

文章编号: 1001-8166(2007)03-0281-09

# 锡在花岗质熔体和流体中的性质及分配行为研究进展

胡晓燕<sup>1,2</sup>, 毕献武<sup>1</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 尚林波<sup>1</sup>, 樊文苓<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 元素在流/熔体间的交换、分配过程是岩浆热液矿床形成的重要环节, 作为与岩浆活动有密切成因联系的典型矿种之一, 锡在花岗质熔体和流体中的存在形式、分配行为及其影响因素是认识其成矿机理的关键。锡在花岗质熔体和流体中的分配特征不仅受温度、压力、氧逸度等条件的制约, 流体组成和熔体的 NBO/T(非桥氧键/桥氧键)、碱含量、AK/Al(总碱与铝含量比)也是制约锡分配行为的重要因素; 挥发分 F、Cl 对锡在流体、熔体中的地球化学行为影响尤为明显。

**关键词:** 锡; 花岗质熔体; 流体; 分配行为

**中图分类号:** P618.44 **文献标识码:** A

花岗岩不仅是锡成矿的重要物源之一, 并且也是重要的锡成矿场所之一<sup>[1]</sup>。包裹体地球化学研究和相关的实验结果表明: 元素在流体和熔体间的交换、分配过程是岩浆热液矿床形成的重要环节<sup>[2-6]</sup>。因此, 弄清锡在流体和硅酸盐熔体中的存在形式、分配行为及其影响因素是认识其成矿机理的关键。

Keppeler 王玉荣、彭省临等对锡的分配行为开展了实验研究工作<sup>[7-10]</sup>, 这些实验研究侧重于通过改变流体组成来观察锡的分配行为, 研究结果认为改变流体组成将影响锡在流熔体间的分配行为, 流体相中氯含量增高有利于锡分配进入流体相。有关熔体组成变化对元素在两相(固相和熔体相或液相和熔体相)间的分配行为实验研究表明, 熔体组成对 Fe、Mn、Mg、Mo、Cu、Pb、Zn 等元素的分配行为有明显的影 响, 当熔体的 NBO/T 碱含量和 AK/Al 增大时, 以上元素在固相和熔体相或液相和熔体相间的分配系数都有变小的趋势<sup>[11-16]</sup>。目前不同熔体

组分对锡的分配行为的影响尚处于探索阶段。本文拟通过总结、归纳锡在流熔体中的性质及其在两相间分配的地球化学行为, 进一步探讨不同的流、熔体组成对锡在流体和花岗质熔体间分配行为可能产生的影响。

## 1 锡在流体中的性质

配合物是成矿元素在流体中存在的主要形式, 元素在流体中的溶解、迁移和沉淀行为主要决定于它所形成配合物的种类及性质<sup>[17]</sup>。锡可与热液中不同的配位体形成多种配合物, 常见的配位体有 OH<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HS<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等<sup>[18-23]</sup>。溶液中锡配合物的稳定性除受约于元素锡本身性质外, 主要受热液体系(温度、压力、氧逸度、溶液 pH 值及配位体种类和浓度等因素)的影响。

### 1.1 影响溶液中锡配合物稳定性的因素

#### 1.1.1 温度、压力

随着温度升高溶液中金属阳离子主要以低价态

收稿日期: 2006-06-27 修回日期: 2007-01-11

\* 基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目“中国南方大陆岩石拉张与成矿作用”(编号: KZCX3-SW-125); 国家自然科学基金项目“富碱侵入岩的 As、Cu、Sn 成矿专属性研究”(编号: 40373020); 中国科学院“西部之光”项目“富碱侵入岩与铜、金、锡成矿关系研究”共同资助。

作者简介: 胡晓燕(1974-), 女, 贵州平坝人, 博士生, 从事实验地球化学、矿床地球化学研究。E-mail: huxiaoyan@mails.gucas.ac.cn

电中性的络合物存在<sup>[24]</sup>。温度升高时溶剂水的介电常数降低<sup>[25]</sup>,高温下静电作用增强,对于多数盐和电解质,离子缔合程度增加,从而增加了配合物的稳定性<sup>[24,26]</sup>。当温度升高时锡配合物的稳定性增大,利于锡的溶解迁移。温度为 300~500℃范围内的  $\text{SnO}_2\text{-CHCl}_2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SnO}_2\text{-C-NaClH}_2\text{O}$  两体系中,锡石的溶解度随温度的升高而增大; 0.1 mol/L HCl 溶液中,当  $T \geq 300^\circ\text{C}$  时,溶解度  $S = 6.668T - 2423.7$  (单位为  $10^{-6}$ )<sup>[27]</sup>。在温度 250~400℃,压力  $0.6 \times 10^8 \text{ Pa}$  条件下,锡石在 KF 溶液中的溶解度实验证实随温度的升高锡的溶解度增大; 锡石的溶解度由 250℃ 时的  $0.87 \times 10^{-6}$  增大到 400℃ 时的  $4.43 \times 10^{-6}$ <sup>[20]</sup>。此外,在  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{AgAgCl}$  缓冲体系中,锡以  $\text{Sn}^{2+}$  存在液相中,当压力为  $2 \times 10^8 \text{ Pa}$  时,  $\text{SnO}_2$  的溶解度随温度的升高迅速地从 300℃ 时  $480 \times 10^{-6}$  升到 700℃ 时的  $4.208 \times 10^{-6}$ , 并存在很好的线性关系:  $\lg S_{\text{Sn}^{2+}} = -2.225.6 + 9.2 \times 10^{-4} (T/^\circ\text{C})$ <sup>[28]</sup>。此外,有关锡在气相溶解度的实验研究表明锡可与氯形成  $\text{SnOCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$  在气相中迁移,  $\text{SnOCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$  的水合数随温度的升高而降低,锡在气相中的溶解度随气相中的水蒸气压和盐酸逸度 ( $f_{\text{HCl}}$ ) 的增大而增大<sup>[29]</sup>。

