

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

苏鲁超高压榴辉岩中的钛成矿作用:大陆板块 汇聚边界的成矿作用

王汝成, 邱检生, 倪培, 王硕, 胡建, 朱霞

南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 210093

内容提要: 榴辉岩型钛矿床是重要的钛矿床类型之一。苏鲁超高压榴辉岩中的钛成矿作用以金红石型钛矿床为主, 其中金红石以变质矿物中的包裹体、晶间颗粒或脉状形式出现。富钛石榴子石是金红石包裹体出溶的初始矿物。岩石地球化学研究表明, 有利于金红石成矿的榴辉岩为高钛榴辉岩, 其源岩为富钛基性岩。利用红外显微镜对金红石进行的流体包裹体研究表明, 金红石中主要存在三类流体包裹体, 即 I 型 H_2O 溶液包裹体、II 型 CO_2-H_2O 包裹体和 III 型 CH_4 包裹体, 其中 I 型原生和假次生流体包裹体和 II 型流体包裹体反映出的压力范围为 0.6~1.3 GPa, 与榴辉岩角闪岩相退变质作用的压力相当, 说明与这类金红石形成有关的变质流体源于榴辉岩退变质作用所释放的水。苏鲁地区超高压榴辉岩是华南—华北板块碰撞的结果, 巨量陆壳物质俯冲—折返形成了多样式的高压—超高压岩石, 与此同时也发生了以金红石为主要矿石矿物的钛成矿作用。综合矿物学、岩石学、地球化学等研究, 我们提出大陆板块汇聚边界的钛成矿作用应该经历了原岩的初始富集、陆壳物质俯冲过程中钛的成矿作用、俯冲板块折返过程中钛的成矿作用和流体阶段的金红石成矿作用四个主要成矿阶段。

关键词: 金红石; 钛成矿作用; 苏鲁超高压榴辉岩; 成矿模型

钛合金具有重量轻、抗高压、耐高温、抗氧化、韧性好、耐高蚀、耐高磨等显著特点, 在航空、航天、造船、化学、医学等范围都有广泛应用, 发展前景乐观, 钛矿石原料的需求也因此十分旺盛。钛矿地质资源主要依赖滨海砂矿、钒钛磁铁矿和变质岩型矿床。由于过量的开采, 许多地区的滨岸型钛砂矿, 将在30年内枯竭(Force, 1991); 钒钛磁铁矿的冶炼问题阻碍了该类矿床的充分利用; 因此, 以榴辉岩为主的变质钛矿床, 可能成为重要的钛矿物资源(Force, 1991)。特别重要的是, 在我国中央造山带中广泛分布榴辉岩, 在苏鲁超高压变质带南部数千个榴辉岩体中, 已发现了40个含金红石榴辉岩体, 金红石储量达数百万吨(黄建平等, 2002)。因此, 开展超高压变质过程中的钛成矿作用机理显得十分重要和紧迫。黄建平等(2002, 2003)、徐珏等(2004)、徐少康等(2005)先后对苏鲁地区的金红石矿床地质进行了报道。本文将利用中国大陆科学钻探工程主孔榴辉岩岩心样品, 结合地表样品, 从矿床学、矿物学、包裹体地球化学的角度出发, 系统描述研究榴辉岩中钛成矿特征,

探讨榴辉岩成矿作用的控制因素, 初步建立苏鲁超高压榴辉岩中钛的成矿模式。

1 CCSD 榴辉岩概况

大别—苏鲁造山带现已成为世界上最著名的超高压变质带之一(Liou et al., 1995; Wallis et al., 1999)。中国大陆科学钻探工程(CCSD)位于江苏东海境内, 属于苏鲁造山带南部(图1), 是典型的超高压变质岩出露区之一。中国大陆科学钻探工程主孔5200m 岩性剖面揭示50多种岩石类型, 除了榴辉岩外, 还包括镁铁质岩、角闪斜长片麻岩和花岗质片麻岩(许志琴, 2004)。张泽明等(2004)进一步根据全岩化学成分将主孔榴辉岩划分为高 Si 型、高 Al 型、高 Ti 型、高 Ti-Fe 型、高 Mg 型和正常型榴辉岩, 对应于根据次要矿物组成划分的石英榴辉岩、多硅白云母榴辉岩、金红石榴辉岩、黄铁矿—钛铁矿榴辉岩、退变质榴辉岩和普通榴辉岩。

野外调查研究已经揭示, 东海地区榴辉岩发生了以金红石为主要矿石矿物的钛成矿作用。榴辉

注: 本文为国家重点基础研究发展规划“973”项目(编号 2003CB716507)、国家自然科学基金优秀创新群体项目(编号 40221301)和国家杰出青年基金项目(编号 40025209)资助成果。

收稿日期: 2006-09-07; 改回日期: 2006-09-30; 责任编辑: 周健。

作者简介: 王汝成, 男, 1962年生。留法博士, 教授, 博士生导师。长期从事矿物学研究。通讯地址: 210093, 南京市汉口路22号, 南京大学地球科学系; 电话: 025-83686729; Email: rcwang@nju.edu.cn。

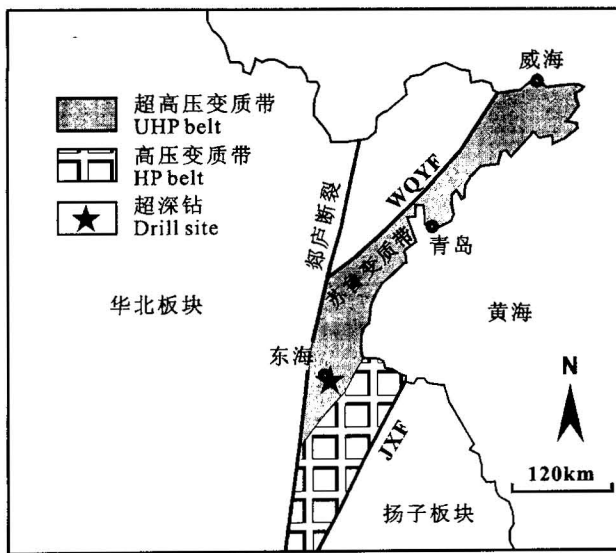


图1 中国大陆科学钻探主孔(CCSD)和苏鲁超高压变质带位置图

Fig. 1 Locations of the CCSD and Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belt

