

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

钠长花岗岩-H₂O-HF 体系相关关系及含 黄玉花岗质岩石的成因

熊小林

(中国科学院广州地球化学研究所, 510640)

朱金初 饶冰 赖鸣远

(南京大学地球科学系, 210093)

内容提要 在 $P=100$ MPa, $t=840\sim 450$ °C 条件下, 通过钠长花岗岩-H₂O-HF 体系相关关系实验获得: ①随体系 F 含量的增加, 固相线温度显著下降。②石英和黄玉的温度稳定域上限升高, 碱性长石的温度稳定域上限降低; 在 $F\leq 4\%$ 时, 体系能在固相线之上结晶出典型的黄玉花岗岩矿物组合; 在 $F=6\%$ 时, 体系能在固相线之上结晶出典型的黄玉云英岩矿物组合。③含氟浅色花岗质熔体具有能分异出极端富 F 残余熔体的趋势。这些实验结果为黄玉花岗岩和黄玉云英岩的低温岩浆成因提供了可靠的实验依据。

关键词 钠长花岗岩-H₂O-HF 体系 实验 含黄玉花岗质岩石

含氟花岗岩体系相关关系实验是研究富氟花岗质岩石成因和形成机制的关键, 自 60 年代以来一直是实验岩石学研究的主题之一。主要的实验包括花岗岩-H₂O-HF 体系^[1~3]、花岗岩-H₂O-氟化物(KF、NaF、LiF)体系^[4~7]和 Qz-Or-Ab-H₂O-F 体系^[8]。尽管这些相平衡实验的初始物组成、实验条件和实验结果存有差异, 但随花岗岩体系 F 含量的增加, 两个毋庸置疑, 且具有重要岩石学意义的一致结果是: ①固相线温度显著下降; ②石英稳定域扩大, 长石稳定域缩小, 共结点组成向钠长石端元移动。表明了 F 可导致花岗岩熔体结晶的温度区间增大, 延长岩浆结晶作用的“寿命”, 并使残余熔体组成向 $(Na+K+Al)/Si$ 和 Na/K 值增大的方向演化。

尽管富氟花岗岩体系实验研究取得了上述重要进展, 但由于体系组成和某些实验条件的不足, 使得它们应用于自然界分布广泛和特征典型的稀有矿化富氟花岗质岩石的成因研究遇到了严重问题: 花岗岩-H₂O-氟化物和 Qz-Or-Ab-H₂O-F 体系的组成具有过碱 ($A/NKC < 1$) 和亚铝 ($A/NKC = 1$) 特征, 相平衡实验产物中不出现富氟花岗质岩石的标志性矿物黄玉, 这种体系显然不适合模拟具过铝组成特征的含黄玉花岗质岩石的成因。已有的花岗岩-H₂O-HF 体系实验虽然保持了体系的过铝特征, 但由于该体系中使用的流体/熔体比例较大 (流体/熔体重量比为 5:1), 溶液与熔体之间的反应和分配 (如 K、Na 易于进入流体相) 将导致熔体组成严重偏离花岗岩组成。同时, 由于大量热液矿物和熔体结晶矿物并存, 使得对实验结果的解释具有多解性。

含黄玉花岗质岩石成因实验研究的关键, 是含黄玉矿物组合在熔体条件下的结晶作用及 F 对相关关系和相组合的影响, 笔者将通过钠长花岗岩-H₂O-HF 体系相关关系实验来研究这些问题。为避免过量流体存在导致熔体偏离花岗岩组成和形成大量热液矿物, 将采用更接近于天然花岗岩形成时的固/液比和 F 含量进行实验。

注: 本文为国家自然科学基金 (编号 49603048、49473181) 和南京大学内生矿床成矿机制研究国家重点实验室资助。
本文 1997 年 8 月收到, 1998 年 11 月改回, 刘淑春编辑。

1 实验方法

1.1 实验初始物和温度压力条件

实验初始物为钠长花岗岩粉末+HF溶液,钠长花岗岩取自湖南香花铺430岩体,其化学组成为:SiO₂ 72.46%; TiO₂ 0.01%; Al₂O₃ 15.76%; Fe₂O₃ 0.21%; FeO 0.43%; MnO 0.10%; MgO 0.12%; CaO 0.14%; K₂O 3.97%; Na₂O 5.15%; Li₂O 0.22%; F 1.00%; A/NKC=1.21,属浅色花岗岩并具有过铝化学组成特征。选择以HF的形式加入F,既增加了体系F含量,又保持了体系主要组分含量和过铝特征不变。根据富氟花岗质岩石含F=2%~6%,本研究选择使体系具2%、4%和6%F含量及固/液值(岩石粉末:HF溶液)=4:1(重量比)进行实验。

实验压力为100 MPa,温度为840~450℃。压力的测量采用管状弹簧压力表,其测量误差为±5 MPa。温度的测量采用铠装RPK-103铂铑热电偶,用XTMA-1000智能数字显示调节仪控温,并用UJ36型电位差计校准,测温误差±3℃。

