的{100} + {110} + {211} + {101}的聚形形态(a)、 $I_{py}, I_{el} = 0$ (即 $L_{pr} = 0$)的锆石形态(b)及 $I_{el} < 0$ (即 $L_{pr} < 0$)的锆石形态(c), 以及后两者垂直于c轴的横切面示意图

然而, 在平潭辉长岩中部分锆石晶体两端的{211}锥体不同程度重叠在一起, 导致柱面呈菱形状晶面出现(图1(b)和(c)), 甚至消失. 对此, 虽然上述锥面指数和柱面指数的定义仍然适用, 但延长指数则因为 L_{pr} 不再可测($L_{pr} < 0$)而必须重新定义¹⁾:

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2001-46-17-1472>

1) Wang X. A new method of quantitative research for zircon morphology

$$I_{el} = \frac{W'_{\{1k0\}} - W_{\{1k0\}}}{W_{\{1k0\}}} \quad (k = 0 \text{ 或 } 1), \quad (2)$$

其中 $W'_{\{1k0\}}$ 和 $W_{\{1k0\}}$ 分别为该晶体上较大的一个菱形柱面($\{100\}$ 面或 $\{110\}$ 面)的实际宽度(图 1(c))和它未被锥面隔开时的理论宽度(图 1(b)). 根据(2)式可以确定, 对于锥体重叠的锆石形态, 它们的延长指数在 0~1 之间变化($-1 \leq I_{el} \leq 0$).

在常规的光学显微镜下, 可以直接测量锆石砂薄片中的锆石颗粒的 4 个结晶单元的尺寸(如 $W_{\{100\}}$, $W_{\{110\}}$, L_{pr} , L_{py} 等), 然后换算出所有其他结晶单元的尺寸(如 $D_{\{110\}}$, M_{py} , N_{py} 等), 最后根据(1)和(2)式的补充, 我们就可以定量地用 3 个晶型指数来描述各种锆石形态.

背散射电子(BSE)图像经常用于显示晶体的内部构造, 从而确定晶体结晶过程的多阶段性. 利用澳大利亚 Macquarie 大学的 Cameca SX-50 型电子探针, 我们对平潭辉长岩中的锆石进行了 BSE 图像分析. 利用同一台电子探针, 我们分析了锆石中主要元素(Zr, Si)和部分阳离子类质元素(Hf, U, Th, Y)的含量. 分析条件为: 加速电压, 15 kV; 束流强度, 20 nA; 束斑直径, 1 μm ; 分析计时: ZrO_2 , 60 s; SiO_2 , 20 s; HfO_2 , 60 s; UO_2 , 60 s; ThO_2 , 60 s; Y_2O_3 , 60 s.

2 分析结果

2.1 形态

在显微镜下, 平潭辉长岩中的锆石显示了无色透明、自形及含有熔融包裹体等岩浆结晶锆石的特征. 通过晶型鉴定, 我们发现平潭辉长岩中的锆石可以划分为两组: 一组是 I_{py} 值较小(平均值为 0.55), 但其变化范围较大(0~0.82)的锆石; 另一组是 I_{py} 值较大(平均值为 0.98), 但其变化范围较小(0.94~1)的锆石(图 2). 在 BSE 图像上, 前者显示微弱的 BSE 亮度和均匀的内部构造(图 3(a)), 而后者显示很强的 BSE 亮度、环带构造和砂钟构造, 呈增生边的形式生长在第一种锆石之上(图 3(b)). 因此, 这两组锆石被称为第 1 期锆石和第 2 期锆石.

