

辽北太古宙变质岩中的振荡型 矿物环带及意义

吴福元 林强

(长春地质学院, 长春 130061)

主题词 自组织 非平衡 振荡环带 变质作用 辽北

提 要 对辽北太古宙层状变质岩系中石榴石、黑云母的成分分析发现,其中存在明显的振荡型矿物环带。对其形成机理的研究表明,这是矿物在结晶过程中由于偏离理想状态而形成的一种非平衡态自组织现象,即耗散结构。矿物内部成分的振荡性并不是由于外界条件的周期变化所造成的,而是体系内部固有属性的反映。这种认识对研究变质作用的动力学过程具有重要的借鉴意义,文中还就这种振荡性矿物环带在变质作用研究中的意义作了进一步的阐述。

辽北位于华北地台北缘东段,是我国太古宙变质岩系广泛发育的地区,区内分布着大面积的花岗岩类以及其中零散分布的大小不等的上地壳岩系。70年代以来,有关单位对本区的变质作用进行了多方面研究^[1],就有关变质作用的分期及变质作用的程度取得了一些新的认识^[2]。本文就该区太古宙变质岩系中韵律型矿物环带的特点及其成因作一初步探讨,并阐述它在变质作用动力学研究中的意义。

1 样品概述及振荡型矿物环带特征

样品采自辽北树基沟地区,为出露于层状变质岩中的石榴黑云斜长片麻岩类。主要矿物组成为石榴石(5%)+黑云母(10%)+石英(25%)+斜长石(60%),细粒斑状变晶结构,斑晶由石榴石组成,基质为细粒粒状变晶结构,片麻状构造。

石榴石 粒度较大,多在2 mm左右,少数仅为1 mm左右,组成岩石的变斑晶,晶体内部含有小颗粒的石英、黑云母等矿物包裹体。

黑云母 粒度0.3—0.5 mm为主,片状定向排列明显,褐色,表面无蚀变。

石英 粒状,粒度0.3 mm左右,与斜长石构成典型的变晶结构。

斜长石 板状—短柱状,粒度0.5—1 mm不等,发育有清晰的聚片双晶,内部无环带,属更长石。

除上述主要造岩矿物外,还存在微量的副矿物。

从显微镜下看,岩石具典型的变晶结构,反映各组成矿物是在变质作用过程中结晶

的。

在镜下,选取一粒度较小(约1.2 mm)的石榴石以及与之相邻的无蚀变的黑云母,在能谱仪下按等距离布点进行成分测定,结果发现石榴石、黑云母均显示明显的成分环带。

石榴石 所分析的石榴石粒度较大,选取其大小的三分之二区域进行成分测定,63个点的成分数据表明,其Si、Al、Fe、Mg、Ti等离子的变化很有规律,构成一种振荡型(又称韵律型)的环状成分变化,共存在七个环带区。图1a给出镁铁比值变化的环带特点,所有测点的镁铁比值在频率分布图上显示双峰态的特点(图1b),比值主要集中在0.26—0.27和0.29—0.30两个区域,每一环带的镁铁比值如表1所表。

