



氟氯共存体系锡在流/熔体相间分配的实验研究

胡晓燕, 毕献武, 尚林波, 胡瑞忠, 蔡国盛, 陈佑纬

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;

贵州省有色地质勘查局, 贵阳 550002;

中国科学院研究生院, 北京 100049

E-mail: huxiaoy@mails.gucas.ac.cn

2008-09-25 收稿, 2008-11-15 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB411404, 2007CB411408)、国家自然科学基金(批准号: 40373020, 40503007)和中国科学院“西部之光”项目资助

摘要 为深入了解与含氟花岗岩有关锡矿床的成矿机制, 在温度为 850 , 压力为 100 MPa, 氧逸度接近 NNO 的条件下开展了氟氯共存体系锡在花岗质熔体相和共存流体相间分配行为的实验研究. 实验通过改变液相中 HCl 浓度和熔体的铝饱和指数 ASI 及 F 含量来观察锡的分配行为. 研究结果显示, 在氟氯共存的花岗质岩浆体系中: (1) 熔体 ASI 值越高相应锡在流/熔体相间的分配系数 D_{Sn} 越大, 过铝质熔体有利于锡分配进入流体相; (2) 流体相中 HCl 浓度越大越有利于锡分配进入流体相中; (3) 实验固相产物熔体相中氯含量随体系氟氯含量的增大而升高, 且熔体相中氟氯含量具有正相关关系; (4) 含 F 高的熔体(F 含量约大于 1 wt%)有利于锡在熔体相中富集从而可为锡矿的形成提供物质来源, 当熔体相中氟含量从约 1 wt% 左右逐渐减小后锡的分配系数明显增大, 流体相中 HCl 浓度越高 D_{Sn} 增幅越大越明显, 即氟含量减小后有利于锡分配进入富氯液相中, 从而有助于热液型锡矿床的形成.

关键词
氟氯
锡
流/熔体相
分配
实验研究

锡矿是与花岗岩有着密切时间、空间及成因联系的典型矿种之一^[1-10]. 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控于成矿元素在流/熔体相间的分配, 而元素在流/熔体相间的分配, 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^[11-25]. 因此, 了解锡在流体和花岗质熔体相间的分配行为对深入认识锡成矿规律有着重要的意义.

已有的有关锡在流/熔体相间分配行为的实验研究(实验温压条件: 750~850 , 100~400 MPa)结果表明, 富氯酸性流体有利于锡分配进入流体相中, 流体相中氟含量变化对锡的分配影响不大^[16,26-28]; 熔体化学组成对锡分配行为有着明显的影响, 富钾过铝质熔体有利于锡分配进入流体相中^[28]. 所有这些有关锡在流/熔体相间分配行为的实验都是单一的含氯体系或含氟体系, 其中的氯或氟主要以 HCl, NaCl,

KCl 含氯溶液或 HF, NaF, KF 含氟溶液的形式作为初始液相加入. 然而, 自然界中侵入岩普遍含有氟氯, 岩浆氟氯含量受到岩浆物源、岩浆演化过程中同化混染作用及岩浆结晶分异等因素的影响. 此外, 许多与锡矿有关的花岗岩具有氟含量高的特征, 有的伴有大量含氟矿物的产出^[29-32]. 至今氟氯共存体系锡在流/熔体相间分配行为的实验研究尚属空白, 在氟氯共存体系中氟、氯含量相对变化对锡的分配行为究竟有什么样的影响及锡的分配行为是否与以前单一的含氯或含氟体系的实验结果一致尚未知晓. 这制约了对岩浆演化过程中锡在流/熔体相间分配行为的深入认识. 本文在温度为 850 , 压力为 100 MPa, 氧逸度接近 NNO 的条件下开展了氟氯共存体系中锡在流体和花岗质熔体相间分配行为的实验研究. 通过这些研究认识在氟氯共存花岗质岩浆体系中锡在流/熔

引用格式: 胡晓燕, 毕献武, 尚林波, 等. 氟氯共存体系锡在流/熔体相间分配的实验研究. 科学通报, 2009, 54: 1552~1561

Hu X Y, Bi X W, Shang L B, et al. An experimental study of tin partition between melt and aqueous fluid in F/Cl-coexisting magma. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 1087-1097, doi: 10.1007/s11434-009-0008-7

体相间的分配行为,为深入了解与花岗岩有关锡矿的成因机制提供实验依据。

1 实验

1.1 实验初始物

实验选用凝胶作为初始固相,其化学组成如表 1 所示。凝胶的制作选用分析纯化学试剂作为合成的原始材料^[33],其中的SiO₂, Na₂O, K₂O, Al₂O₃和Sn分别来源TEOS, Na₂CO₃, KHCO₃, 高纯铝粉和Na₂-SnO₃·3H₂O。为更好地符合亨利定律,原则上Sn的加入量应尽量少。锡在花岗质熔体中的溶解度随氧逸度降低而增大^[34],熔体氟氯含量的增加也可使锡在熔体中的溶解度增大^[35]。根据锡在花岗质熔体中的最低饱和溶解度^[36,37],同时结合产物分析测试对浓度的要求,锡的加入量拟定为 500 μg/g。

凝胶主量元素含量在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用X荧光光谱仪分析,选用标样GSR-1来控制测量精度,主量元素测量精度为 1%~5%。凝胶中的锡含量使用ICP-MS分析,分析过程按照漆亮等的方法^[38],Rh作内标,用国际通用的标样GBPG-1和OU-6控制分析精度,分析相对误差小于 5%。

实验分为 A、B 和 C 三组, A 组初始物用 J10 凝胶(ASI=1.37)和不同质量 NaF+KF 固相混和物, B 和 C 组初始物用 J5 凝胶(ASI=1.10)和不同质量 NaF+KF 固相混和物。初始液相在 A、B 和 C 三组实验中分别用 0.001, 0.1, 1 mol/L 的盐酸溶液。氟加入用摩尔比为 1:1 的 NaF 和 KF 固相混合物,以减小反应体系钠钾摩尔比的变化,有利于更好地观察氟氯对锡分配行为的影响。

1.2 实验仪器

反应在外加热内冷却快速淬火高压釜体中进行,压力介质为去离子水。高压釜体分为反应釜和淬火釜两部分,反应釜长 450 mm、内径 8 mm、外径 30 mm,淬火釜长约 200 mm,淬火釜外壁上装冷却器,实验过程中冷却水不断地循环于冷却器中使淬火端保持在近室温状态以利于达到快速淬火的目的。当反应结束后,迅速将釜体从水平状态倾斜至与地面垂直,

