

岩浆—流体演化过程中锡的地球化学性状

毛 骞 孙世华 赵善仁

(中国科学院矿物资源探查研究中心, 北京 100101)

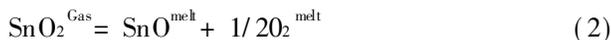
关键词 花岗岩 流体 锡 溶解度 配分

与岩浆作用有关的锡矿床在锡矿成因类型中占有极为重要的地位。国内外不乏典型矿床实例。玻利维亚斑岩锡矿、泰国 Phuket 锡矿床、云南个旧、广西大厂、江西银岩、锡坑、内蒙古黄岗等等均有系统深入的研究。大量矿床地质学、同位素地球化学证据证明锡矿化与花岗岩岩浆活动间的直接成生联系。近十几年来,“流体”特别是岩浆流体在成矿机制研究中受到越来越广泛的重视。研究表明,岩浆演化过程中通过降压出溶、分离结晶岩浆脱气作用的确可以形成岩浆热液——主要由水及挥发分组成的流体相^[1-9]。尤其是“流体-熔融包裹体”(“富晶包裹体”)直接提供了存在“岩浆—流体过渡阶段”的直接证据,证实由岩浆(熔体)体系向热液(流体)体系过渡转化的过程^[3-6]。锡作为与岩浆活动成矿有关的典型矿种之一,在岩浆—流体演化过程中的存在形式、配分行为等是认识其成矿机理的关键。本文拟通过分析近年特别是近五年来锡在花岗岩岩浆熔体中的溶解度、熔体—流体间的配分等方面的国内外实验地球化学研究成果,阐述锡在花岗岩岩浆演化中的地球化学性状及其成矿意义。

1 锡在硅酸盐熔体中的溶解度

锡在地质条件下以 2+ 和 4+ 氧化态存在,具有亲氧、亲铁、亲硫的三重性,在不同的物理化学条件下表现出不同的化学亲合力。硅酸盐熔体由铝硅酸盐聚合物(格架体)和格间离子(格架调整体)构成。其中铝硅酸盐聚合物由铝—氧和硅—氧四面体(AlO_2^- 和 SiO_2^0)组成,每个四面体与一个至四个其他四面体以化学键连接。铝氧四面体需有碱金属或碱土金属离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+})平衡(即 $\text{Na}^+ + \text{AlO}_2^- = \text{NaAlO}_2$)。几个四面体连接在一起形成熔体中一个连续的结构单元。聚合物中两个四面体之间的键合以氧原子为中心,氧原子的两个键均与四面体离子(Al 或 Si, 以 T 代表)结合,构成氧桥,可表示为 $(\text{Al}, \text{Si})-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{T}-\text{O}-\text{T}$ 。构成氧桥的氧称为桥氧(BO)。花岗岩熔体中其他常见组分(如 Mn 、 Fe^{2+} 、 Mg)则构成隙间或格架调整单元(network-modifying units)。非桥氧(NBO)与一个四面体离子和一个格架调整离子(M)键合。非桥氧原子破坏 $\text{T}-\text{O}-\text{T}-\text{O}-\text{T} \dots$ 链接的连续,形成有限 $\text{T}-\text{O}-\text{M}$ 群(terminal $\text{T}-\text{O}-\text{M}$ groups)^[10]。熔体中锡的溶解度、活性等取决于其所处结构位置及价态等。熔体的化学成分及氧化还原状态都是影响锡在其中溶解度或配分、活性等地球化学性状的重要因素。

