

·专题研究·

山东昌乐玄武岩内刚玉巨晶中流体和熔融包裹体测温及激光拉曼密度分析

宋玉财^{1,2}, 胡文瑄², 张文兰²

(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2. 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏南京 210093)

摘要:通过详细的测温并辅以新发展的激光拉曼分析流体包裹体密度技术,对山东昌乐玄武岩内刚玉巨晶中的流体和熔融包裹体进行了测试,鉴定出刚玉中多类流体包裹体为富 CO₂ 包裹体,也含少量其他挥发分,密度低于 0.55 g/cm³(多数 < 0.3 g/cm³)或位于 0.65~0.75 g/cm³ 范围,前者指示包裹体遭受泄漏;另外一类流体包裹体为富 CO₂ 盐水包裹体,也含少量其他挥发分,密度 0.64~0.78 g/cm³。各类熔融包裹体中,一类在 1100~1300℃ 均一,另 3 类在 1040~1280℃ 均一,但熔融包裹体中也有许多无法均一,是由于其内固体物质粘滞性高同时升温时间有限或富 CO₂ 相、富熔体相不均一捕获所致。以熔融包裹体最低均一温度(1000~1100℃)代表刚玉内包裹体的捕获温度,用“等容线法”限定包裹体捕获压力为 350~640 MPa,经静岩压力换算深度为 12~23 km,即中-下地壳深度。大量富 CO₂ 包裹体在测温过程中无法观察到相变行为,是鉴定昌乐刚玉的重要标志,而富 CO₂ 及含 CO₂ 盐水包裹体与熔融包裹体密切伴生及熔融包裹体不均一捕获的特点,反映捕获温压条件下深部流体和熔体存在不混溶现象,也表明昌乐刚玉形成于中-下地壳 CO₂ 过饱和的高温熔体环境。

关键词:流体包裹体;熔融包裹体;测温;拉曼密度分析;刚玉巨晶;山东昌乐

中图分类号:P611.13;P618.51

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2008)06-0489-16

Micro-thermometry and Raman density analysis of fluid and melt inclusions in corundum megacrysts from basalts in Changle, Shandong Province

SONG Yu-cai^{1,2}, HU Wen-xuan² and ZHANG Wen-lan²

(1. Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Deposit Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The corundum megacrysts in basalts from Changle of Shandong Province, as the main source of blue sapphires in China, contain varied types of fluid and melt inclusions. Knowledge of their micro-thermometry, compositions, densities, and trapping temperatures (T) and pressures (P) is insufficiently known, which has hindered the study of source areas of sapphires, phase behaviors of fluids/melts in the Earth's interior, and genesis of corundum megacrysts. The authors performed detailed micro-thermometric measurement of the inclusions and used a newly-developed technique to analyze the densities of some fluid inclusions that were hardly obtained from micro-thermometry. Fluid inclusions are CO₂-rich with minor other volatiles and have lower densities of 0

收稿日期:2008-03-24;修订日期:2008-09-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40673040);中国博士后科学基金资助项目(20070420418);中国地质科学院地质研究所基础科研经费资助项目(J0723)

作者简介:宋玉财(1978-)男,博士后,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-mail:song-yucan@yahoo.com.cn.

$\sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ (mostly lower than 0.3 g/cm^3) or otherwise higher densities of $0.65 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$. The fluid inclusions with lower densities resulted from leakage. The other type of fluid inclusions is rich in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ with minor other volatiles and has low salinities with bulk densities of $0.64 \sim 0.78 \text{ g/cm}^3$. Except for a few which can be homogenized at $1\ 100 \sim 1\ 300^\circ\text{C}$, the two types of melt inclusions mostly cannot realize whole homogenization, which is attributed to the high viscosity of solid materials within the inclusions. For the other three types of melt inclusions, except for some which can be homogenized at $1\ 040 \sim 1\ 280^\circ\text{C}$, the others cannot be homogenized due to heterogeneous trapping of immiscible fluids and melts. Consequently, the lowest homogeneous temperatures of $1\ 000 \sim 1\ 100^\circ\text{C}$ are considered to be the real trapping temperatures. On the basis of the temperatures and by using isochores of fluid inclusions, the trapping pressures are constrained at $350 \sim 640 \text{ MPa}$, corresponding to $12 \sim 23 \text{ km}$ litho-static pressures of the lower/middle crust. The phase changes in many CO_2 -rich inclusions cannot be observed during heating and cooling, which seems to be an important symbol for distinguishing Changle corundum from corundums of other areas. In addition, the heterogeneous trapping and the coexistence of CO_2 -rich/ CO_2 - H_2O -rich inclusions and melt inclusions suggest that immiscibility between fluids and melts occurred under the trapping T-P conditions. It is thus concluded that the Changle corundums crystallized from a CO_2 -oversaturated melts with high temperatures in the lower/middle crust.

Key words: fluid inclusion; melt inclusion; micro-thermometry; Raman densimeter; corundum; Changle, Shandong Province

产于玄武岩内的刚玉巨晶是世界市场蓝宝石的主要来源,其内发育的丰富的流体和熔融包裹体是识别宝石产地的重要标志,也真实地记录了地球深部物质的成分与状态。同时,包裹体成分和捕获的温压条件可以限定刚玉母岩浆的性质和结晶条件,为揭示此类刚玉成因提供了重要依据。国内外学者对玄武岩内刚玉巨晶中的流体和熔融包裹体开展了许多研究。国内学者在海南蓬莱刚玉中发现有 CO_2 + 熔体两相熔融包裹体(丘志力等,1995),在山东昌乐刚玉中发现有气相 + 玻璃两相熔融包裹体和气相 + 透明玻璃 + 微晶多相熔融包裹体(李国昌等,1997;宋玉财等,2006),气相 + 透明结晶质/玻璃 + 不透明结晶质/玻璃的多相熔融包裹体(丘志力等,2001a)以及含氯化钾子矿物的“气液相包裹体”(张占军,2003), CO_2 单相包裹体和 CO_2 - H_2O 两相/三相包裹体(宋玉财等,2006);国外学者在澳大利亚 Queensland 刚玉巨晶中鉴定出纯 CO_2 包裹体和 CO_2 + H_2O + 盐类子晶多相流体包裹体(Irving,1986),在澳大利亚 New England 地区刚玉中发现了富 Fe 熔融包裹体和两相及三相流体包裹体(Coenraads,1992),在泰国 Bo Ploi 刚玉内鉴定出纯 CO_2 包裹体、 CO_2 + H_2O + 盐类子晶多相流体包裹体以及含气相及碱性长英质成分的熔融包裹体(Srithai and Rankin,1999,2006),在泰国 Denchai 刚玉中发现 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 三相包裹体、 CO_2 + H_2O + 盐类子晶多相流

体包裹体以及含硅质成分熔融包裹体(Limtrakun *et al.*,2001),在越南中部 Dak-Nong 地区蓝宝石内识别出纯 CO_2 包裹体以及含硅酸盐矿物和少量 Fe-Ti 氧化物的熔融包裹体(Smirnov *et al.*,2006)。

对于包裹体测温工作目前积累的资料较少,Stephenson(1990)测温求得澳大利亚 Queensland 中部所产刚玉中 CO_2 包裹体的密度,并假设其捕获温度为 $1\ 000^\circ\text{C}$,依此计算出刚玉最小形成压力为 $1\ 000 \text{ MPa}$;丘志力等(1995)曾报道我国海南蓬莱刚玉内熔融包裹体均一温度为 $1\ 125 \sim 1\ 265^\circ\text{C}$,Srithai 和 Rankin(1999)测定出泰国 Bo Ploi 刚玉内高密度富 CO_2 包裹体、 CO_2 + H_2O + 盐类子晶多相流体包裹体均一温度可高达 $1\ 000^\circ\text{C}$;Limtrakun 等(2001)对泰国北部 Denchai 地区蓝宝石内的流体包裹体进行了测试,但由于样品和实验仪器的限制,只测得了包裹体中 CO_2 的三相点;Liu 等(2007)通过对我国山东昌乐刚玉巨晶内一类熔融包裹体测温实验,指出地球深部熔体存在不混溶现象。可以看出,尽管许多学者开展了刚玉巨晶中包裹体的测温研究,但数据积累相当有限,特别是对熔融包裹体的测温,由于测试耗时长(孤立的包裹体 1 天仅可获得 1 个测温数据),大多没有开展此项研究或仅测试了个别包裹体。但正如卢焕章等(2004)指出的那样“显微测温研究,是在岩浆温度下追溯岩浆流体演化的唯一可能办法,也能提供捕获温度的直接信息”,因此要想了解刚玉中记录的深部流/熔体状态、演化和

形成条件,开展包裹体尤其是熔融包裹体显微测温是十分必要的。

山东昌乐是我国蓝宝石的最主要产地,也是世界四大著名蓝宝石产地之一(张义耀,2006)。宋玉财等(2006)曾鉴定出该地刚玉内所含的两类流体包裹体和两类熔融包裹体。随着研究深入,又发现了其他多种包裹体类型(见本文)。但除 Liu 等(2007)测试了其中一类熔融包裹体用来讨论岩浆不混溶问题外,还未系统地开展测温工作。本次研究对这些流体和熔融包裹体开展了详细的测温分析。同时,研究中发现刚玉中许多流体包裹体由于泄漏而具有十分低的密度,还有许多流体包裹体的个体非常小($< 5 \mu\text{m}$)。在测温过程中无法观察到其内部的相变行为,于是引入新发展的流体包裹体密度分析技术——激光拉曼测定流体密度技术进行分析。通过测温和激光拉曼分析试图:①获得包裹体测温学特征,为识别昌乐宝石提供依据;②求取流体包裹体密度和组分,了解包裹体捕获后的变化及深部流体特征;③了解熔融包裹体测温过程中的相变行为,探知其代表的流体和熔体在深部的状态;④获得流体包裹体捕获温压条件,进而限定刚玉形成温度和深度(压力),为探讨刚玉成因提供形成条件约束。

1 地质概况

与玄武岩有关的蓝宝石(玄武岩的俘虏晶——

刚玉巨晶)矿床主要分布在环太平洋西岸地区,包括中国东部、东南亚各国(越南、老挝、泰国等)、印尼、澳大利亚东部(图 1),少数出现在欧洲的苏格兰、非洲的肯尼亚和马达加斯加,它们是世界市场蓝宝石的主要来源。

