

文章编号: 1007-3701(2002)03-0044-06

西华山花岗岩中的碳质物

曾贻善¹ 朱永峰¹ 刘家齐²

(1. 北京大学地质学系, 北京 100871; 2. 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 为了验证 S 型花岗岩中存在有机质残余的可能性, 利用分离沉积岩中干酪根的酸溶法处理赣南西华山的花岗岩样品。酸不溶残渣的光学显微镜、X 射线衍射分析和扫描电子显微镜鉴定表明, 不溶残渣中有少量黑色含碳的物质。激光拉曼探针和显微富利叶变换红外光谱研究显示, 残渣中含碳的物质是成分和结构不均匀的碳质物(carbonaceous matter)。西华山花岗岩中含有碳质物意味着该花岗岩浆源于沉积物, 而且结晶温度比较低、压力较高, 这与地质地球化学研究成果吻合。

关键词: S 型花岗岩; 碳质物; 西华山

中图分类号: P588.12

文献标识码: A

通常按照埋藏深度将沉积物的演化过程分为成岩阶段和变质阶段。成岩阶段沉积物中有机质的演化是石油地球化学的研究内容, 其重点是探讨生物体——干酪根转化以及干酪根通过热降解产生碳氢化合物(石油和天然气)的规律。随着埋藏深度增加和时间延长, 在沉积物变质的同时, 伴随杂原子(H, N, O 和 S 等)的散逸, 有机质残余的纯度和结晶程度增加, 并逐渐转化为碳质物(carbonaceous matter), 最后变为结晶的石墨。碳质物是变质的沉积岩中常见的组分, 变质岩中碳质物的化学成分和结构状态研究十分重要, 因为其中碳质物的石墨化是不可逆过程, 碳质物石墨化的程度可能是岩石曾达到的最高变质级的指示剂^[1]。不同的学者^[2~9]对碳质物的描述不尽相同, 但可以归纳出两点共同之处: (1) 碳质物分散于变质岩石当中, 是原始沉积物中有机物质热降解的残余物质; (2) 碳质物的化学成分、结晶程度和结构状态介于高成熟的干酪根和石墨之间, 变化范围很宽, 但是碳质物尚未转化为结晶石墨。

在地下深处, 沉积物在高温高压的条件下将转变为变质岩, 而且随着温度和压力增高, 变质程度也增加。例如, 温度和压力为 480~700℃ 和 450~800 MPa 时产生闪石岩相的变质岩^[10], 温度和压力更高时则生成麻粒岩相的岩石。要注意的是, 在特定的构造条件下沉积物可能在高温高压下部分熔融、产生花岗岩浆, 最后结晶成为所谓的 S 型花岗岩^[11]。虽然产生 S 型花岗岩的地质环境和物理化学条件均与区域变质和接触变质作用不同, 但是 S 型花岗岩的形成温度和压力与闪石岩相的温度和压力相当。沉积岩转化为花岗岩的过程中有机质的命运是地体碳循环研究的一个薄弱环节。Sugasaki 和 Mimura^[12]曾经报道在日本 Ohsumi 花岗岩(S 型)中检测出碳氢化合物, 并认为这是再生的生物成因地幔碳氢化合物。但是在文献中尚未见 S 型花岗岩中有碳质物的报道。本研究的目的是以西华山花岗岩为例检验 S 型花岗岩中存在碳质物的可能性。

1 花岗岩的地质地球化学

已有大量的有关华南地区花岗岩的专著和论文(例如文献[13~18]), 尽管不同学者对该地区花岗岩

收稿日期: 2002-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(49673193 和 40073205)。

作者简介: 曾贻善(1938—), 男(汉族), 教授, 博导, 从事实验地球化学和矿床地球化学方面的研究工作。

的成因和演化有不同的认识,但是一般认为南岭地区的钨、锡、铌-钽和稀土元素矿化与燕山期 S 型花岗岩浆活动有关,西华山岩体是这种花岗岩的代表。

西华山花岗岩体与围岩界限清楚,周围的寒武系地层(页岩和杂砂岩)已强烈变质,形成环形的角岩带。该花岗岩可分为两期^[19],第一期以似斑状中粒黑云母花岗岩为代表,第二期以中细粒黑云母花岗岩为代表,岩体边部散布有捕虏体。著名的西华山和荔坪钨矿床分别产于西华山花岗岩体的西南和东北边缘的内接触带中,钨矿化与第二期的中细粒黑云母花岗岩有成因联系。

