基于新的合成流体包裹体方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的实验研究

袁顺达^{1*}, 赵盼盼^{1,2}

1. 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2. Department of Earth Sciences, University of Toronto, Toronto M5S3B1, Canada

* 通讯作者, E-mail: shundayuan@cugb.edu.cn

收稿日期: 2020-05-23; 收修改稿日期: 2020-08-19; 接受日期: 2020-08-27; 网络发表日期: 2020-10-16

国家自然科学基金项目(批准号: 41822304、41672095)和国家留学基金委项目(编号: 201808110264)资助

摘要 岩浆挥发相出溶过程中各组分在熔体-流体相间的分配行为对于岩浆热液矿床的形成具有重要的控制作用。由于传统实验方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的研究难以保持体系的封闭性, 严重制约了人们对元素在熔体-流体相间分配行为及其控制因素的认识。本研究尝试采用在硅酸盐玻璃中合成流体包裹体的新方法, 即通过硅酸盐玻璃颗粒大小(200~400 μm)控制硅酸盐玻璃内合成直径为数十微米的流体包裹体, 从而确保在微米尺度上快速达到成矿金属在熔体-流体相间的局部扩散和分配平衡。在此基础上, 结合LA-ICP-MS微区分析技术来研究成矿金属在熔体-流体相间的分配行为, 有效避免了传统方法实验过程中可能存在的成矿金属与贵金属容器间的合金效应、成矿金属在熔体-流体相间扩散和分配不平衡以及淬火再沉淀等因素对实验结果的影响。通过锡在熔体-流体相间分配系数的初步测定, 证实了该方法是研究各类成矿金属在熔体-流体相间分配行为的有效手段。最后, 对该方法的应用前景进行了初步展望, 以期能够在岩浆热液演化过程中金属元素在熔体-流体相间分配行为的研究中得到广泛应用。

关键词 人工合成流体包裹体, 熔体-流体相间分配行为, 锡在熔体-流体相间分配系数, LA-ICP-MS, 高温高压实验

1 引言

岩浆体系挥发相的出溶不仅导致火山喷发过程中酸性气体的大量释放而影响气候环境, 而且是岩浆热液矿床成矿组分的重要来源(Robock和Oppenheimer, 2003; Hedenquist和Lowenstern, 1994)。长期以来, 岩浆作用过程中, 各种物质组分在熔体与出溶流体相间的

分配行为备受矿床学家和火山学家的广泛关注(Westrich和Gerlach, 1992; Hedenquist和Lowenstern, 1994; Ulrich等, 1999; Audétat和Pettke, 2003; Halter等, 2005; Zajacz等, 2008)。过去50年内, 岩浆作用过程中各物质组分在熔体-流体相间分配行为的认识主要基于高温高压模拟实验研究获得。不同学者先后针对一些重要的成矿金属如W、Sn、Cu、Au、Ag、Pb、Zn、REE

中文引用格式: 袁顺达, 赵盼盼. 2021. 基于新的合成流体包裹体方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的实验研究. 中国科学: 地球科学, 51(2): 241–249, doi: [10.1360/SSTe-2020-0131](https://doi.org/10.1360/SSTe-2020-0131)

英文引用格式: Yuan S, Zhao P. 2021. New synthetic fluid inclusion method to investigate partition behavior of ore metals between melt and fluid phases (in Chinese). *Scientia Sinica Terrae*, 51(2): 241–249, doi: [10.1360/SSTe-2020-0131](https://doi.org/10.1360/SSTe-2020-0131)

以及挥发分如Cl、F、S及CO₂等在熔体-流体间的分配行为开展了系统的实验研究, 取得了一系列重要成果和认识(Holland, 1972; Flynn和Burnham, 1978; Candela和Holland, 1984; Keppler和Wyllie, 1991; 熊小林等, 1998; Keppler, 1996, 1999; Shang等, 2007; 张辉等, 2009; Wang等, 2016; Song等, 2016). 到20世纪90年代末期, 随着LA-ICP-MS微区分析技术在单个流体包裹体成分分析中得到广泛应用, 一些学者开始尝试通过自然样品中共存的熔体包裹体和流体包裹体开展单个包裹体LA-ICP-MS微区分析来研究不同物质组分在熔体-流体相间的分配行为, 获得了一系列元素在不同体系中熔体-流体间的分配系数(Audétat和Pettke, 2003; Zajacz等, 2008). 这些研究成果在很大程度上丰富了人们对岩浆作用过程中元素在熔体-流体相间的分配行为的认识, 进而推动火山作用及岩浆热液矿床成矿理论的研究取得了重要进展.