### 1.1.2 氧逸度及溶液 pH 值

锡有两种价态:  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  的有效离子半径为:  $0.93 \times 10^{-10} \text{ m}$ ;  $\text{Sn}^{4+}$  的有效离子半径为:  $0.69 \times 10^{-10} \text{ m}$ <sup>[22]</sup>。锡的价态主要受氧逸度的控制, Kenner 等<sup>[30]</sup> 根据  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  的热力学参数进行计算的结果表明: 在常温常压低氧逸度 ( $\text{NNQ-FMQ}$ ) 条件下,水溶液中的锡主要为  $\text{Sn}^{2+}$ 。实验证实当  $\log f_{\text{O}_2}$  介于  $-24 \sim -20$  之间时,溶液中的锡以  $\text{Sn}^{2+}$  为主,在  $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$  氧缓冲对条件下溶液中主要为  $\text{Sn}^{4+}$ <sup>[31]</sup>。当温度为 300℃,压力  $6 \times 10^6 \text{ Pa}$  时,在加碳的还原条件下 0.1 mol/L HCl 溶液中锡石的溶解度可达  $1.397 \times 10^{-6}$ , 是同类实验 (未加还原剂) 锡石溶解度的 300 倍<sup>[27]</sup>, 表明处于还原态下的  $\text{Sn}^{2+}$  与 Cl 形成的配合物的稳定性大,因此锡在还原条件下溶解度增大。

溶液的 pH 越小越有利于锡石的还原溶解<sup>[27,30]</sup>。这是由于锡石的还原电位与介质氢离子浓度有关,随介质酸度的升高,锡石的还原电位增大,其还原反应的自由能变化值降低,锡石的还原反应相对更容易发生。如  $\text{SnO}_2$  在 HCl/HF 溶液中的溶解度比在相同浓度的  $\text{NaCl}/\text{NaF}$  溶液中的溶解度高 1~2 个数量级<sup>[28]</sup>。

此外,溶液的 pH 值控制了溶液中  $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}^+$  的相对活度,从而改变了锡的存在形式。如常温常压下 25℃ 的纯水溶液中  $\text{SnO}$  溶解明显受 pH 控制,当  $\text{pH} < 4$  时溶液中以  $\text{Sn}^{2+}$  为主,  $4 < \text{pH} < 10$  时  $\text{Sn}(\text{OH})_2^0$  为主,  $\text{pH} > 10$  时  $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$  为主<sup>[23]</sup>。在酸性含氟、氯溶液中锡易与 Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 形成相应的配合物; 溶液 pH 值增加时  $\text{OH}^-$  活度增加, Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 配位离子可不同程度地被  $\text{OH}^-$  替换<sup>[28,30]</sup>。温度介于 250~350℃ 时,在 pH 值大于 4 的弱酸性-碱性溶液中,锡主要以羟基配合物的形式存在,例如在温度为 300℃、 $\text{NaNO}_3$  条件下的  $\text{NaCl}$  溶液中,当 pH 值小于 4 时,溶液中的锡以氯的配合物形式存在; 在弱酸性到碱性溶液中,即使在  $\text{NaCl}$  质量百分含量为 3% 的溶液中,溶液中锡主要还是以羟基配合物为主<sup>[23,30]</sup>。由于锡羟基配合物的稳定性远小于锡与氯、氟形成的配合物的稳定性,当溶液 pH 值增大时锡的溶解度会减小<sup>[30]</sup>。

### 1.2 流体组成对锡配合物稳定性的影响

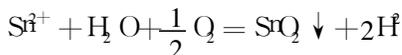
在纯水溶液中锡主要以锡羟基络合物的形式存在。常压条件下,当水溶液的 pH 值介于 1.1~7.8 时,低温条件下  $\text{Sn}(\text{OH})_n^{4-n}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) 是水溶液中锡的主要存在形式; 当温度高于 300℃ 时,锡在水溶液中主要以  $\text{Sn}(\text{OH})_n^{2-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) 的形式存在<sup>[30]</sup>; 在温度为 500℃,压力为  $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ , pH 值介于 7.76~10.19 的条件下,溶液中以  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  为主<sup>[32]</sup>。锡羟基配合物的稳定性远小于锡氯配合物和锡氟配合物的稳定性,温度小于 350℃ 的中酸性水溶液中锡的溶解度小于  $5 \times 10^{-6}$ <sup>[30]</sup>。

溶液中有氟、氯存在的条件下, Sn 易与 Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 形成相应的络合物。根据 Lewis 酸碱分类,  $\text{Sn}^{2+}$  是比  $\text{Sn}^{4+}$  软的酸, Cl<sup>-</sup> 是比 F<sup>-</sup> 和  $\text{OH}^-$  软的碱,依据硬酸和硬碱、软酸和软碱易形成稳定配合物的原理,  $\text{Sn}^{2+}$  能够与 Cl<sup>-</sup> 形成更为稳定的配合物。常温下  $\text{Sn}^{2+}$  与 Cl<sup>-</sup> 形成的主要配合物的稳定常数介于 10 到 50 之间,比  $\text{Sn}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  形成的主要配合物的稳定常数大 2 个数量级,可见  $\text{SnCl}_n^{2-n}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) 配合物的形式相当稳定<sup>[30]</sup>。低温条件下在含氯 0.5~2.5 mol/L 的溶液中,锡主要以  $\text{SnCl}_2^0$ 、 $\text{SnCl}_3^-$ 、 $\text{SnCl}_4^{2-}$  形式存在<sup>[33]</sup>。在高温 ( $T > 300^\circ\text{C}$ )、酸性 ( $\text{pH} < 4$ ) 的还原环境中,  $\text{Sn}^{2+}$  比  $\text{Sn}^{4+}$  稳定<sup>[28,30,34]</sup>。当压力为  $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ , 温度介于 300~700℃ 时,  $\text{SnO}_2$  在 HCl 溶液中主要以  $\text{SnCl}_2^0$ 、 $\text{SnCl}_3^-$  配合物存在, 700℃ 时主要的配合物以  $\text{SnCl}_2^0$  为主<sup>[34~35]</sup>。当溶液中存在

$K^+$ 、 $Na^+$  等阳离子时, 在高温高压条件下  $K^+$ 、 $Na^+$  可与锡氧络阴离子形成稳定的盐; 在压力为  $2 \times 10^8$  Pa 温度介于  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  时锡在岩浆热液中主要以  $NaSnCl_3$ 、 $KSnCl_3$  形式存在<sup>[35]</sup>。锡在流体中的溶解度与溶液中氯含量成正比, 高温酸性的富氯流体有利于锡在流体相中富集迁移<sup>[27, 28, 34, 36]</sup>。 $Si^{4+}$  与  $Sn^{2+}$  相比, 离子半径较小, 接受电子对的能力较强, 易与 F 和 OH 形成氟羟基配合物, 氟羟基配合物  $Sn(OH)_4 F_2^-$  是  $Sn^{2+}$  在含氟热液中存在的主要形式, 溶液中 F 含量的增加利于锡的溶解迁移<sup>[20]</sup>, 但在同样温压条件下锡在 HF 溶液中的溶解度比在相同浓度 HCl 溶液中的溶解度高 100 倍, 锡在高温还原条件下的成矿溶液中主要还是与 Cl 形成配合物溶解迁移<sup>[20, 24, 27]</sup>。