山东昌乐刚玉的产出与昌乐-临朐新生代玄武岩密切相关。玄武岩分布于华北克拉通东南鲁西地块的东北缘,位于沂沭断裂带(郯庐断裂山东段)的北段西侧(图 1)。约 200 km 的——葛沟深大断裂从本区穿过,呈 NNE 向延伸,属沂沭断裂带 4 条主干断裂之一(董振信等,1999;马锦龙等,2003)。据宋明春等(2001)的资料,该区基底由泰山群中高级变质岩组成,向上主要为寒武系碳酸盐地层,奥陶至二叠系缺失,白垩纪时沉积一套以中酸性火山碎屑为主的地层(青山群),向上出现陆相碎屑岩组合,新生代早第三纪期间沉积了一套含煤、油页岩的碎屑岩(五图群),晚第三纪则形成了以玄武岩为主夹砂砾岩及硅藻土的沉积组合(临朐群)。玄武岩覆盖面积约千余平方千米,K-Ar 定年确定其分为 3 个喷发期次(金隆裕,1989):牛山期($18.18 \pm 0.79 \text{ Ma}$)、山旺期($14.11 \pm 0.66 \text{ Ma}$)和尧山期($9.97 \pm 0.91 \text{ Ma}$)。在刚玉矿区,仅牛山期和尧山期玄武岩有露头出现,但究竟含矿的玄武岩是哪一期还有不同看法(邹进福,1995;董振信等,1999)。玄武岩岩性以碱性橄榄玄武岩和碧玄武岩为主,少见石英拉斑玄武岩和橄榄拉斑玄武岩(金隆裕,1989)。玄武岩内不仅产有刚

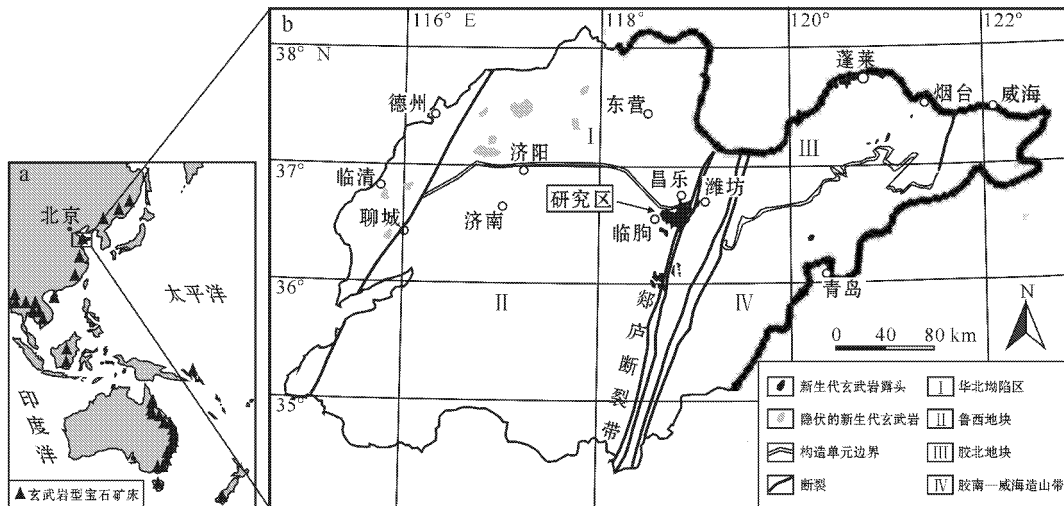


图 1 玄武岩型宝石矿床分布示意图(a)与研究区位置图(b) b图据宋明春等(2001)、牛树银等(2004)、李三忠等(2005)修编] Fig. 1 Distribution of Cenozoic basalt (a), and the location of the study area (b) map b modified from Song Mingchun et al., 2001; Niu Shuyin et al., 2004 and Li Sanzhong et al., 2005)

玉巨晶,还含有大量地幔岩包体以及辉石、橄榄石、歪长石、石榴石、磁铁矿、锆石等矿物巨晶。并且这些巨晶矿物是玄武岩的俘虏晶而非斑晶,使得它们的成因更加难以解释。

刚玉矿集区位于昌乐市五图镇方山及其周边几十平方千米的地区。在该区刚玉以两种方式赋存:一是赋存于方山的玄武岩内,为原生矿;二是赋存在方山附近被第四纪沉积物所覆盖的残坡积砂矿和冲积砂矿中,为次生矿(图 2)。方山是由多层玄武岩构成的山体,含气孔玄武岩与致密玄武岩交替出现,产状近于水平。含刚玉层至少包括 4 个大的层位,每个层位之间间隔十几米到几十米不等,其中部分层位又可分为几个小层,每小层厚 5~30 cm,一般水平层状延伸,在某些部位增厚或尖灭。含刚玉层位同时也含地幔橄榄岩包体,而不含包体的玄武岩层位几乎不含刚玉,橄榄岩包体的出现表明含刚玉玄武岩快速喷发的特点(Yui *et al.*, 2003)。次生矿赋存在从方山到辛旺一带,被埋在地表沉积物下,与原生矿产出的刚玉相比,具有一定的磨圆度和比较光滑

的表面,带有水洗冲刷的痕迹。研究表明,次生矿中的刚玉是原生矿经风化剥蚀被搬运形成的(Guo *et al.*, 1996)。

研究区无论原生矿还是次生矿中的刚玉往往都裂成扁平的六方柱形残块,残块由中心的六方形核心和核外的刚玉环带构成。根据颜色和透明度,可将刚玉分为两种类型:一种以蓝色为主色调,透明至半透明,通常个体较大(六方形平面直径可达 3~5 cm),称为蓝刚玉;另一种为棕褐色或黄褐色,半透明,个体相对较小(直径通常 2 cm 以下),称为铜皮刚玉。

2 样品和分析方法

刚玉样品采自方山原生矿和附近的次生矿,其具体含矿层位不清楚,包括蓝刚玉和铜皮刚玉两种类型。将样品沿垂直刚玉晶体 *c* 轴方向切成片,磨成约 0.3 mm 厚双面抛光的包裹体片,在显微镜下进行岩相学观察研究后,进行测温 and 激光拉曼分析。

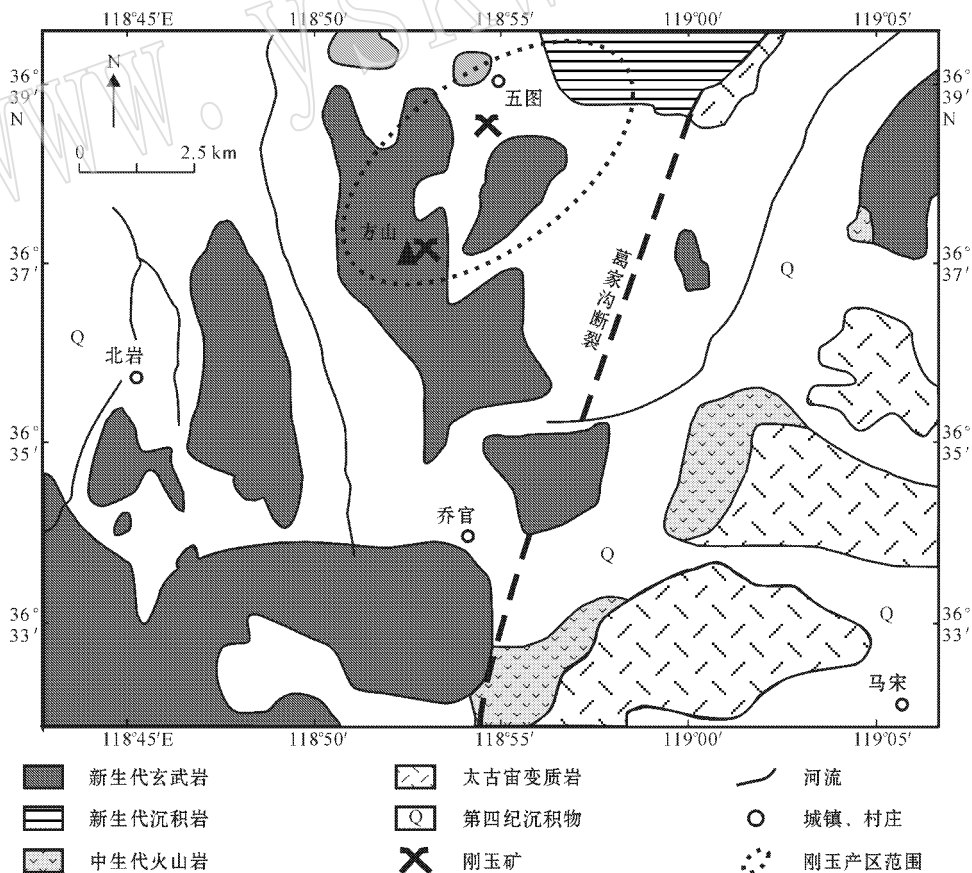


图 2 山东昌乐刚玉巨晶矿区地质图(据董振信等, 1999)

Fig. 2 Geologic map of the Changle corundum megacryst ore district (after Dong Zhenxin *et al.*, 1999)

测温实验在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行。流体包裹体测温使用 THMS600 冷热台进行,配以 40 倍长距离工作镜头。测温过程首先将温度降至 $-100 \sim -120^{\circ}\text{C}$,然后温度缓慢上升,其间先后记录可能出现的 4 个相变点温度 (CO_2 三相点 (t_{m,CO_2}) 笼合物熔点 ($t_{m,\text{Cla}}$) 气液相 CO_2 均一温度 (t_{h,CO_2}) 和完全均一温度 (t_h))。当包裹体将要发生相变时,升温速度控制在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下。笼合物熔点的观测先判断液相 CO_2 边界是否变平滑。如果变平滑,记录下温度,然后再降温,观测该边界是否保持原形态。如果该边界未变形,仍为平滑态,表明记录下的温度点为真实的笼合物熔点。熔融包裹体内方体盐类子晶熔化温度 ($t_{m,\text{Hal}}$) 也用 THMS600 冷热台进行测试, 300°C 之前升温以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行,之后以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行,同时每隔 30°C 恒温 10 min 左右,升温最高不超过 500°C 。测试精度: $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ($< 30^{\circ}\text{C}$)、 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ ($30 \sim 300^{\circ}\text{C}$)、 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ ($300 \sim 500^{\circ}\text{C}$)。

熔融包裹体完全均一温度 ($t_{h,M}$) 的测试使用 LINKAM TS1500 热台,配以 40 倍长工作距离镜头。夏林圻 (2002) 和 Liu 等 (2007) 曾对熔融包裹体测温过程中的升温程序有详细探讨,借鉴其研究成果,本次研究采用如下升温程序:① 500°C 之前以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温,每 100°C 恒温 5 min;② $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温,每间隔 50°C 恒温 15 min;③ 从 1000°C 到 1250°C 或 1300°C ,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温,每 50°C 恒温 30 min 到 60

min。升温最高不超过 1300°C 。测试结果的精度为 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

