

中国某些花岗岩 δD 与 H_2O 的关系*

于津生 虞福基 覃振蔚

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

摘 要

花岗岩类岩石 δD 与 H_2O (wt%) 的关系可分为三种类型: 封闭结晶型(大容山型), 呈平缓正相关关系; 开放去气型(崂山型), 呈近于垂直的相关关系; 大气降水热液交换型(告乌型), 呈不规则略具负相关趋势。

关键词: 花岗岩, 同位素

水是花岗岩岩浆中的主要挥发份, 水在花岗岩中主要呈 OH 根形式结合在闪石和云母类羟基矿物中。因为呈水分子和 H 离子状态存在的 H 其量甚微, 所以花岗岩的 δD 值主要反映的就是岩石中这些羟基矿物所含 OH 根的 H 同位素组成。岩浆挥发份——水同样具有自己的物质来源、分馏作用、混染作用和演化历史, 因而研究岩石 δD 值和水含量 (H_2O wt%) 可为认识水在岩浆作用中的上述地球化学行为提供重要信息。

O'NEIL 等^[1,2]在澳大利亚花岗岩岩基中首次观测到岩浆岩中 δD 与 H_2O 之间存在有正相关趋势, 称之为“O'NEIL 效应”。随后在美国^[3,4]、意大利^[5]的某些花岗岩中也观察到了类似的现象。

对我国东部和西藏南部地区 12 个岩体的 157 个全岩样品进行了 δD 和 H_2O 的测定。结果表明, 花岗岩类岩石 δD 和 H_2O 之间的关系可明显的分为三种类型。

一、实验技术

称全岩粉末样品 1000 mg, 在烘箱中烘烤不少于 24 h, 以除去岩石中的吸附水。然后将样品放入真空系统中, 在 200°C 预热 4—6 h, 继续除去岩石中的吸附水及包裹体水等非结构水, 再用高频感应加热法缓慢将温度升高到 1100—1300°C (用光学高温计测量), 使样品全部熔融以放出岩石中的结构水, 升温过程不应太快, 以避免喷样或由放电而造成分馏。释放出的 H_2O 立即用液氮吸附在冷阱中, 少量的 H_2 也被 600°C 的 CuO 氧化为 H_2O , 整个加热脱水过程约需 30 min。放出的水在 750°C 下与金属 U 反应, 还原成 H_2 , 即可供质谱测量。氢同位素比值测量是在 MAT-250 或 251 质谱计上进行。 δD 的测量精度为 $\pm 2\%$, 标准为 SMOW。

岩石中水含量的测定是在制备 H 同位素样品过程中同时完成。析出的水由金属 U 还原成 H, 然后通过测量 H_2 的量, 计算水的重量百分比。实验精度为 $\pm 0.02—0.03\%$ 。

本文 1988 年 4 月 12 日收到, 1988 年 8 月 2 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

二、结果与讨论

1. 封闭结晶型

广西大容山复式岩基是这种类型的代表。它是一套以含堇青石、石榴石、紫苏辉石为特征的铝过饱和花岗岩。侵位时代为海西—印支期(270 至 230 Ma), Sr 初始值为 0.7235 至 0.7280, 全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围为 11—13‰。它是一套以泥质岩石为主的壳源岩石不同程度部分熔融的产物。整个岩基由大小不等的几十个岩体所组成。我们只选择了规模大、代表性强的大容山北体 (RN) 和南体 (RS) 的堇青石黑云母花岗岩、旧州岩体 (JS) 的石榴石堇青石黑云母花岗岩和台马岩体 (TM) 的紫苏辉石花岗斑岩作为研究的对象。为了对比,我们还对部分云开大山变质混合岩 (YK) 样品进行了分析(表 1, 图 1)。