然而, 大量的研究发现, 基于这两种方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的研究仍存在一系列技术难题. 采用自然样品中共存的熔体包裹体和流体包裹体组合对元素在熔体-流体相间分配系数的研究, 其温、压及组分条件等的地质意义明确, 且可以同时获得很多种元素在熔体-流体相间的分配系数(Audétat和Pettke, 2003; Zajacz等, 2008), 但仍存在以下几个方面的突出问题: (1) 由于自然样品形成的温度、压力及氧逸度等物化条件难以得到精确限定, 因而难以精细研究这些物化条件对元素分配行为的影响; (2) 由于共存的熔体包裹体和流体包裹体形成于熔体相和流体相共存环境, 难以避免非均匀捕获的存在, 即熔体包裹体在捕获时可能会捕获少量的流体, 流体包裹体捕获时亦可能捕获了少量熔体, 这对元素分配行为的研究往往会产生严重影响; (3) 由于自然样品均经历过相对缓慢的冷却过程, 捕获的包裹体可能会遭受不同程度的改造, 其中最显著的是Na、Ag、Cu、Au、Li及H等低价离子可以在寄主矿物中扩散(Chou, 1987; Zajacz等, 2008; Guo和Audétat, 2018), 进而影响熔体组分(如Na、Li等金属离子的丢失可以导致熔体铝饱和指数的升高)、氧化还原状态(如H的扩散丢失可以导致氧逸度的升高)及金属元素在熔体-流体中含量变化(如Cu-Au-Ag); (4) 由于同一区域自然样品组分变化范围相对较小, 而不同区域的样品形成的物化条件通常差异较大, 因而采用这种方法难以用控制变量法系统研

究组分变化及物化条件变化对元素在熔体-流体相间分配行为的约束机制. 传统的高温高压模拟实验主要采用双贵金属套管的方法(Keppler和Wyllie, 1991), 可以精确限定和调整实验体系的温度、压力及氧逸度等物化条件及熔、流体组分变化范围, 能够基于控制变量法系统研究各组分及物化条件对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的制约机制, 因而过去几十年内得到了广泛的应用. 但采用传统的双贵金属套管法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的研究仍存在以下几个方面的技术缺陷: (1) 难以确定熔体与共存的溶液间是否达到元素的扩散及分配平衡(Bai等, 1999); (2) 很多金属如Sn-Mo-Cu-Bi-In等在高温下容易与贵金属容器形成合金, 从而分配进入贵金属管壁, 导致体系尤其是流体中金属元素含量明显降低, 影响分配系数的测定(Keppler和Wyllie, 1991; Lerchbaumer和Audétat, 2012; Liu等, 2015); (3) 溶解在水溶液中的金属在淬火过程中可能会发生再沉淀作用, 往往导致计算的流体-熔体相间的分配系数比真实值低(王玉荣等, 2007; Duc-Tin等, 2007; Iveson等, 2019). 总体上, 这两种研究方法均难以保持体系的封闭性, 因而不同学者获得的一些成矿金属在熔体-流体间分配的实验数据相差较大, 重现性差, 已有模拟实验结果与自然样品分析结果大相径庭(例如, Keppler和Wyllie, 1991; Zajacz等, 2008), 导致许多金属在熔体相和流体相间分配行为及其制约机制的认识仍存在激烈争议, 在很大程度上限制了对岩浆-热液过程物质循环过程及岩浆热液矿床成矿机制的深入研究.

Schäfer等(1999)和Schmidt等(2020)先后尝试过采用硅酸盐玻璃内合成流体包裹体的方法开展各类成矿金属在流体-熔体相间分配系数的研究, 但合成的流体包裹体体积较大(最大直径可达500μm, Schmidt等, 2020). 由于流体包裹体的体积较大, 实验要达到熔体与流体相间的分配平衡, 需要较长的平衡时间, 如Schmidt等(2020)的部分实验周期需要30~40天, 这样长周期的实验往往会导致锡这类合金效应强烈的金属几乎全部分配进入实验采用的贵金属容器而影响结果. 另外, 由于合成的流体包裹体体积较大, 难以采用与之匹配的激光斑束对流体包裹体组分进行测试, 导致测试结果误差较大, 尤其对高盐度、含子晶的流体包裹体分析结果影响更大(Schäfer等, 1999; Schmidt等, 2020). 此外, Schmidt等(2020)在采用该方法测定

钨和锡在流体-熔体相间分配系数时, 流体包裹体组分测定以钠为内标, 由于钠在熔体-流体相间交换强烈, 也会导致实验结果产生较大的误差. 上述这些方面的缺陷, 导致以往实验测定的分配系数误差较大, 重现性差(Schäfer等, 1999; Schmidt等, 2020), 难以定量开展各类金属在熔-流体相间分配行为的研究. 本文针对上述研究中存在的问题, 通过对初始硅酸盐玻璃颗粒粒度的控制(200~400 μm), 确保合成的流体包裹体在几微米至数十微米大小, 不仅能在较短的实验周期内实现熔体和流体包裹体间各元素的快速平衡, 而且可以采用与流体包裹体大小相匹配的激光斑束对流体包裹体及周缘硅酸盐玻璃进行LA-ICP-MS原位微区分析, 并使用氯作为流体包裹体组分分析的内标, 能够准确测定元素在熔体-流体相间分配系数. 在此基础上, 通过开展锡在熔体-流体相间分配行为的初步实验研究, 对方法的有效性进行了系统评估, 并与以往发表的锡在熔体-流体相间分配的实验数据进行了系统对比, 证实了该方法对研究成矿金属在熔体-流体相间分配行为的有效性, 并初步指出该方法在岩浆热液成矿作用研究中的应用前景.