CO_2 拉曼峰位激光拉曼分析在美国地质调查局 AJY/Horiba LabRam HR 型拉曼分析仪上进行。激光光源波长为 532.06 nm ,光栅使用 1800 个/mm 40 倍光学镜头。信号收集只对 CO_2 段积分时间 60 s 积分次数 2 次。拉曼峰位位移的分析误差为 $\pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ 。

3 包裹体岩相学

包裹体的岩相学工作在宋玉财等 (2006) 中有介绍,但随研究深入,部分内容需要加以更正和补充,这里简要叙述。根据包裹体世代和相组成,可将其划分为 3 大类 13 亚类,3 大类包裹体分别为刚玉核内原生和假次生 (A 型)、刚玉环带内原生和假次生 (B 型)、次生 (C 型) 包裹体,如此划分反映了它们形成从早到晚的顺序。

A_1 型与 A_2 型熔融包裹体相组成相同,由 CO_2 收缩气泡、透明结晶质/玻璃和暗色结晶质/玻璃构成 (图 3a)。不同的是 A_1 型包裹体随机分布,显示为原生包裹体,而 A_2 型包裹体生长在被严格限定在刚玉核内的裂隙中,并与 A_3 型包裹体伴生 (图 3b),显示为假次生包裹体。 A_3 型包裹体为富 CO_2 流体包裹体。如图 3“卫星包裹体” (satellite inclusions) 或小包裹体晕 (halos) 常围绕包裹体周围发育,表明 A 类包裹体普遍发生了后期的泄漏 (Schiano, 2003)。

B_1 与 B_2 型熔融包裹体的相组成相同,均由 CO_2

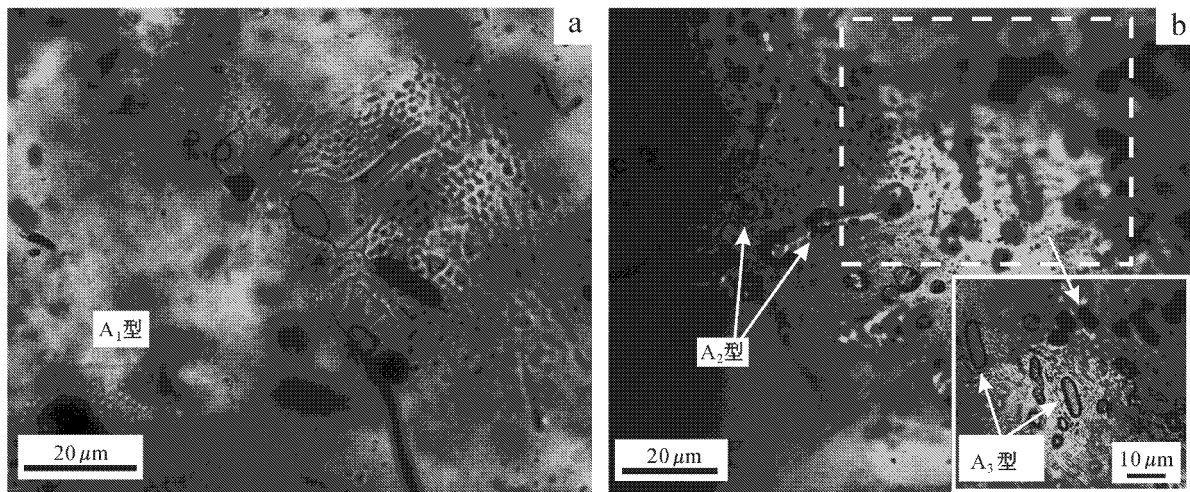


图 3 刚玉巨晶核内的原生和假次生包裹体 (图 3b 中的实线框为虚线框在不同焦平面下的图像)

Fig. 3 Primary and pseudo-secondary inclusions in the cores of the Changle corundum megacrysts

(In Fig. 3b, the frame of the dash line shows the same location of the solid line frame)

收缩气泡和透明结晶质/玻璃构成(图4a),不同的是 B_1 型包裹体沿振荡环带生长,为原生包裹体,而 B_2 型包裹体发育在内生裂隙内(图4b),为假次生包裹体。 B_3 型熔融包裹体也由 CO_2 收缩气泡和透明结晶质/玻璃构成,但 CO_2 相所占体积比明显较 B_1 与 B_2 型包裹体大(图4c)。 B_4 与 B_5 型包裹体相互伴生,前者由形状不规则的 CO_2 气泡和透明的结晶质/玻璃构成,并且含 H_2O (拉曼分析结果),后者为富 CO_2 流体包裹体。“卫星包裹体”的出现,表明许多 B_5 型包裹体也发生泄漏(图4d)。

C_1 与 C_2 型包裹体相互伴生,并且两类包裹体相的组合分别与 B_4 和 B_5 型包裹体一致,成分也完全相同(拉曼分析结果),且在同一样品中出现。多数 C_1 与 C_2 型包裹体形状和大小分别和 B_4 、 B_5 型包裹体相似,其中许多 C_2 型包裹体也有泄漏现象,但也有一些包裹体个体非常小($<5\mu m$),以液相形式出现(图5a),未见有泄漏特征。 C_3 型包裹体独立出现或者和 C_4 、 C_5 型包裹体相互伴生出现在外生裂隙中

(图5b), C_3 型为富 CO_2 流体包裹体,一些包裹体中拉曼分析可检测到 H_2S 或 N_2 (宋玉财等,2006),表明该包裹体也发生了泄漏。 C_4 型为 H_2O-CO_2 流体包裹体,少数为两相,多数为三相(图5c),同样许多包裹体中可检测到 H_2S 或 N_2 。 C_5 型为多相熔融包裹体,包括富 CO_2 气泡、水溶液相、透明熔体相、盐类及其他子矿物相等,一些包裹体也可检测到 H_2S 或 N_2 (图5d)。

4 显微测温、拉曼分析及热力学计算结果

4.1 显微测温

4.1.1 流体包裹体

对 B_5 型、 C_2 型、 C_3 型和 C_4 型流体包裹体进行了加热-冷冻实验。其中前3类均为富 CO_2 包裹体,最后一类为 H_2O-CO_2 (含盐)包裹体。但通过测温只测得了3种类型(B_5 、 C_2 、 C_4 型)流体包裹体的测温数据,其中 C_2 型包裹体仅获得了气相包裹体的数据,对于液相包裹体,由于尺寸非常小($<5\mu m$),很难通