表 1 广西大容山花岗岩类复式岩基全岩 δD 值和 H_2O 含量

编 号	岩石名称	δD (‰)	H_2O wt%	
82-YG-340	大容山北体 (RN)			
	堇青石黑云母花岗岩	-72	1.00	
	337	堇青石黑云母花岗岩	-75	0.89
	335	堇青石黑云母花岗岩	-76	0.74
	338	堇青石黑云母花岗岩	-80	0.62
	343	黑云母花岗岩	-78	1.00
82-YG-321	大容山南体 (RS)			
	堇青石黑云母花岗岩	-78	1.10	
	323	堇青石黑云母花岗岩	-78	1.00
	334	堇青石黑云母花岗岩	-78	0.96
	327	堇青石黑云母花岗岩	-78	0.94
	330	堇青石黑云母花岗岩	-78	0.88
	328	堇青石黑云母花岗岩	-75	0.83
	82-YG-298	旧州岩体 (JS)		
石榴石堇青石黑云母花岗岩		-71	1.12	
312		石榴石堇青石黑云母花岗岩	-71	1.06
318		石榴石堇青石黑云母花岗岩	-70	1.00
313		黑云母花岗岩	-79	0.46
315		黑云母花岗岩	-79	0.42
82-YG-292	台马岩体 (TM)			
	紫苏辉石花岗斑岩	-59	1.26	
	288	紫苏辉石花岗斑岩	-66	0.95
	279	紫苏辉石花岗斑岩	-75	0.81
	297	紫苏辉石花岗斑岩	-80	0.57
84-YG-63	云开变质混合岩田 (YK)			
	云母片岩	-71	2.10	
	57-4	云母片岩	-74	1.53
	53-1	角闪片岩	-76	1.34
	60	云母片岩	-66	1.31
	54	混合花岗岩	-78	1.13
	58-1	云母片岩	-84	0.67
	56	混合花岗岩	-85	0.24

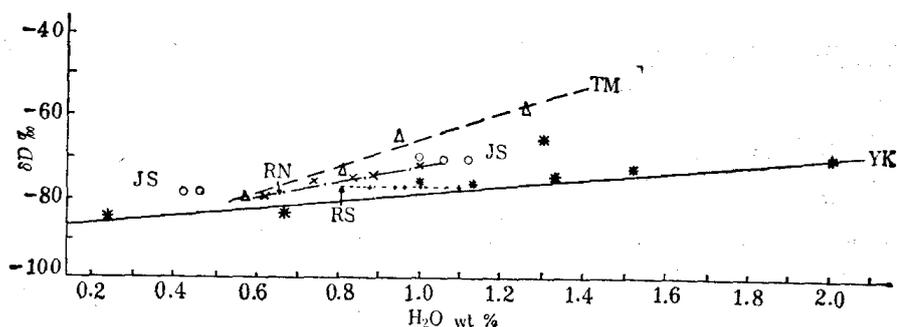


图 1 广西大容山花岗岩类复式岩基全岩 $\delta D-H_2O$ 关系图

(×——大容山北体 (RN), +——大容山南体 (RS), ○——旧州岩体 (JS),
△——台马岩体 (TM), *——云开变质混合岩田)

从图 1 中可以明显地看出除旧州岩体之外,其余 4 个岩体各自构成一条平缓的直线.其特点是 H_2O 含量变化范围大,从 0.42—2.1 wt%, 而 δD 值变化范围窄,从 -59‰ 至 -81‰. 为了对比,我们还对其中 7 个样品分别作了全岩和黑云母的 δD 和 H_2O 含量测定(表 2). 结果表明,除旧州岩体的黑云母花岗岩 (82-YG-315) 外,同一样品全岩和黑云母的 δD 值在误差范围内是完全相同的. 从而证明对大容山复式岩基来说,各岩体全岩 δD 值可以给出整个熔融体 H 同位素演化的信息.

