

# 100 MPa、850 °C 和 800 °C 条件下 锡在流体与富磷过铝质熔体相间分配的实验研究

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

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002; 2. 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:** 利用江西宜春 414 岩体中的钠长石花岗岩作为实验初始物, 制备含不同 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量 (0.27% ~ 7.71%) 的实验玻璃, 本次实验研究了 100 MPa、850 °C 和 800 °C 条件下 Sn 在流体与富磷过铝质熔体相间的分配。实验结果显示, Sn 在流体与熔体相间的分配系数 ( $D_{\text{Sn}}^{\text{fluid/melt}}$ ) 变化于  $2.10 \times 10^{-4}$  ~  $1.36 \times 10^{-3}$  之间, 指示 Sn 强烈趋向于在富磷过铝质熔体中富集。随体系中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量从 0.27% 增至 1.91%, Sn 在流体与熔体相间的分配系数逐渐增加, 当体系中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量进一步增加时, Sn 在两相间的分配系数呈降低的趋势。本次实验结果表明, P 可能不是 Sn 以流体相形式进行搬运的主要络合剂。

**关键词:** Sn; 富磷过铝质体系; 含水流体相; 分配系数

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2010)02-0184-07

## Experimental study on Sn partitioning between phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid

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

1. *The Division of the Earth's Interior Materials and Fluid Interaction Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *State Key Laboratory of Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

**Abstract:** The albite granite of Yichun stock, added with 0.27% - 7.71% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, was chosen as the initial composition. The partition coefficients of Sn between the phosphorus-rich peraluminous granitic melt and coexisting aqueous fluid were determined at 100 MPa and 800 °C and 850 °C. The experimental results show that the partition coefficients  $D_{\text{Sn}}^{\text{fluid/melt}}$  ( $D_{\text{Sn}}^{\text{fluid/melt}} = C_{\text{fluid}} / C_{\text{melt}}$ , where  $C_{\text{fluid}}$  and  $C_{\text{melt}}$  are the concentrations of Sn in the aqueous fluid and the melt, respectively) vary from  $2.10 \times 10^{-4}$  to  $1.36 \times 10^{-3}$ , indicating that Sn partitions preferentially into the hydrous melts. The partition coefficients of Sn increased with increasing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content from 0.27% to 1.91%, but decreased when the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content further increased. According to our experimental results, P is probably not the main complexant for the transportation of Sn in fluids evolved from a granitic magma.

**Key words:** tin; phosphorus-rich peraluminous granitic system; aqueous fluid; partition coefficient

## 0 引 言

成矿元素在热液流体与硅酸盐熔体相间的分配行为, 对研究成矿元素在岩浆-热液体系中的地球

化学行为以及岩浆-热液矿床的形成机制及成矿条件等具有重要意义。花岗岩不仅是 Sn 成矿的重要物源之一, 而且也是重要的 Sn 成矿场所之一<sup>[1]</sup>。因此, 查明 Sn 在流体与熔体相间的分配行为及其影响因素是认识 Sn 成矿机理的关键。

收稿日期(Received): 2008-12-19; 改回日期(Revised): 2009-06-01; 接受日期(Accepted): 2009-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(40273030, 40673052); 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、助理研究员, 主要从事实验地球化学研究。E-mail: tang\_yong@mails.gucas.ac.cn

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

前人对 Sn 在流体与熔体相间的分配行为开展过实验研究工作<sup>[2-5]</sup>, 这些实验主要探讨了流体含 F、Cl 时, Sn 在流体与熔体相间的分配行为。我国广西栗木、法国中央高原 Beauvoir 和 Montebas 以及德国 - 捷克的 Erzgebirge 和 Zinnwald 等典型的锡矿化花岗岩不仅富 F, 同时也具有很高的 P 含量, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 普遍高于 0.2%<sup>[6-9]</sup>, 在法国 Beauvoir 花岗岩中, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量甚至可高达 1.63%<sup>[6]</sup>。Bea *et al.*<sup>[10]</sup> 认为 SiO<sub>2</sub> > 70%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 0.5% 可作为花岗岩体 Sn 矿化的标志。