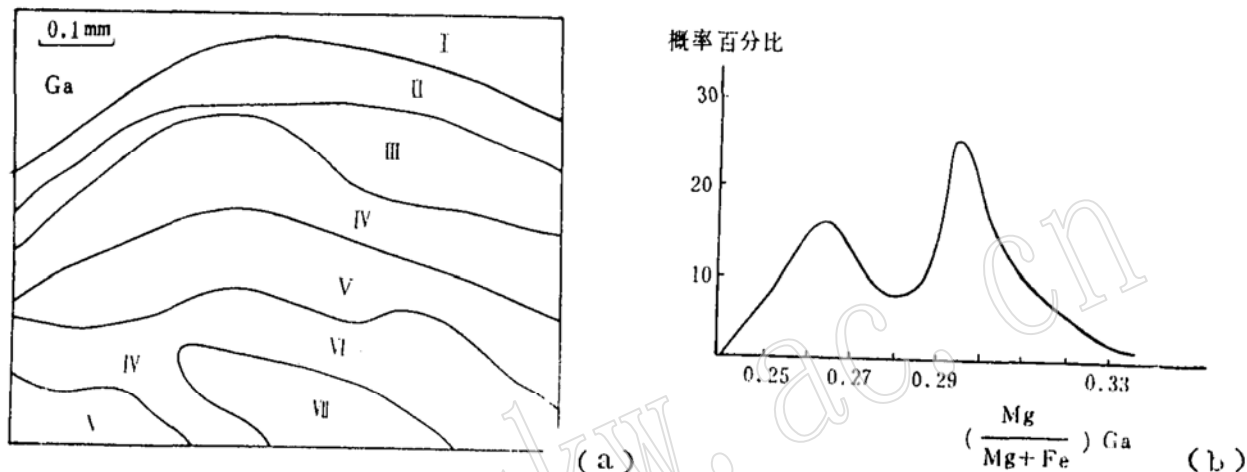


图1 石榴石的振荡型矿物环带及镁铁比值的概率分布
Fig. 1 Oscillatory zoning and $Mg/(Mg+Fe)$ ratios in garnet

表1 石榴石、黑云母振荡型环带的镁铁比值

Table 1 $Mg/(Mg+Fe)$ ratios in different oscillatory zones of garnet and biotite

矿物	环带序号	I	II	III	IV	V	VI	VII
石榴石		0.305	0.265	0.302	0.267	0.305	0.266	0.299
黑云母		0.574	0.608	0.577	0.611	0.578		

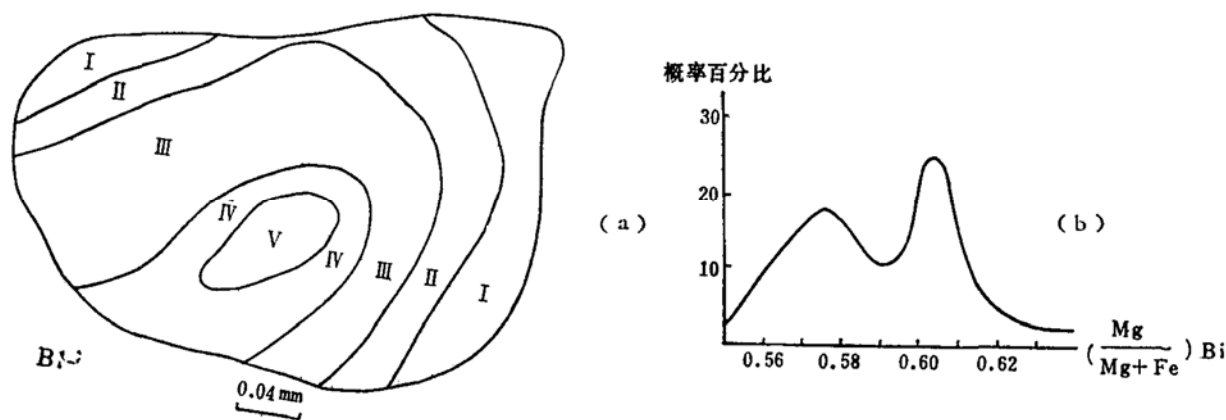


图2 黑云母的振荡型环带及镁铁比值的概率分布
Fig. 2 Oscillatory zoning and $Mg/(Mg+Fe)$ ratios in biotite

黑云母 45个点的成份分析表明, Si、Al、Fe、Mg 等离子的浓度也具有振荡性变化的特点。图 2a 给出镁铁比值的分布环带。在该图上, 镁铁比值共组成五个韵律环带, 所有点的镁铁比值分布也显示双峰式分布的特点 (图 2b), 其峰值分别为 0.57—0.58 和 0.60—0.61。每一环带的镁铁比值如表 1 所示。

从上述两种矿物的镁铁比值来看, 由内向外, 镁铁比值呈现振荡性重复出现的规律, 即构成 ABABAB 式的变化, 环带本身并不受周围矿物的控制。

2 振荡性矿物环带的形成机制及形成过程分析

上述矿物韵律性成分变化的特点反映它们是在非平衡条件下形成的^[3,4], 扩散作用明显不能解释它的这种分布特点。因此, 结晶生长可能是导致这种成分振荡的主要原因。一般说来, 晶体在生长过程中存在三种效应, 即界面反应、扩散和热传导, 矿物的生长需要通过扩散作用把生长物质输运到生长界面, 然后在热流作用下经化学反应而成。因此, 晶体的生长可分为三个过程, 即反应控制生长, 扩散控制生长和热流控制生长, 第三种方式对晶体生长的影响较小, 而前两者才是晶体生长的主导控制因素。