表 2 广西大容山岩基全岩与黑云母 δD 值和 H_2O 含量

编 号	岩石名称	δD ‰		H_2O wt%	
		W. R.	Bi	W. R.	Bi
82-YG-335 343	大容山北体 (RN) 堇青石黑云母花岗岩	-76	-76	0.74	4.63
	黑云母花岗岩	-78	-76	1.00	3.78
82-YG-323 327	大容山南体 (RS) 堇青石黑云母花岗岩	-78	-79	1.00	3.61
	堇青石黑云母花岗岩	-78	-79	0.94	3.55
82-YG-298 318 315	旧州岩体 (JS) 石榴石堇青石黑云母花岗岩	-71	-70	1.12	3.71
	石榴石堇青石黑云母花岗岩	-70	-69	1.00	4.20
	黑云母花岗岩	-79	-73	0.42	3.24

旧州岩体的数据可分为两组: 三个石榴石堇青石黑云母花岗岩数据构成 δD 和 H_2O 高的一组, 而另一组低的是两块黑云母花岗岩, 它们是该岩体的晚期侵入相.

在任何封闭的熔融体体系中 H 同位素的分馏至少有两类: 气体-熔融体分馏和矿物-熔融体分馏, 并且在一个岩体中由结晶分馏所产生的 H 同位素变异不会大于 10—20‰^[4]. 大容山复式岩基中每个岩体 δD 值的最大变化范围分别为: 8 (RN), 3 (RS), 9 (JS), 21 (TM) 和 19 (YK), 从而说明结晶分馏是造成各岩体 H 同位素变异的主要原因.

图 2 绘出了在一个基本封闭的体系中岩浆、含水相和出熔岩浆流体之间理想的 H 同位素分馏模式^[4]. 上边的横坐标代表在熔融体和黑云母中保留的原生水的量, 下边横坐标代表体系中保留的熔融体的量. 岩浆侵位时自由蒸气相开始从岩浆中出熔, 当时熔融体中含有大约

30%的结晶。

假设出熔前岩浆水的 δD 值为 -50‰ ^[4], $\Delta D_{(H_2O-熔体)}$ 为 20‰ , $\Delta D_{(H_2O-黑云母)}$ 在大约 700°C 时同样为 20‰ , 并且蒸气和熔体之间保持着平衡, 熔融体的 δD 将下降到小于 -65‰ . 与熔体和蒸气保持平衡的黑云母在岩浆完全固结时, δD 值大约为 -70‰ . 但是如果早期结晶的黑云母与熔体没有保持平衡, 它最终的 δD 值像虚线表示的那样可能是 -70 和 -50 之间的任何值. 最终的 δD 值取决于黑云母与岩浆平衡的程度和黑云母是在结晶作用的什么百分比上生成的。

大容山花岗岩复式岩基 $\delta D-H_2O$ 之间的关系与这个模式是十分一致的. 各岩体最高端员的 δD 值和 H_2O 含量代表源区原岩的特点, 而 δD 与 H_2O 含量变化的范围与斜率代表各自结晶演化的历史。

大容山南体 (RS) 的情况比较特殊. 它的水含量在变, 而 δD 基本不变. 考虑到这些样品水含量高, 变化范围小的特点, 是否可以认为它是一种在蒸气相出熔程度比较低的封闭体系中结晶的产物。

2. 开放去气型

青岛花岗岩类复式岩基中的崂山晶洞碱性花岗岩是这种类型的代表. 这个岩基由石英正长岩、花岗岩、晶洞碱性花岗岩等组成。

晶洞碱性花岗岩普遍发育晶洞和文象结构, 并且具有特征的岩石化学组成. SiO_2 含量高, Al_2O_3 , CaO , MgO 含量低, $Na_2O \cong K_2O \cong 4\%$, $H_2O^+ < 0.2\%$, $Sr < 20$ ppm 和 $Rb > 200$ ppm. 含有钠闪石和钠铁闪石. 它的 $Rb-Sr$ 等时线年龄为 133.84 ± 3.26 Ma, Sr 初始值为 0.7065 . $\delta^{18}O$ 值为 $5.7-8.2\text{‰}$, 代表一种深源、浅成、强演化的岩石。

