

锡在晶体-熔体-流体间分配行为及其对锡成矿的制约

胡晓燕^{1,2}, 毕献武¹, 尚林波¹, 胡瑞忠¹, 樊文苓¹

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 100039

关键词: 锡; 晶体; 熔体; 流体; 分配

锡矿与花岗岩有着密切的时间、空间和成因联系; 与锡矿有关的花岗岩类多具有富硅、过铝、富碱(碱质 $K_2O/Na_2O > 1$) 和贫钙、铁、镁, 且分异指数较高的特征; 微量元素富含 W、Sn、Mo、Bi、Pb、Zn、Rb 等大离子亲石元素, 亏损 Sr、Eu、Ba、Ti、Co、Ni 等元素; 并富含挥发份 F (Cl、B、Li、As)。为什么具有以上特征的花岗岩与锡矿的形成有着如此密切的关系呢? 研究显示, 与岩浆岩有关矿床的形成在很大程度上受制于成矿元素在晶体/熔体、流体/熔体间的分配, 而元素的分配行为除受到温压和氧逸度等物理条件制约外, 还受岩浆成分、岩浆分异流体成分的制约。本文拟通过分析锡在晶体-熔体、流体-熔体间的分配行为来探讨岩浆组成对内生锡矿形成可能产生的影响。

1 锡在晶体和熔体间的分配

1.1 晶体和熔体间锡的分配行为

由于 Sn^{4+} 六次配位的离子半径 ($0.69 \times 10^{-10} m$) 与 Ti^{4+} ($0.61 \times 10^{-10} m$)、 Fe^{3+} ($0.65 \times 10^{-10} m$) 相近, 在富含 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 的矿物中 Sn^{4+} 易与其替换从而使锡可赋存于这些矿物中。主要的载锡矿物有黑云母、角闪石、榍石、钛铁矿、磁铁矿等; 而长石、石英中的锡含量很低, 一般只有 10^{-6} 数量级, 低于全岩锡含量。前人所测得的锡在晶体和不同性质的熔体间的分配系数(如表 1 所示), 可见不同的熔体组成对锡在晶体/熔体间的分配是有影响的, 如锡在斜长石、钾长石、石英与熔体间的分配系数在过铝质酸性岩中较中性岩、偏铝质酸性岩、过碱性酸性岩中低, 表明过铝质酸性熔体在结晶分异过程中锡倾向于在残余熔体相中富集, 因而

其晚期岩体可能富含锡。而岩浆富含钛、铁、镁时, 锡易进入这些富含钛、铁、镁的矿物相, 锡在熔体相中相对亏损。

1.2 锡在熔体中的富集与亏损

Lehmann 认为在 $1000^\circ C$ 条件下地幔物质的部分熔融不会产生富锡的熔体, 因为这些熔体与橄榄石、辉石平衡, 锡在这些晶体和熔体间的分配系数大于 1, 熔体中锡亏损, 含量小于 1×10^{-6} 。由于锡在榍石和熔体间的分配系数约为在磁铁矿和熔体间分配系数的 10 倍左右, 安山质钙碱性岩浆的结晶演化过程中要分离出相当多的榍石、磁铁矿, 这使残余熔体中锡含量亏损; 而碱性安山质岩浆却可通过结晶分异演化出富含锡的熔体(如阿拉伯半岛东北部的 Silsilah 环状复式岩体中碱长花岗岩), 表明富碱质熔体有利于锡分配进入到熔体相中。另外当壳源花岗岩的物源具有较高的锡含量时, 产生的岩浆锡的初始含量较高, 在岩浆结晶分异过程中由于壳源花岗岩 Fe、Mg、Ti 含量相对较低, 锡在斜长石、钾长石、石英间很小的分配系数能与锡在黑云母、白云母、少量含 Fe-Ti 副矿物与熔体间较大的分配系数相抵并使锡总的分配系数小于 1, 从而有可能使锡在残余熔体相中富集。

富碱、富挥发份的熔体具有较低的粘度并具有较高的 NBO/T 值(NBO 为非桥氧键, T 为桥氧键), 这有利于减小锡在晶体/熔体相间的分配系数; 同时, 这类熔体具有较低的液相线可使成岩温度降低, 低温条件下结晶的钾长石、石英、斜长石等矿物有序度变高, 矿物有序度越高越不利于类质同相替换, 从而使造岩矿物中锡含量减少, 锡在晶体/熔体间的分配系数变小, 这有利于锡进入残余熔体相中。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40373020, 40503007); 中国科学院“西部之光”项目

表 1 锡在不同性质的熔体与晶体间的分配系数

矿物	过碱性(超)基性岩(碱性玄武岩、碱玄岩、白榴岩、霞石岩等)	偏铝质中性岩(安山岩)	过碱性中性岩(响岩、粗面岩等)	偏铝质酸性岩(流纹岩、高硅流纹岩、英安岩)	过碱性酸性岩(碱性流纹岩、碱流岩等)	过铝质酸性岩(翁岗岩、黄玉流纹岩、锂氟花岗岩等)
橄榄石	0.57		0.12			
单斜辉石	0.53	1.46	1.92	0.52	0.49	
斜方辉石		0.55				
角闪石		5.18	4.29		0.57	
黑云母	2.24		2.59	3.19	2.81	9.9
斜长石	0.08	0.57	0.97	0.52	0.67	0.24
钾长石			0.37	0.24	0.21	0.1
石英		0.32		0.173	0.22	0.05
磁铁矿	1.07	16	0.09	7.47		
钛铁矿	4.72					
堇青石					0.2	

