# 磷对过铝质岩浆液相线温度影响的实验研究

唐 勇<sup>1,2</sup>,张 辉<sup>1\*</sup>,刘丛强<sup>1</sup>,饶 冰<sup>3</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所,贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院,北京 100049; 3. 南京大学 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:以宜春414 岩体中的钠长花岗岩作为实验初始物,利用"RQV-快速内冷淬火"高温高压装置实验研究了100 MPa 压力、含 5% H<sub>2</sub>O 条件下,P 对过铝质花岗岩液相线温度的影响。实验结果表明,碱性长石是最早结晶的矿物;随 着体系中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量从 0.27% 增加到 7.71%,液相线温度从最初的 810 ℃降低到 740 ℃,表明 P 有效地降低了过铝 质岩浆体系的液相线温度。在过铝质岩浆体系中,P<sup>5+</sup>与 Al<sup>3+</sup>的结合形成 AlPO<sub>4</sub>,降低了熔体中碱性长石组分的活度, 很可能是液相线温度降低的机制。

关键词:磷;过铝质花岗岩;液相线温度

中图分类号: P599; P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2009)01-0037-06

# Experimental study of effect of phosphorous on liquidus temperature of peraluminous magmatic system

TANG Yong<sup>1, 2</sup>, ZHANG Hui<sup>1\*</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup> and RAO Bing<sup>3</sup>

1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: The effect of phosphorous on liquidus temperature of peraluminous granite was experimentally studied in rapid-quenched cold + sealed vessels (RQV) at 100 MPa in this paper. The albite granite of Yichun stock was closed as the initial composition for experiments with 5% H<sub>2</sub>O. The experimental result shows that alkali feldspar is the initial liquidus crystalline phase. Phosphorus can effectively reduce the liquidus temperature of the peraluminous magmatic systems. With increasing phosphorus content in melt from 0.27% to 7.71% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the liquidus temperature of the granite decreases from 810 °C to 740 °C. The depression of the activity of alkali feldspar-forming components by the association of P<sup>5+</sup> with Al<sup>3+</sup> in the melt is a probable mechanism for the reduction of the liquidus temperature of peraluminous magmatic system.

Key words: phosphorous; peraluminous granite; liquidus temperature

0 引 言

与稀有金属成矿作用密切相关的岩浆岩,包括 花岗岩、伟晶岩和某些喷发岩(如流纹岩),以过铝、 富含挥发分(F、P、B、H2O)为特征。从现有的研究来 看,根据挥发分类型,过铝质岩浆体系可进一步细分 为富F岩浆体系、富B岩浆体系和富P岩浆体系, 分别以岩浆演化各阶段广泛存在黄玉、电气石和磷酸盐矿物等为特征,其代表性岩体为我国湖南431 岩脉、英格兰 Cornwall 地区的花岗岩和西班牙 Alburquerque 岩体。此外,存在复合类型,以多种挥发 分共存为特征,如著名的新疆阿尔泰3号伟晶岩<sup>[1]</sup> (富 P-B 岩浆体系)、德国东部的 Ehrenfriedersdorf 锂 云母花岗岩中的伟晶岩<sup>[2]</sup>(富 F-P 岩浆体系)。富 F 花岗岩中存在高 P 和低 P 亚类已被揭示,Taylor<sup>[3]</sup>详

收稿日期(Received): 2008-03-09; 改回日期(Revised): 2008-04-20; 接受日期(Accepted): 2008-04-27

基金项目:国家自然科学基金(40273030);国家重点基础研究发展计划项目(2006CB403500-06, 2006CB403500-08)

作者简介: 唐勇(1980-), 男, 博士研究生, 实验地球化学专业。E-mail: tang\_yong@ mails. gucas. ac. cn

<sup>\*</sup> 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Hui, E-mail: zhanghui@vip.gyig.ac.cn; Tel: +86-851-5891494

TANG Yong et al. : Experimental study of effect of phosphorous on liquidus temperature of peraluminous magmatic system