2 实验方法流程

2.1 初始硅酸盐玻璃制作和溶液配制

高温高压实验在多伦多大学岩浆与成矿过程实验室完成. 根据典型成锡矿花岗岩的地球化学特征, 选取相应元素的氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3)及碳酸盐(Na_2CO_3 、 K_2CO_3)按比例配制成混合物, 并加入微量的金属锡, 在玛瑙研钵中充分研磨后置于800 $^\circ\text{C}$ 高温炉中, 脱碳24h, 随后将其置于1400 $^\circ\text{C}$ 高温炉中熔融1h后淬火, 然后将淬火玻璃研磨成粉末. 重复上述熔融-研磨粉末过程3次, 直到获得成分均一的硅酸盐玻璃, 并用电子探针和LA-ICP-MS检测其均一性. 为避免锡与贵金属坩埚形成合金导致锡的丢失, 脱碳和熔融时使用石墨坩埚. 称取上述准备的硅酸盐玻璃粉末200mg, 置于外部直径为5mm、内部直径为4.7mm、长度约20mm的一端焊封一端开口的黄金管内, 并加入约10mg的蒸馏水, 焊封开口端. 对焊封好的样品进行称重, 再置于100 $^\circ\text{C}$ 烘箱加热2h, 称重无变化, 确保样品无泄漏. 将准备好的黄金管置于钨钨碳合金(MHC)高压釜内(Yin和Zajacz, 2018), 在1000 $^\circ\text{C}$ 和2kar反应

24h后淬火, 取出黄金管称重确保实验过程没有组分泄露. 打开黄金管取出硅酸盐玻璃, 经电子探针和LA-ICP-MS测试确保其成分均一, 由此制备含水约5wt%的硅酸盐玻璃. 初始硅酸盐组分见表1. 将制备的硅酸盐玻璃在玛瑙研钵中轻轻研磨为直径为200~400 μm 左右的颗粒备用.

使用高纯度的氯化物(NaCl 、 KCl 和 FeCl_2)和蒸馏水配制初始溶液. 根据典型锡矿床花岗岩浆作用过程中早期出溶流体的盐度(~10wt%, Zajacz等, 2008; Albrecht, 2017; Audétat, 2019), 将初始溶液中总氯的浓度设计为2mol kg^{-1} , 其中氯化物的比例按照初始硅酸盐玻璃中相应元素的含量以及元素在熔体-流体间的交换系数(Frank等, 2003; Zajacz等, 2008)配制, 以减少实验过程中由于熔体-流体相互作用导致熔体的成分发生较大的变化.

2.2 锡在熔体-流体相间分配的高温高压实验

锡在熔体-流体相间分配系数的高温高压实验使用镍基Rene 41型冷封式高压釜开展. 使用圆筒型高温炉对高压釜加热, 使其受热均匀. 实验温度使用贴附在高压釜顶部的K型热电偶测定. 在开展实验前, 高压釜内部的温度通过插入其中的另一支K型热电偶校正. 高压釜内部顶端的温度梯度在1cm的长度(实验所用黄金管长度小于1cm)内为5 $^\circ\text{C}$. 实验压力使用Ashcroft型压力表测定, 压力误差 $\pm 20\text{bar}$. 由于实验所用高压釜含有镍, 在高温下会和水发生反应, 保证实验体系氧逸度处于NNO缓冲线附近.

称取约6mg含水硅酸盐玻璃粉末置于外部直径为3mm、内部直径2.7mm、长度约为10mm的一端焊封

表1 初始含水硅酸盐玻璃组分^{a)}

组分	含量
SiO_2	73.04(0.77)wt%
Al_2O_3	12.81(0.16)wt%
Na_2O	3.39(0.09)wt%
K_2O	4.47(0.12)wt%
FeO^{T}	0.63(0.05)wt%
H_2O	5.62(1.07)wt%
合计	99.95wt%
Sn	290(15)ppm
A.S.I.	1.23