岩不仅是金红石矿的赋矿围岩,同时也是金红石矿的成矿母岩。据不完全统计,约有90%左右的榴辉岩体含有品位不等的金红石,其中50%左右的榴辉岩体含金红石的工业矿体。该区已发现大、小榴辉岩型金红石矿床10余处,其中3处达大型至超大型规模(黄建平等,2003)。榴辉岩中的金红石储量约为 300×10^4 t,其中罕见的特大型毛北金红石矿的储量超过 100×10^4 t(樊华,1997)。

中国大陆科学钻探主孔揭示,钻孔中的榴辉岩无论在矿物组成上,还是在结构上都与地表产出的榴辉岩类似,在主孔2000 m以上的样品中,榴辉岩厚度超过1300 m,其中金红石富集矿化累计视厚度达1000 m以上,金红石含量一般为2%~5%,多者高达8%~10%,金红石粒径一般为0.2~0.6 mm,矿化层的某些部位金红石粒度可达3~4 mm(徐珏等,2004)。

2 苏鲁榴辉岩中的钛成矿类型

2.1 金红石型钛矿床

金红石是榴辉岩中的常见副矿物(Zack et al., 2002),也是最主要的含钛副矿物,尤以高Ti型榴辉岩中最多,因此构成金红石榴辉岩。金红石的产状主要分为三种。

(1) 金红石包裹体。金红石以细小颗粒散布在

石榴子石、绿辉石等主要变质矿物中(图版1),部分石榴子石中还发现了呈定向排列的金红石微粒;在多硅白云母榴辉岩中,金红石也可以沿云母解理分布;金红石亦可以包裹体形式存在于黄铁矿中;研究中还发现,金红石亦可包裹在锆石中。

(2) 晶间金红石。大部分金红石以粒间颗粒形式存在于石榴子石、绿辉石等主要变质矿物之间(图版1),在这种情况下,金红石自身又可以包裹其他矿物,如绿辉石、富铈锆石、高铝榴石、韭闪石和红闪石、斜黝帘石、磷灰石等(王硕等,2006),这些矿物包裹体都是形成于榴辉岩相进变质至峰期变质阶段的矿物。在榴辉岩退变质阶段,金红石可与绿辉石等矿物一起发生退变质作用而形成榴石退变边;在退变的金红石中,还发现了透辉石+斜长石后成合晶、低铝榴石、镁绿闪石等退变质矿物组合。

(3) 脉状金红石。金红石呈脉状、串珠状充填在矿物的解理、裂隙中,晶体自形程度较高,大多是变质后期的热液作用生成的。在石英脉中也发现金红石。脉状金红石最具经济开采价值。

2.2 钛铁矿型和含钛磁铁矿型钛矿床

在高Ti-Fe型榴辉岩中,没有发现金红石,钛铁矿和含钛磁铁矿是其中的主要含钛副矿物(图版1)。在其他类型的榴辉岩中,这两种钛铁氧化物也可存在。

很多学者认为钛铁矿是金红石发生退变质作用的产物(Gu et al., 2002; 杨天南等, 2003; 徐珏等, 2004)。利用电子探针,我们在CCSD榴辉岩中经常看到共生的钛铁矿和金红石包裹在超高压矿物石榴子石和磷灰石中,并且金红石和钛铁矿之间的边界非常平滑,没有发生退变质作用的迹象,所以我们认为这种产状的钛铁矿与金红石一样,属于超高压变质成因。钛铁矿既可以与其他矿物,如柯石英、磷灰石等一起被石榴子石、绿辉石等主要变质矿物包裹,也可以粒间颗粒形式存在于主要变质矿物之间。在榴辉岩发生退变质作用的过程中,钛铁矿也随之发生退变,根据不同的矿物组合以及流体成分,钛铁矿可以退变成榴石或者含铁金红石+钛铁晶石。

含钛磁铁矿也是东海榴辉岩钛矿床中重要的组成部分,但是我们在中国大陆科学钻探(CCSD)主孔100~2000 m的岩心样品中看到的含钛磁铁矿通常是由钛铁矿中出溶形成,在退变质作用强烈的区域,钛铁矿和含钛磁铁矿的四周也会出现厚度不同的榴石退变边。

2.3 榴石型钛矿床

榴石是榴辉岩发生退变质作用后形成的特征钛矿物(Enami et al., 1993),通常由金红石或者钛铁矿退变形成,故经常以退变边形式出现在金红石或钛铁矿四周,在退变质作用强烈的区域,金红石或钛铁矿也可以完全退变成榴石,从而构成榴石型钛矿床。

高铝榴石是超高压变质作用的指示性矿物之一(Enami et al., 1993; Carswell et al., 1996),在苏鲁超高压榴辉岩中也有发现,但相对于退变质成因的榴石来说,高铝榴石比较少见。

3 苏鲁榴辉岩造岩矿物中的钛含量

石榴子石和绿辉石是榴辉岩的主要造岩矿物,在不同类型榴辉岩中的成分也不尽相同。除了经常包裹金红石和钛铁矿等含钛副矿物外,其自身也包含了一定数量的钛。我们利用电子探针,测得不同岩性榴辉岩中石榴子石和绿辉石的钛含量。近150个点的电子探针数据表明,对于不同岩性的榴辉岩,石榴子石和绿辉石中的钛含量有着明显差异(表1,2)(图2):蓝晶石榴辉岩和多硅白云母榴辉岩中,石榴

表 1 CCSD 榴辉岩中石榴子石的代表性电子探针成分(%)

Table 1 Representative electron-microprobe results (%) of garnet from CCSD eclogites					
样号	DH6	DH11	DH10	#2	DH2
岩性	蓝晶石榴辉岩	多硅白云母榴辉岩	退变质榴辉岩	普通榴辉岩	金红石榴辉岩
SiO ₂	40.41	39.50	39.54	38.54	38.37
TiO ₂	0.02	0.03	0.05	0.06	0.07
Al ₂ O ₃	23.15	22.90	23.33	20.82	21.88
FeO*	13.35	17.98	17.33	23.06	27.18
MnO	0.14	0.20	0.27	0.31	0.24
MgO	9.21	7.67	6.77	3.89	5.51
CaO	13.65	11.12	11.89	13.68	6.98
Na ₂ O	nd	0.04	nd	0.05	0.03
K ₂ O	0.01	nd	nd	nd	nd
Total	99.96	99.44	99.19	100.40	100.25
O=12					
Si	2.996	2.986	2.980	2.994	2.987
Ti	0.001	0.002	0.003	0.003	0.004
Al ^{IV}	0.004	0.014	0.020	0.006	0.013
Al ^{VI}	2.024	2.035	2.069	1.906	1.994
Al(tot)	2.028	2.049	2.089	1.912	2.008
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.080	0.002
Fe ²⁺	0.861	1.186	1.187	1.418	1.768
Mn	0.009	0.013	0.017	0.021	0.015
Mg	1.018	0.864	0.761	0.450	0.639
Ca	1.085	0.901	0.960	1.138	0.582