与 F 类似, 业已开展的简单花岗岩 (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>) 体系和天然花岗岩体系的实验研究表明, P 可降低硅酸盐熔体粘度和固相线温度<sup>[11-13]</sup>, 增加水在熔体中的含量<sup>[14]</sup>, 会影响熔体中变价离子的氧化状态<sup>[15-16]</sup>, 扩大石英的液相线场, 使残余熔体向富钠长石方向演化<sup>[17]</sup>。无疑, 岩浆体系中高 P 含量的存在, 将对岩浆分异演化以及 Sn 的成矿作用产生重要的影响<sup>[10]</sup>。

已有研究表明, F 对 Sn 在流体与熔体相间的分配无明显的影响, 但尚不清楚富磷过铝质岩浆演化晚期的熔体与流体相互作用过程中 Sn 在熔体与流体相间的分配行为。因此, 我们开展了 100 MPa、850 °C 和 800 °C 条件下 Sn 在流体与富磷过铝质熔体相间分配的实验研究, 旨在探讨 P 对 Sn 在流体与熔体

相间分配行为的影响及富磷过铝质岩浆体系与 Sn 的成矿作用关系。

## 1 实验和测试方法

### 1.1 实验初始物制备及实验过程

筛选出的江西宜春 414 岩体中的钠长石花岗岩 (YS-02-48) 具有与国外学者实验中常用的 Macusanite 较接近的化学组成, 因而被用作为本实验研究的初始物 (表 1)。为满足实验产物玻璃和流体相中 Sn 的分析精度要求, 在利用硅钼棒电炉 (JGMT-5/180 型) 制备不同 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的实验玻璃时外加了 1000 μg/g 左右的 Sn, 在本次实验中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 形式加入, Sn 以 SnO<sub>2</sub> 形式加入。

由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>、YS-02-48 粉末以及 SnO<sub>2</sub>, 置于玛瑙研钵中研磨 4 h 以上以充分混合。将装有上述混合物的铂金坩埚放置于 JGMT-5/180 型硅钼棒电炉中升温至 1500 °C, 并恒温 1 h (恒温时间过长将导致 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。表 1 列出了根据 YS-02-48 所制备的 4 个实验初始物玻璃 (P0T、P2T、P5T 和 P8T) 的主要化学组成 (XRF 分析) 及 SnO<sub>2</sub> 的含量 (LA-ICPMS 测试)。

表 1 YS-02-48 及其实验初始物的化学组成 (XRF 分析结果, %)

Table 1 Chemical compositions of YS-02-48 and the initial glasses, determined by XRF (%)

样品号	YS-02-48	Macusanite <sup>(1)</sup>	Ongonite <sup>(1)</sup>	P0T	P2T	P5T	P8T
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
MgO	0.02	0.00	0.25	0.19	0.20	0.19	0.44
MnO	0.09	0.06	0.11	0.09	0.09	0.09	0.09
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
K <sub>2</sub> O	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	/	0.27	1.91	4.83	7.71
F	0.23	1.31	1.09	/	/	/	/
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.62	/	/	/	/	/
H <sub>2</sub> O	0.74	0.30	0.98	/	/	/	/
F = O	-0.09	-0.54	-0.40	/	/	/	/
SnO <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>				0.11	0.11	0.11	0.11
总量	99.69	98.68	99.64	99.98	99.76	99.85	99.86
ASI	1.17	1.42	1.47	1.19	1.18	1.19	1.15

注: (1) 数据来自 London *et al.*<sup>[18]</sup>; (2) FeO 含量; (3) LA-ICPMS 的测定结果; “/”表示未测。

实验是在“RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置中完成的,温度和压力分别通过WRPK-103型铂铑-铂热电偶和管状弹簧压力表测定,测定的温度误差 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,压力误差 $\pm 5\text{ MPa}$ 。实验中未进行氧逸度控制,由于所用的高压釜体为镍基材料(相当于Rene-41),并以水作为压力介质,因此实验中的氧逸度接近NNO<sup>[19]</sup>。

