

·综述与进展·

过铝质岩浆-热液演化体系中磷的地球化学行为

唐 勇^{1,2} 张 辉¹ 刘丛强¹ 饶 冰³

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 南京大学 成矿作用国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要: 泥质岩部分熔融产生的过铝质岩浆中的 P_2O_5 含量受控于源区磷灰石含量、部分熔融程度和岩浆中磷灰石的溶解度。过铝质岩浆中的 Ca、REE 以及 Y 的活度低, 阻碍了磷灰石、独居石以及磷钇矿等的结晶, 碱性长石成为过铝质岩浆中 P 的主要寄主矿物, 直到岩浆演化晚期, Li 的活度增大, P 才与 Li 形成磷铝锂石-羟磷铝锂石。进入以晶体、熔体和流体相共存为特征的岩浆-热液过渡阶段体系后, P 的地球化学行为主要受流体/熔体相分配的制约, P 优先进入到熔体相, 不太可能形成富 P 的流体。在热液阶段, 长石晶体在 Al-Si 有序化过程中释放的结构 P 与流体介质所携带的 Ca 离子形成次生磷灰石。在热液蚀变过程中所形成的富 P 流体, 很可能是某些 Sn、W、Mn 和 U 热液矿床的主要载体。

关键词: 磷; 过铝质岩浆; 岩浆-热液体系; 地球化学行为

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)02-0127-08

Geochemical behavior of phosphorus in the peraluminous magmatic-hydrothermal system

TANG Yong^{1,2}, ZHANG Hui¹, LIU Cong-Qiang¹ and RAO Bing³

(1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: During the anatexis of metapelite, the phosphorus content of initial magma is mainly controlled by the apatite contents of the source, the melting degree and the solubility of apatite in the melt. Strong depletion of Ca, Σ REE and Y in the peraluminous magma hinders the crystallization of phosphate minerals such as apatite, xenotime and monazite. The alkali feldspars crystallizing from the P-rich peraluminous magmatic system constitute the main phosphorus reservoirs. As P has strong affinity to Li, an amblygonite-montebrazite assemblage occurs at the last stage of magmatic evolution. In magmatic-hydrothermal transition stage, phosphorus is in favor of the melt and can hardly form P-rich fluid. During the hydrothermal alteration, a lot of secondary apatites were formed as the P was released by Al-Si ordering of alkali feldspar and Ca was provided by external hydrothermal fluid. Some of Sn, W, Mn and U, whose mineralizations were hosted in hydrothermal veins, were probably transported as M-P complex in P-fluid resulting from hydrothermal alteration.

Key words: phosphorus; peraluminous magma; magmatic-hydrothermal system; geochemical behavior

收稿日期: 2007-08-20; 修订日期: 2007-12-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB411303); 国家自然科学基金资助项目(40273030)

作者简介: 唐 勇(1980-), 男, 博士研究生, 地球化学专业, 电话: 15885506371, E-mail: tang-yong@mails.gucas.ac.cn 通讯作者: 张辉, E-mail: zhanghui65@hotmail.com.

尽管磷是火成岩岩石化学中的主要组分之一,但长期以来,由于缺乏对磷的地球化学行为的系统了解,在实际的岩石地球化学研究中往往被大多数人忽视。近年来,相继发现在时空上与稀有金属 W、Sn、Nb、Ta 成矿密切相关的是一套富磷过铝质岩浆岩(包括花岗岩、伟晶岩和流纹岩),其全岩的 P_2O_5 含量可高达 1% 以上(Stone, 1982; MacDonald and Clarke, 1985; London *et al.*, 1989; Kontak, 1990; Bea *et al.*, 1994; Raimbault *et al.*, 1995; Yin *et al.*, 1995; Lentz, 1997; Raimbault and Buroil, 1998; 张辉, 2001; Broska *et al.*, 2004)。已有实验研究揭示,磷可降低硅酸盐熔体粘度和固、液相线温度(Wyllie and Tuttle, 1964; Dingwell *et al.*, 1993; Toplis and Dingwell, 1996),增加水在熔体中的含量(Holtz *et al.*, 1993),影响熔体中变价离子的氧化状态(Mysen, 1992; Gwinn and Hess, 1993),扩大石英的液相线场,使残余熔体向富钠长石方向演化(London *et al.*, 1993)。无疑,岩浆体系中高磷含量的存在,将对岩浆分异演化和稀有元素 W、Sn、Nb、Ta 的成矿作用以及 REE、U、Th、Sr 的地球化学行为产生重要的影响(Bea *et al.*, 1992)。

目前,根据磷灰石溶解度模型、磷在碱性长石与熔体相间的分配以及黑云母、锰铝榴石、透锂长石与对应的磷酸盐(包括斜磷锰铁矿、磷铝锂石-羟磷锂铝石)的平衡研究,可以对过铝质岩浆体系的各个演化阶段中的磷含量进行合理的推算(Bea *et al.*, 1992; Pichavent *et al.*, 1992; London *et al.*, 1993; Wolf and London, 1994; London, 1997, 1998; London *et al.*, 1999)。本文通过对该领域近年来公开发表文献的系统调研,总结了磷在过铝质岩浆-热液演化体系中的地球化学行为特征,旨在展示目前国内该领域研究现状和存在的问题,以期促进、推动国内在该领域的相关研究。

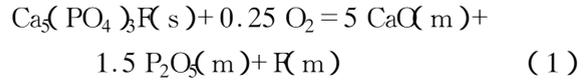
1 熔融过程中磷灰石的溶解行为

一般认为,过铝质岩浆是泥质岩小比例部分熔融的产物。磷灰石,化学分子式为 $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$,其 Ca/P 原子比为 1.67。由于泥质岩中 Ca/P 原子比一般大于 1.67,因此可以推断出泥质岩中的磷主要以磷灰石的形式存在(Hacck *et al.*, 1984; Coveney and Glascock, 1989; Moss *et al.*, 1996)。磷灰石不仅是岩浆中磷的重要来源,同时也是富集