1.2 实验过程

按固/液值为4:1取160 mg钠长花岗岩粉末和40 mg一定浓度的HF溶液装入外径4 cm、内径3.8 cm、长40 cm±的黄金管,焊前焊后均通过称量法检查焊封质量。实验是在南京大学内生矿床成矿机制研究国家重点实验室RQV-快速淬火高温高压装置上完成,包括3个不同目的的实验。①结晶实验:是为调查在不同F含量条件下液-固相线之间关系和相组合而设计的,所有的结晶实验均在液相线之上840℃恒温反应24 h,产生均一含F、H₂O熔体,然后将温度降至实验点恒温结晶144~360 h。②逆转实验:液相线的确定采用两阶段逆转实验,第一阶段为结晶实验(方法同前),其恒温温度根据已有的结晶实验结果确定,是能产生结晶相的温度;第二阶段升温至可能的熔化温度,再恒温反应5天以上。因此,逆转实验实质上是利用第一阶段已部分结晶的样品通过第二阶段熔化实验从低温向上逼近液相线,它们与结晶实验一起来确定液相线温度。③熔化实验:固相线的确定采用初熔实验,从固相线之下追溯初熔温度,熔化实验恒温3~4天。

1.3 实验产物

结晶实验和逆转实验的产物制成薄片和探针片进行详细的显微观察,并用南京大学JXA-8800M电子探针分析结晶相和淬火玻璃的成分,对部分产物进行X-射线衍射分析,初熔实验产物用油浸法检验是否有玻璃相存在。

2 实验结果

实验条件和实验结果列于表1,实验产物包括结晶相石英(Q)、长石(碱性长石Afs)、钠长石(Ab)、钾长石(Kf)、云母(Mi)、黄玉(Top)及玻璃相(L)、流体相(V)。

2.1 结晶相特征和组成

石英为所有结晶相中最早结晶的矿物,稳定于液相线之下的所有F含量范围,随体系F含量的增加,其温度稳定域上限升高。石英粒径为0.005~0.1 mm,呈它形或自形形貌均匀分布于熔体相中,温度在600℃之上为β石英,偏光显微镜下六方双锥十分清晰(图1-1),600℃之下为α石英,可观察到具α石英特征的柱面,在某些过冷度较大的实验中,有树枝状和晶核状石英生成(图1-2)。

长石仅在体系中含 F 2% 和 4% 的实验中出现,在体系中 F 含量为 6% 的实验中并没有长石结晶。长石是仅次于石英之后结晶的矿物,其稳定域温度上限随体系 F 含量的增加而降低,自体系含 2%F 时的 740℃ 减小至体系含 4%F 含量时的 680℃。本实验产物中的长石呈板条状(图 1-3),不显示双晶、条纹、补片交生和文象等结构,在偏光显微镜下很难从形貌和光性特征来区分长石物种。但电子探针和 X-射线分析表明,在 650℃ 之上的长石均为富钾碱性长石,在 650℃ 之下才有钠长石和钾长石共存(表 1, 2),这与 100 MPa 条件下碱性长石固溶体分解临界温度 658℃ 是一致的^[10]。

云母具淡绿色多色性,形成于温度 ≤ 600℃ 条件,在体系含有 2% 和 4% F 的实验中结晶颗粒很小,常呈细片状、放射状和燕尾状(图 1-4);在体系含有 6%F 含量条件下,云母含量明显减小,但结晶颗粒增大,且常聚生在一起(图 1-5)。云母的组成富 Fe、Al、F(表 2),以 24 个 O 为阴离子计算的化学式中,八面体配位阳离子数 (Al + Fe + Mn + Mg) < 6,推测其组成中含

表 1 实验条件和实验结果(P=100 MPa)

Table 1 Experimental conditions and results (P=100 MPa)

F 含量 (%)	实验号	温度 (°C)	时间 (h)	实验产物(相组合)	液相线 (°C)	固相线 (°C)
2	P ₂₋₁₄	800	128	L+V	750~ 775 (762)	530~ 550 (540)
	P ₂₋₉	775	168	L+V		
	P ₂₋₈	750,775	88,128	L+V(逆转实验)		
	P ₂₋₁₃	750	128	Q+L+V		
	P ₂₋₁₁	730	148	Q+Afs+L+V		
	P ₂₋₇	700	120	Q+Afs+L+V		
	P ₂₋₅	650	207	Q+Ab+Kf+L+V		
	P ₂₋₁	600	177	Q+Ab+Kf+Mi+L+V		
	P ₂₋₁₂	575	148	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	P ₂₋₂	550	398	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	P ₂₋₁₀	525	282	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	P ₂₋₄	500	206	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	*P ₂₋₁₅	600	89	有 60% 玻璃		
	*P ₂₋₁₆	550	89	有极少玻璃		
*P ₂₋₁₇	530	72	无玻璃			
4	P ₄₋₂	800	114	L+V	700~ 780 (775)	500~ 520 (510)
	P ₄₋₁₁	770,780	48,144	L+V(逆转实验)		
	P ₄₋₁₃	770	128	Q+L+V		
	P ₄₋₁	750	116	Q+L+V		
	P ₄₋₇	700	168	Q+L+V		
	P ₄₋₁₂	670	177	Q+Afs+L+V		
	P ₄₋₆	650	145	Q+Ab+Kf+L+V		
	P ₄₋₅	600	144	Q+Ab+Kf+Top+L+V		
	P ₄₋₁₀	575	146	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	P ₄₋₉	550	169	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	P ₄₋₄	525	146	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	P ₄₋₃	500	148	Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V		
	*P ₄₋₁₅	550	89	有少量玻璃		
*P ₄₋₁₆	520	89	有极少玻璃			
*P ₄₋₁₇	500	89	无玻璃			
6	P ₆₋₈	800	126	L+V	780~ 800 (790)	450~ 500 (475)
	P ₆₋₆	780,800	135,120	L+V(逆转实验)		
	P ₆₋₉	780	128	Q+L+V		
	P ₆₋₂	750	117	Q+L+V		
	P ₆₋₁₀	700	128	Q+L+V		
	P ₆₋₇	675	280	Q+Top+L+V		
	P ₆₋₄	650	240	Q+Top+L+V		
	P ₆₋₃	580	240	Q+Top+Mi+L+V		
	P ₆₋₅	500	284	Q+Top+Mi+L+V		
	*P ₆₋₁₅	550	89	有少量玻璃		
	*P ₆₋₁₆	500	72	有极少玻璃		
*P ₆₋₁₇	450	72	无玻璃			

