9 钟应先,刘援朝,蔡学林. 湖南道县玄武岩壳源麻粒岩包体初步研究. 成都地质学院学报,1993,20(1): 56～61
10 周清杰,郑建京,刘子贵, 等.塔里木构造分析.北京:科学出版社,1990
11 李永安,李 强,张 慧, 等.塔里木及其周边古地磁研究与盆地形成演化.新疆地质,1995,13(4): 293～376
12 Menzies M, Rogers N, Tindle A, et al. Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenosphere-lithosphere interaction. In: Menzies M A, Hawkesworth C J eds. Mantle Metasomatism. London: Academic Press, 1987. 313～361
13 Rudnick R L. Xenoliths——samples of the lower continental crust. In: Fountain D M, Arculus R J, Kay R W eds. The Continental Lower Crust. New York: Elsevier, 1992. 269～316
14 Kadik A A, Zharkova E V, Lutkov V S, et al. Redox state of peridotite xenoliths from south and middle Tyan Shan: experimental determination. Geokhimia, 1995, (8): 1 094～1 099 (in Russian)
15 Budanova K T, Mogarovsky V V. Partial melting phenomena in the crust xenoliths from alkaline basaltoids of the Southern Tien Shan. Geokhimia, 1988, (3): 454～458 (in Russian)
16 Khamrabayev I Kh, Iskandarov E, Khamrabayeva Z I, et al. Glimmerites and similar to them rocks of the Middle Asia. Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Geological Series, 1992, (5): 52～61 (in Russian)

(1998-08-24 收稿)

江西雅山花岗岩长石中磷的测定及意义

黄小龙 王汝成* 刘昌实 尹 琳 陈小明 陈培荣
(南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室,南京 210093. *联系人)

摘要 雅山富氟高磷花岗岩长石中 P_2O_5 测定结果为最高值 0.93%(Ab),最高平均值 0.65%(Kf),一般为 0.10%～0.35%;分配系数 $D_{P[Ab/Kf]}$ 值除个别外,均大于 1(1.13～28.9),表明磷主要以 $PAlSi_{-2}$ 替换方式相对于钾长石择优进入钠长石结构中.

关键词 磷含量 长石 $PAlSi_{-2}$ 替换

磷的富集对熔体解聚能产生重要的作用[1, 2],能降低熔体粘度、增加熔体活动能力,从而对硅酸盐熔体演化和 Sn, W, Nb, Ta 成矿作用产生重要影响[3]. 因而磷的地球化学性状研究已越来越受到国内、外岩石学家和地球化学家的高度重视,并将富氟花岗岩划分为高磷和低磷两亚类型[4]. 花岗岩长石中磷的测定在国内尚未普遍开展,本文拟就江西宜春雅山富氟高磷花岗岩的长石中磷含量的测定及意义作一初步论述.

1 长石中磷的测定

江西宜春雅山岩体位于江南古岛弧中段的武功山混合岩-花岗岩穹隆区,为一燕山期复式岩体,在其晚阶段具较强的 Nb, Ta 矿化. 雅山花岗岩中的斜长石均为钠长石(绝大部分 An=0～3),钾长石则为高有序的微斜长石(有序度参数 $\delta>0.8$). 对雅山晚阶段的黄玉锂云母花岗岩本次采了完整的钻孔样品 (表 1),研究表明:其钠长石具明显的 2 个世代,早阶段形成的钠长石一般呈板状斑晶,晚阶段形成的钠长石一般呈细板条状基质. 整套钻孔样品表现为由下往上钾长石含量明显降低,钠长石含量升高,下部主要为黄玉-锂云母钾长花岗岩(第 12～15 号样品,表 1),上部主要为黄玉-锂云母钠长花岗斑岩(第 1～11 号样品,表 1).

