

锡在流体和花岗质硅酸盐熔体间分配行为的实验研究

胡晓燕^{1,2}, 尚林波¹, 毕献武¹, 胡瑞忠¹, 樊文苓¹, 陈佑纬^{1,2}

1. 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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要: 锡的成矿与花岗岩有着密切关系。为深入了解不同的岩浆组成及流体变化对锡分配行为的影响, 以不同化学组成的凝胶和不同的流体分别作为初始固液相, 进行了锡在流体与花岗质熔体间的分配行为实验研究。实验温度为850 °C, 压力为100 MPa。结果显示, 当液相为0.1 mol/L的HCl时, 熔体组成的变化对锡的分配行为有着明显的影响, 锡在流熔体间的分配系数 D_{Sn} 随熔体中碱质($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)含量、钠钾(Na/K)和碱铝(Al/K)摩尔比的增加而减小; 在固相(富钾过碱质熔体)不变的前提下, D_{Sn} 随流体相中HCl浓度的增加而增大, 而流体相中 HF 及 K^+ 、 Na^+ 浓度的改变对 D_{Sn} 影响不大; 流体 Cl^- 浓度和酸度升高有利于锡分配进入流体相。

关键词: 锡; 流体; 硅酸盐熔体; 分配行为; 实验研究

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2007)04-0359-07

Experimental Study on the Tin Partition Between Granitic Silicate Melt and Coexisted Aqueous Fluid

HU Xiao-yan^{1,2}, SHANG Lin-bo¹, BI Xian-wu¹, HU Rui-zhong¹, FAN Wen-ling¹, CHEN You-wei^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
Guangzhou 510001, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The tin mineralization is one typical kind of mineralization closely associated with granite. In order to deeply understand the influence on the tin partition in various granitic silicate melts and coexisted aqueous fluids caused by the variation of their compositions, an experimental study on the tin partition in various gels (representative of granitic silicate melts) and various aqueous fluids has been carried out at the temperature of 850 °C and pressure of 0.1 MPa. The experimental results show that the tin partition coefficients D_{Sn} ($D_{\text{Sn}} = C_v/C_m$, where C_v and C_m are the concentrations of Sn in the aqueous fluid and the melt, respectively) are affected obviously by the variation of the melt compositions when the liquid contains 0.1 mol/L HCl, as the D_{Sn} values are decreased due to the increase of the alkali ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) concentrations and the Na/K and alkali/ Al mole ratios of the melts respectively. D_{Sn} values are positively increased with the HCl concentrations in the liquid phase are increased when the solid phase (K-rich ultra-alkaline melts) remains unchanged. However, the variation of HF and K^+ , Na^+ concentrations of the liquid phase has little influence on the D_{Sn} values. With the increase of Cl^- concentrations and the decrease of pH values of the fluids, the tin is preferential partitioned into the fluid phase. These indicate that both pH values and chlorine concentrations of the fluids are important factors governing the distribution behavior of tin, but the partition coefficient for tin is almost independent to K^+ or Na^+ and fluorine concentrations in the fluid.

Key words: experimental study; tin distribution; granitic silicate melt; fluid

收稿日期: 2006-07-07 收到, 04-03 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373020, 40503007); 中国科学院西部之光项目; 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-125)

第一作者简介: 胡晓燕(1974—), 女, 博士研究生, 专业方向: 实验地球化学、矿床地球化学. E-mail: huxiaoy@mails.ac.cn.

有关花岗岩与锡成矿关系的研究一直是矿床学和矿床地球化学的研究热点之一。近年来我国相继发现了一些有重要经济价值的锡矿床与富碱侵入岩有密切的成因联系,如新疆贝勒库都克,萨惹什克,干梁子锡矿^[1~3],湖南芙蓉超大型锡矿田等^[4~8]。与钙碱性岩石相比,富碱侵入岩的最大特点之一是具有较高的碱含量($K_2O + Na_2O > 8\%$)。那么熔体相中碱质组分的变化是否对锡在流熔体间的分配产生影响?这一问题制约了对这种特殊类型火成岩与成矿关系的深入认识。

大量研究显示,与岩浆岩有关的矿床的形成在很大程度上受制于成矿元素在流熔体间的分配,而元素在流熔体间的分配,受岩浆成分、岩浆分异流体成分和岩浆分异出流体时的物理化学条件的制约^[9~23]。实验研究表明,不同化学组成的熔体制约着成矿元素在流熔体间的分配行为^[19, 23, 24]。有关锡在流体和花岗质硅酸盐熔体间的分配实验探讨过不同流体介质条件下锡在流体相和硅酸盐熔体相间的分配行为^[16, 25, 26]。目前尚缺少熔体组分变化对锡在流熔体间分配行为影响的实验资料。因此拟通过改变熔体相中碱质组分($K_2O + Na_2O$)含量、钠钾(Na/K)及碱铝(AlK/Al)摩尔比和流体相中氟和氯组分,探讨熔体和流体组分的变化对锡在流熔体间分配行为的影响。研究将对深入认识与富碱侵入岩有关的锡矿床的形成机制有重要的理论意义。