注:矿物代号:Q—石英;Afs—碱性长石;Ab—钠长石;Kf—钾长石;Mi—云母;Top—黄玉;L—液(熔)体;V—蒸汽(流体)相。液相线和固相线栏中括号内的温度被采用来绘制 t-F% 相图;带有 * 号的实验为熔化实验,其他均为结晶实验,P₆₋₈—P₆₋₅引自熊小林等^[9]。

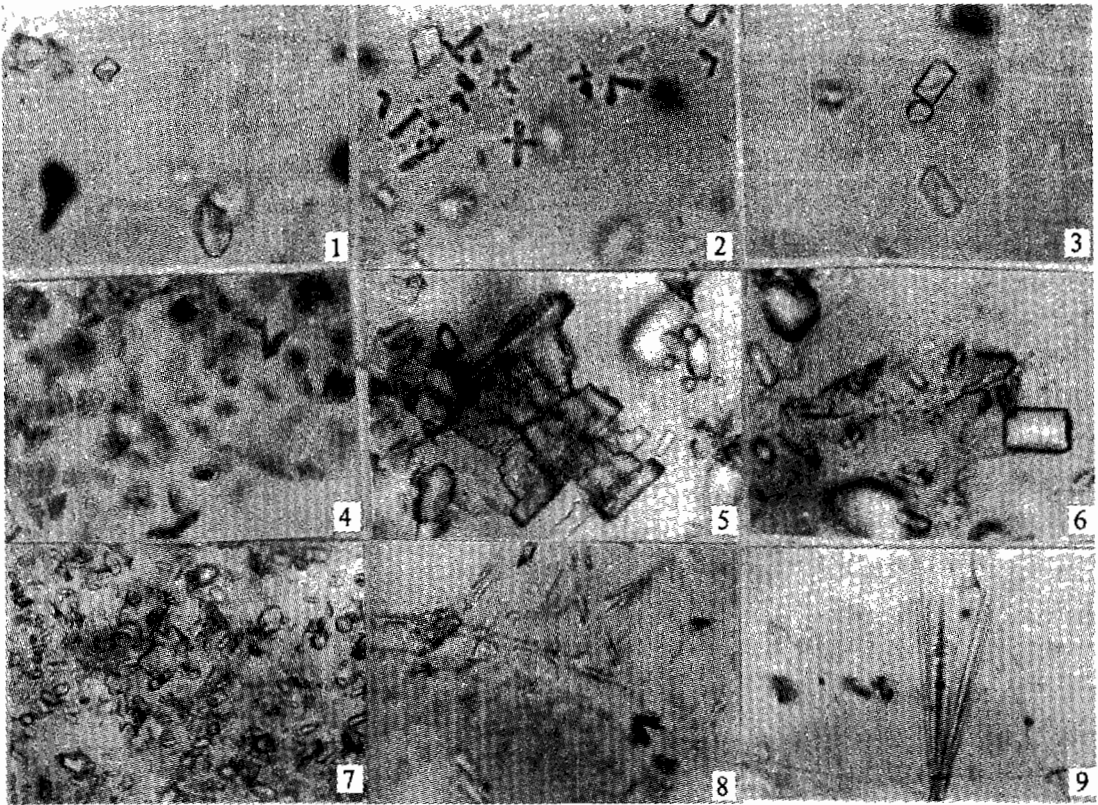


图 1 实验产物的显微照片

Fig. 1 Photomicrographs of the experiment products

1—六方双锥状石英,单偏光,×160,实验号 P₄₋₆; 2—晶核状和树枝状石英,正交偏光,×160,实验号 P₄₋₅; 3—板条状长石,单偏光,×160,实验号 P₂₋₅; 4—薄片状和放射状云母,正交偏光,×160,实验号 P₂₋₁; 5—颗粒较大的片状云母,单偏光,×160,实验号 P₆₋₃; 6—短柱状和细柱状黄玉,单偏光,×160,实验号 P₆₋₃; 7—细柱状黄玉均匀分布于熔体相中,单偏光,×160,实验号 P₆₋₇; 8—针状黄玉,单偏光,×160,实验号 P₄₋₁₀; 9—放射状黄玉,单偏光,×160,实验号 P₄₋₁₀

