

利用热液金刚石压腔开展扎布耶石(碳酸锂) 结晶实验的研究

丁欣¹⁾, 李建康²⁾, 李胜虎³⁾, 王娴¹⁾

1) 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083;
2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京, 100037;
3) 中国科学院三亚深海科学与工程研究所, 海南三亚, 572000

内容提要:花岗伟晶岩一般赋存了大量富晶体包裹体, 扎布耶石(碳酸锂)是锂辉石中富晶体包裹体内的主要矿物之一, 因此, 扎布耶石的形成机制和温压条件对富晶体包裹体的捕获条件有重要的指示意义。本文通过热液金刚石压腔(HDAC)开展 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的结晶实验, 9 组实验结果表明, 扎布耶石的成核温度是 550 (± 30)℃, 大约在温度降低 15℃后, 晶体停止快速生长, 而后缓慢生长直至在 400 (± 50)℃完全停止生长。扎布耶石的生长主要集中在 550~400℃, 而与压力影响不大, 处于锂辉石的稳定温度范围内, 这佐证了富晶体包裹体中的扎布耶石可以是捕获流体直接结晶形成的晶体。扎布耶石开始结晶后经历了快速生长, 导致包裹体内部压力降低, 这可能是富晶体包裹体内存在方石英的原因之一。

关键词:富晶体包裹体;热液金刚石压腔;结晶实验;高温高压;碳酸锂

富晶体包裹体是花岗伟晶岩中普遍存在的流体包裹体类型, 是研究伟晶岩形成条件的重要对象 (Roedder, 1984, 1992; London, 1986a, 1986b; Wu Changnian et al., 1994; Lu Huanzhang et al., 1996; Zhu Jinchu et al., 2000; Thomas et al., 2009, 2011)。目前, 该类包裹体是代表原始伟晶岩流体, 还是晚期流体与伟晶岩矿物反应的结果, 尚存在较大争议 (Anderson et al., 2001, 2013; London et al., 2008, 2014; Thomas et al., 2009, 2015)。扎布耶石(碳酸锂)普遍存在于花岗伟晶岩矿床中锂辉石的富晶体包裹体中, 如在加拿大 Tanco 锂矿床和中国四川甲基卡锂矿床 (Anderson, 2001; Li et al., in press), 因此, 扎布耶石的形成机制和温压条件不但可以指示富晶体流体包裹体的捕获条件, 也可以判断富晶体包裹体的属性, 分析花岗伟晶岩的形成条件。

热液金刚石压腔在地质中得到广泛应用, 能够控制冷却速率的同时原位观测和微束分析晶体的成长动态, 准确获取结晶的动力学参数 (Li et al.,

2014)。Li et al (2013)尝试应用热液金刚石压腔技术模拟锂辉石的结晶动力学研究, 准确获得锂辉石晶体稳定生长的稳压范围。本次研究也尝试应用热液金刚石压腔(HDAC)开展扎布耶石的结晶实验。

1 实验方法

本次碳酸锂的结晶动力学研究在国土资源部成矿作用与评价重点实验室完成。实验设备采用最新式 TypeV 热液金刚石压腔, 有关 HDAC 的具体介绍可参考文献 (Basset et al., 1993; Chou I-M, 2003; Anderson et al., 2010; Li et al., 2014), 该压腔通过上下两个微型陶瓷炉对金刚石进行加热, 温度速率的变化范围从 0.5~50℃/min, 通过两个紧贴金刚石的 S 型热电耦进行测量, 样品放在金属铼片的孔洞内 (直径是 1 mm, 厚 0.25 mm), 由上下两颗金刚石压合在金属铼片上组成了密闭的样品腔 (图 1)。通过 10 倍物镜原位观察和装载在显微镜上的摄像机持续拍照记录整个实验过程。温度是通过 NaNO_3 (306.8℃) 和 NaCl (801℃) 的熔点进行校

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 41372088)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(编号 K1409)和中国地质大调查项目(编号 1212011220805)共同资助成果。