1 实验方法

1.1 实验初始物

实验分两个系列。第一系列以具不同化学组成的凝胶为初始固相,初始液相为0.1 mol/L的HCl;第二系列则以过碱质凝胶为初始固相改变液相。

为准确控制熔体相中 $K_2O + Na_2O$ 含量、Na/K值和AlK/Al摩尔比,选用凝胶作为初始固相。以分析纯试剂为原始材料制成不同化学组成的固相初始物凝胶^[27];其中 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、Sn分别来自TEOS、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、高纯铝粉和 $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ 。实验用硅酸盐凝胶的组成以 $Qz37:Ab34:Or29$ (SiO_2 79.34%, Al_2O_3 11.81%, Na_2O 3.98%, K_2O 4.86%)为基点,控制成分在基点附近等差变动;这是因为在100 MPa的水蒸汽压时该组分共熔点温度最低(740 °C左右)^[28]。为更好地符合亨利定律,原则上Sn的加入量应尽量少,根据Sn在花岗质熔体中最饱和溶解度^[29, 30],结合产物分析测试对浓度的要求,Sn的加入量定为 500×10^{-6} 。制得的凝胶用硅钼棒电炉烧制成的玻璃经

电子探针检测证实组分均一;凝胶主微量元素百分含量分别用X射线荧光光谱和ICP-MS测定(表1)。A组凝胶固定 SiO_2 摩尔含量(84%)和Na/K摩尔比值(0.84~0.86)基本不变,改变($Na_2O + K_2O$)含量和AlK/Al摩尔比;B组 SiO_2 摩尔含量(84%)和 $Na_2O + K_2O$ 摩尔含量(7.46%~7.85%)基本不变的前提下,改变Na/K摩尔比值。为避免盐酸浓度过高会过多地带出部分初始固相中所含的Na、K,经计算选用0.1 mol/L盐酸溶液为第一系列实验的液相初始物。第二系列以过碱质富钾的J12号凝胶为固相初始物,液相分别为去离子水、pH=4和浓度为2 mol/L的NaCl、KCl溶液,以及不同浓度的HCl、HF溶液。

表1 实验初始物凝胶的化学组成
Table 1 Contents of the original material

| | jels for those experiments | | | | | | % (wt) | |
|----|----------------------------|-----------|---------|--------|-------|------------------------|--------|--------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Na_2O | K_2O | Sn | $CaO, FeO,$ MnO 等 | 总量 | |
| A组 | S10 | 76.05 | 13.8 | 2.772 | 5.044 | 0.0289 | 0.0436 | 97.74 |
| | S11 | 77.99 | 11.59 | 3.677 | 6.543 | 0.0462 | 0.0462 | 99.95 |
| | S12-1 | 78.92 | 10.78 | 3.909 | 7.025 | 0.0439 | 0.0296 | 100.71 |
| | J12 | 78.38 | 10.41 | 3.866 | 6.832 | 0.0561 | 0.0258 | 99.57 |
| | S13 | 78.39 | 9.82 | 4.149 | 7.363 | 0.0432 | 0.0532 | 99.82 |
| B组 | J7 | 77.15 | 12.34 | 2.113 | 7.457 | 0.0546 | 0.0413 | 99.16 |
| | J6 | 77.02 | 12.79 | 2.815 | 6.691 | 0.0534 | 0.0277 | 99.4 |
| | J5 | 77.65 | 13.09 | 3.333 | 5.978 | 0.0545 | 0.0424 | 100.15 |
| | S | 76.06 | 12.60 | 4.106 | 4.912 | 0.0361 | 0.0606 | 97.77 |
| | J8 | 77.25 | 12.32 | 4.406 | 4.275 | 0.0615 | 0.0514 | 98.36 |

注:凝胶中Sn含量由ICP-M S测定,其它组分由X射线荧光光谱测定;分析者:矿床地球化学国家重点实验室

1.2 实验步骤及方法

实验在矿床地球化学国家重点实验室的“RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置中完成,温度和压力分别通过铠装RPK-103型铂铑-铂热电偶和管状弹簧压力表测定,温度误差小于±5 °C,压力测量误差小于5%。实验固液比为1:1。

1.2.1 温度、压力、氧逸度及平衡时间拟定 将凝胶组分折算成矿物含量投影在100 MPa的水蒸汽压相图上^[28],熔融温度均小于850 °C。为确保实验在液相线上进行,实验温度与压力拟定为850 °C和100 MPa。由于所用高压釜体为镍基材料(GH49),在此温压条件下实验的氧逸度接近NNO^[31]。以过铝质的S10作为固相初始物,0.1 mol/L的HCl为初始液的平衡实验中,当反应时间由47 h增至88 h后,锡的分配系数(D_{Sn})由0.002增加到0.142后就逐渐稳定,表明此时反应达到平衡(表2)。