1—Quartz appeared as doubly terminated hexagonal pyramids. photomicrograph of run P₄₋₆ in plane-polarized light. ×160; 2—quartz was present as skeletal and dendritic morphology. photomicrograph of run P₄₋₅ in cross-polarized light. ×160; 3—feldspars formed tabular grains. photomicrograph of run P₂₋₅ in plane-polarized light. ×160; 4—micas were radiated and swallow-tailed. photomicrograph of run P₂₋₁ in cross-polarized light. ×160; 5—the grain size of mica was enlarged and formed crystal clumps in glass. photomicrograph of run P₆₋₃ in plane-polarized light. ×160; 6—topaz appeared as prismatic crystal. photomicrograph of run P₆₋₃ in plane-polarized light. ×160; 7—topaz as elongate crystals scattered homogeneously in glass. photomicrograph of run P₆₋₇ in plane-polarized light. ×160; 8—topaz was present as acicular crystals and radiated aggregates. photomicrograph of run P₄₋₁₀ in plane-polarized light. ×160; 9—topaz was formed as radiated aggregate. photomicrograph of run P₄₋₁₀ in plane-polarized light. ×160

Li。因此,本实验产物中的云母为铁锂云母或黑鳞云母。

黄玉呈短柱状(图 1-6)、细柱状(图 1-7)、针柱状(图 1-8)或放射状集合体(图 1-9)均匀分布于熔体相中,温度稳定域上限随体系 F 含量的增加而升高,从体系含有 2%F 时的 580℃升高至体系含 6%F 时 690℃,并且随体系 F 含量的增加,结晶相中黄玉的比例增大,在体系含

6%F 含量时,有较多的针柱状黄玉与石英共同晶出。黄玉的化学成分见表 2,其组成接近于 F 端元黄玉。

表 2 结晶相的电子探针分析结果(%)

Table 2 Analised results (%) of electron microprobe of the crystalline phases

结晶相	长石				云母			黄玉		
实验号	P ₂₋₇	P ₂₋₂	P ₂₋₂	P ₄₋₁₂	P ₂₋₁	P ₂₋₂	P ₆₋₃	P ₂₋₂	P ₄₋₁₀	P ₆₋₄
温度(°C)	700	550	550	670	600	550	580	550	575	650
测点数	(2)	(2)	(3)	(3)	(4)	(6)	(4)	(2)	(5)	(5)
SiO ₂	67.99	67.96	67.89	65.51	41.90	43.31	40.61	31.24	31.51	32.12
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	20.31	19.42	20.64	19.55	21.16	21.44	14.02	58.04	57.35	57.27
FeO	—	—	—	—	23.36	22.04	29.29	—	—	—
MnO	—	—	—	—	0.27	0.29	0.10	—	—	—
MgO	—	—	—	—	0.30	0.52	0.53	—	—	—
CaO	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	8.55	9.82	1.18	11.22	8.12	7.85	7.98	—	—	—
Na ₂ O	2.80	2.09	10.22	1.79	0.39	0.43	0.24	—	—	—
F	—	—	—	—	6.39	2.75	5.01	19.45	18.39	20.16
-2F=O					-2.69	-1.16	-2.11	-8.19	-7.97	-8.49
∑	99.65	99.29	99.94	98.07	99.21	97.47	95.66	100.5	99.82	100.05

2.2 熔体相(淬火玻璃)的组成特征

表 3 列出代表性的淬火玻璃的电子探针分析结果,被测玻璃的组成总量(90.98%~92.83%)不足 100%是由于:①玻璃中含有电子探针不能检测的组分 H₂O 和 Li₂O。最新研究表明,在 100 MPa 压力下,含 F 花岗质熔体含 H₂O 量可达 4.6%(Holtz, 1993)。②玻璃相中阳离子 K⁺、Na⁺在电子束轰击下易于扩散迁移,尤其是 Na⁺迁移量可达 50%以上,产生了 K、Na 含量的严重分析误差。此外,微量组分 Ti、Fe、Mn、Mg、Ca 的分析精度也较差。电子探针测试结果还表明,同一产物中 F 含量与测定先后顺序无关,且多次测试结果的标准差很小,表明阴离子 F⁻在电子束轰击下扩散不明显,其分析结果是可靠的。SiO₂ 和 Al₂O₃ 由于含量高,分析结果也是可靠的。综上所述,只有 F、Al₂O₃ 和 SiO₂ 的分析结果是可信的。

由表 3 来讨论玻璃相中 F、SiO₂、Al₂O₃ 含量的一些变化特点。对于超液相线温度的实验(P₂₋₁₄、P₄₋₂、P₆₋₈实验温度相同,体系 F 含量不同),显著的变化特点是玻璃相 F 含量随体系 F 含量的增加而增加,体系中 F 含量为 6%时,熔体相 F 含量可达 6.24%。由质量平衡法计算的 F 的流体/熔体分配系数为 0.35~0.81,显示 F 优先进入熔体相。对于液相线温度之下的实验