有关花岗岩熔体中锡的溶解度的实验研究主要见于 Naski 和 Hess, Zbinden 和 Stebbins, Linnen 等及 Ellidson 等人的工作^[11-15]。Linnen 等^[13,14]所作的水饱和人造花岗岩熔体中锡石溶解度的实验,研究了恒温恒压条件下熔体成分(过碱质—过铝质)和氧逸度双重因素对锡溶解度的影响。实验研究表明,在 850 °C、200 MPa 条件下,还原环境中锡石高度溶解,锡主要以 Sn^{2+} 形式存在;而在氧化条件下 SnO_2 溶解较少,锡以 Sn^{4+} 为主。熔体成分对锡石溶解度的影响表现明显:准铝质熔体中锡溶解度最小;过碱质熔体中锡的溶解度强烈依赖于碱质程度,即随熔体碱质增高[$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = \text{A. S. I.}$ 减小]而增大,在氧化条件下尤为明显;过铝质熔体中,随 Al 含量增加(A. S. I. 增高)锡溶解度也有增大趋势,但仅在还原条件下才能表现出来。具体如 A. S. I. 分别为 0.64、1.0 和 1.2 的熔体中锡的溶解度(SnO_2 计)分别为:还原条件下 10%、2.78% 和 4.11%;氧化条件下 3.94%、 $\sim 500 \times 10^{-6}$ 和 500×10^{-6} ^[14]。熔体中锡溶解度对数($\log \text{SnO}_2$)与氧逸度对数($\log f_{\text{O}_2}$)间呈线性关系并具有大致为 -0.5 的斜率,随氧逸度的增高锡溶解度减小。但至强氧化条件($\log f_{\text{O}_2} > \text{FMQ} + 2.0$)下锡溶解度则不再受 f_{O_2} 影响, $\log \text{SnO}_2 - \log f_{\text{O}_2}$ 关系线近于水平。这在过铝质熔体中反映尤为明显;对过碱质熔体,随着碱度增高(A. S. I. 减小) $\log \text{SnO}_2 - \log f_{\text{O}_2}$ 关系线斜率越来越缓,且转折点越来越不明显。Linnen 等^[14]认为,锡石可由两种反应溶入熔体,即:



强氧化条件下($\log f_{\text{O}_2} > \text{FMQ} + 2.0$)锡的溶解主要以反应(1)为主,较低氧逸度条件下则以反应(2)为主。若一定熔体成分和恒定温压下的活度系数固定,则依此可估计熔体中锡的价态。不难看出,过铝质熔体中锡的溶解以 Sn^{2+} 为主,锡石仅在强氧化条件下溶解为 Sn^{4+} ;过碱质熔体中, Sn^{4+} 成为锡石溶解的重要形式。随碱质增高,在同样 f_{O_2} 条件下熔体的 $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ 增大。研究认为,锡在氧化态过碱质熔体中主要以 Sn^{4+} 价态形式构成格架,具相对低的配位数;在过铝质熔体中则更多地是 Sn^{2+} 作为调整离子(modifying cation),具相对高的配位数。显然,随着熔体碱质程度增高(A. S. I. 减小)熔体中 Al 相对含量减少,可为 Sn^{4+} 提供更多的四面体位置,因而有助于提高 Sn^{4+} 在熔体中的溶解度。A. S. I. 接近 1.0 的准铝质熔体中 Sn 溶解度最小,则与该成分熔体具最强聚合度有关,这类熔体的水溶解度最小,粘度最大^[14]。花岗岩熔体中锡与铁的行为具某种平行关系。 $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ 随熔体成分的变化与 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 相似^[14]。

2 锡在熔体—流体间的配分

国内外研究者以花岗岩、合成花岗岩和 $\text{HCl}(\text{NaCl})$ 、 $\text{HF}(\text{NaF}, \text{KF})$ 水溶液作为初始试料及实验介质,实验测定锡的流体/熔体分配系数^[16-22]。不同研究者得出的分配系数,因实验条件的不同而存在差异,有的甚至是较大的差异。Taylor 和 Wall^[16]研究了含氯花岗岩熔体—气相系中锡的配分。实验表明,在含氯系中锡配分强烈趋于气相且随氯摩尔对数增大而增强。锡配分系数是氧逸度的函数,也是 $m_{\text{Cl}}^{\text{vap}}$ 的函数,量级可由 1 到 10($KD = m_{\text{Sn}}^{\text{vap}} / m_{\text{Sn}}^{\text{melt}}$)。然而 Keppler 和