某些具有重要地球化学意义的微量元素的主要矿物相,因此,研究泥质岩部分熔融过程中磷灰石的溶解,有助于了解所形成花岗质岩浆体系中 P、REE、U、Th、Pb、Sr、Mn 等含量特征。

1.1 磷灰石在准铝质熔体中的溶解度

花岗质岩浆体系中,磷灰石主要是氟磷灰石,其溶解方程可由如下的平衡反应来表示:



其中 s、m 分别指固体(solid)和熔体(melt)。其平衡常数与各组分活度、氧逸度关系如下:

$$K = a_{CaO}^5 \times a_{P_2O_5}^{1.5} \times a_F / f^{0.25} O_2 \quad (2)$$

Harrison 和 Watson (1984) 实验研究了 8 kb、850~1 500 °C 条件下磷灰石在水含量(质量分数,下同)为 0~10%、SiO₂ 含量为 45%~75% 的准铝硅酸盐熔体中的溶解度,得出公式:

$$P_2O_5 = 42\% \times \exp\{-[(0.84 + (SiO_2 - 0.5) \times 2.64) \times 10^4 / t - 3.1 - 12.4 \times (SiO_2 - 0.5)]\} \quad (3)$$

上述关系式表明,在准铝质熔体中,磷灰石溶解是温度 t 和熔体相 SiO₂ 含量的函数,磷的含量与熔体温度成正比,与 SiO₂ 含量成反比,而熔体中 CaO、F 组分及氧逸度等变化对磷灰石的溶解度没有明显的影响。

1.2 磷灰石在过铝质熔体中的溶解度

Pichavent 等(1992)、Wolf 和 London (1994) 分别对磷灰石在过铝质熔体中的溶解度进行了实验研究,结果表明,在过铝质岩浆中,磷灰石的溶解度除了受温度和 SiO₂ 的影响以外,还与熔体的 ASI[铝饱和指数, $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + CaO)$ 摩尔比值]呈正相关关系。Bea 等(1992) 通过数据统计也获得了相同的结论(图 1)。P 在过铝质熔体中的溶解度可表示为:

$$P_2O_5 = P_2O_5^{HW} + (ASI - 1) \times \exp(\alpha / T + \beta SiO_2 + \gamma) \quad (4)$$

$$P_2O_5 = -3.4 + 3.1 \times ASI \quad (R = 0.833) \quad (5)$$

$$P_2O_5 = P_2O_5^{HW} \times \exp[(ASI - 1) \times 6429 / t] \quad (6)$$

其中 $P_2O_5^{HW}$ 为磷在准铝质中的溶解度(Harrison & Watson, 1984)。(4) 式中的 α 、 β 和 γ 是系数,分别为 -5900 ± 965 、 -3.22 ± 1.67 和 9.31 ± 0.77 , T 为绝对温度。(6) 式中的 t 为摄氏温度。

1.3 初始岩浆中的 P_2O_5 含量与部分熔融程度的关系

Wolf 和 London (1994) 开展了磷灰石在过铝质岩浆中溶解的实验研究,结果表明,在 200 MPa、750 °C 条件下,磷灰石在过铝质岩浆中的溶解度是 ASI 的函数,其关系式为 $P_2O_5 = -3.4 + 3.1 \times ASI$ ($R = 0.833$),即形成 ASI 变化于 1.1~1.3 的过铝

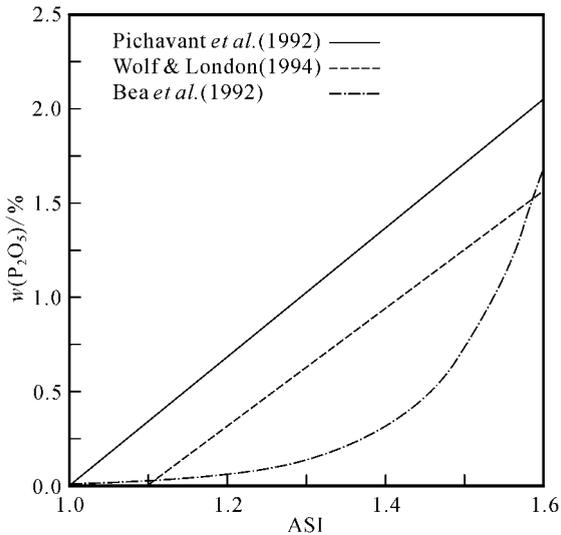


图 1 $\text{SiO}_2 = 72\%$ 和 $t = 750^\circ\text{C}$ 条件下磷灰石在过铝质熔体中的溶解度

Fig. 1 The dissolution of apatite in peraluminous melt with 72% SiO_2 at 750°C

质岩浆,其 P_2O_5 含量变化于 0.01% ~ 0.63% 之间。根据这一结果,假定泥质岩中磷灰石是泥质岩部分熔融形成过铝质岩浆中 P 的唯一供体,可以推断由部分熔融形成的初始岩浆中 P_2O_5 的含量变化。

