

黄玉与红柱石、白云母、碱性长石之间的矿物平衡及其岩石学意义

朱金初 熊小林 饶冰

(南京大学地球科学系, 南京 210008)

主题词 黄玉组合矿物平衡 含黄玉岩石成因

提要 黄玉的形成条件是阐明含黄玉岩石成因的关键。为定量解释黄玉的岩石学成因意义, 本文利用黄玉和与其共存的矿物及流体组分的热力学性质, 计算了花岗岩— H_2O — HF 体系中有关反应的 $\log a_{HF} - \log a_{KF}$, $\log a_{HF} - \log a_{Al}$, $\log a_{HF} - T$ 图及 $T - P$ 图。利用上述计算结果, 本文解释了含黄玉花岗质岩石及其极端分异产物的形成条件和斑岩 Mo 、 Sr 矿床蚀变分带的形成机制。

黄玉常常作为副矿物或主要矿物产于富 F 花岗质岩石及有关的蚀变岩中, 作为 F 的主要载体(此外还有萤石、云母等), 黄玉的形成条件是理解这些含黄玉岩石成因的关键。

天然黄玉 $[Al_2SiO_4(F, OH)]$ 是由其端员组分 F -黄玉 $(Al_2SiO_4F_2)$ 和 OH -黄玉 $[Al_2SiO_4(OH)_2]$ 构成的一种固溶体, 其组成范围从纯 $Al_2SiO_4F_2$ (黄玉流纹岩中)到 $Al_2SiO_4F_{1.4}OH_{0.6}$ (热液矿床中), Rosenberg(1972)合成了 OH -黄玉组分超过50%的黄玉^[1]。除了 F 和 OH 替代外, 天然黄玉的组成几乎不显示任何变化。

黄玉的晶体结构分别由Pauling(1928)和Alston等(1928)独立测定, Ribbe和Gibbs(1971, 1980)对其进行了精化处理^[2-3], 简言之, 黄玉的结构以 O 阴离子层和 $F:O=2:1$ 的阴离子层更迭最紧密堆积为基础, 其关键结构单元是共棱的 AlO_4F_2 八面体曲轴链, 孤立的 SiO_4 四面体以共角的方式连接着八面体链。理想的黄玉空间群为 $Pbnm$, F 和 OH 在其中的位置是等同的。

为了定量地解释黄玉的岩石成因意义, 必须利用黄玉组合的相平衡资料和热力学性质。Barton等(1982)和Barton等(1982)由实验获得了 F -黄玉和 OH -黄玉的热力学性质^[4-5], 利用黄玉及其共生矿物的热力学性质计算的含黄玉组合平衡的活度图、温度—活度图及温度—压力图, 可以帮助解释含黄玉花岗质岩石及与其有关矿床的形成条件。

1 热力学数据来源及流体中 KF 、 NaF 高温热力学性质的设定和校正

为了计算含黄玉矿物组合的活度图, 温度—活度图及温度—压力图, 本文收集了天然产出中与黄玉有关的矿物红柱石、白云母、钾长石、钠长石、钙长石(斜长石中)、萤石和石英的热力学性质及这些矿物生成时共存流体中 H_2O 和 HF 的热力学性质(表1)。除 F -黄玉

表 1 CaO—Na₂O—K₂O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O—F₂O—Fe₂O₃体系中有关系相的热力学性质
Table 1 Thermodynamic properties of related physical phases in the
CaO—Na₂O—K₂O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O—Fe₂O₃ system

物 相	$\Delta H_f^\circ, T$ (J/mol)			S_f° (J/k·mol)			C_p° (J/k·mol)			V (J/bar)	资料来源
	$\Delta H_f^\circ, 298$	$\Delta H_f^\circ, 773$	$\Delta H_f^\circ, 873$	$S_f^\circ, 298$	$S_f^\circ, 773$	$S_f^\circ, 873$	a	b	c		
F-黄玉	-3084450	-2695436	-2641724	105.40	521.99	571.39	471.414	-0.08165	1.26947×10^6	5.153	[5]等
红柱石	-2414863	-2214428	-2177576	93.77	523.78	569.48	543.227	-0.2079	2.28751×10^6	5.153	[6]等
白云母	-5976240	-5966243	-5960345	306.40	695.38	745.26	917.67	-0.08111	-1.0348×10^4	14.071	[7]等
钾长石	-3959560	-3957086	-3954862	232.90	483.25	511.74	693.37	-0.1717	4.9188×10^{-5}	10.905	[7]
钠长石	-3924240	-3922851	-3919243	226.40	471.82	508.24	671.37	-0.14671	3.6586×10^{-5}	10.043	[7]
钙长石	-4229100	-4222021	-4221361	199.30	446.30	473.21	516.83	-0.092492	4.188×10^{-5}	10.079	[7]
石英	-905584	-903185	-902385	40.38	95.23	102.18	233.06	-0.07776	1.9237×10^{-5}	2.0641	[7]
萤石	-1229260	-1223215	-1222084	68.87	141.20	151.81	-24.692	5.8095	—	2.4542	[7]
HF (气体)	-223613	-209964	-207177	173.78	202.71	206.40	30.352	-0.00302	—	2497	[7]
H ₂ O (气体)	-241814	-246182	-247053	188.83	221.84	226.32	7.368	0.027468	-4.8117×10^{-6}	2478	[7]
KF	-568000	-568000	-568000	66.567	118.89	118.89	—	—	—	—	[8]等
KCl	-436684	-435887	-434923	82.55	134.87	141.32	—	—	—	3.752	[8]
NaF	-575550	-577104	-575423	51.30	99.82	106.33	-2.6123	0.033468	—	1.4981	[7]等