注: * 全铁。

表 2 CCSD 榴辉岩中绿辉石的代表性电子探针成分(%)

Table 2 Representative electron-microprobe results (%) of omphacite from CCSD eclogites					
样号	DH6	DH11	DH10	DH7	DH1
岩性	蓝晶石榴辉岩	多硅白云母榴辉岩	退变质榴辉岩	普通榴辉岩	金红石榴辉岩
SiO ₂	56.15	56.13	56.94	55.70	56.55
TiO ₂	0.04	0.04	0.06	0.06	0.07
Al ₂ O ₃	9.51	13.14	12.90	8.61	12.31
FeO*	1.27	2.55	2.40	4.29	3.03
MnO	0.03	0.05	nd	nd	0.04
MgO	10.33	7.69	7.71	9.83	7.79
CaO	16.52	12.75	11.49	15.85	12.41
Na ₂ O	5.72	8.05	8.40	5.41	7.53
K ₂ O	0.01	nd	nd	nd	nd
Total	99.58	100.40	99.91	99.75	99.73
Si ⁴⁺ (T)	1.993	1.960	1.993	1.996	1.999
Al ³⁺ (T)	0.007	0.040	0.007	0.004	0.001
Al ³⁺ (M1)	0.391	0.501	0.525	0.360	0.511
Ti ⁴⁺ (M1)	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002
Fe ³⁺ (M1)			0.047	0.015	0.001
Mg ²⁺ (M1)	0.031	0.400	0.402	0.525	0.076
Fe ²⁺ (M1)	0.547	0.074	0.023	0.098	0.410
Fe ²⁺ (M2)			0.015	0.013	
Mn ²⁺ (M2)	0.001	0.001			0.001
Ca ²⁺ (M2)	0.628	0.477	0.431	0.609	0.470
Na ⁺ (M2)	0.394	0.545	0.570	0.376	0.516
Jd	0.383	0.490	0.524	0.365	0.518
Aeg	0.003	0.043	0.045	0.016	0.005
Aug	0.614	0.467	0.431	0.618	0.477

注: * 全铁。晶体化学式是按照阳离子=4,或者当正电价超过12时,按照O=6计算(Neumann, 1976; Spear, 1993)。绿辉石端元组分计算是按照Jd(硬玉)=Al^{VI}/(Na+Ca), Aeg(霓石)=(Na-Al^{VI})/(Na+Ca), Aug(普通辉石)=Ca/(Na+Ca)(Liou et al., 1997)。定量分析使用的标样为美国国家标准局的矿物标样,Mn使用含锰铁橄榄石标样,其他元素均使用单斜辉石标样。

子石和绿辉石的钛含量较低,分别在0.001%~0.057%和0.005%~0.060%之间,平均为0.028%和0.035%;而金红石榴辉岩、普通榴辉岩和退变质榴辉岩中,石榴子石和绿辉石的钛含量相对较高,分别在0.030%~0.081%和0.040%~0.082%之间,平均为0.056%和0.060%。

我们在多硅白云母榴辉岩样品中,还发现石榴子石中经常包含很多微粒金红石(图2),粒径大小为几个纳米到几个微米不等,这些微粒金红石呈团块状聚集或定向排列。电子探针测得这些微粒金红石附近的石榴子石成分,与普通的石榴子石成分相比基本相同,但钛含量有明显差别(表3),最高可达0.45%。同时,这种石榴子石的Ti和Al含量呈明显的负相关,说明石榴子石内部发生了置换作用,Ti

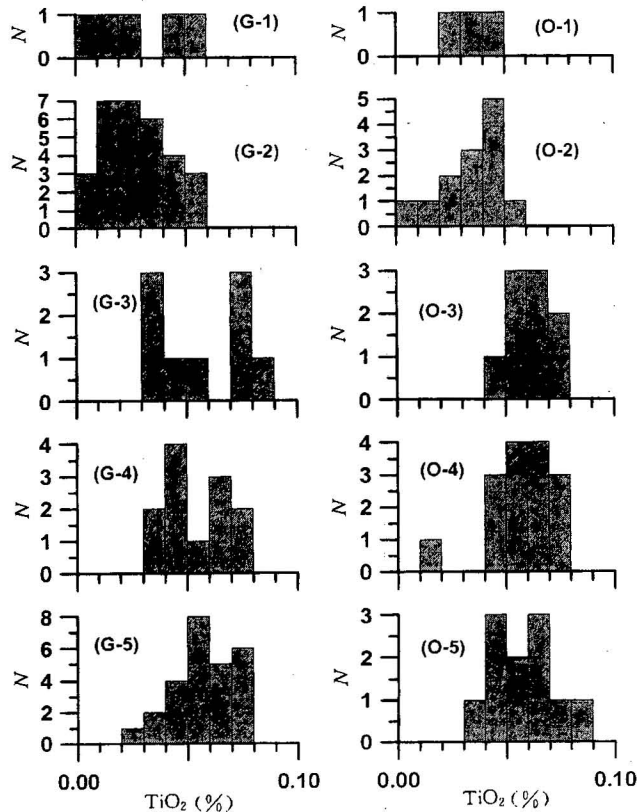


图 2 CCSD 不同类型榴辉岩中石榴子石(左侧)和绿辉石(右侧)的 TiO_2 含量频率直方图

Fig. 2 Histogram of TiO_2 in garnet (left) and omphacite (right) from CCSD eclogites

G-1、O-1—蓝晶石榴辉岩; G-2、O-2—多硅白云母榴辉岩; G-3、O-3—退变质榴辉岩; G-4、O-4—普通榴辉岩; G-5、O-5—金红石榴辉岩

G-1, O-1—Kyanite eclogite; G-2, O-2—phengite eclogite; G-3, O-3—retrograde eclogite; G-4, O-4—normal eclogite; G-5, O-5—rutile eclogite