将称取的200 mg的实验初始物置入黄金管(外径4 mm、内径3.8 mm、长50 mm)中,用微量进样器准确量取200  $\mu\text{L}$ 的去离子水并沿黄金管壁慢慢注入,使固液比为1:1。称重后利用氧炔焰焊封,放置于110  $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中过夜。在确保无泄露情况下,放入“RQV-快速内冷淬火实验装置”高压釜中。先加压至30 MPa,按一定速率在2~3 h内升温至850  $^{\circ}\text{C}$ ,然后调节压力至100 MPa。在850  $^{\circ}\text{C}$ 、100 MPa下恒温熔化24 h使熔体和流体充分混合。对于100 MPa、850  $^{\circ}\text{C}$ 条件下的实验只需继续延长实验时间至144 h;温度为800  $^{\circ}\text{C}$ 的实验,以1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率(温控器可进行程序设置)使温度降至800  $^{\circ}\text{C}$ 并调节压力至100 MPa,恒温恒压的时间仍然是144 h。淬火时将釜体抽出加热电炉,并旋转90°,样品管即可因重力作用而掉入到淬火釜中,在数秒内完成淬火。

快速淬火后,从高压釜中取出黄金管,用去离子水反复冲洗,并置于110  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干1 h,然后用分析天平称重,实验前后黄金管质量的绝对误差小于0.5 mg者为成功实验。黄金管在离心机上离心30 min,而后用钢针刺破金管,用微量移液器抽取溶液;用刀片刨开金管,取出实验固相产物,用去离子水清洗固相产物和金管壁,其后用1 mol/L的稀 $\text{HNO}_3$ (经亚沸蒸馏)浸泡金管24 h以便溶解因淬火引发流体相可能出现的沉淀物,最终回收各过程的溶液。

## 1.2 实验产物的分析测试方法

实验初始物的化学组成分别用中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室和南京大学现代分析测试中心的XRF仪分析;实验产物玻璃相的主要化学组成 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 用中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的EMPA-1600型电子探针分析,考虑到实验产物玻璃相中Na和K等在电子束激发下易挥发,采取了小电流、大束斑的测试条件<sup>[20]</sup>,具体如下:加速电压20 kV、

电流2 nA、束斑20  $\mu\text{m}$ 、计时30 s。以Obsidian国际标样、Oklahoma大学Morgan博士赠送的2个合成玻璃(无水和含水玻璃)以及实验室合成的4个含有不同 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的玻璃(实验室标样)可精确测定实验产物玻璃中的主要化学组成,测定结果的相对误差在1%以内。

实验产物熔体相中Sn的含量用西北大学大陆动力学国家重点实验室的LA-ICPMS测定,分析仪器为Elan 600DRC型四极杆质谱仪和Geolas200M型激光剥蚀系统,激光器为193 nm ArF准分子激光器。激光剥蚀束斑直径为30  $\mu\text{m}$ 。分析方法及测试条件详见文献[21]。以美国国家标准物质局人工合成硅酸盐玻璃NIST SRM610作外标,产物玻璃中Ca作内标元素进行校正。流体相中的Sn含量测量在中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室的ICP-MS仪器上进行。根据多个标样测定结果,确定相对误差小于10%。

## 1.3 实验误差

实验结果的误差的来源是多方面的,首先,初始物中元素分布的均匀程度是影响实验结果的因素之一,因此在制备实验初始物时,我们反复进行了玛瑙研钵中研磨 $\rightarrow$ 硅钨棒电炉中熔融 $\rightarrow$ 水槽中快速淬火的全过程。利用电子探针对初始物中的主元素Si、Al、Na、K、P和Sn进行了面扫描,结果显示,初始物中各元素的分布较均匀。

其次,实验中Sn的回收率也是实验误差产生的重要原因。根据实验初始物、实验产物玻璃、流体相中Sn的含量,以及考虑到过铝质熔体在流体相中的溶解度为4%<sup>[22]</sup>和水在过铝质熔体相中饱和溶解度约为5%<sup>[14]</sup>,可估算出本次实验Sn的回收率在65.69%~98.91%之间,高的回收率表明本次实验结果是可信的。

分析误差也是实验结果的误差来源之一,流体相和熔体相中的Sn的含量分别用ICP-MS和LA-ICPMS测定,其相对误差小于10%,由于分配系数是元素在流体相中含量与熔体相中含量的比值,因此由分析带来的极值相对误差小于20%。