注: 773k(500°C)、873k(600°C)时 $\Delta H_f^\circ, T$ 和 S_f°, T 值由插值法求得。

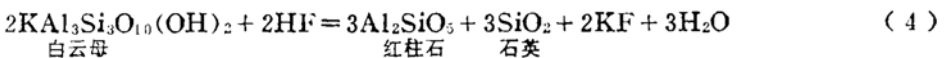
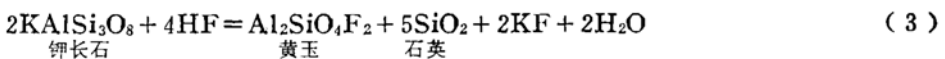
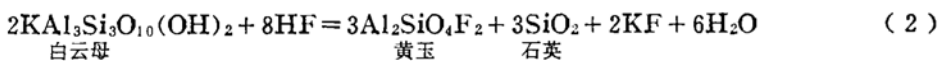
来自Barton等(1982), 红柱石来自Hass等(1981)^[6], 其余物相的热力学性质均取自Robie等(1979)^[7]。必须指出在涉及KF或NaF参与反应的活度图时, 由于目前缺乏流体中组分KF、NaF的高温热力学性质, 所以在计算时采用林传仙等(1985)^[8]收集的KF(方氟钾石)和NaF(氟盐)热力学资料代替。且由于缺乏KF(方氟钾石)的高温热力学性质, 故用KCl(钾盐)的热力学数据进行了校正, 方法如下: 因KCl的生成热焓随温度变化不大, 假定KF亦具类似的特点, 以其 $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -568000 \text{ J/mol}$ 代替其它温度的生成热焓; KCl在 $T = 298 \text{ K}$ 时的标准熵为 $S_{298}^{\circ} = 82.55 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, 在 $T = 773 \text{ K}$ 时, $S_{773}^{\circ} = 134.87 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, $S_{773}^{\circ} - S_{298}^{\circ} = 52.32 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, 873K与773K相比, KCl标准熵增加不大, 假定KF标准熵随温度升高也具类似的特点, 因此773K时KF的标准熵用其在298K时的标准熵加上KCl在773K和298K时的标准熵差值代替, 即 $S_{773}^{\text{KF}} = S_{298}^{\text{KF}} + 52.32 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 118.89 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, 在873K时, KF的标准熵亦近似取作 $118.89 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ (表1)。利用上述假定和校正方法获得的数据进行热力学平衡计算虽有误差, 但在 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图上(下述), 三条矿物稳定域界线相交的良好吻合性说明了这一假设和校正的合理性。

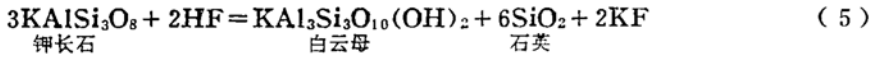
利用表1收集的热力学资料计算有关反应的活度图, 活度—温度图, 温度—压力图, 其方法可参考文献8和文献9有关章节。

2 含黄玉矿物组合的平衡关系

2.1 活度图

2.1.1 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图: 在含黄玉花岗质岩石及有关蚀变岩中, 与黄玉共生的矿物包括钾长石、钠长石或钠质斜长石、石英、白云母(往往是锂白云母)、萤石等, 其矿物平衡可用 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}-1$ 体系进行研究。我们先以 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}-1$ 体系为基础, 然后研究加 Na_2O 和 CaO 的情况。在 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}-1$ 体系中, HF为主要酸相, KF为主要盐相, 岩浆或流体中这两种化学相的活度控制着该体系的矿物平衡, 在石英过剩及 H_2O 活度固定(如由体系压力控制)的情况下, Burt(1981)建立了该体系等温等压下的 $\mu_{\text{HF}} - \mu_{\text{KF}}$ 拓扑图(图1)^[10], 该图中左下角方框内的黄玉、红柱石、白云母和钾长石为天然岩石中常见的矿物组合, 这一 $\mu_{\text{HF}} - \mu_{\text{KF}}$ 图对 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}-1$ 体系的矿物平衡描述是定性的, 且无法获得不同温度、压力下矿物稳定性关系信息。我们采用Barton(1982)获得的黄玉热力学性质和其它有关物相的热力学性质(表1), 对 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}-1$ 体系进行了 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图的定量计算, 有关反应如下:





由反应 (1)---(5)，我们计算了 $1 \times 10^8 \text{Pa}$ ， 600°C 和 500°C 时，黄玉与红柱石、白云母、钾长石在 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图上的稳定关系 (图 2 A, B 实线所示)，计算时假定石英、红柱石和钾长石为纯相，白云母为纯 OH-白云母，黄玉为纯 F-黄玉， H_2O 为纯理想气体，且其活度由体系流体压力或 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 控制 (当流体相中 HF、KF 等丰度不高时，这种假定是合理的)。

尽管很多含黄玉岩石的矿物平衡能够根据 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ 体系 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图描述，但大部分含黄玉花岗质岩石还含有该体系中不存在的矿物斜长石、钠长石和萤石等，因此，应当在上述体系中加入 Na_2O 和 CaO 组分。在高温条件下，加少量 Na_2O 到上述基础体系可能对其矿物平衡稳定域没有很大影响，因为在碱性长石固溶体分解温度 ($1 \times 10^8 \text{Pa}$ 时为 657°C ，Smith 和 Parsons, 1974) 之上， Na_2O 主要作为钾长石中钠长石组分存在；在较低温度时，钠长石以独立相存在，假定体