细区分了高 P 和低 P 亚类的矿物学、地球化学(包括 主元素、REE 以及  $\delta^{18}$ O)特征。在世界范围内,富 F 花岗岩中的典型高 P 亚类包括有法国的 Beauvoir 稀 有金属花岗岩<sup>[4]</sup> (1.08% ~1.63% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、英格兰西 南的 Cornwall 地区的花岗岩<sup>[5]</sup> (0.27% ~0.58% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、西班牙的 Pedrobernardo 侵入岩<sup>[6]</sup> (0.31% ~ 0.52% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、加拿大 New Brunswick 地区的 Middle River 流纹岩<sup>[7]</sup> (0.16% ~0.34% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、秘鲁的 Macusani 黑曜岩<sup>[8]</sup>(0.58% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)以及我国江西宜春 雅山岩体<sup>[9]</sup>(0.15% ~0.63% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。

富F岩浆体系的性状已有详尽的研究,已有的 实验研究揭示,组分F的加入不仅增加了H<sub>2</sub>O在花 岗质熔体中的溶解、降低了硅酸盐熔体的粘度和固 相线温度,并且扩大了石英液相线场使残余熔体朝 向富钠长石组成演化<sup>[10-13]</sup>,此外,岩浆液态不混溶 分离是Li-F花岗岩形成和演化过程中的一个重要 特征,它与稀有元素W、Sn、Mo、Nb、Ta等的富集矿 化有密切的相关性<sup>[14-17]</sup>。近十多年来,尽管P对花 岗质岩浆性状的影响已引起西方学者的极大关注, 业已开展了一些简单花岗岩体系(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的实验研究<sup>[18-21]</sup>,但P对过铝质岩浆性 状、岩浆形成和演化以及与稀有金属成矿作用的影 响目前仍知之甚少。

本研究拟利用天然过铝质花岗岩样品作为实验 初始物,实验研究 100 MPa条件下 P 对过铝质岩浆 液相线的影响,其目的在于揭示由泥质岩部分熔融 形成的富 P 过铝质岩浆的基本性状,这对深化理解 过铝质岩浆体系成岩、成矿作用过程具有重大的理 论和实际意义。

# 1 实验过程及研究方法

### 1.1 初始物制备

由于江西宜春 414 岩体中的钠长花岗岩(样品 号 YS-02-48) 的化学组成与国外学者实验中常用的 Macusanite 成分较接近而被用作本次实验的初始物 (表 1)。P2Os 是以加入分析纯(NH4)3PO4 的方式引入 的。新鲜未风化的钠长花岗岩经蒸馏水、乙醇清洗 表面后吹干,在不锈钢捣钵内捣碎,过筛(<100 目), 经4次缩分后,在玛瑙研钵中反复研磨至200目以 下、保存在干燥器中备用。用分析天平分别称取一 定量的分析纯(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和 YS-02-48 粉末,置于玛 瑙研钵中研磨4h以上以便充分混合。装有样品的 铂金坩埚放置于 JGMT-5/180 型硅钼棒电炉中升温 至 1500 ℃, 并恒温 1 h(恒温时间过短可能导致样 品不均匀、过长将导致 Na、K 组分汽化而损失), 快 速取出铂金坩埚并置于水槽中使之快速淬火。为确 保 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 组分在玻璃中均匀,需经 2~3 次的玛瑙研 钵中研磨4h→ 硅钼棒电炉中升温至1500℃、恒温