表 1 雅山花岗岩(钻孔)长石矿物中 P_2O_5(%)含量[a)]

样号	岩石类型	钻孔深度/m	钠长石(Ab)		钾长石(Kf)		$D_{P[Ab/Kf]}$
			平均值	最小值/最大值	平均值	最小值/最大值	
1	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩		0.48(7)	0.28/0.93	0.15(2)	0.10/0.20	3.12
2	锂云母钠长花岗斑岩	<4	0.29(8)	0.19/0.44	0.01(3)	0.00/0.02	28.9
3	锂云母花岗岩		0.15(5)	0.04/0.21	0.24(7)	0.18/0.40	0.16
4	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩	4.05	0.24(8)	0.17/0.32			
5	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩	8~9	0.26(8)	0.23/0.29			
6	锂云母钠长花岗斑岩	12	0.29(11)	0.14/0.50			
7	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩	16.5	0.24(8)	0.14/0.38			
8	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩	20~21	0.16(9)	0.06/0.28	0.03(1)		4.58
9	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩	23.5	0.23(6)	0.15/0.32			
10	黄玉-锂云母钠长花岗斑岩	27~28	0.18(5)	0.10/0.26			
11	黄玉-锂云母花岗斑岩	32	0.18(10)	0.00/0.30			
12	黄玉-锂云母钾长花岗岩	34	0.50(6)	0.31/0.82	0.65(4)	0.52/0.79	0.75
13	黄玉-锂云母钾长花岗岩	36~37	0.23(5)	0.19/0.29	0.21(2)	0.16/0.25	1.13
14	黄玉-锂云母钾长花岗岩	39.5	0.27(4)	0.11/0.40	0.16(1)		1.69
15	黄玉-锂云母钾长花岗岩	41.5	0.20(5)	0.14/0.30	0.08(5)	0.02/0.18	2.46

a) 括号内数字为探针点数;各样品的钠长石端员组分为 $An_1Ab_{98}Or_1$,钾长石端员组分为 $Or_{98}Ab_2An_0$ 或 $Or_{99}Ab_1An_0$;长石的磷含量均由南京大学成矿作用国家重点实验室 JXA8800M 型电子探针仪测试. 测试条件:加速电压 15 kV,电流 10 nA, WDS 1 μm. 含磷钾长石($P_2O_5=0.49\%$)作为磷的分析标样,探针灵敏度 $P_2O_5=0.01\%$

对雅山岩体钻孔样品的长石矿物进行电子探针(波谱)成分分析可以发现:这些长石(包括钠长石和钾长石)都具较高含量的 P_2O_5,最高值达 0.93%(1 号样品的钠长石),最高平均含量达 0.65%(12 号样品的钾长石). 频率直方图显示大多数长石的 P_2O_5 含量界于 0.10%~0.35%之间(表 1,图 1).

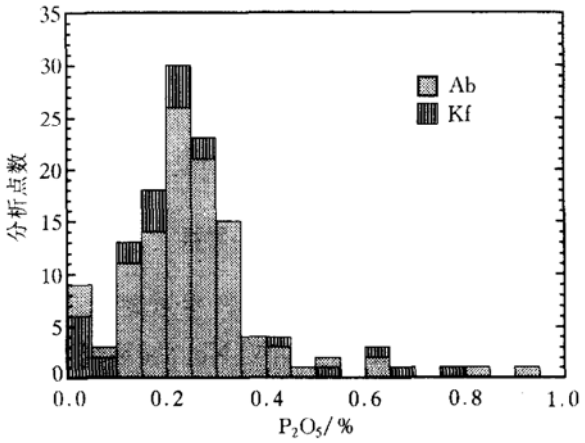


图 1 雅山花岗岩(钻孔)长石矿物中磷含量分布频率

雅山花岗岩长石中磷的总体分布状况是:(ⅰ)同一岩性不同样品、同一样品不同矿物、同一矿物不同部位中的长石磷含量变化幅度均很大(如 1 号样品的钠长石);(ⅱ)同一样品中一般情况下钠长石含磷高于钾长石,$D_{P[Ab/Kf]}$ 值除第 3,12 号样品分别为 0.16 和0.75外,其余样品均大于 1(1.13~28.90),越到剖面上部,$D_{P[Ab/Kf]}$ 值有增高的趋势;(ⅲ)有些钾长石中具钠长石条纹出溶,这些钠长石条纹的磷含量则要明显高于与其相邻的钾长石主晶;(ⅳ)在长石矿物中还发现一些磷灰石微包裹体(经电子探针成分测定),可能为长石 Al-Si 有序化时释放出的结构 P 与流体介质所携带的 Ca 结合在原位置形成的[5]. 因而在一些磷灰石微包裹体周围的长石矿物的磷含量略有降低;(ⅴ)在雅山花岗岩中还出现少量的磷酸盐矿物,成分为磷锂铝石,一般呈他形充填于长石矿物之间,在这些磷酸盐矿物周围的长石矿物的磷含量明显增高;(ⅵ)与早阶段形成的钠长石斑晶相比,晚阶段形成的细板条状钠长石的磷含量较高,如在 1 号样品中,钠长石斑晶的 P_2O_5 含量为 0.28%~0.35%,而基质钠长石的 P_2O_5

含量则为 0.40%～0.93%.