系中 $a_{\text{NaF}} = 0.1$ ，钠长石与黄玉、白云母和钾长石之间在 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图上的稳定关系可根据下列反应计算：

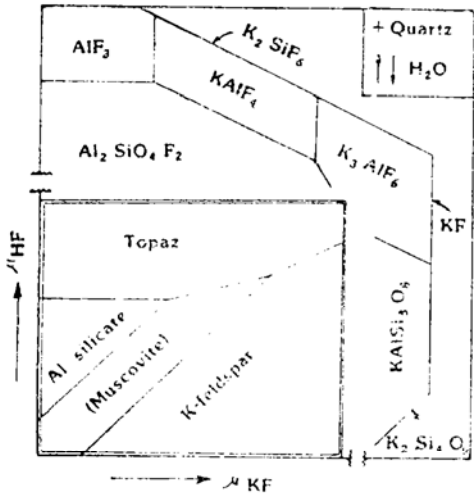
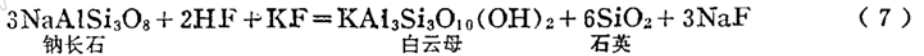
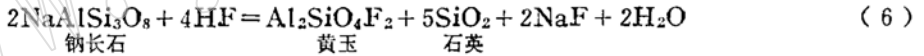


图 1 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ 体系 $\mu_{\text{HF}} - \mu_{\text{KF}}$ 图 (引自 Burt, 1981)

Fig. 1 μ_{HF} versus μ_{KF} diagram of the $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ system (T, P 及 $\mu_{\text{SiO}_2}, \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ 固定)

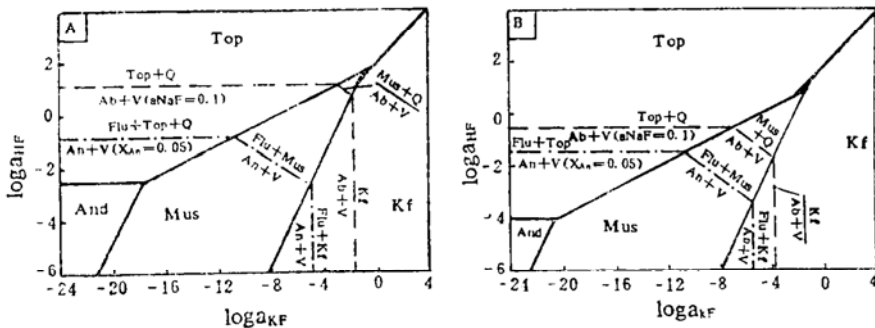


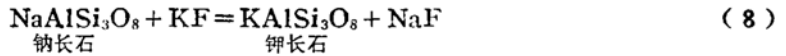
图 2 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ 体系 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图

Fig. 2 $\log a_{\text{HF}}$ versus $\log a_{\text{KF}}$ diagram of the $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ system

A— $1 \times 10^8 \text{Pa}$ ， 600°C ，石英过剩， $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{体系}}$ ；B— $1 \times 10^8 \text{Pa}$ ， 500°C ，石英过剩， $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{体系}}$

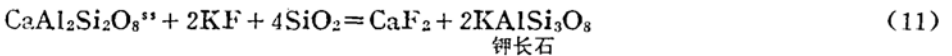
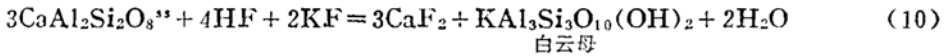
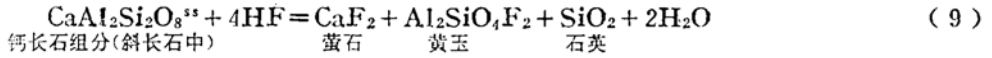
图中黑三角为误差所至，理论上三线应交于一点，

Top—黄玉；And—红柱石；Mus—白云母；Kf—钾长石；Ab—钠长石；Flu—萤石；Q—石英；V—蒸气或流体相



在 $1 \times 10^9 \text{ Pa}$, 600°C 和 500°C , $a_{\text{NaF}} = 0.1$ 时, 反应 (6)、(7)、(8) 在图 2 A, B 中以虚线表示。

同时加 CaO 和 Na_2O 到 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ 基础体系, 显然会出现斜长石和萤石矿物相, 斜长石中钙长石组分与 HF 反应生成萤石和另一矿物相, 这类反应在 $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{KF}}$ 图中不同矿物稳定域以如下反应计算:



取斜长石中钙长石组分摩尔分数 $x_{\text{An}} = 0.05$, 并假定斜长石为 An 和 Ab 的理想固溶体, $a_{\text{An}} = x_{\text{An}} = 0.05$, 那么反应 (9)、(10) 和 (11) 在 $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{KF}}$ 图上如图 2 A, B 中点线所示。

图 2 是 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_{-1}$ 中含黄玉花岗质岩石及有关蚀变岩中常见矿物的 $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{KF}}$ 稳定关系图, 从中可获得如下信息: (1) 在一定的 a_{HF} 范围内, 黄玉可以与碱性长石 (包括钾长石、钠长石或钠质斜长石)、白云母和红柱石稳定共存, 当 HF 活度增高时, 只能稳定黄玉和石英, 但在 HF 、 KF 和 NaF 活度过高时, 黄玉亦不稳定, 会分解为 F 的碱铝络合物 (图 1)。(2) 随体系温度下降, 黄玉相对碱性长石、白云母和红柱石的稳定域增大, 白云母则相对红柱石和钾长石稳定域增大, 这表明随体系温度的下降有利于黄玉和白云母的形成。这些信息为解释黄玉花岗岩、黄玉云英岩的矿物共生组合和黄玉花岗岩的空间分带提供了理论依据。

