

# 碱性长石结晶动力学的高温高压实验

李福春 朱金初 饶冰\* 赖鸣远 金章东

(南京大学地球科学系, 成矿作用国家重点实验室, 南京 210093. \*联系人, Email: jczhugeo@public1.ptt.js.cn)

**摘要** 花岗岩-NaF-H<sub>2</sub>O 体系中碱性长石结晶动力学的实验研究证明: 在碱性长石结晶过程中存在成核延滞, 在 700℃时延滞时间约 18 h, 650℃时约 6 h; 碱性长石的成核速率和生长速率都随结晶时间而变化, 即它们在整个结晶过程中并非常数. 提出把成核延滞时间引入到成核速率和晶体生长速率计算公式中的新思路, 并由此获得了较为可靠的成核速率和晶体生长速率.

**关键词** 碱性长石 成核密度 成核延滞 成核速率 晶体生长速率

成核速率和晶体生长速率是讨论火成岩各种结构的形成机理时无法回避的结晶动力学问题. 由于研究难度较大, 这一领域一直是地球科学中比较薄弱的环节. 尽管物理学家对晶体生长机制的研究已比较深入, 但由于他们研究的体系远远没有岩浆体系那么复杂, 所以不适合于用来研究火成岩的结构问题. 在地球科学领域, 国内目前尚无这方面的研究报道, 国外少数几位学者<sup>[1-3]</sup>在 H<sub>2</sub>O, F 和 Cl 对成核密度和晶体生长速率的影响方面作了一些有意义的探索. 他们在假定成核作用在瞬间完成、生长速率在整个实验过程中为常数的前提下, 根据实验时间和最大晶体长度, 计算了合成碱性长石和合成花岗岩体系中碱性长石和石英的生长速率. 然而, 由于成核作用在一定程度上存在延滞现象, 该方法实际上低估了成核速率和晶体生长速率, 忽视了时间因素对生长速率等结晶动力学参数的影响. 本文在确定成核延滞时间的基础上, 估算碱性长石在实验条件下的成核速率和晶体生长速率, 并讨论成核速率和晶体生长速率与过冷度和结晶时间的关系. 这将有助于从结晶动力学的角度解释火成岩尤其是稀有金属花岗岩中某些结构的形成机理.

## 1 实验方法

实验在 RQV 快速淬火高温高压实验装置上完成. 以湖南香花铺钠长石花岗岩和 NaF 的粉末混合物(80 μm)作初始试料(化学成分见表 1). 把实验初始试料装入黄金管, 加入二次去离子水, 使水与固体粉末重量比为 1:20, 然后焊封. 焊前、焊后及实验后均通过称量法检查焊封质量. 所有实验均在  $1 \times 10^8$  Pa 和液相线温度之上(840℃)<sup>[4]</sup>恒定 24 h, 使初始物全部熔化为含 F 和 H<sub>2</sub>O 的均一熔体; 然后, 在保持压力不变的情况下将温度调至设定的温度, 使晶体成核和生长; 12~217 h 后淬火, 使残余硅酸盐熔体在瞬间冷却为玻璃(冷却速率: 20~30℃/s); 最后, 将实验产物磨制成探针薄片. 实验温度用铠装 PRK-103 铂铑-铂热电偶测定(误差为 ±3℃), 用 XTMA-1000 智能数字显示调节仪控制; 用管式压力表测定压力, 误差为 ±3 × 10<sup>6</sup> Pa; 在显微镜下统计晶体数量并测量晶体大小; 用 JXA-8800M 型电子探针显微分析仪测定晶体的化学成分.

光学特征和电子探针分析结果(表 1)表明, 实验产物中的绝大部分结晶相是富钠的碱性长石, 在结晶时间较长的实验样品中可见到少量的细粒石英晶体. 碱性长石的单体为板条状(图 1(a)), 最大者长达 0.5 mm, 常见放射状集合体(图 1(b)), 最大者半径可达 1.25 mm, 有些样品中可见束状集合体.