表 2 在 850 °C、100 MPa 条件下的平衡实验结果
Table 2 The results of equilibrium experiments
at the condition of 850 °C and 100 MPa

| 编 号 | 反应时间/h | D_{Sn} |
|--------|--------|-----------------|
| S103 R | 47 | 0.0020 |
| S102 R | 88 | 0.1420 |
| S102 | 96 | 0.1290 |
| S1011 | 144 | 0.1370 |

1.2.2 实验步骤 1)用电子天秤称取凝胶 150 mg 置入长 5 cm、内外径分别为 4.6 mm 和 5.0 mm 的金管中;用微量进样器将相应的初始液缓缓加入管内底端。2)加样后立即焊封管口。将焊封前后重量差小于 ± 0.5 mg 的金管放入烘箱于 110 °C 条件下恒温 2 h。取出称重,重量变化小于 ± 0.5 mg 为合格样。再将样管装入高压釜。3)高压釜温压升至 850 °C、100 MPa, 恒温恒压至反应平衡后, 快速淬火取出金管称重检测。4)用稀盐酸洗净金管, 用钢针刺破后由微量移液器抽取液相至 10 mL 离心管中。固相和剖开的金管用热的 10% 稀硝酸溶液清洗, 洗液转入 50 mL 离心管, 一併为液相产物。

1.3 实验产物分析

液相产物用 5% 的 HNO₃ 酸化处理待分析。取少许固相产物磨片在电子探针下做背散射实验, 经检测成分均一, 表明熔体完全熔融, 体系为流体和熔

体两相。固相烘干后研磨至—200 目, 称取 50 mg 装入特氟隆坩埚中, 加入 1 mL 亚沸蒸馏 HF 和 1 mL 亚沸蒸馏 HNO₃ 加热, 溶解后赶尽 HF, 再将澄清液装入 50 mL 的离心管。固液相产物的锡含量均用 ICP-MS 分析, 分析相对误差小于 5%。

2 实验结果与讨论

2.1 熔体组成对锡的分配行为的影响

实验研究表明, 熔体 NBO/T (NBO 为熔体中的非桥氧键, T 为桥氧键) 值对熔体中微量元素的分配行为有明显的影响^[19, 24, 32, 33]。花岗质硅酸盐熔体结构是影响成矿元素分配行为的重要因素之一, 在一定温压条件下熔体结构主要取决于熔体成分。在硅酸盐熔体中, 随着碱性氧化物浓度的增加, 硅酸盐晶体的结构由三维变二维, 再变一维。碱性氧化物在硅酸盐中主要作用为: 引入非桥氧键、引起电荷分布变化、改变桥氧键和非桥氧键的键长^[34]。熔体中金属阳离子 (Na⁺、K⁺ 等) 增加, 可使熔体中 NBO/T 值增大, 熔体聚合度降低^[35]。聚合度降低即粘性降低, 在一定程度上可增大元素在熔体中的扩散性能, 从而使成矿元素在熔体中的溶解度增大, 因此在同一种液体介质中, 熔体中 Na₂O + K₂O 含量和 AlK/Al 摩尔比的增大可能会使锡的分配系数减小(表 3)。

表 3 在 850 °C、100 MPa 条件下 Sn 在流体-熔体间的分配系数

Table 3 The tin partition coefficients between fluids and melts of those experiments at the condition of 850 °C and 100 MPa