让样品由于重力的作用坠入淬火端,从而使样品温度能在很短时间内降至室温,以达到快速淬火的目的。温度的测量和控制分别使用铠装 RPK-103 型铂铑-铂热电偶和上海自动化仪表六厂生产的 XTMD-1000P 型智能程序数字显示调节仪,在实验过程中热电偶置于距反应釜体顶部约 35 mm 的小孔中使所测的温度更接近反应端釜体内部的温度。将样品装入反应釜后需放入一根长 100 mm、直径为 7 mm、用 1Cr18Ni9Ti 型钢制成的填充棒,填充棒一方面可减少冷热两端因温差而产生的对流,另一方面可保证淬火时样品处于淬火釜的冷却部位。在以空气为介质、1 个大气压条件下对炉膛进行测温,炉膛测温曲线表明反应区温度梯度均小于±5,反应时以水为介质且在反应区与淬火区间放有填充棒,故反应时的样品所放置的反应区域的温度梯度会更小些,因此估计实验过程中的总的温度误差应小于±5。实验所用高压釜体及填充棒分别为镍基材料 GH49 和 1Cr18Ni9Ti 合金,在 800~850 和 100 MPa 的温压条件下,以水作为介质的高温高压实验条件下能产生接近 NNO 的氧逸度^[39,40]。

1.3 实验温度、压力及反应时间

锡的分配系数 D_{Sn} 指在一定的温度、压力条件下,锡在稳定共存的流体相及花岗质熔体中的浓度比, $D_{Sn} = C_{Sn}^{aq,fl} / C_{Sn}^{melt}$ (其中 $C_{Sn}^{aq,fl}$ 和 C_{Sn}^{melt} 分别指液相和固相产物中锡的含量)。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^[41],熔融温度均小于 850;为确保实验在液相线上进行,实验温度、压力拟定为 850 和 100 MPa。

根据我们前期在同样温压条件下的锡分配的平衡实验,反应历时 88 h 后达到平衡^[28]。此外,类似条件下的实验研究表明在此温压条件下反应可在三四天内达到平衡^[13,42~44],因此本实验反应时间选用 96 h。

1.4 实验步骤

实验固液质量比约为 1:1,实验初始固液相及体系中加入的 NaF+KF 混合物的质量如表 2 所示。具体实验步骤如下:(1)用电子天秤准确称取凝胶 150 mg 和拟定加入的 NaF+KF 固相混合物置入长 5 cm,内

表 1 实验初始物凝胶的化学组成

凝胶	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Sn	ASI ^{a)}
J5	77.65	13.09	3.33	5.98	0.03	trace	0.006	0.0007	0.0057	trace	545±29	1.10
J10	78.05	14.44	2.95	5.30	0.03	trace	trace	0.0005	0.0054	trace	453±24	1.37

a) ASI = Al₂O₃/(Na₂O+K₂O), 其中 Al₂O₃, Na₂O, K₂O 为摩尔数。主量元素单位为 wt%, Sn 含量单位为 μg/g

外径分别为4.6和5.0 mm的金管中;液样的加入用微量进样器将相应的初始液缓缓加入管内底端。(2)加样完毕后立即用氧炔焰将管口焊封,焊封时将装有样品的金管底端浸在冰水混合物中以减小液相的挥发。将焊封前后重量差小于 ± 0.5 mg的金管放入烘箱在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;再将合格样装入高压釜中。(3)将高压釜内的温压升至850 °C,100 MPa,恒温恒压96 h后快速淬火取出金管称重检测,装有样品的金管质量变化小于 ± 0.5 mg,表明实验成功。

用稀盐酸擦洗干净取出的金管,用钢针刺破后,由微量移液器抽取液相至10 mL塑料瓶中,称出取出的液相的重量。接着用5 wt% HNO₃溶液将取出的液相稀释至约5 mL,再称出稀释后的液体重量。然后将金管剖开取出固相,同时用10%稀硝酸溶液清洗取出的固相和金管内壁,洗液转入50 mL塑料瓶中,一并为液相产物。

1.5 实验产物分析

取部分固相产物用玛瑙碾钵研磨至200目以上,然后用电子天平准确称取50 mg固相粉末装入特氟隆坩埚中,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,再将澄清的溶液装入管中并用称重法确定溶液重量。此液相和液相产物中的锡含量在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室用石墨炉原子吸收法分析测定,原子吸收的仪器型号为PE5100PC,测量过程中使用GBPG-1标样控制测量精度,测量的相对误差为 $\pm 5\%$;液相产物中的Na⁺,K⁺用原子吸收火焰法测定,分析误差 $\pm 3\%$ 。

取一小块固相产物磨片,经电子显微镜下观察熔体中无晶体是均一的玻璃质,但其中含有一些气泡,这些气泡在熔体中占体积百分比约为10%~20%,由于气泡中可能含有液相产物从而会在测定熔体锡含量时引起无法精确估算的误差(约 $\pm 0\sim 5\%$),流体相中锡含量高即 D_{Sn} 值越大,由这些气泡产生的误差相对要大些。

然后将薄片喷碳后用电子探针测出实验产物中主量元素Si,Al,Na,K和F,Cl的含量,熔体相中水含量通过计算得出。测试工作在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电子探针实验室进行。电子探针型号为EMPA-1600,测试采用波谱法,其加速电压为25 kV、速流为10 nA、速斑为

10 μm ,选用黑曜岩作为标样。仪器的检测限为0.002 wt%,对于含量大于10%的组分如Si,Al测量精度为 $\pm (1\%\sim 5\%)$,测Na,K时的精度为 $\pm (1\%\sim 10\%)$,由于F,Cl含量较低其测量精度相对低些,对于F和Cl含量越低的样品其测量精度越低。

2 实验结果

2.1 锡在流/熔体相间的分配

实验固、液相初始物的加入量、反应固液相产物中锡的含量和分配系数如表2所示。A组以J10和不同量的(NaF+KF)作为初始固相,初始液相为0.001 mol/L HCl溶液。F在初始固相中的含量为1.47 wt%至4.55 wt%,锡的分配系数 D_{Sn} 值的变化范围为 $1.26(\pm 0.20)\times 10^{-2} \sim 3.92(\pm 0.46)\times 10^{-2}$,皆小于0.1。B组以J5和不同量的(NaF+KF)作为初始固相,初始液相为0.1 mol/L HCl溶液,F在B组初始固相中的含量从0增至4.43 wt%时,锡的分配系数 D_{Sn} 仍然小于0.1。这意味着当流体相中HCl浓度较低时锡倾向于分配进入熔体相中。A,B两组所测得的锡的分配系数进行对比发现,虽然A组初始液相HCl浓度小于B组初始液相HCl浓度,但A组所测得的 D_{Sn} 值却比对应的B组测得的高,这可能是由于A组初始熔体J10的铝饱和指数(ASI=1.37)比B组初始熔体J5(ASI=1.10)的铝饱和指数大的缘故,表明在F,Cl共存体系中,熔体ASI值增大有利于锡进入流体相使锡在流/熔体相间的分配系数增大。