表 3 代表性的熔体相电子探针分析结果(%)

Table 3 Analised results (%) of electron microprobe of the respective melt phase

	温度(°C)	测点数	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	F	-2F=O	∑
P ₂₋₁₄	800	5	71.72	0.01	14.76	0.35	0.08	0.03	0.03	2.46	1.21	2.30	-0.97	92.29
P ₄₋₂	800	4	69.41	0.03	13.94	0.30	—	0.01	0.04	3.66	2.09	4.34	-1.83	91.99
P ₆₋₈	800	3	72.12	—	15.44	0.17	—	0.01	0.03	1.73	0.70	6.24	-2.63	92.83
P ₂₋₅	650	4	70.88	—	14.88	0.40	0.05	0.01	0.03	2.70	0.69	2.74	-1.11	90.98
P ₂₋₁	600	5	70.53	0.03	15.06	0.26	0.19	0.06	0.05	1.79	1.04	3.45	-1.45	91.50

注: P₂₋₁₄、P₄₋₂、P₆₋₈处于超液相线条件,不含结晶相; P₂₋₅结晶相为石英和长石,结晶量为 20%; P₂₋₁结晶相为石英、长石和云母,结晶量为 50%。

(P_{2-14} 、 P_{2-5} 、 P_{2-1} 体系 F 含量相同,实验温度不同),随着结晶温度的下降和结晶相中石英、长石含量的增加,熔体相中 F 含量明显增加, Al_2O_3 显示了轻微的增加,而 SiO_2 则显示了轻微的减小,表明含 F 钠长花岗岩具有能分异出极端富 F 残余熔体的趋势。

2.3 液相线温度

液相线温度是 $L(\text{熔体})+C_{tx}(\text{晶体})+V(\text{流体})=L+V$ 的平衡温度。本研究通过结晶实验和两阶段逆转实验来确定液相线温度,晶体出现并呈自形特征是在实验条件下结晶作用的依据(处于 $L+C_{tx}+V$ 域),而晶体消失或呈溶蚀特征则表明实验温度处于超液相线条件($L+V$ 域)。由此确定体系在含 F 2%、4%和 6%条件下液相线温度分别是 762℃、775℃和 790℃(表 1),表明液相线温度随体系 F 含量增加有所升高。

2.4 固相线温度

固相线温度是 $C_{tx}(\text{晶体})+L(\text{熔体})+V(\text{流体})=C_{tx}+V$ 的平衡温度。通常认为,由熔化实验获得的固相线温度接近于平衡温度,因此,本研究采用初熔实验来确定固相线温度。用油浸法确定是否有玻璃相,当有玻璃相出现时,实验点处于 $C_{tx}+L+V$ 域,否则处于 $C_{tx}+V$ 域。本研究确定了 F 含量为 2%、4%和 6%时的初熔温度(固相线温度)分别为 540℃、510℃和 475℃(表 1),显示随体系 F 含量的增加,固相线温度明显下降。这些温度比江西雅山钠长花岗岩(约含 1%F)的初熔温度 576℃^[11]低得多。

需要指出的是,一些亚固相线实验点(表 1 中 P_{2-4} 、 P_{2-10} 和 P_{4-3})并没有完全结晶,这与恒温时间不足和结晶动力学有关,反映了在亚固相线准稳定熔体中组分扩散和晶体生长的速度较慢。固相线温度附近的熔体完全结晶需要很长时间,在实验条件下很难做到。Piwinski (1968)^[12]发现,在 200 MPa 压力下,在固相线温度通过结晶实验达到花岗岩熔体完全结晶需要近 5 个月。

2.5 相关性和相组合

综合表 1 可绘制出在压力 100 MPa 条件下钠长花岗岩- H_2O -HF 体系 t -F% 矿物稳定域相图(图 2)。图 2 清楚地表明如下相关性和相组合变化规律:①随体系 F 含量的增加,石英和黄玉的温度稳定域上限升高;碱性长石的温度稳定域上限降低,体系含 6%F 含量时,长石的稳定域消失;云母稳定于 $t \leq 600^\circ C$ 时的所有 F 含量范围。②在 $F \leq 4\%$ 时,体系能在熔体条件下结晶出典型的黄玉钠长花岗岩矿物组合($Q+Ab+Kf+Mi+Top$);在 $F=6\%$ 时,体系能在熔体条件下结晶出典型的黄玉云英岩矿物组合($Q+Top+Mi$)。

3 讨论

3.1 相平衡

笔者认为,本文确定的液、固相线温度是一种有效平衡温度,因为液相线是通过降温结晶实验和两阶段逆转实验确定的,固相线是通过初熔实验确定的。除此之外的液—固相线之间的实验均可能涉及过冷结晶和结晶分异作用,这些实验中,每个时刻的平衡仅发生在晶体边缘和共存熔体之间。随着温度的下降和结晶作用的进行,残余熔体的组成将产生明显的变化。