西华山花岗岩全岩样品的 Rb-Sr 等时线测定表明,其形成年龄为 $(155 \pm 2) \text{Ma}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7169 \pm 0.0014$ ^[20] 和 $(156 \pm 4) \text{Ma}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7186 \pm 0.0008$ ^[21]。全岩样品的氧同位素成分分析表明, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $11.4\% \sim 12.5\%$ ^[22,23], 8 个样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值平均为 $(11.94 \pm 0.30)\%$ ^[24]。该花岗岩的 Sm-Nd 同位素成分测定表明,具有高 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值 $(0.1638 \sim 0.3382)$ 和相对一致的 ϵ 值 $(-10.74 \sim -11.40)$ ^[25]。西华山花岗岩的特点是 Eu 强亏损、富集轻稀土元素和不相容元素,稀土元素和挥发分含量高^[25,26]。这些都表明该岩体是典型的 S 型花岗岩。

西华山花岗岩的形成温度比较低。根据石英-黑云母矿物对 $\delta^{18}\text{O}$ 数据计算的花岗岩结晶温度为 $425 \sim 500^\circ\text{C}$ ^[22] 或 $460 \sim 550^\circ\text{C}$ ^[23]。水热条件下的岩石熔融实验表明^[27],西华山岩体的黑云母花岗岩在压力 100, 200 和 300 MPa 时的熔化开始温度分别为 710, 680 和 655°C 。可以根据花岗岩全岩的锆含量(见文献^[28])和轻稀土元素含量(如文献^[29])以及花岗岩的主元素化学成分估算锆石和独居石的饱和温度。Maruejol^[26]指出,据轻稀土元素计算的饱和温度 $(675 \sim 765^\circ\text{C})$ ^[29] 与据西华山花岗岩锆丰度计算的温度值十分接近。

2 花岗岩中碳质物的分离

本研究所用的新鲜似斑状黑云母花岗岩样品采自西华山钨矿 483 中段(704 穿脉 119 脉附近)。花岗岩由约 34% 石英、29% 钾长石、31% 斜长石和 2% 黑云母以及副矿物(磷钇矿、硅铍钇矿、独居石、磷灰石、锆石、石榴石、白钨矿、黑钨矿、锡石、萤石、电气石、钛铁矿和磁铁矿等)组成。

首先彻底清洗花岗岩块,烘干后用破碎机和盘磨机将样品碎至粒径小于 0.15 mm。按照石油地球化学研究中所用分离沉积岩中干酪根的酸溶法处理花岗岩粉,用 6 mol/L HCl(溶解碳酸盐、氧化物、氢氧化物和部分硫化物)和 HCl+HF 混合酸(溶解硅酸盐),于 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 并搅拌的条件下反复对样品进行酸处理,每次酸处理之后分别用热的去离子水和 HCl 溶液洗涤残余物,处理的花岗岩总量为 2 kg,最后得到约 0.8 mg 的棕色残渣。残渣风干后用氯仿超声清洗两次(每次两小时),清洗过的不溶残渣风干保存。

3 酸不溶残渣中碳质物的鉴定

3.1 光学、X 射线衍射分析和扫描电镜研究

在显微镜下观察残渣制成的薄片,可见少量锆石、电气石、石英和长石及大量难以鉴定的矿物碎片。还见到一些很细的黑色物质,这可能是含碳的物质,但由于残渣总量太少,难以进一步分离黑色物质。

利用 X 射线衍射分析曾鉴定出残渣组分主要是磷钇矿、少量锆石和电气石。由于残渣中黑色物质含量过低, X 射线衍射图上既无结晶石墨的特征衍射峰 $(26^\circ 2\theta)$,也未见碳质物具有的宽而弱的峰,其中心位置在 $26^\circ 2\theta$ 附近^[4]。