氧逸度对岩浆结晶分异过程中锡的分配行为有影响。 Sn^{2+} 离子半径 ($0.93 \times 10^{-10} \text{ m}$) 比 Sn^{4+} 大, 因此在结晶分异过程中锡在黑云母、角闪石、榎石、钛铁矿、磁铁矿与熔体相间的分配系数 $D_{\text{Sn}^{2+}} < D_{\text{Sn}^{4+}}$, $D_{\text{Sn}^{2+}} < 1$ 。氧逸度高的岩体 Sn^{4+} 含量高, 锡在晶体和熔体相间总的分配系数大; 还原条件下熔体中 Sn^{2+} 相对增多, 熔体还原性越大锡总的分配系数 D_{Sn} 越小, 即还原条件有利于锡分配进入熔体相中, 这与锡矿多产于低氧逸度的岩浆-流体体系相应证。

2 锡在流体和熔体间的分配

2.1 流体、熔体化学组成的影响

锡在流体中的地球化学性质表明, 在还原条件下酸性介质中 Sn^{2+} 易与 Cl^- 形成稳定的配合物。在温度为 850°C , 压力 1×10^8 的条件下, 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^- 、 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} 的影响不大; D_{Sn} 随液相 HCl 浓度的增大而增大, 即锡倾向于分配进入富氯的酸性流体中。

此外熔体组成对锡的分配行为有明显的影响, 当熔体中碱质 ($\text{Na} + \text{K}$) 含量和碱铝 (AlK/Al) 摩尔比的增大时, 锡在流/熔体间的分配系数 D_{Sn} 皆有变小的趋势; 熔体中碱质总量及其他组分相对

不变的前提下, 富钾的熔体有利于锡分配进入液相。熔体过铝、相对富钾是有利于锡分配进入流体相的两个重要因素, 这与许多与锡矿有关的花岗岩具有过铝、富钾的特征相吻合。

2.2 挥发份的影响

岩浆体系挥发性组分的种类及含量对锡在流熔体间的分配行为有明显的影。锡在富 F、Cl 的花岗质熔体中具有较高的溶解度。F 在流熔体间的分配系数小于 1, 倾向于分配进入熔体相; 因此, 岩体富 F 也可能是岩浆高度分异演化的表现。实验研究表明富 F 熔体具有较低的粘度和液相线, 并对 Cl 在流/熔体间的分配行为有明显的影。与 F 相比 Cl、S 相对易于进入到液相中, 岩浆去气过程中 F、Cl、S 的出溶压力和出溶率是不同的, 分别约为 10 MPa、100 MPa、140 MPa, 15%、22% ~ 55%、95%; 岩浆去气产生的流体相是富氯贫氟的。在水不饱和的岩浆体系中, 氯在熔体相的溶解度相当低并随熔体的 $(\text{Al} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{Mg})/\text{Si}$ 比值的减少或熔体中 F 含量的减小而变小。因此, 在岩浆结晶分异过程中熔体组成的变化影响 Cl 分配行为的变化, 从而改变与氯络合的锡的分配行为的改变; 当熔体中 SiO_2 含量增加或含 F 矿物晶出后, 在残余熔体相中氯可能更倾向于分配进入流体相中, 从而有助于产生富氯的 MVP (magma vapor phase), 利于氯携带锡分配进入流体相中。

3 讨 论

根据锡在晶体—熔体间的分配行为可见含铁、钛低，富碱，富 F，低氧逸度的岩浆在结晶分异过程中锡倾向于在残余熔体相中富集。国内外有许多高度演化的岩体就是锡矿体，如衰牢山—金沙江锡矿带中莱利山晚期的白云母花岗岩、大义山晚期细粒花岗岩、广西银岩花岗斑岩、阿拉伯半岛 Silsilah 碱长花岗岩等；这些花岗岩都是岩浆经过结晶分异的产物，具有富硅，贫钙、铁、镁，富含大离子亲石元素，亏损 Eu、Ba 等元素的特征。这

类锡矿一般规模较小，矿石矿物以锡石为主且多为侵染状分布，矿石品位较低。

对许多锡矿床的流体包裹体研究表明岩浆可以直接分异出高盐度的成矿流体，结合锡在流体熔体间的分配行为推测岩浆若具有过铝、富钾、富氟的特征相对有利于锡分配进入流体相中，这些成矿流体可携带锡在有利的空间富集成矿（如岩体内外接触带或岩体内部的断裂节理部位），形成的矿床类型种类较多，如矽卡岩型、锡石硫化物型、石英脉型等，矿床规模较大，矿物组合相对复杂且种类多，矿石品位比岩体型锡矿高。