我们对 9 个晶洞碱性花岗岩, 1 个花岗岩和 2 个石英正长岩的全岩样品进行了水含量和 δD 分析, 结果见表 3 和图 4。

从图 3 中可以明显地看出花岗岩和石英正长岩, 构成一条与封闭结晶型相似的平缓的线. 晶洞碱性花岗岩的值构成几乎垂直的正相关线. 其特点是 H_2O 含量低, 变化范围窄, 从 $0.15-0.07$ wt%, δD 值也低, 但变化范围宽, 从 -116‰ 至 -145‰ , 它明显低于未蚀变岩浆岩的下限 -85‰ 。

崂山晶洞碱性花岗岩 D 的贫化很难仅仅用与大气降水的相互作用来解释. 青岛地区现代大气降水的 δD 值为 -63‰ ^[7], 与其交换过的岩石 δD 值一般比水值低 $30-50\text{‰}$, 也就是说最低的值为 -113‰ . 这个值仍高于所有崂山晶洞碱性花岗岩的实测值, 这意味着另外还有其它的因素在起作用。

近年来, 人们发现在岩浆温度下出熔水, 比大多数岩浆含水矿物和熔体富集 D , 因而当

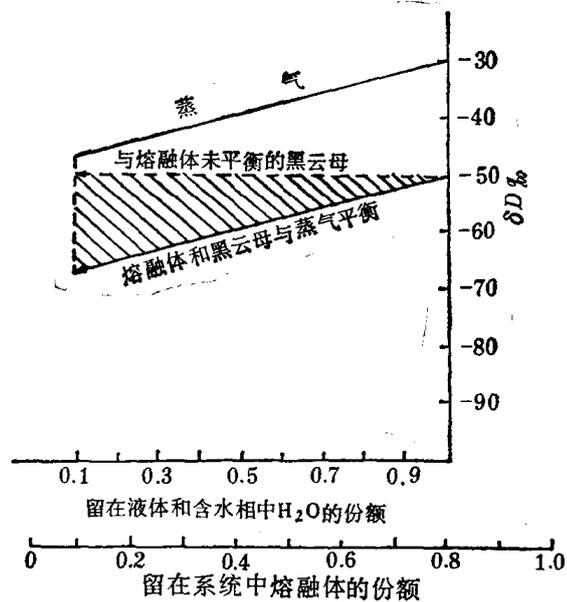


图 2 岩浆、含水相和初熔岩浆流体之间平衡 H 同位素分馏的封闭体系模式
(引自 Nabelek, P. I. 等, 1983)

表 3 青岛花岗岩类复式岩基全岩 δD 值和 H_2O 含量

编 号	岩石名称	$\delta D\%$	H_2O wt%
84-YG-130	石英正长岩	-99	0.59
148	石英正长岩	-100	0.29
154	花岗岩	-104	0.16
145	晶洞碱性花岗岩	-116	0.15
147	晶洞碱性花岗岩	-121	0.13
140	晶洞碱性花岗岩	-130	0.13
132	晶洞碱性花岗岩	-131	0.11
131	晶洞碱性花岗岩	-134	0.07
146	晶洞碱性花岗岩	-136	0.10
136	晶洞碱性花岗岩	-141	0.09
137	晶洞碱性花岗岩	-143	0.08
139	晶洞碱性花岗岩	-145	0.07

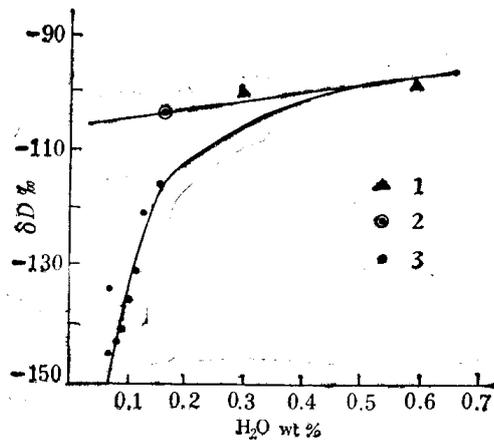


图 3 青岛崂山晶洞碱性花岗岩全岩 $\delta D-H_2O$ 关系图

(1——石英正长岩, 2——花岗岩, 3——晶洞碱性花岗岩)

