

## Ta、Nb 花岗岩的矿物平衡及岩石成因\*

熊小林 朱金初 饶 冰

(南京大学地球科学系, 210093, 南京)

**摘要** Ta、Nb 花岗岩是一种含黄玉和萤石的锂(白)云母钠长花岗岩, 它的主要矿物与含 F 矿物之间的平衡关系是理解其岩石成因的关键。本文进行的有关反应热力学计算表明: 在等温等压下(600 , 1kb), 含 F 花岗岩体系中斜长石牌号随共存流体中  $f_{HF}$  增高而减小, 高  $f_{HF}$  体系只能形成钠质斜长石或钠长石; 在含 F 花岗岩体系中, 白云母的温压稳定域相对无 F 体系增大, 使得白云母可以在富 F 低熔花岗岩的固相线之上形成。这些结果解释了 Ta、Nb 花岗岩中钠长石、锂(白)云母岩浆成因的可能性。

**关键词** Ta、Nb 花岗岩, 矿物平衡, 岩石成因

**分类号** P588. 121

有关高侵位 Ta、Nb 含黄玉锂云母钠长花岗岩的成因和形成机制的争论已延续数十年, 近十余年来国内外学者对富 F 花岗岩体系的研究已经取得了重要进展, 大量的地质地球化学和流体—熔融包裹体信息及相平衡实验研究已雄辩证明, Ta、Nb 矿化钠长花岗岩既非单一的热液交代成因, 亦非单一的岩浆成因, 其形成过程以晶体—溶体—流体三相并存为特点, 包括富 F 熔体的结晶作用和与共存超临界流体的相互作用。

在含有一组矿物的岩石中, 通常能写出包括岩石中各种组分的许多质量平衡反应式, 原则上, 根据反应中各矿物相的组成(活度)或平衡常数可以计算这些反应中平衡共存矿物形成的温度和压力条件; 反之, 可以在已知的温度、压力条件和某些其它特定条件下来预测反应中某一矿物的组成。本文以矿物平衡为基础, 利用有关矿物和流体的热力学性质, 预测了等温等压(1kb, 600 )下流体饱和含 F 花岗岩体系中斜长石牌号随共存流体中 HF 逸度不同而变化的情况; 也计算了在流体中 HF 逸度由红柱石+ 黄玉+ 流体缓冲条件下, 白云母+ 石英组合的温度、压力稳定域相对于无 F 体系的变化情况, 结合前人无 F 和含 F 水饱和花

\* 本文由高等学校博士学科点专项科研基金资助

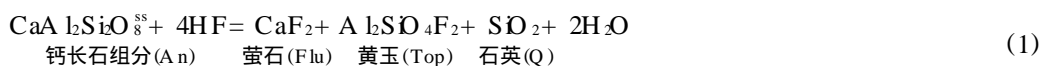
收稿日期: 1994- 11- 09

第一作者简介: 熊小林, 男, 1963年3月生, 博士生, 地球化学专业, 已发表“花岗岩浆—热液过渡阶段稀土元素的分异”等论文

岗岩熔化实验结果及我们近年来对华南富 F 花岗岩的研究, 作者们讨论了 Ta、Nb 稀有矿化钠长花岗岩的成因。

### 1 斜长石与萤石、黄玉之间的平衡关系

含 F 花岗岩中, 斜长石的牌号 ( $X_{An}$  或  $a_{An}$ ) 与其结晶时体系的 F 活度或 HF 逸度密切相关, 下面两个反应是斜长石中钙长石组分与 HF 之间的反应关系:



上两式中, 符号  $ss$  表示固溶体 (solid solution).

以反应(1)为例进行计算,平衡时:

$$\Delta G = -RT \ln k = -RT \ln \frac{a_{Flu} \cdot a_{Top} \cdot a_Q \cdot f_{H_2O}^2}{a_{An} \cdot f_{HF}^4} \quad (3)$$

把反应中各组分(矿物相)的标准态定为所要研究的压力、温度时的纯相, 则式(3)变为:

$$\Delta H_{i,T} - T \Delta S_{i,T} + (P - 1) \Delta V_{i,T} = -RT \ln \frac{a_{Flu} \cdot a_{Top} \cdot a_Q \cdot f_{H_2O}^2}{a_{An} \cdot f_{HF}^4} \quad (4)$$