| 实验编号 | 固相初始物 | 液相初始物 | 凝胶 | | | 反应时间 / h | Sn 含量 ($\times 10^{-6}$) | | 分配系数 (D_{Sn}) | |
|--------------|--------|------------------------|----------------|--|--------|-------------|----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| | | | Na/K | Na ₂ O + K ₂ O (%) | AlK/Al | | 液相产物 | 固相产物 | | |
| 系 列 I | S102 | S10 | 0.84 | 6.55 | 0.73 | 96 | 23.32 | 179.74 | 0.1290 | |
| | S1011 | S10 | 0.84 | 6.55 | 0.73 | 144 | 18.29 | 133.07 | 0.1370 | |
| | S112 | S11 | 0.85 | 8.36 | 1.13 | 144 | 16.00 | 368.25 | 0.0434 | |
| | S12-11 | S12-1 | 0.85 | 8.84 | 1.30 | 144 | 5.44 | 401.29 | 0.0136 | |
| | CJ121 | J12 | 0.86 | 8.75 | 1.32 | 96 | 8.25 | 550.00 | 0.0150 | |
| | S132 | S13 | HCl(0.1 mol/L) | 0.86 | 9.39 | 1.51 | 144 | 1.33 | 315.52 | 0.0042 |
| | J073 | J7 | | 0.43 | 7.46 | 0.94 | 84 | 9.26 | 250.00 | 0.0371 |
| | J061 | J6 | | 0.64 | 7.64 | 0.93 | 120 | 5.89 | 290.00 | 0.0203 |
| | J051 | J5 | | 0.85 | 7.62 | 0.91 | 122 | 6.14 | 200.00 | 0.0307 |
| | S004 | S | | 1.27 | 7.85 | 0.96 | 96 | 0.47 | 170.00 | 0.0028 |
| 系 列 II | J081 | J8 | | 1.57 | 7.65 | 0.96 | 96 | 0.22 | 170.00 | 0.0013 |
| | CJ125 | HCl(0.01 mol/L) | | | | 96 | 0.39 | 530.00 | 0.0007 | |
| | CJ121 | HCl(0.1 mol/L) | | | | 96 | 8.25 | 550.00 | 0.0150 | |
| | CJ124 | HCl(1 mol/L) | | | | 96 | 334.73 | 76.00 | 4.4043 | |
| | CJ123 | HCl(2 mol/L) | | | | 96 | 535.66 | 10.00 | 53.5657 | |
| | CJ122 | HCl(4 mol/L) | | | | 96 | 462.23 | 9.28 | 49.8091 | |
| | FJ121 | J12 | HF(0.01 mol/L) | 0.86 | 8.75 | 1.32 | 96 | 0.39 | 490.00 | 0.0008 |
| | FJ122 | HF(0.1 mol/L) | | | | 96 | 0.38 | 520.00 | 0.0007 | |
| | FJ129 | HF(1 mol/L) | | | | 96 | 0.28 | 500.00 | 0.0006 | |
| | NJ121 | NaCl(2 mol/L, pH=4) | | | | 96 | 1.05 | 520.00 | 0.0020 | |
| | KJ121 | KCl(2 mol/L, pH=4) | | | | 96 | 1.16 | 520.00 | 0.0022 | |
| | WJ12 | H ₂ O(去离子水) | | | | 96 | 0.07 | 550.00 | 0.0001 | |

注: Na/K = Na₂O/K₂O(摩尔百分含量比), AlK/Al = (Na₂O+K₂O)/Al(摩尔百分含量比); 分析者: 中国地质科学院国家地质测试中心

由于 Na^+ 半径 (0.97×10^{-10} m) 比 K^+ (1.33×10^{-10} m) 小, 电负性比 K^+ 大^[36], 在硅酸盐熔体中 $\text{Na}-\text{O}$ 键的键分离能小于 $\text{K}-\text{O}$ 键, Na^+ 的活动性大于 K^+ 的活动性^[28], 有关水在硅酸盐熔体中的溶解度实验证实与 Na^+ 结合的非桥氧比与 K^+ 结合的非桥氧相对容易被释放出来^[37]; 又因 Sn^{2+} 半径与 Na^+ 半径相近, 这有利于二者间的替换; 所以在水饱和条件下熔体中钠含量的增加利于增大锡在熔体中的含量^[38]。由此推测在温压、流体介质不变的前提下, 熔体中 Na/K 增大可能会使锡的分配系数减小。

(1) 熔体 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 摩尔含量和 AlK/Al 摩尔比: 实验结果见表 3。以 A 组作为固相初始物的

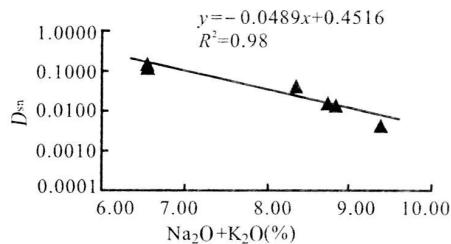


图 1 锡的分配系数 D_{Sn} 与初始固相 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 摩尔百分含量及 AlK/Al 摩尔比的关系图

Fig. 1 The relationship between tin partition coefficient D_{Sn} and the contents of $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} (\%)$ and AlK/Al of jels

(2) 熔体中 Na/K 摩尔比值的影响: 以 B 组凝胶为固相初始物的实验结果显示, 当固相初始物的 SiO_2 摩尔含量 (84%) 和 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 摩尔含量 (7.46% ~ 7.85%) 基本不变, 碱质 Na/K 摩尔比由 0.43 增至 1.57 时, D_{Sn} 从 0.0371 降至 0.0013; 可见 D_{Sn} 随熔体中 Na/K 摩尔比值的增大而减小, $D_{\text{Sn}} = -0.0314N_{(\text{Na}/\text{K})} + 0.0483$ [$N_{(\text{Na}/\text{K})}$ 为 Na/K 摩尔比值] (图 2)。在熔体中碱质总量及其他组分相对不变的前提下, 富钠的熔体有利于锡分配进入熔体相, 而富钾的熔体却有利于锡分配进入流体相。