收稿日期: 2016-01-12; 改回日期: 2016-03-08; 责任编辑: 周健。

作者简介: 丁欣, 女, 1989 年生。硕士研究生, 地球化学专业。Email: dxin_eyeg@sina.com。通讯作者: 李建康, 男, 1976 年生。博士, 教授级高工, 研究方向: 成矿流体与成矿高温高压实验。Email: Li9968@126.com。

准,误差范围在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

川西甲基卡矿床锂辉石中富晶体包裹体的均一实验表明,富晶体包裹体的均一状态为富助溶剂的硅酸盐水溶液,扎布耶石的熔化环境为水溶液(Li et al., 2009)。因此,本次研究选择的实验体系为 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 。实验前,将 Li_2CO_3 颗粒和水溶液一起封存到样品腔中,装载后的 HDAC 样品腔由 Li_2CO_3 颗粒、水溶液和水泡组成。首先进行预加热实验,加热过程中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,并记录样品腔中气泡的消失温度;而后,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 继续升温直到样品腔中的样品完全熔化成熔体珠;最后,再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温,期间原位观测和记录碳酸锂开始成核生长、停止快速生长、完全停止生长的温度。随着进一步冷却气泡出现,再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,记录气泡再一次消失的温度,这个温度用来计算腔体内水的密度,从而计算出任一温度下样品腔内的压力,考虑到碳酸锂在水溶液中的溶解度有限,并且随着温度升高而降低的特性(Anderson et al., 2001),本次研究使用水的状态方程计算压腔内的压力(Haar et al., 1984)。

样品腔中晶出的晶体成分分析采用 Horiba Labram XploRa 激光拉曼光谱仪完成,532 nm 激光源和 100 倍物镜,光谱的分辨率是 2.5 cm^{-1} ,采用单晶硅校准误差在 $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 实验结果

本次研究共获得 9 组实验结果,实验表明,晶体

的成核即开始生长温度是 $550 \pm 30^{\circ}\text{C}$,大约在温度降低 15°C 后,晶体停止快速生长,而后缓慢生长直至在 $400 \pm 50^{\circ}\text{C}$ 完全停止生长(表 1、图 2)。在晶体生长过程中,晶核一旦形成,便快速结晶,这可能因为结晶初期,水溶液中存在足量的结晶物质,加之高温环境中水溶液具有较低的黏度,降低成核密度的同时促进结晶物质的扩散至结晶前锋,及时供给晶体的生长,从而生长出粗大的晶体,这与实际中巨大的伟晶岩的形成相符。

表 1 Li_2CO_3 在 HDAC 中结晶的实验结果

Table 1 Experimental results for the crystallization of zabuyelite in HDAC

序号	T_{HDC} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{CN} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{QCS} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{CS} ($^{\circ}\text{C}$)	P_{CN} (MPa)	P_{QCS} (MPa)	P_{CS} (MPa)
1-1	245	525	480	380	391	330	192
1-2	253	572	545	420	431	396	230
2-1	301	566	500	400	290	220	113
2-1	315	550	544	390	238	232	91
3-1	354	569	555	450	157	148	78
4-1	300	542	538	450	267	263	168
5-1	166	511	500	400	595	574	406
5-2	308	539	495	380	244	199	81
5-3	357	550	544	450	137	134	74

注: T_{HDC} —压腔内水泡的消失温度; T_{CN} —晶体开始生长的温度; T_{QCS} —晶体停止快速生长的温度; T_{CS} —晶体停止生长的温度; P_{CN} —在 T_{CN} 时的压力,根据水的状态方程计算获得(HDAC 样品腔的体积恒定,根据水泡的消失温度计算水的密度); P_{QCS} —在 T_{QCS} 时的压力; P_{CS} —在 T_{CS} 时的压力。