进入石榴子石晶格中置换 Al, 发生反应 $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ (Zhang et al., 2003)。

4 低钛和高钛榴辉岩

榴辉岩的岩石化学受到原岩成分的影响, 其中 TiO_2 含量亦不例外, 由此而引起的钛成矿强度也会有所差异。邱检生等(2006)根据 CCSD 不同榴辉岩的岩石化学特征, 尤其是 TiO_2 与其他元素的变异特点, 并结合我国原生榴辉岩型金红石矿床的平均品位, 将榴辉岩分为低钛榴辉岩($\text{TiO}_2 < 2\%$)和高钛榴辉岩($\text{TiO}_2 > 2\%$)。金红石榴辉岩是典型的含矿榴辉岩, 属于高钛榴辉岩。

高钛与低钛榴辉岩在地球化学特征上存在较明

表 3 CCSD 多硅白云母榴辉岩(DH11)中普通石榴子石和出溶金红石的石榴子石的成分对比(%)

Table 3 Comparison of compositions (%) of normal garnet and rule-exsolved garnet from CCSD phengite eclogite (DH11)

产状	普通石榴子石		出溶金红石附近的石榴子石	
点号	26	7	9	10
SiO_2	39.50	39.80	39.69	39.97
TiO_2	0.03	0.05	0.27	0.34
Al_2O_3	22.90	23.15	22.24	22.07
FeO^*	17.98	19.17	19.02	18.99
MnO	0.20	0.19	0.19	0.18
MgO	7.67	8.04	7.89	7.53
CaO	11.12	10.00	9.95	10.35
Na_2O	0.04	0.01	0.01	0.04
K_2O	nd	0.01	nd	nd
Total	99.44	100.40	99.25	99.45
Si	2.986	2.982	3.014	3.030
Al ^N	0.014	0.018		
Al ^N	2.035	2.035	1.996	1.978
Al(tot)	2.049	2.053	1.996	1.978
Ti	0.002	0.003	0.015	0.019
Fe^{3+}				
Fe^{2+}	1.186	1.251	1.242	1.240
Mn	0.013	0.012	0.012	0.011
Mg	0.864	0.899	0.893	0.851
Ca	0.901	0.802	0.810	0.841

注: * 全铁。

显的差异, 主要体现在: ① 高钛榴辉岩相对贫硅, SiO_2 含量多低于 45%, 富铁, 全铁 (TFeO) 含量多在 14% 以上, 远高于普通玄武岩的相应值; ② 高钛榴辉岩显著贫钾, 多数样品的 K_2O 含量低于 0.01%, 而低钛榴辉岩的 K_2O 含量变化范围较大, 且总体较高; ③ 高钛榴辉岩具显著偏低的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 值, 多小于 7, 全碱 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 含量也总体偏低; ④ 高钛榴辉岩大离子亲石元素 (如 Cs、Rb、Ba、K) 显著偏低; ⑤ 总体具有较低的轻重稀土比值。

5 金红石中流体包裹体研究

目前有关苏鲁超高压变质岩中流体包裹体的研究主要针对其中的透明矿物, 如石榴子石、绿辉石、磷灰石、石英等, 由于金红石属于半透明至不透明矿物, 难以观察到流体包裹体, 所以至今尚未发表有关金红石中流体包裹体的研究成果, 因而对金红石成矿的流体性质缺乏深刻了解。我们利用红外显微镜系统对金红石中的流体包裹体进行了系统研究, 直接获得了苏鲁超高压榴辉岩钛成矿流体的信息 (Ni et al., submitted)。

由于包裹在石榴子石或绿辉石中的金红石粒径

较小,在其中很难找到流体包裹体。粒间金红石中可以包裹流体包裹体,但个体较小,因此,难以进行包裹体测温工作。脉状或粒径较大的金红石中流体包裹体广泛发育。研究表明,金红石中主要存在三类流体包裹体,即 I 型 H_2O 溶液包裹体、II 型 CO_2-H_2O 包裹体和 III 型 CH_4 包裹体,其中 I 型原生和假次生流体包裹体和 II 型流体包裹体反映出的压力范围为 0.6~1.3 GPa,与榴辉岩角闪岩相退变质作用的压力相当,说明与这类金红石形成有关的变质流体源于榴辉岩退变质作用所释放的水。

6 苏鲁超高压榴辉岩的钛成矿模式

苏鲁地区超高压榴辉岩是华南—华北板块碰撞的结果,巨量陆壳物质俯冲—折返形成了多样式的高压—超高压岩石,与此同时也发生了以金红石为主要矿石矿物的钛成矿作用。综合矿物学、岩石学、地球化学等研究,大陆板块汇聚边界的钛成矿作用应该经历了原岩的初始富集、陆壳物质俯冲过程中钛的成矿作用、俯冲板块折返过程中钛的成矿作用和流体阶段的金红石成矿作用四个主要成矿阶段。

6.1 榴辉岩中钛的原始富集

对大别—苏鲁造山带地表及 CCSD 钻孔中榴辉岩的研究均表明,虽然它们的成分具有很大的变化范围,然而对元素 Ti 而言,由于其化学性质比较惰性,在变质流体中的溶解度很低 (Ayers and Watson, 1993; Tropper and Manning, 2005),即使在高级变质作用过程中其发生迁移活动的数量也甚少,而往往只是就近重新组合生成新矿物或产生矿物相变。因此,榴辉岩中的 Ti 应主要来自源岩,榴辉岩型金红石矿床的形成主要受源岩因素制约,源岩的源区组成、产出环境、起源深度、部分熔融程度和随后的结晶分异过程均将对其 Ti 含量产生影响 (邱检生等, 2006)。

岩石地球化学研究表明,苏鲁地区高 Ti 榴辉岩的源岩为起源深度较深的富钛基性岩 (邱检生等, 2006)。张泽明等 (2004) 认为,CCSD 主孔中榴辉岩的源岩是多成因的,很可能起源于不同的地幔源区,但总体上榴辉岩的源岩具有大陆玄武岩的构造亲缘性。赵子福等 (2005) 进一步指出,CCSD 中榴辉岩的源岩具有板内玄武岩的性质,为大陆裂谷背景下亏损地幔物质部分熔融形成的基性岩浆岩。刘勇胜等 (2005) 也认为榴辉岩中的高 Ti 特征源于玄武质岩浆房中磁铁矿的分离结晶作用而导致的钛的初始富集作用。