样号	YS-02-48	Macusanite <sup>(1)</sup>	Ongonite <sup>(1)</sup>	1#玻璃	2#玻璃	3#玻璃	4#玻璃
SiO <sub>2</sub>	73.82	72.32	72.47	74.16	72.86	70.79	68.06
TiO <sub>2</sub>	0. 02	0.02	0.00	0. 02	0.02	0. 02	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15. 17	15.63	16.66	15.56	15.21	14.75	14. 39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	0. 52 <sup>(2)</sup>	0. 52 <sup>(2)</sup>	0. 41	0. 40	0. 40	0.41
MnO	0. 09	0.06	0.11	0.09	0. 09	0.09	0.09
MgO	0. 02	0.00	0. 25	0. 19	0. 20	0. 19	0.44
CaO	0. 49	0. 23	0.18	0.33	0. 33	0. 32	0.43
Na <sub>2</sub> O	5.12	4. 10	4. 65	5.24	5.13	4. 97	4.95
K2O	3.42	3. 53	3.13	3.61	3. 52	3.40	3.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0. 58	1	0. 27	1.91	4. 83	7.71
F	0. 23	1.31	1.09	/	1	/	1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 02	0.62	1	/	1	1	1
H <sub>2</sub> O	0.74	0.30	0. 98	/	1	1	1
F=O	- 0. 09	- 0. 54	- 0. 40	/	1	/	/
总量	99. 69	98.68	99.64	99.87	99.66	99.74	99. 75
ASI	1. 17	1.42	1.47	1.19	1. 19	1. 19	1.16

表 1 YS-02-48、Macusanite、Ongonite 以及实验初始物的化学组成(%)

注: (1)数据来自 London et al.<sup>[8]</sup>; (2)为 FeO 含量; "/"表示未测定。

Geochimica Vol. 38 No. 1 pp. 37 ~ 42 Jan., 2009

 1 h → 水槽中快速淬火全过程。表1中列出了所制 备的初始物玻璃的主要化学组成。

### 1.2 实验过程

本次所有实验在中国科学院地球化学研究所高 温高压联合实验室的"RQV-快速内冷淬火"装置上 完成。该装置由反应系统、压力系统、加热系统和测 量系统四部分组成,采用内淬火技术,在保持压力近 于不变下淬火在几秒内完成(保压淬火)。压力测量 采用管状弹簧压力表,使用前经标定,使用过程中定 期校正,其测量误差 < 5%;温度测量采用铠装 WRPK-103型铂铑热电偶,经与标准热电偶比较,其 测量误差 <±5℃;

称取 200 mg 粉末状初始物,置入规格为4 mm (外径)×3.8 mm(内径)×50 mm(长)的黄金管中, 用微量进样器准确量取 10 μL 去离子水并沿黄金管 壁慢慢注入,使体系含有 5% H<sub>2</sub>O。称重后用炔氧焰 焊封,放置于 110 ℃的烘箱中过夜。在确保无泄露情 况下,放入 "RQV-快速内淬火实验装置"高压釜 中。先加压至 30 MPa,升温至 850 ℃并微调压力至 100 MPa,恒温熔化 24 h,然后按1℃/min 速率降温 至实验设定温度并恒温 96 h。快速淬火,从高压釜取 出样品囊,经去离子水反复冲洗后置于 110 ℃烘箱 中烘干 1 h。而后用重量法检验实验过程是否存在泄 漏,实验前后黄金管质量的绝对误差 < 0.5 mg 者为 成功实验。剪开金管,取出固相产物,制成光薄片后 进行镜下鉴定。

# 1.3 液相线温度的确定方法

本实验采用的是平衡结晶的方法来确定体系的 液相线温度,即液相线温度是 L(熔体)+C(晶体)⇔ L(熔体)的平衡温度(详情请参阅文献[22])。

# 2 实验结果

显微镜下观察表明,液相线矿物为碱性长石,晶体形状为板状、柱状和针状,晶体大小 3~50  $\mu$ m 不等(图 1)。表 2 列出了 100 MPa 条件下含 P 过铝质 岩浆体系液相线温度的实验结果。实验结果表明, YS-02-48 (宜春 414 岩体的钠长石花岗岩)的液相线 温度为 810 ℃ (0.27% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),随着体系 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的增 大,液相线温度由 1.91% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 780 ℃降至 4.82% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 760 ℃、7.71% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 740 ℃,即体系中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 每增加 1%,液相线温度降低约 7~10 ℃ (图 2)。