2 富氟高磷花岗岩中磷的存在形式及成因意义

雅山岩体的锂云母花岗岩和黄玉-锂云母花岗斑岩的 SiO_2 为 66.94%～74.63%, F 为 0.20%～1.86%, 含全岩 P_2O_5 为 0.20%～0.63%[6], 为富氟高磷花岗岩. 雅山花岗岩含磷酸盐副矿物如磷灰石、磷锂铝石等, 但其丰度极低, 远不足以使全岩磷含量达如此之高. 雅山花岗岩长石矿物(斜长石+钾长石)约占全岩体积的 50%～60%, 从以上对长石矿物中磷含量的测定来看, 雅山花岗岩中全岩磷的主要载体应为长石.

Simpson[7]根据实验提出磷可以块磷铝石组分形式($AlPO_4$)进入长石结构中, 形成高磷钠长石($NaAl_{1+x}P_xSi_{3-2x}O_8$)和高磷正长石($KAl_{1+x}P_xSi_{3-2x}O_8$). London 等人[2]的实验研究以及 London[8], Kontak 等人[5], Lentz[9]的研究也都证实长石中 $PAlSi_{-2}$ 替换是存在的. 长石中 $PAlSi_{-2}$ 替换要求全岩必须是强过铝(A/NKC>1.1), 因为长石中块磷铝石组分中的 Al 是过量铝. 雅山岩体从早阶段到晚阶段的 A/NKC 值为 1.24～1.46, 为强过铝, 长石中 $PAlSi_{-2}$ 替换是必然存在的. 从图 2 可见, 雅山长石中 P+Al 与 2Si 呈很好的负相关, 这也进一步表明了长石中 $PAlSi_{-2}$ 替换存在的确切性.

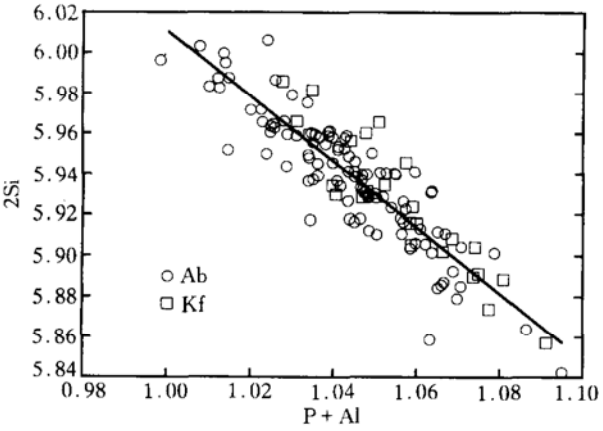


图 2 雅山花岗岩长石中 P+Al-2Si 投影图(O=8)

总体上, 雅山岩体从早到晚 5 个阶段[6]的全岩 SiO_2 含量逐渐降低(平均值 75.12%→74.54%→74.72%→74.00%→68.12%), A/NKC逐渐升高(平均值 1.25→1.24→1.32→1.26→1.46), F 含量逐渐增高(平均值 0.27%→0.35%→0.49%→0.43%→1.66%), 其全岩 P_2O_5 含量也逐渐升高(平均值 0.12%→0.14%→0.20%→0.27%→0.56%), 表明在岩浆演化过程中磷是逐渐富集的. 雅山岩体的钙含量很低(早阶段为 0.07%～0.64%, 晚阶段为 0.06%～0.20%), 其 REE 含量也很低($\Sigma REE = 5.01 \sim 40.04 \times 10^{-6}$)[6], 因此, 在岩浆结晶早阶段, 稀土磷酸盐矿物(磷钇矿、独居石等)和磷灰石达不到饱和, 不能结晶以缓冲岩浆中磷, 使磷在岩浆演化晚阶段越来越富集, 形成富磷残余熔体, 最终磷以富磷长石和少量磷锂铝石晶出. 由于富磷富氟残余熔体是岩浆高度演化的产物, 因而往往是华南 W, Sn, Nb, Ta 矿化的成矿母岩; 对长石中磷地球化学性状研究, 对阐明这些岩体成矿过程有实际意义.