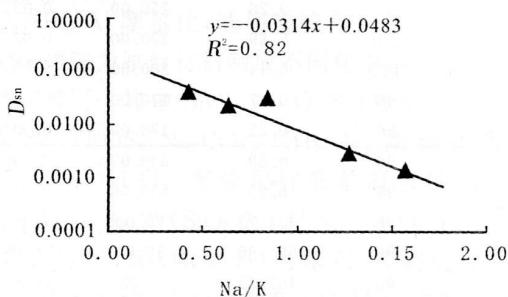


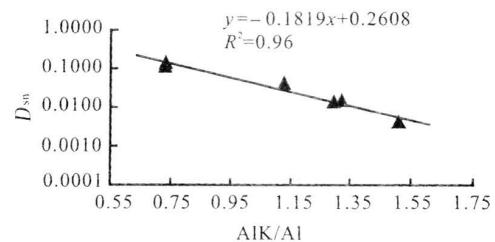
图 2 D_{Sn} 与初始固相 Na/K 摩尔比的关系图

Fig. 2 The relationship between the D_{Sn} and the Na/K ratios of the original jels

2.2 不同流体相对锡分配行为的影响

挥发分 F、Cl 在岩浆演化成矿过程中起着重要

作用。实验结果显示, 当固相初始物的 SiO_2 摩尔含量 (84%) 和 Na/K 摩尔比值 (0.84 ~ 0.86) 基本不变, 碱质 $(\text{Na} + \text{K})$ 摩尔含量由 6.55% 增至 9.39%、 AlK/Al 摩尔比由 0.73 增至 1.51 时, D_{Sn} 从 0.129 ~ 0.137 迅速降至 0.0042, D_{Sn} 与熔体 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 摩尔含量和 AlK/Al 摩尔比值 (图 1) 间呈负相关, 关系式分别为: $D_{\text{Sn}} = -0.0489M_{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})} + 0.4516$ [$M_{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}$ 为 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 的摩尔含量], $D_{\text{Sn}} = -0.1819N_{(\text{AlK}/\text{Al})} + 0.2608$ [$N_{(\text{AlK}/\text{Al})}$ 为 AlK/Al 的摩尔比值]。碱质含量增高, 锡的分配系数减小, 锡倾向于分配进入熔体相中并富集; 而铝含量增大却有利于锡分配进入流体相。



的作用, F 倾向于分配进入熔体相, 其分配系数小于 1, 随岩浆的演化 F 倾向于在残余熔体相中富集^[39, 40]。与 F 相反, Cl 易于分配进入流体相, 在流熔体间的分配系数最大可达 117^[20~22]。流体介质阴离子配位体的种类和含量决定所形成的配合物的种类。锡在流体中的地球化学性质表明, 还原条件下酸性介质中 Sn^{2+} 易与 Cl^- 形成稳定的配合物^[22, 41], 故流体介质中络阴离子 (主要为 Cl^-) 浓度的增加和流体酸度的增大有利于锡分配到流体相中。锡在花岗质流熔体间的分配实验已证实 F^- 浓度对锡的分配行为影响不大, 而液相中 Cl^- 浓度增大有利于锡进入液相^[16, 25, 42]。

2.2.1 初始液相化学组成的影响 第 II 系列的实验结果可见, 当液相为去离子水时, 系数很小 ($D_{\text{Sn}} = 0.0001$), 而初始流体相为 HF、HCl、NaCl、KCl 溶液的实验液相产物中的锡含量和 D_{Sn} 均比液相为去离子水的高。说明液相中 Cl^- 和 F^- 的存在可使 D_{Sn} 增大。

分别以 $\text{pH} = 4$ 、浓度为 2 mol/L 的 NaCl 和 KCl 溶液作为初始液相, 测得相应分配系数为 0.0020 和 0.0022, 二者非常相近。表明锡的分配行为主要受液相中络阴离子的影响, 而与溶液中 K^+ 、 Na^+ 离子种类关系不大。

此外,液相中 HF 浓度的变化对 D_{Sn} 的影响不大,当液相中 HF 从 0.01 mol/L 增至 1 mol/L 时, D_{Sn} 变化范围为 0.0008~0.0006,且固相产物中锡含量高达 520×10^{-6} , 锡趋于在固相中富集,而液相产物中锡含量极低(均低于 1×10^{-6})。液相中 Cl^- 浓度增大却可使液相产物中的锡含量增大, $[\text{Cl}^-] \geq 0.1 \text{ mol/L}$ 时液相产物中锡含量均大于 1×10^{-6} ; 表明氯的存在有利于锡进入液相富集。

2.2.2 初始液相 Cl^- 浓度及溶液 pH 值的影响 随着液相 HCl 浓度从 0.01 mol/L 增至 4 mol/L, D_{Sn} 从 0.0007 急剧增至 49.8091, $\log D_{\text{Sn}} = 2.0247 \log [\text{HCl}] + 0.6717$ ($[\text{HCl}]$ 的单位为 mol/L)。由图 3 可见, 液相中 HCl 浓度的增大非常有利于锡进入流体相。以 $\text{pH}=4$ 、浓度 2 mol/L 的 NaCl 和 KCl 溶液作为初始液相, 测得 D_{Sn} (0.0020~0.0022) 远小于以 2 mol/L HCl 作为初始液相的 D_{Sn} (53.5657), 说明液相 pH 值高低对锡分配行为影响非常大。当溶液有相同的 Cl^- 浓度时, 溶液 pH 值越低 D_{Sn} 越大。锡在熔体间的分配行为明显受液相 Cl^- 浓度、pH 值双重因素的控制。

