

榴辉岩型钛矿化的地球化学制约

胡建, 邱检生, 王汝成, 李晨曦, 倪培, 张晓琳

(南京大学地球科学系及成矿作用国家重点实验室, 南京 210093)

[摘要] 根据对国内外已发表的榴辉岩地球化学资料的统计分析, 表明榴辉岩中 TiO_2 含量与全铁 (TFeO) 具正相关性, 而与 MgO , 特别是 $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{TFeO})$ 比值具负相关性。按 TiO_2 含量的高低, 可将榴辉岩区分为高钛型 ($\text{TiO}_2 > 2.0\%$)、中钛型 ($\text{TiO}_2 = 0.60\% \sim 2.00\%$) 和低钛型 ($\text{TiO}_2 < 0.6\%$) 三类, 文章重点讨论了高钛与低钛榴辉岩地球化学特征的差异。与低钛型榴辉岩相比, 高钛型榴辉岩相对偏碱性, 富铁, 贫镁, 并具有较高的场强元素 (如 Nb、Ta、Zr、Hf 等) 和亲铁元素 (如 V、Co、Ni 等) 含量。原岩恢复显示低钛榴辉岩的源岩有两种类型, 其一为洋壳俯冲形成的蛇绿岩残片, 另一为富钙质的沉积泥灰岩。高钛型榴辉岩的源岩则具 OIB 特征, 可能为富集地幔部分熔融或上涌的软流圈地幔物质与地壳物质混染的产物。榴辉岩中的钛矿化主要受源岩因素制约, 此外, 岩浆结晶分异对其也有一定影响。

[关键词] 榴辉岩 钛矿化 地球化学制约

[中图分类号] P588.3; P618.47 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2006)04-0057-05

0 引言

金属钛及其合金具有重量轻、强度高、耐高温、抗腐蚀等特殊的物理化学性质, 因而被广泛地应用于国防、焊接、染料及冶金等工业中。目前, 世界钛矿资源主要来自滨海砂矿, 但由于不合理开采, 这类矿床资源日渐枯竭^[1]。近年来的研究资料^[1-2]表明, 榴辉岩中的金红石有可能成为钛矿的另一重要来源。因此, 开展榴辉岩型钛矿化的系统研究, 对于缓解钛矿资源的紧缺状况具有十分重要的意义。

榴辉岩 (eclogite) 是一类特殊的变质岩石, 自 1822 年 Haüy 提出以来, 至今已有近 200 年的研究历史。典型的榴辉岩主要由绿色的绿辉石和含钙的铁镁铝榴石组成, 也可含少量斜方辉石、石英、角闪石、蓝晶石及白云母等。岩石密度大, 具中粗粒变晶结构, 块状构造。多数具有与辉长岩-玄武岩相似的化学成分, 少数含钠较高者其成分与细碧岩相似。以往对榴辉岩的研究主要集中在岩石的起源、地球化学、成因分类及构造意义等方面^[3-7], 而对其钛矿化制约因素的研究尚不深入^[1-2, 8]。为此, 作者以国内外已发表的榴辉岩地球化学资料为基础, 通过对相关数据的综合分析, 探讨了榴辉岩型钛矿化的

元素地球化学制约因素, 进而为合理、高效开发榴辉岩型钛矿床提供一些有意义的启示。

1 榴辉岩中 TiO_2 的分布及与其他元素之间的协变关系

通过对世界范围内榴辉岩化学成分的统计分析, 绘制了它们的 TiO_2 频数分布图 (图 1), 由图可以看出, 世界榴辉岩 TiO_2 含量主要变化在 $0.02\% \sim 6.93\%$ 之间。根据榴辉岩的频数分布, 结合实际生产资料, 作者将 TiO_2 含量高于 2.00% 的榴辉岩归为高钛榴辉岩, TiO_2 含量低于 0.60% 的榴辉岩归为低钛榴辉岩, 而 TiO_2 含量在 $0.60\% \sim 2.00\%$ 之间的榴辉岩则归为中钛榴辉岩。统计资料表明, 中钛榴辉岩构成了榴辉岩的主体部分, 占到总比例的 50% 以上。