下面以石榴石为例, 从界面反应动力学和扩散动力学两个阶段来分析这种环带产生的原因。

2.1 界面反应动力学

石榴石在生长过程中的基本组成单元是离子团 $\text{Mg}(\text{Fe} \cdot \text{Mn})\text{O}$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 , 它们按一定比例结合形成镁铝榴石 (A, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)、铁铝榴石 (B, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) 和锰铝榴石 (C, $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)。这三种端员矿物在晶面上的结晶附着速率 (V_i) 取决于临近结晶矿物界面处的周围岩石体系中组分的浓度 (C_i)。设变质矿物在生长过程中其临近结晶界面处的周围岩石体系中具有均匀的成分组成, 则:

$$\begin{aligned} V_A &= k_A^1 C_A \\ V_B &= k_B^1 C_B \\ V_C &= k_C^1 C_C \end{aligned} \quad (1)$$

k_i^1 为比例常数, C_i 为端员组分在临近界面处的岩石中的浓度, 这种浓度值的大小与它们在岩石中的含量 (x_i^s) 成正比。因有:

$$\begin{aligned} V_A &= k_A x_A^s \\ V_B &= k_B x_B^s \\ V_C &= k_C x_C^s \end{aligned} \quad (2)$$

式中 k_i 为结晶速率常数, x_i^s 为端员组份在临近结晶矿物界面处的摩尔浓度。但方程 (2) 是理想固溶体所具有的速率—浓度 (含量) 表达形式, 其不同分子间的相互交换能为零 (称理想状态); 在天然岩石体系中, 结晶矿物的各分子间的交换能为非零, 由此产生对理想状态的偏离, 称非理想状态。对这种非理想体系, 常用活度 (a_i) 代替浓度。因此, (2) 式变为:

$$\begin{aligned} V_A &= k_A a_A = k_A \gamma_A x_A^s \\ V_B &= k_B a_B = k_B \gamma_B x_B^s \end{aligned} \quad (3)$$

$$V_C = k_C a_C = k_C r_C x_C^s$$

r_i 为组分 i 的活度系数 ($a_i = r_i x_i$)。根据目前的研究结果^[5], 一般可用正规溶液模型来描述常见的大量非理想性的固溶体, 因此有:

$$\begin{aligned} RT \ln r_A &= f_B^2 w_{AB} + f_C^2 w_{AC} + f_B f_C (w_{AB} + w_{AC} - w_{BC}) \\ RT \ln r_B &= f_A^2 w_{AB} + f_C^2 w_{BC} + f_A f_C (w_{AB} + w_{BC} - w_{AC}) \end{aligned} \quad (4)$$

式中: r_i 为活度系数; f_i 为结晶的薄层中端员组分的摩尔分数; w_{ij} 为 i 、 j 两种组分的非零交换能或热效应, 其负值越大 (放热), 表明它对理想状态的偏离越大, 即 w_{ij} 为表征组分偏离理想状态的一个非理想参数。

由于 f_C 值较小, 其值可忽略不计, 此时, (4) 式可简写为:

$$RT \ln r_A = f_B^2 w_{AB} \quad (5)$$

$$RT \ln r_B = f_A^2 w_{AB}$$

或

$$\begin{aligned} r_A &= e^{-\frac{w_{AB}}{RT} f_B^2} \\ r_B &= e^{-\frac{w_{AB}}{RT} f_A^2} \end{aligned} \quad (6)$$

如果晶体在结晶的薄层内各端员组分的摩尔分数变化不大, 则结晶晶面中 A 的摩尔百分比 f 可近似写作:

$$f = \frac{V_A}{V_A + V_B + V_C} = \frac{1}{1 + \frac{V_B}{V_A} + \frac{V_C}{V_A}} = \frac{1}{1 + \frac{V_B}{V_A}} = \frac{1}{1 + \frac{k_B r_B x_B^s}{k_A r_A x_A^s}} \quad (7)$$