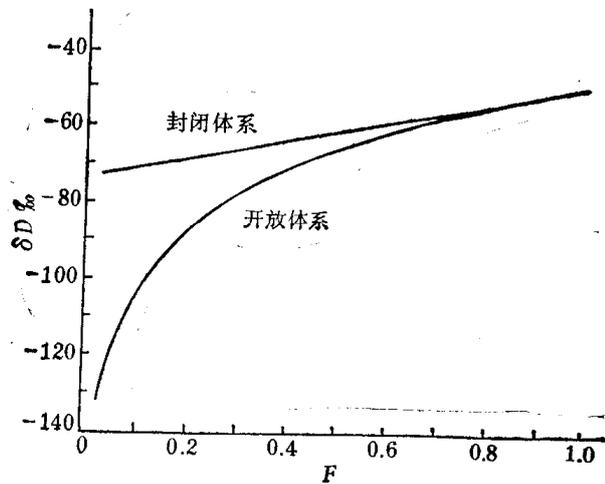


图 4 封闭体系与开放体系岩浆脱水过程中 H 同位素分馏对比图

溶解在岩浆中的水呈蒸气出熔并溢出时优先带走 D , 其结果是岩浆中 D 的含量下降。Richet 等^[8]对 $H_2O-NaAlSi_3O_8$ 体系, 在 2 kbar 及 870—1250°C 高温下的初步实验研究表明游离水相富 D , 它与溶于岩浆中的水之间的 δD 分馏不小于 25‰。

脱水作用可以分成封闭和开放两种理想的模式。

(1) 封闭体系平衡过程

整个体系对外是封闭的, 水由岩浆中分离出来成为自由水相并与岩浆达到同位素平衡, 而未从体系中逸出。

设: α 为自由水与溶于岩浆内水之间的 H 同位素分馏系数 ($\alpha = 1.025$), F 为某一时刻岩浆内剩余的水量与初始水量的比值, I 为该时刻岩浆的 D/H 比值, I_0 为初始时刻的 D/H 比值。

则

$$I_0 = I \cdot F + \alpha(1 - F) \cdot I,$$

用 δ 来表示同位素比值, 上式则改写为

$$\delta = [(\delta_0 + 1000)/(\alpha(1 - F) + F)] - 1000.$$

(2) 开放体系 Rayleigh 过程

当岩浆中水过饱和而体系开放时将出现这一过程, 此时水由岩浆中分离并随即逸出. 其微分方程为

$$\alpha \cdot I \cdot dF = \alpha(I \cdot F),$$

$$I = I_0 F^{\alpha-1},$$

$$\delta = (\delta_0 + 1000) \cdot F^{\alpha-1} - 1000.$$

在图 4 中将这两种过程作了对比, 显然开放体系的 H 同位素效应比封闭体系大. 当 F 接近 0 时 δD 与 H_2O 之间呈现出陡直的相关关系.