### 1.3 锡的迁移及沉淀

在成矿热液中锡主要以  $Sn^{2+}$  与 Cl 形成配合物在高温条件下搬运迁移<sup>[31]</sup>,  $SnO_2$  的沉淀主要由温度的降低、主要配合离子种类的改变及其浓度的减小、pH 值和  $f_{O_2}$  的升高造成<sup>[35, 37~40]</sup>。当温度降低时, 配合物的稳定性减小, 锡在溶液中的溶解度变小, 可使锡沉淀析出。当有外来流体加入时, 含锡热液中配合离子 Cl 浓度减小, 并发生不同程度的配合离子的替换, 所形成的新的配合物稳定性减小而发生锡的沉淀。根据平衡反应<sup>[22]</sup>:



可见 pH 值和氧逸度的升高均可使  $Sn^{2+}$  转变为  $Sn^{4+}$ , 由于  $Sn^{4+}$  与 Cl、OH 配合物稳性的下降使锡以  $SnO_2$  的形式沉淀出来<sup>[18]</sup>。

## 2 硅酸盐熔体中锡的性质

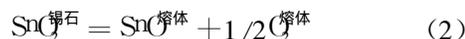
在熔体中锡的溶解度、活动性等地球化学性质取决于其所处结构位置及价态并受到温度、压力、氧逸度、熔体组成等因素的影响<sup>[40~44]</sup>。

### 2.1 锡在硅酸盐中的存在形式

由于硅、铝离子是组成硅酸盐熔体结构网络的主要成分, 并决定了熔体结构的特点, 称之为成网离子 (Network former),  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等较大的阳离子也是熔体的主要组成成分, 虽然不直接参与形成硅酸盐熔体的网络, 但它们的存在可以影响甚至改变熔体的结构, 称之为变网离子<sup>[45]</sup>。由于  $Sn^{4+}$  的  $Z/R$  ( $Z$  表示电荷数、 $R$  指离子半径) 比大, 获取电子的能力强, 花岗质熔体中的  $Sn^{4+}$  几乎总是处于八面体配位, 显示成网离子的特征;  $Sn^{2+}$  在

花岗质玻璃中则以畸变矩形锥形形式配位, 为变网离子<sup>[40, 42, 46]</sup>。

Linner<sup>[41]</sup> 认为  $SnO_2$  在硅酸盐熔体中的溶解可以下列两种方式进行:



当温度为  $800 \sim 850^\circ\text{C}$ ,  $p_{O_2}$  在  $-16.56 \sim -9.90$  的范围内时, 在硅酸盐熔体中同时存在两种价态的锡  $Sn^{4+}$ 、 $Sn^{2+}$ ; 在相对氧化条件下以  $Sn^{4+}$  为主, 锡主要以 (1) 方式溶解于熔体中; 在相对还原条件下以  $Sn^{2+}$  为主, 锡的溶解方式以 (2) 式为主<sup>[40, 42]</sup>。

### 2.2 温度、压力、氧逸度对硅酸盐中 $SnO_2$ 溶解度的影响

$SnO_2$  在硅酸盐熔体中的溶解度随着温度、压力的升高逐步增大, 但压力对其溶解度的影响不及温度明显<sup>[40]</sup>。Stempok 的实验研究<sup>[42]</sup> 表明, 在  $750^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  的花岗岩熔体中  $SnO_2$  的溶解度不低于  $1000 \times 10^{-6}$ , 熔体中  $SnO_2$  的浓度 ( $\times 10^{-6}$ ) 与温度 (K) 之间的函数关系:

$$\lg [SnO_2] = 2.4 - 2.94 \times 1000/T$$

$SnO_2$  的溶解度随氧逸度的升高而降低, 还原条件下熔体中  $SnO_2$  的溶解度增大<sup>[40~42]</sup>。Linner 等对恒温恒压条件下水饱和和人造花岗岩熔体中锡石溶解度与  $f_{O_2}$  之间的关系开展了实验研究。实验结果表明, 在  $850^\circ\text{C}$ 、 $2 \times 10^8$  Pa 条件下, 还原环境中  $SnO_2$  溶解度高达 %; 而在氧化条件下  $SnO_2$  溶解较少, 只有几百个 ppm ( $\times 10^{-6}$ )。这表明在还原条件下  $Sn^{2+}$  与熔体非桥氧的结合比  $Sn^{4+}$  取代成网离子与桥氧结合相对要容易些<sup>[40, 42, 47]</sup>。

### 2.3 熔体组成对 $SnO_2$ 在硅酸盐中的溶解度的影响

熔体中与成网离子联结的氧称为桥氧 (T) 而与变网离子联结的氧为非桥氧 (NBO)。NBO/T 比值是熔体聚合程度特征参数, 它与熔体的粘度、密度等性质有着密切的关系<sup>[48]</sup>。当 NBO/T 增大时熔体的聚合度变小、粘性减小、扩散系数和密度增大, NBO/T 还与  $\lg f_{O_2}$  呈反消长关系<sup>[49]</sup>。当熔体 NBO/T 增大时  $f_{O_2}$  变小使熔体  $Sn^{2+}$  相对增多, 同时熔体提供更多的 NBO 利于  $Sn^{2+}$  溶解于熔体。