表 1 实验初始物和产物中碱性长石的化学成分(%)

样号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F	Ab	Or	An
C-2 <sup>a)</sup>	69.56	15.13	0.20	0.26	0.11	0.10	0.13	7.89	3.81	0.21	2.8	-	-	-
J19 <sup>b)</sup>	67.847	19.542	-	0.518	0.017	0.023	0.004	8.017	4.417	-	-	73.4	26.6	0
J21 <sup>b)</sup>	70.242	16.020	-	0.519	0.006	0.196	0.064	9.874	1.922	-	-	87.8	11.5	0.7

a) 实验初始物, 根据原岩样品化学成分<sup>[4]</sup>和所加 NaF 比例计算的结果; b) J19 和 J21 实验样品中碱性长石, 用电子探针分析. - 表示未测或未计算. 测试单位: 南京大学成矿作用国家重点实验室

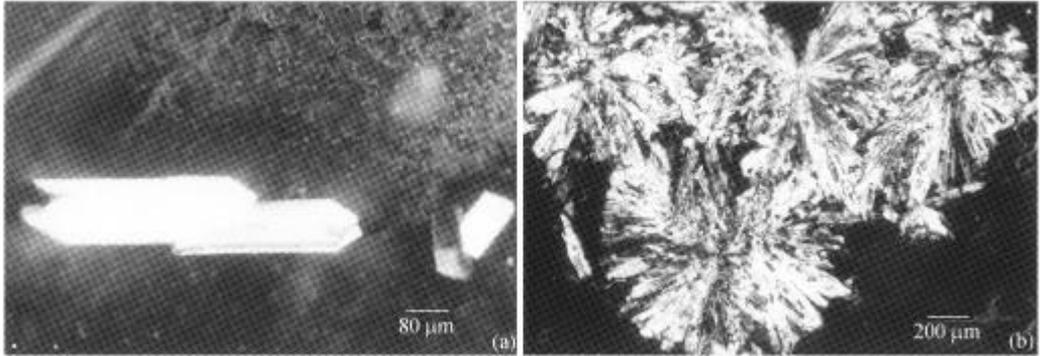


图 1 碱性长石显微照片

(a) 板条状碱性长石(背景为玻璃), 样号 J21, 正交偏光; (b) 放射状碱性长石(背景为玻璃), 样号 J19, 正交偏光

## 2 实验结果

(1) 成核密度( $N$ ). 统计晶核数并计算成核密度是评价成核速率的前提. 在显微镜下统计单位面积内碱性长石晶核数量(对于放射状集合体来说, 一个结晶中心作为一个晶核), 然后按薄片平均厚度 0.03 mm 计算单位体积内晶核数量, 即成核密度(结果见表 2). 晶核数量全部是在  $10 \times 10$  倍显微镜下统计的, 这样做的原因有: (i) 在不同倍数的显微镜下观察到的晶核数量不同, 高倍显微镜下的数量大于低倍显微镜下的数量, 因此显微镜放大倍数必须统一; (ii) 对于给定过冷度的熔体, 必然存在一个临界半径  $r^*$ , 任何半径大于  $r^*$  的晶体必将自发地长大<sup>[5]</sup>. 晶核在亚稳相中一旦形成, 就有自发地长大成宏观晶体的趋势, 因为它的长大过程就是系统的 Gibbs 自由能降低的过程. 同时, 任何半径小于  $r^*$  的晶体必将进一步缩小进而消失, 即这部分晶体不能长大成为宏观晶体<sup>[5]</sup>. 因此, 统计晶核时不能用过高倍数的显微镜, 以免将半径小于  $r^*$  的晶体作为晶核统计进来. 虽然目前我们还无法准确知道该实验条件下  $r^*$  的大小, 但可以假定在 100 倍显微镜下刚好能分辨出来的晶体之大小为  $r^*$ , 这样可以使统计结果相对合理. 此外, 由于晶体在金管中的成核作用具有非均匀成核的特点, 即晶核优先出现在某些区域(如金管壁及管壁褶皱处等), 因此我们的统计是在尽量大的范围内进行的, 每个样品重复统计 3 次, 然后求得平均值.