Wyllie^[17]与陈子龙和彭省临^[18]等人新近的研究表明,在有地质意义的 Cl 浓度范围,锡的流体/熔体分配系数远小于 1.0。Keppler 和 Wyllie 的实验在 200 MPa、750 °C、N+NiO 缓冲时氧化还原条件下进行,研究合成花岗岩-H₂O-HCl 和合成花岗岩-H₂O-HF 体系中锡的流体/熔体分配系数。实验表明,在体系 HCl 浓度小于 2 mol/L、HF 浓度小于 4 mol/L 的范围,锡的流体/熔体分配系数小于 0.1;随着体系中 Cl 浓度增大,锡的流体/熔体分配系数呈明显增大的趋势;Sn 的流体/熔体分配系数与体系 F 含量关系不大^[17]。陈子龙和彭省临^[18]对 850 °C、150 MPa 条件下黑云母花岗岩-H₂O-NaCl、黑云母花岗岩-H₂O-HF、黑云母花岗岩-H₂O-KF 体系的实验研究得出了相似的结果。即锡的流体/熔体分配系数小于 1,且随体系中 Cl 浓度增大而增大,而与 F 含量关系不大。另外还证明了熔体成分对 Sn 的流体/熔体分配系数的影响,熔体具较高的 K₂O、Na₂O 及 SiO₂ 含量时,锡的流体/熔体分配系数较大^[18]。Keppler 和 Wyllie^[17]与陈子龙和彭省临^[18]的实验均考虑了贵金属试样管对锡的吸收并作了技术处理,因而其试验结果应更可信。

由上所述,锡在花岗岩熔体和与之平衡的热液流体间的配分行为,更多地表现出亲石特性,倾向于进入熔体相。熔体成分及挥发分对锡的流体/熔体分配系数有不同的影响。

3 岩浆—流体体系中 F、Cl 的性状及其对 Sn 地球化学行为的影响

由于高盐度流体包裹体的存在及与锡等矿床有关的花岗岩富挥发分的事实,F、Cl 等挥发分在岩浆—流体演化中的地球化学性状及其对成矿元素迁移富集的意义就成为岩石学、矿床学以及实验地球化学研究的重点。已有的实验研究表明,F、Cl 等挥发分对熔体结构特性、相平衡温度、流体相出溶、成矿元素的配分等均有影响。F、Cl 在其间的作用不尽相同,二者本身在熔体—流体间的配分也存在差异。

Cl 在熔体—气液流体平衡体系中倾向于进入流体相。Webster^[19]的实验研究表明,贫 H₂O、NaCl 与 KCl 饱和的硅酸盐熔体中氯的含量从较低(≤1.3%)到很低(~0.2%)。氯浓度随熔体中氟浓度及(AI+Na+Ca+Mg)/Si 值提高而增大,随体系 H₂O 活度增高而降低。Webster 认为富氯花岗岩熔体中含氯流体相可在相对低的水逸度下出溶。在 200 MPa 和 800 °C 条件下,不含 Cl 及 CO₂ 的合成花岗岩熔体中气液相的出溶需 5%~6% H₂O;而同样条件下熔体中仅含 1% H₂O 和 0.26% Cl 即可出溶富氯卤水。在 50 MPa 条件下,富氯流体相从合成花岗岩熔体中出溶仅需 0.22% Cl 和 0.5% H₂O,还不到纯水体饱和所需 H₂O 量的 20%。因而 Webster^[19]认为花岗岩岩浆结晶过程中富氯流体相的出溶,无需高度分离结晶即可实现第二沸腾,或在第一沸腾情况下不一定要强烈减压。也就是说富氯流体相在花岗岩岩浆结晶过程中可较早出溶;或可在较深部较大压力下出溶而不一定待岩浆上升到近地表的深度。富氯热液流体的出溶对岩浆热液矿床的意义是不言而喻的。实验表明,随着流体中氯含量的增加,许多成矿元素的流体/熔体分配系数增大。氯作为成矿元素特别是铜等亲硫元素的主要配合剂,对这些元素随流体迁移富集起着重要作用。对锡而言,如前所述,随着流体中氯含量的增加,锡的流体/熔体分配系数也明显增大^[16-18],然而 Cl 高达 2 mol/L 的情况下锡的流体/熔体分配系数仍远小于 1,而高度分异的花岗岩熔体氯含量仅约 1×10^{-3} ^[17]。由此可见,富氯热液流体不太可能成为锡的成矿流体。