图1 实验产物的显微镜下特征

#### Fig. 1 Photomicrographs of experiment products

A - 1#玻璃,实验号 0% -4-11, t = 790 ℃; B - 2#玻璃,实验号 2% -4-22, t = 750 ℃; C - 3#玻璃,实验号 5% -8-27, t = 750 ℃; D - 4#玻璃,实验号 8% -34-8, t = 730 ℃。图中字母 M、Afs 分别代表熔体和碱性长石, V 为淬火过程中气体逃逸造成的气孔。 A - the photomicrograph of 1# glass (run No: 0% -4-11) at t = 790 ℃; B - the photomicrograph of 2# glass (run No: 2% -4-22) at t = 750 ℃; C - the photomicrograph of 3# glass (run No: 5% -8-27) at t = 750 ℃; D - the photomicrograph of 4# glass (No, 8% -34-8) at t = 730 ℃. M - melt, Afs - Alkali feldspar, V - vapor.

TANG Yong et al. : Experimental study of effect of phosphorous on liquidus temperature of peraluminous magmatic system

지마지 제 또 제 또 전 제 가 Table 2 Experimental results of P-bearing peraluminous ganite at 100 MPa and 5% H <sub>2</sub> O									
	0% -4-9	0. 27%	850	96	G				
	0% -8-10		820	96	G				
#1 玻璃	0% -3-11		810	96	G + (Afs)				
	0% -4-11		790	96	G + Afs				
	0% -7-10		780	96	G + Afs				
	2% -4-27		830	96	G				
un trivitati	2% -7-28	1.010	790	96	G				
#2 圾璃	2% -7-27	1.91%	780	96	G + (Afs)				
	2% -4-22		750	96	G + Afs				
	5% -6-21		850	96	G				
	5% -5-21	4. 83%	800	96	G				
#3 玻璃	5% -8-28		760	96	G				
	5% -8-27		750	96	G + (Afs)				
	5% -3-21		700	96	G + Afs + (Qtz)				
	8% -6-1		850	96	G				
	8% -5-6		800	96	G				
	8% -6-6		840	96	G				
#4 玻璃	8% -3-7	7.71%	780	<b>96</b> ·	G				
	8% -4-7		760	96	G				
	8% -34-7		740	96	G + (Afs)				
	8% -34-8		730	96	G + Afs				

表 2 100 MPa、5% H<sub>2</sub>O 条件下含 P 过铝质体系的

**法担税消费** 动脉结束

注: Afs-碱性长石, Qtz-石英, G-玻璃, (Afs)-几乎不含碱性长石。

# 3 讨 论

## 3.1 P对岩浆液相线温度的影响

London et al. <sup>[19]</sup> 实验研究了 200 MPa 条件下 P 对 Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系液相线温度的影 响,实验结果表明,简单花岗岩 (ASI = 1,准铝质) 体系的液相线温度从不含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 时的 730 ℃,降低到 含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.5% 的 660 ℃、9% 的 645 ℃,即由最初的 每增加 1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,液相线温度降低约 15 ℃ (体系含 有 < 4.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),至液相线温度降低约 3 ℃(体系含 有 4.5% ~9.0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),平均每增加 1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 降低液 相线温度约 9 ℃。显然,该值与本次研究所获得的 P 平均降低过铝质岩浆体系 (ASI > 1.1)液相线温度 7~10 ℃是一致的。

P 对硅酸盐熔体性状,如熔体粘度、固-液相线 温度以及 H<sub>2</sub>O 在熔体中的溶解度的影响,与 P 在熔



图 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对过铝质岩浆的液相线影响 Fig. 2 Effect of phosphorous on liquidus temperature of peraluminous granite

体中的溶解机制密切相关。对于准铝质花岗岩 来说,P进入到熔体后,发生如下的反应: 2MOSi + POP = 2MOP + SiOSi (M = Na、K、Al)