(2) 成核延滞时间( $\Delta t$ ). 在岩浆结晶过程中不同程度地存在成核延滞<sup>[1, 6]</sup>, 即熔体冷却到结晶温度的瞬间与第 1 个晶核形成的瞬间之间存在时间差, 因此晶体成核和生长的真正时间实际上要小于实验的总时间. 为了获取比较可靠的成核速率和生长速率, 必须首先确定成核延滞时间  $\Delta t$ . Swanson 等人<sup>[2]</sup>认为可用下面的方法获得成核延滞时间: 用各个实验样品中最

大晶体的生长长度对结晶时间作图, 通过 2~3 个点连接 1 条斜率最小的直线, 则该直线在时间轴上的负载距可以近似地代表成核延滞时间. 我们曾试图用该方法估算  $\Delta t$ , 结果发现这样作出的直线随意性较大, 这影响了  $\Delta t$  的准确性. 为此, 本文采用增加实验次数逐渐向不成核方向逼近的方法来获得  $\Delta t$ . 结果是: 在 700°C 时, 24 h 成核密度为  $0.22 \times 10^5$  个/cm<sup>3</sup>, 12 h 成核密度为零, 则  $\Delta t$  应介于 24 和 12 之间, 约为 18 h, 最大误差不超过 6 h; 650°C 时, 24 h 成核密度为  $0.07 \times 10^5$  个/cm<sup>3</sup>, 12 h 成核密度为  $0.02 \times 10^5$  个/cm<sup>3</sup>, 推测  $\Delta t$  约为 6 h, 最大误差不超过 6 h.

表 2 实验条件(压力均为  $1 \times 10^8$  Pa)及结果

样号	F/%	H <sub>2</sub> O/%	T/°C	t/h	$L_{\max} / \mu\text{m}$	$N (\times 10^{-5}) / \text{晶核个数} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_n (\times 10^{-3}) / \text{晶核个数} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	$V (\times 10^4) / \text{cm} \cdot \text{h}^{-3}$
27	2.8	5	700	12	0	0.00	0	0.00
24	2.8	5	700	24	10	0.22	3.67	1.66
22	2.8	5	700	48	375	2.27	7.57	12.5
21	2.8	5	700	72	450	0.27	0.50	8.33
20	2.8	5	700	100	220	12.20	14.88	2.68
02	2.8	5	700	122	300	4.24	4.08	2.88
25	2.8	5	700	156	160	10.88	7.88	1.15
23	2.8	5	700	209	150	5.47	2.86	0.78
28	2.8	5	650	12	2	0.02	0.33	0.33
17	2.8	5	650	24	300	0.07	0.39	16.66
16	2.8	5	650	48	300	2.13	5.07	7.14
18	2.8	5	650	90	325	27.00	32.14	3.84
19	2.8	5	650	105	700	18.07	18.25	7.07
03	2.8	5	650	120	875	20.07	17.60	7.67
09	2.8	5	650	156	1250	20.00	13.33	8.33
26	2.8	5	650	217	320	11.00	5.21	1.52

(3) 成核速率( $V_n$ ). 成核速率是指单位时间内在单位体积中能发展为宏观晶体的晶核数量. 影响成核速率的因素很多, 如过冷度、压力、结晶时间及反应介质等, 因此, 获得准确的成核速率是相当困难的. 我们认为, 在相同的实验条件下, 可用以下简化公式求得成核速率:  $V_n = N / (t - \Delta t)$  (式中  $t$  代表实验时间, 下同). 这样, 可以基本上排除成核延滞的影响, 从而获得较为可靠的成核速率. 从图 2 可以看出, 无论是在 700°C 还是在 650°C 条件下, 成核速率都在 4 d 左右出现一个最大值. 随着结晶时间的继续加长, 成核速率明显减小. 这反映了成核作用的特点: 在熔体达到过冷一定时间( $\Delta t$ )后开始缓慢成核, 然后达到成核高峰, 接着成核速率又逐渐下降. 650°C 时的成核速率高于 700°C 时的, 说明过冷度大有利于成核作用.

(4) 晶体生长速率( $V$ ). 前人<sup>[1, 2]</sup>研究晶体生长速率时均未考虑成核延滞的影响, 实验证明这是不妥的. 我们把上面获得的  $\Delta t$  引入生长速率的简化公式, 即生长速率  $V = L_{\max} / (t - \Delta t)$  (式中  $L_{\max}$  代表最大晶体的长度), 得到的值(表 2)分别代表各个实验条件下最大的生长速率.

从图 3 可以看出, 生长速率达到最大值后开始逐渐减小, 这是因为: 随着成核和结晶作用的进行, 溶质的过饱和度减小, 相变驱动力也随之减小, 使晶体-流体界面向流体中的推移速度即生长速率减小. 对比图 2 和 3 可看出, 成核速率和晶体生长速率具有共同的变化趋势, 但生长速率比成核率先达到最大值, 说明在成核和结晶作用的初期晶体生长速率较大. 而后, 随着晶核数量的增加, 晶体生长速率开始减小.