a) 1ppm=1 $\mu\text{g g}^{-1}$; 括号中的数字为测试数值的一次标准偏差

一端开口的黄金管内, 然后加入6mg初始溶液后, 焊封开口端。对焊封好的黄金管进行称重, 再置于125℃烘箱加热2h, 称重无变化, 确保样品无泄漏。将制备好的黄金管置于镍Rene 41型高压釜内, 然后在釜内加入水作为压力介质, 组装好高压釜后连接至加压设备(如图1a)。将高压釜内的压力升至1.5kbars(实验压力)后静置1h, 确保高压釜组装完好, 没有泄漏。在保证黄金管处于加热端后, 将高压釜调整至其加热端较高的位置(倾斜10°), 从而减少实验过程中冷热对流。将压力降至0.5kbar左右, 以保证在升温过程中流体体系始终处于单相区, 随后快速升温至实验设定的温度(800℃)。待温度稳定后, 将高压釜内的压力调整至1.5kbars。保持样品在高温高压下熔/流体间持续反应达到平衡后(平衡实验显示4天可以达到分配平衡), 通过将高压釜由近水平位置旋转至垂直位置, 使样品掉入低温端从而实现快速淬火(1~3s)至225℃, 然后再通过向高压釜吹冷空气, 使其在10min左右降温至室温。取出样品清洗、烘干后称重确保反应过程中没有组分泄漏。打开黄金管, 取出淬火玻璃, 磨制成流体包裹体片, 并在显微镜下开展详细岩相学观察(图2), 选择代表性流体包裹体区域供后续研究使用。

2.3 LA-ICP-MS测定锡在熔体-流体中的分配系数

流体包裹体和硅酸盐玻璃成分的LA-ICP-MS分析在多伦多大学岩浆与成矿过程实验室完成。测试仪器为NWR 193 UC激光剥蚀系统与Agilent 7900四极杆质谱仪。氦气为载气, 测试时流速为 $\sim 1\text{L min}^{-1}$ 。测试前调整仪器参数方法: 使用剥蚀直径为40 μm , 能量密度为 $\sim 7\text{J cm}^{-2}$, 剥蚀频率为10Hz的激光剥蚀NIST 610玻璃标样, 通过微调载气流速等参数获得如下信号标准

图1 高温高压实验设计示意图(网络版彩图)

(a)使用水做压力介质, 水和含镍高压釜反应控制实验体系的氧逸度在NNO缓冲线附近。(b)使用氢气和氩气做压力介质, 实验体系的氧逸度通过两种气体的比例控制, 并且通过持续的补充氢气来抵消高温条件下氢气向高压釜外的扩散丢失从而保证氧逸度不变

ThO/Th<0.3%, 21/⁴²Ca<0.3%, U和Th: 3~3.5 MCPS, ²³⁸U/²³²Th $\sim$ 110%. 元素监控时间(dwel time): 除了Sn为30ms和Cl为20ms外, 其他元素均为10ms。使用人工合成且Cl均匀分布的硅酸盐玻璃为外标(Zajacz未发表数据), 每测试15个未知样品前后均测试两次标样。随机选择靠近表面(深度为20~30 μm)的且大小不同的流体包裹体进行测试, 并且记录所测试流体包裹体的位置。为了获得足够强的信号值, 一般选择直径大于8 μm 的包裹体进行测试。测试时先使用小的激光直径进行剥蚀然后逐渐增加至与所测流体包裹体大小相当直径, 从而避免包裹体爆裂并且可以获得较为理想的流体信号。实验数据使用SILLS软件进行处理(Guillong等, 2008)。流体包裹体使用已知的Cl的含量为内标来

图2 淬火硅酸盐玻璃及其中流体包裹体显微照片(网络版彩图)

计算其成分, 硅酸盐玻璃的成分以总氧化物为95%作为内标获得. 通过以上测试和数据处理得到的流体中和硅酸盐玻璃中的Sn的含量计算Sn在流体-熔体中的分配系数.

3 实验结果及方法的有效性验证

通过对实验合成硅酸盐玻璃流体包裹体片的岩相学观察显示, 硅酸盐玻璃无色透明, 无任何矿物晶体及颗粒边界, 指示在高温高压下硅酸盐颗粒已经发生了完全熔融. 硅酸盐玻璃内捕获了大量的流体包裹体, 包裹体的大小为几微米至80 μm , 主要集中于10~40 μm . 这明显不同于Schäfer等(1999)和Schmidt等(2020)的方法合成流体包裹体的失败率高, 通常有近50%的实验产物中没有捕获流体包裹体, 而成功捕获流体包裹体的样品中, 流体包裹体的数量通常很少, 并且体积很大. 由于Schäfer等(1999)和Schmidt等(2020)合成的流体包裹体个体较大, 不仅容易导致扩散缓慢的元素在熔体-流体间难以达到平衡, 同一部位的熔体组分可能受周围多个包裹体的影响, 且这种尺寸很大的包裹体(尤其是高盐度的包裹体)无法使用与之匹配的激光斑束进行剥蚀, 否则会对ICP-MS产生机体干扰效应, 会污染甚至堵塞样品锥, 严重影响分析结果. 而采用比包裹体尺寸小很多的激光斑束进行剥蚀则难以避免溶解组分的淬火再沉淀的影响, 导致钨和锡熔流体相间分配的实验误差很大, 只能进行定性分析而无法定量讨论(Schmidt等, 2020). 因此, 我们主要开展了8~40 μm