2.1.2 $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{An}}$ 图: 含黄玉花岗岩中, 斜长石 (或钠质斜长石) 的牌号与其结晶时体系 HF 活度密切相关, 反应 (9)、(10)、(11) 都是斜长石中钙长石组分活度 (或摩尔分数) 的缓冲反应, 这些反应表明水饱和和花岗岩体系中 HF 活度增高可导致斜长石中钙长石组分活度 (或摩尔分数) 的减小, 尤其是在有钾长石共存的条件下, HF 与斜长石中钙长石组分之间的反应变得更为容易:



利用反应 (9) 和 (12) 计算了 $1 \times 10^9 \text{ Pa}$, 600°C 和 500°C 时的 $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{An}}$ 图 (图 3 A, B), 假定斜长石是 An 和 Ab 的理想固溶体, $a_{\text{An}} = x_{\text{An}}$ (摩尔分数), 那么斜长石牌号 (x_{An}) 与 $\log a_{\text{HF}}$ 的对应关系能在图 3 A, B 中表示出来。由该图可知, 花岗岩体系中 a_{HF} 增加会使斜长石中钙长石组分分解形成含萤石和 (或) 黄玉的组合, 导致斜长石牌号减小, 温度的下降对这些分解反应更为有利, 表明在有萤石和黄玉存在或 a_{HF} 较高的岩浆-热液体系中, 只能稳定低牌号的斜长石或钠质斜长石和钠长石, 这对于解释含萤石黄玉的钠长花岗岩成因有着巨大的理论意义。

2.2 $\log a_{\text{HF}}-T$ 图

下列两个反应是涉及黄玉、红柱石、钾长石、白云母和石英的常见 F 缓冲反应:



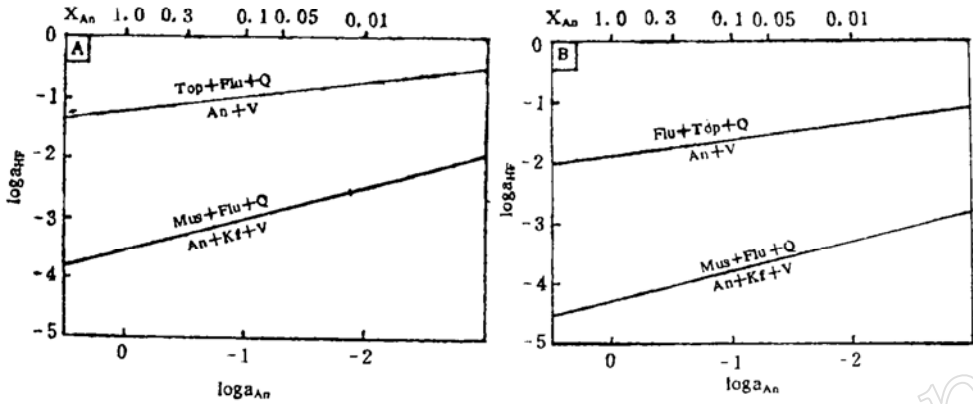


图 3 反应 (9) 和 (12) 的 $\log a_{HF}$ — $\log a_{An}$ 图
 Fig. 3 $\log a_{HF}$ versus $\log a_{An}$ diagram of reactions (9) and (12)
 A— 1×10^8 Pa, 600°C; B— 1×10^8 Pa, 500°C; 矿物缩写同图 2

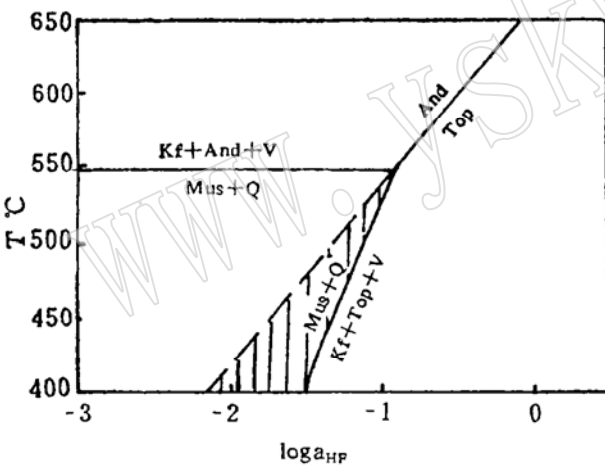


图 4 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O_{-1}$ 体系中
 反应 (1)、(13) 和 (14) 的 $\log a_{HF}$ — T 图
 Fig. 4 $\log a_{HF}$ versus T diagram of reactions
 (1), (13) and (14) in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O_{-1}$
 system
 ($P = 1 \times 10^8$ Pa)
 矿物缩写同图 2