化学组成不同的硅酸盐熔体的结构有明显的差异, 熔体中金属阳离子 ( $Na^+$ 、 $K^+$  等) 和挥发分 F、Cl 含量的增加, 使熔体中 NBO/T 的含量增大, 熔体的聚合度减小<sup>[50]</sup>。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<sup>[51]</sup>。F<sup>-</sup>主要破坏熔体网络中的桥氧键,而Cl<sup>-</sup>主要与变网离子形成盐类<sup>[52]</sup>。此外,熔体中主要的成网离子Al<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>形成的桥氧键是不完全相同的;具有相同NBO/T熔体中随着Al/(Al+Si)比值的增大,熔体结构更为紧密,并且其粘度随压力增大表现为明显增大的趋势<sup>[53]</sup>。实验表明,在 $10 \times 10^8$  Pa、800°C条件下,F质量百分含量为1.5%、H<sub>2</sub>O质量百分含量为6%的准铝质或过铝质硅酸盐熔体的粘度是过碱质硅酸盐熔体的粘度的5~6倍<sup>[54]</sup>。而熔体聚合度的减小、熔体粘性降低,在一定程度上可增大元素在熔体中扩散性能,从而使成矿元素在熔体中的溶解度增大。

熔体组成对SrO<sub>2</sub>在花岗质熔体中的溶解度有着明显的控制作用<sup>[40 41-43 55]</sup>。熔体中不同的碱、铝质含量变化对锡的溶解度有明显影响,SrO<sub>2</sub>的溶解度在亚铝质熔体中最低,在过碱性熔体中随碱含量的增加显著升高<sup>[41 43 55]</sup>;随着熔体Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O比值的增大熔体中锡的溶解度具有增大的趋势,这可能由于Sr<sup>2+</sup>离子半径( $0.93 \times 10^{-10}$  m)与Na<sup>+</sup>的离子半径( $0.95 \times 10^{-10}$  m)相近,利于熔体中M-O-Si(M为Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>等变网离子)中的Na<sup>+</sup>被Sr<sup>2+</sup>取代所致<sup>[40]</sup>。

此外,在fO<sub>2</sub>条件下温度介于700~800°C时,在过铝质花岗岩熔体中挥发分F、Cl含量的增加均可使SrO<sub>2</sub>的溶解度随温度的上升而明显增加:熔体中F含量从0增加到1.12%时,熔体中SrO<sub>2</sub>的溶解度从0.32%增长到1.20%;当熔体中Cl含量从0增加到0.37%时,熔体中SrO<sub>2</sub>的溶解度从0.068%增长到0.61%<sup>[43]</sup>。由此可见,SrO<sub>2</sub>在过铝质花岗岩熔体中的溶解度明显受到熔体中F、Cl浓度的控制,含F、Cl高的熔体有利于锡在熔体中富集。

#### 2.4 锡在硅酸盐熔体中的迁移和沉淀

在高温和还原条件下,富含F、Cl等挥发分的富碱的硅酸盐熔体有利于锡的溶解和扩散迁移,并随着岩浆的演化锡在熔体中逐步富集。富集锡的熔体由于压力减小(熔体中挥发性组分逃逸)、温度降低、氧逸度升高等原因会导致锡在熔体中的饱和溶解度降低从而以SrO<sub>2</sub>为主的形式直接从熔体中析出<sup>[40-43 55]</sup>。实验研究表明:在花岗岩-HF-H<sub>2</sub>O体系中,温度在800~650°C时,随着温度的降低和时间的加长,熔体中SrO<sub>2</sub>含量降低,进而结晶出锡石,证实了在岩浆条件下可以形成锡石,为斑岩型锡

矿的成因和花岗岩型锡矿中浸染状锡石的形成提供了理论依据<sup>[43]</sup>。

### 3 锡在流体和硅酸盐熔体间的分配

锡的分配系数 $D_{Sn}^{V/L}$ 指在一定的温度、压力条件下,锡在稳定共存的流体相(V)及花岗质熔体(L)中的浓度比,此时锡在两相中的化学势相等。根据能斯特分配定律,元素在熔流体间的分配系数受到温度、压力、体系成分的影响;温度升高可使分配系数升高,而压力升高则使分配系数下降,即温度和压力对分配系数的影响是相反的<sup>[56]</sup>。大量的实验研究表明,成矿元素在流体和花岗质硅酸盐熔体间的分配行为除受温压、氧逸度等物化条件的制约外,流体介质是影响元素在两相间分配行为的主要因素<sup>[4 7 8]</sup>,熔体组成对元素的分配行为也有着明显的影响<sup>[11-15 57]</sup>。锡在流体-熔体间的分配行为与其在流体、熔体中的性质是密不可分的,流体、熔体组成及其中F、Cl等挥发分的含量对锡在两相间的分配有明显影响<sup>[7-10 28 58-60]</sup>。

#### 3.1 流体介质对锡在流体-熔体间分配行为的影响

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<sup>[17 61]</sup>。流体介质中络阴离子(主要为Cl<sup>-</sup>)活度的增加,有利于锡分配到流体相中。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Sr<sup>2+</sup>易与Cl<sup>-</sup>形成稳定的配合物,而锡与其它络阴离子的配合物的稳定性都较差。因此,当温压及熔体组成不变时,在还原条件下酸性介质中Cl<sup>-</sup>的存在及其活度的增加会使锡的分配系数增大。前人有关锡的分配实验侧重于改变流体介质来观测锡的分配行为<sup>[7-10]</sup>。当温度在750~850°C,压力为 $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^8$  Pa条件下,在不同的流体介质(HCl-HF-NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O)体系中, $D_{Sn}^{V/L}$ 值介于0.008~0.47之间;含Cl流体中的 $D_{Sn}^{V/L}$ 明显比纯水作为流体介质的 $D_{Sn}^{V/L}$ 值大一个数量级;流体介质中F浓度的变化对Sn的分配无明显影响,而介质中H<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>浓度的增加可使Sn在流熔体间的分配系数增大<sup>[7 8 28 40]</sup>,在温度850°C,压力 $4 \times 10^8$  Pa、 $f_2 = 2.1 \times 10^{-13}$ 条件下, $D_{Sn}^{V/L}$ 近似与Cl<sup>-</sup>平方成正比,流体中Cl<sup>-</sup>主要与Sr<sup>2+</sup>形成 $Sr_n(OH)_n Cl_{2-n}^{2-n}$ (n=0, 1, 2, 3, 4)配合物存<sup>[7]</sup>。