由于

$$x_B^s = 1 - x_A^s, \quad (8)$$

而

$$\frac{r_B}{r_A} = e^{-\frac{w_{AB}}{RT} f_A^2 + \frac{w_{AB}}{RT} f_B^2} \quad (9)$$

$$f = f_A = 1 - f_B \quad (10)$$

并令

$$\frac{k_B x_B^s}{k_A x_A^s} = \frac{k_B (1 - x_A^s)}{k_A x_A^s} = K \quad (11)$$

将上述各式代入式 (7), 则有:

$$f = \frac{1}{1 + K \exp\left[-\frac{w_{AB}}{RT} (1 - 2f)\right]} \quad (12)$$

f 为 A (镁铝榴石) 端员组分在结晶物中的摩尔百分比。式 (12) 反映 f 与临近结晶界面处的岩石中的端员组分 A 的浓度 (x_A^s 或 K) 之间呈现高度的非线性特征。用常规的数学方法不能对式 (12) 精确求解, 数值模拟分析结果表明:

(i) 当 $\frac{w}{RT} \geq -2$ 时, f 有单个解;

(ii) 当 $\frac{w}{RT} < -2$ 时, 在一定的 K 值取值范围内, f 有三个解, 即体系呈现多重定态

(图 3)。

2.2 组分的扩散与振荡环带的形成

对方程(12)的分析表明,当 $\frac{w}{RT} < -2$ 时,在一定的 K 值取值范围内,晶面可出现多重定态。产生这种现象的主要原因是 w 值强烈地偏离了理想状态,其偏离理想状态的程度越大(w 的负值越大, $\frac{w}{RT}$ 值越小),产生这种晶面多重定态的可能性也就越大。而 K 值的主要控制因素是 x_A^s ,即临近结晶界面的岩石薄层体系中端员组分A的浓度,它明显受控于组分A扩散的速度。若组分A扩散速度很快, x_A^s 在结晶过程中的变化就较小,但对于近固态的变质岩体系来说,晶体生长过程中的组分扩散相对较慢,由此增加了出现多重定态的可能性。

设镁铝榴石A的空间平均浓度为 f_0 (图3),当某一时刻晶体表面薄层中A的浓度低于 f_0 时,A被晶体表面反推而在界面前方累积起来,这样它在紧随界面层的薄层岩石体系中的浓度越来越高(x_A^s 增大),于是晶体表面状态沿分支①向上移动(图3),在Q点,相应的晶体表面状态会突然从分支①跳跃到分支②(QP段是不稳定的);在分支②, $f > f_0$,组分A优先进入生长着的晶体,致使结晶界面前方的薄层岩石中发生A的欠缺,于是晶体状态沿分支②逐渐下降(x_A^s 减小),此后体系又从分支②突然跳回到分支①,上述过程反复进行,便形成生长晶体的振荡型环带。

如果将黑云母看作是由铁云母(A)和金云母(B)组成的固溶体系列,运用上述同样的分析方法,便可导致同样的结论,此处不赘述。

因此,振荡性矿物环带是矿物本身对非理想状态的偏离而造成的,它并不是由于外界环境条件周期变化而造成的,由于晶体生长速率与组分扩散速率之间的相互竞争,导致结晶矿物的晶面多重定态,如以镁铁比值不同的组分自动组织起来发生结晶,即自组织(self-organization)^[6]。考虑矿物结晶是一个不可逆的过程,体系始终处于非平衡状态,因此,振荡性矿物环带可看作是由非理想性和非平衡性联合作用所产生的一种耗散结构(dissipative structure)。

3 变质岩中振荡型矿物环带的研究意义

有关矿物振荡型环带的成因研究在本世纪初就已开始^[7],特别是对火成岩中斜长石、辉石等振荡环带的研究很多,均认为矿物成分的振荡变化是由于外界条件的周期性变化所致,并不是自身内部固有性质的反映。近几年发展起来的非平衡非线性热力学理论认为,矿物成分的振荡性周期变化可能是晶体在远离平衡情形下形成的一种宏观有序结构^[6,8,9]。上述观