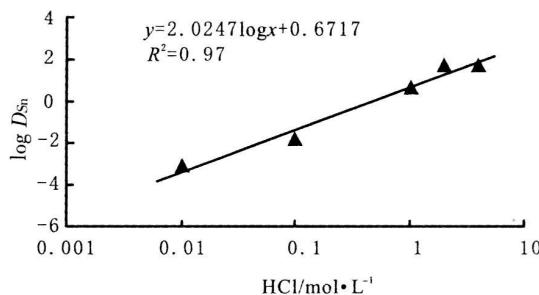


图 3 $\lg D_{\text{Sn}}$ 与液相初始物中 HCl 浓度的关系图

Fig. 3 The relationship between the $\lg D_{\text{Sn}}$ and the HCl concentrations of the original fluids

3 结 论

实验发现熔体组成对锡的分配行为有着明显的影响, 当熔体中碱质 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 含量和碱铝 (AlK/Al) 摩尔比增大时, 锡在熔体间的分配系数 D_{Sn} 皆有变小的趋势, 表明富碱质熔体有利于锡进入熔体相富集, 从而可能为锡矿形成提供矿质来源。相反, 过铝质熔体却有利于锡进入流体相。熔体中碱质总量及其他组分相对不变时, 富钠的熔体有利于锡进入熔体相, 而富钾的熔体有利于锡进入流体相。

过碱质富钾花岗岩体系中改变液相组分的实验结果表明, 液相中含有 Cl^- 和 F^- 时, D_{Sn} 增大, 但 F^-

浓度及液相中金属阳离子种类的变化对 D_{Sn} 影响不大; D_{Sn} 随液相 HCl 浓度的增加而增大, 即锡倾向于进入富氯的酸性流体。

参考文献 (References):

- [1] 毕承思, 沈湘元, 徐庆生, 明奎海, 孙惠礼, 张春生. 新疆贝勒库都克锡矿带含锡花岗岩地质特征 [J]. 岩石矿物学杂志, 1993, 12(3): 213—223.
Bi Chengsi, Shen Xiangyuan, Xu Qingsheng, Ming Kuihai, Sun Huili, Zhang Chunsheng. Geological characteristics of stanniferous Granites in the Beilekuduk tin metallogenic belt Xinjiang [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1993, 12(3): 213—223. (in Chinese with English abstract).
- [2] 刘家远, 喻亨祥, 吴郭泉. 新疆北部卡拉麦里富碱花岗岩带的碱性花岗与锡矿 [J]. 有色金属矿产与勘查, 1997, 6(3): 129—135.
Liu Jiayuan, Yu Hengxiang, Wu Guoquan. Alkali granites and tin deposits of the Kalamaili Area, northern Xinjiang [J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 1997, 6(3): 129—135. (in Chinese with English abstract)
- [3] 陈富文, 李华芹, 蔡红, 刘娟群, 常海亮. 新疆干梁子锡矿田成岩成矿作用同位素年代学研究及矿床成因探讨 [J]. 矿床地质, 1999, 18(1): 91—97.
Chen Fuwen, Li Huaqin, Cai Hong, Liu Juiqun, Chang Hailiang. Chronology and origin of the Ganliangzi tin orefield Xinjiang [J]. Mineral Deposits, 1999, 18(1): 91—97. (in Chinese with English abstract)
- [4] 赵振华, 包志伟, 张伯友. 湘南中生代玄武岩类地球化学特征 [J]. 中国科学(D辑), 1998, 28(增刊): 7—14.
Zhao Zhenhua, Bao Zhiwei, Zhang Boyou. Geochemistry of the Mesozoic basaltic rocks in southern Hunan Province [J]. Science in China(series D), 1998, 41(suppl.): 102—112. (in Chinese with English abstract)
- [5] 赵振华, 包志伟, 张伯友, 熊小林. 柿竹园超大型钨多金属矿床的壳幔相互作用背景 [J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(增刊): 161—168.
Zhao Zhenhua, Bao Zhiwei, Zhang Boyou, Xiong Xiaolin. Crust-mantle interaction and its contribution to the Shizhuyuan tungsten-polymetallic mineralization [J]. Science in China(series D), 2000, 30(suppl.): 161—168. (in Chinese)
- [6] 王登红, 陈毓川, 李华芹, 陈正宏, 余金杰, 路远发, 李寄嶧. 湖南芙蓉锡矿的地质地球化学特征及找矿意义 [J]. 地质通报, 2003, 22(1): 50—56.
Wang Denghong, Chen Yuchuan, Li Huaqin, Chen Zhenghong, Yu Jinjie, Lu Yuanfa, Li Jiayu. Geological and geochemical features of the Furong tin deposits in Hunan and their significance for mineral prospecting [J]. Bulletin of Geology, 2003, 22(1): 50—56. (in Chinese with English abstract)
- [7] 李兆丽. 锡成矿与 A 型花岗岩关系的地球化学研究——以湖南芙蓉锡矿田为例 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
Li Zhaoli. Geochemical relationship between tin mineralization