上式中:  $\Delta H_{i,T}^{\circ} = \Delta H_{i,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$\Delta V_{\text{固}}$  为固相生成物与固相反应物体积之差,  $\Delta H_{1,298}^{\circ}$ 、 $\Delta S_{298}^{\circ}$ 、 $\Delta C_p$  和  $\Delta V_{\text{固}}$  均可根据反应方程式用表 1 中数据求得。

除斜长石外, 设所有固相矿物均为纯相, 并设  $P_{H_2O} = P_{\text{体系}}$ , 则  $f_{H_2O} = \gamma P$  ( $\gamma$  为  $H_2O$  的逸度系数), 式(4)变为:

$$\Delta H_{i,T} = T \Delta S_i + (P - 1)V_i = -RT \ln \frac{(y_p)^2}{\alpha_n \cdot f_{HF}^4} \quad (5)$$

在1000巴(1kb)、873K(600 °C)时(600 °C时  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6358$ ), 计算得反应(1)以  $\log a_{\text{An}}$  和  $\log f_{\text{HF}}$  为变量的方程为:

表1 有关物相的热力学性质

Table 1 The thermodynamic properties of related phases

物相	$\Delta H_f^{298} \text{ (J/mol)}$	$S^{298} \text{ (J/k}\cdot\text{mol)}$	$a$	$C_p^* \text{ (J/k}\cdot\text{mol)}$	$c$	$V \text{ (l/bar)}$	资料来源
钙长石	-4229100	199.30	516.83	-0.092492	$4.188 \times 10^{-5}$	10.079	Robie 等, 1979
透长石	-3959560	232.90	693.37	-0.1717	$4.9188 \times 10^{-5}$	10.905	Robie 等, 1979
白云母	-5976740	306.40	917.67	-0.08111	$-1.0348 \times 10^4$	14.071	Robie 等, 1979
石英	-910700	41.46	44.60	0.037754	$-1.0018 \times 10^6$	2.2688	Robie 等, 1979
F-黄玉	-3084450	105.40	471.41	-0.08165	$1.2695 \times 10^6$	5.153	Barton 等, 1982
红柱石	-2587525	93.22	408.43	-0.1105	$3.5897 \times 10^{-5}$	5.153	Robie 等, 1979
萤石	-1229260	68.87	-24.692	0.058095	$-2.8774 \times 10^6$	2.4542	Robie 等, 1979
H <sub>2</sub> O (理想气体)	-241814	188.83	7.3680	0.027468	$-4.8117 \times 10^{-6}$	2478.92	Robie 等, 1979
HF (理想气体)	-283613	173.78	30.352	-0.00302		2479	* *

$$^* C_p = a + bT + cT^{-2}$$

\* \*:  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  和  $S_{298}^{\circ}$  来源于 Robie 等, 1979;  $C_p$  和  $V$  来源于 Stull 等, 1971

$$4\log f_{\text{HF}} + \log a_{\text{An}} + 4.9 = 0 \quad (6)$$

利用同样方法计算得反应(2)的方程为:

$$2\log f_{\text{HF}} + \log a_{\text{An}} + 8.14 = 0 \quad (7)$$

选择1Kb, 600 的压力和温度条件来进行计算是因为 T<sub>ANb</sub> 花岗岩大多属高侵位(低压)花岗岩, 且其在1Kb 时的初熔温度略低于600 (王联魁和赵斌, 1979), 利用直线方程(6)和(7)可作出反应(1)和(2)的  $\log a_{\text{An}} - \log f_{\text{HF}}$  图(图1)。

假定斜长石是钙长石和钠长石的理想固溶体, 即  $a_{\text{An}} = x_{\text{An}}$  (为斜长石中组分  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的摩尔分数), 那么斜长石牌号( $x_{\text{An}}$ )与  $\log a_{\text{An}}$  的对应关系能在图1中表示出来。图1说明花岗岩体系中HF 的存在会使斜长石中钙长石组分分解成萤石、黄玉和石英(反应(1)), 导致斜长石牌号的减小, 在HF 逸度较高时, 只能生成钠质斜长石或钠长石。斜长石中的这种分解反应在有

图1 反应(1)和(2)的  $\log a_{\text{An}} - \log f_{\text{HF}}$  图(1kb, 600 ) Top- 黄玉, Flu- 萤石, Q- 石英, An- 钙长石组分(斜长石中), Mus- 白云母, Kf- 钾长石, V- 气体或流体相。

Fig 1 The  $\log a_{\text{An}} - \log f_{\text{HF}}$  diagram of reactions (1) and (2).