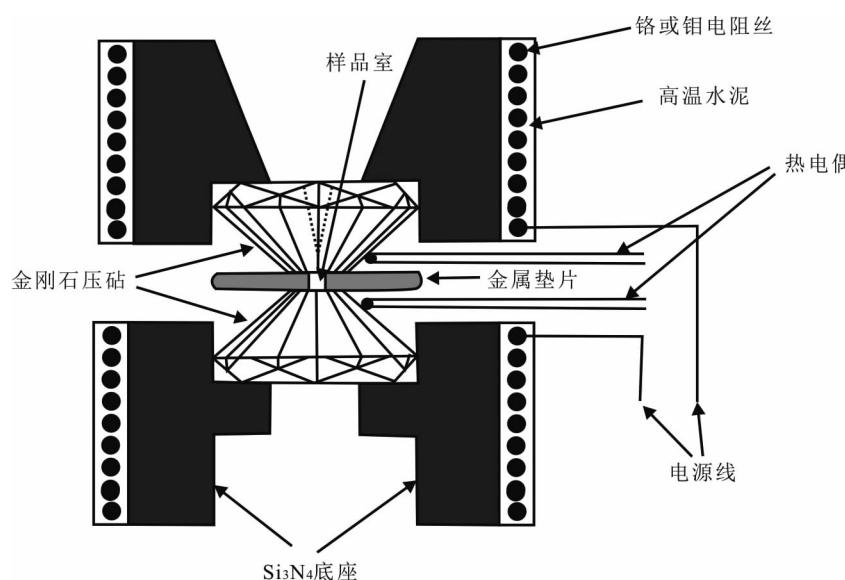


图 1 热液金刚石压腔加热组件结构图(据 Bassett et al., 1993)

Fig. 1 A schematic diagram of heating parts in HDAC (after Bassett et al., 1993)