大小的流体包裹体, 采用与包裹体大小相匹配的激光斑束开展LA-ICP-MS微区分析, 对合成流体包裹体及与之平衡的硅酸盐玻璃的LA-ICP-MS实验分析结果见表2和图4. 基于硅酸盐玻璃中锡含量的线剖面研究显示, 从玻璃的核部到边部锡的含量逐渐降低(图4a), 表明锡在整个硅酸盐玻璃样品内未达到扩散平衡. 并且质量平衡计算显示, 实验过程中至少损失了50%的锡, 表明Sn-Au合金效应明显. 因此, 与黄金管容器壁接触的流体中的锡会大量的丢失, 锡在整个熔体和外部流体之间的分配亦未达到平衡. 这也是前人采用传统双贵金属套管法根据硅酸盐玻璃及其外部流体中锡含量获得的锡在熔体-流体间分配系数明显偏低的重要原因(Keppler和Wyllie, 1991; Hu等, 2008).

尽管锡受合金效应影响在整个硅酸盐玻璃(直径约2mm)内的扩散未达到平衡, 但对流体包裹体周围硅酸盐玻璃中锡含量的高精度(微米尺度)深度剖面分析显示, 锡在数十微米的范围内达到了局部的扩散平衡(图3和图4c). 由于元素在流体中的扩散速度远远大于其在熔体中的扩散速度, 因而锡在包裹体中的流体和周围硅酸盐熔体之间的分配应达到了局部平衡(图4c). 另外, 尽管锡在熔体或者流体包裹体中的含量从核部到边部逐渐降低, 但根据流体包裹体和周围熔体锡含量计算的锡的分配系数不随空间变化(图4b), 也表明微观尺度锡的分配平衡不受宏观尺度的合金效应及扩散不平衡的影响. 除此之外, 由于不同大小的包裹体中捕获的流体的质量不同, 导致达到分配平衡所需的时间也不同, 因而可以通过对比不同大小流体包裹体分

图3 LA-ICP-MS测试流体包裹体及数据信号示意图(网络版彩图)

右图为表1中编号a42的数据信号图. 最开始出现的3个峰表示将激光斑束从10 μm 逐步增大到40 μm 的过程. 通过选择不同积分时间即图中a、b和c, 可以获得微米尺度熔体组分高精度的剖面信息

图4 锡在熔体-流体中含量及分配系数测定的实验结果(网络版彩图)

实验在800℃、150MPa、 $f_{O_2}=NNO$ 条件下开展。(a)和(b)中的距离指所测试流体包裹体距离硅酸盐玻璃边缘的距离。(c)中展示的是利用距离流体包裹体不同距离的熔体成分(即图3中对应的a、b、c位置)计算的锡的分配系数;(d)为与前人在相似条件下获得的实验结果对比。(d)中,Zajacz等(2008)的数据来自自然样品中共存的流体-熔体包裹体;Schmidt等(2020)的数据来自LA-ICP-MS测试的高温高压实验样品

析获得的分配系数差异,来检测实验是否达到分配平衡。我们通过对直径在10~40μm大小的流体包裹体的测试结果对比(图4c),发现锡在熔体-流体间分配系数不受流体包裹体大小的影响,表明锡在所测试的流体包裹体和周围的熔体之间的分配达到平衡。由于测试流体包裹体时使用与之匹配的激光斑束,因而可以避免淬火时流体中溶解组分再沉淀的问题,从而获得精度较高的数据(锡分配系数1SD<15%)。此外,由于Cl强烈地倾向进入流体中,硅酸盐玻璃中的Cl的含量远远低于流体中Cl的含量(表2),使用Cl做内标计算流体的成分可以减少误差。

4 实验数据与前人研究结果的对比

由于锡容易与实验采用的贵金属容器形成合金,

尤其是高温下长时间的反应会使体系中的Sn大量丢失,且因锡在熔体中扩散速率较慢,缩短实验时间则可能导致实验体系内部不平衡,因而以往对锡在熔体-流体相间分配的实验数据较少。从有限的分配系数数据来看,Nekrasov等(1980)开展的锡在熔体-流体相间分配实验受锡与贵金属合金效应影响明显,导致所获数据重现性很差(Keppler和Wyllie, 1991);而尽管Keppler和Wyllie(1991)在实验过程中通过在铂管内壁镀锡膜的形式,试图阻止锡与铂之间的合金效应,但实验过程中仍难以避免锡与铂的合金效应,从而导致实验数据较为离散(Keppler和Wyllie, 1991)。Hu等(2008)则采用了与Keppler和Wyllie(1991)类似的实验方法和流程开展了熔体组分变化对锡分配系数的影响,尽管作者提出由于熔体中锡含量很低(<(561±30)ppm),质量平衡计算显示合金效应很小,对实验结果影响很小,但该