## 2 实验结果

100 MPa、含5%  $\text{H}_2\text{O}$ 的富磷过铝质岩浆体系的液相线温度在810~740  $^{\circ}\text{C}$ 之间(体系 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量0.26%~7.87%)<sup>[13]</sup>。本次实验中加入200  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$

(固液比为 1 : 1), 因为 H<sub>2</sub>O 可极大地降低液相线温度<sup>[23]</sup>, 所以在本次实验条件下的实验体系相平衡只可能存在熔体和流体两相。

与对应的实验初始物 (P0T、P2T、P5T 和 P8T) 比较 (表 1), 实验产物熔体相中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 等组分明显降低, 而 Fe-Mg 组分相对不变 (表 2)。ASI (铝饱和指数, ASI = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + CaO), 摩尔比) 显著增大, 表明相对于 Al 来说, Na、K 和 Ca 等元素更易进入到流体相中。

实验产物熔体相、流体相中 Sn 的含量及计算的 Sn 在流体与熔体相间的分配系数 ( $D_{Sn}^{fluid/melt}$ ) 列于表 3 和图 1。实验结果表示,  $D_{Sn}^{fluid/melt}$  值分布在 2.10 ×

10<sup>-4</sup> ~ 1.36 × 10<sup>-3</sup> 之间, 指示 Sn 强烈趋向于在熔体中富集。如图 1 所示, 1.91% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的实验体系具有最大的熔体与流体相间分配系数, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的增多或减少, 都有利于 Sn 分配进入到熔体相中。而温度对 Sn 在熔体与流体相间的分配系数影响不大 (图 1)。

### 3 讨 论

#### 3.1 Sn 在流体与富磷过铝质熔体相间的分配

前人对 Sn 在流体与熔体相间的分配行为进行了研究<sup>[2, 3, 5]</sup>, 实验条件及主要结果列于表 4。在

表 2 实验产物玻璃(熔体相)的平均化学组成(EMPA 分析, %)

Table 2 Average chemical compositions (%) of the run-product glasses (melts), determined by EMPA

实验编号	P8T-26-3	P5T-24-7	P2T-24-8	P0T-27-7	P8T-26-8	P5T-26-4	P2T-23-8	P0T-26-7
	800 °C、100 MPa				850 °C、100 MPa			
实验条件	10	10	10	10	11	11	10	11
SiO <sub>2</sub>	65.52	64.98	67.27	69.13	64.78	65.58	67.35	68.07
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.31	14.48	14.51	14.83	14.38	14.76	14.70	15.08
FeO*	0.33	0.34	0.32	0.36	0.34	0.33	0.32	0.42
MgO	0.11	0.17	0.09	0.06	0.11	0.10	0.12	0.07
MnO	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06
CaO	0.27	0.28	0.25	0.33	0.31	0.27	0.30	0.35
Na <sub>2</sub> O	3.58	3.78	3.23	4.00	3.61	3.86	3.72	3.75
K <sub>2</sub> O	2.79	2.98	3.06	3.25	2.77	2.78	3.15	3.43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.09	3.74	1.44	0.19	6.05	3.57	1.34	0.23
总量	93.07	90.83	90.25	92.23	92.43	91.32	91.07	91.47
ASI	1.52	1.45	1.60	1.39	1.51	1.50	1.46	1.43

注: N 为 EMPA 分析点数; FeO\* 表示全铁含量。实验编号含义: P8T-26-8 为含 8% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 体系, 第 26 次实验, 第 8 号高压釜; P8、P5、P2 和 P0 分别代表的实际 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 7.79%、4.83%、1.91% 和 0.27%。

表 3 实验产物流体相、玻璃(熔体相)Sn 含量及 Sn 在熔体与流体相间的分配系数

Table 3 Sn contents of the run-product glasses (melt) and aqueous fluid and the calculated fluid-melt Sn partitioning coefficients