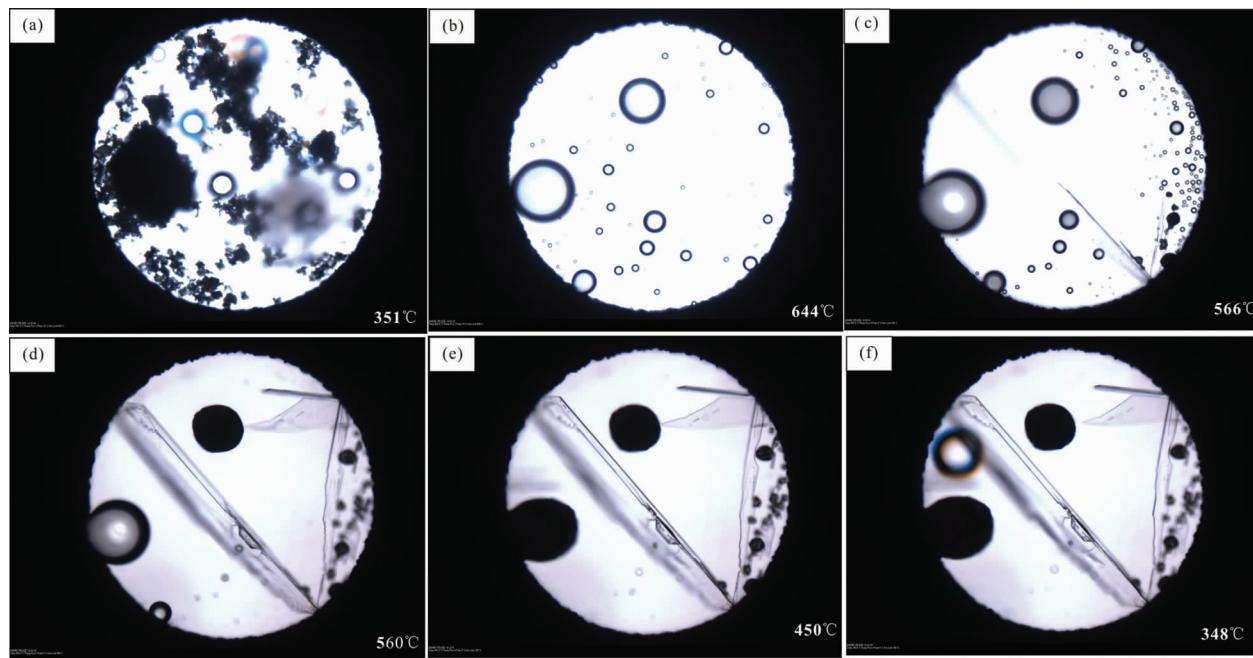


图 2 表 1 中 3-1 组实验中 Li_2CO_3 在不同温度下结晶的原位观测照片

Fig. 2 Images of No 5-3 in table 1 zabuyelite taken at various temperature

(a)—以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 351°C 时, 所残余的 Li_2CO_3 晶体和小气泡, 并在升温的瞬间气泡消失; (b)—在 644°C 时, Li_2CO_3 晶体全部融化成熔滴, 部分熔滴已经消失; (c)—以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 566°C 时, 达到了碳酸锂的成核温度, 单个碳酸锂晶体从样品腔的边缘开始生长; (d)—降至 564°C 时, 晶体以高速率生长; (e)—降至 450°C , 晶体停止生长; (f)—在 348°C 时, 气泡再一次消失均一至流体相, 暗示样品腔中 H_2O 的密度为 0.582 g/cm^3 , 用于计算升温过程中样品的压力

(a)—At 351°C during heating at $5^\circ\text{C}/\text{min}$ rate showing the residual Li_2CO_3 and small vapor bubbles, at which disappeared quickly; (b)—at 644°C all zabuyelite melted to droplet and parts dissolved into the aqueous fluid; (c)—at 566°C during cooled at $1^\circ\text{C}/\text{min}$ rate, one degree blew the nucleation temperature of zabuyelite, the single zabuyelite crystal begin to grow from the edge of the sample chamber; (d)—at 564°C , crystal growth at a rapid speed; (e)—at 450°C , the crystal growth stopped; (f)—at 348°C , the vapor bubble dissapeaed again and homogenized into the aqueous fluid, indicating the bulk H_2O density of 0.582 g/cm^3 , which was used to calculate the sample pressure at elevated temperature

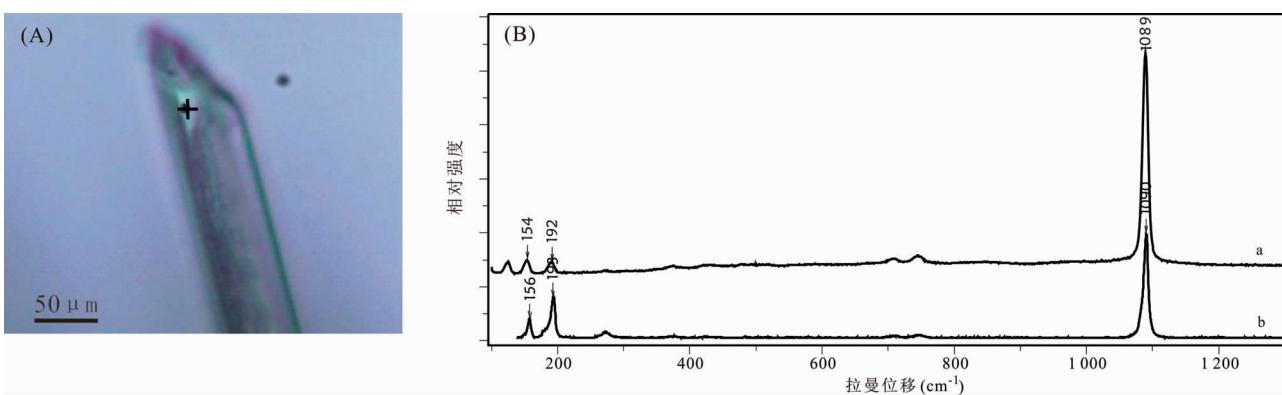


图 3 HDAC 中晶出晶体的激光拉曼分析

Fig. 3 Raman analysis of crystals formed in HDAC

(A)—HDAC 中结晶的碳酸锂晶体, “十”字符号代表激光拉曼的光斑位置; (B)—a 为实验结晶出的 Li_2CO_3 晶体的拉曼谱图, b 为来自于 Ruff 拉曼数据库中的 Li_2CO_3 的拉曼谱图

(A)—Zabuyelite crystals formed in HDAC, The cross indicates the spote for Raman analysis shown in (B); (B)—a—Raman spectra of the zabuyelite of experimental crystallized shown in (A); b—A Raman spectrum of zabuyelite taken from RUFF date base

