

文章编号: 1000-4734(2016)01-0061-09

斜长石结晶作用的实验研究进展

许满^{1,2}, 唐红峰^{1*}

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 斜长石是岩浆岩中最主要的造岩矿物之一, 它在岩浆演化过程中扮演着重要角色。通过高温高压实验途径可以确定斜长石在岩浆中的结晶条件、探讨斜长石的生长动力学。近年来, 较多学者对斜长石的结晶作用进行了实验研究, 这些研究对理解斜长石的结晶条件和岩浆的结晶过程都有重要意义。本文从以下两个方面对斜长石结晶作用的实验研究做了系统的总结: (1) 斜长石晶体的生长及其制约因素, 包括熔体组分、温度、压力和H₂O含量等条件对斜长石结晶的影响。熔体组分能够影响斜长石的液相线温度及结晶斜长石的An含量; 温度对斜长石的成核生长、成分以及形态均有影响; 压力对斜长石成核生长的影响比较复杂; H₂O含量能够显著降低斜长石的结晶温度, 影响结晶斜长石的晶体大小。(2) 斜长石结晶作用实验研究的地质应用。对结晶斜长石成分、结构、晶体大小的研究, 能够揭示岩浆在其演化过程中物理化学条件的变化。

关键词: 斜长石; 结晶作用; 高温高压实验

中图分类号: P579; P599 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2016.01.011

作者简介: 许满, 男, 1990年生, 硕士研究生, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: xuman.geochem@hotmail.com

Research Progress in Experimental Study of Plagioclase Crystallization

XU Man^{1,2}, TANG Hongfeng¹

(1. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Plagioclase is one of the most important rock-forming minerals and plays a significant role in the evolution of magmas. High temperature and high pressure experimental studies can be employed to constrain the conditions and to explore the kinetics of plagioclase crystallization. In recent years, many investigators have experimentally studied the crystallization of plagioclase. These studies help us better understand the conditions for plagioclase crystallization as well as magma crystallization processes. The present review systematically summarizes the experimental studies on plagioclase crystallization in the following aspects: (1) restricting factors on plagioclase crystallization (including the effects of melt composition, temperature, pressure and H₂O content on the crystallization of plagioclase). Melt composition can affect the liquidus temperature of plagioclase and the An content of crystallized plagioclase; temperature can affect the nucleation and growth, composition and morphology of plagioclase; the effect of pressure on plagioclase crystallization is complex; H₂O content can significantly lower the crystallization temperature of plagioclase and can determine the crystal size; (2) the application of plagioclase crystallization experimental studies in interpreting magma processes. By studying the composition, texture and crystal size of plagioclase, changes of physical and chemical conditions during the evolution of magmas can be determined.

Keywords: plagioclase; crystallization; experimental studies

收稿日期: 2014-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41172071)

* 通讯作者, E-mail: tanghongfeng@vip.gyig.ac.cn

矿物结晶作用的研究对于理解岩浆的演化过程有重要意义。许多学者对不同矿物（如辉石、橄榄石、斜长石等）的结晶进行了较多研究与讨论^[1-13]。高温高压实验对于矿物结晶作用的研究有举足轻重的地位。通过一定条件下的高温高压模拟实验研究，可以探讨熔体组分、温度、压力、水含量等因素对矿物结晶作用和结晶矿物组成的影响^[14-15]；由实验结晶矿物的晶体大小分布、晶体形态和结构了解岩浆条件随时间的变化^[16]；根据结晶矿物的晶体大小及成分，研究晶体的生长动力学^[11,13,17]。

斜长石是岩浆岩中最主要的造岩矿物之一，它的结晶分异具有重要的地质意义：(1) 斜长石的结晶将导致残余熔体成分的显著变化，如引起残余熔体 CaO、Al₂O₃ 含量的降低，以及微量元素 Eu、Ba、Sr 的异常^[18-19]，这些结论也得到了斜长石与熔体间元素分配系数^[20-23]的支持；(2) 斜长石的晶内扩散作用较慢^[24-26]，使它成为记录岩浆过程的理想矿物，因此可以根据斜长石发育的特殊结构（如环带结构、筛孔状结构），揭示岩浆演化的动力学过程^[27-29]。鉴于斜长石结晶作用研究的重要意义，本文综合了近年来有关斜长石结晶作用实验研究的主要进展，对以下两个重要问题进行讨论：(1) 斜长石的晶体生长及其制约因素；(2) 斜长石结晶作用实验研究的地质应用。

1 斜长石的晶体生长及其制约因素

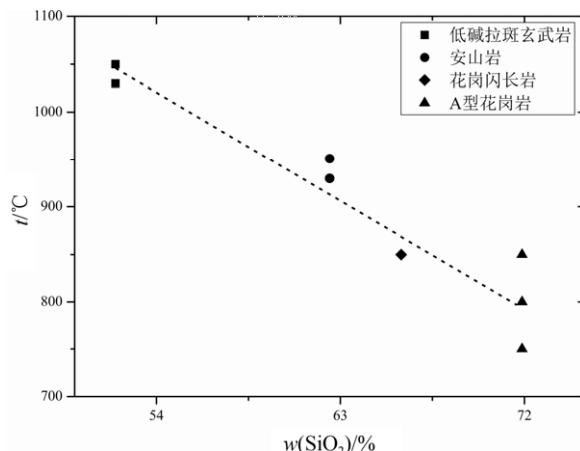
晶体的结晶本质上是一种相变过程^[30]，具体包括晶体的成核和生长两个过程。晶体的成核将导致体系的自由能降低，从而驱动结晶；同时，又会引起表面自由能的增加，阻碍晶体生长；根据体系总的自由能变化，只有当晶核的大小大于临界大小时，该晶核才可能继续生长^[31]。晶体的生长需要两步：原子或分子添加到正在生长的晶核表面（界面反应）和晶体生长所需要的“营养组分”的运输^[30]。晶体的生长速率受界面反应速率和元素扩散速率的相对大小控制。在材料学领域，描述晶体生长的 Avrami 方程同样也适用于矿物结晶的研究^[32]。晶体生长机制有层生长、螺旋生长、位错生长等，详细的理论内容可参考 Kirkpatrick^[33] 和 Zhang^[30]。在岩浆冷却过程中，晶体的生长主要受熔体成分、结晶温度、压力以及体系水含量等因素控制，下面逐一讨论这些因素对斜长石结晶的影响。