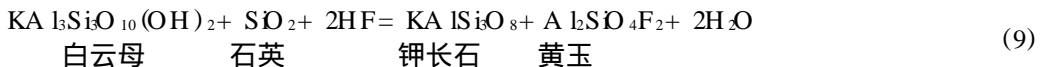
钾长石存在时变得尤为容易(反应(2))。

## 2 白云母与钾长石、黄玉之间的平衡关系

在无F 的水饱和过铝花岗岩体系中, 白云母与钾长石、红柱石之间的平衡关系由以下反应表示:



相应的含F 体系中, 红柱石转变为黄玉, 白云母与钾长石、黄玉之间的平衡关系由下式表示:



为计算反应(8)和(9)的T- P 图, 我们假定反应(9)中的HF 逸度由以下反应缓冲:



假定反应(8)、(9)和(10)中固相矿物均为纯相,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{体系}}$ , 利用计算反应(1)时相同的原理和表1中有关物相的热力学性质, 可以计算出反应(8)和(9)的T- P 图(图2中曲线 和 ), 计算时先设定一个温度, 然后求出相应的压力, 一系列温度—压力值对即可绘制出相应反应的T- P 曲线, 图2表明, 在等压下, 含F 花岗岩体系的白云母热稳定性较之无F 体系要增大20 ~ 40 。

大量实验表明, 加F 到花岗岩体系可以大大降低花岗岩的固相线温度(W yllie 和 Tut-

tle, 1961; Glyuk 和 Anfilogov, 1973; Kovalenko, 1978; Manning, 1981), 王联魁和赵斌(1979)所进行的花岗岩熔化实验亦表明, 含黄玉的锂云母钠长花岗岩(雅山)比低  $F$  含量的黑云母花岗岩(诸广山)初熔温度低得多, 将这两种花岗岩的初熔曲线亦投绘进图2(曲线 和 ), 反应曲线 和 与初熔曲线 和 相交, 得到岩石学中具有重要意义的一个交点的变化, 从无  $F$  体系到含  $F$  体系, 由  $A$  点到  $A^1$  点, 原生白云母结晶的最小压力点大大降低。

### 3 $Ta,Nb$ 花岗岩的岩石成因

$Ta,Nb$  花岗岩又称  $Li,F$  钠长花岗岩, 主要由钠长石、石英、锂(白)云母和钾长石组成, 并以存在含  $F$  矿物黄玉和萤石为特征, 它的主要矿物和含  $F$  矿物之间的平衡关系是理解其岩石成因的关键。在无  $F$  和低  $F$  的花岗岩中, 斜长石一般为更长石、云母类矿物为黑(鳞)云母, 不存在纯钠长石和锂白云母, 因此, 长期以来, 钠长石和锂白云母的成因一直是  $Ta,Nb$  花岗岩成因争论的焦点之一, 不少学者从热液交代成矿的观点出发, 认为钠长石和锂白云母是典型的热液矿物, 这种传统观点一直束缚着矿床地质工作者的思想。近年来越来越多的事实和实验依据及我们对该类富  $F$  花岗岩的研究表明,  $Ta,Nb$  花岗岩是由一种富  $F,Li,Na$  的低熔残余岩浆形成的, 其形成过程以熔体、晶体和流体三相并存为特点, 包括岩浆的结晶作用和与共存超临界流体的相互作用。

$Ta,Nb$  花岗岩在我国华南分布广泛, 典型的例子如江西宜春雅山414, 石城海螺岭, 湖南香花铺430及广西栗木水溪庙等, 这些  $Ta,Nb$  矿化钠长花岗岩的主要矿物均为钠长石、石英、锂(白)云母和钾长石, 并含黄玉和少量萤石。几乎毫无例外, 它们均作为黑鳞云母花岗岩的顶部岩相带产出, 其形成与黑鳞云母花岗岩的分异演化和残余熔体  $F$  的富集密不可分, 黑鳞云母花岗岩通常含  $F$  0.1% ~ 0.5%, 而其顶部钠长花岗岩含  $F$  达1% ~ 2%。当黑鳞云母花岗岩浆侵位后, 缓慢的冷却和更长石、钾长石、石英和黑鳞云母的结晶作用使残余熔体中  $F,Li$  含量越来越高, 固相线温度不断下降, 岩浆结晶作用的温度区间和时间区间扩大, “寿命”延长, 至晚期出现含  $HF$  的超临界流体相, 同时熔体的粘度、密度不断减小, 扩散速度加快, 大大促进了岩浆的分离结晶作用。充满气液的富  $F,Li$  低熔残余熔体聚集于岩体顶部, 体系中不断增高的  $f_{HF}$  对斜长石中钙长石组分活度产生缓冲作用, 使残余熔体中只能结晶出钠质斜长石或钠长石。黄玉的晶出, 标志着残余熔体中  $F$  得到较大的富集, 白云母的热稳定性增大(图2), 在白云母中,  $Li$  与  $F$  呈正相关关系(Rieder, 1970; 顾雄飞等, 1973), 在  $Li,F$  花岗岩中,  $Li$  进入白云母中可进一步增大其热稳定性, 伴随残余熔体  $Li,F$  含量的增加和固相线