B和C两组实验的初始固相均为J5,初始液相分别为0.1和1 mol/L的HCl溶液。B和C两组锡的分配系数 D_{Sn} 与初始固相中F含量的关系如图1所示。在B组实验中,当初始固相中F含量为4.43 wt%~1.25 wt%时, D_{Sn} 变化较小为 $3.39(\pm 0.43)\times 10^{-3} \sim 5.27(\pm 0.54)\times 10^{-3}$,但当初始固相中氟含量从1.25 wt%减少至0时, D_{Sn} 和液相产物中锡含量分别增至 $3.07(\pm 0.34)\times 10^{-2}$ 和 $6.14(\pm 0.37) \mu\text{g/g}$ 。C组中当初始固相中F含量为3.10 wt%~2.37 wt%时, D_{Sn} 变化较小为 $3.66(\pm 0.44)\times 10^{-3} \sim 5.57(\pm 0.66)\times 10^{-2}$,然而当初始固相中氟含量从1.34 wt%减少至0时, D_{Sn} 和液相产物中锡含量分别迅速增至 $6.33(\pm 0.69)$ 和 $251(\pm 14) \mu\text{g/g}$ 。这两组实验结果对比可见流体HCl浓度越大相应的 D_{Sn} 越大。此外,当熔体相中F含量从某一个值减小至0的过程中, D_{Sn} 具有增大的趋势,流体相中HCl含量越高,这种增涨幅度越大越明显。

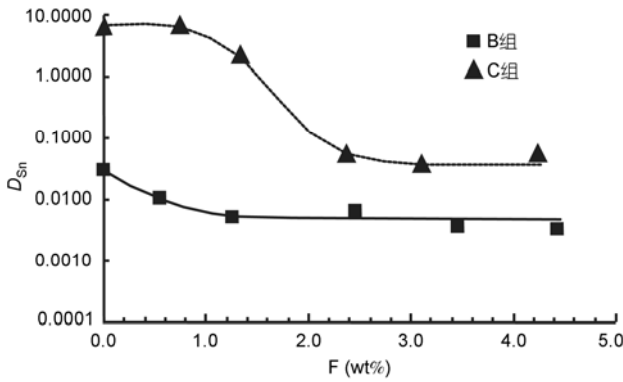


图1 初始固相中 F 含量与 D_{Sn} 关系图

2.2 实验固液相产物

反应固相产物的化学组成和液相产物中 Na^+ , K^+ 含量如表 3 所示. A, B 和 C 三组实验中液相产物的 Na^+ 和 K^+ 总量分别介于 $6.02 \times 10^2 \sim 2.15 \times 10^3$, $2.14 \times 10^3 \sim 4.13 \times 10^3$, $4.99 \times 10^3 \sim 2.74 \times 10^4$ $\mu g/g$ 之间, 流体相中 Na^+ , K^+ 含量随液相 HCl 浓度增大和(NaF+KF)混合物加入量的增大而增大.

实验固相产物中水含量范围为 $3.32(\pm 0.92)$ wt% ~ $7.55(\pm 2.69)$ wt%. 随着初始物中(NaF+KF)混合物加入量的增大, 熔体相中 Na_2O 和 K_2O 含量增大, 此外固相产物中含有水, 这两方面的原因使熔体产物中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量与初始固相相比略有下降. 与

熔体 K_2O 摩尔含量比较, 熔体中 Na_2O 摩尔含量随熔体中氟含量的增加具有明显增大的趋势(图 2). 实验固相产物含 F 0~4.25 wt%, 与实验初始物中氟加入量具有较好的对应关系, 通过观察初始固相和实验固相产物中氟含量, 可发现氟倾向于分配进入熔体相中. D_{Sn} 与熔体相中氟含量的关系如图 3 所示, 图 3 与图 1 具有较好的对应关系. A, B 两组实验中当熔体相中氟含量从约 1 wt%降低至 0 后 D_{Sn} 都具有增大的趋势, 其中 C 组实验中的增长幅度更大更明显, 表明含氟岩浆中锡的分配行为明显受到液相 HCl 浓度的影响, 液相 HCl 浓度越高越有利于锡分配进入液相.

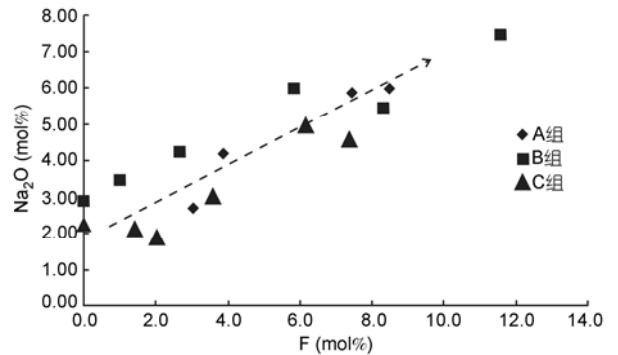


图2 实验固相产物中 F 与 Na_2O 摩尔含量关系图

表 2 实验初始物加入量及实验固液相产物中锡含量和锡在流/熔体相间的分配系数(D_{Sn})