表 2 LA-ICP-MS测试花岗质熔体中流体包裹体数据及包裹体信息^{a)}

编号	流体成分						熔体成分								锡分配系数			包裹体 大小(μm)	到边部 距离(μm)
	Na	Al	Cl	K	Fe	Sn	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	Sn	c	b	a			
2019_07_29a27	2.5	<	6.2	1.2	1.0	366	2.6	7.3	34.0	0.2	3.7	0.2	61	6.0	6.3	6.1	33	830	
2019_07_29a28	1.8	<	6.2	0.5	1.3	288	2.5	6.9	34.6	0.2	3.5	0.2	56	5.2	4.7	—	27	430	
2019_07_29a31	3.5	<	6.2	0.1	0.9	285	2.5	6.9	34.6	0.1	3.7	0.2	49	5.8	6.1	5.9	17	650	
2019_07_29a33	2.4	<	6.2	0.7	1.2	186	2.5	7.0	34.5	0.2	3.6	0.2	46	4.0	3.9	3.9	27	410	
2019_07_29a35	3.2	<	6.2	0.2	0.5	279	2.4	6.9	34.6	0.2	3.6	0.2	52	5.3	5.3	5.3	20	560	
2019_07_29a36	5.0	<	6.2	<	0.6	382	2.5	7.3	34.1	0.1	3.8	0.2	60	6.4	6.7	6.5	27	750	
2019_07_29a38	3.0	<	6.2	0.4	1.0	268	2.5	7.4	34.0	0.1	3.8	0.2	49	5.5	—	—	25	515	
2019_07_29a39	2.0	<	6.2	1.1	1.8	177	2.5	7.2	34.2	0.2	3.7	0.2	32	5.5	5.6	5.6	42	180	
2019_07_29a41	4.9	<	6.2	0.2	0.5	223	2.4	7.0	34.5	0.2	3.7	0.2	46	4.8	4.6	—	22	420	
2019_07_29a42	2.6	<	6.2	0.9	1.1	288	2.5	7.1	34.4	0.2	3.6	0.2	65	4.4	4.6	4.5	35	800	
2019_07_29a43	2.5	<	6.2	0.7	1.2	290	2.5	7.1	34.3	0.2	3.7	0.2	45	6.4	6.6	6.7	30	415	
平均值														5.4	5.4	5.6			

a) 表中Sn的含量单位为ppm, 其他为wt%。“<”表示低于检测限; “—”表示无法计算. 到边部距离指流体包裹体到淬火硅酸盐玻璃珠边缘的距离

项研究也没有深入评估合金效应的影响, 尤其是实验本身分配系数很小的情况下, 低程度的合金效应也会对实验结果产生重要影响. 而如前述及, Schäfer等(1999)和Schmidt等(2020)采用的方法合成流体包裹体体积太大, 实验及分析测试过程亦存在不少问题, 难以保证实验结果的准确性和精度. 为了在硅酸盐玻璃中合成体积较小的包裹体, 以便于在短时间内达到流体-熔体相平衡, 并能使用匹配的激光斑束对整个包裹体进行剥蚀分析, 我们通过一系列对比实验研究发现, 初始硅酸盐玻璃颗粒的大小是控制硅酸盐玻璃中合成流体包裹体体积大小最重要的因素, 当初始硅酸盐玻璃颗粒的大小为200~400μm时淬火硅酸盐玻璃中流体包裹体的直径主要集中于10~40μm, 并且数量适中, 便于开展LA-ICP-MS分析. 我们使用这一新的实验方法初步开展了锡在熔体-流体相间的分配系数测定实验, 在全面评估方法有效性的基础上, 获得与自然体系成锡花岗岩流体出溶时, 锡在流体相与熔体相间分配系数(5.4±0.7, 表2)比以往相近物化条件下获得的锡在流体-熔体间分配系数高1~2个数量级(Keppler和Wyllie, 1991; Hu等, 2008; 陈子龙和彭省临, 1994; 彭省临等, 1995; 王玉荣等, 2007; 唐勇等, 2010), 而与相似条件下自然体系共存流体包裹体和熔体包裹体获得的锡的分配系数接近(6.7±2.6, Zajacz等, 2008)(图4d), 说明我们

采用的方法可以有效获得锡在熔体-流体相间分配系数, 同时也初步为大多数锡矿床的岩浆热液成因提供科学依据. 但针对富含F、B等挥发组分成锡矿花岗岩浆体系, 锡在熔体-流体相间的分配系数如何受体系氧逸度、挥发分及岩浆组分的制约, 出溶流体中锡以何种络合物形式存在仍需要基于控制变量法开展系统的研究.