Dingwell^[10]认为,氟也具有提高岩浆去气速率的作用。他指出,含氟熔体最重要的特征是具低的液-固相线温度、低粘度、高的组分扩散率。氟在硅酸盐熔体中与 Na^+ 或 Al^{3+} 等阳离子结合形成电中性的金属-氟配合物。失去电价平衡离子的 Al^{3+} 或 Na^+ 则无法再与桥氧键合,而只能脱离聚合体格架与非桥氧配位^[21]。因而氟是花岗岩熔体中重要的解聚因素之一。与氯相反,在花岗质熔体-气液流体平衡体系中,氟主要进入熔体相。现有的实验结果中氟的流体/熔体分配系数大多为0.1~0.4^[17,18,21]。Webster^[21]的实验表明,氟的流体/熔体分配系数随体系中氟含量增加而增大,可接近1.0。Keppler等^[17]的实验也得出接近1.0的氟流体/熔体分配系数(0.7~1.1),认为与体系中的高 H^+ 浓度有关。熊小林等^[20]也证明在一定组成的花岗岩熔体-流体体系中,氟含量和流体酸度(H^+ 含量)是影响氟流体/熔体分配行为的主要因素。前已述及,锡的流体/熔体分配系数远小于1,主要进入熔体相。氟、锡流体/熔体分配行为的相似性可能是锡成矿花岗岩中富氟的原因。体系中氟含量对锡在残余熔体中的富集有重要作用。锡的分离结晶在很大程度上受Fe-Ti氧化物的控制^[14,20]。熔体中氟随着岩浆结晶作用在残余熔体中不断富集,一方面降低残余熔体固结温度,延长结晶分异作用过程;另一方面可减小锡的晶体/熔体分配系数并提高Fe-Ti氧化物等矿物在熔体中的溶解度,抑制其生长晶出,从而使锡与氟一起在残余熔体中富集^[10,20]。

4 讨 论

上述实验资料表明,与花岗岩有关的锡矿床的锡可以由花岗岩岩浆提供。锡在岩浆流体演化过程中的行为受熔体成分、氧逸度、挥发分、酸碱度(以及温压)等多种因素直接或间接的控制。对于经历高度演化的过铝质花岗岩熔体,在其后期氧化条件下会导致锡石晶出。在850℃、氧化条件下,水饱和(不考虑Li、F、P、B等)花岗岩中锡石饱和值仅为 4×10^{-4} ^[14]。有氟等存在时,此值应更高。强过碱质花岗岩熔体中锡不太可能达到析出锡石的饱和浓度。弱过碱质熔体理论上应可以析出锡石。尽管在花岗岩的形成演化中可以析出锡石,但已有的资料显示,即便富锡花岗岩亦不足以形成锡矿床。熔体中的锡有赖于热液流体的进一步富集。然而新近的实验研究结果显然不支持锡以“经典的”岩浆热液机制富集成矿。由于锡强烈倾向于在残余熔体中富集,因而“流体熔浆”、“熔体成矿”等观点^[7,17,22]得到许多研究者的认同。Keppler等^[17]认为,高氟情况下熔体-流体体系可达到超临界态,持续的分离结晶作用使得富集了氟和锡的残余熔体成为富水的临界流体。这种临界流体易于迁移锡,可作为锡的成矿流体。这与富锡花岗岩中氟较高的地质事实相符。可以期待更进一步的实验研究加以验证。

参 考 文 献

- 1 Taylor B E. Degassing of rhyolitic magmas: hydrogen isotope evidence and implications for magmatic-hydrothermal ore deposits. In: Taylor R P, Strong D F eds. Recent Advances in the Geology of Granite Related Mineral Deposits. CIM, 1988, spec. 39: 33~ 49.
- 2 Manning D A C, Pichavant M. Volatiles and their bearing on the behaviour of metals in granitic systems. In: Taylor R P, Strong D F eds. Recent Advances in the Geology of Granite Related Mineral Deposits. CIM, 1988, spec. 39: 13~ 24.
- 3 卢焕章. 华南花岗岩的岩浆与岩浆-流体包裹体及其意义. 桂林工学院学报, 1996, 16(1): 1~ 13.
- 4 卢焕章. 流体熔融包裹体. 地球化学, 1990, (3): 225~ 229.
- 5 牛贺才, 单强, 陈培荣. 岩浆-热液过渡阶段流体性质的研究: 以四川冕宁矿床为例. 南京大学学报, 1997, 33(3): 21~ 27.