实验结晶出的晶体经激光拉曼鉴定为扎布耶石, 特征 Raman 峰位为 1089 cm^{-1} (图 3)。

3 讨论

3.1 花岗伟晶岩中富晶体流体包裹体的原生性

本文的结晶实验表明, 扎布耶石的结晶主要受到温度的控制, 压力影响不大。其结晶温度主要集中在 $550\sim400^\circ\text{C}$, 处于锂辉石的稳定温度范围内(图 4)。Anderson (2001) 在加拿大 Tanco 伟晶岩锂矿床寄主在锂辉石的富晶体包裹体中发现大量扎布耶石, 富晶体包裹体多沿着锂辉石的 c 轴呈定向排列, 固相成分多为扎布耶石和石英, 且固相/液相比例变化不一, 认为其形成是由晚期捕获的碳酸盐流体和寄主矿物(锂辉石)在小于 300°C 的条件下反应的产物。如前文所述, 许多花岗伟晶岩的锂辉石赋存富晶体包裹体, 此类富晶体包裹体普遍含有扎布耶石晶体, 如川西甲基卡伟晶岩型锂矿床。甲基卡矿床中富晶体包裹体的均一温度为 $500\sim700^\circ\text{C}$ (Li et al., 2009); 大部分伟晶岩形成压力范围为 $300\sim500\text{ MPa}$, 在 $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 相图中对应的锂辉石稳定范围为 $500\sim700^\circ\text{C}$ (London, 1984)。因此, 本文实验得到的扎布耶石的结晶温度略低于伟晶岩中锂辉石的结晶温度和富晶体包裹体的均一温度, 说明富晶体包裹体中的扎布耶石可以是富晶体包裹体捕获的均一流体直接结晶形成的子矿物, 为富晶体包裹体的原生观点提供了证据(Li et al., 2013), 富晶体包裹体可能不是部分学者认为的晚期流体与主矿物反应的次生矿物(Anderson, 2001, 2013)。

3.2 方石英的形成机制

在四川甲基卡矿床中锂辉石赋存的富晶体包裹体中, 子矿物扎布耶石常与方石英共存, 二者的含量存在一定的正相关(Li and Chou, in press)。方石英是石英的同质多像体, 稳定存在的温度范围是 $1470\sim1713^\circ\text{C}$, 压力小于 500 MPa , 其形成多被认为是由方石英向石英转化过程中所残余的产物, 水是催化剂的作用, 形成于无水的环境(Seddio et al., 2013; Darling et al., 1997)。Li and Chou (in press)对四川甲基卡伟晶岩中的富晶体包裹体研究认为, 方石英的形成与其共生的扎布耶石、锂绿泥石结晶消耗 CO_2 导致内部压力骤降有关。扎布耶石的结晶动力学实验表明, 与锂辉石等其他矿物相比(Li et al., 2013), 扎布耶石在结晶早期阶段的生长速

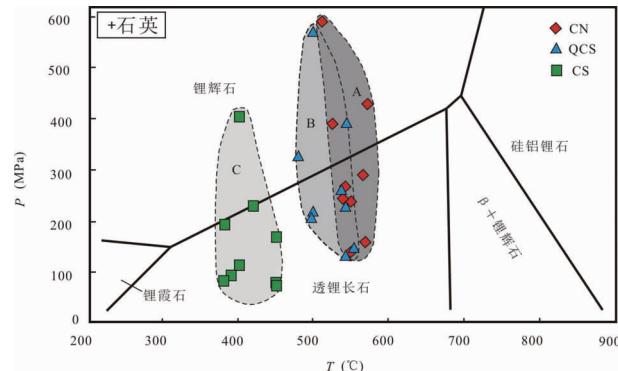


图 4 扎布耶石(Li_2CO_3)在 HDAC 样品腔内
结晶的温压条件

Fig. 4 The P - T conditions for the initial (square), quick stop (triangle) and final (diamonds) crystallization of zabuyelite in HDAC

CN, QCS, CS 分别为晶体开始生长、停止快速生长和完全停止生长的温压条件; A, B, C 分别为晶体开始生长、停止快速生长和完全停止生长的温压范围。底图为 $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 相图, 引自 London (1984)

CN, QCS, CS are the P - T conditions of crystal nucleation, stop quick growth and eventually stop growth respectively; A, B, C are the P - T regions of crystal nucleation, stop quick growth and eventually stop growth respectively. The phase diagram of $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ is from London (1984)