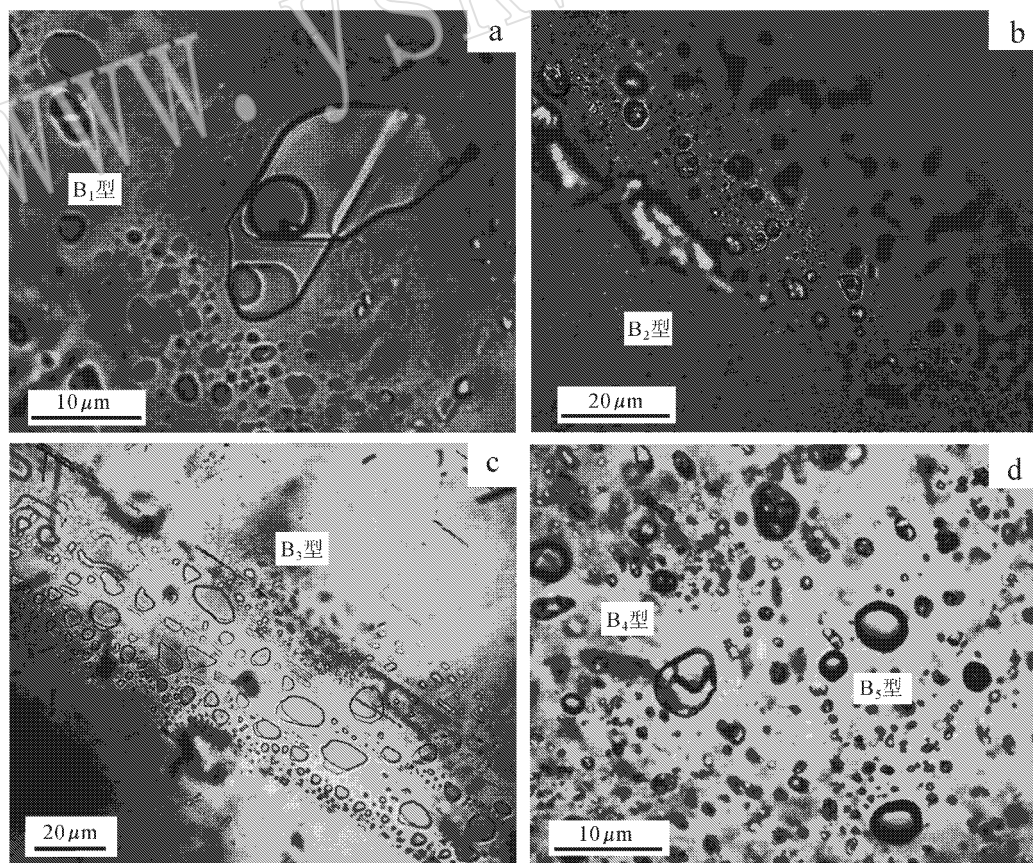


图4 刚玉巨晶环带内的原生和假次生包裹体

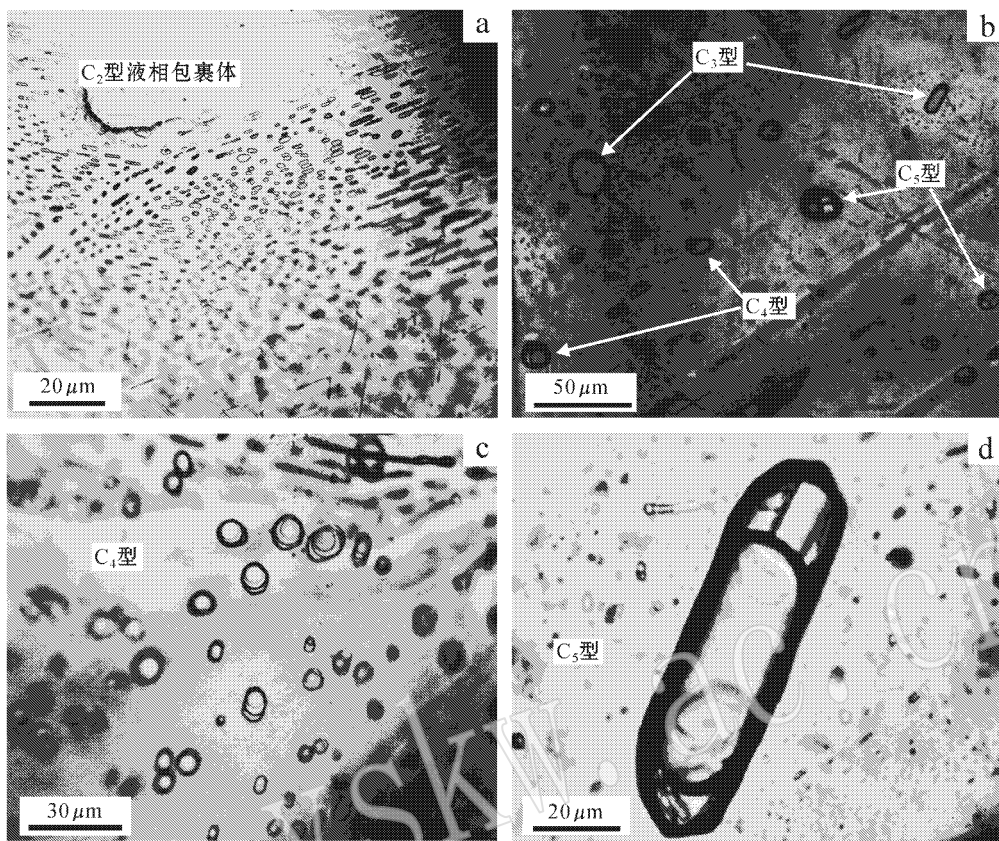


图5 刚玉巨晶内的次生包裹体

Fig. 5 Secondary inclusions in the Changle corundum megacrysts

过测温观察到其内部的相变行为,故未获得测温数据。对于 C_3 型包裹体也没有获得测温数据,是由于它们普遍遭受了泄漏,包裹体内流体的密度低,无法通过测温观察到其内部相变。

图6给出了 B_5 型包裹体、 C_2 型气相包裹体及 C_4 型包裹体测温的结果。图6a所示 B_5 型包裹体 t_{m,CO_2} 值分布在 $-57.4 \sim -56.6^\circ C$ 4个 C_2 型包裹体 t_{m,CO_2} 值在 $-57.0 \sim -56.6^\circ C$, C_4 型包裹体的 t_{m,CO_2} 落在 $-58.2 \sim -56.6^\circ C$ 之间,但主要集中在 $-57.4 \sim -56.6^\circ C$ 范围。与纯 CO_2 三相点($-56.6^\circ C$)相比,这些包裹体的三相点与其接近但略偏低,证明了它们确实是以 CO_2 为主,但同时还可能含有其他挥发分。

图6b显示6个 B_5 型包裹体 t_{h,CO_2} 值处于 $28.0 \sim 31.0^\circ C$ 之间,其中大部分均一成气相,仅1个包裹体均一成液相,2个 C_2 型包裹体 t_{h,CO_2} 值为 $31.0^\circ C$ 附近,均一为气相;对于 C_4 型包裹体,其两相包裹体 t_{h,CO_2} 值从 $17.0 \sim 26.0^\circ C$,没有明显峰值,均一成气相,而三相包裹体 t_{h,CO_2} 值 $= 30.0 \sim 34.0^\circ C$,峰值出

现在 $31.0^\circ C$ 附近,以超临界相形式均一。纯 CO_2 临界点为 $30.977^\circ C$ (卢焕章等,2004),因此, C_4 型三相包裹体 t_{h,CO_2} 值分布特征说明该类包裹体大部分所含 CO_2 相为纯 CO_2 ,少部分包裹体内 CO_2 相临界温度偏离 $31.0^\circ C$,证实其中除 CO_2 外,还含其他挥发分。

图6c为 C_4 型包裹体 t_{m,Cl_a} 值分布柱状图。可以看出, t_{m,Cl_a} 值分布在 $-1.0 \sim 10.0^\circ C$,其中 $5.0 \sim 10.0^\circ C$ 范围占明显优势。 t_{m,Cl_a} 值的分布表明, C_4 型包裹体的盐度变化从 $0 \sim 16.5\%$ (质量分数,下同, Collins, 1979),但大多包裹体的盐度小于 9.0% ,呈中-低盐度特点。

图6d显示 C_4 型包裹体 t_h 分布在 $280 \sim 420^\circ C$,大多高于 $330^\circ C$,个别几个包裹体小于 $330^\circ C$,峰值为 $360 \sim 380^\circ C$,其均一方式都是气相不断扩大的方式实现的。

4.1.2 熔融包裹体

重点对 B_1 型、 B_2 型、 B_4 型、 C_1 型和 C_5 型熔融包裹体进行了加热测温实验,测温过程如图7所示。

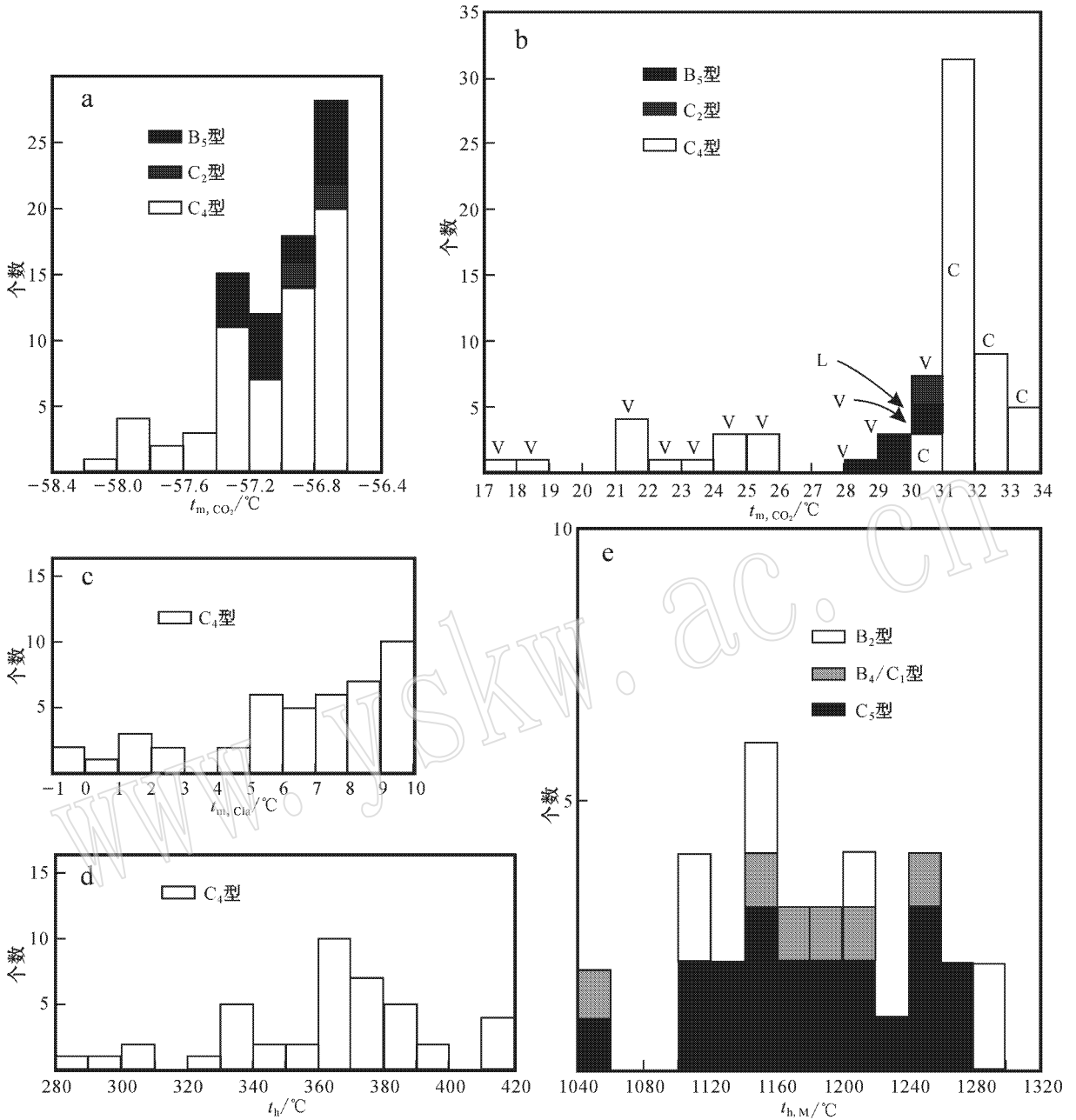


图 6 流体和熔融包裹体测温结果统计直方图

Fig. 6 Histograms of microthermometric data for fluid and melt inclusions

a—CO₂ 三相点; b—CO₂ 气-液相均一温度, V、L、C 分别表示均一成气相、液相、超临界相; c—笼合物熔点; d—流体包裹体完全均一温度;
e—熔融包裹体完全均一温度

a—CO₂ three-phase point; b—homogenization temperature of liquid and vapor CO₂, V, L and C represent homogenized vapor, liquid, and critical phase, respectively; c—melting temperature of clathrate; d—whole homogenization temperature of fluid inclusion;
e—whole homogenization temperature of melt inclusion

所有 B₁ 型包裹体无法完全均一, 升温过程中, 气泡相不断变小, 在 1 250℃ 时, 气泡相仍占总体积的约 5%(图 7)。

B₂ 型包裹体的测温实验出现 3 种结果: ①包裹

体以气泡相不断缩小实现完全均一, 均一温度 1 100 ~ 1 300℃(图 6e); ②升温过程中包裹体气泡相不断缩小, 至 1 300℃ 时, 气泡均一成一个暗点并可以移动, 推测如果恒温足够长时间可能会均一(>24h)