因此,具有初始富钛特征的玄武质岩石是苏鲁地区榴辉岩钛成矿的前提条件,基性岩浆的结晶分异作用也是影响榴辉岩钛矿化的因素之一。

6.2 陆壳物质深俯冲过程中钛的成矿作用

苏鲁地区由榴辉岩及其围岩的原岩所组成的陆壳物质在中生代发生深俯冲作用,并经历了超高压变质作用 (刘福来等, 2005),超高压峰期变质作用发生在约 240~250 Ma (张泽明等, 2005)。玄武质岩石在深俯冲过程中,发生进变质至超高压峰期变质作用,并导致钛矿化作用。王汝成等 (2005) 利用 Zack 等 (2004) 提出的金红石温度计,计算得到榴辉岩中金红石的形成温度介于 690~787 °C 之间,稍低于峰期变质温度,说明金红石主要形成于榴辉岩峰期变质前后。

变质玄武岩的高压实验表明,在高压条件下,玄武岩中的钛铁矿将被金红石取代而成为高压条件下稳定的含钛矿物相 (Rapp and Watson, 1995; Prouteau et al., 1999)。

Zhang 等 (2003) 的实验研究表明,在超高压条件下,钛在石榴子石和绿辉石中的溶解度显著增加,压力为 4 GPa 时,石榴子石中的 TiO_2 含量可达 0.79%。因此,在超高压条件下,一部分钛会进入石榴子石和绿辉石中。

因此,在陆壳物质深俯冲过程中,基性源岩中部分含钛矿物发生变质反应转变为金红石,另一方面,部分钛以类质同象形式进入超高压变质矿物 (如石榴子石、绿辉石) 中。

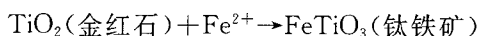
6.3 俯冲板块折返过程中钛的成矿作用

俯冲板块抬升,高压—超高压变质带发生退变质作用,超高压矿物会发生相变反应。

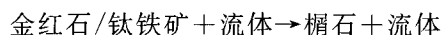
金红石出溶:原始石榴子石可以含有较高的 TiO_2 。在退变质过程中,由于低压条件下, Ti^{IV} 在石榴子石的结构中是不稳定的,等热分解作用可导致 TiO_2 从石榴子石中出溶形成金红石微粒,即: $M_3(MTi)Si_3O_{12} + CaAl_2SiO_6 + SiO_2 \rightarrow M_3Al_2Si_3O_{12} + TiO_2 + CaMSi_2O_6$ (Zhang et al., 2003)。这些金红石可呈定向排列,并且固态扩散效应还可以导致微米金红石聚集形成较大的金红石颗粒。

钛矿物也会发生退变质作用而形成次生含钛副矿物,包括榍石、钛铁矿、含铁金红石和钛铁晶石等。

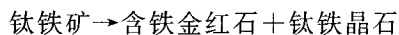
金红石退变成钛铁矿:榴辉岩发生退变质作用过程中,后成合晶代替绿辉石,反应产物之一的 Fe^{2+} 与金红石结合形成钛铁矿, Ca、Mg 被排出到绿辉石体系之外 (徐珏等, 2004):



金红石和钛铁矿退变成榍石:金红石和钛铁矿中 Ti 逐渐地与 Ca、Si 相结合,失去 Mg、Cr、V、Co、Ni,退变为榍石。视退变质程度的强弱,榍石边的宽度也会有所不同:



钛铁矿退变成含铁金红石和钛铁晶石(王硕等, 2006):



6.4 流体阶段的金红石成矿作用

沈昆等(2006)的研究提出了榴辉岩形成过程中流体的演化特征。他们认为,大陆表壳岩通过与高纬度大气降水的交换作用被广泛水化,水化陆壳物质在俯冲过程中发生了一系列的进变质脱水反应,所释放的流体主要结合进了高压、超高压含水矿物和名义上无水超高压矿物,盛英明等(2004)、夏群科(2005)、Xia 等(2005)、赵旭东等(2006)对榴辉岩中石榴子石和绿辉石的红外光谱研究都证明了名义上无水矿物中的水含量可达几十至几百 ppm。但是,张泽明等(2006)认为,苏鲁地区的超高压榴辉岩经历了绿片岩相或绿帘角闪岩相进变质作用,与榴辉岩相比,这些较低级的基性变质岩明显是更富水的岩石。因此,在榴辉岩化过程中尽管有一部分流体进入了超高压含流体矿物(如多硅白云母、滑石和绿帘石),或结合进名义上的无水矿物中(如石榴子石、绿辉石和金红石等),但仍有一部分流体通过一系列的脱流体反应在进变质过程中被释放到岩石体系之外。弱流体阶段的构造剪切使榴辉岩的某些造岩矿物因压溶而流失,从而使金红石相对聚集而成串珠状矿石,该过程中原生金红石的活化转移造成了同一地段的脉状金红石(Gu et al., 2002)。

另一方面,在俯冲板块折返过程中,退变质作用产生的流体对金红石成矿会产生重要影响。退变质流体的来源包括两类矿物。在超高压榴辉岩中,名义上无水矿物中实际上含有几十至几百 ppm 的水,在榴辉岩折返回地壳的过程中,这些“水”在这些矿物中的溶解度会显著降低,从而逸出矿物之外,而构成退变质流体的主体部分,并且是早期退变质流体的主要来源;此外,含水高压矿物在退变质过程中可发生分解作用,从而释放出流体。流体携带退变质过程中矿物分解释放的 Ti,在适当的空间沉淀形成退变质含金红石脉体。

7 结论

(1) 苏鲁超高压榴辉岩中钛的成矿类型主要包

括金红石型钛矿床、含钛磁铁矿型钛矿床、钛铁矿型钛矿床和榍石型钛矿床。其中,金红石型钛矿床占主导地位,其次是含钛磁铁矿型钛矿床,而钛铁矿型钛矿床和榍石型钛矿床比较少见。