利用附 X 射线散射能谱(EDAX)的场发射扫描电子显微镜(AMRAY 1910FE 型)观察喷碳的残渣,并进行成分分析。结果表明,除大量矿物碎片之外,还有少量形状不规则的碎片,这些碎片的 X 射线散射能谱图实际上没有峰,即其组成中不含 Na, Mg, Al, Si, P 以及其他重元素(EDAX 不能检测原子序数低于 10 的元素),这意味着这些碎片是碳质的。

3.2 激光拉曼探针和显微富利叶变换红外光谱研究

为了获取有关碳质碎片的成分和结构状态的信息,利用 RENISHAW-1000 型激光拉曼探针和 Nicolet MAGN-IR 750 型显微富利叶变换红外光谱仪研究了所得残渣(残渣事先在氯仿中进行简单浮选,以便富集黑色含碳物质)。

任意选取两个样品(富集含碳物质的残渣)进行激光拉曼探针分析,分析条件:He-Ne 激光(波长 632.8 nm)、狭缝 50 μm 、功率 1.3 mW。扫描波数范围是 1 000~3 350 cm^{-1} ,其中波数 1 200~1 700 cm^{-1} 和 2 350~3 350 cm^{-1} 两个重要窗口分别与碳质物的一级和二级拉曼散射对应。从前人研究可知,石墨单晶仅在波数 1 575 cm^{-1} 处有一强拉曼散射峰^[30],而据 Wopenka 和 Pasteris^[31]的结果,波数约 1 600 cm^{-1} 的峰是碳质物的一级有序拉曼峰,而位于波数约 1 355 cm^{-1} 处的峰为一级无序拉曼峰。由所得拉曼散射谱图(已进行基线校正)(图 1)可见,在波数 1 600 cm^{-1} 附近有一较宽的峰,1 350 cm^{-1} 处有一弱峰,而在波数 2 350~3 350 cm^{-1} 范围内未见二级拉曼散射峰。Wopenka 和 Pasteris^[31]曾总结前寒武系地层中的干酪根与结晶石墨的拉曼图谱的差异:(1)干酪根的拉曼谱在 2 715 cm^{-1} 处的二级拉曼峰不出现或很弱;(2)干酪根的一级有序峰位置的波数较高,而且一级无序和有序峰强度比值比石墨高;(3)干酪根的一级有序峰比较宽。据此可以判断,残渣中含碳物质的结构状态介于干酪根和石墨之间,要注意的是两样品的拉曼谱并不完全相同。