#### 3.2 熔体NBO/T和Si/Al/Na/K组分对锡在流体-熔体间分配行为的影响

花岗质硅酸盐熔体的结构是影响成矿元素分配

行为的因素之一, 在一定的温压条件下熔体结构主要取决于熔体成分, 熔体  $NBO/T$  值对熔体中微量元素的分配行为有着明显的影响。实验研究表明, 随着熔体  $NBO/T$  值的升高  $Fe\ Mn\ Mg\ K\ Zn\ Mo$  倾向于分配进入熔体相中, 相应元素的分配系数  $D_i (D_i = C_i^{固相} / C_i^{熔体相})$  变小<sup>[11~14]</sup>;  $U\ Ra\ Be$ <sup>[6]</sup> 在  $800^\circ C$ 、 $3 \times 10^8 Pa$  的条件下, 测定了  $Pb\ Zn$  在过铝质和过碱质花岗岩体系中的熔/流体分配系数, 在过铝体系中  $D_{Pb}^{V/L} = 2.26 \times (m_{Cl}^V)^2$ 、 $D_{Zn}^{V/L} = 9.40 \times (m_{Cl}^V)^2$ , 然而在过碱体系中  $Pb\ Zn$  在流熔体间的分配系数明显减小:  $D_{Pb}^{V/L} = 0.0474 \times (m_{Cl}^V)^2$ 、 $D_{Zn}^{V/L} = 0.0833 \times (m_{Cl}^V)^2$  ( $m_{Cl}^V$  为液相中  $Cl$  浓度, 单位为:  $mol/kg$ )。实验证明  $D_{Cl}^{V/L}$  也随着熔体  $(Na+K)/A$  摩尔比、 $(Na+K)$  质量百分含量的增大而减小<sup>[15]</sup>。根据锡在花岗质熔体中的性质, 初步推断花岗质熔体的  $NBO/T$  值、碱铝比、碱含量应对锡在流/熔体间的分配有类似的影响。在温压、流体介质不变的前提下, 花岗质熔体中碱质组分的增加可使熔体  $NBO/T$  值增大, 锡的分配系数减小; 而当花岗质熔体中硅、铝含量增加时, 熔体聚合度增加、 $NBO/T$  值变小, 可能会导致锡的分配系数增大。

由于  $Na^+$  离子半径 ( $0.97 \times 10^{-10} m$ ) 比  $K^+$  离子半径 ( $1.33 \times 10^{-10} m$ ) 小, 其电负性比  $K^+$  大<sup>[61]</sup>, 在硅酸盐熔体中  $Na-O$  键的键分离能小于  $K-O$  键的键分离能,  $Na^+$  的活动性大于  $K^+$  的活动性<sup>[45]</sup>, 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<sup>[62]</sup>; 又因  $Si^{4+}$  离子半径与  $Na^+$  的离子半径相近, 这有利于  $Si^{4+}$  和  $Na^+$  间的替换; 因此熔体中钠含量的增加利于增大锡在熔体中的含量<sup>[42]</sup>。此外, 在温度为  $800^\circ C$ 、压力  $2 \times 10^8 Pa$  条件下, 当熔体中  $(Na+K)/A = 1.82$  时,  $D_{Cl}^{V/L}$  降至 20 随着  $Na/K$  值的增大;  $D_{Cl}^{V/L}$  明显减小<sup>[63, 62]</sup>; 熔中  $(Na+K)/Al$ 、 $Na/K$  增大利于  $Cl$  进入熔体相中, 熔体中  $Cl$  含量的增加可使锡在熔体中溶解度增大。因此, 在温压、流体介质不变的前提下, 熔体中  $Na/K$  增大可能会使  $D_{Sn}^{V/L}$  值减小, 由  $Na/K$  引起的  $D_{Sn}^{V/L}$  的变化可能不及熔体中  $NBO/T$  的影响明显。

目前, 不同熔体组成对  $Sn$  在花岗质熔体和流体间分配行为的实验研究是零星的, 积累的资料十分有限。在温度为  $850^\circ C$ 、压力为  $1.5 \times 10^8 Pa$  条件下的分配实验<sup>[9]</sup> 表明, 在  $SiO_2$  和  $K_2O$  含量相对偏高、基性组分相对偏低的花岗质熔体——含  $NaCl$  流体

体系中, 锡的分配系数均高于在  $SiO_2$  和  $K_2O$  含量相对偏低而基性组分含量相对偏高的类似体系中的相应值 (表 1~2)。

表 1 实验中固相初始物化学组成 (质量百分含量)<sup>[9]</sup>  
Table 1 Contents of the start materials in those experiments (wt%)

系列	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$CaO\ MgO\ FeO\ MnO$ 等组分的含量	$Sn$
I	66.31	15.21	3.19	2.88	9.58	0.50
II	73.10	13.56	4.84	3.07	4.93	0.13

表 2 在  $850^\circ C$ 、 $150 MPa$  条件下 I、II 系列实验结果<sup>[9]</sup>  
Table 2 The results of those experiments of I、II in the condition of  $850^\circ C$  and  $150 MPa$

液相	$NaCl (mol/L)$	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
I	$D_{Sn}^{V/L}$	0.018	0.014	0.015	0.034	0.016
II	$D_{Sn}^{V/L}$	0.055	0.072	0.149	0.123	0.112

### 3.3 熔体中挥发分 F、C 的影响

挥发分  $F、C$  在岩浆演化成矿过程起着重要的作用, 是重要的矿化剂<sup>[65]</sup>。在硅酸盐熔体中  $F$  能直接与成矿元素形成络合物; 当熔体中  $F$  含量增大时,  $F$  还能与  $A$  结合形成  $AF_3$  使熔体与  $A$  结合的桥氧得到释放从而产生更多的  $NBO$ <sup>[58, 66]</sup>。 $F$  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, 含氟熔体最重要的特征是具有低的液-固相线温度、低粘度、高的组分扩散率<sup>[8, 67, 68]</sup>。熔体中  $F$  含量的增加可使锡在熔体中的溶解度增大<sup>[43]</sup>, 可见熔体中  $F$  含量的增加有利于锡分配进入熔体相中。

与  $F$  的分配行为相反,  $C$  易于分配进入流体相中,  $C$  的分配系数最高可达 117<sup>[63]</sup>。在岩浆热液中锡主要与氯形成相应的络合物搬运迁移, 流体相中氯的含量是影响锡分配进入流体相中的关键因素; 当熔体中  $F$  含量和熔体的  $(Al+Na+Ca+Mg)/Si$  比值降低及体系中  $C$  和水活度的增大时,  $D_{Cl}^{V/L}$  增大, 利于  $C$  携带  $Sn$  分配进入流体相中<sup>[60, 69, 70]</sup>。