(2) 电子探针测得 CCSD 主孔不同类型榴辉岩中石榴子石和绿辉石的成分,发现蓝晶石榴辉岩和多硅白云母榴辉岩中石榴子石和绿辉石的钛含量较低(平均为 0.028% 和 0.035%),而金红石榴辉岩、普通榴辉岩和退变质榴辉岩中石榴子石和绿辉石的钛含量相对较高(平均为 0.056% 和 0.060%)。

(3) 苏鲁超高压榴辉岩中的钛主要来自源岩,因此受源岩因素制约。高压—超高压作用有利于金红石形成,绝大部分金红石形成于地壳俯冲过程。地壳抬升过程中,金红石等发生退变质作用。随着地壳继续抬升,弱流体作用导致榴辉岩中浸染状金红石矿石的形成,金红石大规模成矿。但是晚期富流体阶段流体的强烈作用将使金红石转变成钛铁矿和榍石,从而破坏矿石的工业价值。

参 考 文 献

- 樊华. 1997. 东海金红石矿床地质特征及综合利用. 化工矿产地质, 19(4): 263~264.
- 黄建平, 马东升, 刘聪, 王辉. 2002. 苏北超高压变质带榴辉岩型金红石矿床及其成因. 南京大学学报(自然科学), 38: 512~524.
- 黄建平, 马东升, 刘聪, 王传礼. 2003. 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. 现代地质, 17: 435~443.
- 刘福来, 许志琴, 薛怀民, 孟繁聪. 2005. 中国大陆科学钻探主孔 0~4500 m 变质岩石锆石中保存的超高压矿物包体. 岩石学报, 21(2): 277~292.
- 刘勇胜, 张泽明, Lee C T, 高山, 宗克清. 2005. CCSD 主孔高 Ti 榴辉岩非耦合的高 Ti、低 Nb (Zr) 特征: 对玄武质岩浆房中磁铁矿分离结晶作用的指示. 岩石学报, 21(2): 339~346.
- 邱检生, 王汝成, 蒋少涌, 胡建, 张晓琳, 倪培. 2006. 中国大陆科学钻探主孔高钛与低钛榴辉岩地球化学特征对比及其对金红石成矿的指示意义. 岩石学报, 22(7): 1875~1882.
- 沈昆, 张泽明, 黄太岭, 赵旭东. 2006. 中国大陆科学钻探(CCSD)主孔超高压变质岩副矿物锆石中的流体包裹体研究. 岩石学报, 22(7): 1975~1984.
- 盛英明, 夏群科, 王汝成, 陈小明, 于慧敏, 杨晓志. 2004. 大别山碧溪岭和黄镇榴辉岩中绿辉石的结构水: 对原岩性质和动力学过程的制约. 岩石学报, 20: 1133~1140.
- 王汝成, 王硕, 邱检生, 倪培. 2005. CCSD 主孔揭示的东海超高压榴辉岩中的金红石: 微量元素地球化学及其成矿意义. 岩石学报, 21(2): 465~474.
- 王硕, 王汝成, 邱检生, 倪培, 余金杰. 2006. CCSD 主孔超高压榴辉岩金红石中的矿物包裹体研究. 岩石矿物学杂志, 25(1): 61~70.
- 徐珏, 陈毓川, 王登红, 余金杰, 李纯杰, 傅晓杰, 陈振宇. 2004. 中国大陆科学钻探主孔 100~2000 米超高压变质岩中的钛矿化. 岩石学报, 20: 119~126.
- 徐少康, 周希贤, 郝国庆. 2005. 金红石高一超高压变质成矿作用的