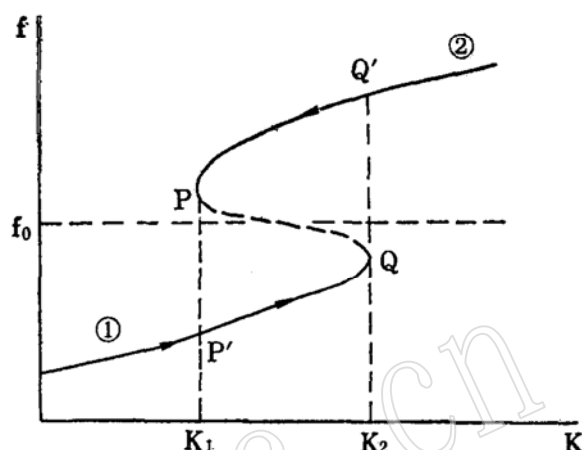


图3 方程(12)的晶面多重定态
Fig. 3 Multiple steady state of crystal faces in equation (12)

点突破了传统理论在解释众多成分韵律上的困难,为岩浆作用过程中晶体生长动力学的研究提供了新的途径。在变质岩石中,有关矿物环带的研究虽然在60年代就已开始,但有关振荡性矿物环带的研究相对较少。因此,对它的研究必将丰富变质作用动力学和成因矿物学的研究内容。

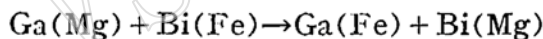
1. 由前述的理论分析可以看出,石榴石、黑云母振荡性成分环带产生的原因是矿物对理想状态的偏离,是非理想性与非平衡性相互作用的结果。天然岩石体系中的类质同象矿物都是偏离理想状态的,这就向我们提出了一个现实的问题,天然变质岩石中的变质矿物是否都是理想状态下平衡结晶作用的结果。在平衡态或近平衡态,岩石体系中的矿物成分变化较小,当物化条件发生变化时,矿物成分发生相应变化,但不会出现振荡式的突变性成分变异。晶体的生长明显是一个不可逆过程,晶体对理想状态的偏离将其推向远离平衡的体系^[10]。而我们在进行变质作用研究的过程中,对矿物的非理想性、形成过程的非平衡性考虑较少。

2. 目前在进行变质作用强度的研究当中,多利用矿物对来进行计算或投影,这种做法看来值得商榷。首先,矿物对平衡共生的标志并不明确,它与近平衡或远离平衡的定态(稳态)并无严格的区别;同时,温压计本身还存在这样或那样的问题。在辽北地区,如果以上述石榴石、黑云母做温压计^[11],则可有如下计算方法:

(1) 石榴石、黑云母同时结束结晶,即将环带由外向里逐一配对,所得的温压条件如表2所示。结晶的温压条件分别为 670℃/0.8 GPa 和 790℃/0.6 GPa,即矿物在结晶过程中,其结晶条件作周期性交替变化。

(2) 设石榴石、黑云母同时开始结晶,所得结果与上类似。

(3) 根据石榴石、黑云母温压计的原理^[12],



即根据质量平衡,结晶的石榴石镁质越高,则晶出的黑云母的镁质越低,这样,上述环带错位配对,结果如表2。其结晶的条件仍作周期性变化,但变化的幅度较小。

因此,运用上述方法可知,石榴石、黑云母在结晶过程中其结晶条件是变化的。但理论分析并没有这一变化,因此,在非平衡态,矿物对温压计是失效的。

表2 石榴石—黑云母温压计计算结果

Table 2 *P—T* conditions of different coupled zones according to Ga-Bi thermobarometer

	石榴石	I	II	III	IV	V	VI	VII
方法1	黑云母	I	II	III	IV	V		
	温度(℃)	790	670	790	670	790		
	压力(GPa)	0.60	0.78	0.58	0.73	0.60		
方法2	黑云母			I	II	III	IV	V
	温度(℃)			790	670	790	670	790
	压力(GPa)			0.60	0.78	0.58	0.78	0.60
方法3	黑云母		I	II	III	IV	V	
	温度(℃)		700	730	700	730	700	
	压力(GPa)		0.75	0.70	0.75	0.70	0.75	

由于没有考虑上述情况,有人据温压计计算的结果认为辽北存在两期变质或两种程度的变质,更有甚者,在一个石榴石颗粒上根据不同的镁铁比值得出两期变质存在的论断。

3. 近几年来,变质作用演化问题的研究取得了令人瞩目的进展^[13],目前多用两种方法来进行这方面的研究。其一就是通过热模拟来获得 PTt 轨迹^[14],这方面由于工作难度较大,开展得不很普及;其二就是利用共生矿物组合或矿物环带来获得温压值,进而获得 PTt 轨迹^[15,16]。现在看来,这种做法不尽合理,其关键在于这些矿物对或矿物环带应是理想固溶体在平衡条件下形成的,如果不是,所得出的轨迹就失去了成立的基础,而目前大多数文献对这个前提没有作充分的讨论。