## 4 结 语

综上所述,  $Sn$  在花岗质熔体及共存流体相间的分配行为除受温压等物理条件控制外, 流体成份及性质和花岗质熔体组成是影响锡在两相间分配的两个重要因素。流体的氧逸度、 $PH$  值降低和络阴离子  $Cl$  浓度的增大有利于锡分配进入流体相。熔体

NBO/T 碱质含量和 F 含量增大时锡更倾向于分配进入熔体相中, 并可在熔体相中富集; 当熔体中 F 含量和熔体的  $(Al+Na+Ca+Mg)/Si$  AK/A 比值降低及体系中 Cl 和水活度的增大时才利于 Sn 分配进入流体相中。

已有的锡的分配实验温压条件局限于 750 ~ 850°C,  $1 \times 10^8 \sim 4 \times 10^8$  Pa; 而许多与锡矿有关的花岗岩富含  $F^{72-81, 82}$ , 相应其液相线低, 那不同温度及压力条件以及在此条件下熔体组分及挥发份 F/Cl 对锡分配的影响如何? 这些影响因素在岩浆演化过程中哪种条件下哪些因素有利于锡成矿, 或在岩浆演化的不同阶段哪些因素起主导作用? 除 F/Cl 外, Li/B 等元素对锡分配行为有没有影响? 目前, 这些都是锡分配实验研究的空白区, 解答这些问题有利于更好地认识锡的成矿规律。

以往认为锡与钙碱性花岗岩有着密切的关系, 已有的有关锡的分配实验开展了过铝质花岗岩体系中不同流体相对锡的分配行为的实验研究<sup>[7-9, 10]</sup>。而近几年在国内外相继发现了一些具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, 如智利的科勒斯锡矿<sup>[71]</sup>, 我国的新疆贝勒库都克、萨惹什克、干梁子锡矿<sup>[72-74]</sup>; 湖南芙蓉超大型锡矿田等<sup>[75-79]</sup>。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 ( $K_2O + Na_2O > 8\%$ )<sup>[80]</sup>。已有的实验结论是否适用于富碱侵入岩体系? 熔体相中碱质组份组成的变化是否对锡在流熔体间的分配产生影响? 这些问题的存在制约了对富碱侵入岩与锡成矿关系的深入认识。因此, 系统地开展不同温度、压力及流体, 熔体组分变化对锡分配行为影响的实验研究有助于认识锡矿形成机制及成矿专属性、为丰富锡的成矿理论提供更多的实验依据。

#### 参考文献 (References):

[1] Xia Hongyuan, Liang Shuyi. The Genesis of Granitic Tin-Tungsten Rare Metal Ore Deposits in the South-east of China [M]. Beijing: Science Press, 1991 [夏宏远, 梁书艺. 华南钨锡稀有金属花岗岩矿床成因系列 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.]

[2] Audeat A, Günther D, Heinrich C A. Magmatic hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2000, 64 (19): 3 373-3 793.

[3] Eugster H P, Wilson G A. Transport and deposition of ore-forming elements in hydrothermal systems associated with granites [J] // *Halls C ed. High Heat Production Granite: Hydrothermal Circulation and Ore Genesis* 1985, 87-98.

[4] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1998, 63 (1) 117-1 131.

[5] Webster J D, DeVivo B. Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts: consequences of magma evolution and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius [J]. *American Mineralogist* 2002, 87, 1 046-1 061.

[6] Thomas R, Büster H J, Heinrich W. The behaviour of boron in a peraluminous granite-pegmatite system and associated hydrothermal solutions: A melt and fluid inclusion study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 2003, 144, 457-472.

[7] Wang Yurong, Hasehon T, Aruscavage P, et al. Experimental research on the partitioning coefficients of tin between fluids and granitic melts [J] // *Annual Report Institute of Geochemistry Academia Sinica, Guiyang, Guizhou People's Press*, 1986, 180-181 [王玉荣, Hasehon T, Aruscavage P 等. 锡在花岗岩熔体相及水热流体相中的分配实验研究 [J] // *中国科学院地球化学研究所年报*, 贵阳: 贵州人民出版社, 1986, 180-181.]

[8] Kerppler H, Wallie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, 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]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 1991, 109, 149-160.

[9] 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 [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.]

[10] Peng Shenglin, Chen Zilong, Chen Xu, et al. New evidence for the liquidation mineralization of W and Sn [J]. *Journal of Central South University Technology* 1995, 26 (2): 153-156 [彭省临, 陈子龙, 陈旭, 等. 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.]

[11] Kohr S C, Schofield P F. The implication of melt composition in controlling trace element behavior: An experimental study of Mn and Zn partitioning between forsterite and silicate melts [J]. *Chemical Geology* 1994, 117, 73-87.

[12] Kushiro, I, Mysen B Q. A possible effect of melt structure on the Mg/F<sup>2+</sup> partitioning between olivine and melt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002, 66 (12), 2 267-2 272.

[13] Muntiy V R, van Westrenen W, Fei Y. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores [J]. *Nature* 2003, 423, 163-165.

[14] Lowenstein J B, Mahood G A, Hervig R L, et al. The occurrence and distribution of Mo and molybdenite in unaltered peralkaline rhyolites from Pantelleria, Italy [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 1993, 114, 119-129.