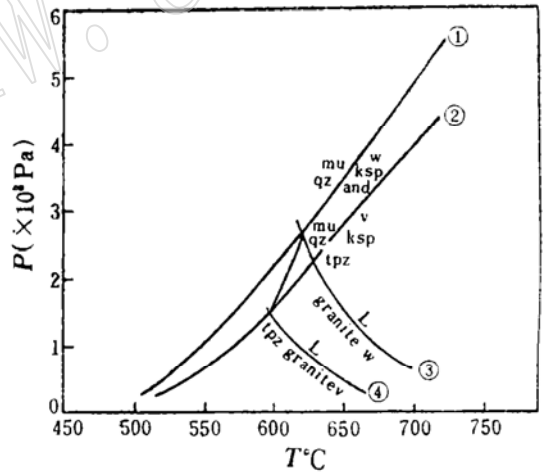
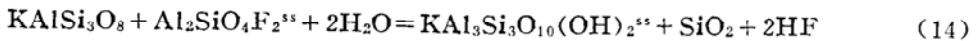


图 5 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系及相应含
 F 体系中白云母+石英的温度—压力稳定域
 (花岗岩及黄玉花岗岩的初熔曲线转引自
 Barton, 1982)
 Fig. 5 The temperature—pressure stable
 field of muscovite+quartz in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$
 system and the corre-
 sponding F—bearing system
 ①、③为无 F 体系, ②、④为含 F 体系, W 为水,
 其它缩写同图 2



黄玉和白云母上标ss表示它们是F-OH替代的固溶体, 但本文的计算仍假定黄玉为纯F-

黄玉, 白云母为 OH-白云母, 这种假定计算的反应界线并不严重偏离利用黄玉、白云母最大 F、OH 固溶体计算的反应界线。

以反应 (1)、(13) 和 (14) 计算的 $\log a_{\text{HF}}-T$ 图 (图 4) 描述 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}_3$ 体系中云英岩类矿物组合相对钾长石、红柱石的稳定关系, 钾长石—红柱石—白云母—石英反应线和钾长石—黄玉—白云母—石英反应线之间的区域代表典型的云英岩矿物组合稳定域, 其中的斜线部分代表黄玉云英岩矿物组合稳定域。图 4 表明, 随体系 a_{HF} 增加和温度下降, 黄玉相对于红柱石、白云母+石英相对钾长石+红柱石要稳定, 这与图 2 所获得的结论是一致的。

2.3 T—P 图

花岗岩体系中, 对温度和压力敏感的矿物为云母类矿物, 反应 (13) 和 (14) 分别为白云母+石英在无 F 体系中与钾长石+红柱石和在含 F 体系中与钾长石+黄玉的反应关系式, 作此两个反应的 T—P 图, 图 5 显示加 F 到花岗岩体系, 在等温下将使白云母的稳定压力下限降低, 在等压下将使其稳定温度上限升高。很多实验表明, 以 $\text{HF}^{[11-13]}$ 或 $\text{F}_2\text{O}_3^{[14]}$ 和以氟盐^[15] 的形式加 F 到花岗岩体系, 将大大降低水饱和花岗岩的固相线温度, 图 5 同时标出了花岗岩和黄玉花岗岩的初熔曲线 (转引自 Barton, 1982), 它说明由于含 F 水饱和花岗岩固相线温度低, 使白云母在低压 ($1-2 \times 10^8 \text{Pa}$) 条件下也可以在黄玉花岗岩的固相线温度以上稳定存在, 即在岩浆条件下能结晶出原生白云母。

3 岩石学应用

3.1 对含黄玉花岗质岩石成因的应用

含黄玉花岗质岩石包括高侵位含黄玉 (黑鳞云母) 花岗岩、黄玉 (锂云母) 钠长花岗岩, 浅成或次火山相翁岗岩、黄英岩和喷溢相黄玉流纹岩、麦库萨尼岩, 黄玉 (锂云母) 钠长花岗岩的顶部常产有其极端分异产物黄玉云英岩和黄玉伟晶岩。黄玉在这些岩石中往往作为主要或付矿物存在, 上述计算的 $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{KF}}$ 图, $\log a_{\text{HF}}-\log a_{\text{Al}}$ 图, $\log a_{\text{HF}}-T$ 图及 T—P 图可以从理论上阐明这些含黄玉岩石的成因。

含黄玉 (黑鳞云母) 花岗岩: 在华南分布广泛, 常以单独的岩体或黄玉 (锂云母) 钠长花岗岩的下部岩相带产出, 与 Sn、W 矿化关系密切, 作为单独的岩体如岩背、银岩、野鸡尾等, 作为黄玉 (锂云母) 钠长花岗岩下部岩相带产出的如雅山、香花岭、海螺岭等岩体。含黄玉 (黑鳞云母) 花岗岩主要矿物为钾长石、更长石或钠更长石、石英, 黑鳞云母, 含少量或微量黄玉和萤石, 一般含 F 0.5%—1%, 由于其较低的 F 含量, 在岩体结晶的早期, F 对斜长石中钙长石组分的缓冲作用小, 更长石和钠更长石能稳定存在, 较低的 F 含量对这类花岗岩固相线温度的影响也较小, 白云母不能在其固相线温度以上晶出, 因此, 云母类矿物往往以黑鳞云母变种出现。在岩体结晶的最后阶段, 残余熔体中 F 含量增高, 因而能晶出填隙状黄玉和萤石, 同时, 最终释放出来的含 HF 残余气液, 沿更长石解理面渗入与其中的钙长石组分反应, 形成萤石和黄玉, 这就是含黄玉 (黑鳞云母) 花岗岩中的更长石沿解理面普遍发育显微针状黄玉和浑圆状萤石的原因。