元素相关分析表明, 榴辉岩中 TiO_2 含量与全铁 (TFeO) 具有较明显的正相关 (图 2a), 与 MgO , 特别是 $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{TFeO})$ 比值有较明显的负相关 (图 2b, c)。东海榴辉岩型金红石矿床的研究也表明, 当榴辉岩中全铁及石榴子石和绿辉石中 FeO 含量越高时, 岩石的含矿性就越好^[8]。在中国大陆科学钻探工程所揭露的各类榴辉岩中, 以富金红石榴辉

[收稿日期] 2005-07-06; **[修订日期]** 2005-09-07; **[责任编辑]** 韩进国。

[基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目 (编号: 2003CB716507) 和南京大学地质学研究生创新培养计划及国家基础科学人才培养基金联合资助。

[第一作者简介] 胡建 (1980 年—), 男, 2006 年毕业于南京大学, 获硕士学位, 在读博士生, 现主要从事岩石学和地球化学研究工作。

岩含铁最高^[7]。榴辉岩中钛、铁含量呈正相关,说明二者在变质过程中有相似的地球化学行为。

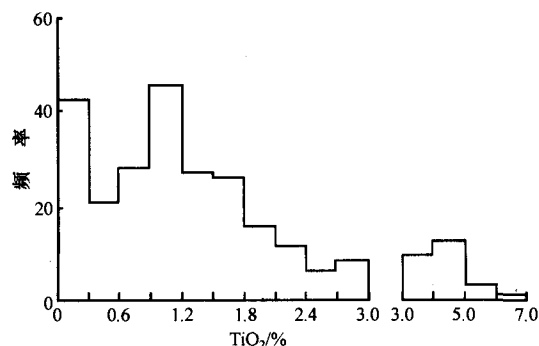


图1 榴辉岩中 TiO₂ 含量频数分布直方图

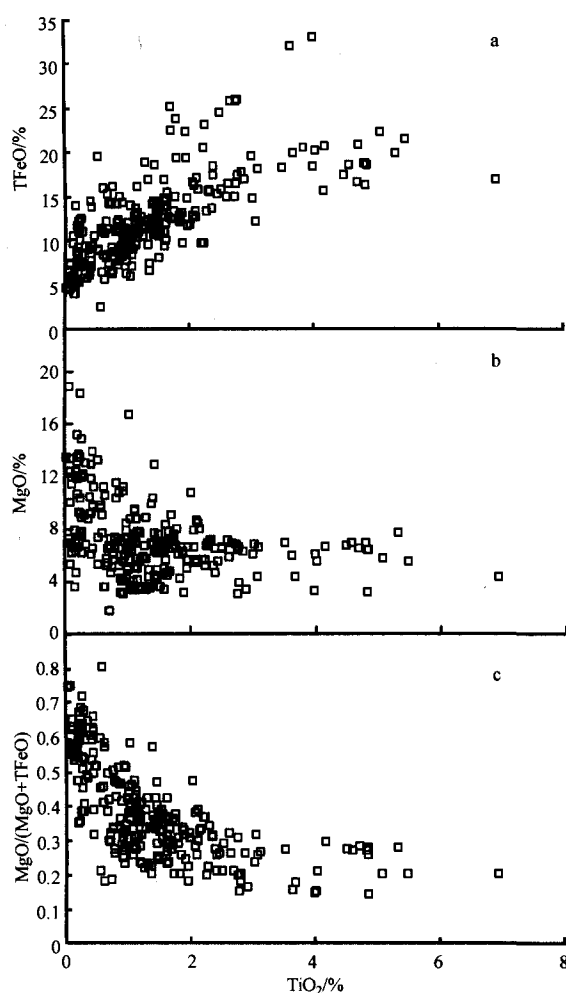


图2 榴辉岩中 TiO₂ 含量与其他主量元素协变关系图

2 高钛榴辉岩与低钛榴辉岩的地球化学特征对比

文章重点对比了高钛与低钛榴辉岩地球化学特征的差异,结果表明,两类榴辉岩在化学组成上具以

下区别:①高钛型榴辉岩相对偏基性,其 SiO₂ 含量变化于 31.9% ~ 53.6% 之间,平均值 44.8%;而低钛型榴辉岩相对偏酸性,其 SiO₂ 含量介于 34.3% ~ 60.1%,平均值为 47.9% (图 3a)。张泽民等^[7] 对 中国大陆科学钻探工程 (CCSD) 所揭露的各类榴辉岩研究表明,高钛榴辉岩的 SiO₂ 含量多低于 45%。