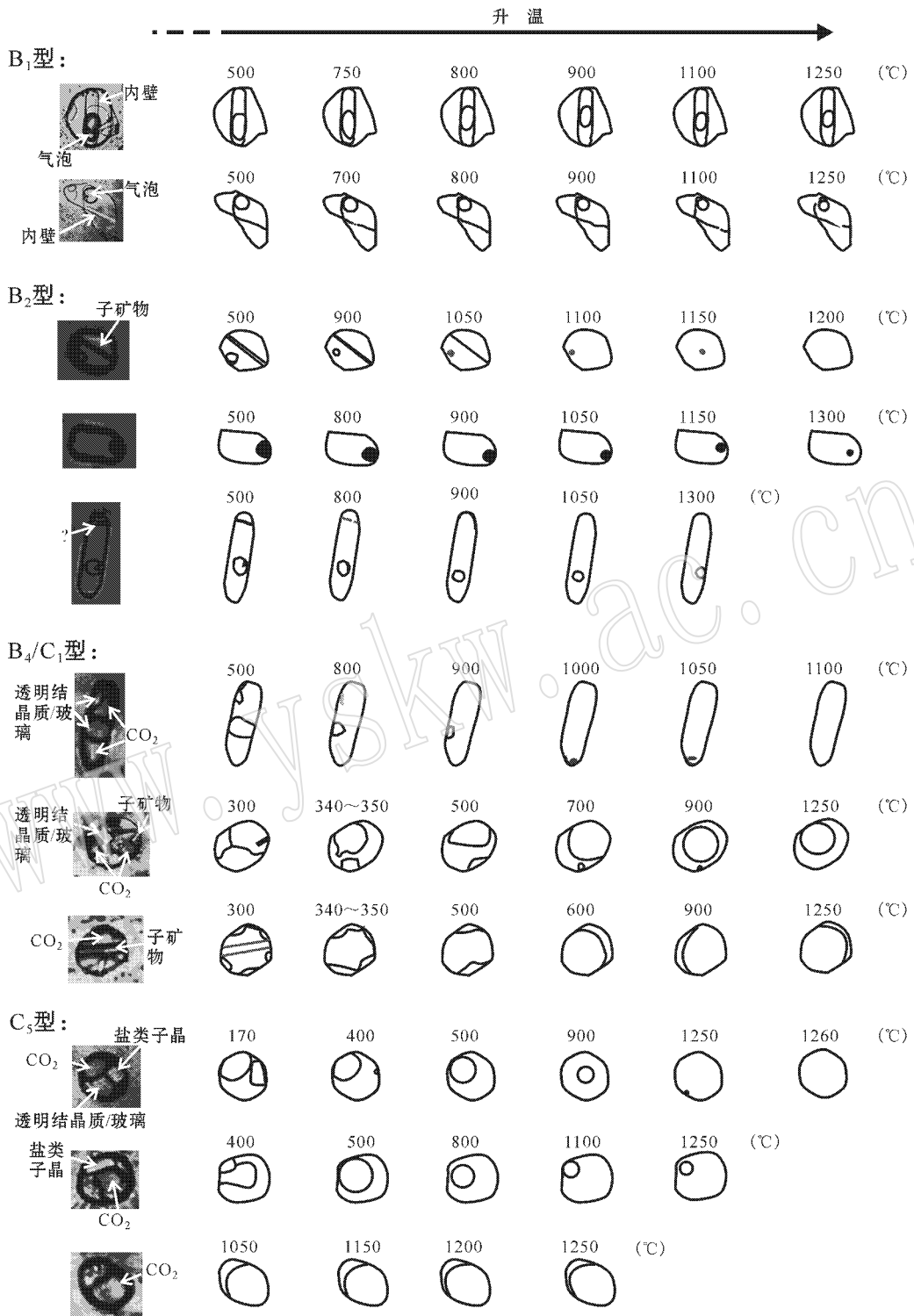


图 7 升温过程中熔融包裹体相变示意图

Fig. 7 Sketch diagram showing phase changes of melt inclusions in the process of heating

(图 7) ③升温过程中气泡相不断缩小, 但至 1300°C 时该相仍有一定尺寸, 包裹体无法完全均一(图 7)。

B₄ 型与 C₁ 型包裹体有着相同的相组成, 两者均

一过程相似。升温初期包裹体内含有气相和两个不混溶的熔体相, 两个不混溶的熔体相在升温到 500~900°C (多集中在 650~700°C) 均一成为一个熔体相,

一些包裹体所含的长柱状子矿物通常在 350℃ 前消失,随着升温,出现 3 种过程:①包裹体气泡相不断缩小,在 1 040~1 260℃ 完全均一(图 6e);②包裹体气泡相不断缩小,但至 1 250℃ 时气泡相仍有较大尺寸,包裹体无法完全均一(图 7);③升温过程中,气泡相不断扩大,至 1 250℃ 时仍有占较大比例的熔体相存在,包裹体无法完全均一。不能完全均一的包裹体内的气泡相比例在 40%~90% 间变化。

对 C₅ 型包裹体加热过程中,大多数包裹体内盐类子晶完全消失的温度在 330~405℃,其中 1 个包裹体内一个小的子晶在 70℃ 就完全消失,而另一个包裹体内子晶在温度到达 500℃ 仍未完全消失,但轮廓变圆,体积约为室温下的 1/3 左右,表明它的完全消失温度高于 500℃。由于纯的 NaCl、KCl 和 CaCl₂ 等呈方体的盐类子晶熔化温度为 750~810℃,当包裹体内含有一定量 H₂O 时会下降。因此, C₅ 型包裹体内盐类子晶完全消失温度的变化显示盐度在不同包裹体内是不同的。该类包裹体升温过程中出现 3 种情况:①包裹体气泡相不断缩小,在 1 040~1 280℃ 完全均一(图 6e);②包裹体气泡相不断缩小,但直至 1 250℃ 时仍有较大尺寸,不能完全均一;③包裹体气泡相不断扩大,至 1 250℃ 时仍有熔体相存在,不能完全均一。不能完全均一的包裹体内的气泡相比例在 5%~70% 间变化。

4.2 激光拉曼分析

前文已述, B₅ 型、C₂ 型、C₃ 型富 CO₂ 包裹体普遍遭受泄漏或个体很小,使得测温不能观察到其内相变,意味着无法获取相关数据。而拉曼探针可以用于分析气体包裹体的密度,因此为测温法求包裹体密度提供了重要补充,其原理为:气体拉曼峰位是密度的独立函数(密度恒定时,与温度和压力无关),可以通过峰位的具体位置换算出其对应的密度值(Kawakami *et al.*, 2003)。应用此法,首先要建立 CO₂ 拉曼峰位和密度间的函数关系式。最近笔者使用毛细石英管成功合成不同密度的纯 CO₂ 包裹体,通过测温求出其密度,然后收集其拉曼信号,从而拟合出 CO₂ 拉曼高频峰(ν_1 , 1 388 cm⁻¹附近)和低频峰(ν_2 , 1 285 cm⁻¹附近)差($\Delta = \nu_1 - \nu_2$)与 CO₂ 密度(D)的函数关系式为 $D = 0.42191\Delta - 43.314658$,应用此关系式,就可以对天然 CO₂ 包裹体密度进行求解(另文详细介绍)。此外,要指出的是,这些包裹体中除 CO₂ 外,还可能含其他挥发分,但含量很低,这里忽略,将其作为“纯”的 CO₂ 包裹体处理。

对 B₅ 型、C₂ 型、C₃ 型 3 类“纯”CO₂ 包裹体进行激光拉曼测试,获取拉曼峰位后,应用上述函数关系式计算出相应密度值,结果统计为直方图(图 8)。

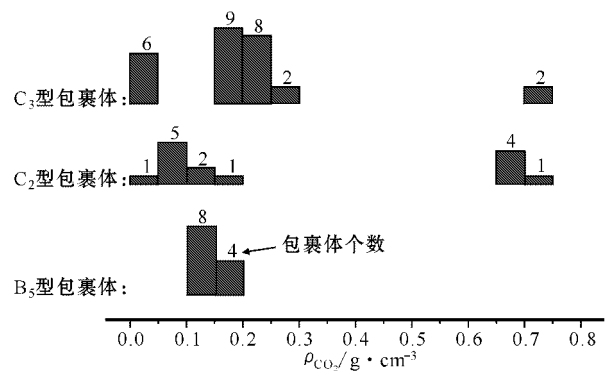


图 8 拉曼测定的 3 类富 CO₂ 包裹体密度分布直方图

Fig. 8 Histogram showing bulk densities determined by Raman analysis for three types of CO₂-rich inclusions

如图 8 所示,所有包裹体密度大体分布在 <0.3 g/cm³ 和 0.6~0.75 g/cm³ 两个密度区间,验证了两大类不同相态的包裹体:前者为个体大密度低的气相包裹体,后者为个体小密度高的液相包裹体。仅就气相包裹体而言, B₅ 型包裹体密度分布在 0.1~0.2 g/cm³,峰值在 0.1~0.15 g/cm³ 之间; C₂ 型包裹体密度分布在 <0.2 g/cm³,峰值出现在 0.05~0.1 g/cm³; C₃ 型包裹体气相密度分布出现两个峰值,一个 <0.05 g/cm³,另一个在 0.15~0.25 g/cm³。这些特征反映出尽管气相包裹体密度较小,但仍有一定变化,表明这些包裹体泄漏程度有差异。比较而言,液相包裹体密度变化不大,密度值分布较集中,可能真实地记录了包裹体捕获时的密度。

4.3 C₄ 型包裹体组分和密度计算

上述测温和激光拉曼密度分析已得到 B₅、C₂、C₃ 型富 CO₂ 包裹体的组分和密度。比较而言, C₄ 型富 H₂O-CO₂(含盐)包裹体组分和密度的求解则比较复杂,但仍可依据测温数据采用新的方法进行计算。新方法需已知包裹体的 3 个测温参数: t_{h,CO_2} 、 t_{m,Cl_a} 和 t_{fl} (宋玉财等, 2007) 本次研究通过测温业已获得(表 1),因此可以进行求解。表 1 给出了 19 个 C₄ 型包裹体密度和组分的求解结果,同时也列出了计算过程中所用的相关参数,这些包裹体均为同时测出 t_{h,CO_2} 、 t_{m,Cl_a} 和 t_{fl} 数据的包裹体。表 1 显示,除个别包裹体外, C₄ 型包裹体中 H₂O 的摩尔分数总体位于

表 1 C₄ 型含 CO₂ 盐水包裹体密度和组分组成求解Table 1 Determination of densities and compositions of C₄ type NaCl-H₂O-CO₂ fluid inclusions