黄玉 (锂云母) 钠长花岗岩: 往往作为含黄玉 (黑鳞云母) 花岗岩的顶部岩相带产出,

与Ta、Nb、Sn矿化关系密切,这类岩石在国内外广为分布,如英格兰西南部,澳大利亚北昆士兰^[16]和俄罗斯,我国华南典型的例子有414,430,栗木,海螺岭等。矿物组成以钠长石、石英、锂云母(锂白云母)为主,次为钾长石、黄玉,含少量或微量萤石,其F含量达1%—2%。有关稀有Ta、Nb黄玉(锂云母)钠长花岗岩的成因或形成机制争论已延续数十年,至今仍相当激烈,近十余年来国内外学者对富F花岗岩体系的研究已取得重要进展,越来越多的事实表明,黄玉(锂云母)钠长花岗岩并非单一的热液成因,而是在岩浆—热液共存体系中形成的。类似成分次火山相翁岗岩和某些火山相黄玉流纹岩的发现(下述)是存在钠长花岗质岩浆的事实依据,黄玉、石英中融熔包裹体^[17]和花岗岩—H₂O—HF体系相平衡、结晶序列、液—固相线温度研究^[12-14]为钠长花岗岩的成因提供了实验依据。此外,很多学者根据岩石结构构造、Ta、Nb矿化特征^[18]和其它特征(如稀土元素四分组效应^[19])论证了这类岩石属岩浆—热液复合成因,本文计算的含黄玉矿物组合的平衡关系可以从理论上阐明黄玉(锂云母)钠长花岗岩的成因。

黄玉(锂云母)钠长花岗岩中钠长石和锂云母(锂白云母)的形成条件是其成因解释中的关键因素,因为普通花岗岩中并不存在纯钠长石和锂云母(锂白云母)。稀有金属花岗岩形成过程以晶体相+熔体相+流体相三相并存为特点,其形成与富F花岗质熔体的结晶分异和超临界流体的相互作用密切相关。当含F花岗岩(前述含黄玉黑鳞云母花岗岩)结晶到晚期,残余熔体F含量增高,固相线温度大大降低,并出现超临界含F(或HF)流体,由于熔体和流体中F和HF对斜长石中钙长石组分的缓冲作用,使得更长石不稳定,仅钠长石能与萤石和黄玉共存,温度的降低促进了这一缓冲作用(图3a,b);与黄玉共生的白云母(锂白云母)其热稳定性较无F体系中增大(图5),而黄玉花岗岩固相线温度的降低,使得白云母(锂白云母)可以在其固相线温度之上稳定存在。综上所述,与黄玉、萤石共生的钠长石、锂云母(锂白云母)可以在岩浆条件或岩浆—热液共存条件下由残余富F熔体结晶和超临界流体的作用而形成。

黄玉云英岩和黄玉伟晶岩:云英岩包括黄玉云英岩一直被认为是高温热液蚀变的产物,这种观点对于W、Sn石英脉侧黄玉云英岩(如广东锡山)来说是无可非议的,但对于呈面型产于黄玉(锂云母)钠长花岗岩顶部的云英岩来说,其成因要复杂得多,越来越多的依据表明这类黄玉云英岩与其下部黄玉(锂云母)钠长花岗岩有着类似的成因特点,是由钠长花岗岩进一步分异的富F残余熔体在岩浆—热液共存体系中由熔体结晶及水岩反应共同作用下形成的,次火山相黄英岩(下述)和黄玉中流体—熔融包裹体^[20]是其岩浆—热液复合成因的有力依据。呈面型分布于钠长花岗岩顶部的黄玉云英岩,其典型的矿物组合为石英、黄玉、锂云母,常见锂云母交代黄玉的现象,显示锂云母形成较黄玉晚。黄玉云英岩的F含量较其下部钠长花岗岩高得多,常达2%—7%,其形成过程,矿物组合和矿物之间的交代关系可用 $\log a_{\text{HF}} - \log a_{\text{KF}}$ 图和 $\log a_{\text{HF}} - T$ 图进行解释。在黄玉(锂云母)钠长花岗岩阶段,熔体+流体体系中F含量还不算高,碱性长石(钠长石和钾长石)和黄玉可以稳定共存,随结晶作用进行和温度下降,残余熔体+流体体系中F含量不断增高,碱性长石变得不稳定,体系进入黄玉+石英稳定域,形成黄玉+石英组合(图2A,B),黄玉的形成反过来缓冲体系F含量,最后伴随温度下降进入白云母(锂白云母)稳定域(图2A,B,图4),因而出现锂云母交代黄玉的现象。

在华南, 黄玉伟晶岩往往作为稀有金属花岗岩的最晚期岩相分布于黄玉云英岩相带的顶部, 在岩体顶部构成似伟晶岩壳, 其矿物组成为伟晶状黄玉、石英和锂云母, 它们也是在富F残余熔体和流体共存体系中形成的, 与其下部云英岩具相似的成因。

翁岗岩和黄英岩: 翁岗岩 (ongonite) 和黄英岩 (topazite) 往往作为浅成或次火山相岩脉产出^[21-26]是花岗岩浆结晶作用晚期富F残余熔体沿断裂上侵形成的。翁岗岩矿物组合类似于黄玉(锂云母)钠长花岗岩, 但具有较高的F含量, 达3.5%; 黄英岩矿物组合类似于黄玉云英岩, F含量达2%—6%。翁岗岩和黄英岩的成因、矿物组合可用类似于解释黄玉(锂云母)钠长花岗岩和黄玉云英岩的成因方法进行剖析。