实验编号	反应初始物			F(wt%)	实验产物		D_{Sn}
	凝胶(mg)	NaF+KF(mg)	液相(mg)		$C_{Sn}^{aq.fl.}$ ($\mu g/g$)	C_{Sn}^{melt} ($\mu g/g$)	
A 组(初始固相为 J10, 其 ASI=1.37; 初始液相为 0.001 mol/L HCl)							
FJ10-4	148.5	6.0	148.5	1.47	3.05 ± 0.32	242 ± 13	$1.26(\pm 0.20) \times 10^{-2}$
FJ10-3	148.0	10.4	148.0	2.48	2.89 ± 0.22	88.8 ± 4.6	$3.26(\pm 0.43) \times 10^{-2}$
FJ10-2	148.1	14.8	148.1	3.43	2.02 ± 0.16	75.8 ± 3.9	$2.66(\pm 0.35) \times 10^{-2}$
FJ10-1	148.3	20.3	148.3	4.55	4.40 ± 0.28	112 ± 6	$3.92(\pm 0.46) \times 10^{-2}$
B 组(初始固相为 J5, 其 ASI=1.10; 初始液相为 0.1 mol/L HCl)							
CFJ506 ^{a)}	148.4	0.0	140.6	0.00	6.14 ± 0.37	200 ± 10	$3.07(\pm 0.34) \times 10^{-2}$
CFJ502	150.2	2.2	150.1	0.55	3.30 ± 0.25	311 ± 16	$1.06(\pm 0.14) \times 10^{-2}$
CFJ501	150.3	5.1	148.4	1.25	0.57 ± 0.03	108 ± 6	$5.27(\pm 0.54) \times 10^{-3}$
CFJ503	150.2	10.4	149.3	2.46	1.04 ± 0.07	158 ± 8	$6.58(\pm 0.76) \times 10^{-3}$
CFJ504	150.0	15.0	144.2	3.45	0.840 ± 0.043	227 ± 12	$3.70(\pm 0.38) \times 10^{-3}$
CFJ505	150.3	19.6	147.6	4.43	0.770 ± 0.059	227 ± 12	$3.39(\pm 0.43) \times 10^{-3}$
C 组(初始固相为 J5, 其 ASI=1.10; 初始液相为 1 mol/L HCl)							
CFJ5-6	151.9	0.0	151.9	0.00	251 ± 14	39.6 ± 2.1	$6.33(\pm 0.69)$
CFJ5-5	149.4	3.0	149.4	0.75	245 ± 16	37.2 ± 1.9	$6.58(\pm 0.78)$
CFJ5-4	150.3	5.5	150.3	1.34	88.6 ± 6.2	39.9 ± 2.1	$2.22(\pm 0.27)$
CFJ5-2	151.8	10.1	151.8	2.37	4.38 ± 0.29	78.6 ± 4.1	$5.57 (\pm 0.66) \times 10^{-2}$
CFJ5-7	151.0	13.4	151.0	3.10	5.18 ± 0.33	142 ± 7	$3.66(\pm 0.44) \times 10^{-2}$
CFJ5-3	146.5	18.4	146.5	4.24	5.73 ± 0.40	107 ± 6	$5.36(\pm 0.65) \times 10^{-2}$

a) 引用前期实验中的 J051 号实验数据 [28]

表3 实验固相产物化学组成和液相产物中钠、钾含量

实验编号	固相产物化学组成 (wt%) ^{a)}							液相产物 (μg/g)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	F	Cl	Na ⁺	K ⁺
A组									
FJ10-4	70.40±2.22	12.91±0.26	3.14±0.35	4.81±0.32	7.55±2.69	1.088±0.130	0.015±0.007	3.67(±0.20)×10 ²	2.35(±0.08)×10 ²
FJ10-3	70.63±0.60	12.59±0.63	4.65±0.33	5.42±0.20	5.33±1.14	1.328±0.118	0.002±0.002	6.77(±0.22)×10 ²	4.42(±0.15)×10 ²
FJ10-2	67.33±0.40	12.87±0.28	6.55±0.46	6.05±0.10	4.61±0.83	2.551±0.194	0.007±0.006	9.39(±0.30)×10 ²	9.81(±0.32)×10 ²
FJ10-1	67.12±0.36	11.71±0.59	6.49±0.65	8.10±0.48	3.32±0.92	2.835±0.230	0.040±0.008	9.69(±0.31)×10 ²	1.18(±0.04)×10 ³
B组									
CFJ506	75.12±2.63	11.79±0.65	3.06±0.20	5.50±0.10	4.25±0.63	0	0.037±0.003	1.95(±0.06)×10 ³	1.86(±0.06)×10 ³
CFJ502	71.30±3.34	13.35±2.65	3.61±0.48	5.03±0.34	4.54±0.96	0.329±0.237	0.043±0.024	1.63(±0.06)×10 ³	1.51(±0.05)×10 ³
CFJ501	72.29±0.59	11.90±0.16	4.64±0.15	5.21±0.07	5.06±0.65	0.911±0.155	0.059±0.014	1.45(±0.05)×10 ³	1.15(±0.04)×10 ³
CFJ503	67.27±0.61	11.72±0.63	6.06±0.86	4.95±0.54	4.64±0.87	2.845±0.150	0.202±0.036	1.26(±0.05)×10 ³	8.82(±0.29)×10 ²
CFJ504	71.10±0.76	11.06±0.53	6.67±0.66	4.56±0.21	4.35±0.84	1.997±0.159	0.191±0.011	1.16(±0.04)×10 ³	8.44(±0.27)×10 ³
CFJ505	67.31±0.72	11.47±0.13	8.45±0.20	4.71±0.12	3.50±0.24	4.035±0.242	0.283±0.005	2.47(±0.08)×10 ³	1.66(±0.06)×10 ³
C组									
CFJ5-6	73.87±2.03	12.23±0.37	2.46±0.21	4.94±0.22	6.11±2.44	0	0.314±0.024	2.22(±0.08)×10 ³	2.77(±0.9)×10 ³
CFJ5-5	73.47±0.83	12.11±0.54	2.40±0.17	4.55±0.17	6.71±0.48	0.497±0.068	0.241±0.032	3.69(±0.12)×10 ³	3.77(±0.13)×10 ³
CFJ5-4	73.78±1.41	11.33±0.25	2.07±0.27	4.00±0.28	5.98±2.01	0.688±0.153	0.232±0.016	7.28(±0.24)×10 ³	8.33(±0.27)×10 ³
CFJ5-2	72.01±0.76	12.02±0.76	3.43±0.26	4.66±0.09	6.30±0.76	1.259±0.092	0.285±0.011	1.11(±0.04)×10 ⁴	1.18(±0.04)×10 ⁴
CFJ5-7	70.98±1.57	11.14±0.35	5.64±0.11	3.69±0.24	5.21±1.21	2.147±0.107	0.495±0.046	9.43(±0.31)×10 ³	8.41(±0.27)×10 ³
CFJ5-3	69.93±0.35	11.50±0.12	5.14±0.18	5.34±0.14	4.83±0.52	2.571±0.241	0.626±0.019	1.06(±0.04)×10 ⁴	1.68(±0.06)×10 ⁴