率较快, 从开始结晶到停止快速生长仅需要降低 15°C 左右。由此推断, 伟晶岩流体在被捕获后, 当扎布耶石开始结晶时, 包裹体内部经历了快速降压的过程, 这可能是富晶体包裹体中存在方石英的原因之一(Li and Chou, in press)。

4 结论

(1) 利用热液金刚石压腔开展 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的结晶实验表明, 碳酸锂的生长主要集中在 $550\sim400^\circ\text{C}$, 其结晶受压力影响不大。

(2) 在纯水溶液中, 扎布耶石晶体的成核和开始生长温度是 550 (± 30) $^\circ\text{C}$, 停止生长温度是 400 (± 50) $^\circ\text{C}$, 处于锂辉石的稳定温度范围内, 佐证了伟晶岩中富晶体包裹体的原生性。

(3) 扎布耶石的结晶过程经历了快速生长和缓慢生长, 快速生长导致包裹体内压快速降低, 这可能是伟晶岩中富晶体包裹体内存在方石英的原因之一。

致谢: 实验过程中得到周义明(Chou I-M)博士的指导以及身边同事对实验的协助工作, 在此一并表示感谢!

References

- Anderson A J, Clark A H, Gray S. 2001. The occurrence and origin of zabuyelite (Li_2CO_3) in spodumene-hosted fluid inclusions: Implications for the internal evolution of rare-element granitic pegmatites. *Canadian Mineralogist*, 39: 1513~1527.
- Anderson A J, Meredith P R, Bassett W A, Mayanivic R A, Benmore C. 2010. The design and application of a new bassett-type diamond anvil cell for spectroscopic analysis of supercritical aqueous solutions. *Proceedings of the CNS 2nd Canada-China Joint Workshop on Supercritical Water-Cooled Reactors (SCWR)*.
- Anderson A J. 2013. Are silicate-rich inclusions in spodumene crystallized aliquots of boundary layer melt. *Geofluids*, 13: 460~466.
- Bassett W A, Shen A H, Bucknum M, Chou I-M. 1993. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200°C. *Review of Scientific Instruments*, 64: 2340~2345.
- Chou I-M. 2003. Hydrothermal diamond anvil cell: Application to studies of geologic fluids. *Acta Petrologica Sinica*, 19: 213~220.
- Darling R S, Chou I-M, Bordnar R J. 1997. An occurrence of metable crisbalite in high-pressure garnet granulite. *Science*, 276: 91~93.
- Haar L, Gallagher J S, Kell G S. 1984. NBS, AIRC steam tables: Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Washington D C, Hemisphere: 320.
- London D. 1984. Experimental phase equilibria in the system $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: a petrogenetic grid for lithium rich pegmatites. *American Mineralogist*, 69: 995~1004.
- London D. 1986a. The magmatic hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase equilibrium experiments. *American Mineralogist*, 71: 376~395.
- London D. 1986b. Formation of tourmaline-rich gem pockets in miarolitic pegmatites. *American Mineralogist*, 71: 396~405.
- Lu Huanzhang, Wang Zhonggang, Li Yuansheng. 1996. Magma/fluid transition and genesis of pegmatite dike No 3 at Altay, Xinjiang. *Acta Mineralogical Sinica*, 16(1): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- London D. 2008. Pegmatites. *Canadian Mineralogist*, Special Publication, 10: 347.
- London D. 2014. A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites. *Lithos*, 184~187, 74~104.
- Li Jiankang, Chou I-M, Yuan Shunda, Burruss R C. 2009. Homogenization temperature measurements in hydrothermal diamond-anvil cell for melt and fluid inclusions from the Jiajika pegmatite deposit, China. *Eos Trans. AGU*, 90(52), Fall Meet. Suppl., Abstract V43B~2234.
- Li Jiankang, Chou I-M, Yuan Shunda, Burruss R C. 2013. Observations on the crystallization of spodumene from aqueous solutions in a hydrothermal diamond - anvil cell. *Geofluids*, 13(4): 467~474.
- Li Jiankang, Li Shenghu. 2014. Application of hydrothermal diamond anvil cell to homogenization experiments of silicate melt inclusion. *Acta Geological Sinica(English edition)*, 88(3): 854~864.
- Li Jiankang, Chou I-M. in press. An occurrence of metable cristobalite in spodumene-hosted crystal rich inclusions from Jiajika pegmatite deposit, China. *Journal of Geochemical Exploration*.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 12: 644.
- Roedder E. 1992. Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 5~20.
- Seddio S M, Wang A, Krotov R L. 2013. Silica polymorphs in lunar granite. 44th Lunlar and Planetary Science Conference, 2660.
- Thomas R, Davidson P, Badanina E. 2009. A melt and fluid inclusion assemblage in beryl from pegmatite in the Orlovka amazonite granite, East Transbaikalia, Russia: implications for pegmatite-forming melt systems. *Mineralogy and Petrology*, 96: 129~140.
- Thomas R, Davidson P, Beurlen H. 2011. Tantalite-(Mn) from the Borborema Pegmatite Province, northeastern Brazil; conditions of formation and melt and fluid-inclusion constraints on experimental studies. *Mineralium Deposit*, 46: 749~759.
- Thomas R, Davidson P. 2015. Comment on "A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites" by David London (2014). *Lithos*, 212~215, 462~468.
- Wu Changnian, Zhu Jinchu, Liu Changshi, Yang Shengzu, Zhu Bingyu, Ning Guangjin. 1994. A study on the inclusions in spodumenes. *Geotectonic et Metallogenesis*, 18(4): 353~362 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jinchu, Wu Changnian, Liu Changshi, Li Fuchun, Huang Xiaolong, Zhou Dongshan. 2000. Magmatic-hydrothermal fluid evolution and genesis of pegmatite dike No 3 of Koktohay at Altay, Xinjiang. *Geological Journal of China Universities*, 6(1): 40~52 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 卢焕章,王中刚,李院生. 1996. 岩浆-流体过渡和阿尔泰三号伟晶岩脉之成因. *矿物学报*, 16(1): 1~7.
- 吴长年,朱金初,刘昌实,杨升祖,朱炳玉,宁广进. 1994. 阿尔泰伟晶岩锂辉石中包裹体研究. *大地构造与成矿学*, 18(4): 353~362.
- 朱金初,吴长年,刘昌实,李富春,黄小龙,周东山. 2000. 新疆阿尔泰可可托海三号伟晶岩脉岩浆-热液演化和成因. *高校地质学报*, 6(1): 40~52.