泥质岩中的 P_2O_5 含量一般在 0.25% 左右 (Coveney and Glascock, 1989; London, 1998)。因此根据质量平衡计算,在泥质岩部分熔融过程中,当部分熔融程度 (F) 小于 0.4 ($0.25/0.63 \approx 0.4$) 时,过铝质岩浆中磷灰石处于饱和状态,熔体 P_2O_5 含量保持 0.63% 不变,同时源区磷灰石含量不断减少;当熔融程度 F 约为 0.4 时,源区磷灰石全部溶解,随着熔融程度的进一步增加,熔体中的 P_2O_5 含量逐渐降低,此时熔体中 P_2O_5 含量 C_m 与部分熔融程度 F 有如下的关系 ($F = 0.4 \sim 1$):

$$C_m = 0.25\% / F \quad (7)$$

由上述分析可知,泥质岩部分熔融产生过铝质岩浆的过程中,熔体中 P_2O_5 最大值为磷灰石的饱和溶解度 (0.63%),而最小值为源区 P_2O_5 的含量 (0.25%)。通常情况下,熔体中 P_2O_5 含量与熔融程度 F 呈反比,介于 0.25% 与 0.63% 二者之间。

2 岩浆演化过程中磷的地球化学行为

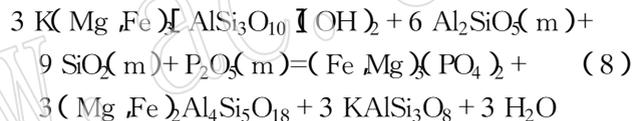
2.1 硅酸盐-磷酸盐的平衡反应

在岩浆演化阶段,岩浆体系处于晶体-熔体两相平衡, P 的地球化学行为受到晶体-熔体平衡反应的

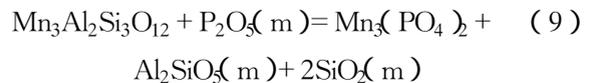
控制。由于斜长石的早期结晶 (或部分熔融过程中进入残留相),导致过铝质岩浆以低 Ca 含量为特征,从而阻碍了磷灰石的饱和晶出,因此,在岩浆分异演化过程中磷灰石-硅酸盐之间的平衡不再是制约岩浆中 P 的唯一因素。此时,体系中 Li、Be、Fe、Mg、Mn 等活度相应地增大, P 可与之结合形成相应的磷酸盐矿物,如斜磷铁锰矿、磷铁锂矿、磷铝锂石、磷钠铍石等,因此,有必要了解磷酸盐-硅酸盐矿物平衡反应对过铝质岩浆体系中 P 的制约。

为此, London 等 (1999) 的实验研究了不同磷酸盐-硅酸盐之间的平衡反应,并结合西班牙 Albuquerque 岩体不同演化阶段 P_2O_5 含量变化特征,探讨了磷酸盐-硅酸盐矿物平衡反应对岩浆中的 P_2O_5 含量的制约。

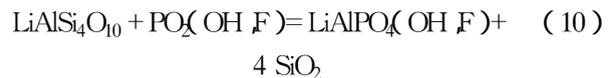
在岩浆的演化早期,存在黑云母-斜磷铁锰矿的平衡反应:



控制过铝质熔体中 P_2O_5 含量在 700°C 时的 1.3t% 至 850°C 时的 1.57% 范围。随着岩浆演化分异的进行,锰铝榴石-斜磷铁锰矿平衡反应成为熔体中 P_2O_5 含量的控制因素:



这一平衡反应使得熔体相中的 P_2O_5 含量变化于 600°C 时的 0.96% 至 850°C 时的 2.40% 范围。在岩浆演化晚期,磷铝锂石-羟磷铝锂石的大量晶出使熔体中的 P_2O_5 受控于透锂长石-(磷铝锂石-羟磷铝锂石)-石英矿物组合之间的反应:



上述矿物对平衡反应控制过铝质熔体相中的 P_2O_5 含量变化于 525°C 时的 1.4% 至 700°C 时的 7.2% 这一较大范围。

尽管 London 等 (1999) 的磷酸盐-硅酸盐平衡反应实验研究对岩浆不同演化阶段熔体中 P_2O_5 含量进行了限定,但考虑到过铝质岩浆体系的复杂性,上述 3 种矿物对平衡反应仍不足以来精确限定熔体中 P_2O_5 含量变化,还应该进一步加强其他磷酸盐-硅酸盐矿物对的平衡反应实验研究,同时应与实际岩体中矿物组合特征以及熔体包裹体直接测量 P 含量相

结合。

2.2 岩浆演化阶段磷的赋存方式

过铝质岩浆中的磷不仅能以独立磷酸盐的形式存在,也能通过联合置换方式进入多种硅酸盐的晶体结构中。

2.2.1 磷酸盐矿物

当体系富含 Ca、REE 以及 Y 时, P 极易与上述元素形成磷灰石、独居石和磷钇矿 (Waston, 1979, 1980; Waston and Capobianco, 1981; Green and Watson, 1982; Harrison and Watson, 1984; Montel, 1986; Rapp and Watson, 1986; Wolf and London, 1995; Förster, 1998a, 1998b), 从而显著降低岩浆岩中的 P_2O_5 含量。但过铝质岩浆以低 Ca、REE 以及 Y 为特征 (通常 $CaO < 0.2\% \sim 1.0\%$ 、 $\sum REE < 100 \times 10^{-6}$ 、 $Y < 10 \times 10^{-6}$; MacDonald and Clarke, 1985; London *et al.*, 1989; Kontak, 1990; Taylor, 1992; Bea *et al.*, 1994; Raimbault *et al.*, 1995; Yin *et al.*, 1995; Lentz, 1997; Raimbault and Burnol, 1998; 黄小龙等, 2001; Broska *et al.*, 2004), 因此, 形成的磷酸盐矿物含量非常少, 磷灰石、独居石和磷钇矿并不是过铝质岩浆中 P 的主要载体。