a) 固相产物化学组成各组误差为标准偏差σ

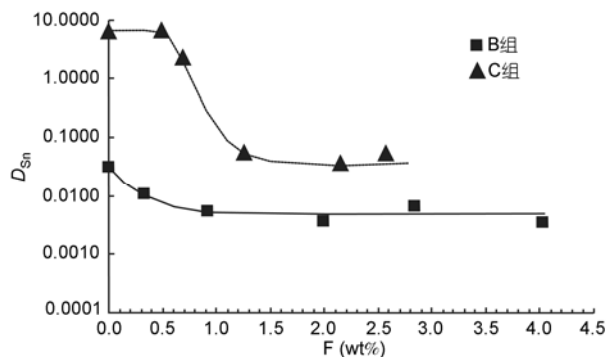


图3 实验固相产物中 F 含量与 D_{Sn} 关系图

A, B 和 C 三组的实验固相产物中 Cl 含量分别为 (0.002 ± 0.002) wt% ~ (0.015 ± 0.007) wt%, (0.037 ± 0.003) wt% ~ (0.283 ± 0.005) wt%, (0.232 ± 0.016) wt% ~ (0.626 ± 0.019) wt%. 氯明显倾向于进入流体相中, 且随着初始液相氯含量的增加熔体产物中氯含量也增大. 固相产物中氟、氯摩尔含量(M_F, M_{Cl})的关系如图4所示, 其中 B 组实验固相产物中 F 和 Cl 含量还存在较好的线性关系 $M_{Cl}=0.0344 \times M_F+0.0438$ ($R^2=0.96$). 可见熔体中氯含量随熔体相中氟含量的增大而增大, 当熔体中氟含量增大后可使熔体相中氯含量升高, 流体相中氯含量相应减少, 从而可导致锡在流熔体相间的分配系数减小.

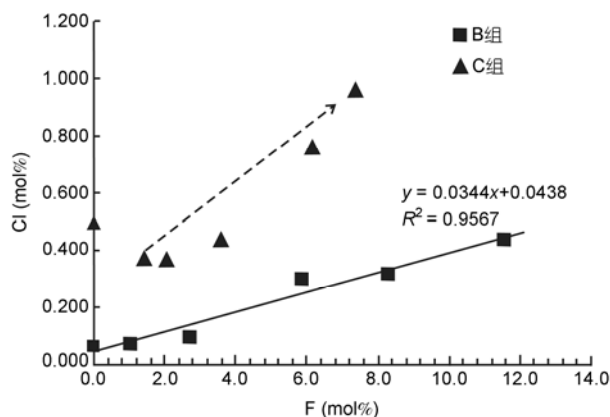


图4 实验固相产物中氟、氯摩尔含量关系图

3 讨论

3.1 氟氯在流熔体间的分配行为

挥发性组分 F, Cl 在岩浆演化过程和一些热液矿床的形成过程中起着重要的作用 [45,46]. 例如挥发份控制影响着岩浆的水饱和度, 它们还能与不同的金属络合从而影响到与之有关的金属矿床的矿化类型. F 和 Cl 在熔体中能减小阳离子在熔体中扩散活动能, 提高其扩散性能 [47], 熔体中的 F, Cl 含量越高越有利于提高锡在其中的迁移扩散能力和溶解度 [35], 在岩浆未达到水饱和之前熔体若富含氟氯则有利于锡在

熔体中富集迁移。

花岗质熔体中F含量范围从几十 $\mu\text{g/g}$ 至 $n\text{ wt}\%$ ^[48]，已测出的熔体包裹体中氟含量范围为 $0.2\text{ wt}\%\sim 6.4\text{ wt}\%$ ，其中氟含量最高的熔体包裹体产于含锡花岗岩中^[49-53]。在熔体相中F易与Na、Al结合^[54]，因此熔体相中氟含量的增大可使熔体相中Na含量增大，本实验固相产物的分析结果表明熔体中氟摩尔含量增大时钠摩尔含量也具有增大的趋势(图2)。此外，熔体中F含量越高越利于释放出熔体中与桥氧结合的铝(AlO_4^-)，提供更多的非桥氧键，从而起到解聚作用使熔体黏性减小、液相线降低^[54,55]；F在熔体相中还因能提供更多的非桥氧键使与非桥氧结合的高场强元素的溶解度增大^[55]。在流体和花岗质熔体间F倾向于分配进入熔体相中，其分配系数小于1，随着岩浆的不断演化F倾向于在残余熔体相中富集^[46,56,57]。许多锡矿床与含F高的花岗岩有着密切的关系，这些花岗岩常富集微量元素W、Sn、Mo、Bi和Rb而亏损Sr、Eu、Ba、Ti、Co和Ni等元素^[58]，这是花岗岩经过高度结晶分异演化的特征之一。

前人实验研究结果表明，长英质熔体中氯的饱和溶解度在 $0.26\text{ wt}\%\sim 0.3\text{ wt}\%$ 范围内^[19-20,45,59-61]，富氟富碱的熔体相氯含量高些，但都低于 $0.6\text{ wt}\%$ ^[45,62]，如过碱性安山质熔体相中氯含量比过铝质的高；在相似条件下，安山质熔体中氯含量是流纹质熔体氯含量的两倍左右^[63]。与F的分配行为进行比较，Cl的分配系数大于1，易于分配进入流体相中，其分配系数变化范围大，为 $2\sim 117$ ^[19,20,64,65]；熔体化学组成Mg、Ca、Fe、Si和F含量，对氯在流/熔体相间的分配行为有着明显的影响，熔体中 $(\text{Al}+\text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg})/\text{Si}$ 比值减小、氯含量和流体相 $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ 比值增大、氟含量降低都可使氯在流/熔体相间的分配系数增大^[45,63,66]。

本实验固相产物中氟、氯含量变化范围分别为 $0\sim 4.035(\pm 0.242)\text{ wt}\%$ ， $0.002(\pm 0.002)\text{ wt}\%\sim 0.626(\pm 0.019)\text{ wt}\%$ ，这些范围与前人发现的氟、氯在硅酸盐熔体中的含量一致。此外，氯含量随体系中氟含量和碱含量的增大而增大，这与前人有关氯在硅酸盐熔体中的溶解度实验结果一致。

3.2 氟氯对锡分配行为的影响

锡在硅酸盐熔体中可以 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 两种价态的形成存在， Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 在熔体中的相互转换(即在不同结构位置的转换)影响着锡在熔体中的地球化学性质。因锡在硅酸盐熔体中与氧结合的键为非桥氧键，所