1.1 熔体组分对斜长石结晶的影响

在自然界中，斜长石结晶的温度范围很宽，成

分不同的斜长石具有不同的液相线温度。实验研究斜长石的结晶作用时，首先要对实验初始物中斜长石结晶的液相线温度做大致估算。一般而言，随着体系中其它组分（包括 H₂O）的加入，斜长石在熔体中的浓度将被稀释，从而会降低斜长石的液相线温度^[34]。对于铁镁质岩浆，其液相线温度可以用 Melts 软件进行估算。Simakin 等^[6]用实验得到的夏威夷玄武质熔体中斜长石结晶的液相线温度比用 Melts 计算得到的液相线温度高 20~25 °C。Orlando 等^[11]对粗玄岩进行结晶实验时也发现，斜长石开始出现时的温度要比用 Melts 模拟的温度高 12~22 °C，因此 Melts 得到的温度可能更接近实验中斜长石成核发生的温度。

图 1 是以不同初始物进行的相平衡实验得到的斜长石液相线温度。从该图可以看出，在相同压强与水含量的条件下，随着全岩 SiO₂ 含量的增加，斜长石的液相线温度下降。对实验数据进行线性拟合，得到初始物中 SiO₂ 含量与斜长石结晶温度的大致关系为 $t/^\circ\text{C} = -12.41w(\text{SiO}_2) + 1690.6 (R^2=0.91)$ 。一般地，玄武质熔体中斜长石的结晶温度范围为 900~1200 °C^[35-37]，而长英质熔体中斜长石的结晶温度范围在 700~900 °C 之间^[38-41]。



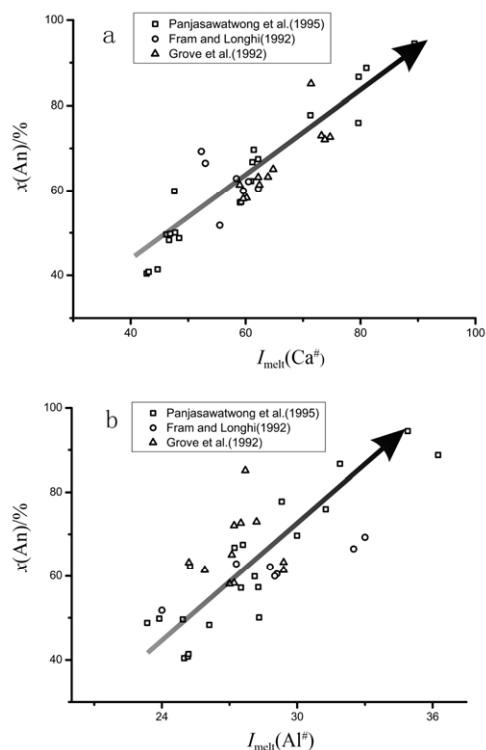
低碱拉斑玄武岩数据引自 Takagi 等^[36]，安山岩引自 Martel 等^[42]，花岗闪长岩引自 Bogaerts 等^[41]，A 型花岗岩引自 Klimm 等^[39]。所选取的实验压强均为 200 MPa，水含量为 4.5%~5.5%。

图 1 不同初始物中斜长石的液相线温度

Fig. 1. Liquidus temperatures of plagioclase in different starting materials.

熔体组分还可以通过改变熔体的粘度而影响斜长石的成核。熔体成分的变化会影响熔体的粘度，粘度越高，熔体中斜长石结晶更可能出现过冷现象^[43]。元素 Si 含量会使熔体的粘度增加，而碱含量的作用相反^[44]。这或许也是斜长石在花岗质熔体比在玄武质熔体中结晶更困难的原因。

熔体组分对结晶斜长石的成分也有影响。不少学者^[14,45-46]通过实验研究发现, 熔体中 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值能够影响结晶斜长石的 An 含量(图 2)。随着熔体中 $I(\text{Ca}^\#)=100n(\text{Ca})/n(\text{Ca}+\text{Na})$ 和 $I(\text{Al}^\#)=100n(\text{Al})/n(\text{Al}+\text{Si})$ 的增加, 结晶斜长石的 An 含量有增加的趋势, 其中初始物中 $I(\text{Ca}^\#)$ 与结晶斜长石 An 含量的关系为: $x(\text{An})=1.0289 I(\text{Ca}^\#)+0.7409$ ($R^2=0.84$), $I(\text{Al}^\#)$ 与结晶斜长石 An 含量的关系为: $x(\text{An})=3.3144 I(\text{Al}^\#)-29.709$ ($R^2=0.56$), 由此可见 $I(\text{Ca}^\#)$ 对斜长石 An 含量的控制比 $I(\text{Al}^\#)$ 更加显著。上述研究对理解一些特殊地质环境中高钙斜长石的形成具有重要意义。



实验数据来自 Panjasawatwong 等^[14]、Fram 等^[45]、Grove 等^[46];
选取的实验条件均为无水、压力 0.5~1.0 GPa。

图 2 结晶斜长石的 An 含量与熔体的
 $\text{Ca}^\#$ (a) 和 $\text{Al}^\#$ (b) 的关系

Fig. 2. Relations of An content of crystallized plagioclase with $\text{Ca}^\#$ (a) and $\text{Al}^\#$ (b) in melts.