这类岩石的源岩主要为表壳基性火成岩^[2]。②高钛榴辉岩的 Al₂O₃ 含量相对偏低,且变化范围较小 (11.0% ~ 18.7%),平均值为 14.1%;而低钛榴辉岩 Al₂O₃ 含量变化范围相对较大 (11.1% ~ 34.9%),平均值为 18.3% (图 3b)。③高钛榴辉岩较低钛榴辉岩具显著偏高的 TFeO 含量和低的 MgO 含量 (图 3c),其 TFeO/MgO 平均比值分别 3.16 和 0.92。此外,高钛榴辉岩还具相对偏高且变化范围大的 MnO 含量 (图 3d)。④微量元素组成上,高钛榴辉岩相对富 Nb、Ta、Zr、Hf、Y 等高场强元素和 V、Co、Ni 等基性场元素,指示其原始物质来源可能较深。

3 榴辉岩型钛矿化的制约因素

由于钛是比较惰性的元素,在交代和变质过程中其转移量很少,仅仅发生就近重新组合和矿物相变,即使在深变质作用中 (混合岩化) 其转移量也不是很大,因此,榴辉岩中的钛应主要来自源岩。但在不同的条件下,则可分别形成金红石、钛铁矿、钛磁铁矿等具工业价值的钛矿床。例如,在 NBO/T 为较高正值的中性、基性和碱基性岩熔体中,当 Fe²⁺ > Fe³⁺ 时,则 Fe²⁺ 和 Ti⁴⁺ 共同与氧结合形成钛铁矿族矿物。如果上述熔体中钛过饱和,在形成独立钛矿物之后,多余的钛可以进入到磁铁矿中形成钛磁铁矿固溶体 (FeTiO₃ - Fe₃O₄)。而当岩浆熔体中 Fe³⁺ > Fe²⁺ (氧化环境) 时,则可形成金红石和赤铁矿组合^[9]。

榴辉岩的源岩类型对钛成矿具有重要的制约作用。利用主量元素对榴辉岩源岩的恢复表明,除个别样品外,绝大多数高钛型榴辉岩均属于基性岩类,与基性岩具最高钛含量的特点一致^[10]。在变质杂岩中, TiO₂ 的含量完全取决于源岩的化学成分,其值可从痕量变化到 5% ~ 7% 以上。一般来说副变质岩中含钛低,正变质岩中含钛高。在 AFM 图解上 (图 4),高钛样品落入拉斑玄武岩区,而部分低钛样品则偏向于钙碱性玄武岩区域。在 mg - c 图解上 (图 5),高钛和低钛榴辉岩落在不同区域,即绝大多数高钛样品与部分低钛样品分布于玄武岩浆分异趋