以 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 在熔体中的相互转换明显受到熔体非桥氧键总数的影响^[67]。当熔体中含有挥发份(如 H_2O 、F)或熔体相中碱质含量增加时，熔体相中的非桥氧含量增大可使锡在熔体相中的溶解度增大^[34-35,67,68]。锡的总量一定时，相对于过铝质熔体在含氟熔体或过碱质熔体中锡相对欠饱和，因此锡在含氟熔体或过碱质熔体中的活度小于其在准铝质或过铝质熔体中的活度。在流体保持不变的前提下，当反应达到平衡后，由于锡在流体和熔体两相间的化学势相等，所以在流体与含氟熔体或过碱质熔体共存体系中锡在相应流体相的活度也低些，从而导致锡的分配系数可因含氟熔体或熔体碱质含量的升高的影响而降低。如表2实验结果所示，除初始液相为 1 mol/L HCl 溶液、固相为含氟较低的CFJ5-4、CFJ5-5、CFJ5-6实验外，其余实验所测得的锡分配系数皆小于0.1，表明锡倾向于分配进入富氟、过碱质的熔体相，这种熔体因能使锡在其中富集迁移从而可为锡矿的形成提供矿质来源。许多地质调查也发现一些锡矿床的形成与含氟高(含黄玉)的花岗岩有着密切的成因联系^[9,29-32,69]，此外，有的过碱性的花岗岩体即为锡矿体^[70-72]。

在接近NNO的条件下，锡在液相中主要为 Sn^{2+} ^[73]；锡在流体中的溶解度随着流体相中络阴离子(尤其 F^- 、 Cl^-)含量的增大而增大^[73-76]。在液相中 Sn^{2+} 与 Cl^- 形成的配合物的稳定性比 Sn^{2+} 与 F^- 、 OH^- 形成的配合物的稳定性好，锡在还原酸性的流体介质中能与氯形成稳定的二价锡氯络合物^[64,77]。由于氯倾向于分配进入流体相中，当流体相酸度增大、氯浓度增大时有利于锡分配进入流体相中。此外，氯在流/熔体相间的分配行为受到熔体中氟含量和熔体铝饱和指数ASI的影响。实验结果显示当熔体中氟含量大于约 $1\text{ wt}\%$ 后，锡分配系数 D_{Sn} 远小于1，表明含氟高的熔体可富集迁移锡。当熔体相中氟含量小于约 $1\text{ wt}\%$ 后，随着F含量的降低 D_{Sn} 增大，这可能是因熔体中氟含量降低和熔体ASI值的增大导致至氯分配系数减小引起。氯在流熔体相间分配系数的增大可使 D_{Sn} 增大，尤其当岩浆体系富含HCl、含氟低、水饱和条件下，当大量的氯分配进入液相时会将主量元素Na、K、Ca和Fe等元素带入流体相，由于熔体中 SiO_2 、 Al_2O_3 不易被带出^[28,44]从而使熔体ASI值增大，熔体ASI值增大更有利于锡分配进入流体相中；在这些有利因素的影响下 D_{Sn} 会迅速增大，有利于锡进入流体

相形成热液型锡矿。此外,当熔体中氟含量降低(可由含氟矿物的结晶或当岩浆在裂隙、断层或岩体顶部由于压力降低氟去气作用引起)也可使锡在流/熔体相间的分配系数增大。

3.3 地质应用

Audetat等人^[69]的研究表明, F趋于在岩浆结晶后期的残余熔体中富集, 氟能降低熔体的液相线和黏度从而延长结晶分异的时间, 硅酸盐熔体中的氟含量受到含氟矿物及长石含量的影响^[78], 当熔体F含量为 1.13 wt%时可结晶出黑云母、含F量超过 2.12 wt%~3 wt%的熔体才能结晶出白云母和黄玉; 在水逸度高的环境下, 随着熔体相中氟含量的增大长石的结晶温度降低, 黄玉、萤石的稳定域增大; 在高压条件下黄玉和白云母为最早从过铝质熔体中晶出的含氟矿物, 而低压条件下最早晶出的含氟矿物是黄玉和萤石^[79]。因此, 在高压条件下, 当富含氟的矿物黄玉和白云母从熔体相中结晶后熔体相中氟含量的降低可能对锡的地球化学行为可产生如下影响: 一方面, 因熔体相中氟含量的降低使锡在熔体中的饱和溶解度降低导致锡直接在熔体中以二氧化锡的形式晶出^[34,68], 直接从熔体中晶出的锡石多与白云母、黄玉、长石共伴生并以浸染状分布在花岗岩中; 以这种方式形成的锡矿一般多产出在经过高度结晶分异演化含氟高的花岗岩中, 如德国Erzgebirge Zinnwald花岗岩中的钨锡矿化、芬兰的Wiborg锡矿床^[29,30]; 另一方面, 熔体相中氟含量降低后可使 D_{Sn} 增大, 有助于锡分配进入富氟的液相中富集迁移从而有利于热液型锡矿的形成, 如澳大利亚与莫尔花岗岩有关的锡矿的形成过程中, 熔体中氟含量控制着结晶演化过程、出溶流体的盐度、氟的分配系数^[69]。在低压

条件下黄玉和萤石的结晶对锡矿的形成可能也有着类似的影响。

此外, 在断层或断裂部位当压力低于 10 MPa时岩浆去气作用F的挥发^[57]或由于水饱和和后岩浆的液化作用^[78]也会使熔体相中的氟含量减小而使气液相中络阴离子(F^- , Cl^-)的浓度增大, 这会导致锡在液相中含量增大、锡在流/熔体相间的分配系数 D_{Sn} 增大。这可能也是许多锡矿体产出于断层、裂中的重要原因之一。

4 结论

实验研究结果显示, 在氟氯共存岩浆体系中, 熔体铝饱和指数 ASI、流体相中 HCl 浓度增大时, 锡在流/熔体相间的分配系数 D_{Sn} 随之增大, 表明过铝质的花岗质熔体和富含 HCl 流体可使锡易于分配进入流体相, 从而有利于热液型锡矿床的形成。实验固相产物中氟含量随着熔体中氟含量增加而增大, 氟在流/熔体相间的分配行为明显受到熔体相中氟含量的影响。当熔体相中氟含量大于约 1 wt%后, D_{Sn} 小于 0.1 且变化不大, 当液相富含 HCl 且熔体中氟含量从约 1 wt%降低至 0 时, D_{Sn} 迅速增大。研究结果表明, 锡倾向于在含氟高的和富碱质(尤其富钠)的熔体相中富集, 这种富锡熔体可直接形成锡矿床也可为锡矿床的形成提供矿质来源。当大量的含氟矿物如黄玉、白云母、黑云母、萤石从这种富氟富锡的岩浆晶出或围压降低后可能会使熔体相中氟含量降低, 这样有可能使锡在熔体中的饱和溶解度降低而直接在熔体中结晶产出, 此外, 还可能使氟的分配系数增大进入流体相从而有利于锡分配进入富氟流体相中形成热液型锡矿床。