- and A-type granite: A case of the Furong tin orefield, Hunan Province, South China [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006. (in Chinese with English abstract)
- [8] 郑基俭, 贾宝华. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系 [J]. 华南地质与矿产, 2001, (4): 50—57.
Zheng Jijian, Jia Baohua. Geological characteristics and related tin-polymetallic mineralization of the qitianling granite complex in southern Hunan Province [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2001, (4): 50—57. (in Chinese with English abstract)
- [9] Bai T B, Koster A F, Gross V. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, 63: 1117—1131.
- [10] Candela P A, Holland H D. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48(2): 373—380.
- [11] Candela P A. Magmatic ore-forming fluids: Thermodynamic and mass transfer calculation of melt concentrations [J]. Rev. Econ. Geol., 1989, 4: 203—221.
- [12] Candela P A, Piccoli P M. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures [A]. Thompson J F H. Magmas, fluids and ore deposits [M]. Ottawa: Mineralogical Association of Canada, 1995: 101—127.
- [13] Feiss P G. Magmatic sources of copper in porphyry copper deposits [J]. Econ. Geol., 1978, 72: 197—404.
- [14] Halter W E, Pettke T, Heinrich C A. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits [J]. Science, 2002, 296: 1844—1846.
- [15] Holland H D. Granites, solutions, and base metal deposits [J]. Econ. Geol., 1972, 67(3): 281—301.
- [16] 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 [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 1998, 109: 149—160.
- [17] Lowenstein J B, Mahood G A, Rivers M L, Sutton S R. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase [J]. Science, 1991, 252(5011): 1405—1409.
- [18] Peiffert C, Cuney M, Chinh Nguyen-Trung. Uranium in granitic magmas: Part I. Experimental determination of Uranium-solubility and fluid-melt partition coefficients in the uranium oxide-haplogranite-H₂O-Na₂CO₃ system at 720—770°C, 2kbar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 2495—2507.
- [19] Urabe T. Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: An experimental study [J]. Econ. Geol., 1985, 80: 148—157.
- [20] Webster J D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effect of melt composition at 2kbar and 800°C [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 678—687.
- [21] Webster J D. Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar. [J] Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 659—678.
- [22] Webster J D. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61(5): 1017—1029.
- [23] Chantal P, Chinh N, Michel C. Uranium in granitic magmas: Part 2. Experimental determination of uranium solubility and fluid-melt partition coefficients in the Uranium oxide-haplogranite-H₂O-NaX(X=Cl, F) system at 770°C, 2kbar [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60: 1515—1529.
- [24] 唐群力. 硅酸盐熔体-流体共存体系中的Cu分配系数的实验研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2003.
Tang Qunli. Experimental research on the partitioning coefficients of copper between silicate melts and liquid coexisting. [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2003. (in Chinese with English abstract)
- [25] 王玉荣, Haselton T, Aruscavage P. 锡在花岗岩熔体相及水热流体相中的分配实验研究 [A]. 地球化学研究所年报 [C]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986: 180—181.
Wang Yurong, Haselton T, Aruscavage P. Experimental research on the partitioning coefficients of tin between fluids and granitic melts [A]. Annual Report Institute of Geochemistry Academia Sinica [C]. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 1986: 180—181. (in Chinese)
- [26] 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]. 地质论评, 1994, 40(3): 274—282.
Chen Zilong, Peng Shenglin. The experimental results of W and Sn Partitioning between fluid and melts and their significance for the origin of W and Sn ore deposits [J]. Geological Review, 1994, 40 (3): 274—282. (in Chinese with English abstract)
- [27] Hamilton D L, Henderson C M B. The preparation of silicate compositions by a gelling method [J]. Silicate Synthesis, 1968: 832—838.
- [28] 章邦桐. 花岗岩物理化学及铀成矿作用 [M]. 北京: 原子能出版社, 1992: 9—18.
Zhang Bangtong. Physical chemie of granite related to Uranium ore forming [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1992: 9—18. (in Chinese)
- [29] Stempnok M. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas [J]. Mineralium Deposita, 1990, 25 (3): 205—212.
- [30] Taylor J R, Wall V J. The behavior of tin in granitoid Magmas [J]. Econ. Geol., 1992, 87: 403—420.
- [31] Chou I C. Oxygen buffer hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures [A]. Ulmer G C, Barnes H L. Hydrothermal experimental techniques [M]. New York: Wiley, 1987: 61—99.
- [32] Lowenstein J B, Mahood G A, Hervig R L, Sparks J. The occurrence and distribution of Mo and molybdenite in unaltered peralkaline rhyolites from Pantelleria, Italy [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 1993, 114: 119—129.
- [33] Kohn S C, Schofield P F. The implication of melt composi-