包裹体编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$t_{h, CO_2}/^{\circ}C$	31.8	31.5	31.3	31.3	32.4	31.6	31.5	32.0	31.6	
$t_{m, Cl_2}/^{\circ}C$	6.6	5.4	7.4	1.3	5.9	7.2	5.1	7.8	7.2	
$t_h/^{\circ}C$	380	375	387	415	413	386	339	370	363	
$\rho_{CO_2}/g \cdot cm^{-3}$	0.466	0.466	0.466	0.466	0.466	0.466	0.466	0.466	0.466	
$S/\%$	6.46	8.45	5.05	14.10	7.64	5.41	8.93	4.32	5.41	
X_{NaCl}	0.015 2	0.020 8	0.011 4	0.038 0	0.018 3	0.124	0.022 4	0.007 7	0.012 6	
X_{CO_2}	0.270 7	0.249 8	0.290 4	0.210 6	0.261 9	0.284 9	0.237 0	0.291 0	0.272 3	
X_{H_2O}	0.714 1	0.729 4	0.698 2	0.751 4	0.719 8	0.591 1	0.740 6	0.701 3	0.715 1	
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	0.68	0.69	0.66	0.74	0.68	0.78	0.70	0.65	0.67	
包裹体编号	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$t_{h, CO_2}/^{\circ}C$	32.0	32.0	32.0	24.0	31.2	31.5	32.0	32.1	31.3	24.3
$t_{m, Cl_2}/^{\circ}C$	8.4	4.6	6.0	9.1	7.0	7.7	5.3	1.8	7.0	9.1
$t_h/^{\circ}C$	350	384	363	375	350	371	320	420	335	320
$\rho_{CO_2}/g \cdot cm^{-3}$	0.466	0.466	0.466	0.231	0.466	0.466	0.466	0.466	0.466	0.234
$S/\%$	3.19	9.69	7.48	1.83	5.77	4.51	8.61	13.51	5.77	1.83
X_{NaCl}	0.007 2	0.024 3	0.018 2	0.004 4	0.013 8	0.010 2	0.021 3	0.036 0	0.013 7	0.005 1
X_{CO_2}	0.280 8	0.242 4	0.252 7	0.233 1	0.253 9	0.289 5	0.244 5	0.214 7	0.258 5	0.105 0
X_{H_2O}	0.712 0	0.733 3	0.729 1	0.762 5	0.732 3	0.700 3	0.734 2	0.749 3	0.727 8	0.889 9
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	0.66	0.70	0.69	0.44	0.68	0.66	0.70	0.73	0.68	0.64

t_{h, CO_2} 、 t_{m, Cl_2} 和 t_h 为测温获得； ρ_{CO_2} 为气-液相 CO₂ 均一时的 CO₂ 相密度，由于大多包裹体 CO₂ 相都是以超临界方式实现，所以当所含挥发分为纯 CO₂ 时，其密度就为它的临界密度 0.466 g/cm³ (卢焕章等, 2004)，其他以气相形式均一的包裹体，密度由 t_{h, CO_2} 据 Angus 等 (1976) 的计算公式求得； S 为包裹体盐度，由 t_{m, Cl_2} 据 Collins (1979) 的计算公式求得； X_{NaCl} 、 X_{CO_2} 、 X_{H_2O} 分别表示包裹体中 NaCl、CO₂、H₂O 的摩尔分数， ρ 为包裹体的密度，为采用新的计算方法 (宋玉财等, 2007) 求解的结果。

0.7~0.75 之间，CO₂ 为 0.2~0.3，NaCl 为 0.005~0.04，表现为富 H₂O、含一定量 CO₂ 和贫盐的特征。包裹体的密度总体在 0.64~0.78 g/cm³，与其他 CO₂ 包裹体高密度值相近。

5 讨论

5.1 不同产地刚玉(宝石)包裹体类型和测温特征比较

如表 2 所示，从包裹体类型看，不同产地的刚玉，无论是与玄武岩有关还是与其无关基本都发育富 CO₂ 包裹体。从目前报道看，与玄武岩有关的刚玉基本都含有熔融包裹体，而与玄武岩无关的刚玉包裹体类型比较单一，以富 CO₂ 包裹体为主。因此从发育的包裹体类型首先可以区分出刚玉是来自玄武岩区还是非玄武岩区。

对于来自玄武岩区的刚玉，其内包裹体类型很相似，基本都含有富 CO₂ 和 H₂O-CO₂ ± 盐子晶及熔融包裹体，因此从包裹体类型无法区分刚玉的产地。从测温特征看，不同产地刚玉中的熔融包裹体的均一温度都很高，在 800℃ 都无法实现均一，所以用熔融包裹体均一温度也无法区分刚玉产地。对昌乐刚

玉而言，其富 CO₂ 包裹体尽管有些在 -56.6~-57.4℃ 可以均一，但大量该类型包裹体由于具有非常低的密度，在测温时无法观察到相变行为，这一特征是昌乐刚玉中包裹体显著区别于其他产区刚玉内包裹体的显微测温学特点 (表 2)，可以作为鉴定昌乐刚玉的重要标志。

5.2 深部流体和熔体不混溶

业已述及，刚玉巨晶内：①A₂ 和 A₃ 型包裹体伴生出现在刚玉核中；②B₄ 和 B₅ 型包裹体伴生出现在刚玉环带中；③C₁ 和 C₂ 型次生包裹体伴生出现在刚玉的裂隙中；④C₃、C₄ 和 C₅ 型次生包裹体伴生出现在刚玉的裂隙中。同时，测温显示，B₄/C₁ 型包裹体升温至 1 250℃ 仍无法实现均一，并出现熔体相与“气泡相”共存，其“气泡相”所占的体积分数有很大变化，表明 B₄ 型包裹体是以两相形式捕获的 (富气相和富熔体相)；同样，测温显示许多 C₅ 型包裹体在 1 300℃ 时仍不能完全均一，当时“气泡相”与熔体相共存，“气泡相”的体积分数变化很大，表明这些包裹体也是两相同时捕获的。上述特征均表现出包裹体为典型的不均一捕获的特点 (Schiano, 2003)，表明刚玉形成及形成后周围环境的流体和熔体发生了不混溶作用。其中，前 3 类包裹体伴生关系显示不混溶

表 2 不同产地刚玉(宝石)内包裹体类型及测温特征

Table 2 Types and micro-thermometry of fluid and melt inclusions in corundums(gem) from different locations

产地	包裹体类型	$t_m, CO_2 / ^\circ C$	$t_h / ^\circ C$	资料来源
山东昌乐	富 CO_2 流体包裹体	-56.6 ~ -57.4 或无法观察到相变	28.0 ~ 31.0 均一到气相 (V, 少数 L) 或无法观察到相变	本文
	H_2O-CO_2 流体包裹体	-58.2 ~ -56.6	280 ~ 420	
	CO_2 气泡 + 透明结晶质/玻璃 ± 子矿物熔融包裹体	—	>1 040	
海南蓬莱	熔融包裹体	—	1 125 ~ 1 265	丘志力等(1995)
	H_2O-CO_2 包裹体	-55.8 ~ -57.2	—	
泰国 Denchai	H_2O-CO_2 + 盐子晶多相流体包裹体	—	>700	Limtrakun 等(2001)
	CO_2 气泡 + 硅酸盐玻璃 + 固相	—	>1 250	
	熔融包裹体	—	>1 250	
泰国 Bo Ploi	富 CO_2 包裹体	-56.0 ~ -57.0	10.9 ~ 31.0(L) 26.6 ~ 31.0(V)	Sri thai 和 Rankir(1999)
	H_2O-CO_2 + 盐子晶多相流体包裹体	—	920 ~ 1 000	
	熔融包裹体	—	>800	
澳大利亚 Queensland	富 CO_2 包裹体	—	—	Irving(1986)
	H_2O-CO_2 + 盐子晶多相流体包裹体	—	>685	
越南 Luc Yen	富 CO_2 包裹体	-57.0 ~ -64.0	10.0 ~ 35.0(L) 15.0 ~ 35.0(V)	Giuliani 等(2003)
斯里兰卡 Kataragama	富 CO_2 包裹体	-56.3 ± 0.3	-29.0 ~ 3.0(L)	De Maesschalck 和 Oen(1989)
斯里兰卡 Embilimpitiya	富 CO_2 包裹体	-56.3 ± 0.3	-28.0 ~ 18.0(L)	
斯里兰卡 Ratnapura	富 CO_2 包裹体	-56.3 ± 0.3	-22.0 ~ 24.0(L)	

“—”表示没有测试该项内容;V表示均一到气相,L表示均一到液相,C表示均一到超临界相;山东昌乐、海南蓬莱、泰国 Denchai、泰国 Bo Ploi、澳大利亚 Queensland 所产刚玉均与玄武岩有关,越南 Luc Yen 所产刚玉(红宝石)与大理岩有关,斯里兰卡 3 个地区所产刚玉与麻粒岩相变质岩有关,考虑到在宝石鉴定中对包裹体的成因(原生、假次生、次生)鉴定难度较大,故表中包裹体分类是以包裹体内相组合为标准进行划分的。

是发生在富 CO_2 流体相与熔体相之间,后一类伴生关系反映不混溶发生在富 CO_2 流体相、含盐富 H_2O-CO_2 流体相、熔体相三者之间。能够看出,所有类型包裹体中都含有 CO_2 ,并且在大多伴生关系中都有独立的富 CO_2 包裹体出现,显示 CO_2 始终过饱和的特点,因此可以认为刚玉形成于 CO_2 过饱和的熔体中。

5.3 包裹体捕获温度和压力

应用熔融包裹体完全均一温度可以限定刚玉内包裹体的捕获温度。图 6e 所示,假次生 B_2 型熔融包裹体均一温度为 1 100 ~ 1 300 $^\circ C$, B_4/C_1 型包裹体均一温度在 1 040 ~ 1 280 $^\circ C$,次生 C_5 型包裹体均一温度分布在 1 040 ~ 1 280 $^\circ C$ 。然而,从测温过程看出,许多 B_2 型包裹体在 1 300 $^\circ C$ 仍未完全均一,具有相同相组成的 B_1 型包裹体均未达到均一,由于两类包裹体不存在不均一捕获现象,所以“无法均一”只能用包裹体内透明结晶质/玻璃具有高的粘稠性来解释,在加热时间有限条件下高粘稠性阻碍了包裹体的完全均一,这也意味着实测的 1 100 ~ 1 300 $^\circ C$ 温

度范围较实际捕获温度偏高。由于实测 B_2 型包裹体最低均一温度为 1 100 $^\circ C$,因此此类包裹体的真实捕获温度与其近似相等或略低。同样,对于 B_4/C_1 、 C_5 型包裹体,测温清楚的显示这些包裹体为富流体相与富熔体相的不均一捕获,故其主体均一温度 1 100 ~ 1 280 $^\circ C$ 范围一定较真实捕获温度偏高(卢焕章等,2004)。通常不混溶捕获的包裹体其最小均一温度代表它们真实的捕获温度(卢焕章等,2004),故 B_4/C_1 型和 C_5 型包裹体最低均一温度 1 050 $^\circ C$ 可以代表它们的真实捕获温度。可以看到 B_2 和 B_4 型包裹体为假次生包裹体,故它们的捕获温度反映了寄主矿物刚玉的结晶温度,因此刚玉结晶时形成的其他类型原生或假次生包裹体的捕获温度大致在 1 000 ~ 1 100 $^\circ C$,而 C_1 、 C_2 型次生包裹体分别和 B_4 、 B_5 型原生包裹体对应,故它们的捕获温度相同; C_3 、 C_4 、 C_5 型熔融包裹体共生,它们也有着相同的捕获温度。总之,几类熔融包裹体的最低均一温度指示刚玉内包裹体的捕获温度在 1 000 ~ 1 100 $^\circ C$ 。