过铝质岩浆演化晚期, 体系中 Li 活度逐渐增大, 如我国雅山岩体 Li 含量由演化早期中粗粒黑鳞云母-白云母花岗岩的 $246 \times 10^{-6} \sim 723 \times 10^{-6}$ 增加到黄玉锂云母花岗岩的 $5\ 234 \times 10^{-6}$ (Yin *et al.*, 1995), 法国的 Beauvoir 花岗岩最晚期岩相中 Li 含量的分布在 $2\ 201 \times 10^{-6} \sim 5\ 762 \times 10^{-6}$ 之间 (Raimbault *et al.*, 1995)。随着熔体中 Li 的活度增大, P 将主要以磷锂铝石-羟磷铝锂石组合形式存在。

Shigley 和 Brown (1985) 的研究发现, 在温度 $400 \sim 500^\circ C$ 、压力 1.5 kb、体系含 2% P_2O_5 的条件下, 还可以从水过饱和的伟晶岩组分中直接结晶出磷锰锂矿和磷锂锰矿。Charoy (1999) 的研究认为在富 Be 富 P 过铝质岩浆体系中, Be 的磷酸盐矿物 (如磷钠铍石) 会取代 Be 的硅酸盐矿物 (如绿柱石) 出现。

2.2.2 非磷酸盐副矿物

P 具有比 Si 更强的电负性, 因此 P—O—M (M 为金属阳离子) 具有比 Si—O—M 更强的稳定性 (Gan and Hess, 1992), 在富磷岩浆体系中, P 与 M 结合联合置换硅酸盐中 Si 是普遍存在的。

P 能以 $Al^{3+} P^{5+} Si^{4+}_2$ 、(Y, HREE, Fe) $^{3+} P^{5+}$ (Zr,

Hf) $_{-1} Si^{4+}_1$ 、 $P^{5+} Al^{3+} Si^{4+}_1 Zr^{4+}_{-1}$ 等替换方式进入锆石晶格中 (Gorz and Whiter, 1970; Uher and Cerny, 1998; Huang *et al.*, 1999a; 黄小龙等, 2000; Finch *et al.*, 2001; Hanchar *et al.*, 2001; Förster, 2006) 形成富磷锆石 (Raimbault, 1998; Raimbault and Burnol, 1998; Huang *et al.*, 1999a; 黄小龙等, 2000; Breiter *et al.*, 2006)。黄小龙等 (2000) 在雅山岩体中发现了富磷锆石中含有 15.31% P_2O_5 ; 在捷克 Podlesi 岩体中, 锆石中的 P_2O_5 最大含量可达 20.2% (Breiter *et al.*, 2006)。

此外, P 还能以 $\square P_2 R^{2+}_1 Si_{-2}$ 或 $Na \square P_3 R^{2+}_1 Si_{-3}$ ($\square =$ 空位, $R^{2+} = Fe + Mn + Mg + Ca$) 等替代方式进入到石榴石晶格中, P_2O_5 在石榴石中的含量可以达到 1.21% (Breiter *et al.*, 2005)。

P 也可以进入到黄玉晶格中, 其置换方式为 $AlP Si_{-2}$ 。Broska 等 (2004) 报道在 Western Carpathians 地区的 S 型花岗岩中发现了富磷的黄玉, 磷含量达到 0.15%; 而 Podlesi 岩体中黄玉晶体中 P_2O_5 含量甚至可以达到 1.15% (Breiter *et al.*, 2004)。

然而, 在过铝质岩浆岩中, 锆石、石榴石和黄玉所占比例非常少, 如雅山岩体中, 锆石、石榴石和黄玉的含量分别小于 5.88 g/t、89.23 g/t 和 45.15 g/t (黄小龙, 1999), 因此相对全岩 P 来说, P 进入上述矿物的份额很小。

2.2.3 长石矿物

从目前的研究来看, 碱性长石是富磷过铝质岩浆中 P 的主要寄主矿物。Simpson (1977) 根据实验最先提出 P 能以块磷铝石组分形式 ($AlPO_4$) 进入到长石结构中, 形成高磷钠长石 $NaAl_2PSi_8O_{26}$ 和高磷钾长石 $KAl_2PSi_8O_{26}$ 。这一结论后来得到了实验及岩石地球化学研究的证实 (London *et al.*, 1990; London, 1992; Fryad and Breiter, 1995; Kontak *et al.*, 1996; Huang *et al.*, 1999b; 刘昌实等, 1999; Breiter *et al.*, 2002), 其置换形式可简单表示为 $AlP Si_{-2}$ 。

捷克 Podlesi 花岗岩中钾长石 P_2O_5 含量最大可达 2.5%, 是迄今所报道的碱性长石 P_2O_5 含量的最大值 (Fryda and Breiter, 1995)。法国 Beauvoir 花岗岩中钾长石和钠长石具有很高的 P_2O_5 含量, 平均值分别为 0.8% 和 0.5% (London, 1992), 我国雅山岩体的黄玉-锂云母钠长花岗岩中钠长石 P_2O_5 含量最高可达 0.93%, 而钾长石 P_2O_5 含量最大值为黄玉-锂云母钾长花岗岩中的 0.65%, 碱性长石 P_2O_5 含量主要分布于 0.10% ~ 0.35% 范围 (黄小龙等,

1998)。通常, 过铝质花岗岩或伟晶岩中的碱性长石中 P 含量分布于低于检测限至 1.2% 的较大范围, 其中 60% 以上的碱性长石含有大于 0.3% 的 P_2O_5 (London *et al.*, 1990; London, 1992)。由于碱性长石是过铝质岩浆岩中主要的造岩矿物, 毫无疑问, 它是过铝质岩浆中 P 的主要载体, 碱性长石中的 P 对全岩 P 的贡献甚至可以达 70% 以上(刘昌实等, 1999)。