实验条件	实验编号	流体相 (μg/g)	熔体相 (μg/g)	分配系数 $D_{Sn}^{fluid/melt}$
850 °C、100 MPa	P8T-26-8	0.29	836.85	0.00034
	P5T-26-4	0.54	790.08	0.00068
	P2T-23-8	0.57	779.17	0.00073
	P0T-26-7	0.21	730.69	0.00028
800 °C、100 MPa	P8T-26-3	0.37	810.56	0.00046
	P5T-24-7	0.47	863.55	0.00054
	P2T-24-8	0.75	552.87	0.00136
	P0T-27-7	0.17	805.92	0.00021

注: 实验编号含义见表 2 注。fluid 表示流体相, melt 表示熔体相。

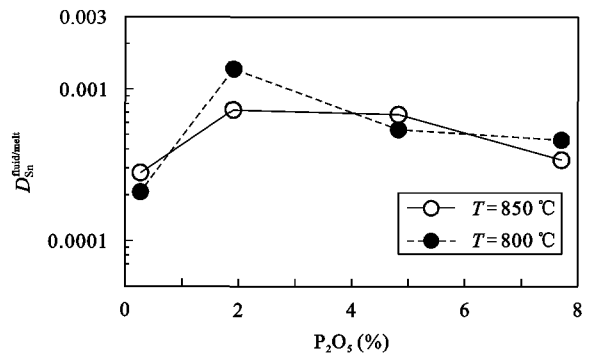


图 1 100 MPa 条件下 Sn 的分配系数 ( $D_{Sn}^{fluid/melt}$ ) 与初始物 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量之间的关系

Fig. 1 The diagram showing the relationship between Sn partitioning coefficients ( $D_{Sn}^{fluid/melt}$ ) and phosphorus content in the melt

表4 Sn在流体/花岗质熔体相间的分配系数

Table 4 Partitioning coefficients of Sn between aqueous fluid and granitic melt

资料来源	流体组成	实验初始物	温度(°C)	压力(MPa)	氧逸度 $f_{O_2}$	分配系数 $D_{Sn}^{fluid/melt}$
[2]	H <sub>2</sub> O	合成花岗岩	750	200	NNO	0.009
[2]	0.5~2 mol/L HCl	合成花岗岩	750	200	NNO	0.004~0.078
[2]	1~3 mol/L HF	合成花岗岩	750	200	NNO	0.0008~0.02
[3]	H <sub>2</sub> O	黑云母花岗岩	850	150	-	0.0004~0.0008
[3]	0.1~1.0 mol/L NaF	黑云母花岗岩	850	150	-	0.0003~0.002
[3]	0.1~2.0 mol/L KF	黑云母花岗岩	850	150	-	0.0003~0.005
[3]	0.25~3.0 mol/L HF	黑云母花岗岩	850	150	-	0.0003~0.0009
[3]	0.50~4.0 mol/L NaCl	黑云母花岗岩	850	150	-	0.014~0.151
[5]	1.0 mol/L Na(F, Cl) + H(F, Cl)	天然花岗岩	850	400	NNO	0.068~0.47
本次实验	H <sub>2</sub> O	钠长花岗岩	800	100	NNO	0.00021~0.00136
本次实验	H <sub>2</sub> O	钠长花岗岩	850	100	NNO	0.00028~0.00073

注：“-”表示氧逸度未控制或未知。

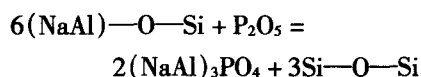
150~200 MPa、750~850 °C条件下, Sn在纯水/花岗质熔体相间的分配系数分布在0.0004~0.009的范围内, 说明羟基络合作用对于Sn的迁移影响不大, 而流体介质中HF、NaF或KF的加入, 并没有明显地影响Sn在流体与熔体相间的分配, Sn的分配系数 $D_{Sn}^{fluid/melt}$ 变化于0.0003~0.02之间。Keppler *et al.* [2]在200 MPa、750 °C、NNO条件下研究了Sn在含HCl流体与合成花岗熔体相间的分配行为, 结果表明, 在体系HCl浓度小于2 mol/L时, Sn在两相间的分配系数变化范围在0.004~0.078之间, 且随着体系中HCl浓度的增大, Sn在流体与熔体相间的分配系数增大。陈子龙等 [3]的研究结果表明, 含NaCl体系的 $D_{Sn}^{fluid/melt}$ 比相同介质浓度的NaF体系的 $D_{Sn}^{fluid/melt}$ 高2个数量级, 上述结果表明, 相对于F而言, 流体中Cl的加入更有利于Sn进入到流体相中。王玉荣等 [5]的研究结果证实了上述观点, 其实验研究表明, 在400 MPa、850 °C、NNO条件下, 随着F-Cl混合溶液(溶液成分为:  $C_F + C_{Cl} = 1$  mol/L,  $C_{Na} = 0.9$  mol/L,  $C_H = 0.1$  mol/L) Cl/F比值的增大, Sn在两相间的分配系数增加, 其数值落在了0.068~0.47的范围内。本次实验获得的Sn在纯水流体与富磷过铝质熔体相间的分配系数分布在0.0002~0.001的范围内, 与Sn在含氟流体/花岗质熔体相间的分配系数较为一致(表4)。