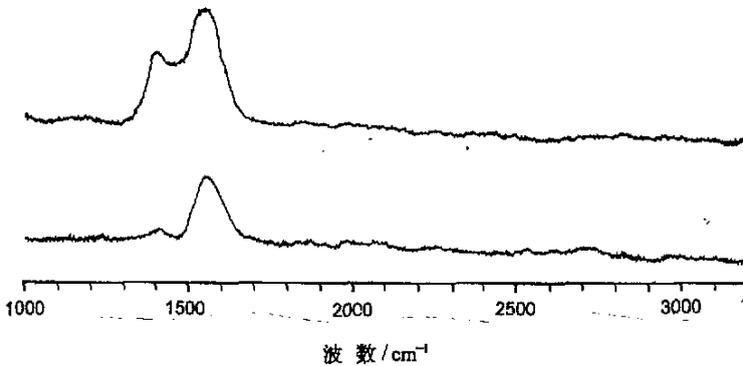


图 1 残渣中含碳物质的拉曼散射谱

Fig.1 Raman scattering spectrum of carbonaceous matter in residue

任意选取 4 个样品进行显微富利叶变换红外光谱分析,分析条件:SbIn 检测器、CaF₂ 分光器、孔径 50~100 μm 、扫描 500 次。扫描波数范围是 700~4 000 cm^{-1} ,所得样品的红外图谱(已进行基线校正)示于图 2。文献[32]描述了不同类型干酪根红外光谱的共同特征,其谱图主要出现下列谱带:2 920,2 850,1 460,1 380 和 720 cm^{-1} (饱和烃的 CH 功能团);3 030,1 600,860,810 和 740 cm^{-1} (芳烃的 CH 功能团);3 400,1 700~1 720,1 050~1 280 cm^{-1} (CO 或 COH 功能团)。图 2 中波数 1 010~1 020 cm^{-1} 处的吸收峰(带肩)最强,这可能代表 C-O 伸缩、磷酸盐的 P-O 或硅酸盐的 Si-O 伸缩,但考虑到显微镜观察和 X 射线衍射分析的结果,这一强峰应指派为 P-O 峰(1 090 cm^{-1})或 Si-O 峰(1 000 cm^{-1}),而图中波数 3 400 cm^{-1} 处的一个宽而不对称的峰是 O-H 伸缩引起的。与前述干酪根的红外光谱对比表明,残渣中有含芳烃、含氧功能团以及脂肪链的物质。要注意的是 4 个样品的红外光谱只是主要特征相同,结合拉曼分析结果可以认为西华山花岗岩中分离出的残渣中含有少量成分和结构都不均匀的碳质物。

4 讨论

迄今地质文献中只有 Robb 等^[33]报道过与 Witwatersrand 含金-铀盆地(南非)相邻的太古代富铝花

岗岩中有结核状干酪根产出,并指出花岗岩和沉积岩中的干酪根与约 2 300 Ma 以前盆地中的一次成油事件有关,轻的碳氢化合物迁移进入沉积地层下伏的花岗岩以及邻近的花岗岩,由于富铀相的存在,辐射作用使碳氢化合物转化成干酪根。这是一种十分特殊的情况。

文献[6]指出,不同地体中的碳质物完全石墨化的温度不同。例如,Landis^[4]根据新英格兰和日本的变沉积岩中的碳质物的 X 射线衍射研究结果推测变质条件下可能在温度高于 400℃ 时形成真正的石墨。Grew^[5]指出, Narragansett 盆地中良好有序的石墨大概是在 660 ~ 690℃ 和 450 ~ 500 MPa 时形成的。Luque 等^[34]根据西班牙 Central Range 板岩中碳质物的 X 射线衍射结果推测完全有序的石墨大约在温度 500℃ 左右出现。

尽管有关结晶石墨形成温度的估计差异较大,不过一般认为花岗岩的形成温度高于或接近上述结晶石墨形成的温度,因此花岗岩中的碳应成结晶石墨存在。有关区域变质作用中碳质物的石墨化机理研究^[1,5,35]表明,石墨化过程受温度和压力、含 O-、H-、S- 和 N- 气体的逸度以及围岩的孔隙度、变质作用的时间、变质流体等因素影响,甚至还受原始有机物和沉积岩岩性的影响。据此本文作者设想原始沉积物中的有机质在 S 型花岗岩形成过程中转化、最终成碳质物残留的模式。造山运动期间,沉积岩层迅速埋入地壳深部,并在高温高压下部分熔融产生花岗岩浆,与此同时原岩中的有机质逐步降解、转化,如果粘稠的花岗岩浆在相对封闭的岩浆房中结晶,有机质转化产生的含 H、O、N、S 等杂原子的气体难以逸出,这将抑制或延缓有机质的降解、转化为碳质物以及碳质物的进一步石墨化,使得少量的碳质物得以最终保存。

前已指出 S 型花岗岩中存在再生生物成因地幔碳氢化合物^[12],另外 Price 等^[36]曾报道某些高温的变质岩中生物成因的碳氢化合物具有很高的热稳定性。因此可以设想西华山花岗岩中也可能存在碳氢化合物。

前已指出 S 型花岗岩中存在再生生物成因地幔碳氢化合物^[12],另外 Price 等^[36]曾报道某些高温的变质岩中生物成因的碳氢化合物具有很高的热稳定性。因此可以设想西华山花岗岩中也可能存在碳氢化合物。

5 结 论

西华山花岗岩中少量碳质物的产出不仅提供了证实其源岩是沉积物的新证据,而且指示该花岗岩体是在较低的温度、较高的压力和相对封闭的条件下结晶的,这与有关西华山花岗岩体地质地球化学研究的成果吻合。S 花岗岩中碳质物的结构状态和成分有可能指示花岗岩形成时的强度参数。

参考文献:

- [1] Wada H, Tomita T, Matsuura K, et al. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphisms, Japan. *Contrib Mineral Petrol*, 1994, 118: 217—228.
- [2] Swain F M, Blumentals A, Prokopovich N. Bituminous and other organic substances in Precambrian of Minnesota. *Bull AAPG*, 1958, 42: 173—189.