图2 花岗岩体系中白云母的温度压力稳定域

为无  $F$  体系, 为含  $F$  体系( $HF$  逸度被柱石+黄玉+流体所缓冲)。初熔曲线和 引自王联魁和赵斌(1979)。

- 诸广山黑云母花岗岩

- 雅山含黄玉锂云母钠长花岗岩

物缩写符号同图1。

Fig. 2 The temperature and Pressure stable field of muscovite in granite system

温度的不断下降, 原生白云母结晶的最小压力亦大大下降(图2)。锂白云母热稳定性的增加和残余熔体固相线温度的不断下降, 使得锂白云母可以在高侵位的Li-F 钠长花岗岩的固相线温度之上由岩浆结晶作用形成。

综上所述, 在含F 的花岗岩体系中, HF 能缓冲斜长石结晶时钙长石组分活度, 高HF 体系中只能稳定钠质斜长石或钠长石; 锂白云母可以在高侵位的含黄玉花岗岩固相线之上由结晶作用形成。因此, 富F、Li、Na 的Ta、Nb 花岗岩可以在岩浆—热液体系中由结晶作用和与共存超临界流体的相互作用而形成。

### 参 考 文 献

- 1 Robie R A, Hemingway B S and Fisher J R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperature. U. S. Geological Survey Bulletin, 1978, 1452
- 2 Barton M D. The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications. *Am Mineral*, 1982, 67: 956~ 974
- 3 Stull D R and prophet H. JANAF Thermochemical Tables. 2nd edition, National Standard Reference Data Series. National Bureau of Standards (U. S). 1971, 37
- 4 王联魁, 赵斌. 南岭花岗岩熔化实验的初步研究. *中国科学*, 1979, No. 2: 185~ 194
- 5 Glyuk D S and Anfilogov V N. Phase relations in the system granite-H<sub>2</sub>O-HF at a pressure of 100kg/cm. *Geochem. Int* 1973, 9: 321~ 325
- 6 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
- 7 Manning D A C. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O with excess water at 1 Kb. *Contrib Mineral Petrol*, 1981, 76: 206~ 215
- 8 Luth R W. Fluorine in aluminosilicate systems: phase relations in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 53: 1937~ 1942
- 9 Rieder M. Chemical composition and physical properties of lithium-iron micas from the Krusne Hory Mts (Erzgebirge) Part A: Chemical composition. *Contrib Mineral Petrol*, 1970, 27: 131~ 138
- 10 顾雄飞, 徐英年. 华南某地含锂的云母类矿物初步探讨. *地球化学*, 1973, 2: 61~ 75

## MINERAL EQUILIBRIA IN Ta, Nb GRANITE AND PETROLOGIC APPLICATIONS

*Xiong Xiaolin Zhu Jinchu Rao Bing*

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

**Abstract** Ta, Nb granite is usually the topaz and/or fluorite-bearing lepidolite albite granite. The equilibrium relationship between its major minerals and F-bearing minerals is the key for understanding its petrogenesis. The thermodynamic calculated results of relevant reactions are: (1). At constant temperatures and pressures (600 °C, 1 kbar), the anorthite activity in plagioclase decreases with the increase of  $X_{\text{HF}}$  in coexisting fluid in F-bearing granite system. Sodium plagioclase is compatible with topaz and fluorite. (2) The stable field of muscovite in F-bearing system increases relative to that in F-free system. Muscovite may be stable above the solidus of topaz granite at low pressure. These results may be used to explain the possibility of formation of primary albite and muscovite-lepidolite in Ta, Nb granite.

**Keywords** Ta, Nb granite, mineral equilibria, petrogenesis