1.2 温度(过冷度)对斜长石结晶的影响

过冷度定义为体系液相线温度与实际结晶温度的差值 ($\Delta t=t_L-t$), 它是体系发生结晶作用的驱动力^[10,47]。

1.2.1 过冷度对斜长石成核与生长的影响

斜长石晶体的成核作用受过冷度的控制^[8,11,48]。一组实验产物中的结晶度从侧面反映了成核的多

少。Larsen^[8]通过实验研究流纹英安质熔体中斜长石的生长规律, 发现实验产物中斜长石的结晶度随着过冷度的增加而增加(图 3), 并且斜长石结晶度(φ)与过冷度的关系符合指数规律 $\varphi=3.34e^{0.03\Delta t}$, 表明过冷度较高有利于微晶的成核, 而过冷度较低有利于晶体的生长。因此在实验过程中, 保持较低的过冷度可以结晶出较大的晶体。但是, 有时候过冷度较低时, 晶体会出现成核困难^[49], 这时可以考虑加入种子, 为晶体成核提供生长基^[2-3,5-6]。加入种子的优势是当种子的成分与新生长的晶体成分不一致时, 有助于鉴别新生晶体, 从而为研究斜长石的生长动力学提供方便。要保持较低的过冷度对实验仪器的控制精度也有较高的要求, 需要保证实验时样品的温度和压力在很小的范围内波动^[10]。当过冷度小于 10 ℃时, 很难通过实验获取晶体的生长数据^[50], 而近年来的奥斯瓦尔德熟化 (Ostwald ripening) 实验在研究低过冷度下晶体的生长规律 具有重要前景^[7]。

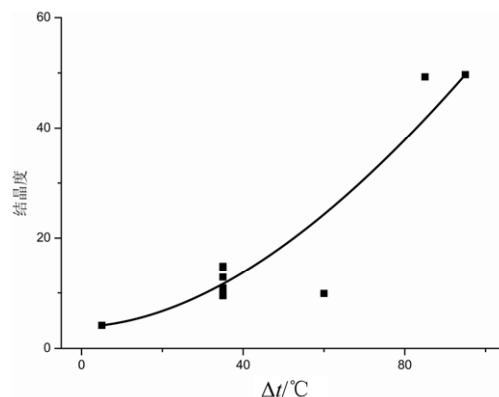
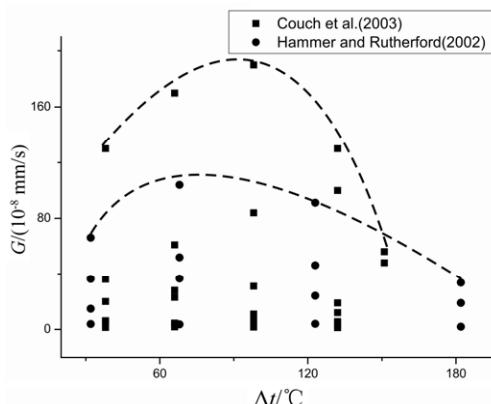


图 3 斜长石结晶度与过冷度(Δt)的关系 (据 Larsen^[8])
Fig. 3. Relation between plagioclase crystallinities and undercooling Δt .

斜长石的生长速率与过冷度大小也密切相关。起初随着过冷度的增加, 斜长石的生长速率增加, 在达到某一峰值时, 将随着过冷度的增大而减小^[2-3,11,51] (图 4)。这种钟形的变化趋势与理论预测的结果比较符合, 在达到最大生长速率以后, 过冷度的持续增大将导致晶体生长所需克服的活化能变大, 从而抑制晶体的生长^[10]。Orlando 等^[11]研究了粗玄岩熔体中斜长石的生长速率, 认为斜长石生长速率随过冷度的变化是由于熔体粘度变化而引起的。该研究通过 Shaw^[52]以及 Bottinga 和 Weil^[44]提出的计算方法对实验结果进行计算, 发现当实验温度从 1220 ℃降到 1160 ℃时, 熔体的粘度 $\lg \eta$ 从 1.5 增加到 2.1, 并且当过冷度较大时, 由于结晶度较高, 残余熔体成分的变化将导致熔体的聚合作用增加, 进而抑制了斜长石的结晶。



实验数据引自 Couch 等^[51]、Hammer 和 Rutherford^[53]，虚线代表最大生长速率的变化趋势

图 4 斜长石生长速率与过冷度(Δt)的关系

Fig. 4. Relation between plagioclase growth rate and undercooling Δt .

1.2.2 温度(过冷度)对结晶斜长石成分的影响

实验研究结果表明, 斜长石与熔体间某些元素的分配与实验温度有关^[20-21,56]。在主量元素方面, 温度能够明显影响结晶斜长石的 An 含量^[40,43,54-55], 如图 5 所示, 两种不同体系中不同温度结晶形成的斜长石都表现出随着实验温度降低, An 含量降低的特点。同时, 温度也影响着斜长石中微量元素的含量, Blundy 和 Wood^[21]通过实验研究斜长石对元素 Sr、Ba 的分配系数, 发现分配系数 $D(\text{Sr})$ 、 $D(\text{Ba})$ 与斜长石的 An 含量和实验温度密切相关, 其相关性表达式为 $RT\ln D = ax(\text{An}) + b$ (其中 R 是气体常数, T 是热力学温度, a 、 b 是相关的系数)。

1.2.3 温度(过冷度)对结晶斜长石形态结构的影响

随着过冷度的增加, 结晶斜长石的形态也将发生变化, 由扁平状变化到骸骨状、树枝状以及球粒状^[57-59]。因此根据斜长石的形态, 可以推断其结晶时岩浆的冷却条件。Lofgren^[57]以斜长石凝胶为初始物, 由实验研究结果建立了温度与斜长石形态之间的关系, 并指出所建立的关系或许可以为地质温度计的发展开辟一条新的途径。

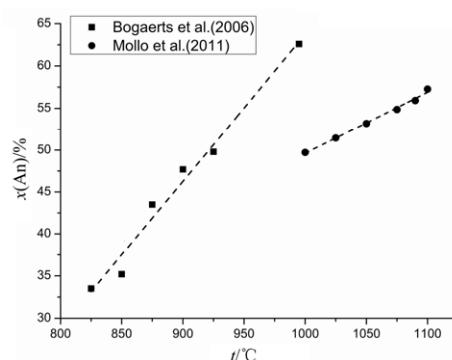
过冷度与晶体形态的关系同样也是解释岩浆岩中矿物结构的基础。一般认为, 在一些深成岩中自形、粗颗粒的斜长石斑晶是由于缓慢冷却、长时间结晶而形成的。然而, Swanson^[48]的实验结果表明, 长时间并不是深成岩中斑晶形成的必要条件。在自然条件下, 岩浆冷却过程中的过冷度是不断变化的, Mills 和 Glazne^[60]以碱性玄武岩为初始物, 通过实验研究了温度循环变化对斜长石晶体粗化的影响, 发现温度循环极大地加强了斜长石的粗化, 表