已知包裹体捕获温度,就可以根据流体包裹体

等容线法求取包裹体捕获压力。由于大多流体包裹体发生泄漏,故仅对 C_2 和 C_3 型液相包裹体及 C_4 型包裹体进行求解计算。见图 9,图中给出了 2 条等容线 0.72 g/cm^3 等容线为 C_2 和 C_3 型包裹体最高密度等容线(图 8);4 号包裹体(见表 1)等容线为 C_4 型包裹体最高密度等容线,选取高密度等容线可以最大限度排除由于泄露使密度降低的包裹体参与计算。以 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 作为 3 类包裹体的捕获温度,该温度范围截取等容线所得对应的压力就代表了各自包裹体的捕获压力。图 9 所示, C_2 和 C_3 型液相包裹体捕获压力在 $350 \sim 400 \text{ MPa}$ 之间,大致相当于 $12 \sim 14 \text{ km}$ 深度; C_3 型液相包裹体捕获压力在 $350 \sim 400 \text{ MPa}$ 之间,大致相当于 $12 \sim 14 \text{ km}$ 深度; C_4 型包裹体捕获压力在 $560 \sim 640 \text{ MPa}$ 之间,相当于 $19 \sim 23 \text{ km}$ 深度。从结果看, C_4 型包裹体与 C_2 和 C_3 型包裹体捕获压力相差较大,这可能由于 C_3 和 C_4 型包裹体为流体不均一捕获的结果,原始均一的流体不混溶后分溶成两相,结果“等容线法”相应求出不同的压力值,事实上该方法不适用于计算此类包裹体捕获压力(卢焕章等, 2004),但可以推测实际的捕获压力应介于两者捕获压力之间,即 $350 \sim 640 \text{ MPa}$ 范围。该压力范围用静岩压力换算出的深度为

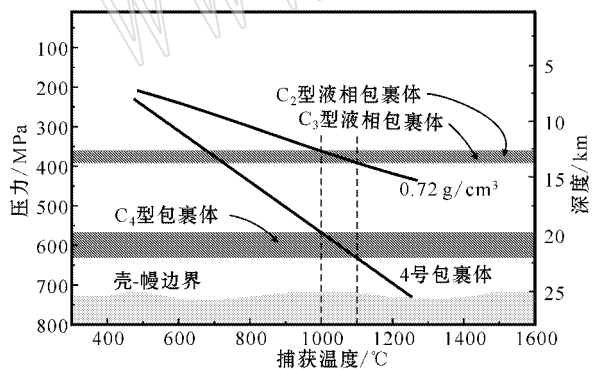


图 9 等容线法限定 3 类流体包裹体的捕获压力

Fig. 9 Determination of trapping pressure for three types of fluid inclusions

图中等容线位置根据在线计算程序“GEOFLUIDS”计算确定 (<http://geotherm.ucsd.edu>) 4 号包裹体对应表 1 中包裹体编号; 壳-幔边界位置指新生代中国东部莫霍面位置(徐义刚等, 1995); 深度依静岩压力换算(100 MPa 相当于 3.5 km)

The isochors are determined from online program “GEOFLUIDS” (<http://geotherm.ucsd.edu>); No. 4 inclusion may refer to Table 1; crust-mantle boundary denotes the Cenozoic Moho discontinuity at the depth of 25~30 km of eastern China (Xu *et al.*, 1995); the depth is calculated by litho-static pressure (100 MPa = 3.5 km)

$12 \sim 23 \text{ km}$, 处于中-下地壳深度。由于 C_2 型和 B_5 型包裹体除产状不同外,其他特征完全一致,且在同一样品中出现,因此两者捕获条件应基本一致,又因为 B_5 型包裹体是原生包裹体,它的捕获条件就是刚玉的近似结晶条件,也代表着其他包裹体的捕获条件。总之,3 类流体包裹体的捕获压力指示刚玉内包裹体捕获压力处于 $350 \sim 640 \text{ MPa}$, 即中-下地壳深度。

5.4 刚玉成因

刚玉巨晶具有表面熔蚀结构,显示其为寄主玄武岩的捕虏晶而非斑晶,同时刚玉的氧同位素、实验岩石学及刚玉中矿物包裹体的研究(Yui *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 1996)也证明,刚玉不可能直接从玄武岩中结晶出,这使得刚玉巨晶的成因成为谜。前人提出的相关成因假说可归纳为 3 大类:①幔源岩浆成因。刚玉是在上地幔或下地壳温度压力条件下,从地幔物质低程度部分熔融形成的演化或未演化的碱性熔体中结晶出来(Irving, 1986; Coenraads *et al.*, 1995; 丁振华, 1998; Sutherland *et al.*, 1998, 2002; Upton *et al.*, 1999; 董振信等, 1999; 余晓艳等, 2000; Limtrakun *et al.*, 2001);②变质成因。刚玉形成与岩石圈板块俯冲作用有关,是俯冲过程中被携带至大陆岩石圈下的地壳风化物中富铝物质经固相变质作用形成的(Levinson and Cook, 1994; Barron *et al.*, 1996);③幔源岩浆与壳源岩浆/岩石相互作用成因。刚玉是幔源岩浆和中-下地壳岩石/岩浆相互作用的产物,形成在中-下地壳或上地幔深度(丘志力等, 1995, 2001; Guo *et al.*, 1996; 张占军, 2003; Yui *et al.*, 2003)。Guo 等(1996)认为是幔源碳酸盐岩浆与壳源硅质岩浆的相互作用;Yui 等(2003)则认为是交代地幔部分熔融产生的岩浆与中下地壳富 Al 岩石不同程度的相互作用。

可以看出,上述不同成因模式主要分歧在于:一方面,刚玉到底是不是从岩浆中结晶出的?从什么性质的岩浆中结晶出?本文研究显示,刚玉中含有大量原生和假次生熔融包裹体,反映刚玉结晶于岩浆环境,但岩浆的具体性质还不清楚;另一方面,刚玉形成于什么样的温度和压力(深度)条件下?第 1 种“幔源岩浆成因”模式:刚玉结晶在上地幔顶部深度($25 \sim 40 \text{ km}$),第 2 种“变质成因”模式:刚玉结晶比第 1 种模式所指示的深度还要深;第 3 种“幔源岩浆和中-下地壳岩石/岩浆相互作用”模式:刚玉形成

在中-下地壳深度(15~25 km)。本次研究通过包裹体捕获压力计算,限定山东昌乐刚玉形成于中-下地壳深度,这与第 3 种成因模式所指示的刚玉形成的深度条件吻合,但是否为“幔源岩浆和中-下地壳岩石/岩浆相互作用的产物”还待深入研究。同时,本文研究也显示刚玉形成温度为 1 000~1 100℃,与正常的中-下地壳温度相差较大,表明刚玉形成环境的温度与围岩温度尚未达到平衡,应是从高温的岩浆房中结晶而出。前人曾指出刚玉巨晶形成环境富流体的特点(Coenraads *et al.*, 1990, 1995; Limtrakun *et al.*, 2001; 丘志力等, 2001; Smirnov *et al.*, 2006), 本文进一步指出的是:富集的流体以 CO₂ 为主,可能还含 H₂O 等其他挥发分,同时 CO₂ 是过饱和的,即刚玉形成于中-下地壳深度、CO₂ 过饱和的高温熔体环境。

6 结论

(1) 刚玉内流体包裹体多数为富 CO₂ 包裹体,其中含少量挥发分,它们密度总体呈现在低值(< 0.55 g/cm³, 绝大多数小于 0.3 g/cm³)和高值(0.65~0.75 g/cm³)两个区间,前者指示包裹体遭受不同程度的后期泄漏,后者可能代表原始捕获流体的密度。大量该类包裹体在测温过程中无法观察到相变行为,是鉴定昌乐刚玉的重要标志。刚玉中也出现一类含 CO₂ 盐水包裹体,其富 H₂O、含一定 CO₂(也含少量其他挥发分)、低盐度,密度分布在 0.64~0.78 g/cm³。

(2) 一类假次生熔融包裹体均一温度在 1 100~1 300℃,一类原生及与其有相同相组成的次生熔融包裹体的均一温度在 1 040~1 260℃,一类次生熔融包裹体的均一温度为 1 040~1 280℃。所有这些熔融包裹体中仍有许多包裹体不能完全均一,是由于包裹体内部固体物质高的粘滞性同时升温时间有限或出现不均一捕获(富 CO₂ 相和富熔体相)所致。

(3) 熔融包裹体、富 CO₂ 相或和富 H₂O-CO₂ 相包裹体密切伴生,同时测温显示无法均一的某些类型熔融包裹体是由于富 CO₂ 相和富熔体相的不均一捕获所致,反映包裹体捕获温压条件下熔体和富 CO₂ 相、熔体、富 CO₂ 相和富 H₂O-CO₂ 相间出现不混溶。

(4) 熔融包裹体的最低均一温度限定刚玉内包裹体的捕获温度在 1 000~1 100℃。由此“等容线”

法计算刚玉中包裹体的捕获压力为 350~640 MPa,即捕获在 12~23 km 的中-下地壳深度。

(5) 刚玉中包裹体捕获温压条件及不均一捕获特点,指示昌乐刚玉形成于中-下地壳深度,从 CO₂ 过饱和和高温熔体中结晶出。

致谢 南京大学内生金属矿床国家重点实验室倪培教授、吴昌志老师、刘吉强博士在包裹体测试过程中给予极大的帮助,山东省第四地质矿产勘查院刘建文高级工程师协助野外考察,美国地质调查局 I-Ming Chou 和 Robert Burruss 在拉曼分析方面提供便利条件,一并表示衷心的感谢。

References

- Angus S, Armstrong B and de Reuck K M. 1976. Carbon dioxide: International Thermodynamic Tables of the Fluid State [M]. Oxford: Pergamon Press, 1~385.
- Barron L M, Lismund S R, Oakes G M, *et al.* 1996. Subduction model for the origin of some diamond in the Phanerozoic of eastern New South Wales [J]. Australia Journal of Earth Sciences, 43(3): 257~267.
- Coenraads R R. 1992. Sapphires and rubies associated with volcanic provinces: inclusions and surface features shed light on their origin [J]. The Australian Gemmologist, August: 70~78.
- Coenraads R R, Sutherland F L and Kinny P D. 1990. The origin of sapphires: U-Pb dating of zircon inclusions sheds new light [J]. Mineral. Mag., 54: 113~122.
- Coenraads R R, Vichit P and Sutherland F L. 1995. An unusual sapphire-zircon-magnetite xenolith from the Chanthaburi Gem Province, Thailand [J]. Mineral. Mag., 59: 467~481.
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity [J]. Economic Geology, 74: 1 435~1 444.
- De Maesschalck A A and Oen I S. 1989. Fluid and mineral inclusions in corundum from gem gravels in Sri Lanka [J]. Mineralogical Magazine, 53: 539~545.
- Ding Zhenhua. 1998. Inclusions in corundum megacryst from alkali basalt, I. The discovery of oligoclase inclusions and its significance [J]. Acta Mineral Sinica, 18(1): 23~27 (in Chinese with English abstract).
- Dong Zhenxin, Yang Liangfeng and Wang Yuewen. 1999. Study on the origin of the sapphire deposit in the Changle area, Shandong [J]. Acta Geosci. Sin., 20(2): 177~183 (in Chinese with English abstract).
- Giuliani G, Dubessy J, Banks D, *et al.* 2003. CO₂-H₂S-COS-S₈-AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam [J]. Chemical Geology, 194: 167

~185.