5 新的合成流体包裹体方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为研究的应用前景

我们采用新的合成流体包裹体方法与LA-ICP-MS微区分析技术相结合, 通过对单个流体包裹体及周缘数十微米范围硅酸盐玻璃的全分析来开展成矿组分在熔体-流体间分配系数的测定方法. 这种方法可以同时解决传统实验过程中难以避免的成矿组分在硅酸盐熔体中扩散缓慢而难以平衡、成矿金属与实验采用的贵金属容器间的合金效应以及溶解的成矿组分发生淬火再沉淀等技术难题, 是一种研究成矿组分在熔体-流体相间分配行为的有效方法. 因而, 该方法将有望在开展Cu-Au-Ag-Sn-Bi-In-Sb等易与贵金属产生合金效应的金属(Keppler和Wyllie, 1991; Lerchbaumer和Audétat, 2012)以及Nb-Ta-Zr-Hf-Mo-W-U-Th等在硅酸盐熔体中

扩散缓慢的金属(Mungall等, 1999; Zhang等, 2010; Zhang等, 2018)在熔体-流体相间分配行为的研究中发挥重要作用。如果合成流体包裹体的实验在钼-铅-碳高压釜内采用不同比例的氢气和氩气混合气体作为压力介质(图1b, Alex和Zajacz, 2020), 能够将体系的氧逸度控制在上地壳环境任意值, 并可以获得连续的氧逸度条件下的实验数据, 从而可以避免传统实验方法采用缓冲剂控制体系氧逸度受有限的缓冲体系限制以及高温下氢气经贵金属容器向外扩散而导致体系氧逸度偏高(Chou, 1987)。除此之外, 这种合成的流体包裹体本身也可以作为一种可视腔体, 可以置于金刚石压腔等加热装置内, 结合激光拉曼光谱及同步辐射XAS技术来原位分析不同温压条件下成矿组分的物质结构信息, 为理解成矿组分在熔体-流体间分配过程提供关键的实验依据, 从而推动相关矿床成矿理论的发展。

6 结论

(1) 采用新的合成流体包裹体方法, 可以在硅酸盐玻璃内部合成大小为数十微米的流体包裹体, 结合LA-ICP-MS微区分析技术, 开展成矿金属在熔流体相间分配行为的研究, 能有效克服传统方法难以避免的成矿组分在熔体-流体间扩散不平衡、与贵金属容器间的合金效应以及溶解的成矿组分淬火再沉淀等技术瓶颈, 是研究不同组分在熔流体相间分配的有效手段。这种方法将有望在开展Nb-Ta-Zr-Hf-Mo-W-U-Th等在硅酸盐熔体中扩散相对缓慢的金属以及Cu-Au-Ag-Sn-Bi-In-Sb等容易产生合金效应的金属在熔体-流体相间分配行为的研究中发挥重要作用。

(2) 在实验条件下(温度800℃, 压力1.5kbar以及氧逸度在NNO缓冲线附近)获得锡在花岗质熔体与富Cl流体(总Cl浓度为2mol kg⁻¹)相间分配系数初步实验研究结果较以往相近条件下的数据高1~2个数量级, 为多数锡矿床的岩浆热液成因提供了重要科学依据。

致谢 感谢加拿大多伦多大学的Zoltan ZAJACZ和Alexandra TSAY博士对设计和开展本实验提供的帮助, 感谢三位评审专家对本文提出的宝贵意见和建议。

参考文献

- 陈子龙, 彭省临. 1994. 钨、锡流-熔分配实验结果及其矿床成因意义. 地质论评, 40: 274-282
- 彭省临, 陈子龙, 陈旭, 杨牧. 1995. 钨、锡液态分离成矿作用的新证据. 中南工业大学学报, 26: 143-147
- 唐勇, 张辉, 刘从强, 饶冰. 2010. 100MPa、850℃和800℃条件下锡在流体与富磷过铝质熔体相间分配的实验研究. 地球化学, 39: 184-190
- 王玉荣, Hoselton H T, Chou I M. 2007. Sn、Fe、W、Pb和Zn在花岗岩熔体及共存流体相之间的分配实验研究: 800℃和400MPa. 地球化学, 36: 413-418
- 熊小林, 赵振华, 朱金初, 饶冰, 赖鸣远. 1998. 钠长花岗岩-H₂O-HF体系中流体/熔体间氟的分配实验研究. 地球化学, 27: 66-73
- 张辉, 唐勇, 刘从强, 陈剑锋. 2009. 1kbar、800℃下REE在富磷过铝质熔体/流体相间分配的实验研究. 地学前缘, 16: 114-124
- Albrecht M. 2017. The role of the fluid composition in the formation of hydrothermal Sn-W ores: Insights from *in situ* analyses of fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS. Dissertation for Doctoral Degree. Hannover: University of Hannover. 160
- Alex A, Zajacz Z. 2020. A new method to quantitatively control oxygen fugacity in externally heated pressure vessel experiments. *Eur J Mineral*, 32: 219-234
- Audétat A. 2019. The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. *Econ Geol*, 114: 1033-1056
- Audétat A, Pettke T. 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Cañada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 97-121
- Bai T B, Koster van Groos A F. 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 1117-1131
- Candela P A, Holland H D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 373-380
- Chou I M. 1987. Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures. In: Ulmer G C, Barnes H L, eds. *Hydrothermal Experimental Techniques*. New York: John Wiley and Sons. 61-99
- Flynn R T, Wayne Burnham C. 1978. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 42: 685-701
- Frank M R, Candela P A, Piccoli P M. 2003. Alkali exchange equilibria between a silicate melt and coexisting magmatic volatile phase: An