London 等(1993)的研究提出了 P 在碱性长石(Af)与过铝质熔体(m)间的分配系数($D_P^{Af/m}$)与熔体 ASI 的存在如下相关性:

$$D_P^{Af/m} = 2.05 \times ASI - 1.75 \quad (11)$$

由上式可知, 当熔体的 $ASI > 1.34$ 时, P 在碱性长石中成为相容元素。

总而言之, 在过铝质岩浆的演化过程中, P 作为不相容元素在残余熔体中逐渐富集。在结晶的矿物中, 碱性长石是 P 的主要寄主矿物, 少量的 P 以磷灰石、稀土磷酸盐(磷钇矿、独居石等)以及铍的磷酸盐矿物形式存在或进入锆石、石榴石、黄玉矿物晶格。在岩浆演化最晚期, 由于 P 与 Li 的亲水性, P 与 Li 结合形成磷锂铝石-羟磷铝锂石。

3 岩浆-热液过渡阶段体系中磷的地球化学行为

随着大量无水矿物(碱性长石、石英)的结晶, H_2O 在残余熔体中逐渐饱和而出溶, 此时, 岩浆体系演化进入到以晶体、熔体、流体三相平衡共存为特征的岩浆-热液过渡阶段, 因此 P 的地球化学行为主要受流体/熔体以及晶体/熔体、晶体/流体相之间分配的制约。但目前仍未见有关 P 在晶体/熔体和晶体/流体相之间分配研究的报道, P 在流体相/过铝质熔体相之间的分配的研究也还较少。

在简单花岗岩- H_2O 体系中, London 等(1993)在 200 MPa、600~750°C 条件下实验获得 P 在流体相(f)与熔体相(m)之间的分配系数 $D_P^{f/m} < 1$ ($D_P^{f/m} = 0.06$), 但 Keppler(1994)的研究表明温度和压力对 P 在简单花岗岩中流体/熔体间的分配系数的影响很大, 其 $D_P^{f/m}$ 值变化于 -0.02~2 较大范围。在温度(700~1000°C)、压力(100~500 MPa)条件下, Keppler(1994)获得 $D_P^{f/m}$ 与水的偏摩尔体积(V)之间的相关性为:

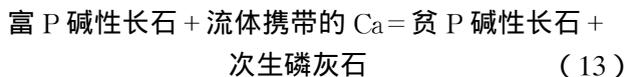
$$\ln D_P^{f/m} = 0.991 - 2.576 \ln V \quad (12)$$

在压力 < 400 MPa 条件下, $D_P^{f/m} < 1$, 表明 P 分配进入熔体相; 在压力 > 400 MPa 条件下, 其 $D_P^{f/m} > 1$, 暗示 P 将主要分配进入流体相中。

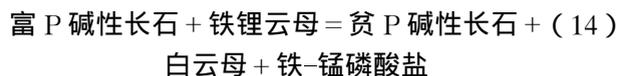
现有实验研究还表明, 与 F 类似, P 优先分配进入过铝质熔体相中。London 等(1988)实验研究了 200 MPa、650~775°C 条件下 P 在流体相和 Macusanite 黑曜岩熔体之间的分配, 实验结果表明 $D_P^{f/m}$ 值在 0.2~0.9 之间; 在相同的压力、800°C 条件下, Webster 等(1998)获得 $D_P^{f/m}$ 值分布在 0.08~0.19 之间。尽管所报道的 $D_P^{f/m}$ 值变化于较大的范围, 但似乎可以获得如下推论: 在浅成地壳范围的岩浆-热液演化过程中, 流体出溶不会造成熔体中 P 的亏损, 即岩浆演化过程不太可能分异出富 P 的流体相。但这一结论还有待于不同温度、压力、熔体和流体组成下 P 在流体/过铝质熔体间分配的系统实验研究证实。

4 热液体系中磷的地球化学行为

对富 P 碱性长石的研究发现, 常有次生磷灰石晶体分布在碱性长石晶体中(Kontak *et al.*, 1996; 黄小龙等, 1998; 张辉, 2001; Breiter *et al.*, 2002; Broska *et al.*, 2002)。对于这些次生磷灰石的成因, 目前认为是在岩浆固相线温度以下, 长石晶体在 Al-Si 有序化过程中释放的结构 P 与热液介质所携带的 Ca 相互作用的结果(Kontak *et al.*, 1996), 其反应方程可简单表示为:



在热液蚀变阶段, 还可能存在富 P 碱性长石和铁锂云母的矿物组合被贫 P 碱性长石、白云母和铁-锰磷酸盐矿物取代的情形(Breiter *et al.*, 2002):



此外, 黄小龙等(2001)在研究我国雅山磷酸盐矿物的成因时发现, 早期形成的磷灰石、磷锂铝石-羟磷铝锂石等磷酸盐矿物, 也可与流体相互作用, 释放出 P, 与流体携带的阳离子 Ca、Be、Mn 形成富磷的次生矿物, 如磷铍钙石和氟磷锰石等。

显然, 由碱性长石 Al-Si 有序化所释放的 P 以及磷酸盐矿物遭受热液蚀变后, 其流体相富含 P。已有的研究揭示, 这种富磷酸盐热液脉, 往往伴随着 Sn、W、Mn 甚至 U 的矿化(London, 1992; O'Reill-

ly, 1992; Kontak *et al.*, 1996)。但目前因缺乏金属元素在富 P 流体中络和、迁移的实验数据, 从而制约了对上述矿化的认识。考虑到 P 与高电荷密度的阳离子之间的亲和性 (Watson, 1976; Ryerson and Hess, 1980), P 在上述金属矿化过程中很可能起到了络和搬运的作用 (London, 1992)。