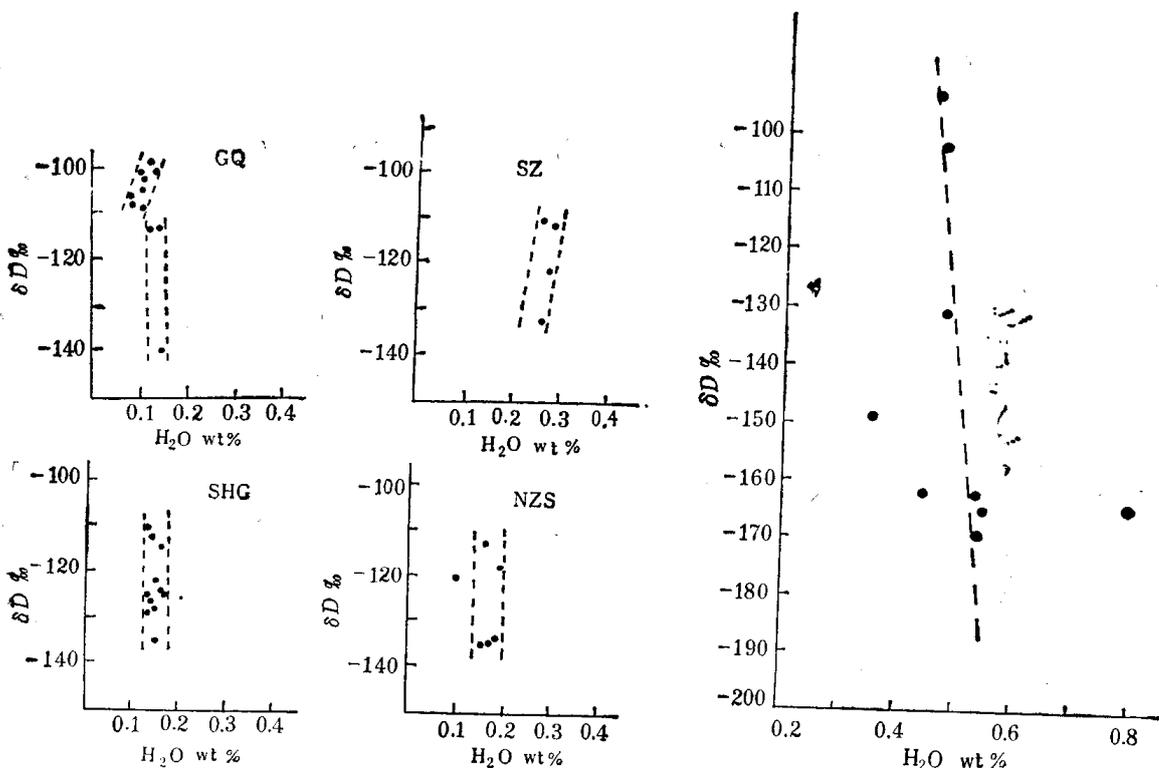


图 5 中国东部晶洞碱性花岗岩全岩 $\delta D-H_2O$ 关系图

(GQ——魁岐岩体, SZ——苏州岩体, SHG——
山海关岩体, NZS——碾子山岩体)

图 6 西藏告乌岩体全岩 $\delta D-H_2O$ 关系图

我们在福州的魁岐、苏州、山海关和齐齐哈尔碾子山等晶洞碱性花岗岩中, 也都获得了同样的图形 (图 5). 因而有理由认为开放体系去气作用是造成晶洞碱性花岗岩 δD 与 H_2O 陡直相关关系的主要原因. 换句话说, 碱性花岗岩晶洞的出现可由水从岩浆中大量逸失来解释. 由于它侵位于张性深大断裂, 压力骤降会使溶于岩浆中的水沸腾逸失, 从而使正在固结的岩浆中产生了空隙. 晶洞矿物可能是由某些未逸失的挥发组份聚集到这些空隙中而形成.

3. 大气降水热液交换型

西藏南部喜马拉雅岩带的告乌岩体是这种类型的代表. 它位于亚东以北, 呈东西向延伸,

出露宽约 20 余公里。由于剥蚀浅, 岩体出露不连续。其北界与奥陶系结晶灰岩呈断层接触, 南部与下古生代变质片岩为侵入接触。

主要岩性为中至粗粒浅色电气石白云母花岗岩和二云母花岗岩。由钾长石、斜长石、石英、白云母、黑云母和电气石等组成。副矿物成分复杂, 除锆石、磷灰石和石榴石外, 尚见有黄玉、绿柱石等稀有元素矿物。岩体内脉岩发育有细晶和伟晶岩脉, 皆以电气石为特征。

岩石普遍遭受到后期交代作用。黑云母和白云母多呈小板条状出现在长石、石英裂隙中, 说明它们结晶比较晚。电气石也常交代长石等矿物。

Rb-Sr 全岩等时线年龄为 43 ± 3 Ma, Sr 同位素初始值为 $0.7478 \pm 0.0010^{[9]}$, 白云母的 K-Ar 年龄为 14.7 ± 1.4 Ma^[10]。因而它的侵位时代可能为晚始新世, 而在中中新世时又遭受过强烈构造运动的影响。它是主中央冲断层活动时间壳层硅铝质原岩部分熔融的产物。