- 几个问题. 化工矿产地质, 27: 6~14.
- 许志琴. 2004. 中国大陆科学钻探工程的科学目标及初步成果. 岩石学报, 20(1): 1~8.
- 夏群科. 2005. 大陆深俯冲过程中的水: “名义上无水矿物(NAMs)”的信息. 矿物岩石地球化学通报, 24: 1~6.
- 杨天南, 许志琴, 陈方远. 2003. 江苏东海榴辉岩向斜长角闪岩转化的研究. 地质学报, 77: 510~521.
- 张泽明, 许志琴, 刘福来, 游振东, 沈昆, 杨经绥, 李天福, 陈世忠. 2004. 中国大陆科学钻探工程主孔(100~2050m)榴辉岩岩石化学研究. 岩石学报, 20(1): 27~42.
- 张泽明, 张金凤, 游振东, 沈昆. 2005. 苏鲁造山带超高压变质作用及其 P - T - t 轨迹. 岩石学报, 21(2): 257~270.
- 张泽明, 赵旭东, 沈昆, 石超. 2006. 超高压变质作用过程中的流体! 岩石相互作用——来自苏鲁超高压变质岩岩石学、氧同位素和流体包裹体研究的限定. 岩石学报, 22(7): 1985~1998.
- 赵旭东, 张泽明. 2006. 中国大陆科学钻探主孔超高压榴辉岩中绿辉石结构水研究. 岩石学报, 22(7): 2039~2050.
- 赵子福, 郑永飞, 陈斌, 吴元保. 2005. 中国大陆科学钻探工程主孔(734~933 m)榴辉岩和片麻岩元素及 Sr-Nd 同位素地球化学研究. 岩石学报, 21(2): 325~338.
- Ayers J C, Watson E B. 1993. Rutile solubility in supercritical aqueous fluids and the high P - T mobility of elements in concentrates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 114: 321~330.
- Carswell D A, Wilson R N, Zhai M G. 1996. Ultra-high pressure aluminous titanites in carbonate-bearing eclogites at Shuanghe in Dabieshan, central China. *Mineral. Mag.*, 60: 361~371.
- Enami M, Suzuki K, Liou J G, Bird D K. 1993. Al-Fe³⁺ and F-OH substitutions in titanite and constraints on their P - T dependence. *Eur. J. Mineral.*, 5: 219~231.
- Fan H. 1997. Geological characters of rutile ore deposits in Donghai and comprehensive uses. *Geol. Chem. Minerals*, 19: 263~264 (in Chinese with English abstract).
- Force E R. 1991. Geology of titanium mineral deposits. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 259: 3~14.
- Gu L X, Du J G, Zhai J P, Zhao C H, Fan J G, Zhang W L. 2002. Eclogites of the Dabie reton; retrograde metamorphism and fluid evolution. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 76(2): 166~182.
- Huang J P, Ma D S, Liu C, Wang H. 2002. Rutile deposit in eclogite of ultra-high pressure metamorphic belt in the Northeast of Jiangsu Province and ore genesis. *J. Nanjing Univ. (Nat. Sci.)*, 38: 512~524 (in Chinese with English abstract).
- Huang J, Ma D S, Liu C, Wang C L. 2003. Character and origin of rutile deposit in eclogite in Xiaojiao, Xinyi, Jiangsu Province. *Geosci.*, 17: 435~443 (in Chinese with English abstract).
- Liou J G, Banno S, Ernst W G. 1995. Ultrahigh-pressure metamorphism and tectonics. *Island Arc*, 4: 233~239.
- Liou J G, Zhang R Y, Jahn B M. 1997. Petrology, geochemistry and isotope data on a ultrahigh-pressure jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie mountains, east-central China. *Lithos*, 41: 59~78.
- Liu F L, Xu Z Q, Xue H M, Meng F C. 2005. Ultrahigh-pressure mineral inclusions preserved in zircons separated from eclogite and its country-rocks in the main drill hole of Chinese Continental Scientific Drilling Project (0~4500 m). *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 277~292 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Zhang Z M, Lee C T, Gao S, Zong K Q. 2005. Decoupled high-Ti from low Nb (Zr) of eclogites from CCSD; implications for magnetite fractional crystallization in basalt chamber. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 339~346 (in Chinese with English abstract).
- Neumann E R. 1976. Two refinements for the calculation of structural formulae for pyroxenes and amphiboles. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 56: 1~6.
- Ni P, Zhu X, Wang R C, Shen K, Zhang Z M, Qiu J S, Huang J P. 2006. Fluid characterization of titanium ore formation in Donghai ultrahigh-pressure eclogites (CCSD, eastern China): Direct information from infrared microthermometric study of fluid inclusions in rutile. *Geol. Soc. Am. Bull.* (submitted).
- Prouteau G, Scaillet B, Pichavant M, Maury R C. 1999. Fluid-present melting of ocean crust in subduction zones. *Geology*, 27: 1111~1114.
- Qiu J S, Wang R C, Jiang S Y, Hu J, Zhang X L, Ni P. 2006. Geochemical comparison between high-Ti and low-Ti eclogites from the main hole of the Chinese Continental Scientific Drill Project and its implications for rutile mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 22(7): 1875~1882 (in Chinese with English abstract).
- Rapp R P, Watson E B. 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8~32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. *J. Petrol.*, 36: 891~931.
- Shen K, Zhang Z M, Huang T L, Zhao X D. 2006. Study of fluid inclusions in zircons of UHP metamorphic rocks from the main drillhole of the Chinese Continental Scientific Drilling Project (CCSD). *Acta Petrologica Sinica*, 22(7): 1975~1984 (in Chinese with English abstract).
- Sheng Y M, Xia Q K, Wang R C, Chen X M, Yu H M, Yang X Z. 2004. Water in clinopyroxenes from eclogites of Bixiling and Huangzheng, Dabieshan and geodynamic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 20: 1133~1140 (in Chinese with English abstract).
- Spear F S. 1993. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Washington, D. C.: Mineralogical Society of America, 799.
- Tropper P, Manning C E. 2005. Very low solubility of rutile in H₂O at high pressure and temperature, and its implications for Ti mobility in subduction zones. *Am. Mineral.*, 90(2~3): 502~505.
- Wallis S, Enami M, Banno S. 1999. The Sulu UHP terrane: A review of the petrology and structural geology. *Internat. Geol. Rev.*, 41(10): 906~920.
- Wang R C, Wang S, Qiu J S, Ni P. 2005. Rutile in the UHP eclogites from the CCSD main drillhole (Donghai, eastern China): Trace-element geochemistry and metallogenetic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 465~474 (in Chinese with English abstract).
- Wang S, Wang R C, Qiu J S, Ni P, Yu J J. 2006. Mineral inclusions in rutiles from the Sulu UHP eclogites (CCSD, main hole, Donghai). *Acta Petrologica Mineralogica*, 25(1): 61~70 (in Chinese with English abstract).
- Xia Q K. 2005. Water in the deep subducted continental plate: message from NAMs. *Bull. Mineral. Petrol. Geochem.*, 24: 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Xia Q K, Sheng Y M, Yang X Z, Yu H M. 2005. Heterogeneity of water in garnets from UHP eclogites, eastern Dabieshan, China. *Chem Geol.*, 224: 237~246.

- Xu J, Chen Y C, Wang D H, Yu J J, Li C J, Fu X J, Chen Z Y. 2004. Titanium mineralization in the ultrahigh-pressure metamorphic rocks from Chinese Continental Scientific Drilling 100~2000 m main hole. *Acta Petrologica Sinica*, 20: 119~126 (in Chinese with English abstract).
- Xu S K, Zhou X X, Xi G Q. 2005. Some questions of high-pressure and super high pressure metamorphic ore formation of rutile. *Geol. Chem. Minerals*, 27: 6~14 (in Chinese with English abstract).
- Xu Z Q. 2004. The scientific goals and investigation progresses of the Chinese Scientific Drilling Project. *Acta Petrologica Sinica*, 20 (1): 1~8 (in Chinese with English abstract).
- Yang T N, Xu Z Q, Chen F Y. 2003. Transformation from the Donghai eclogite to amphibolite in the Southern Sulu UHPM terrane. *Acta Geologica Sinica*, 77: 510~521 (in Chinese with English abstract).
- Zack T, Kronz A, Foley S F, Rivers T. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chem. Geol.*, 184: 97~122.
- Zack T, Moraes R, Kronz A. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148: 471~488.
- Zhang R Y, Zhai S M, Fei Y W, Liou J G. 2003. Titanium solubility in coexisting garnet and clinopyroxene at very high pressure: the significance of exsolved rutile in garnet. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 216: 591~601.
- Zhang Z M, Zhang J F, You Z D, Shen K. 2005. Ultrahigh-pressure metamorphic P-T-t path of the Sulu orogenic belt, eastern central China. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 257~270 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z M, Zhao X D, Shen K, Shi C. 2006. Fluid-rock interactions during the UHP metamorphism: constraints from the petrology, oxygen isotope and fluid inclusion studies of the Sulu UHP metamorphic rocks. *Acta Petrologica Sinica*, 22(7): 1985~1998 (in Chinese with English abstract).
- Zhao X D, Zhang Z M. 2006. Study of hydroxyl content of omphacite in UHP-eclogites from the main hole of Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Acta Petrologica Sinica*, 22(7): 2039~2050 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Z F, Zheng Y F, Chen B, Wu Y B. 2005. A geochemical study of element and Sr-Nd isotopes for eclogite and gneiss from CCSD core 734 to 933 m. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 325~338 (in Chinese with English abstract).