致谢 本文为国家自然科学基金(批准号: 49673183 和 49632080)资助项目.

参 考 文 献

1 Mysen B O. Relationship between silicate melt structure and petrologic processes. Earth Science Review, 1990, 27(4): 281～365

2 London D, Morgan VI G B, Babb H A, et al. Behavior and effects of phosphorus in the system Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-H_2O at 200 MPa (H_2O). Contrib Mineral Petrol, 1993, 113(4): 450～465

3 Bea F, Fershtater G, Corretge L G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium. Lithos, 1992, 29(1/2): 43～56
4 Taylor R P. Petrological and geeochemical characteristics of the Pleasant Ridge zinnwaldite-topaz garnite, southern New Brunswick, and comparisons with other topaz-bearing felsic rocks. Canadian Mineralogist, 1992, 30(3): 895～921
5 Kontak D J, Martin R F, Richard L. Patterns of phosphorus enrichment in alkali feldspar, South Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada. Eur J Mineral, 1996, 8(3): 805～824
6 Yin L, Pollard P J, Hu S, et al. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China. Economic Geology, 1995, 90(3): 577～585
7 Simpson D R. Aluminum phosphate variants of feldspars. Am Mineral, 1977, 62(3/4): 351～355
8 London D. Phosphorus in S-type magmas: the P_2O_5 content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites. American Mineralogist, 1992, 77(1/2): 126～145
9 Lentz D R. The phosphorus-enriched, S-type middle river rhyolite, tetagouche group, northeastern New Brunswick. The Canadian Mineralogist, 1997, 35(3): 673～690

(1998-03-18 收稿, 1998-07-01 收修改稿)

松辽盆地原油和沉积物中 C_{31} 甾烷的发现与意义

侯读杰① 王铁冠② 孔庆云③ 冯子辉③ J. M. Moldowan④

(① 江汉石油学院地球化学研究中心, 荆州 434102; ② 石油大学地球科学系, 北京 102200; ③ 大庆石油勘探开发研究院, 大庆 163712; ④ Department of Geological and Environmental Science, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115, USA)

摘要 通过对我国松辽盆地原油和源岩的地球化学研究, 发现在朝长地区低熟原油和源岩中具有相对较为丰富的 C_{31} 甾烷, 根据它们的保留位置和质谱特征, 推断它们的结构为 4, 22, 23, 24-四甲基甾烷, 同时, 共检测出 10 个 4, 22, 23, 24-四甲基甾烷化合物的异构体. 由于 4, 22, 23, 24-四甲基胆甾烷在侧链上有 3 个甲基基团, 因而它们的热稳定性较差, 主要出现在低熟原油和源岩中. C_{31} 甾烷通常出现在水体盐度较高的环境中, 指示了某些特殊含盐度较高藻类的生源贡献. 它们的生源可能为一些甲藻如: *G. foliaceum* 和 *P. foliaceum* 中的 4-甲基的 22-环丙基的甾醇, 在成岩作用过程中演化而形成. 此外, C_{31} 甾烷还可作为良好的生源和环境标志物, 帮助进行油源对比.

关键词 C_{31}甾烷 古环境 藻类 油源对比

甾烷是原油和源岩抽提物中最为常见和重要的一类生物标志物. 它们的先质甾醇类化合物主要来源于真核生物, 包括藻类和高等植物. Huang 等人[1]根据现代海洋学的研究, 提出 C_{27}-C_{29} 甾醇的比例与特定的环境生物有关[1]. 同样, C_{27}-C_{29} 甾烷的分布与相对比例也可用于有机质的生源分析和油源对比[2]. 尽管 C_{29} 甾烷存在着多种生源如同时与藻类和高等植物的输入有关, 但总体来讲, 甾烷化合物仍主要反映藻类生源的贡献. 4-甲基甾烷主要有两类, 一类为 4, 24-碳位取代基的甾烷, 主要与藻类和细菌类生源有关. 另一类为甲藻甾烷, 主要来自于甲藻, 并出现在晚于三叠纪的沉积物和原油中[3], 但也可能与硅藻有关[4]. C_{30} 甾烷是海相