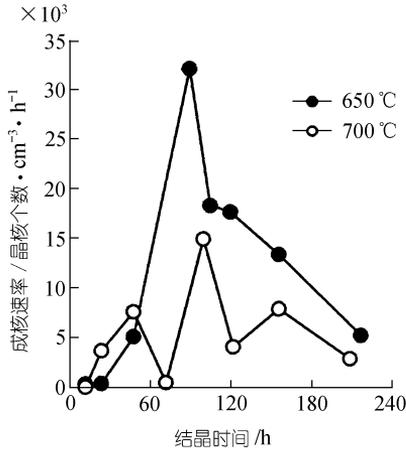


图2 成核速率与结晶时间的关系

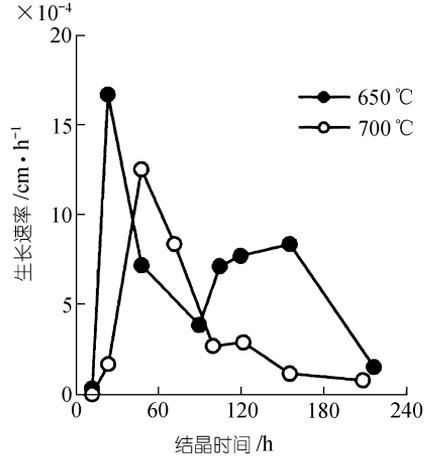


图3 生长速率与结晶时间的关系

### 3 结论

通过熔化-结晶实验,在花岗岩体系中碱性长石的结晶动力学方面取得了如下认识:

(1) 在岩浆结晶过程中存在成核延滞,在700°C时延滞时间约18 h,650°C时约6 h.因此,研究成核速率和晶体生长速率时必须考虑成核延滞的影响.

(2) 成核速率-结晶时间关系说明,成核作用并非如 Swanson 等人<sup>[1]</sup>所假定的那样在瞬间完成;熔体达到过冷度以后的成核作用,经历了一个从无到有、由弱变强、然后又再变弱的复杂过程.

(3) 成核速率和晶体生长速率都随实验时间而变化,说明它们在整个实验过程中并不是常数.因此,用1个温度点上的1次实验计算的结果是不可靠的.

(4) 生长速率比成核速率先达到最大值,即晶核数量较少时其生长速率较大,成核密度达到最大值以后生长速率开始减小.

在稀有金属花岗岩和伟晶岩中,存在多种结构如细晶结构、中-粗粒结构、伟晶结构等,有时还发育伟晶岩和细晶岩的韵律性互层结构等<sup>[7]</sup>.这些不同结构的形成受主要造岩矿物结晶动力学特征制约.虽然目前已有的结晶动力学知识还不能圆满地解释这些不同结构的成因,但是本实验获得的富钠碱性长石成核速率和生长速率为解决该问题提供了一些重要线索.若能获得相近体系条件下石英和钾长石的成核速率和生长速率参数,则可望逐步解决这一困扰地质学家的难题.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号:49573185,49873017和49473181)和南京大学成矿作用国家重点实验室开放课题(编号:059925)资助项目.

### 参 考 文 献

- Swanson S E. Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic textures. *American Mineralogist*, 1977, 62: 966-978
- Swanson S E, Fenn P M. The effect of F and Cl on the kinetics of albite crystallization: A model for granitic pegmatites? *Canadian Mineralogist*, 1992, 30: 549-559
- London D. The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites. *Canadian*

Mineralogist, 1992, 30(3): 499~519

- 4 熊小林, 朱金初, 饶冰. 黄玉云英岩成因的初步实验研究. 科学通报, 1996, 41(10): 917~919
- 5 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 1~485
- 6 Fenn P M. The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts. Canadian Mineralogist, 1977, 15: 135~161
- 7 朱金初, 李人科, 周凤英, 等. 广西栗木水溪庙不对称层状伟晶岩-细晶岩岩脉的成因讨论. 地球化学, 1996, 25(1): 1~9

(2000-01-19 收稿, 2000-04-26 收修改稿)