Horng *et al.* [24]和Farges *et al.* [25]的研究表明, 在氧逸度为NNO时, 过铝质熔体中Sn的主要价态为正2价, 是典型的变网离子, 少量4价Sn形成四面体, 通过非桥氧与硅氧四面体或铝氧四面体结合。在硅酸盐熔体中, P可与变网离子Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等结

合形成各种磷酸盐类的结构单元, 如(Na, K)PO<sub>3</sub>、(Na, K)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>以及(Na, K)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等 [26-28]。以此推测, 在含Sn富磷过铝质熔体中, Sn<sup>2+</sup>可与P<sup>5+</sup>直接结合形成上述类似的结构单元, 从而阻碍Sn进入到流体相中, 这可能是本次实验中Sn在流体与熔体相间分配系数较小的主要原因。

熔体NBO/T比值(每个四次配位阳离子(Si、Al)所含有的非桥氧数)对微量元素的分配行为有着明显的影响, 实验结果表明, 随着熔体NBO/T比值的升高, 变网离子Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和K<sup>+</sup>等倾向于分配进入到熔体相中 [29-30]。本次实验条件下, Sn的主要价态为正2价, 是典型的变网离子, 由此可推断当熔体NBO/T比值增加时, Sn将倾向于在熔体中富集。

据Schaller *et al.* [31]和Toplis *et al.* [28]的研究, 少量的P进入到过铝质熔体中, 可促使硅酸盐熔体的聚合, 其平衡反应为:



显然少量P在过铝质熔体中的溶解, 由于形成Si—O—Si结构可使熔体中NBO/T比值减少, 从而导致变网离子Sn在流体与熔体相间的分配系数增大, 这可能是 $D_{Sn}^{fluid/melt}$ 值随P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量从0.27%增加到1.91%而增大的原因。对于高磷体系, 尽管Mysen *et al.* [27]的研究提出P进入到铝硅酸盐结构中形成Q<sub>3</sub><sup>P</sup>(与Q<sub>3</sub><sup>Si</sup>类似, Q<sub>3</sub><sup>P</sup>表示一个四面体P与其他四次配位的Al和Si离子的桥氧数目)的结构单元, 以Q<sub>3</sub><sup>P</sup>和Q<sub>3</sub><sup>Si</sup>形式存在而不影响铝磷酸盐结构, 但并不清楚它是如何影响变网离子的。此外, 在高磷体系中, 不能不考虑P的加入对H<sub>2</sub>O在过铝质熔体中的溶解度

的影响, 因为 H<sub>2</sub>O 的溶解可促使硅酸盐熔体解聚, 熔体中的 NBO 增加, 从而使 Sn 在流体与熔体间的分配系数减小, 这正好解释了在高磷体系中  $D_{\text{Sn}}^{\text{fluid/melt}}$  值随 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量增加而变小的趋势。

### 3.2 过铝质岩体与 Sn 成矿的关系

在花岗岩熔体 - 流体体系中, Cl 等挥发分易于进入到流体相中, 是成矿元素的主要络合剂, 而 P 则倾向于分配进入到过铝质熔体相中<sup>[14, 32]</sup>, 本次实验结果表明, Sn 在流体与富磷过铝质熔体相间的分配系数很小, 因此 P 可能不是 Sn 以流体相形式进行搬运的主要络合剂。