3.2 F 对熔体结构的干扰及其对相关性的制约

实验表明,随钠长花岗岩- H_2O -HF 体系 F 含量的增加,石英的温度稳定域上限升高,长石的温度稳定域上限降低,体系含 F 达 6%时,长石的稳定域消失。这种相关性变化规律与 F 对花岗质熔体结构的干扰和破坏有关。花岗质熔体是一种高聚合度的硅酸盐熔体,F 溶解在其中

与成网离子 Al³⁺及电荷平衡离子 Na⁺、K⁺等结合,破坏了具有 Na⁺、K⁺等作为电荷平衡离子的 AlO₂⁻四面体^[13],导致熔体网络结构中 Si/(Si+Al)值增大、熔体中 SiO₂活度的增加及 NaAlSi₃O₈和 KAlSi₃O₈活度的减小^[14],因而产生了随体系 F 含量的增加,石英的温度稳定域上限升高,长石的温度稳定域上限降低的相关性变化规律。在体系 F 含量高达 6%时,AlO₂⁻四面体可能完全被破坏,长石的生长被抑制,黄玉取而代之从这种富氟熔体中晶出。

3.3 黄玉的形成条件

黄玉是一种含 F 的铝硅酸盐,传统上,它是典型的气成热液矿物。近年来许多研究表明,黄玉有着十分广泛的温度、压力和组分稳定场范围,它既可以形成于岩浆阶段和岩浆-热液过渡阶段,亦可以由热液交代形成。在岩浆体系中,它是岩浆晚阶段残余熔体富 F、过 Al 的指示,天然含 F 的 A 型花岗岩及实验室花岗岩-H₂O-HF 体系和 Qz-Ab-Or-H₂O-F 体系具有过碱(A/NKC < 1)或亚铝(A/NKC = 1)组成特征,因而不能形成黄玉。天然稀有金属花岗岩具有富 F 和过 Al 组成特征(A/NKC > 1),为黄玉的形成提供了最佳条件。本文采用 A/NKC = 1.21 的钠长花岗岩为实验初始物,以 HF 溶液的形式增加体系 F 含量,保证了实验体系具有富 F、过 Al 特征不变。实验表明:① 在花岗质熔体/流体体系中,F 优先分配进入熔体相并形成富 F 熔体(表 3)。② 黄玉能形成于钠长花岗岩-H₂O-HF 体系固相线之上,随体系 F 含量的增加,黄玉的稳定温度升高(图 2)。在体系含 F 为 6%时,有较多的针柱状黄玉均匀分布于熔体相中(图 1-7)。③ 黄玉不是液相线矿物,它往往在长英质矿物之后形成。随着温度的下降和长英质结晶相含量的增加,残余熔体中 F 和 Al₂O₃ 含量增加(表 3),为随后的黄玉结晶提供了必要的物质基础(表 1,图 2)。这些结果为黄玉在富 F、过 Al 熔体条件下结晶提供了实验依据。

3.4 与前人同类实验的比较

有关花岗岩-H₂O-HF 体系相关性实验,前苏联学者做得较多,在压力为 100 MPa,固:液 = 1:5 条件下,Glyuk 等^[2]和 Kovalenko 等^[3]分别进行了细晶岩和二长花岗岩与 HF 溶液实验,所获得的实验结果大体相同。液相线温度不随体系 F 含量增加而变化,约为 820℃;固相线

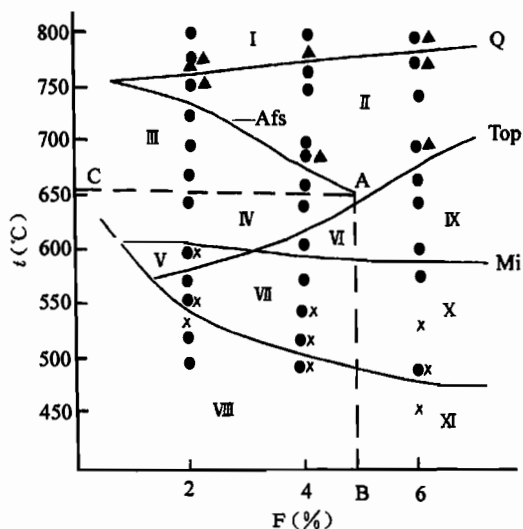


图 2 钠长花岗岩-H₂O-HF 体系 t-F(%)相图

Fig. 2 Phase relationships of t-F(%) in the albite granite-H₂O-HF system

Q—石英; Afs—碱性长石; Ab—钠长石; Kf—钾长石; Mi—云母; Top—黄玉; L—熔体; V—流体; I—L+V; II—Q+L+V; III—Q+Afs+L+V; IV—Q+Ab+Kf+L+V; V—Q+Ab+Kf+Mi+L+V; VI—Q+Ab+Kf+Top+L+V; VII—Q+Ab+Kf+Mi+Top+L+V; VIII—Q+Ab+Kf+Mi+Top+V; IX—Q+Top+L+V; X—Q+Mi+Top+L+V; XI—Q+Mi+Top+V; Q、Afs、Top、Mi 曲线为结晶相晶出曲线(不同 F 含量条件下结晶相稳定的温度上限); A—B 线:长石消失界线(推测); A—C 线:100 MPa 时碱性长石固熔体分解临界温度(据 Smith 等, 1974^[10]推测); ●—结晶实验点; ×—熔化实验点; ▲—逆转实验点