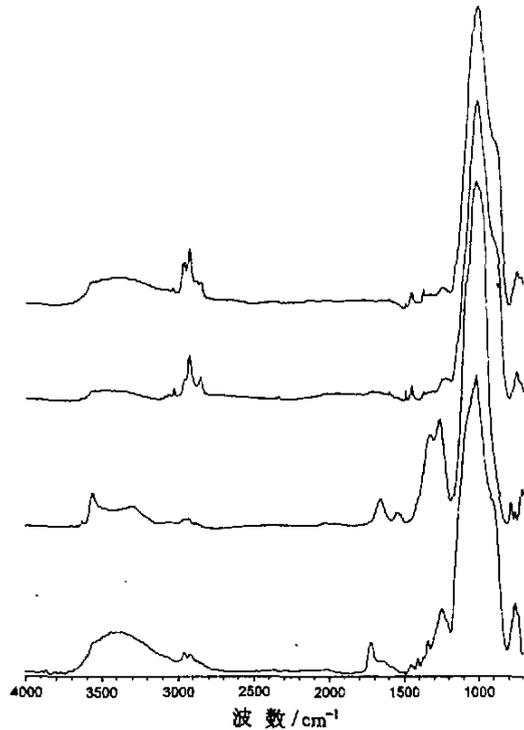


图 2 残渣含碳物质的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of carbonaceous matter in residue

- [3] French B M. Graphitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian iron formation. *Science*, 1964, 146:917—918.
- [4] Landis C A. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib Mineral Petrol*, 1971, 30:34—45.
- [5] Grew E S. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *J Geol*, 1974, 82:50—73.
- [6] Itaya T. Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Lithos*, 1981, 14:215—224.
- [7] Okuyama-Kusunose Y, Itaya T. *Metamorphism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan*. *J Metamorphic Geol*, 1987, 5:121—139.
- [8] Wang G F. Carbonaceous material in the Ryoke metamorphic rocks, Kinki district, Japan. *Lithos*, 1989, 22:305—316.
- [9] Kribek B, Hrabal J, Landais P, et al. The association of poorly ordered graphite, coke and bitumens in greenschist facies rocks of the Ponikla Group, Lúgicum, Czech Republic: the result of graphitization of various types of carbonaceous matter. *J Metamorphic Geol*, 1994, 12:493—503.
- [10] Suk M. *Petrology of metamorphic rocks. Development in Petrology 9. Elsevier Scientific Publishing Comp, Amsterdam*, 1983.
- [11] Chapell B W, Whitem A J R. Two contrasting granite types. *Pacif Geol*, 1974, 8:173—174.
- [12] Sugisaki R, Mimura K. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58:2527—2542.
- [13] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 华南花岗岩类地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1979.
- [14] 莫柱孙. 南岭花岗岩地质学[M]. 北京:地质出版社, 1980.
- [15] 南京大学地质系. 华南不同时代花岗岩类及其成矿关系[M]. 北京:科学出版社, 1981.
- [16] 地质部南岭项目花岗岩专题组. 南岭花岗岩地质及其成因和成矿作用(中华人民共和国地质矿产部地质专报(三), 岩石、矿物、地球化学第10号)[M]. 北京:地质出版社, 1989.
- [17] 徐克勤, 胡受奚, 孙明志, 等. 论花岗岩的成因系列以华南中生代花岗岩为例[J]. *地质学报*, 1983, 57:107—118.
- [18] 王联魁, 朱为方, 张绍立. 华南花岗岩两个成岩成矿系列演化[J]. *地球化学*, 1982, (4):329—338.
- [19] Liu J. The Xihuashan granite and its mineralization. In: Tu G, Xu K and Qiu Y (Eds.). *Petrogenesis and mineralization of granitoids. Proc 1987 Guangzhou International Symposium. Science Press, Beijing*, 1992. 902—911.
- [20] 李亿斗, 盛继福, LeBel L, et al. 西华山花岗岩下地壳起源的证据[J]. *地质学报*, 1986, 60:256—274.
- [21] 李华芹, 刘家齐, 魏林. 热液矿床流体包裹体年代学研究及其地质应用[M]. 北京:地质出版社, 1993.
- [22] 张理刚, 庄龙池, 钱雅倩, 等. 江西西华山—漂塘地区花岗岩及其钨锡矿床的稳定同位素地球化学[A]. 钨矿地质国际讨论会论文集[C]. 北京:地质出版社, 1984. 325—338.
- [23] 张大椿, 黄福生, 郑淑蕙. 钨矿花岗岩的氧碳稳定同位素研究[A]. 见:徐克勤, 涂光焱. 花岗岩地质与成矿关系[C]. 南京:江苏科学技术出版社, 1984. 601—612.
- [24] 穆治国, 黄福生, 陈承业, 等. 漂塘—西华山石英脉型钨矿床碳、氢、氧稳定同位素研究[A]. 钨矿地质国际讨论会论文集[C]. 北京:地质出版社, 1984. 153—169.
- [25] 沈渭洲, 徐士进, 王银喜, 等. 西华山花岗岩的 Nd—Sr 同位素研究[J]. *科学通报*, 1994, 39(2):154—156.
- [26] Maruejol P, Cuney M, Turpin L. Magmatic and hydrothermal REE fractionation in the Xihuashan granites (SE China). *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 104:668—680.
- [27] 刘玉山, 李英, 潘家华, 等. 华南燕山期花岗岩类的熔化特征[A]. 见:丁梯平等. 国际交流地质学术论文集(3)[M]. 北京:地质出版社, 1985. 87—98.
- [28] Watson E B. The role of accessory minerals in granitoid geochemistry. *Hutton Conference on the Origin of Granites, Univ. Edinburg*, 1987. 209—211.
- [29] Montel J M. Comportement des terres rares dans les magmas leucogranitiques: modelisation et approche experimentale du role la manazite. PhD Thesis, INPL, Nancy, 1987.
- [30] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys*, 1970, 53:1126—1130.
- [31] Wopenka B, Pasteris J P. Structural characterization of kerogen to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Amer Mineral*, 1993, 78:533—557.
- [32] 彭文世, 陈德玉, 王冠鑫. 干酪根的红外光谱与 X 射线衍射[A]. 见:付家漠, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州:广东科技出版社, 1995. 135—189.
- [33] Robb L J, Landais P, Meyer F M, et al. Nodular kerogen in granites: implications for the origin of carbonaceous matter in the