已有的研究表明, 岩浆结晶分异作用是导致 Sn 富集的最主要机制<sup>[33]</sup>。硅酸盐熔体中 P 的加入, 可降低硅酸盐熔体的液相线、固相线温度以及粘度<sup>[11-13]</sup>, 延长岩浆结晶时间和提高组分的扩散速率, 有利于岩浆分离结晶作用的充分进行, 从而加大 Sn 在残余熔体中的富集。当主要含磷矿物磷锂铝石等饱和和结晶时, 熔体中 P 含量的降低, 破坏了 Sn 在熔体相中的平衡状态, 从而析出 Sn 的独立矿物相——锡石, 在岩体的顶部分异相中形成浸染状矿化。与 P 类似, F 在 Sn 成矿过程中具有几乎相同的作用<sup>[34]</sup>, 因此在富磷、氟过铝质岩浆体系中易形成花岗岩型或伟晶岩型的锡矿床。我国广西栗木花岗岩、法国中央高原 Beauvoir 花岗岩和 Montebres 花岗岩以及德国 - 捷克的 Erzgebirge 花岗岩和 Zinnwald 花岗岩等典型的锡矿化花岗岩以及加拿大 East Kemptville 锡矿化伟晶岩都属于此类成因。

## 4 结 论

(1) 实验结果表明, Sn 在流体与富磷过铝质熔体相间的分配系数远小于 1, 富磷过铝质岩浆演化至岩浆 - 热液阶段, 不大可能分异出富 Sn 的成矿流体, P 可能不是 Sn 以流体相形式进行搬运的主要络合剂。

(2) 与 F 类似, 熔体中 P 的增加可降低熔体的液相线、固相线温度以及粘度, 有利于 Sn 在残余熔体中富集。因此, 富 F、Sn 过铝质岩浆岩是锡矿化的最理想的场所之一。

### 参考文献 (References):

- [1] 陈骏. 锡的地球化学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2000: 1 - 320.  
Chen Jun. The Geochemistry of Tin [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2000: 1 - 320 (in Chinese).
- [2] Keppler H, Wyllie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-HF [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109(2): 139 - 150.
- [3] 陈子龙, 彭省临. 钨、锡流 - 熔分配实验结果及其矿床成因意义 [J]. *地质评论*, 1994, 40(3): 274 - 282.  
Chen Zi-long, Peng Sheng-lin. The experimental results of W and Sn partitioning between fluid and melt and their significance for the origin of W and Sn ore deposits [J]. *Geol Rev*, 1994, 40(3): 274 - 282 (in Chinese with English abstract).
- [4] 彭省临, 陈子龙, 陈旭, 杨牧. 钨、锡液态分离成矿作用的新证据 [J]. *中南工业大学学报*, 1995, 26(2): 143 - 147.  
Peng Sheng-lin, Chen Zi-long, Chen Xu, Yang Mu. New evidence for the liquation mineralization of W and Sn [J]. *J Cent South Univ Technol*, 1995, 26(2): 143 - 147 (in Chinese with English abstract).
- [5] 王玉荣, Hoselton H T, Chou I-Ming. 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 °C 和 400 MPa [J]. *地球化学*, 2007, 36(4): 413 - 418.  
Wang Yu-rong, Hoselton H T, Chou I-Ming. Experimental study on distribution of Sn, Fe, W, Pb and Zn between granite magma and coexistent fluid at 850 °C and 400 MPa [J]. *Geochimica*, 2007, 36(4): 413 - 418 (in Chinese with English abstract).
- [6] 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.
- [7] Thomas R, Webster J D. Strong tin enrichment in a pegmatite-forming melt [J]. *Mineral Deposit*, 2000, 35(6): 570 - 582.
- [8] Webster J D, Thomas R, Rhede D, Förster 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.
- [9] 黄小龙. 华南富氟高磷花岗岩研究及其与低磷亚类型对比 [D]. 南京: 南京大学, 1999.  
Huang Xiao-long. Study on the F-rich and high-P granites in South China: Comparison with the low-P subtype [D]. Nanjing: Nanjing University, 1999 (in Chinese with English abstract).
- [10] Bea F, Fershtater G, Corretgé L G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium [J]. *Lithos*, 1992, 29(1/2): 43 - 56.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 唐勇, 张辉, 刘丛强, 饶冰. 磷对过铝质岩浆液相线温度影响