[15] Tang Qunli. Experimental research on the partitioning coefficients of copper between silicate melts and liquid coexisting [J]. *Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences* 2003. [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]. 中国科学院地球化学研究所, 2003 ]
- [ 16] Urabe T. Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: An experimental study [ J]. *Economic Geology* 1985 80: 148-157.
- [ 17] Bames H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (3rd [ M]. New York: John Wiley and Sons, 1997: 435-469
- [ 18] Barsukov V L, Vobsov A G, Ryzhenko B N, et al. Calculated equilibria in the Sn-Cl-F-O-H-Na system and the thermodynamic parameters of tin compounds [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991 55: 1-11.
- [ 19] Vobsov A V, Ryzhenko B N, Sushchevskaya T M, et al. Simulation of redox potential and rock-water ratio effects on Sn-bearing systems at 300 °C [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991, 55: 124-130
- [ 20] Liu Yushan, Chen Shuang. Experimental research of tin solubility and transformation [ J]. *Acta Geologica Sinica* 1986 59(1): 78-87. [ 刘玉山, 陈淑卿. 锡石溶解度和锡迁移形式的实验研究 [ J]. *地质学报*, 1986 59(1): 78-87.]
- [ 21] Fan Wenling, Chen Zixun, Wang Shenyuan, et al. Experimental Calibration of Sn-SO<sub>2</sub> complexation in Hydrothermal Solutions [ J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry* 1997, 16(3): 159-162 [ 樊文苓, 陈紫新, 王声远, 等. 热液中二氧化硅与成矿元素锡络合作用的实验标定 [ J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1997, 16(3): 159-162.]
- [ 22] Chen Jun, et al. *Geochemistry of Tin* [ M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2000: 116-154. [ 陈骏, 等. 锡的地球化学 [ M]. 南京: 南京大学出版社, 2000: 116-154.]
- [ 23] Sebby F, Potin-Gautier M, Giffaut E, et al. A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001 65(18): 3 041-3 053.
- [ 24] Eugster H P. Minerals in hot water [ J]. *American Mineralogist* 1986 71: 655-673.
- [ 25] Helgeson H C, Kirkham D H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent [ J]. *American Journal of Science* 1974, 274 1 089-1 198
- [ 26] Helgeson H C. Prediction of the thermodynamic properties of electrolytes at high pressures and temperatures [ J]. *Physics and Chemistry of the Earth* 1981 13/14: 133-177
- [ 27] Chen Jun. Experiment on solubility of cassiterite in the presence of charcoal [ J]. *Geology Review* 1986 32(3): 287-294 [ 陈骏. 碳存在条件下锡石的溶解度实验 [ J]. *地质评论*, 1986 32(3): 287-294.]
- [ 28] Li Tongjin. Experimental studies of the solubility of cassiterite and the extraction of tin from granitic melts [ J]. *Chinese Journal of Geochemistry* 1989 8(1): 84-96.
- [ 29] Art A, Medisov A E, Williams Jones. An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperatures up to 350°C. Implications for tin ore formation [ J]. *Chemical Geology* 2005 217: 29-40.
- [ 30] Kenneth J Jackson, Harold C, et al. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin. I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1985 49(1): 1-22.
- [ 31] Barsukov V L, Durasova N A, Kovalenko N I, et al. Oxygen fugacity and tin behavior in metals and fluids [ J]. *Geology* 1987 38: 723-733.
- [ 32] Kovalenko N I, Ryzhenko B N, Dorofeyeva V A, et al. The stability of Sn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sn(OH)<sub>2</sub> F and Sn(OH)<sub>2</sub> Cl<sup>-</sup> at 500°C and 1 kbar [ J]. *Geochemistry International* 1992 29: 84-94
- [ 33] Sherman D M, Ragnarsdottir K V, Oelkers E H, et al. Speciation of tin (Sn<sup>2+</sup> and Sn<sup>4+</sup>) in aqueous Cl solutions from 25°C to 350°C: An in situ EXAFS study [ J]. *Chemical Geology* 2000 167: 169-176
- [ 34] Wilson G A, Eugster H P. Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions [ J]. // Spencer R J, Chou Ming, eds. *Fluid-mineral interactions*. Geochemical Society of Special Publishing 1990 2: 179-195
- [ 35] Miller B, Seward T M. Spectrophotometric determination of the stability of tin(II) chloride complexes in aqueous solution up to 300°C [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001 65(22): 4 187-4 199
- [ 36] Taylor J R, Wall V J. Cassiterite solubility. Tin speciation and transport in a magmatic aqueous phase [ J]. *Economic Geology* 1993 88: 437-460
- [ 37] Heinrich C A. The chemistry of hydrothermal tin (tungsten) ore deposition [ J]. *Economic Geology* 1990 85: 457-481.
- [ 38] Zhang Dehui. Overview of research on the ore deposit mechanisms in ore-forming fluid [ J]. *Geological Science and Technology Information* 1997 16(3): 53-58 [ 张德会. 成矿流体中金属沉淀机制研究综述 [ J]. *地质科技情报*, 1997 16(3): 53-58.]
- [ 39] Halter W E, Williams J A E, Kontak D J. Origin and evolution of the greisenizing fluid at the east Kemptville tin deposit, Nova Scotia, Canada [ J]. *Economic Geology* 1995 93: 1 026-1 051.
- [ 40] Taylor J R, Wall V J. The behavior of tin in granitoid magmas [ J]. *Economic Geology* 1992 87: 403-420.
- [ 41] Linnen R L, Pichavant M, Holz F. The combined effects of f<sub>2</sub> on the solubility, diffusion and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995 60: 4 965-4 976
- [ 42] Linnen R L, Pichavant M, Holz F. The combined effect of f<sub>2</sub> and melt composition on SnO<sub>2</sub> solubility and tin diffusion in haplogranitic melts [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996 60(24): 4 965-4 976
- [ 43] Bhalal P, Holz F, Linnen R L, Behrens H. Solubility of cassiterite in evolved granitic melts: Effect of T, f<sub>2</sub>, and additional volatiles [ J]. *Lithos* 2004 80: 387-400
- [ 44] Li Fuchun, Zhu Jinchu, Rao Bing, et al. SnO<sub>2</sub> concentration in granitic melt and its relation with crystallization temperature and time duration [ J]. *Mineral Deposits* 2002 21(4): 393-398 [ 李福春, 朱金初, 饶冰, 等. 花岗质熔体中 SnO<sub>2</sub>含量与结晶温度和时间的关系 [ J]. *矿床地质*, 2002 21(4): 393-398.]