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所樊文苓研究员的指导, 感谢凌宏文、郑文勤、胡静老师在分析实验产物中给予的帮助。

参考文献

- 1 Lehmann B. Metallogeny of Tin. Berlin: Springer, 1990. 1—17
- 2 夏宏远, 梁书艺. 华南钨锡稀有金属花岗岩矿床成因系列. 北京: 科学出版社, 1991. 6—81
- 3 Yeap E B. Tin and gold mineralizations in Peninsular Malaysia and their relationships to the tectonic development. J Southeast Asian Earth Sci, 1993, 8: 329—348[DOI]
- 4 Chesley J T, Halliday A N, Snee L W, et al. Thermochronology of the Cornubian batholith in southwest England: Implications for

- pluton emplacement and protracted hydrothermal mineralization. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 1817—1835[DOI]
- 5 Sun S S, Higgins N C. Neodymium and strontium isotope study of the Blue Tier Batholith, NE Tasmania, and its bearing on the origin of tin-bearing alkali feldspar granites. *Ore Geol Rev*, 1996, 10: 339—365[DOI]
- 6 赵振华, 包志伟, 张伯友, 等. 柿竹园超大型钨多金属矿床形成的壳幔相互作用背景. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2000, 30: 161—168
- 7 赵振华, 包志伟, 张伯友. 湘南中生代玄武岩类地球化学特征. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 1998, 28(增刊): 7—14
- 8 Botelho N F, Moura M A. Granite-ore deposit relationships in Central Brazil. *J S Am Earth Sci*, 1999, 11: 427—438[DOI]
- 9 Bettencourt J S, Leute W B Jr, Goraieb C L, et al. Sn-polymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics. *Lithos*, 2005, 80: 363—386[DOI]
- 10 王登红, 陈毓川, 李华芹, 等. 湖南芙蓉锡矿的地质地球化学特征及找矿意义. *地质通报*, 2003, 22: 50—56
- 11 Holland H D. Granites, solutions, and base metal deposits. *Econ Geol*, 1972, 67: 281—301[DOI]
- 12 Feiss P G. Magmatic sources of copper in porphyry copper deposits. *Econ Geol*, 1978, 72: 197—404
- 13 Candela P A, Holland H D. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 373—380[DOI]
- 14 Urabe T. Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: An experimental study. *Econ Geol*, 1985, 80: 148—157[DOI]
- 15 Candela P A. Magmatic ore-forming fluids: Thermodynamic and mass transfer calculation of melt concentrations. *Rev Econ Geol*, 1989, 4: 203—221
- 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. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109: 149—160
- 17 Lowenstern J B, Mahood G A, Rivers M L, et al. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase. *Science*, 1991, 252: 1405—1409[DOI]
- 18 Webster J D. Fluid-melt interactions in Cl-rich granitic systems: Effects of melt composition at 2 kbar and 800 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 659—678[DOI]
- 19 Webster J D. Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 679—687[DOI]
- 20 Webster J D. Exsolution of Cl-bearing fluids from chlorine-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 1017—1029[DOI]
- 21 Peiffert C, Cuney M, Chinh N T. Uranium in granitic magmas: Part 1. Experimental determination of uranium-solubility and fluid-melt partition coefficients in the uranium oxide-haplogranite-H₂O-Na₂CO₃ system at 720—770 °C, 2 kbar. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 2495—2507[DOI]
- 22 Candela P A, Piccoli P M. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures. In: Thompson J F H, ed. *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*. Ottawa: Mineralogical Association of Canada, 1995. 101—127
- 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, 2 kar. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 1515—1929[DOI]
- 24 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. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 63: 1117—1131
- 25 Halter W E, Pettke T, Heinrich C A. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. *Science*, 2002, 296: 1844—1846[DOI]
- 26 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. *地球化学研究所年报*. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986. 180—181
- 27 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: 274—282
- 28 Hu X Y, Bi X W, Hu R Z, et al. Experimental study on tin partition between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid. *Geochim J*, 2008, 42: 141—150
- 29 Webster J, Thomas R, Foerster H J, et al. Geochemical evolution of halogen-enriched granite magmas and mineralizing fluids of the Zinnwald tin-tungsten mining district, Erzgebirge, Germany. *Miner Depos*, 2004, 39: 452—472
- 30 Haapala I, Lukkari S. Petrological and geochemical evolution of the Kymi stock, a topaz granite cupola within the Wiborg rapakivi batholith, Finland. *Lithos*, 2005, 80: 247—362
- 31 Christiansen E H, Haapala I, Hart G L. Are Cenozoic topaz rhyolites the erupted equivalents of Proterozoic rapakivi granites? Examples from the western United States and Finland. *Lithos*, 2007, 97: 219—246[DOI]