- 6 牛贺才, 林传仙. 萤石中流体-熔融包裹体研究. 地质论评, 1995, (1): 28~ 33.
- 7 张德会. 关于成矿流体地球化学研究的几个问题. 地质地球化学, 1997, (3): 49~ 57.
- 8 李兆麟, 杨荣勇, 李文. 不同成因伟晶岩流体形成演化与成矿关系. 南京大学学报, 1997, 33(3): 43~ 52.
- 9 Webster J D, Thomas R, Foster H J et al. Extreme tin and volatile enrichments in strongly peraluminous granite magma of the Ergebirge, Germany: evidence in melt inclusions for cassiterite saturation in granite liquid. Geol. Assoc. Canada Mineral. Assoc. Canada Prog. Abstr., 1996, 21: A10.
- 10 Dingwell D B. The structures and properties of fluorine-rich magmas: a review of experimental studies. In: Taylor R P, Strong D F eds. Recent Advances in the Geology of Granite Related Mineral Deposits. CIM, 1988, spec. 39: 1~ 12.
- 11 Naski G G, Hess P C. SnO₂ solubility: experimental results in peraluminous and peralkaline high silica glasses. EOS, 1985, 66: 412.
- 12 Zbinden E A, Stebbins J F. Solution behavior of tin oxide in silicic melts. EOS, 1995, 76:F649.
- 13 Linnen R L, Pichavant M, Holts F et al. The effect of f_{O_2} on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 800°C and 2kbar. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 1579~ 1588.
- 14 Linnen R L, Pichavant M, Holts F. The combined effect of f_{O_2} and melt composition on SnO₂ solubility and tin diffusion in haplogranitic melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60(24): 4965~ 4976.
- 15 Ellidson A J G, Hess P C, Naski G C. Cassiterite solubility in high-silica K₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids. J. Amer. Cer. Soc, 1996, 60.
- 16 Taylor J R, Wall V J. The mobilization of tin from granitoid magmas. 27th I. G. C., 1984, V. IV, Section 9, 474.
- 17 Keppler H, Wyllie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF. Contrib. Mineral. Petrol., 1991, 109: 139~ 150.
- 18 陈子龙, 彭省临. 钨、锡流—熔分配实验结果及其矿床成因意义. 地质论评, 1994, 40(3): 274~ 282.
- 19 Webster J D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport. Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61(5): 1017~ 1029.
- 20 熊小林, 赵振华, 朱金初等. 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, 1998, 27(1): 66~ 73.
- 21 Webster J D. Partitioning of F between H₂O and CO₂ fluids and topaz rhyolite melt. Contrib. Mineral. Petrol., 1990, 104: 424~ 438.
- 22 张家荫. 大井铜锡多金属矿床稀土元素特征及其地质意义. 有色金属矿产与勘查, 1993, 2(1): 31~ 38.

• 研究简报 •

联苯系列化合物与苯并萘噻吩系列化合物的形成机制

夏燕青 孟仟祥 王红勇 杜丽

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

通过模拟实验研究了联苯系列化合物与苯并萘噻吩系列化合物的形成机制。联苯系列的成因主要有两个: 一是含有共轭烯键的链状化合物或含有共轭烯键链的化合物芳构化, 二是硫作用于普通链状化合物夺去部分氢形成(硫化氢和)共轭烯中间体, 进而芳构化形成联苯系列; 苯并萘噻吩系列的直接前身物质之一可能是苯基萘系列, 含有共轭烯键的链状化合物或具有共轭烯键的化合物, 以及饱和与不饱和链状化合物在硫的作用下都可以转化成苯并萘噻吩系列。联苯系列化合物对热稳定, 但在硫或氧存在条件下可以分别转化成硫茈系列和多环芳烃或氧茈系列和多环芳烃。联苯与甲基联苯之和在联苯系列总量中的比例可以用来判断环境, 在成熟度不太高的前提下, 如果比例数高, 说明环境偏咸, 反之则说明环境偏淡。原油中苯并萘噻吩系列化合物含量高表明原油曾经历过丰富硫的作用, 反之亦然。但这个作用可能发生在油源岩中, 也可能发生在油藏中。

(收稿日期: 1998-7-7)