明在硅酸质岩浆中, 当温度振荡时(例如热岩浆的反复注入、热对流等), 更有利于斑状结构的形成。

1.3 压力对斜长石结晶的影响

压力对斜长石结晶的影响主要表现在: 对斜长石液相线温度及成分的影响^[27,34,61-62]和对斜长石成核生长的影响^[5,13]。

Nekvasil^[34]研究了简单体系 An-Ab 中压力对斜长石结晶温度及成分的影响, 如图 6 所示, 在干体系中, 当压力从 0.5 GPa 下降到 0.2 GPa 时, 斜长石的液相线温度仅下降了 10 °C 左右(图 6 箭头所示), 同一成分的熔体所结晶的斜长石在 0.2 GPa 比 0.5 GPa 下稍微增加了 An 含量。基于此, Nekvasil 认为, 压力的增加对斜长石结晶的影响较小。Loomis 和 Welber^[27]研究了加利福尼亚 Rocky Hill 的花岗闪长岩体的结晶, 也认为压力对平衡液相线温度和结晶晶体的成分影响不大。



实验数据引自 Bogaerts 等^[41]、Mollo 等^[55], 虚线为拟合的线性趋势线

图 5 温度与斜长石 An 含量的关系

Fig. 5. Correlation between plagioclase An content and experimental temperature.

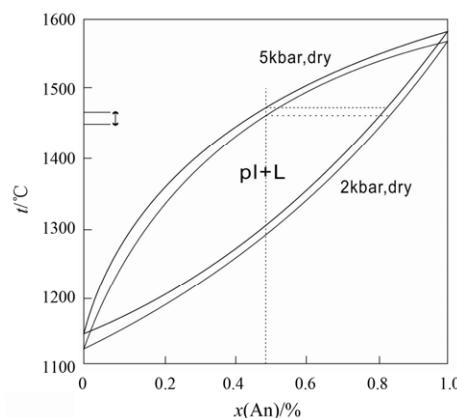


图 6 压力对斜长石结晶温度和成分的影响
(据 Nekvasil^[34]修改)

Fig. 6. Effect of pressure on plagioclase crystallization temperature and An content.

不少实验结果表明, 增加压力会降低斜长石的 An 含量^[14,61], 与 Nekvasil^[34]的结果一致。然而, 也不乏有斜长石 An 含量随压力增加而增加的情况^[54,62-63]。Martel 等^[62]以流纹质熔体为初始物的减压结晶实验(decompression-induced crystallization)结果表明, 斜长石的液相线温度随压力降低而升高, 斜长石的 An 组分几乎是线性地从 150 MPa 时的 An₅₁降低到 50 MPa 时的 An₃₆, 该结果与 Nekvasil^[34]对简单体系的研究结果相反, 其原因可能是随着压力的降低, 水等挥发分在熔体中的溶解度降低, 当水含量降低对斜长石结晶的影响大于压力降低对斜长石结晶的影响时, 出现了这种相反的变化趋势。

Crawford 等^[64]指出基性及中酸性富水岩浆的相关关系显示出斜长石的结晶在高压下会被抑制, 取而代之的是石榴子石、辉石或角闪石。当岩浆上升减压时这些富水岩浆才结晶斜长石^[65]。一些实验也表明, 高压可能会抑制斜长石的结晶^[18,66]: Patiño Douce^[18]用实验研究 A 型花岗岩成因时发现, 当压力小于 0.4 GPa 时, 钙碱性岩石(花岗闪长岩、英云闪长岩)不一致熔融会产生斜长石+斜方辉石组合, 而在大于 0.8 GPa 的压力时, 斜长石消失, 单斜辉石成为了主要的残留相。Green^[66]在研究辉长斜长岩的结晶时发现, 斜长石在 0~2.25 GPa 的压力范围内结晶, 然而在更高的压力下, 斜长石会变得不稳定, 被富铝单斜辉石取代。

压力对斜长石的生长速率可能也有影响, 然而还未见有专门针对压力对斜长石结晶动力学参数影响的研究。对一些简单体系玻璃的研究表明, 压力对晶体生长速率的影响比较复杂。Fuss 等^[67]研究了压力对简单体系 Li₂O·2SiO₂ (简称 LS₂)玻璃结晶晶体生长速率的影响, 发现相对低压而言, 在高压下的晶体生长被抑制。他们认为这是由于 LS₂玻璃的粘度随着压力增大而增大。然而, 也不乏有压力能促进晶体生长的例子^[68], 并且, 压力对熔体粘度的影响比较复杂, Kushiro 等^[69]研究橄榄拉斑玄武岩时发现, 在温度不变时, 其粘度只随压力有很小的变化, 而安山岩的粘度随着压力增大而减小。因此, 可以肯定的是压力对斜长石的生长应该是有影响的, 并且这种影响比较复杂, 不过由于缺乏相关的实验数据, 需要进一步的实验研究加以确定。

1.4 体系水含量对斜长石结晶的影响

H₂O 是岩浆中一种非常重要的挥发性组分, H₂O 的存在对岩浆的物理化学性质以及岩浆的演化都有深刻的影响。体系 H₂O 含量能够改变熔体中斜长石的液相线温度、结晶斜长石的成分以及晶体大

小等。

体系 H₂O 含量的增加会大大降低斜长石的液相线温度^[41-42,63]。Almeev 等^[70]在 200 MPa 的压力下, 用实验定量研究了 H₂O 含量对玄武质熔体液相线温度的影响, 发现 H₂O 含量对岩浆液相线温度的影响是非线性的, 这种影响随着水含量的增加而减小。根据实验结果, 他们提出了计算水含量对液相线温度影响程度的半经验公式: $(t_{\text{dry}} - t_{\text{wet}}) = 76.99 \times w(\text{H}_2\text{O})^{0.71}$, 其中 t_{dry} 是不含水时的液相线温度, t_{wet} 是含水时的液相线温度, $w(\text{H}_2\text{O})$ 是熔体中 H₂O 的含量。

H₂O 含量的增加也能显著提高结晶斜长石的 An 组分含量^[38,51,54]。元素 Ca-Na 在斜长石与熔体间的分配系数 $K_D(\text{Ca-Na}) = (\text{Ca/Na})_{\text{pl}} / (\text{Ca/Na})_{\text{melt}}$ 几乎呈线性地随水含量增加而增大^[36]。