辽北太古宙变质岩石中振荡性矿物环带的发现丰富了变质地质学研究的内容。在华北地台的冀东、内蒙等地的太古宙变质岩石中,近年来也有类似的发现,这可能是华北地台有别于其它太古宙地区的一个重要因素,它向我们提出了一系列理论与实际问题,甚至将改变某些传统的认识,从而把动力学真正引入变质地质学的研究中。

工作中得到贺义兴副教授的指导与帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- 1 张秋生.辽东半岛早期地壳与矿床.北京:地质出版社,1988.
- 2 赵印香,崔文元.辽宁清源地区太古宙变质杂岩的矿物学和结晶的温压条件.长春地质学院学报(变质地质学专辑),1987, 191—204.
- 3 Loomis T P. Compositional zoning of crystals: A record of growth and reaction history. In: Kinetics and equilibrium in mineral reactions, ed. by S K Saxena, 1983, 1—60.
- 4 Tracy R J. Compositional zoning and inclusion in metamorphic minerals. In: Characterisation of metamorphism through mineral equilibria, ed. by J M Ferry, 1986, 355—397.
- 5 Wood B L and Fraser D G. Elementary thermodynamics for geologists. Oxford University Press, 1978.
- 6 李如生.岩浆岩中矿物组分分布的有序现象和耗散结构.矿物学报, 1984, (4): 303—310.
- 7 Jackson E D. Further effects of fractional resorption. In: The evolution of the igneous rocks, ed. by H. S. Yoder, JR. 1980, 423—438.
- 8 Haase C S, Chadam J and Ortoleva P. Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. Science, 1980, 209: 272—274.
- 9 王江海、吴金平.斜长石振荡环带成因的动力学模型.地质科技情报, 1990, 9 (2): 51—57.
- 10 Nicolis G and Prigogine I. Self-organization in nonequilibrium systems. Wiley-Interscience, New York, 1977.
- 11 靳是琴、李鸿超.成因矿物学概论(上册).吉林大学出版社, 1984.
- 12 Perchuk L L and Lavrent'eva, Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In: Kinetics and equilibrium in mineral reactions, ed. by S. K. Saxena, 1983, 199—239.
- 13 Daly J S, Cliff R A and Yardley B W (eds.). Evolution of metamorphic belts. Geol. Soc. Spec. Publ. 1989, (43).
- 14 England P C and Thompson A B. Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism. I: Heat transfer during the evolution of regions of thickened continental crust. J. Petrol. 1984, 25, 894—928.
- 15 Spear F S and Selverston J. Quantitative $P-T$ paths from zoned minerals: Theory and tectonic appli-

cation. Contrib. Mineral. Petrol. 1983, 83: 348—357.

- 16 Tribouste C and Audren C. Controls on P — T — t deformation paths from zoned minerals; Amphibole zonation during progressive metamorphism of basic rocks (Estuary of the River Vilaine, South Brittany, France). J. Metamorphic Geol. 1988, 6: 117—134.

Oscillatory Zoning in Minerals from Metamorphic Rocks of Northern Liaoning and Its Significance

Wu Fuyuan Lin Qiang

(Changchun College of Geology, Changchun 130061)

Key words: self—organization; nonequilibrium; oscillatory zoning; metamorphism; northern Liaoning

Abstract

A study of garnet and biotite from Archean stratified metamorphic rocks in northern Liaoning shows that these two minerals exhibit oscillatory zoning in chemical composition, especially in the ratio of Mg to Mg+Fe. An investigation into their growth process reveals that such zoning is a nonequilibrium self—organization or dissipative structure formed as a result of a nonideal state of these minerals during Archean metamorphism. The oscillatory variation in chemical composition of minerals is an intrinsic characteristic of the petrochemical system under nonequilibrium conditions instead of resulting from periodic changes in such external conditions as temperature and pressure.

In addition, the significance of oscillatory zoning in minerals in the study of metamorphism is discussed in detail in this paper.