黄玉流纹岩和麦库萨尼岩: 黄玉流纹岩在美国西部和墨西哥构成一连续带^[27-29], 是黄玉(锂云母)钠长花岗岩的火山类似物。黄玉及其它气成矿物产于石泡构造和晶洞洞穴中, 它们是含F岩浆射气作用形成的(即由富含HF的气液形成的)。麦库萨尼岩 (macusanite) 发现于秘鲁东南部^[29], 是一种无斑隐晶质黑耀岩, 含红柱石并富含挥发组分F、B、P, 麦库萨尼岩因是喷出岩, 其形成温度高, 高温时黄玉不如红柱石稳定, 所以麦库萨尼岩能在一定F含量条件下晶出红柱石(图2及图4)。

3.2 对斑岩Mo、Sn矿床蚀变分带的应用

斑岩Mo、Sn矿床蚀变分带与富F流体的蚀变作用密切相关, 黄玉石英化带往往是该类矿床的主要矿化蚀变带, 黄玉和有关矿物的平衡或反应关系是理解其矿床成因和蚀变分带的关键。美国科罗拉多的Climax钼矿和Henderson钼矿是斑岩类钼矿床的典型代表。Henderson矿床在主矿体附近无多次侵入和蚀变作用的叠加, 因此比相似的Climax矿床蚀变分带简单明了, 该矿床的蚀变分带已由很多地质工作者讨论^[30-31], 自深部至浅部, 其总的蚀变分带为: 钾化带→石英化带→黄玉石英化带→绢云母石英化带。华南斑岩类锡矿亦具类似的蚀变分带, 典型的例子如银岩^[32]、岩背^[33-34]等, 这些斑岩锡矿自深部至浅部总的蚀变分带为: 弱钾长石化带→黄玉石英化带→绿泥石黄玉石英化带→绢云母石英化带。

斑岩Mo、Sn矿床的上述蚀变矿物分带序列, 可用 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O_{-1}$ 体系的 $\log a_{HF}-\log a_{KF}$ 图进行良好的解释。流体包裹体和其它地质依据表明, 斑岩Mo、Sn矿床的形成压力为 $(0.5-1)10^8 Pa$, 温度为 $500-300^\circ C$ ^[35]。由含F花岗岩浆结晶分异或沸腾作用产生的流体富含氢卤酸和碱金属卤盐^[36], 在 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O_{-1}$ 体系中, 主要的酸相为HF, 而主要的盐相为KF, 在 $\log a_{HF}-\log a_{KF}$ 图中, 钾长石、黄玉、白云母的稳定关系如图2b所示, 当含F流体从岩浆中分离出来时, 较重的盐相保留在下部, 对原生矿物产生交代作用, 形成钾长石化带; 流体中因KF消耗, HF活度增大, 并向上运移, 伴随温度下降体系进入黄玉稳定域, 黄玉和石英交代钾长石和其它矿物形成黄玉石英化带; 黄玉的形成, 消耗了体系中HF, 使KF活度相对增加, 体系伴随降温进入白云母稳定域, 白云母(绢云母)和石英交代黄玉形成绢云母石英化带。这一蚀变过程中的流体演化, 影响因素包括①压力或温度降低时产生的沸腾作用, ②流体的连续降温冷却, ③大气水加入产生的稀释作用。蚀变过程中的流体演化可用单一因素控制, 亦可以是几个因素同时作用的结果。

参 考 文 献

- 1 Rosenberg P F. Compositional variations in synthetic topaz. Am. Mineral. 1972, 57:168-187,

- 2 Ribbe P H and Gibbs G V. The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Am. Mineral.* 1971, 56: 24—30.
- 3 Ribbe P H Topaz. In P H Ribbe, Ed. *Review in Mineralogy. Orthosilicates*, Mineralogical society of America, Washington. D C. 1980, 5: 215—230.
- 4 Barton M D. The thermodynamic properties of topaz solid solutions and some petrologic applications. *Am. Mineral.* 1982, 67: 956—974.
- 5 Barton M D, Haselton H T and Hemingway B S. The thermodynamic properties of fluor-topaz. *Am. Mineral.*, 1982, 67: 350—355.
- 6 Hass J and Robison G L. Thermodynamic tabulations for selected phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 101.325kpa (1 atm.) between 273.15 and 1800k. *Physical and chemical Reference Data.* 1981, 10: 575—669.
- 7 Robie R A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15k and 1bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. Geological Survey Bulletin. 1978, 1452.
- 8 林传仙、白正华、张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 科学出版社, 1985.
- 9 Wood B J and Fraser D G 著. 地质热力学基础, 张昌明译, 地质出版社, 1976, 32—36.
- 10 Burt D M. Acidity-Salinity diagrams—application to Greisen and porphyry deposits. *Econ. Geol.* 1981, 76: 832—843.
- 11 Wyllie P J and Tuttle O F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part II. The effects of NH_3 and HF, in addition to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. *Am. J. Sci.* 1961, 259: 128—143.
- 12 Glyuk D S and Anfilogov V N. Phase relations in the system granite- H_2O -KF at a pressure of 1000kg/cm². *Geochem. Int.* 1973a 9: 321—325.
- 13 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.
- 14 Manning D A C. The effect of fluorine on liquidus Phase relationships in the system Qz—Ab—Or with excess water at 1 Kb. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981, 76: 206—215.
- 15 Glyuk D S and Anfilogov V N. Phase equilibria in the system granite- H_2O -KF at a water vapour pressure of 1000kg/cm². *Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci.* 1973b, 210: 237—238.
- 16 Johnston C and Chappell B W. Topaz-bearing rocks from Mount Gibson, North Queensland, Australia. *Am. Mineral.* 1992, 77: 303—313.
- 17 夏卫华、陈紫英、黄玉、石英中熔浆包裹体的发现及其在华南钽铌花岗岩成因上的意义. *地球科学*, 1984, (2).
- 18 袁忠信、白鸽. 稀有金属花岗岩型矿床成因讨论. *矿床地质*, 1987, (1).
- 19 赵振华等. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应. *地球化学*, 1992, (3): 221—233.
- 20 黄蕴慧、杜绍华. 香花岭岩石矿床与矿物. 北京科学技术出版社, 1988.
- 21 Kovalenko V I and Kovalenko N I. Ongonites (topaz-bearing quartz keratophyre dyke)—Subvolcanic analogue of rare metal Li—F granites. Moscow (in Russian), Nauka Press, 1976.
- 22 Eadington P J and Nashar B. Evidence for the magmatic origin of quartz-topaz rocks from the New England Batholith, Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978, 67: 433—438.
- 23 杜绍华、黄蕴慧. 香花岭岩的研究. *中国科学, B辑*, 1984, (11): 1039—1047.
- 24 Kortemeier W T and Burt D M. Ongonite and Topazite dykes in the Flying ranch area, Tonto-basin, Arizona. *Am. Mineral.* 1988, 73: 507—523.
- 25 朱金初、刘伟新、周凤英. 香花岭 431 岩脉中翁岗岩和黄英岩的空间分带和成因联系. *岩石学报*, 1993, (2): 158—166.
- 26 熊小林、朱金初、刘昌实、沈渭洲. 江西凤凰寨含锡黄英岩脉特征和成因. *矿物岩石*, 1994, (1): 28—37.
- 27 Burt D M, Sheridan M F, Bikun J V and Christiansen E H. Topaz rhyolites—distribution, origin