有学者研究表明, 水含量较高时可能会抑制斜长石的结晶^[15,35,71]。Danyushevsky^[15]研究了少量 H₂O 加入对洋中脊玄武岩(MORB)岩浆和弧后盆地玄武岩(BABB)岩浆分异作用的影响, 发现随着水的加入, 斜长石的结晶会被抑制。Muntener 等^[71]实验研究了在上地幔条件下 H₂O 对原始岛弧岩浆的影响, 发现水含量增加会改变矿物的结晶顺序, 并且高水含量(>3%)会抑制斜长石的结晶而引起角闪石和石榴子石的结晶。这些研究都是针对玄武质熔体的, 高 H₂O 含量对花岗质熔体中斜长石结晶的抑制却鲜有报道, 其原因可能是玄武质熔体通常形成于地幔条件, 压力本身较高, 在一些特殊地质环境(如俯冲带)中水的加入会改变岩浆结晶的相关性, 因此这种对斜长石结晶的抑制可能是压力与 H₂O 含量共同影响的结果。

H₂O 还可以通过影响熔体的粘度以及扩散速率来影响斜长石的结晶。水的加入会大大降低熔体的粘度^[52], 提高物质的扩散速率^[1]进而可能促进晶体的生长。但是, 水对斜长石成核、生长的影响比较复杂。Davis 等^[72]报道了水对简单体系 Li₂O·2SiO₂ 成核的影响, 他们发现在该体系中加入少量的水(约 $10 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$)可以提高成核速率并且降低诱导成核的时间。Webber 等^[73]对加利福尼亚圣地亚哥伟晶岩和细晶岩脉的研究认为, 大量的水等挥发分的存在能够抑制晶核的形成, 这样那些能够形成的晶核由于缺少竞争便能够长得很大。Loomis 和 Webber^[27]也认为熔体中的水含量可以影响结晶晶体的大小, 增加水含量能显著提高斜长石的成核速率, 从而在相同过冷度下, 水含量越高的熔体可能结晶的晶体更小。Swanson^[48]研究了水含量与斜长石晶体生长速率的关系, 发现在相同过冷度下, 体系中

表 1 实验研究不同熔体中斜长石的结晶情况及其对岩浆形成条件的制约

Table 1. Experimental studies on plagioclase crystallization from different melts and its constraints on the conditions for the magma formations

| 实验初始物 | 低碱拉斑玄武岩 | 花岗闪长岩 | A型花岗岩 |
|----------|--|--|---|
| 实验温度/℃ | 1000~1300 | 775~1000 | 700~900 |
| 实验压力/GPa | 0.1~0.5 | 0.2~0.4 | 0.3 |
| 实验水含量/% | 0~12 | 0~10 | 0~10 |
| 结晶斜长石的特征 | 呈自形, 10~80 μm 长, 随着温度降低, 斜长石变小; 随着水含量增加, 斜长石液相线温度降低; 熔体水含量, 温度, 压力对 Ca-Na 在斜长石与熔体间分配有显著影响 | 斜长石的结晶温度对水含量非常敏感, 在水不饱和时是液相线矿物相, 在水饱和时低于 775 °C | 斜长石核部从 870~720 °C 开始结晶; 斜长石的 An 组分随着水含量与温度的降低而降低 |
| 实验成果 | 与岛弧相关玄武岩中常发育的高 Ca 斜长石是从富 H ₂ O 拉斑玄武质 (CaO/Na ₂ O 3~7) 岩浆房中结晶而成, 该岩浆房通常位于 7~11 km 的深度 | 通过实验产物矿物组合与原岩进行对比, 确定该花岗闪长岩形成于 0.2~0.4 GPa, 岩浆水含量为 5%~6% | 通过斜长石成分与温度的关系, 确定该区 A 型花岗岩形成于较高的温度 (>800 °C); 通过结晶斜长石、角闪石等矿物的相关关系, 得出初始岩浆水含量在 4.5%~6.5% |
| 资料来源 | Takagi 等 ^[36] | Bogaerts 等 ^[41] | Dall'agnol 等 ^[38] |

水含量的增加, 会导致晶体最大生长速率下降。Fenn^[74]也观察到了类似的现象, 该现象与经典理论产生了矛盾, 并且没有得到合理的解释。综上可以看出, 水含量对斜长石成核、生长以及最后结晶晶体大小的影响比较复杂, 有待进一步系统地研究。

2 斜长石结晶作用实验的地质应用

2.1 确定岩浆形成条件

斜长石作为最普遍的造岩矿物, 通过实验对其结晶过程进行模拟以及对实验产物成分的分析, 可以限定岩浆形成的条件。表 1 列举了一些相平衡实验中斜长石的结晶情况以及通过实验限定的岩浆形成条件。斜长石在许多岩浆中为液相线矿物^[65,75], 对于确定该岩浆的形成温度具有重要意义。

2.2 研究岩浆的结晶动力学

晶体的大小、形态以及结构能够记录岩浆冷却或喷发过程中岩浆条件的变化, 使研究岩浆结晶动力学过程成为可能。这里主要介绍定量研究实验产物中晶体结构的方法—晶体大小分布 (Crystal Size Distribution, 简写为 CSD)。

CSD 理论是由 Marsh^[76]从化工领域引入到地学的, 通过 CSD 研究可以获得晶体的成核与生长速率^[13], 计算岩浆在岩浆房中的居留时间或岩浆的冷却速率^[77-79], 探讨岩浆作用过程 (如岩浆混合、晶体沉降等)^[80-81]。理想情况下, 在晶体数密度 $n(L)$ 与晶体大小 L 的半对数图上, 数据呈一条直线分布, 然而实际情况得到的 CSD 曲线会有不同的形态, 把 CSD 曲线的形态变化与结晶伴随的物理过程联系

起来, 可以为我们提供岩浆结晶过程的信息。例如, Olando 等^[11]结合实验测定的斜长石生长速率 ($10^{-8} \sim 10^{-9}$ cm/s) 以及实验产物的 CSD 分析, 研究了埃特纳火山岩浆上升的动力学问题, 指出岩浆在最后喷出过程中的去气作用使得斜长石的生长速率显著降低, 同时成核速率增加, 从而使得晶粒小于 0.05 cm 部分的 CSD 形态变得陡峭, 根据计算得出该岩浆上升过程的时间跨度约为 1~2 h, 上升速率为 0.2~0.8 m/s。