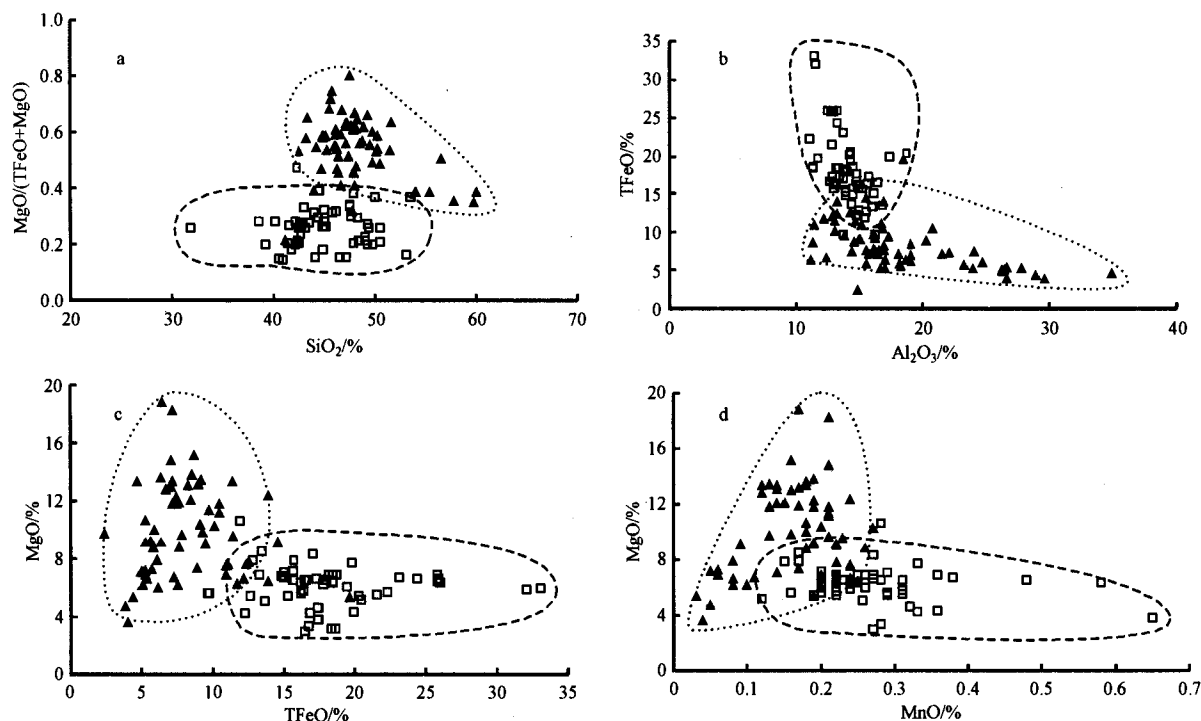


图3 高钛和低钛型榴辉岩主量元素判别图解

▲—低钛榴辉岩;□—高钛榴辉岩(后文图件图例同)

势线上或附近,但还有部分低钛样品相对于正常玄武岩更富集 MgO 或 CaO,显示沉积岩的源岩特征。

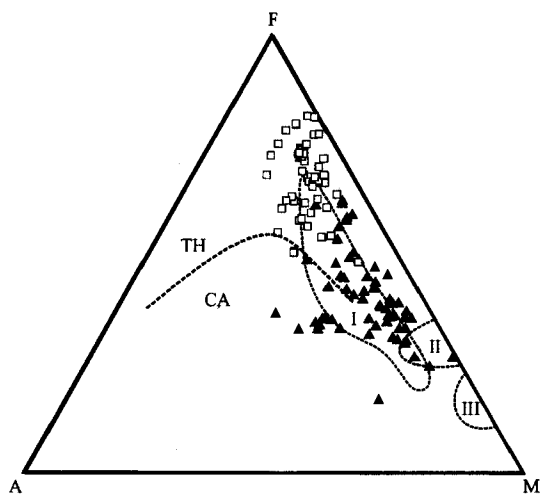


图4 高钛和低钛型榴辉岩 AFM 判别图解

I—大西洋中脊辉长岩;II—蛇绿岩套辉长岩;III—橄榄岩

尽管多数榴辉岩源岩为火成岩,但仍有部分低钛型榴辉岩显示出沉积源岩特征(图5)。按 Shaw 数理判别式:

$$D(x) = 7.07\log\text{TiO}_2 + 1.91\log\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.29\log\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8.48\log\text{FeO} + 2.97\log\text{MnO} + 4.81\log\text{MgO} + 7.80\log\text{CaO} + 3.92\log\text{P}_2\text{O}_5 + 1.5\log\text{CO}_2 - 15.08$$

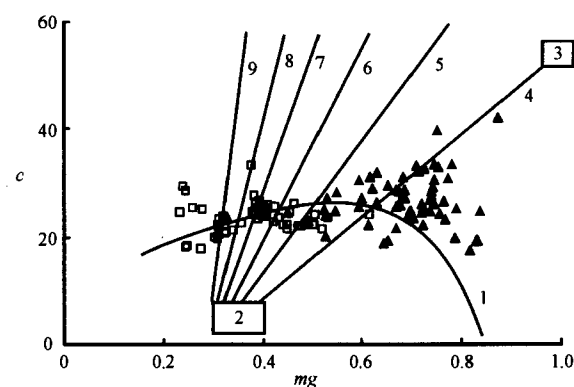


图5 高钛和低钛型榴辉岩的 $mg-c$ 图解

1—卡鲁粗玄武岩趋势线;2—典型的半泥质岩和泥质岩;3—白云岩;4~9—各种泥质岩与石灰岩的混合物; $mg = n(\text{MgO})/n(\text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO})$; $c = 100 \times n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$