上式表明 P 进入到准铝质熔体后,降低了 碱性长石组分活度,同时增加了 SiO<sub>2</sub> 的活度。

与 P 在准铝质简单花岗岩不同的是,在过 铝质熔体中, P 主要与 Al 结合<sup>[23-30]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2AlPO<sub>4</sub> 形成 AlPO<sub>4</sub>,降低了熔体中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度。由于本实验采用的是结晶的方法来确 定体系的液相线温度,即液相线温度是 L(熔 体) + C(晶体)  $\Leftrightarrow$ L(熔体) 平衡温度,实验中最

早晶出的矿物为碱性长石,因此碱性长石首次 结晶的温度,即为体系的液相线温度。当碱性长石 从熔体中平衡结晶时,碱性长石与熔体中其他组分 活度(a)存在如下的关系:

 $[(Na, K)AlSi_3O_8](s) = 1/2(Na, K)_2O(m) +$ 

 $1/2Al_2O_3(m) + 3SiO_2(m)$ 

式中: s、m 分别指固体(solid)和熔体(melt)。假定固 相组分活度为 1,其平衡常数与各组分活度关系如 下:

 $K = a_{(Na, K)_{2}0}^{1/2} \times a_{Al_{2}0}^{1/2} \times a_{Si0,}^{3}$ 

由上式可知,体系中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活度降低将降低 (NaK)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 组分的活度,从而抑制碱性长石饱和 结晶。碱性长石饱和结晶温度与熔体中碱性长石组 分活度有关,碱性长石组分活度增大,其饱和结晶温 度增加;反之,碱性长石活度降低,饱和结晶温度随 之降低。对于过铝质体系来说,P进入熔体后,通过 降低体系中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度实现了碱性长石组分活度降 低,从而降低了碱性长石的结晶温度,间接减低了实 验体系的液相线温度。但对于准铝质花岗岩体系,P 的加入, 在降低碱性长石活度的同时也增大了 SiO<sub>2</sub> 的活度;尤其在高 P 体系中, SiO<sub>2</sub> 活度增大将相应地 促进碱性长石活度增大, 因而导致高 P 条件下液相 线温度降低程度减小。

### 3.2 地质意义

高度分异演化的富 P 过铝质岩浆体系通常以富 P, 高 ASI, 贫 Ca、Mg、Fe, 强烈亏损 REE、Th、Y 为特 征,并与 Sn、W、Nb、Ta 等金属的矿化具成因联系。 Bea et al. [31] 提出 SiO<sub>2</sub> > 70%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 0.5% 可作为 S 型花岗岩中W、Sn矿化的标志。本研究表明,富P的 过铝质花岗岩比不含挥发分 (F、P、B)的花岗岩,如 华南燕山早期黑云母花岗岩具有更低的液相线温 度。一方面,对于其成因,富 P 过铝质岩浆很可能在 相对较低的温度下由富磷灰石的泥质岩部分熔融产 生,即富 P 过铝质岩浆可以形成于地壳相对较浅部 位;另一方面,在特定构造背景下所形成的花岗岩带 中,尽管源区部分熔融温度相同,但由于富 P 过铝 质岩浆低的液相线温度,与相同背景下所形成的其 他花岗岩比较,所形成富 P 过铝质熔体的温度与熔 融温度之间存在更大的温度梯度,从而不仅可增大 源区部分熔融程度,并且促使源区沉积物中的副矿 物,如磷灰石、锆石、锡石以及铌钽矿物在富 P 岩浆 中更多地溶解,导致初始岩浆中稀有元素 W、Sn、 Be、Nb、Ta、Zr、Hf等的富集。在随后的岩浆分异演化 过程中, P等挥发分对过铝质岩浆的液相线和固相 线温度的降低以及粘度的减小[18-21],减小了熔体与 热液之间的性状差异, 增大了岩浆-热液阶段的演 化尺度,从而有利于稀有金属的富集和矿化。