Q—Quartz; Afs—alkali feldspar; Ab—albite; Kf—K-feldspar; Mi—mica; Top—topaz; L—liquid (melt); V—vapor (fluid); Curves with mineral names show crystal-liquid equilibrium temperature; A—B: disappearing line of feldspars; A—C: solvus of alkali feldspar from Smith et al. (1974)^[10]; ●—crystallization experiments; ×—melting experiments; ▲—reversal experiments

温度在体系含 F 为 1.7% 时达最低点,分别为 640°C 和 570°C,随体系 F 含量增加,固相线温度有所升高。两个实验的液、固相线之间相关系虽有差异,但大体可分为两个区域:在体系含 F 较低时,为石英、钾长石、钠长石、云母和黄玉-硅酸盐熔体-蒸汽相共存的稳定域,在这个区域内,钾长石、钠长石和云母均可形成于较高的温度(>700°C);在体系含有较高 F 含量时,为石英和黄玉-硅酸盐熔体-氟化物熔体-蒸汽相的稳定域。钠长花岗岩-H₂O-HF 体系相关系同上述实验存在以下明显差异:① 液相线温度随体系 F 含量增加有所升高;② 固相线温度随体系 F 含量增加不断下降,在体系含 6%F 含量上,固相线温度可降至 475°C;③ 650°C 之上仅有一种长石(富钾碱性长石)晶出,650°C 之下出现钾长石和钠长石共存;④ 云母可与石英和黄玉共存;⑤ 没有发现硅酸盐熔体与氟化物熔体不混溶现象。

初始物岩石化学组成和固/液值不同是造成本实验和前人同类实验差异的主要因素。细晶岩和二长花岗岩含 Fe、Mg、Ca 高,因此,含 Fe、Mg 的云母能在较高的温度下晶出,它们较高的液、固相线温度亦与其初始物 Fe、Mg、Ca 含量高有关。而根据 Smith^[10]的实验,压力为 100 MPa 时,碱性长石固溶体临界温度为 658°C,因此,超过这个温度出现钠长石和钾长石共存可能是错误的,固/液值直接影响熔体的化学组成、F 含量及矿物析晶成因。Glyuk 等^[2]和 Kovalenko^[3]的实验,固/液值为 1:5,流体相份额如此之大,Na、K 等易溶元素进入流体相足以使熔体相组成严重偏离花岗岩化学组成,这显然要影响液固相线温度和相关系。同时,由于 F 的流体/熔体分配系数 < 1,以介质形式加入体系的 F 绝大部分进入熔体相,较大的流体份额,将导致小份额的熔体 F 含量极度增加,引起硅酸盐与氟化物不混溶作用。氟化物的出溶,使硅酸盐熔体的 F 含量有所下降,从而导致了固相线温度在“高 F 含量”条件下的升高现象。此外,在流体份额很高的情况下,绝大部分矿物将由流体反应和溶液沉淀生成,直接从熔体中结晶出的矿物相比例很少。笔者采用固:液=1:2 进行了一些探索性实验,结果发现绝大部分矿物都生长于熔体表面和边缘,显示了热液反应和沉淀的主导性。因此,笔者认为在固/液值较小(流体份额较大)的情况下进行的实验存在许多弊端,并且所获得的实验结果具有多解性。

4 实验结果对含黄玉花岗质岩石成因研究的应用

含黄玉花岗质岩石包括黄玉花岗岩(或 Li、F 钠长花岗岩)和产于其顶部的似层状黄玉云英岩,它们广泛分布于我国华南诸省,关于其成因,岩浆结晶分异和热液交代观点曾争论不休。近年来,富氟花岗岩成因研究取得了许多重要进展:① 这些岩石的黄玉、石英中常发育熔融包裹体和流体-熔融包裹体^[15]。② 世界各地相继发现了类似黄玉花岗岩和黄玉云英岩成分的次火山相翁岗岩(ongonite)^[16,17]和黄英岩(topazite)^[18~21]。这些研究进展为含黄玉花岗质岩石的岩浆成因主导性提供了包裹体和地质依据。本文通过 $P=100\text{ MPa}$, $t=840\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, F 含量为 2%、4% 和 6% 及固:液=4:1 条件下钠长花岗岩-H₂O-HF 体系实验研究,进一步从以下几方面论证了含黄玉花岗质岩石岩浆成因的可能性。

(1) 随体系 F 含量的增加,固相线温度显著下降,体系含 6%F 含量时,固相线温度降至 $475\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明富氟花岗质岩石是由低温岩浆结晶形成的。

(2) 随体系 F 含量的增加,石英和黄玉的温度稳定域上限升高,碱性长石的温度稳定域上限降低。在 $F\leq 4\%$ 条件下,体系能在固相线之上结晶出典型的黄玉钠长花岗岩矿物组合(石英-钠长石-钾长石-铁锂云母-黄玉);在 $F=6\%$ 条件下,体系能在固相线温度之上结晶出典型的黄玉云英岩矿物组合(石英-黄玉-铁锂云母),从而为黄玉花岗岩和黄玉云英岩的岩浆成因提