- Witwatersrand Basin, South Africa. Information Circular, EGRU, University of the Witwatersrand, Johannesburg, 1992. 255.
- [34] Luque F J, Barrenechea J F, Rodas M. Graphite geothermometry in low and high temperature regimes: two case studies. *Geol Mag*, 1993, 130: 501—511.
- [35] Wintsch R P, O'Connell A F, Ransom B I, et al. Evidence for the influence f_{O_2} on the crystallinity of disseminated carbon in greenschist facies rocks, Rhode Island, USA. *Contrib Mineral Petrol*, 1981, 77: 207—213.
- [36] Price L C, Dewitt E, Desborough G. Implications of hydrocarbons in carbonaceous metamorphic and hydrothermal ore-deposit rocks as related to the hydrolytic disproportionation of organic matter. USGS, Open-File Report, 1998. 98—758.

Carbonaceous matter in the Xihuashan granite

ZENG Yi-shan¹, ZHU Yong-feng¹, LIU Jia-qi²

(1. *Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China;*

2. *Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang 443003, China*)

Abstract: In order to verify the presence of residual organic matter in some S-type granites, an acid-dissolution method for isolating kerogen from sedimentary rocks was employed to deal with samples from the Xihuashan granite body, Jiangxi, and a little black carbonaceous matters were identified with Optical, XRD and SEM/EDAX analyses in the acid-insoluble residue. LMR and micro-FTIR testings showed that the residue contained a small amount of carbonaceous matter (CM) which is heterogeneous in composition and structural state. The occurrence of CM in the Xihuashan granite implies that this granitic magma was derived from sediments and crystallized at relatively lower temperatures and high pressures, which is consistent with geological and geochemical studies of the Xihuashan granite.

Key words: S-type granite; carbonaceous matter; Xihuashan