早期的一些 CSD 研究中, 许多学者采用恒定的斜长石生长速率计算岩浆作用的时间尺度, 然而 Pupier 等^[9]、Brugger 和 Hammer^[13]的实验研究表明, 冷却速率或减压速率能显著影响斜长石的生长速率。因此在没有独立的生长速率数据时, 只依靠 CSD 不能很好地限定岩浆的上侵速率。

2.3 揭示岩浆过程及估算岩浆的物理化学条件

斜长石的成分以及元素在斜长石中的扩散可以用来揭示岩浆过程和岩浆作用的时间尺度。斜长石常发育一些成分环带, Pietranik 等^[82]通过对波兰 Gesiniec 花岗闪长岩中的斜长石环带研究指出, 斜长石的成分环带记录了该岩体经历了两阶段的结晶作用。由于斜长石的成分环带只有当其在岩浆作用的时间范围内没有被扩散作用均一化才能够保存, 因此结合元素在斜长石中的扩散系数, 可以限定岩浆作用的时间尺度^[83]。Orman 等^[84]通过实验及其产物的离子探针分析, 得到元素 Mg 在斜长石中的扩散剖面, 并指出由于 Mg 的扩散速率相对较快, 因此可以较好的限定较短时间地质作用的时间尺度 (几百年到几千年)。

元素在斜长石与熔体间的分配对于确定岩浆形成的物理化学条件有重要意义。Aiger-Torres 等^[23]、Wike 和 Behrens^[85]实验研究了氧逸度对斜长石中元素分配的影响, 指出斜长石结晶时 Eu²⁺-Sr 以及 Fe-Mg 的分配行为可以用来估算岩浆形成时的氧逸度条件。Housh 和 Luhr^[86]在 0.1~0.4 GPa 的压力条件下研究了斜长石与熔体之间的平衡与水含量的关系, 并给出了利用斜长石与熔体间 Ca-Na 的分配估算岩浆水含量的公式。Mollo 等^[55]通过实验研究了斜长石与熔体间元素的分配与冷却速率的关系, 发现分配系数 $K_D^{\text{pl-lid}}(\text{Ab-An})$ 、 $K_D^{\text{pl-lid}}(\text{Ca-Na})$ 、 $K_D^{\text{pl-lid}}(\text{Fe-Mg})$ 随冷却速率有规律性变化, 并且与斜长石-熔体平衡有关的温压计由于不平衡所产生的偏差也随着冷却速率而发生有规律的变化, 这种变化与 $K_D^{\text{pl-lid}}(\text{Ab-An})$ 、 $K_D^{\text{pl-lid}}(\text{Ca-Na})$ 、 $K_D^{\text{pl-lid}}(\text{Fe-Mg})$ 的变化密切相关, 据此指出斜长石与熔体间这些元素的分配行为可以用来指示岩浆结晶时平衡或偏离平衡程度的大小。

参 考 文 献:

- [1] Loomis P T. An investigation of disequilibrium growth processes of plagioclase in the system of anorthite-albite-water by methods of numerical simulation [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1981, 76: 196-205.
- [2] Muncill G E, Lasaga A C. Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems: one atmosphere experiments and application of a simplified growth model [J]. *American Mineralogist*, 1987, 72: 299-311.
- [3] Muncill G E, Lasaga A C. Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems: isothermal H₂O-saturated experiments and extension of a growth model to complex silicate melts [J]. *American Mineralogist*, 1988, 73: 982-992.
- [4] Dresen G, Wang Z, Bai Q. Kinetics of grain growth in anorthite [J]. *Tectonophysics*, 1996, 258: 251-262.
- [5] Couch S. Experimental investigation of crystallization kinetics in a haplogranite system [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88: 1471-1485.
- [6] Simakin A G, Salova T P. Plagioclase crystallization from a Hawaïitic melt in experiments and in a volcanic conduit [J]. *Petrology*, 2004, 1: 98-109.
- [7] Cabane H, Laporte D, Provost A. An experimental study of Ostwald ripening of olivine and plagioclase in silicate melts: implications for the growth and size of crystal in magmas [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 150: 37-53.
- [8] Larsen G F. Experimental study of plagioclase rim growth around anorthite seed crystals in rhyodacitic melt [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 417-427.
- [9] Pupier E, Duchene S, Toplis M J. Experimental quantification of plagioclase crystal size distribution during cooling of a basaltic liquid [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, 150: 555-570.
- [10] Hammer J E. Experimental studies of the kinetics and energetics of magma crystallization [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2008, 69: 9-59.
- [11] Orlando A, D'Orazio M, Armienti P, et al. Experimental determination of plagioclase and clinopyroxene crystal growth rate in an anhydrous trachybasalt from Mt Etna (Italy) [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2008, 20: 653-664.
- [12] Schinavi F, Walte N, Keppler H. First in situ observation of crystallization processes in a basaltic-andesitic melt with the moissanite cell [J]. *Geology*, 2009, 37: 963-966.
- [13] Brugger C R, Hammer J E. Crystal size distribution analysis of plagioclase in experimentally decompressed hydrous rhyodacite magma [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300: 246-254.
- [14] Panjasawatwong Y, Danyushevsky L V, Crawford A J, et al. An experimental study of the effects of melt composition on plagioclase-melt equilibria at 5 and 10 kbar: implications for the origin of magmatic high-An plagioclase [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 118: 420-432.
- [15] Danyushevsky L V. The effect of small amount of H₂O on crystallization of mid-ocean ridge and backarc basin magmas [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2001, 110: 265-280.
- [16] Zieg M J, Marsh B D. Crystal size distributions and scaling laws in the quantification of igneous textures [J]. *Journal of Petrology*, 2002, 43: 85-101.
- [17] Genareau K, Clarke A B. In situ measurements of plagioclase growth using SIMS depth profiles of ⁷Li/³⁰Si: A means to acquire crystallization rates during short-during decompression events [J]. *American Mineralogist*, 2010, 95: 592-601.