在第 1 期锆石中, 发现了少量 $\{211\}$ 锥面 + 菱形 $\{100\}$ 柱面的锆石晶体(图 3(a)), 甚至发现了一颗 $\{211\}$ 型锆石($I_{pr} = 0$, $I_{py} = 0$, $I_{el} = -1$)(图 4). 这些具有很小晶型指数($I_{pr} = 0$, $I_{py} = 0$, $I_{el} \leq 0$)的锆石的粒径非常小, 其宽度仅在 40~70 μm 之间变化, 小于第 1 期锆石的平均宽度(97 μm). 如果第 1 期锆石晶体同时

图 2 平潭辉长岩中锆石群的 I_{pr} 与 I_{py} 的分布

图 3 平潭辉长岩中锆石切面上的 BSE 图像
(a) 第 1 期锆石(I); (b) 第 1 期锆石(I)+第 2 期锆石(II)

开始结晶, 那么晶体的大小取决于它们被其他矿物包裹之前的生长时间, 并与晶型的演化呈现一定的相关性, 因为锆石形态是由结晶环境所决定的. 事实上, 对于 $I_{el} \geq 0$ 的第 1 期锆石, 其柱体长度(L_{pr})和柱面指数(I_{pr})以及柱体宽度($D_{\{110\}}$)和锥面指数(I_{py})之间

图 4 平潭辉长岩中的{211}型锆石(宽度为 60 μm)

存在着一定程度的正相关性(图 5), 证明了锆石的粒径、晶型与结晶环境可能是同步变化的. 因此, 数量极少、粒径较小, 3 个晶型指数均为最小值的{211}型锆石应该属于第 1 期锆石中最早结晶的锆石相.

2.2 成分

在锆石中, 阳离子类质元素可以分为两类: 一类是呈完全类质同象形式置换 Zr 的元素, 如较小离子半径的 Hf(称之为完全类质元素); 另一类是呈不完全类质同象形式置换 Zr 的元素, 如较大离子半径的 U, Th 和 Y 等(称之为不完全类质元素). 为了揭示{211}型锆石的成因, 我们利用电子探针分析了锆石的这两类元素的含量, 并分别投影在两个不同的坐标轴上(图 6).

在图 6 中可以看到, 第 1 期锆石和第 2 期锆石具有完全不同的地球化学特征: (1) 第 1 期锆石含有极低的不完全类质元素(U, Th, Y)和相对较低的 Hf 含量, 这种贫瘠类质元素的特征与其较低的 BSE 亮度是完全一致的. 由于在第 1 期锆石的颗粒内部, 从中心向边部, HfO_2 含量有轻微增加的趋势, 且在不同的颗粒之间, 随着 I_{py} 的增加, HfO_2 含量也有轻微增加

图 5 平潭辉长岩中第 1 期锆石的 $L_{\text{pr}}-I_{\text{pr}}$ (a)和 $D_{\{110\}}-I_{\text{py}}$ (b)的演化趋势(以虚线表示)

图 6 平潭辉长岩中锆石的 $\text{HfO}_2-(\text{UO}_2 + \text{ThO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ 图解

的趋势, 因此这两种效应叠加的结果造成第 1 期锆石的 HfO_2 含量在 0.83%~1.31%之间变化. (2)第 2 期锆石 Hf 含量明显提高, 其平均值达到 1.55%, 而它的不完全类质元素(U, Th, Y)含量有更大幅度地提高, 其中 ThO_2 , UO_2 和 Y_2O_3 的最高含量分别达到 2.70%, 1.38%和 0.39%, 从而导致了 BSE 亮度的大大增加.