- 的实验研究[J]. 地球化学, 2009, 38(1): 37-42.
- Tang Yong, Zhang Hui, Liu Cong-qiang, Rao Bing. Experimental study of the effect of phosphorous on liquidus temperature of peraluminous magmatic system [J]. *Geochimica*, 2009, 38(1): 37-42 (in Chinese with English abstract).
- [14] Holtz F, Dingwell D B, Behrens H. Effects of F, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 113(4): 492-501.
- [15] Gwinn R, Hess P C. The role of phosphorus in rhyolitic liquids as determined from the homogeneous iron redox equilibrium [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 113(3): 424-435.
- [16] Mysen B O. Iron and phosphorus in calcium silicate quenched melts [J]. *Chem Geol*, 1992, 98(3/4): 175-202.
- [17] London D, Morgan G B VI, 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.
- [18] London D, Hervig R L, Morgan G B VI. 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.
- [19] Chou I M. Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures [M]//Ulmer G C, Barnes H L. *Hydrothermal Experimental Techniques*. New York: John Wiley, 1987: 61-69.
- [20] Morgan G B VI, London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses [J]. *Am Mineral*, 2005, 90(7): 1131-1138.
- [21] Gao Shan, Liu Xiaomin, Yuan Honglin, Hattendorf B, Günther D, Chen Liang, Hu Shenhong. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostand Geoanal Res*, 2002, 26(2): 181-196.
- [22] Webster J D. Partitioning of F between H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluids and topaz rhyolite melt [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 104(4): 424-438.
- [23] Pichavant M. Effects of B and H<sub>2</sub>O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1 kbar [J]. *Am Mineral*, 1987, 72(11/12): 1056-1070.
- [24] Horng W-S, Hess P C, Gan Hao. The interactions between M<sup>+5</sup> cations (Nb<sup>+5</sup>, Ta<sup>+5</sup>, or P<sup>+5</sup>) and anhydrous haplogranite melts [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(16): 2419-2428.
- [25] Farges F, Linnen R L, Brown G E Jr. Redox and speciation of tin in hydrous silicate glasses: A comparison with Nb, Ta, Mo and W [J]. *Can Mineral*, 2006, 44(3): 795-810.
- [26] Gan Hao, Hess P C. Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses [J]. *Am Mineral*, 1992, 77(5/6): 495-506.
- [27] 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.
- [28] 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 Solid*, 1998, 224(1): 57-68.
- [29] Kushiro I, Mysen B O. A possible effect of melt structure on the Mg-Fe<sup>2+</sup> partitioning between olivine and melt [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(12): 2267-2272.
- [30] Murthy V M, van Westrenen W, Fei Y W. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores [J]. *Nature*, 2003, 423(6936): 163-165.
- [31] Schaller T, Rong Chaoying, Toplis M J, Cho H. TRAPDOR NMR investigations of phosphorus-bearing aluminosilicate glasses [J]. *J Non Cryst Solid*, 1999, 248(1): 19-27.
- [32] Webster J D, Thomas R, Veksler I, Rhede D, Seltmann R, Förster H-J. Late-stage processes in P- or F-rich granitic magmas [J]. *Acta Univ Carol Geol*, 1998, 42(1): 181-188.
- [33] Lehmann B. Metallogeny of tin: Magmatic differentiation versus geochemical heritage [J]. *Econ Geol*, 1982, 77(1): 50-59.
- [34] 熊小林, 赵振华, 朱金初, 饶冰, 赖鸣远. 钠长花岗岩-H<sub>2</sub>O-HF体系中流体/熔体间氟的分配实验研究[J]. 地球化学, 1998, 27(1): 66-73.
- Xiong Xiao-lin, Zhao Zhen-hua, Zhu Jin-chu, Rao Bing, Lai Ming-yuan. Experiment on the fluid/melt partition of fluorine in the system albite-granite-H<sub>2</sub>O-HF [J]. *Geochimica*, 1998, 27(1): 66-73 (in Chinese with English abstract).