3 小 结

(1) 斜长石在不同成分的初始物中具有不同的液相线温度, 初始物组分能够影响结晶斜长石的 An 含量; 过冷度是结晶作用的驱动力, 对斜长石晶体的成核与生长、成分以及形态均有影响; 压力对斜长石的液相线温度影响较小, 对斜长石的成核与生长影响比较复杂; H₂O 含量的增加能够大大降低斜长石结晶的液相线温度, 增加斜长石的 An 含量, 然而高 H₂O 含量可能会抑制特殊地质环境发育的玄武质岩浆中斜长石的结晶。

(2) 斜长石结晶作用的实验研究有着广泛的应用, 能够揭示岩浆的形成条件、岩浆的结晶动力学过程等。

斜长石的结晶是一个非常复杂的过程, 研究各种变量对斜长石结晶的制约, 探讨各个因素对斜长石结晶作用影响大小, 确定不同条件下每个因素对斜长石结晶影响的权重, 有助于更好地理解岩浆的结晶过程, 揭示相关岩石的形成机制。

- [18] Patiño Douce A E. Generation of metaluminous A-type granites by low-pressure melting of calc-alkaline granitoids [J]. *Geology*, 1997, 25: 743-746.
- [19] 苏玉平, 唐红峰, 丛峰. 新疆东准噶尔黄羊山碱性花岗岩体的锆石 U-Pb 年龄和岩石成因[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 117-126.
- [20] Drake M J. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39: 689-712.
- [21] Blundy J D, Wood B J. Crystal-chemical controls on partitioning of Sr and Ba between plagioclase feldspar, silicate melts, and hydrothermal solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 193-209.
- [22] Ren M, Parker D F, White J C. Partitioning of Sr, Ba, Rb, Y, and REE between plagioclase and peraluminous silicic magma [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88: 1091-1103.
- [23] Aigner-Torres M, Blundy J, Ulmer P, et al. Laser Ablation ICPMS study of trace element partitioning between plagioclase and basaltic melts: an experimental approach [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 153: 647-667.
- [24] Morse S. Cation diffusion in plagioclase feldspar [J]. *Science*, 1984, 225: 504-505.
- [25] Grove T L, Baker M B, Kinzler R J. Coupled CaAl-NaSi diffusion in plagioclase feldspar: Experiments and application to cooling rate speedometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 2113-2121.
- [26] Giletti B J, Casserly J E D. Strontium diffusion in plagioclase feldspar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 3785-3793.
- [27] Loomis T P, Welber P W. Crystallization processes in the Rocky Hill granodiorite pluton, California: An interpretation based on compositional zoning of plagioclase [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1982, 81: 230-239.
- [28] Andersson U B, Eklund O. Cellular plagioclase intergrowths as a result of crystal-magma mixing in the Proterozoic Åland rapakivi batholiths, SW Finland [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1994, 117: 124-136.
- [29] 覃峰, 徐晓霞, 罗照华. 北京房山岩体形成过程中的岩浆混合作用证据[J]. 岩石学报, 2006, 22(12): 2957-2970.
- [30] Zhang Y X. Geochemical Kinetics [M]. Princeton University Press, 2008: 326-418.
- [31] 周金城, 王孝磊. 实验及理论岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 238-254.
- [32] Marsh B D. On the interpretation of crystal size distributions in magmatic systems [J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39: 553-599.
- [33] Kirkpatrick R J. Crystal growth from the melt: A review [J]. *American Mineralogist*, 1975, 60: 798-814.
- [34] Nekvasil H. Feldspar crystallization in felsic magmas: a review [J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 1992, 83: 399-407.
- [35] Sisson T W, Grove T L. Experimental investigations of the role of H₂O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 113: 143-166.
- [36] Takagi D, Sato H, Nakagawa M. Experimental study of a low-alkali tholeiite at 1-5 kbar: optimal conditions for the crystallization of high-An plagioclase in hydrous arc tholeiite [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 149: 527-540.
- [37] Villiger S, Ulmer P, Muntener O. Equilibrium and fractional crystallization experiments at 0.7 GPa; The effect of pressure on phase relations and liquid compositions of tholeiitic magmas [J]. *Journal of Petrology*, 2007, 48: 159-184.
- [38] Dall'agnol R, Scaillet B, Pichavant M. An experimental study of a lower Proterozoic A-type granite from the Eastern Amazonian Craton, Brazil [J]. *Journal of Petrology*, 1999, 40: 1673-1698.
- [39] Klimm K, Holtz F, Johannes W, et al. Fractionation of metaluminous A-type granites: an experimental study of the Wangrah Suite, Lachlan Fold Belt, Australia [J]. *Precambrian Research*, 2003, 124: 327-341.
- [40] Klimm K, Holtz F, King P L. Fractionation vs. magma mixing in the Wangrah Suite A-type granites, Lachlan Fold Belt, Australia: Experimental constraints [J]. *Lithos*, 2008, 102: 415-434.
- [41] Bogaerts M, Scaillet B, Auwera J V. Phase equilibria of the Lyngdal granodiorite (Norway): implications for the origin of metaluminous ferroan granitoids [J]. *Journal of Petrology*, 2006, 47: 2405-2431.
- [42] Martel C, Pichavant M, Holtz F, et al. Effect of fO₂ and H₂O on andesite phase relations between 2 and 4 kbar [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 29453-29470.
- [43] Gibb F G F. Supercooling and the crystallization of plagioclase from a basaltic magma [J]. *Mineralogical Magazine*, 1974, 39: 641-653.
- [44] Bottinga Y, Weill D F. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation [J]. *American Journal of Science*, 1972, 272: 438-475.
- [45] Fram M S, Longhi J. Phase equilibria of dikes associated with Proterozoic anorthositic complexes [J]. *American Mineralogist*, 1992, 77: 605-616.
- [46] Grove T L, Kinzler R J, Bryan W B. Fractionation of Mid-Ocean ridge basalt (MORB) [C]. *Geophysical Monograph, American Geophysical Union*, 1992, 71: 281-310.
- [47] Arzilli F, Carroll M R. Crystallization kinetics of alkali feldspars in cooling and decompression-induced crystallization experiments in trachytic melt [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2013, 166: 1011-1027.
- [48] Swanson S E. Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic textures [J]. *American Mineralogist*, 1977, 62: 966-978.
- [49] Roedder E, Weiblen P W. Lunar petrology of silicate melt inclusion, Apollo 11 rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, 1: 801-837.
- [50] Kirkpatrick R J. Kinetics of crystallization of igneous rocks [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1981, 8: 321-395.
- [51] Couch S, Sparks R S J, Carroll M R. The kinetics of degassing-induced crystallization at Soufrière Hills Volcano, Montserrat [J]. *Journal of Petrology*, 2003, 44: 1477-1502.
- [52] Shaw H R. Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction [J]. *American Journal of Science*, 1972, 272: 870-893.
- [53] Hammer J E, Rutherford M J. An experimental study of the kinetics of decompression-induced crystallization in silicic melt [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107: ECV8-1-ECV8-24.
- [54] Pietranik A, Holtz F, Koepke J, et al. Crystallization of quartz dioritic magmas at 2 and 1 kbar: experiments results [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2009, 97: 1-21.
- [55] Mollo S, Putirka K, Iezzi G, et al. Plagioclase-melt (dis)equilibrium due to cooling dynamics: implications for thermometry, barometry and