- experimental study at 800°C and 100 MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 1415–1427
- Guillong M, Latkoczy C, Seo J H, Günther D, Heinrich C A. 2008. Determination of sulfur in fluid inclusions by laser ablation ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 23: 1581–1589
- Guo H, Audétat A. 2018. Gold diffusion into and out quartz-hosted fluid inclusions during re-equilibration experiments at 600–800°C and 2 kbar. *Chem Geol*, 47: 1–10
- Halter W E, Heinrich C A, Pettke T. 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: Evidence from silicate and sulfide melt inclusions. *Miner Depos*, 39: 845–863
- Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370: 519–527
- Holland H D. 1972. Granites, solutions, and base metal deposits. *Econ Geol*, 67: 281–301
- Hu X, Bi X, Hu R, Shang L, Fan W. 2008. Experimental study on tin partition between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid. *Geochem J*, 42: 141–150
- Iveson A A, Webster J D, Rowe M C, Neill O K. 2019. Fluid-melt trace-element partitioning behaviour between evolved melts and aqueous fluids: Experimental constraints on the magmatic-hydrothermal transport of metals. *Chem Geol*, 516: 18–41
- Keppler H, Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF. *Contrib Mineral Petrol*, 109: 139–150
- Keppler H. 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, 380: 237–240
- Keppler H. 1999. Experimental evidence for the source of excess sulfur in explosive volcanic eruptions. *Science*, 284: 1652–1654
- Lerchbaumer L, Audétat A. 2012. The quartz capsule—A new method to avoid alloying problems with noble-metal capsules in hydrothermal experiments. *Eur J Mineral*, 24: 683–693
- Liu X, Xiong X, Audétat A, Li Y. 2015. Partitioning of Cu between mafic minerals, Fe-Ti oxides and intermediate to felsic melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 151: 86–102
- Mungall J E, Dingwell D B, Chaussidon M. 1999. Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 2599–2610
- Nekrasov I Y, Epel'baum M B, Sobolev V P. 1980. Partition of tin between melt and chloride fluid in the granite-SnO-SnO₂ fluid system. *Doklady, Acad Sci USSR, Earth Sci Section*, 252: 165–168
- Robock A, Oppenheimer C. 2003. Volcanism and the Earth's Atmosphere
- Schäfer B, Frischknecht R, Günther D, Dingwell D B. 1999. Determination of trace-element partitioning between fluid and melt using LA-ICP-MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass. *Eur J Mineral*, 11: 415–426
- Schmidt C, Romer R L, Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Appelt O. 2020. Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid. *Rev Mineral*, 117: 103263
- Shang L B, Bi X W, Hu R Z, Fan W L. 2007. An experimental study on the solubility of copper bichloride in water vapor. *Chin Sci Bull*, 52: 395–400
- Song W L, Xu C, Veksler I V, Kynicky J. 2016. Experimental study of REE, Ba, Sr, Mo and W partitioning between carbonatitic melt and aqueous fluid with implications for rare metal mineralization. *Contrib Mineral Petrol*, 171: 1–2
- Ulrich T, Günther D, Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399: 676–679
- Wang S, Li H, Shang L, Bi X, Wang X, Fan W. 2016. Copper partitioning between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid at 850°C and 100 MPa. *Acta Geochim*, 35: 381–390
- Westrich H R, Gerlach T M. 1992. Magmatic gas source for the stratospheric SO₂ cloud from the June 15, 1991, eruption of Mount Pinatubo. *Geology*, 20: 867–870
- Yin Y, Zajacz Z. 2018. The solubility of silver in magmatic fluids: Implications for silver transfer to the magmatic-hydrothermal ore-forming environment. *Geochim Cosmochim Acta*, 238: 235–251
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T, Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of coexisting fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 2169–2197
- Zhang P P, Zhang L, Wang Z P, Li W, Guo X, Ni H. 2018. Diffusion of molybdenum and tungsten in anhydrous and hydrous granitic melts. *Am Mineral*, 103: 1966–1974
- Zhang Y X, Ni H W, Chen Y. 2010. Diffusion data in silicate melts. *Rev Mineral Geochem*, 72: 311–408

(责任编辑: 刘勇胜)