- tion in controlling trace-element behavior: an experimental study of Mn and Zn partitioning between forsterite and silicate melts[J]. *Chem. Geol.*, 1994, 117: 73—87.
- [34] 蒋国昌, 尤静林, 吴永全, 侯怀宇, 陈辉. 硅酸盐熔体微结构单元的探讨[J]. *地质地球化学*, 2003, 31(4): 80—86.
Jiang Guochang, You Jingling, Wu Yongquan, Hou Huaiyu, Chen Hui. A discussion on the micro-structural units of silicate melt[J]. *Geology-Geochemistry*, 2003, 31(4): 80—86. (in Chinese with English abstract)
- [35] 金志升, 黄智龙, 朱成明. 硅酸盐熔体结构与岩浆液态不混溶作用[J]. *地质地球化学*, 1997, (1): 60—64.
Jin Zhisheng, Huang Zhilong, Zhu Chengming. Silicate melt texture and liquid immiscibility [J]. *Geology-Geochemistry*, 1997, (1): 60—64. (in Chinese with English abstract)
- [36] 大连理工大学无机化学教研室编. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
Abiochemistry Staff room of Dalian University of Technology. Abiochemistry[M]. Beijing: High Education Publishing House, 1994. (in Chinese)
- [37] Behrens H, Meyer M, Holtz F, Benne D, Nowak M. The effect of alkali ionic radius, temperature and pressure on the solubility of water in $MAlSi_3O_8$ melt ($M=Li, Na, K, Rb$)[J]. *Chem. Geol.*, 2001, 174: 275—289.
- [38] Linnen R L, Pichavant M, Holts F. The combined effect of fO_2 and melt composition on SnO_2 solubility and tin diffusion in haplogranitic melts[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (24): 4965—4976.
- [39] Webster J D. Partitioning of F between H_2O and CO_2 fluids and topaz rhyolite melt[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1990, 104: 424—438.
- [40] 熊小林, 赵振华, 朱金初, 饶冰, 赖鸣远. 钠长花岗岩- H_2O -HF体系中流体/熔体间氟的分配系数研究[J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 67—73.
Xiong Xiaolin, Zhao Zhenhua, Zhu Jinchu, Rao Bing, Lai Mingyuan. Experiments on the fluid/melt partition of fluorine in the system albite granite- H_2O -HF[J]. *Geochimica*, 1998, 27(1): 67—73. (in Chinese with English abstract)
- [41] Barnes H L. Geochemistry of hydrothermal ore deposits (3rd)[M]. New York: Jonh Wiley and Sons, 1997: 435—469.
- [42] 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): 153—156.
Peng Shenglin, Chen Zilong, Chen Xu, Yang Mu. New evidence for the liquation mineralization of W and Sn[J]. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 1995, 26(2): 153—156. (in Chinese with English abstract)

· 学会之声 ·

全国第五次火山学术研讨会第一号通知

自1993年以来, 在长春、昆明、海口、北海成功举办四次全国火山学术研讨会, 极大地推动了我国火山事业的发展和研究工作的深入。为进一步交流我国火山研究与监测方面的成果, 拟于2008年6月在浙江雁荡山召开全国第五次火山学术研讨会。会议由中国灾害防御协会火山专业委员会和地幔矿物岩石地球化学专业委员会、中国矿物岩石地球化学学会火山与地球内部化学专业委员会、岩浆岩专业委员会、IUGG中国IAVCEI委员会和南京地质矿产研究所联合主办, 欢迎全国同行及地学界人士积极支持和参与。现将会议的有关事宜通知如下:

一、会议议题: 1. 火山岩浆作用与深部过程; 2. 火山与资源环境; 3. 火山地质与灾害; 4. 火山探测与监测; 5. 火山与地球动力学。

二、会议时间: 2008年6月8~11日

会议期间拟安排两天的学术交流, 一天雁荡山世界地质公园火山地质考察, 以及会后地质考察(浙江奉化、普陀岛及闽浙周边地区, 待定)。

会议地点: 浙江温州乐清市雁荡山(具体报到地点见二号通知)。

三、论文摘要

会前将出版论文摘要集。文集收录3000字左右(含图表和文献)的详细论文摘要。提交论文摘要截止日期: 2008年4月30日(具体格式和提交方式见二号通知), 会后拟组稿在核心刊物出版论文全文。

四、回执

请欲参会者于2007年12月30日前将回执用电子邮件或传真回复, 以便安排。回执请到网上下载: <http://www.csmpg.org.cn>

五、联系方式

通讯地址: 北京德外祁家豁子中国地震局地质研究所 邮编: 100029

联系人: 李 霓 建立

联系电话: 010-62009148 62009017 传真: 010-62009017

联系邮箱: lini67@sina.com, sujianli@yahoo.com