- and significance for exploration. *Econ. Geol.*, 1982, 77:1818—1836.
- 28 Christiansen E H, Burt D M and Sheridan M F. The petrogenesis of topaz rhyolites from the western United states. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1983, 83:16—30
- 29 Pichavant M and Verrera J V. The Macusani glass, SE Peru: evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. In: Mysen B O (ed), *Magmatic Processes; Physicochemical principles*. 1987, *Geochem Soc. Spec. Publ.* 1:359—373.
- 30 Bright M J. Primary geochemical dispersion associated with the Henderson molybdenum deposit, Colorado. *Econ. Geol.* 1974, 69:117.
- 31 Gunow A J, Ludington S and Munoz J L. Fluorine in Mica from the Henderson molybdenite deposit, Colorado. *Econ. Geol.* 1980, 75:1127—1137.
- 32 关勋凡、周永清、肖敬华. 银岩斑岩锡矿——中国锡床的一种新类型. *地质学报*, 1985, 59 (2): 155—160.
- 33 朱正书. 江西会昌岩背锡矿地质特征及矿床类型的划分. *矿床地质*, 1990, 9(4): 325—331.
- 34 熊小林、朱金初、刘昌实、沈渭洲. 江西岩背斑岩锡矿蚀变分带及其主要蚀变岩的地球化学特征. *矿床地质*, 1994, 13(1): 1—10.
- 35 Hall W E, Friedman L and Nash J T. Fluid inclusion and light-stable isotope study of the climax molybdenum deposits, Colorado. *Econ. Geol.* 1974, 69:884—901.
- 36 Burnham C W. Magmas and hydrothermal fluid. in Barnes H L. ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd. ed; New York, Wiley-Interscience, 1979, 71—136.

The Equilibrium Relationships of Topaz to Andalusite, Muscovite and Alkali-feldspars and Their Petrologic Implications

Zhu Jinchu Xiong Xiaolin Rao Bing

(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008)

Key words: topaz, mineral equilibria of topaz-bearing assemblages, genesis of topaz-bearing rocks

Abstract

The formation conditions of topaz seem to be the key for the understanding of the topaz-bearing rock genesis. In order to quantitatively explain the petrologic role of topaz, the authors used the thermodynamic properties of topaz and coexisting minerals (andalusite, muscovite, K-feldspars, albite, fluorite and quartz) as well as fluid components (H_2O , HF, KF and NaF) to calculate the mineral equilibria of related reactions in the granite- H_2O -HF system, which are expressed in $\log a_{HF}$ - $\log a_{KF}$, $\log a_{HF}$ - $\log a_{An}$, $\log a_{HF}$ - T and T - P diagrams. The major results are:

1. An increase in HF activity of the granite- H_2O -HF system is favorable to the formation of topaz. Within a specific range of HF activity, topaz may

coexist with alkali-feldspars and muscovite. However, the condition of higher HF activity can only stabilize the topaz + quartz assemblage.

2. With the falling of temperature, the stability field of topaz is expanded relative to the stability fields of andalusite, muscovite, K-feldspar and albite, and the stability field of muscovite is expanded relative to the fields of andalusite and K-feldspar.

3. Fluorination reactions between plagioclase and HF produce the fluorite \pm topaz + quartz assemblage. They buffer the anorthite component activity in plagioclase. The system of higher a_F or a_{HF} can only stabilize albite along with topaz.

4. Relative to the F-free granite system, the pressure lower limit of muscovite stability descends and its temperature upper limit ascends in the F-bearing granite system. In the presence of topaz, muscovite as a magmatic mineral can be stable above the solidus of F-bearing granite under the pressures as low as $(1-2) \times 10^8 \text{ Pa}$.

The above calculated results can be used to explain the formation conditions of topaz-bearing granitic rocks and their extreme differentiates and the formation mechanism of alteration zones in porphyry Mo, Sn deposits.