# 4 结 论

以天然花岗岩为初始物,实验研究了 P 对过铝 质岩浆液相线温度的影响。实验结果表明,P 可有效 降低过铝质岩浆液相线温度,每增加 1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 降低 液相线温度 7~10 ℃。P 与熔体中 Al 结合形成 AlPO<sub>4</sub>,降低了熔体中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分活度,促使碱性长 石组分活度降低,阻碍了碱性长石的饱和结晶,从而 间接降低了体系的液相线温度。富 P 过铝质岩浆具 有相对低的液相线温度,表明富 P 过铝质岩浆可以 形成于地壳相对较浅部位,在特定的构造背景下所 形成的富 P 过铝质岩浆体系很可能是一种富含稀 有金属的岩浆,与 W、Sn、Be、Nb、Ta、Zr、Hf 等稀有金 属矿化具有成因联系。 本研究工作是在国家自然科学基金"富磷过铝 质岩浆体系性状及其演化的实验地球化学研究" (批准号:40273030)和国家重点基础研究发展计划 项目 (2006CB403500-06,2006CB403500-08)的联 合资助下完成的,在此谨表衷心感谢。

#### 参考文献(References):

- 张辉. 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 [D]. 贵 阳: 中国科学院地球化学研究所, 2001.
   Zhang Hui. 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].
   Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2001 (in Chinese with English abstract).
- [2] Webster J D, Thomas R, Rhede D, Foerster H-J, Seltmann R. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(13): 2589 - 2604.
- [3] Taylor R P. 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, 1992, 30(3): 895 - 921.
- [4] Raimbault L, Cuney M, Azencott C, Duthou J L, Joron J L. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central[J]. Econ Geol, 1995, 90(3): 548 - 576.
- [5] London D. Phosphorus in S-type magmas: The P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites
   [J]. Am Mineral, 1992, 77(1/2): 126 145.
- [6] Bea F, Pereira M D, Corretge L G, Fershtater G B. Differentiation of strongly peraluminous, perphosphorous granites: The Pedrobernardo Pluton, central Spain[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58(12): 2609 – 2627.
- [7] David R. Lentz D R. Phosphorus-enriched, S-type Middle River Rhyolite, Tetagouche Group, northeastern New Brunswick: Petrogenetic implications [J]. Can Mineral, 1997, 35(3): 673 – 690.
- [8] London D, Hervig R L, Morgan G B. Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems: Experimental results with Macusani glass at 200 MPa[J]. Contrib Mineral Petrol, 1988, 99(3): 360 - 373.
- [9] Lin Yin, Pollard P J, Hu Shouxi, Taylor R G. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China[J]. Econ Geol, 1995, 90(3): 577 - 585.
- [10] Manning D A C. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb [J]. Contrib Mineral Petrol, 1981, 76(2): 206-215.
- [11] Holtz F, Dingwell D B, Behrens H. Effects of F,  $B_2O_3$  and  $P_2O_5$

on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts[J]. Contrib Mineral Petrol, 1993, 113(4): 492 – 501.