5 结语

综上所述, 泥质岩部分熔融过程中磷灰石的溶解是形成富 P 过铝质岩浆的主要机制, 通常, 由泥质岩部分熔融形成的过铝质岩浆含有 0.25%~0.63% P_2O_5 。过铝质岩浆中的 Ca 、REE 以及 Y 活度低, 使得磷酸盐矿物, 如磷灰石、独居石、磷钇矿等难以饱和结晶, 随着岩浆演化进行, 体系中 Fe、Mg、Mn、Li、Be 等活度相对应地增大, P 可与之结合形成相应的磷酸盐矿物, 如斜磷铁锰矿、磷铁锂矿、磷铝锂石、羟磷铝锂石、磷钠铍石等。上述磷酸盐矿物与不同的硅酸盐矿物 (黑云母、锰铝榴石、透锂长石等) 之间的平衡反应制约了岩浆熔体相中的 P 含量变化。由于 P 具有比 Si 更强的电负性, P—O—M (M 为金属阳离子) 比 Si—O—M 更稳定, 因此, 在过铝质岩浆演化的不同阶段, P 容易与 M 结合替代 Si 进入到硅酸盐结构中, 如锆石、石榴石、黄玉。碱性长石是岩浆中 P 的主要寄主矿物, 对全岩磷的贡献甚至可以达到 70% 以上。在浅成地壳范围的岩浆-热液演化过程中, $D_P^{f/m}$ 的值在 0.08~0.9 之间, 表明 P 优先分配进入到熔体相中, 岩浆演化过程不大可能分异出富 P 流体。在热液阶段, 长石晶体在 Al-Si 有序化过程中释放的结构 P, 与流体介质所携带的 Ca 离子形成次生磷灰石, 同时岩浆阶段形成的磷酸盐矿物也可能与流体发生作用, 释放出 P, 热液蚀变形成的富 P 流体, 很可能是某些 Sn、W、Mn 和 U 热液矿床的主要载体。

然而, 要全面了解 P 在过铝质岩浆-热液演化体系的地球化学行为, 实验研究还有待深入展开。P 对过铝质岩浆矿物结晶序列的影响、富 P 矿物对岩浆演化的指示意义、磷铝锂石-羟磷铝锂石组合在过铝质熔体中的稳定域、P 在过铝质岩浆体系中晶体/熔体、晶体/流体和流体/熔体的分配行为、P 对成矿元素 W、Sn、Be、Nb、Ta、Mn、U 在流体/熔体间分配行为以及络和迁移的影响都是值得关注的问题。

References

- Bea F, Fershtater G L and Corretge G. 1992. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium [J]. *Lithos*, 29: 43~56.
- Bea F, Pereira M D, Corretge L G, *et al.* 1994. Differentiation of strongly peraluminous, perphosphorus granite: the Pedrobernardo Pluton, central Spain [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(12): 2609~2627.
- Breiter K, Fryda J and Leichmann J. 2002. Phosphorus and rubidium in alkali feldspars: case studies and possible genetic interpretation [J]. *Bull. Czech. Geol. Surv.*, 77(2): 93~104.
- Breiter K and Kronz A. 2004. Phosphorus-rich topaz from fractionated granites (Podlesí, Czech Republic) [J]. *Mineral. Petrol.*, 81: 235~247.
- Breiter K, Novák M, Koller F, *et al.* 2005. Phosphorus- an omnipresent minor element in garnet of diverse textural types from leucocratic granitic rocks [J]. *Mineral. Petrol.*, 85: 205~221.
- Breiter K, Förster H J and Skoda R. 2006. Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granite: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic [J]. *Lithos*, 88: 15~34.
- Broska I, Kubis M, Williams C T, *et al.* 2002. Granites from Hnilec area: Rock-forming and REE accessory mineral association (Gemic superunit, Slovakia) [J]. *Bull. Czech. Geol. Surv.*, 77(2): 147~155.
- Broska I, Williams C T and Uher P. 2004. The geochemistry of phosphorus in different granite suites of the Western Carpathians, Slovakia: the role of apatite and P-bearing feldspars [J]. *Chem. Geol.*, 205: 1~15.
- Charoy B. 1999. Beryllium speciation in evolved granitic magmas; phosphates versus silicates [J]. *Eur. J. Mineral.*, 11(1): 135~148.
- Coveney R M J and Glascock M D. 1989. A review of the origins of metal-rich Pennsylvanian black shales, central U.S.A., with an inferred role for basinal brines [J]. *Appl. Geochem.*, 4: 347~367.
- Dingwell D B, Konche R and Webb S L. 1993. The effect of P_2O_5 on the Viscosity of haplogranitic liquid [J]. *Eur. J. Mineral.*, 5: 133~140.
- Finch R J, Hanchar J M, Hoskin P W O, *et al.* 2001. Rare-earth elements in synthetic zircons: Part II. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution [J]. *Am. Mineral.*, 86: 681~689.
- Fryda J and Breiter K. 1995. Alkali feldspars as a main phosphorus reservoirs in rare-metal granites: three examples from the Nohemian Massif (Czech Republic) [J]. *Terra Nova*, 7: 315~320.
- Förster H J. 1998a. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: The Monazite-(Ce)-brabantite solid solution series [J]. *Am. Mineral.*, 83: 259~272.
- Förster H J. 1998b. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II: Xenotime [J]. *Am. Mineral.*, 83: 1302~1315.
- Förster H J. 2006. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinit [J]. *Lithos*, 88: 35~55.