Crystallization Experiment Study of Zabuyelite Using Hydrothermal Diamond Anvil Cell

DING Xin¹⁾, LI Jiankang²⁾, LI Shenghu³⁾, WANG Xian¹⁾

1) School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083, China;

2) MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources,
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China;

3) Sanya Institute of Deep-sea Science and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Sanya, Hainan, 572000, China

Abstract

The crystal-rich inclusions (CIs) are a common type of fluid inclusion in granite pegmatite. Zabuyelite is one of the main spodumene minerals which contain crystal-rich inclusions. Therefore, mechanisms for the formation and P-T conditions of zabuyelite will have important implications for the entrapment conditions of the crystal-rich inclusion. Crystallization experiments were conducted in a hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) using $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ as starting materials. The results of nine experiments performed indicate that the nucleation of crystals started at $550 (\pm 30)^\circ\text{C}$, the crystals stopped quick growth when temperature decreased by 15°C , and then crystals growth was slow and stopped until temperature was at $400 (\pm 50)^\circ\text{C}$. The temperature of zabuyelite crystallization concentrate on $550\text{--}400^\circ\text{C}$ and pressure has no effect on its growth. The temperatures fall to the condition range of spodumene, further evidencing that the zabuyelite rich in crystal inclusion is the product of direct crystallization of entrapped fluid, rather than the reaction between low-density aqueous carbonic fluid and the host spodumene at the late stage of pegmatite evolution. Rapid growth of zabuyelite after nucleation resulted in decreasing of internal pressure in the crystal-rich inclusions and this might be one leading reason for the formation of cristobalite in crystal-rich inclusion.

Key words: crystal-rich inclusions; hydrothermal diamond anvil cell; crystallization experiments; high temperature and pressure; zabuyelite