低钛样品 $D(x)$ 值多为负值,也证明其源岩很可能为沉积岩。刘晓春^[5]在对大别山榴辉岩成因讨论时指出,少数呈条带状、团块状或不规则状赋存于大理岩或富钙片麻岩中的榴辉岩源岩为泥灰岩,明显区别于大陆拉张时期侵位的辉长岩和原始表壳岩系中的(变质)大陆拉斑玄武岩。此外,对部分相对富集 Ca、Mg 的低钛型榴辉岩来说,其源岩可能来自洋壳(蛇绿岩)残片,与洋壳俯冲有关^[11]。

徐义刚等^[12]在研究了峨眉山大火成岩省后指出,峨眉山地区所分布的玄武岩根据 TiO_2 可分为高钛及低钛玄武岩。对比肖龙等^[13]所研究的峨眉山高钛玄武岩数据,可以发现高钛榴辉岩与高钛玄武岩存在很多类似,但前者 Na_2O 及 K_2O 含量较后者为低,这可能是由于 Na 、 K 在变质过程中较易活动流失有关。据徐义刚等^[12]的研究,峨眉山地区大多数高钛玄武岩落在 OIB 区域,表明它们起源于软流圈,受岩石圈混染的程度不大,是地幔热柱边缘的小部分熔融(1.5%)产物,或者代表了热柱消亡阶段的产物,其母岩浆的形成基本局限在石榴子石稳定区($>70\text{km}$)。按 Sun 的观点^[14],如果 TiO_2 含量能代表部分熔融程度,那么地幔岩的极小部分熔融,很可能会产生含 Ti 量很高的玄武岩。在 $\text{TiO}_2 - 10 \times \text{MnO} - 10 \times \text{P}_2\text{O}_5$ 构造判别图解中(图6),高钛榴辉岩样品的投影点大多落入 OIB 区内,且显示出大陆裂谷或洋岛玄武岩的亲缘性(图7),与峨眉山地区高钛玄武岩类似,表明高钛榴辉岩的源岩可能形成于裂谷环境,为富集地幔部分熔融或软流圈地幔物质上涌遭少量地壳物质混染的产物。

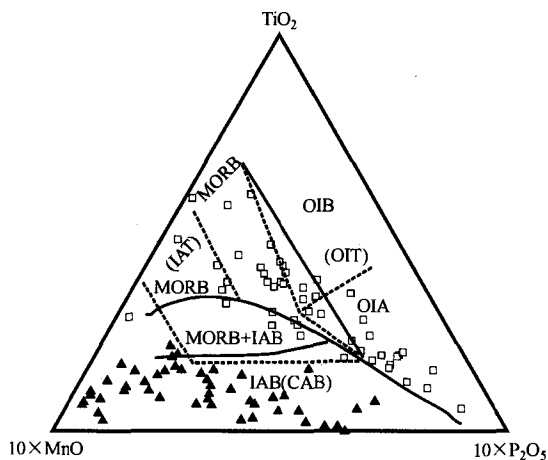


图6 高钛和低钛型榴辉岩的 $\text{TiO}_2 - 10 \times \text{MnO} - 10 \times \text{P}_2\text{O}_5$ 构造判别图解

除此之外,张泽民等^[7]对中国大陆科学钻探工程(CCSN)主孔所揭露榴辉岩的研究指出,结晶分异也可以使正常的玄武质岩浆形成高钛和高硅榴辉岩的源岩,前者 TiO_2 含量明显增加,形成金红石矿床,而后者 SiO_2 含量则明显增加,成分向中酸性演化。因此,岩浆结晶分异也是影响榴辉岩钛矿化的因素之一。