- [12] Xiong Xiaolin, Zhao Zhenhua, Zhu Jinchu, Rao Bing. Phase relations in albite granite-H<sub>2</sub>O-HF system and their petrogenetic applications[J]. Geochem J, 1999, 33(3): 199-214.
- [13] Xiong Xiaolin, Rao Bing, Chen Fanrong, Zhu Jinchu, Zhao Zhenhua. Crystallization and melting experiments of a fluorine-rich leucogranite from the Xianghualing Pluton, South China, at 150 MPa and H<sub>2</sub>O-saturated conditions[J]. J Asian Earth Sci, 2002, 21(2): 175 188.
- [14] Zhu Yongfeng, Zeng Yishan, Ai Yongfu. Experimental evidence for a relationship between liquid immiscibility and ore-formation in felsic magmas[J]. Appl Geochem, 1996, 11(3): 481-487.
- [15] 王联魁,黄智龙. Li-F花岗岩液态分离与实验[M]. 北京:科学出版社, 2000: 280p.
  Wang Lian-kui, Huang Zhi-long. Li-F Granite Liquid Segregation and Experiments [M]. Beijing: Science Press, 2000: 280p (in Chinese).
- [16] 朱永峰,曾贻善,艾永富.长英质岩浆中液态不混溶与成矿作用关系的实验研究[J]. 岩石学报, 1995, 11(1): 1-8. Zhu Yong-feng, Zeng Yi-shan, Ai Yong-fu. The experimental study about the liquid immiscibility and ore-forming process in felsic magma[J]. Acta Petrol Sinica, 1995, 11(1): 1-8 (in Chinese with English abstract).
- [17] 朱永峰. 长英质岩浆中不混溶流体的运移机理——兼论成矿 作用发生的条件[J]. 地学前缘, 1994, 1(3/4): 119-125.
  Zhu Yong-feng. Migrating mechanism of immiscible fluid in felsic magmatic system[J]. Earth Sci Front, 1994, 1(3/4): 119-125 (in Chinese with English abstract).
- [18] Wyllie P J, Tuttle O F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components: Part III. The effects of SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HCl, and Li<sub>2</sub>O, in addition to H<sub>2</sub>O, on the melting temperatures of albite and granite[J]. Am J Sci, 1964, 262(7): 930-939.
- [19] London D, Morgan G B, Babb H A, Loomis J L. Behavior and effects of phosphorus in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O at 200 MPa (H<sub>2</sub>O) [J]. Contrib Mineral Petrol, 1993, 113(4): 450 - 465.
- [20] Dingwell D B, Knoche R, Webb S L. The effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the viscosity of haplogranitic liquid[J]. Eur J Mineral, 1993, 5(1):

133 - 140.

- [21] Toplis M J, Dingwell D B. The variable influence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio: Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60(21): 4107 - 4121.
- [22] 熊小林. 钠长花岗岩-H<sub>2</sub>O-HF 体系相关系及黄玉花岗质岩石 成因的实验研究[D]. 南京: 南京大学, 1995.
  Xiong Xiao-lin. Experimental study of phase relations in albite granite-H<sub>2</sub>O-HF system and their petrogenetic applications[D].
  Nanjing: Nanjing University, 1995 (in Chinese with English abstract).
- [23] Gan Hao, Hess P C. Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses[J]. Am Mineral, 1992, 77(5/6): 495-506.
- [24] Cody G D, Mysen B O, Saghi-Szabo G, Tossell J A. Silicatephosphate interactions in silicate glasses and melts: I. A multinuclear (<sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P) MAS NMR and ab initio chemical shielding (<sup>31</sup>P) study of phosphorous speciation in silicate glasses[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65(14): 2395 - 2411.
- [25] Mysen B O. Phosphorus solubility mechanisms in haplogranitic aluminosilicate glass and melt: Effect of temperature and aluminum content[J]. Contrib Mineral Petrol, 1998, 133(1/2): 38 - 50.
- [26] Mysen B O, Cody G D. Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts: II. Quantitative, high-temperature structure of P-bearing alkali aluminosilicate melts[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65(14): 2413 - 2431.
- [27] Mysen B O, Holtz F, Pichavant M, Beny J M, Montel J M. Solution mechanisms of phosphorus in quenched hydrous and anhydrous granitic glass as a function of peraluminosity [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(18): 3913 – 3926.
- [28] Mysen B O, Ryerson F J, Virgo D. The structural role of phosphorus in silicate melts [J]. Am Mineral, 1981, 66(1/2): 106-117.
- [29] Schaller T, Rong C, Toplis M J, Cho H. TRAPDOR NMR investigations of phosphorus-bearing aluminosilicate glasses [J]. J Non Cryst, 1999, 248(1): 19 - 27.
- [30] Toplis M J, Schaller T. A <sup>31</sup>P MAS NMR study of glasses in the system xNa<sub>2</sub>O-(1-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>-yP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[J]. J Non Cryst, 1998, 224(1): 57 - 68.
- [31] Bea F, Fershtater G, Corretge L G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium [J]. Lithos, 1992, 29(1/2): 43 - 56.