- Gan H and Hess P C. 1992. Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses [J]. *Am. Mineral.* , 77 (5-6) : 495-506.
- Gorz H and White E W. 1970. Minor and trace elements in HF-soluble zircons [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 29 : 180-182.
- Green T H and Watson E B. 1982. Crystallization of Apatite in Natural magmas under high Pressure, hydrous conditions, with particular reference to ' Orogenic ' Rock Series [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 79 : 96-105.
- Gwinn R and Hess C. 1993. The role of phosphorus in rhyolitic liquids as determined from the homogeneous iron redox equilibrium [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 113 : 424-435.
- Haack U, Heinrichs H, Nonhe M, *et al.* 1984. Loss of metals from pelites during regional metamorphism [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 85 : 116-132.
- Hancher J M, Finch R J, Hoskin P W O, *et al.* 2001. Rare earth elements in synthetic zircons : Part I. Synthesis, and rare element and phosphorus doping [J]. *Am. Mineral.* , 86 : 667-680.
- Harrison T M and Watson E B. 1984. The behavior of apatite during crustal anatexis : Equilibrium and kinetic considerations [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 48 : 1467-1477.
- Holtz F, Dingwell D B and Behrens H. 1993. Effects of F, B₂O₃, P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 113 : 492-501.
- Huang Xiaolong. 1999. Study on the F-rich & High-P granite in South China : Comparison with the Low-P subtype [D]. Dissertation for the Doctoral Degree, Nanjing : Nanjing University, 12-26 (in Chinese with English abstract).
- Huang Xiaolong, Wang Rucheng, Chen Xiaoming, *et al.* 2001. Phosphate minerals from the Yashan F- and P-rich granite in Yichun, Jiangxi Province : Genetic implications [J]. *Geological Review* , 47 (5) : 542-550 (in Chinese with English abstract).
- Huang Xiaolong, Wang Rucheng, Liu Changshi, *et al.* 1998. The P₂O₅ content of feldspar from Yashan granite, Jiangxi Province, South China [J]. *Chinese Science Bulletin* , 43 (23) : 2547-2550 (in Chinese).
- Huang Xiaolong, Wang Rucheng, Liu Changshi, *et al.* 1999a. The study on phosphorus-rich zircon from the Yashan Topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, South China [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)* , 35 (6) : 763-766.
- Huang Xiaolong, Wang Rucheng, Liu Changshi, *et al.* 1999b. The P₂O₅ Content of feldspar from Yashan granite, Jiangxi Province, South China [J]. *Chinese Science Bulletin* , 44 : 1245-1248.
- Huang Xiaolong, Wang Rucheng, Liu Changshi, *et al.* 2000. Study on phosphorus-rich zircon from Yashan Topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, South China [J]. *Acta Mineralogica Sinica* , 21 (1) : 22-27 (in Chinese with English abstract).
- Keppler H. 1994. Partitioning of phosphorus between melt and fluid in the system haplogranite-H₂O-P₂O₅ [J]. *Chem. Geol.* , 117 : 345-353.
- Kontak D J. 1990. The east Kemptville topaz-muscovite leucogranite, Nova Scotia, I : Geological setting and whole-rock geochemistry [J]. *Can. Mineral.* , 28 : 787-825.
- Kontak D J, Martin R F and Richard L. 1996. Patterns of phosphorus enrichment in alkali feldspar, South Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada [J]. *Eur. J. Mineral.* , 8 : 805-824.
- Lentz D R. 1997. The phosphorus-enriched, S-type middle river rhyolite, tetagouche group, northeastern New Brunswick [J]. *Can. Mineral.* , 35 : 673-690.
- Liu Changshi, Huang Xiaolong, Wang Rucheng, *et al.* 1999. The phosphorus distribution in feldspars from the Yashan granites, Jiangxi Province, South China [J]. *Acta Petrologica Sinica* , 15 (2) : 291-297 (in Chinese with English abstract).
- London D. 1992. Phosphorus in S-type magmas : The P₂O₅ content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites [J]. *Am. Mineral.* , 77 : 126-145.
- London D. 1997. Estimating abundances of volatile and other mobile components in evolved silicic melts through mineral-melt equilibria [J]. *J. Petrol.* , 38 : 1691-1706.
- London D. 1998. Phosphorus-rich peraluminous granites [J]. *Acta Univ. Carolinae. Geol.* , 42 (1) : 64-68.
- London D, Cerny P, Loomis J L, *et al.* 1990. Phosphorus in alkali feldspars of rare-element granitic pegmatites [J]. *Can. Mineral.* , 28 : 771-786.
- London D, Hervig R L and Morgan G B VI. 1988. Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite system : Experimental results with Macusani glass at 200 MPa [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 99 : 360-373.
- London D, Morgan G B VI, Babb H A, *et al.* 1993. Behavior and Effect of phosphorus in the system Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at 200 MPa (H₂O) [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 113 : 450-465.
- London D, Morgan G B VI and Richard L H. 1989. Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H₂O at 200 MPa, and the internal differentiation of granitic pegmatites [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 102 : 1-17.
- London D, Wolf M B, Morgan G B VI, *et al.* 1999. Experimental silicate-phosphate equilibria in peraluminous granitic magmas, with a case study of the Albuquerque batholith at Tres Arroyos, Badajoz, Spain [J]. *J. Petrol.* , 40 : 215-240.
- MacDonald M A and Clarke D B. 1985. The Petrology, geochemistry, and economic potential of the Musquodoboit batholith, Nova Scotia [J]. *Can. J. Earth Sci.* , 22 : 1633-1642.
- Montel J C. 1986. Experimental determination of solubility of Ce-monazite in SiO₂-Al₂O₃-K₂O-Na₂O melts at 800°C, 2kbar, under H₂O-saturated condition [J]. *Geology* , 14 : 659-662.
- Moss B E, Haskin L A and Dymek R F. 1996. Compositional variations in metamorphosed sediments of the Littleton Formation, New Hampshire, and the Carrabassett Formation, Maine, as sub-hand specimen, outcrop, and regional scale [J]. *Am. J. Sci.* , 296 : 473-505.
- Mysen. 1992. Iron and phosphorus in calcium silicate quenched melts [J]. *Chem. Geol.* , 175-202.
- O'Reilly G A. 1992. Petrographic and geochemical evidence for a hypogene origin of granite-hosted vein type mineralization at the New Ross Mn deposits, Lunenburg County, Nova Scotia, Canada [J]. *Econ. Geol.* , 86 : 1275-1300.
- Pichavent M, Montel J M and Richard L R. 1992. Apatite solubility in peraluminous liquids : Experimental data and an extension of the Harrison-Watson Model [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 56 : 3855-3861.
- Raimbault L. 1998. Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chedeville, Massif