3 讨论

3.1 {211}型锆石的结晶环境

根据上述锆石的外部形态、内部构造和化学成分, {211}型锆石属于第 1 期锆石中最早结晶的端员,

而第 1 期锆石被推测形成于寄主岩浆上升定位之前的深部的岩浆房中. 主要依据有: (1) 由于 Hf^{4+} 的离子半径略小于 Zr^{4+} 的离子半径^[6], 降温过程将有利于 Hf 对 Zr 的置换作用, 如第 2 期锆石的 Hf 含量高于第 1 期锆石的 Hf 含量. 然而, 与岩浆结晶锆石的平均 HfO_2 含量(为 1.70%^[7])相比, 第 1 期锆石的很低的 HfO_2 含量(平均值为 1.08%)说明了它的结晶温度应该是非常高的. (2) U^{4+} , Y^{3+} 和 Th^{4+} 的离子半径比 Zr^{4+} 的离子半径大得多^[6], 因此, 它们在锆石中的分配系数比锆石的分配系数小 1~2 个数量级^[8]. 在高温条件下, 锆石的生长速度远远小于熔体中锆石中主要元素(Zr 和 Hf)和微量元素(U, Y 和 Th)的扩散速度, 因此具有较大离子半径的微量元素很难在锆石和熔体的界面处富集, 故很难与锆石表面的 O 键结合. 第 1 期锆石中贫瘠不完全类质元素的特征指示了它的结晶作用接近平衡状态. 这一点也可以被第 1 期锆石内部的构造均一性(即环带构造的缺失)所证实, 后者经常是平衡结晶作用的一个标志. (3) 锆石中类质元素含量的急剧增加, 特别是不完全类质元素的增加幅度与它们的分配系数大小呈反向关系, 往往标志着它们形成于较大过冷度条件下的不平衡结晶作用^[9]. 在第 2 期锆石中, UO_2 和 Y_2O_3 的平均含量上升到 0.51% 和 0.24%, 而 ThO_2 的平均含量上升到 0.89%, 说明了它形成于过冷的结晶环境. 由于岩浆上升定位过程是岩浆散热速度最快的阶段, 因此第 2 期锆石很可能形成于这一过冷的环境中, 这正好与它发育的砂钟构造的意义是一致的^[10]. 显然, 较早结晶的第 1 期锆石应该形成于寄主岩浆定位之前的深部岩浆房中.

3.2 {211}型锆石的形成机制

一般说来, 锆石形态的变化主要与结晶环境有关. 近期的研究表明, 在一定的结晶环境中锆石的不同晶面之间会发生类质元素的选择性置换作用, 从而导致一定的锆石形态^[11].

在第 1 期锆石中, 晶体的 I_{pr} 与 Hf 含量呈同步增加, 而在第 2 期锆石中, 较大的 I_{py} 和较高的 $\text{ThO}_2 + \text{UO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 含量为显著的特征. 因此, {211}型锆石具有的最低锥面指数与最低柱面指数, 很可能与不完全类质元素的贫瘠以及 Hf 元素的低含量密切相关; 至于它的最低延长指数, 很可能与极低过冷度的结晶环境密切相关^[3,4]. 显然, 正是深部岩浆房的接近平衡状态的结晶条件导致了{211}型锆石的化学“纯净”, 从而决定了它们特殊的晶型.

最近, 汪相等人^[12]通过锆石晶体表面能的计算发现, 在锥体上{211}面比{101}面稳定; 并进一步推导出在平衡状态下, 锆石的理想晶型为: $I_{pr} = 0$, $I_{py} = 0$ 和 $I_{cl} = -0.47$ (即{211}锥面 + 菱形{100}柱面), 基本上接近平潭辉长岩中的{211}型锆石.

因此, 本文认为, {211}型锆石是一种在高温条件下平衡结晶作用的产物, 它的出现说明了寄主岩浆在深部岩浆房中就开始了结晶作用.

3.3 {211}型锆石的成因意义

在基性岩中, 锆石往往是在造岩矿物结晶分异以后的残余岩浆中结晶的^[13,14]. 然而, 在平潭辉长岩中, 锆石群基本上由在岩浆房结晶的第 1 期锆石组成. 因此, 这种早期 Zr 过饱和的辉长岩浆可能是地幔来源的超基性-基性岩浆分异作用的产物. 在岩相学上, 平潭辉长岩具有两个显著的岩浆分异作用的证据: 一个是辉长岩的铁镁矿物以角闪石为主, 其富水的特征说明原始岩浆已晶出大量的无水矿物; 另一个是辉长岩的斜长石($\text{An} = 48\%$ 左右)中常见有残留的钙质斜长石($\text{An} = 81\% \sim 90\%$), 后者很可能是早期超基性-基性岩浆中的结晶产物.