- Guo J F, O'Reilly S Y and Griffin W L. 1996. Corundum from basaltic terrains: a mineral inclusion approach to the enigma[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122(4): 368~386.
- Irving A J. 1986. Polybaric magma mixing in alkali basalts and kimberlites: evidence from corundum, zircon and ilmenite megacrysts[A]. Geological Society of Australia, 4th International Kimberlite Conference Abstract Series[C]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 262~264.
- Jin Longyu. 1989. Petrologic and geochemical characteristics of Cenozoic volcanic rocks in the middle segment of the Tancheng-Lujiang Fault zone[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 11(4): 45~57(in Chinese with English abstract).
- Kawakami Y, Yamamoto J and Kagi H. 2003. Micro-Raman densimeter for CO₂ inclusions in mantle-derived minerals[J]. *Applied Spectroscopy*, 57(11): 1333~1339.
- Levinson A A and Cook F A. 1994. Gem corundum in alkali basalts: origin and occurrence[J]. *Gems. Gemol.*, 30(1): 253~262.
- Limtrakun P, Khin Z, Ryan C G, et al. 2001. Formation of the Denchai gem sapphires, northern Thailand: evidence from mineral chemistry and fluid/melt inclusion characteristics[J]. *Mineral. Mag.*, 65: 737~742.
- Liu J Q, Ni P, Shen K, et al. 2007. Liquid immiscibility recorded in melt inclusions within corundum from alkaline basalt Changle area, Shandong province, Eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1): 125~130.
- Li Guochang and Wang Ping. 1997. Morphological characters of the natural inclusions and their distribution in the Shandong corundum and sapphire[J]. *Mineral Resources and Geology*, 11(2): 104~108 (in Chinese with English abstract).
- Li Sanzhong, Wang Jinduo, Liu Jianzhong, et al. 2005. Mesozoic structure and its tectonic setting in the western Shandong block[J]. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 487~497(in Chinese with English abstract).
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, et al. 2004. Fluid Inclusion [M]. Beijing: Science Press, 1~487(in Chinese).
- Ma Jinlong. 2003. The study on fluids and noble gases for mantle-derived rocks, in the middle part of Tanlu Fault Zone[D]. Dissertation for the Doctoral Degree, Lanzhou Institute of Geology, CAS, 1~83(in Chinese with English abstract).
- Niu Shuyin, Hu Huabin, Mao Jingwen, et al. 2004. Structure in western Shandong and its genetic mechanism[J]. *Geology in China*, 31(1): 34~39(in Chinese with English abstract).
- Oakes G M, Barron L M and Lishmund S R. 1996. Alkali basalts and associated volcanoclastic rocks as a source of sapphire in eastern Australia[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 43: 289~298.
- Qiu Zhili, Chen Jingde, Chen Binghui, et al. 2001. The forming of corundum megacrysts related to alkali basalt in Changle, Shandong [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 40(2): 107~111(in Chinese with English abstract).
- Qiu Zhili, Qin Shecai and Pang Xuebin. 1995. The genesis of corundum megacrysts related to alkali basalt in Hainan[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 34(3): 95~101(in Chinese with English abstract).
- Song Mingchun and Li Hongkui. 2001. Study on regional geological structural evolution in Shandong province[J]. *Geology in Shandong*, 17(6): 12~38(in Chinese with English abstract).
- Song Yucai, Hu Wenxuan, Ni Pei, et al. 2007. Improved method to determine the molar volume and compositions of the NaCl-H₂O-CO₂ system inclusion[J]. *Science in China Series D: Earth Science*, 37(3): 363~369(in Chinese).
- Schiano P. 2003. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals[J]. *Earth-Science Reviews*, 63: 121~144.
- Smirnov S Z, Izokh A E, Kovyazin S V, et al. 2006. Inclusions in the Dak-Nong placer sapphires: conditions of corundum crystallization in the middle Vietnam earth crust[A]. Ni Pei and Li Zhaolin. Nanjing: First Meeting Asia Current Research on Fluid Inclusion[C]. 200~202.
- Srithai B and Rankin A H. 1999. Fluid inclusions characteristics of sapphires from Thailand[A]. Stanley. *Mineral Deposits: Processes to Processing*[C]. 107~110.
- Srithai B and Rankin A H. 2006. Geochemistry and genetic significance of melt inclusions in corundum from the Bo Ploi sapphire deposits, Thailand[A]. Ni Pei and Li Zhaolin. Nanjing: First Meeting Asia Current Research on Fluid Inclusion[C]. 209~211.
- Stephenson P J. 1990. The geological context of sapphire occurrences in the Anakie region, Central Queensland[A]. Geological Society of Australia, 10th Australian Geological Convention Abstracts[C]. 232~233.
- Sutherland F L, Hoskin P W O, Fanning C M, et al. 1998. Models of corundum origin from alkali basaltic terrains: a reappraisal[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 133: 356~372.
- Sutherland F L, Bosshart G, Fanning C M, et al. 2002. Sapphire crystallization, age and origin, Ban Huai Sai, Laos: age base on zircon inclusions[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 20: 841~849.
- Upton B G J, Hinton R W, Aspen P, et al. 1999. Megacrysts and associated xenoliths: evidence for migration of geochemically enriched melts in the upper mantle beneath Scotland[J]. *J. Petrol.*, 40(6): 935~956.
- Xia Linqi. 2002. Melt inclusions in magmatic rocks[J]. *Earth Science Frontiers*, 9(2): 403~414(in Chinese with English abstract).
- Xu Yigang, Li Chuanyong, Shi Lanbin, et al. 1995. Geotherm of upper mantle beneath eastern China and its geologic implications[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 25(8): 874~881(in Chinese with English abstract).
- Yui T, Khin Z and Limtrakun P L. 2003. Oxygen isotope composition of the Denchai sapphire, Thailand: a clue to its enigmatic origin[J]. *Lithos*, 67: 153~161.
- Yu Xiaoyan, Yao Xiaomei, Wang Yunfeng, et al. 2000. Characteristics of tertiary period basalt of the Middle Tanlu fault belt and the relationship of corundum[J]. *Geology and Prospecting*, 36(3): 28~

31(in Chinese).

- Zhang Yiyao. 2006. Review on sapphire research development[J]. Mineral Resources and Geology , 20 (1): 88 ~ 93 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhanjun. 2003. Study on the zoned textures and sapphires from Shandong , China[D]. Dissertation for the Master Degree of Northwest University , Xi ' an , 1 ~ 41(in Chinese with English abstract).
- Zou Jinfu. 1995. A discussion on spectral characteristics and color-causing mechanism of sapphires from Changle , Shandong [J]. Journal of Guilin Institute of Technology , 15 (3): 252 ~ 256 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 丁振华. 1998. 玄武岩中刚玉巨晶的包体研究: I. 更长石包体的发现及意义[J]. 矿物学报, 18(1): 23 ~ 27.
- 董振信, 杨良峰, 王月文. 1999. 山东蓝宝石原生矿床成因探讨[J]. 地球学报, 20(2): 177 ~ 183.
- 金隆裕. 1989. 郟庐断裂带中断新生代火山岩的岩石学和地球化学特征[J]. 岩石学报, 11(4): 45 ~ 57.
- 李国昌, 王 萍. 1997. 山东刚玉及蓝宝石中天然包裹体的形态与分布特征研究[J]. 矿产与地质, 11(2): 104 ~ 108.
- 李三忠, 王金铎, 刘建忠, 等. 2005. 鲁西地块中生代构造格局及其形成背景[J]. 地质学报, 79(4): 487 ~ 497.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪 培, 等. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 1 ~ 487.
- 马锦龙. 2003. 郟庐断裂带中段幔源岩中的流体和稀有气体地球化

- 学研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州地质研究所, 1 ~ 83.
- 牛树银, 胡华斌, 毛景文, 等. 2004. 鲁西地区地质构造特征及其形成机制[J]. 中国地质, 31(1): 34 ~ 39.
- 丘志力, 陈敬德, 陈炳辉, 等. 2001. 与碱性玄武岩有关刚玉巨晶的多阶段成因——包裹体的证据[J]. 中山大学学报(自然科学版), 40(2): 107 ~ 111.
- 丘志力, 秦社彩, 庞学斌. 1995. 海南碱性玄武岩中的刚玉巨晶成因探讨[J]. 中山大学学报(自然科学版), 34(3): 95 ~ 101.
- 宋明春, 李洪奎. 2001. 山东省区域地质构造演化探讨[J]. 山东地质, 17(6): 12 ~ 38.
- 宋玉财, 胡文瑄, 金之均, 等. 2006. 山东昌乐刚玉巨晶中的流体和熔融包裹体及其流体组分特征[J]. 地球化学, 35(4): 377 ~ 387.
- 宋玉财, 胡文瑄, 倪 培, 等. 2007. 含 CO₂ 盐水流体包裹体摩尔体积分和组分求解新方法[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 37(3): 363 ~ 369.
- 夏林圻. 2002. 岩浆岩中的熔体包裹体[J]. 地学前缘, 9(2): 403 ~ 414.
- 徐义刚, 林传勇, 史兰斌, 等. 1995. 中国东部上地幔地温线及其地质意义[J]. 中国科学 B 辑, 25(8): 874 ~ 881.
- 余晓艳, 姚晓梅, 汪云峰, 等. 2000. 郟庐断裂带中段第三纪玄武岩特征及与刚玉形成的关系[J]. 地质与勘探, 36(3): 28 ~ 31.
- 张义耀. 2006. 蓝宝石研究评述[J]. 矿床与地质, 20(1): 88 ~ 93.
- 张占军. 2003. 山东蓝宝石及其环带的研究[D]. 西安: 西北大学硕士学位论文, 1 ~ 44.
- 邹进福. 1995. 山东昌乐蓝宝石的谱学特征及呈色机理[J]. 桂林工学院学报, 15(3): 252 ~ 256.