- 32 双燕. 湖南芙蓉锡多金属矿床成矿流体地球化学研究. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所. 2007
- 33 Hamilton D L, Henderon C M B. The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Silic Syn*, 1968, 832—838
- 34 Linnen R L, Pichavant M, Holtz F, et al. The effect of fO_2 on the solubility, diffusion and speciation of tin in haplogranitic melt at 850 and 2 kbar. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1579—1588[DOI]
- 35 Bhalla P, Holtz F, Linnen R L, et al. Solubility of cassiterite in evolved granitic melts: Effect of T, fO_2 and additional volatiles. *Lithos*, 2004, 80: 387—400[DOI]
- 36 Stemprok M. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas. *Miner Depos*, 1992, 25: 205—212[DOI]
- 37 Taylor J R, Wall V J. The behavior of tin in granitoid magmas. *Econ Geol*, 1992, 87: 403—420
- 38 Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granite by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 2000, 51: 507—513
- 39 Chou I M. 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, 1987. 61—99
- 40 Taylor J R, Wall V J, Pownceby M I. The calibration and application of accurate redox sensors. *Am Minera*, 1992, 77: 284—295
- 41 章邦桐. 花岗岩物理化学及铀成矿作用. 北京: 原子能出版社, 1992. 9—18
- 42 Williams T J, Candela P A, Piccoli P M. The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids; and experimental investigation at 1 kbar, 800 and 0.5 kbar, 850 . *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 121: 388—399[DOI]
- 43 Williams T J, Candela P A, Piccoli P M. Hydrogen-alkali exchange between silicate melts and two-phase aqueous mixtures: An experimental investigation. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 128: 114—126[DOI]
- 44 Frank M R, Candela P A, Piccoli P M. Alkali exchange equilibria between a silicate melt and coexisting magmatic volatile phase: An experimental study at 800 and 100 MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 1415—1427[DOI]
- 45 Webster J D, Holloway J R. Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H_2O and H_2O+CO_2 fluids: New implications for granitic differentiation and ore deposition. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 2091—2105[DOI]
- 46 Webster J D. Partitioning of F between H_2O and CO_2 fluids and topaz rhyolite melt. *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 104: 424—438[DOI]
- 47 Baker D R, Watson E B. Diffusion of major and trace elements in compositionally complex Cl- and F-bearing silicate melts. *J Non-Cryst Sol*, 1988, 102: 62—70[DOI]
- 48 Bailey J C. Fluorine in granitic rocks and melts: A review. *Chem Geol*, 1977, 19: 1—42[DOI]
- 49 Webster J D, Duffield W A. Extreme halogen abundances in tin-rich magma of the Taylor Creek Rhyolite, New Mexico. *Econ Geol*, 1994, 89: 840—850[DOI]
- 50 Webster J D, Thomas R, Rhede D, et al. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2589—2640[DOI]
- 51 Thomas R, Klemm W. Microthermometric study of silicate melt inclusions in Variscan Granites from SE Germany: Volatile contents and entrapment conditions. *J Petrol*, 1997, 38: 1753—1765[DOI]
- 52 Thomas R, Webster J D, Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 139: 394—401[DOI]
- 53 Thomas R, Forester H J, Rickers K, et al. Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly evolved tin-granite magmas: a melt/fluid-inclusion study. *Contrib Mineral Petrol*, 2005, 148: 582—601[DOI]
- 54 Mysen B O, Cody G D, Smith A. Solubility mechanisms of fluorine in peralkaline and meta-aluminous silicate glasses and in melts to magmatic temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 2745—2769[DOI]
- 55 Schaller T, Dingwell D B, Keppler H, et al. Fluorine in silicate glasses: A multinuclear nuclear magnetic resonance study. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 701—707[DOI]
- 56 熊小林, 赵振华, 朱金初, 等. 钠长花岗岩- H_2O -HF 体系中流体/熔体间氟的分配系数研究. *地球化学*, 1998, 27: 67—73
- 57 Villemant B, Boudon G. H_2O and halogen (F, Cl, Br) behaviour during shallow magma degassing processes. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 168: 271—286[DOI]
- 58 胡晓燕, 尚林波, 毕献武, 等. 锡在花岗质硅酸盐熔体和流体间分配行为的初步实验研究. *第八届全国矿床会议论文集*, 2006. 164—166
- 59 Malinin S D, Kravchuk I F, Delbove F. Chloride distribution between phases in hydrated and dry chloride-aluminosilicate melt systems as a function of phase composition. *Geochem Int*, 1989, 26: 32—38
- 60 Metrich N, Rutherford M J. Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 607—616[DOI]

- 61 Webster J D. Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing. *J Petrol*, 1997, 38: 1793—1807[DOI]
- 62 Lowenstern J B. Applications of silicate melt inclusions to the study of magmatic volatiles. In: Thompson. J F H, ed. *Magma, Fluids and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course, 1995, 23: 71—79
- 63 Signorelli S, Carroll M R. Solubility and fluid-melt partitioning of Cl in hydrous phonolitic melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2851—2862[DOI]
- 64 Webster J D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effect of melt composition at 2 kbar and 800 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 678—687
- 65 Bureau H, Keppler H, Metrich N. Volcanic degassing of bromine and iodine: Experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 183: 51—60[DOI]
- 66 Mathez E A, Webster J D. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 1275—1286[DOI]
- 67 Farges F, Linnen R L, Brown G E Jr. Redox and speciation of tin in hydrous silicate glasses: A comparison with Ta, Mo and W. *Can Mineral*, 2006, 44: 795—810[DOI]
- 68 Linnen R L, Pichavant M, Holts F. The combined effect of f_{O_2} and melt composition on SnO_2 solubility and tin diffusion in haplogranitic melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 4965—4976[DOI]
- 69 Audétat A, Gunther D, Heinrich C A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia). *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3373—3393[DOI]
- 70 Bray E A. Geology of the Silsilah ring complex, and associated tin mineralization, Kingdom of Saudi Arabia—A synopsis. *Am Mineral*, 1985, 70: 1075—1086
- 71 毕承思, 沈湘元, 徐庆生, 等. 新疆贝勒库都克锡矿带含锡花岗岩地质特征. *岩石矿物学杂志*, 1993, 12: 213—223
- 72 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岩与锡矿. *有色金属矿产与勘查*, 1997, 6: 129—135
- 73 Jackson K J, Helgeson H C. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49: 1—22[DOI]
- 74 Kovalenko N I, Ryzhenko B N, Barsukov V L, et al. The solubility of cassiterite in HCl and HCl+NaCl (KCl) solutions at 500 °C and 1000 atm under fixed redox conditions. *Geochem Int*, 1986, 23: 1—16
- 75 Wilson G A, Eugster H P. Cassiterite solubility and tin speciation in super critical chloride solutions. In: Spencer R J, Chou I M, ed. *Fluid-mineral Interactions: A tribute to H.P. Eugster*. The Geochemical Society, Special Publication, 1990, 2: 179—195
- 76 Duc-Tin Q, Audétat A, Keppler H. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700 °C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3323—3335[DOI]
- 77 Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd ed. New York: John Wiley and sons, 1997. 435—469
- 78 Dolejš D, Baker D R. Thermodynamic analysis of the system $Na_2O-K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-F_2O$ -1: Stability of fluorine-bearing minerals in felsic igneous suites. *Contrib Mineral Petrol*, 2004, 146: 762—778[DOI]
- 79 Lukkari S, Holtz F. Phase relations of a F-enriched peraluminous granite: An experimental study of the Kymi topaz granite stock, southern Finland. *Contrib Mineral Petrol*, 2007, 153: 273—288[DOI]