我们对告乌岩体的 9 个全岩样品进行了 δD 和 H_2O 含量测定, 结果见表 4 和图 6。

表 4 西藏告乌岩体全岩 δD 值和 H_2O 含量

编 号	岩石名称	δD ‰	H_2O wt%
G-79-26	电气石白云母花岗岩	-93	0.46
09	电气石白云母花岗岩	-102	0.47
25	电气石白云母花岗岩	-131	0.48
05	电气石白云母花岗岩	-149	0.36
06	电气石白云母花岗岩	-162	0.45
07	电气石白云母花岗岩	-162	0.54
03	电气石白云母花岗岩	-164	0.80
G-79-24	二云母花岗岩	-165	0.55
23	二云母花岗岩	-169	0.54

从图 6 中可以看出告乌岩体全岩 δD 值低, 而且变化范围大, 从 -96 ‰至 -172 ‰, 而水含量与变化范围都比较适中, 从 0.36 — 0.80 wt%。与前两种类型形成鲜明对照的是 δD 与 H_2O 之间呈现出负相关的趋势。

全岩 δD 值大大低于正常花岗岩的下限, 因而可以推断在告乌岩体成岩过程中曾与大气降水产生过交换反应。白云母的 K-Ar 年龄表明羟基矿物的形成时代应晚于 15 Ma, 这正是青藏高原迅速隆起的时期, 因而大气降水的 δD 值应该是低的。告乌岩体目前的地理位置是在喜马拉雅山脉的南坡, 海拔在 3000—3500 m 之间。由于受印度洋暖气流的影响, 当地现代大气降水的 δD 值为 -66 ‰至 -88 ‰。但是这里的地形高度变化梯度非常大, 海拔 4100 m 的康马地区 δD 值为 -136 ‰, 4200 m 的江孜地区则为 -152 ‰^[11]。考虑到我们采水样的季节是夏季 (8 月), 所以当地大气降水的年平均 δD 值应比上述值还要低。

在一个热水-岩石相互作用体系中, 岩石的 H 和 O 同位素组成取决于热水和岩石的初始同位素组成。水/岩比、温度, 达到平衡的程度, 以及边界条件等许多因素, 因而很难设想在同一体系中它们在时间和空间上能达到充分的均一。也就是说, 经历过水、岩相互作用的岩石, 其 δD 和 H_2O 之间不可能具有像前边两种类型那样简单的相关关系。

一般来说, 全岩水的含量反映岩石中所含羟基矿物结构水的量。花岗岩中最常见的热液蚀变是绢云母化和绿泥石化。这两种矿物中结构水的含量都比黑云母高, 因而可以预期随着热液蚀变的进行岩石 δD 值下降, 而水含量上升, 两者就会呈现负相关趋势。

桂训唐、成忠礼、邓访陵、黄琳、赵振华、刘顺生等参加了野外地质考察与采样工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] O'Neil, J. R. et al., *J. Geol. Soc. Lond.*, 133(1977a), 559—571.
- [2] O'Neil, J. R. et al., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 60(1977b), 313—328.
- [3] Masi, U. et al., *ibid.*, 76(1981), 116—126.
- [4] Nabeleck, P. I. et al., *Earth and Planetary Science Letters*, 66(1983), 137—150.
- [5] Brotzu, P. et al., *Isotope Geoscience*, 1(1983), 77—90.
- [6] Taylor, H. P. Jr. & Sheppard, S. M. P., in *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Reviews in Mineralogy*, Printed by Book-Crafters Inc., Chelses, Nichligan., 16(1986), 227—269.
- [7] 于津生等,地球化学,1987,1: 22—26.
- [8] Richet, P. et al., *Earth and Planetary Science Letters*, 78(1986), 115—120.
- [9] 王俊文等,地球化学,1981,3: 242—246.
- [10] 涂光炽等,西藏南部花岗岩类地球化学,科学出版社,1982.
- [11] Yu Jinsheng, et al., *Geochemistry*, 1984, 3: 93—101.