供了实验依据。

(3) 淬火玻璃的电子探针分析结果表明, 在花岗质熔体-流体体系中, F 优先进入熔体相; 含 F 钠长花岗质熔体的结晶分异将导致残余熔体 F 含量进一步增加, 显示结晶分异作用对形成极端富氟残余熔体有相当大的贡献。

参 考 文 献

- 1 Wyllie P J, Tuttle O F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part 2: The effects of NH₃ and HF in addition to water on the melting temperatures of granite and albite. *Am. J. Sci.*, 1961, 259: 128~143.
- 2 Glyuk D S, Anfilogov V N. Phase relations in the system granite-H₂O-HF at a pressure of 1000 kg/cm. *Geochim. Int.*, 1973, 9: 321~325.
- 3 Kovalenko V I. The reactions between granite and aqueous hydrofluoric acid in relation to the origin of fluorine-bearing granites. *Geochem. Int.*, 1978, 14: 108~118.
- 4 Glyuk D S, Anfilogov V N. Phase equilibria in the system granite-water-potassium fluoride at a water vapor pressure of 1000 kg/cm. *Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sec.*, 1973, 210: 237~238.
- 5 Anfilogov V N, Glyuk D S, Trufanova L G. Phase relations in interactions between granite and NaF at water vapor pressure of 1000 kg/cm. *Geochem. Int.*, 1973, 15: 30~32.
- 6 王联魁, 卢家烂. 南岭花岗岩液态分离的实验研究. *中国科学 (B 辑)*, 1987, (1): 79~87.
- 7 陈子龙, 彭省临. 钨、锡流-熔分配实验结果及其矿床成因意义. *地质论评*, 1994, 40(3): 274~282.
- 8 Manning D A C. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Oz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1981, 76: 206~215.
- 9 熊小林, 朱金初, 饶冰. 黄玉云英岩成因的初步实验研究. *科学通报*, 1996, 41(10): 917~919.
- 10 Smith P. The alkali-feldspar solvus at 1 kilobar water-vapor pressure. *Mineral. Mag. London*, 1974, 39: 747~767.
- 11 Piwinski A J. Experimental studies of igneous rock series: Central Sierra Nevada Batholith. California, *J. Geol.*, 1968, 76: 548~570.
- 12 王联魁, 赵斌. 南岭花岗岩熔化实验的初步研究. *中国科学 (B 辑)*, 1979, (2): 185~194.
- 13 Mysen B O, Virgo D. Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-F at 1 atm. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1985, 91: 205~220.
- 14 熊小林, 朱金初, 饶冰. 花岗岩-H₂O-HF 体系相关性及氟对花岗质熔体结构的影响. *地质科学*, 1997, 32(1): 1~9.
- 15 夏卫华, 陈紫英. 黄玉、石英中熔浆包裹体的发现及其在华南钨铌花岗岩成因上的应用. *地球科学*, 1984, (2): 76~83.
- 16 Kovalenko V I. Distribution of fluorine in a quartz keratophyre dyke (ongonite) and solubility of fluorine in granitic melts. *Geochem. Int.*, 1973, 10: 41~49.
- 17 杜绍华, 黄蕴慧. 香花岭岩的研究. *中国科学 (B 辑)*, 1984, (11): 1039~1047.
- 18 Eadington P J, Nashar B. Evidence for the magmatic origin of quartz-topaz rocks from the New England Batholith. Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978, 67: 433~438.
- 19 熊小林, 朱金初, 刘昌实. 江西凤凰寨含锡黄英岩脉特征和成因. *矿物岩石*, 1994, 14(1): 28~35.
- 20 Johnston C, Chappell B W. Topaz-bearing rocks from Mount Gibson, North Queensland, Australia. *Am. Mineral.*, 1992, 77: 303~313.
- 21 刘昌实, 沈渭州, 王德滋. 华南火成黄英岩的特征和成因机理. *地质学报*, 1995, 69(3): 221~231.

Phase Relations in the Albite Granite-H₂O-HF System and the Genesis of Topaz-bearing Granitic Rocks

Xiong Xiaolin

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640)

Zhu Jinchu, Rao Bing and Lai Mingyuan

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093)

Abstract

Phase relations were experimentally determined in the albite granite-H₂O-HF system with

2%, 4% and 6% fluorine at 100 MPa and 840~450°C. The results show that: ① With increasing fluorine content in the system, the solidus temperatures decreased obviously. ② The maximum temperature of the quartz and topaz stability field increased with increasing F content, whereas that of alkali-feldspar decreased. The typical mineral assemblage of topaz granite was stable above the solidus at $F \leq 4\%$, and that of topaz greisen was stable above the solidus at $F = 6\%$. ③ The residual melt with a higher F content can be formed by fractional crystallization of a leucogranitic melt with a lower F content. These experimental results provide reliable evidence for the formation of topaz granite and topaz greisen at low-temperature magmatic conditions.

Key words: albite granite-H₂O-HF system; experiments; topaz-bearing granitic rocks

作者简介

熊小林,男,1963年生。1995年获南京大学地球化学专业博士学位。现为中国科学院广州地球化学研究所副研究员,从事实验地球化学研究。通讯地址:510640,广州五山中国科学院广州地球化学研究所。