- Central, France [J]. *Can. Mineral.*, 36 : 563~583.
- Raimbault L and Burol L. 1988. The Richemont rhyolite dike, massif central, France : a subvolcanic equivalent of rare-metal granite [J]. *Can. Mineral.*, 36 : 265~282.
- Raimbault L, Cuney N and Azemcott C. 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in granite at Beauvoir, French Massif Central [J]. *Econ. Geol.*, 90 : 548~576.
- Rapp R P and Watson E B. 1986. Monazite solubility and dissolution kinetics : Implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magma [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 94 : 304~316.
- Ryerson F J and Hess P C. 1980. The role of P_2O_5 in silicate melts [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 : 611~624.
- Shigley J E and Brown G E. 1985. Lithiophilite formation in granitic pegmatites : a reconnaissance experimental study of phosphate crystallization from hydrous aluminosilicate melts [J]. *Am. Mineral.*, 71 (3~4) : 356~366.
- Simpon D R. 1977. Aluminum Phosphate Variants of feldspar [J]. *Am. Mineral.*, 62 : 351~355.
- Stone M. 1982. The behaviour of tin and some other trace elements during granite differentiation, west Cornwall, England [A]. Evans A M. *Mineralization Associated with Acid Magmatism* [C]. London : Wiley, 339~355.
- Taylor R P. 1992. Petrological and geochemical characteristics of the Pleasant Ridge zinnwaldite-topaz granite, southern New Brunswick, and comparisons with other topaz-bearing felsic rocks [J]. *Can. Mineral.*, 30(3) : 895~921.
- Toplis M J and Dingwell D B. 1996. The variable influence of P_2O_5 on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio : Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (21) : 4 107~4 121.
- Uher P and Cerny P. 1998. Zircon in Hercynian granitic pegmatites of the western Carpathians, Slovakia [J]. *Geologica Carpathica*, 49 : 261~270.
- Watson E B. 1976. Two-Liquid partition coefficients : experimental data an geochemical implication [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 56 : 119~134.
- Watson E B. 1979. Apatite Saturation in basic to intermediate magmas [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 6(12) : 937~940.
- Watson E B. 1980. Apatite and phosphorus mantle source regions : an experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar [J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 51 : 322~335.
- Watson E B and Capobianco C J. 1981. Phosphorus and the rare earth elements in felsic magmas : an assessment of the role of apatite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45 : 2 349~2 358.
- Webster J D, Thomas R and Veksler I. 1998. Late-stage processes in P- or F-rich granite magma [J]. *Acta Univ. Carolinae. Geol.*, 42(1) : 181~188.
- Wolf M B and London D. 1994. Apatite dissolution into peraluminous haplogranitic melts : An experimental study of solubilities and mechanisms [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 58 : 4 127~4 145.
- Wolf M B and London D. 1995. Incongruent dissolution of REE- and Sr-rich apatite in peraluminous granitic liquids : Differential apatite, monazite and xenotime solubilities during anatexis [J]. *Am. Mineral.*, 80 : 765~77.
- Wyllie P J and Tuttle O F. 1964. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components, part III : the effects of SO_3 , P_2O_5 , HCl, and Li_2O , in addition to H_2O , on the melting temperatures of Albite and Granite [J]. *Am. J. Sci.*, 262 : 930~939.
- Yin L, Pollard P J, Shouxi H, *et al.* 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit Jiangxi Province, south China [J]. *Econ. Geol.*, 90 : 577~585.
- Zhang Hui. 2001. The geochemical behaviors and mechanisms of incompatible trace elements in the magmatic-hydrothermal transition system : A case study of Altay No. 3 pegmatite, Xinjiang [D]. Dissertation for the Doctoral Degree, Guiyang : Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 黄小龙. 1999. 华南富氟高磷花岗岩研究及其与低磷亚类的对比 (博士学位论文 [D]). 南京 : 南京大学, 12~26.
- 黄小龙, 王汝成, 陈小明, 等. 2001. 江西雅山富氟高磷花岗岩中的磷酸盐矿物及其成因意义 [J]. *地质论评*, 47(5) : 542~550.
- 黄小龙, 王汝成, 刘昌实, 等. 1998. 江西雅山花岗岩长石中磷的测定及意义 [J]. *科学通报*, 43(23) : 2 547~2 550.
- 黄小龙, 王汝成, 刘昌实, 等. 2000. 江西雅山黄玉锂云母花岗岩中富磷锆石研究 [J]. *矿物学报*, 21(1) : 22~27.
- 刘昌实, 黄小龙, 王汝成, 等. 1999. 江西雅山花岗岩长石中磷的分布及意义 [J]. *岩石学报*, 15(2) : 291~297.
- 张辉. 2001. 岩浆-热液过渡阶段体系中不相容元素地球化学行为及其机制——以新疆阿尔泰 3 号伟晶岩脉研究为例 (博士学位论文 [D]). 贵阳 : 中国科学院地球化学研究所.