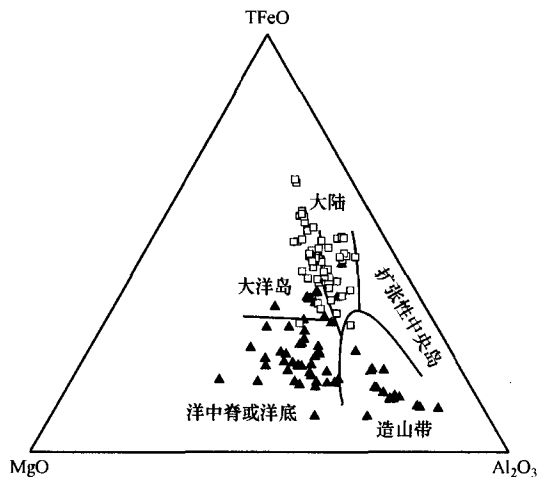


图7 高钛和低钛型榴辉岩的 $\text{TFeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 构造判别图解

4 我国榴辉岩型钛资源展望

世界上已探明的有经济价值的钛资源总量约10亿t,其中我国约占63%^[11],因此,我国是钛资源大国。但矿床中钛品位普遍偏低,且主要是钛铁矿型^[15],加之生产水平限制,目前我国钛资源仍十分紧缺。因此,合理、高效开发钛矿资源便成为当务之急。

自然界中已发现含钛矿物有70余种,主要有金红石、钛铁矿、含钛磁铁矿以及锐钛矿、板钛矿等。其中,天然金红石含钛最高(TiO_2 含量达90%~99%),开采前景良好,尽管储量和品位不高^[16],但金红石矿床仍将成为我国钛资源重要的来源之一^[17-20]。目前研究表明,金红石矿床可以有多种成因,如外生型(机械沉积型)、内生型、变质蚀变型和变质型等^[20],其中变质型榴辉岩型金红石矿床以其品位相对较高而倍受重视。国外已报道的榴辉岩型金红石矿床主要集中在南欧、北欧及中亚等地,尤以挪威 Engnebofjellet、俄罗斯 Shubino 村和意大利的 Pian Paludo 矿床最为著名。国内榴辉岩型金红石矿床主要集中在秦岭构造带东端大别山—江苏北部—山东莒南一带,以苏北东海榴辉岩型金红石矿床最为典型。最近,又陆续有新的榴辉岩型钛矿床被发现,其中新沂小焦榴辉岩型金红石矿床储量甚至达到数千万吨之多^[19]。可见,我国榴辉岩型金红石矿床资源并不缺乏,但如何合理开发利用这些矿产资源是目前最大的难题^[18]。同时,加强对榴辉岩型钛矿床的研究与勘探工作也不能放松,在此方面,通过对高钛榴辉岩的地球化学特征进行探讨,可以提供

一些有益的线索。

5 结论

1) 按 TiO_2 含量的高低, 可将榴辉岩区分为高钛型 ($\text{TiO}_2 > 2.0\%$)、中钛型 ($\text{TiO}_2 = 0.60\% \sim 2.00\%$) 和低钛型 ($\text{TiO}_2 < 0.6\%$) 三类。高钛型榴辉岩相对偏基性, 富铁, 贫镁, 并具有较高的场强元素 (如 Nb、Ta、Zr、Hf 等) 和亲铁元素 (如 V、Co、Ni 等) 含量。

2) 榴辉岩中的钛矿化主要受源岩条件制约。低钛型榴辉岩其源岩有两种类型, 一是大洋俯冲的蛇绿岩残片, 另一为富钙质的沉积泥灰岩。高钛型榴辉岩的源岩来源则相对较深, 具 OIB 特征, 可能形成于裂谷环境, 为富集地幔部分熔融或软流圈地幔物质上涌遭地壳混染的产物。此外, 岩浆结晶分异也是影响榴辉岩钛矿化的因素之一。

[参考文献]