- hygrometry [J]. *Lithos*, 2011, 125: 221-235.
- [56] Bindeman I N, Davis A M, Drake M J. Ion microprobe study of plagioclase-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace element [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1175-1193.
- [57] Lofgren G. An experimental study of plagioclase crystal morphology: isothermal crystallization [J]. *American Journal of Science*, 1974, 274: 1243-273.
- [58] Corrigan G M. The crystal morphology of plagioclase feldspar produced during isothermal supercooling and constant rate cooling experiments [J]. *Mineralogical Magazine*, 1982, 46: 433-439.
- [59] Conte A M, Perinelli C, Trigila R. Cooling kinetics experiments on different Stromboli lavas: effects on crystal morphologies and phase composition [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2006, 155: 179-200.
- [60] Mills R D, Glazner A F. Experimental study on the effects of temperature cycling on coarsening of plagioclase and olivine in an alkali basalt [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2013, 166: 97-111.
- [61] Auwera J V, Longhi J, Duchesne J C. The effect of pressure on D_{Sr} (plag/melt) and D_{Cr} (opx/melt): implications for the anorthositic petrogenesis [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 178: 303-314.
- [62] Martel C, Schmidt B C. Decompression experiments as an insight into ascent rates of silicic magmas [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 144: 397-415.
- [63] 夏伟奔, 唐红峰, 朱成明. 高温高压下花岗闪长质熔体的斜长石结晶作用实验研究[J]. 矿物岩石, 2010, 30(1): 22-25.
- [64] Crawford M L, Crawford W A, Lindline J. 105 Million years of igneous activity, Wangell, Alaska, to Prince Rupert, British Columbia [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2005, 42: 1097-1116.
- [65] Moore G, Carmichael I S E. The hydrous phase equilibria (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, 130: 304-319.
- [66] Green T H. Experimental phase equilibrium studies of garnet-bearing I-type volcanics and high-level intrusives from Northland, New Zealand [J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 1992, 83: 429-438.
- [67] Fuss T, Ray C S, Lesher C E, et al. In situ crystallization of lithium disilicate glass: effect of pressure on crystal growth rate [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352: 2073-2081.
- [68] Fratello V J, Hays J F, Turnbull D. Dependence of growth rate of quartz in fused silica on pressure and impurity content [J]. *Journal of Applied Physics*, 1980, 51: 4718-4728.
- [69] Kushiro I, Yoder H S, Mysen B O. Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1976, 81: 6351-6356.
- [70] Almeev R R, Holtz F, Koepke J, et al. Experimental calibration of the effect of H_2O on plagioclase crystallization in basaltic melt at 200MPa [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97: 1234-1240.
- [71] Muntener O, Kelemen P B, Grove T L. The role of H_2O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, 141: 643-658.
- [72] Davis M J, Ihinger P D, Lasaga A C. Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 219: 62-69.
- [73] Webber K L, Simmons W B, Falster A U, et al. Cooling rate and crystallization dynamics of shallow level pegmatite-aplite dikes, San Diego County, California [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 708-717.
- [74] Fenn P M. The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melt [J]. *Canadian Mineralogist*, 1977, 15: 135-161.
- [75] Brugger C R, Johnston A D, Cashman K V. Phase relations in silicic systems at one-atmosphere pressure [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 146: 356-369.
- [76] Marsh B D. Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I: Theory [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1988, 99: 277-291.
- [77] Cashman K V. Relationship between plagioclase crystallization and cooling rate in basaltic melts [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 113: 126-142.
- [78] Higgins M D. Crystal size distributions and other quantitative textual measurements in lavas and tuff from Egmont volcano (Mt. Taranaki), New Zealand [J]. *Bulletin of Volcanology*, 1996, 58: 194-204.
- [79] Piochi M, Mastrolorenzo G, Pappalardo L. Magma ascent and eruptive processes from textual and composition features of Monte Nuovo pyroclastic products, Campi Flegrei, Italy [J]. *Bulletin of Volcanology*, 2005, 67: 663-678.
- [80] Higgins M D, Robege J. Three magmatic components in the 1973 eruption of Eldfell volcano, Iceland: evidence from plagioclase size distribution (CSD) and geochemistry [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2007, 161: 247-260.
- [81] Bindeman I N. Crystal size in evolving in silicic magma chambers [J]. *Geology*, 2003, 31: 367-370.
- [82] Pietranik A, Koepke J, Puziewicz J. Crystallization and resorption in plutonic plagioclase: Implications on the evolution of granodiorite magma (Gesiniec granodiorite, Strzelin Crystalline Massif, SW Poland) [J]. *Lithos*, 2006, 86: 260-280.
- [83] Costa F, Chakraborty S, Dohmen R. Diffusion coupling between trace and major elements and a model for calculation of magma residence times using plagioclase [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 2189-2200.
- [84] Orman J V, Cherniak D J, Kita N T. Magnesium diffusion in plagioclase: Dependence on composition, and implications for thermal resetting of the ^{26}Al - ^{26}Mg early solar system chronometer [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 385: 79-88.
- [85] Wilke M, Behrens H. The dependence of the partitioning of iron and europium between plagioclase and hydrous tonalitic melt on oxygen fugacity [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 137: 102-114.
- [86] Housh T B, Luhr J F. Plagioclase-melt equilibria in hydrous systems [J]. *American Mineralogist*, 1991, 76: 477-492.