Titanium Mineralization in Sulu Ultrahigh-Pressure Eclogites: Mineralization at the Convergent Boundary between North China Plate and Yangtze Plate

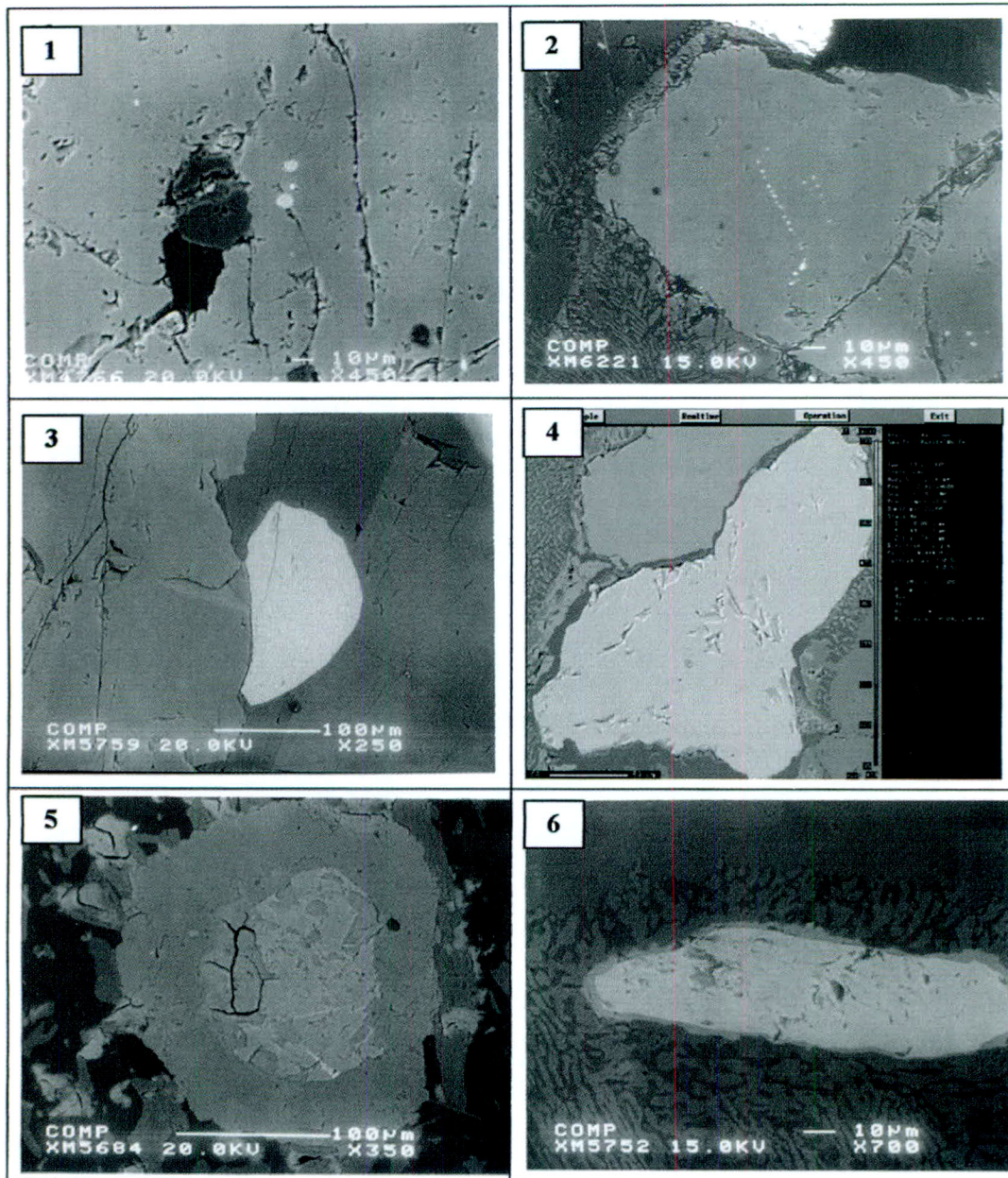
WANG Rucheng, QIU Jiansheng, NI Pei, WANG Shuo, HU Jian, ZHU Xia

State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093

Abstract

Eclogite-type titanium mineralization is one of important source of titanium. Titanium mineralization in Sulu UHP eclogites is dominated by rutile-type deposit, where rutile occurs mainly as inclusions in metamorphic minerals, intergranular crystals or veinlets. Ti-rich garnet is the primary phase of exsolution of rutile inclusions. Petrochemical characterization indicates that rutile mineralization is favorably related to Ti-high eclogites, which originated from Ti-rich basic rocks. Study using infrared microtechnique reveals three types of fluid inclusions in rutile: I -type aqueous inclusions, II -type CO₂-H₂O inclusions and III -type CH₄ inclusions. Primary and pseudosecondary type I inclusions, as well as II -type fluid inclusions, having a range of pressure between 0.6 and 1.3 GPa, were trapped during the amphibolite-facies retrogression stage of eclogites, suggesting that fluids related to rutile mineralization originated from water released during retrograded metamorphism of eclogites. Sulu UHP eclogites are products of collision between South and North blocks. Subduction-exhumation of volumetrically continental materials gave rise to formation of diverse UHP metamorphic rocks, and simultaneously titanium mineralization with rutile as principle ore mineral. In combining mineralogy, petrology and geochemistry, it is suggested that titanium mineralization at the convergent boundary between North China plate and Yangtze plate took place in four stages: primary titanium enrichment in protoliths of eclogites, titanium mineralization during subduction of continental materials, titanium mineralization during exhumation of subducted materials, and rutile mineralization in fluid-rich environments.

Key words: rutile; titanium mineralization; Sulu ultrahigh-pressure eclogites; mineralization model



1. 石榴子石中的金红石包裹体。
2. 石榴子石中定向排列的金红石包裹体。
3. 晶间金红石。

4. 退变质带中的金红石。
- 5、6. 金红石的退变质榴石边。