- [1] Force E R. Geology of titanium mineral deposits[J]. Geological Society of American Special Paper, 1991, 259: 1-112.
- [2] 徐珏, 陈毓川, 王登红, 等. 中国大陆科学钻探主孔 100 ~ 2000 米超高压变质岩中的钛矿化[J]. 岩石学报, 2004, 20(1): 119-126.
- [3] Coleman R G, Lee D E, Beatty L B, et al. Eclogite and Eclogites: Their differences and similarities[J]. Geol. Soc. America Bull, 1965, 76: 483-508.
- [4] Godard G. Eclogites and their geodynamic interpretation: a history[J]. Journal of Geodynamics, 2001, 32: 165-203.
- [5] 刘晓春. 大别山榴辉岩的成因: 原岩属性提供的证据[J]. 安徽地质, 1992, 2(4): 24-33.
- [6] 张泽民, 许志琴, 刘福来, 等. 南苏鲁造山带的超高压变质岩及岩石化学研究[J]. 地质学报, 2003, 77(4): 478-491.
- [7] 张泽民, 许志琴, 刘福来, 等. 中国大陆科学钻探工程主孔 100 ~ 2050m 榴辉岩岩石化学研究[J]. 岩石学报, 2004, 20(1): 27-42.
- [8] 黄建平, 马东升, 刘聪, 等. 苏北超高压变质带榴辉岩型金红石矿床及其成因[J]. 南京大学学报(自然科学), 2002, 38(4): 514-524.
- [9] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京大学出版社, 1999: 27-30.
- [10] Vinogradov A P. Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust[J]. Gechemistry, 1962, 7: 641.
- [11] 叶凯, 徐平. 山东荣成大吨榴辉岩成因岩石学研究[J]. 岩石学报, 1992, 8(1): 27-39.
- [12] 徐义刚, 钟孙霖. 峨眉山大火成岩省: 地幔柱活动的证据及其熔融条件[J]. 地球化学, 2001, 30(1): 1-9.
- [13] 肖龙, 徐义刚, 梅厚钧, 等. 云南宾川地区峨眉山玄武岩地球化学特征: 岩石类型及随时间演化规律[J]. 地质科学, 2003, 38(4): 478-494.
- [14] Sun S S, Robert W. Nesbitt. Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts[J]. EPSL, 1979, 44: 119-138.
- [15] 李文臣. 攀枝花钒钛磁铁矿床地质及其成因[J]. 地质与勘探, 1992, 28(10): 18-21.
- [16] 王立平, 王镐, 李献军, 等. 我国钛资源分布和生产现状[J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 265-267.
- [17] 吴维平, 江来利, 张勇, 等. 安徽大别山金红石矿资源勘查、开发及利用现状[J]. 安徽地质, 2003, 13(11): 66-69.
- [18] 樊华. 东海金红石矿床地质特征及其综合利用研究[J]. 化工矿产地质, 1997, 19(4): 263-271.
- [19] 黄建平, 马东升, 刘聪, 等. 江苏省新沂市小焦榴辉岩型金红石矿床的特征及成因初探[J]. 现代地质, 2003, 17(4): 435-443.
- [20] 徐少康. 我国金红石矿床成因类型及成矿区带[J]. 化工矿产地质, 2001, 23(1): 11-18.

GEOCHEMICAL CONSTRAINTS ON TITANIUM MINERALIZATION OF ECLOGITES

HU Jian, QIU Jian-sheng, WANG Ru-cheng, LI Chen-xi, NI Pei, ZHANG Xiao-lin

(State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Based on statistics of the published geochemical data, it is shown that TiO_2 contents of eclogites are correlated positively with TFeO , and negatively with MgO (especially with $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{TFeO})$). Eclogites can be tentatively divided into a high-Ti type ($\text{TiO}_2 > 2.0\%$), a medium-Ti type ($\text{TiO}_2 = 0.60\% \sim 2.00\%$), and a low-Ti type ($\text{TiO}_2 < 0.6\%$) according to their TiO_2 concentrations. Compared with the low-Ti type eclogites, the high-Ti type eclogites are characterized by relatively low in SiO_2 , MgO , and high in TFeO , and are more enriched in high field strength elements (e.g., Nb, Ta, Zr, Hf, etc.) and siderophile elements (e.g., V, Co, Ni, etc.). Protolith reconstruction indicates that the low-Ti eclogites have two types of protoliths, i.e., one is the ophiolitic relics from the oceanic crust subduction, the other is the calcium-rich marl. The features of the protoliths of high-Ti eclogites are similar to that of the OIB, implying that they might be produced by partial melting of enriched mantle or by mixing of upwelling asthenosphere mantle materials and crustal materials. The titanium mineralization of eclogites is constrained mainly by the protoliths, in addition, it is also affected by fractional crystallization of magma.

Key words: eclogite, titanium mineralization, geochemical constraint