根据上述{211}型锆石的标型性推测, 在晚中生代时期中国东南沿海曾出现一定规模的超基性-基性岩浆侵入在下地壳部位, 它们经过一定时间的岩浆分异作用形成富 Zr 的辉长质岩浆, 并结晶出近于平衡态的{211}型锆石. 这个地幔岩浆底侵作用的矿物学证据支持了该区一系列钙碱性火成杂岩体(包括平潭杂岩体)形成的构造-岩浆动力学模型^[15,16].

4 结论

(i) 基于形态学和地球化学研究, {211}型锆石可以认为是在高温条件下平衡结晶作用的产物, 这与通过表面能计算出来的锆石平衡态理论晶型基本一致.

(ii) 平潭辉长岩中出现{211}型锆石, 指示了该区在晚中生代曾发生过地幔岩浆的底侵作用.

致谢 本工作受国家自然科学基金(批准号: 49672103)资助.

参 考 文 献

- Gupta L. N. Unusually large zircons. *Mineral Mag London*, 1973, 39: 253 ~ 255
- Pupin J. P. Zircon and granite petrology. *Contrib Mineral Petrol*, 1980, 73: 207 ~ 220
- Kostov I. Zircon morphology as a crystallogenic indicator.

- Kristall und Technik, 1973, 8: 11 ~ 19
- 4 Vavra G. On the kinematics of zircon growth and its petrogenetic significance: a cathodoluminescence study. *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 106: 90 ~ 99
 - 5 董传万, 周新民, 李惠民, 等. 闽东南晚中生代的壳幔混合作用: 平潭火成杂岩的同位素证据. *科学通报*, 1997, 42(10): 960 ~ 962
 - 6 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides. *Acta Crystallogr*, 1976, A32: 751 ~ 767
 - 7 Ahrens L H, Erlank A J. Hafnium, sections B-O. In: Wedepohl K H, ed. *Handbook of Geochemistry*. New York: Springer-Verlag, 1969. II/5
 - 8 Mahood G, Hildreth W. Large partition coefficient for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 11 ~ 30
 - 9 汪相, Kienast J R. 微粒暗色包体中锆石的形态演化及其制约机制. *中国科学, D 辑*, 2000, 30(2): 180~187
 - 10 Carpena J, Gagnol I, Mailhe D, et al. L'uranium marqueur de la croissance cristalline: Mise en evidence par les traces de fission dans les zircons gemmes d'Espaly (Haute-Loire, France). *Bull Mineral*, 1987, 110: 459 ~ 463
 - 11 Benisek A, Finger F. Factors controlling the development of prism faces in granite zircons: A microprobe study. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 114: 441~451
 - 12 汪相, 周东山. 一种新的锆石平衡态理论晶型. *中国科学, B 辑*, 2001(出版中)
 - 13 Poldervaart A. Zircons in rocks. 2. Igneous rocks. *Am J Sci*, 1956, 254: 521 ~ 554
 - 14 Konzett J, Armstrong R A, Sweeney R J, et al. The timing of MARID metasomatism in the Kaapvaal mantle: An ion probe study of zircons from MARID xenoliths. *Earth Planet Sci Letters*, 1998, 160: 133 ~ 145
 - 15 Freundt A, Schmincke H U S. Petrogenesis of rhyolite-trachyte-basalt composite ignimbrite P1, Gran Canaria. *J Geophys Res*, 1995, 100: 455 ~ 474
 - 16 Streck M J, Grunder A L. Enrichment of basalt and mixing of dacite in the rootzone of a large rhyolite chamber: Inclusions and pumices from the Rattlesnake Tuff, Oregon. *Contrib Mineral Petrol*, 1999, 136: 193 ~ 212

(2001-04-11 收稿, 2001-06-18 收修改稿)