- [ 45 ] Zhang Bangdong Physical Chemic of Granite Related to Uranium ore Forming [ M ]. Beijing Atomic Energy Press 1992 9-18 [ 章邦洞著. 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 ]
- [ 46 ] Taylor J R Wall V J The mobilization of tin from granitoid magmas [ J ]. 27th International Geology Congress 1984, IV V (Section).
- [ 47 ] Štampok M Solubility of tin tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas [ J ]. Mineralium Deposita 1990 25 (3): 205-212
- [ 48 ] Yuan Waming Improvement of calculation method of NBO/T value for magmatic melts [ J ]. Acta Petrologica Sinica 1990 (3): 71-77. [ 袁万明. 岩浆熔体 NBO/T 值计算法的改进 [ J ]. 岩石学报, 1990 (3): 71-77 ]
- [ 49 ] Yuan Waming The relation between the melt structure of silicate and some geologic characteristics [ J ]. Acta Petrologica Sinica 1994 10(3): 301-310. [ 袁万明. 硅酸盐熔体结构与某些地质特征的关系 [ J ]. 岩石学报, 1994 10(3): 301-310 ]
- [ 50 ] Jin Zhisheng Huang Zhikang Zhu Chengming Silicate melt texture and liquid immiscibility [ J ]. Geology-Geochemistry 1997 (1): 60-64 [ 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 ]
- [ 51 ] Jiang Guochang You Jinglin Wu Yongquan et al A discussion on the micro-structural of silicate melt [ J ]. Geology-Geochemistry 2003 31(4): 80-86 [ 蒋国昌, 尤静林, 吴永全, 等. 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 ]
- [ 52 ] Wang Yongqiang Zhang Zhaocheng Xu Peicang et al Advance in the structure studies on silicate melts [ J ]. Advances in Earth Science 1999 14(2): 168-173 [ 王永强, 张招崇, 徐培苍, 等. 硅酸盐熔体结构的研究进展和问题 [ J ]. 地球科学进展 1999 14(2): 168-173 ]
- [ 53 ] Mysen B O Vigorin Seifert F A Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts [ J ]. American Mineralogist 1985 70: 85-105.
- [ 54 ] Baker D R Vaillancourt J The low viscosities of F-H<sub>2</sub>O-bearing granitic melts and implications for melt extraction and transport [ J ]. Earth and Planetary Science Letters 1995 132: 199-211
- [ 55 ] Naski G C Hess P C SiO<sub>2</sub> solubility: Experimental results in peraluminous and peralkaline high silica glasses [ J ]. EOS 1985 66: 412
- [ 56 ] Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science Advanced Geochemistry [ M ]. Beijing Science Press 2000 159-170 [ 中国科学院地球化学研究所. 高等地球化学 [ M ]. 北京: 科学出版社, 2000 159-170 ]
- [ 57 ] Chanal P Chih N Michel C Uranium in granitic magmas Part 2. Experimental determination of uranium solubility and fluid/melt partition coefficients in the Uranium oxide-H<sub>2</sub>O-NaX (X=Cl F) system at 770°C, 2 kbar [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1996 60 1 515-1 529.
- [ 58 ] Keppeler H Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks [ J ]. Contribution to Mineralogy and Petrology 1993 114 479-488
- [ 59 ] Webster J D Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched Mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1997 61 (5): 1 017-1 029
- [ 60 ] Webster J D De Vivo B Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts: consequences of magma evolution and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius [ J ]. American Mineralogist 2002 87 1 046-1 061.
- [ 61 ] Abolchamistry Staff Room of Dalian University of Technology Abolchamistry [ M ]. Beijing Higher Education Press 1994 [ 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 ]
- [ 62 ] Behrens H Meyer M Holz F et al The effect of alkali ionic radius temperature and pressure on the solubility of water in MA Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melt (M = Li Na K Rb) [ J ]. Chemical Geology 2001 174: 275-289
- [ 63 ] Webster J D Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effect of melt composition at 2 kbar and 800°C [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1992 56 679-687
- [ 64 ] Malin S D Kavchuk I F Delbove F Chloride distribution between phases in hydrated and dry chloride aluminosilicate melt systems as a function of phase composition [ J ]. Geochemistry International 1989 26 32-38
- [ 65 ] Webster J D Fluid/melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1992 56: 659-678.
- [ 66 ] Schaller T Dingwell D B Keppeler H et al Fluorine in silicate glasses: A multinuclear nuclear magnetic resonance study [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1992 56: 701-707
- [ 67 ] Xiong Xiaoli Zhao Zhenhua Zhu Jinchu et al Experiments on the fluid/melt partition of fluorine in the system albite granite-H<sub>2</sub>O-HF [ J ]. Geochimica 1998 27(1): 67-73 [ 熊小林, 赵振华, 朱金初, 等. 钠长花岗岩-H<sub>2</sub>O-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 ]
- [ 68 ] Webster J D Partitioning of F between H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluids and topaz thyoilite melt [ J ]. Contribution to Mineralogy and Petrology 1990 104 424-438
- [ 69 ] Webster J Thomas R Fister H J et al Geochemical evolution of halogen-enriched granite magmas and mineralizing fluids of the Zinnwald tin-tungsten mining district Erzgebirge Germany [ J ]. Mineralium Deposita 2004 39 452-472
- [ 70 ] Webster J D Holbway J R Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz thyoilite melt and H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> fluids: New implications for granitic differentiation and ore deposition [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1988 52 2 091-2 105
- [ 71 ] Bettencourt J S Leite Jr W B Gorajeb C L et al Sn-Poly metallic greisen-type deposits associated with late stage rapakivi granites Brazil: Fluid inclusion and stable isotope characteristics

[ 72 ] [ J. Lithos 2005 80: 363-386  
Bi Chengsi, Shen Xiangyuan, Xu Qingsheng et al. Geological characteristics of stanniferous Granites in the Beilekuduk tin metallogenic belt Xinjiang [ J. Acta Petrologica et Mineralogica 1993 12(3): 213-223 [ 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 [ J. 岩石矿物学杂志. 1993 12(3): 213-223 ]

[ 73 ] 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. [ 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 [ J. 有色金属矿产与勘查, 1997 6(3): 129-135 ]

[ 74 ] Chen Fuwen, Li Huaqin, Cai Hong et al. Chronology and origin of the Ganjiangzi tin orefield Xinjiang [ J. Mineral Deposits 1999 8(1): 91-97 [ 陈富文, 李华芹, 蔡红, 等. 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. ]

[ 75 ] Zhao Zhenhua, Bao Zhwei, Zhang Boyou. Geochemistry of the Mesozoic basaltic rocks in southern Hunan Province [ J. Science in China ( Series D), 1998 41( suppl ): 102-112 [ 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 ]

[ 76 ] Zhao Zhenhua, Bao Zhwei, Zhang Boyou et al. Crust-mantle interaction and its contribution to the Shizhuoyuan tungsten polymetallic mineralization [ J. Science in China ( Series D), 2000 30( suppl ): 161-168 [ 赵振华, 包志伟, 张伯友, 等. 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 ]

[ 77 ] Wang Denghong, Chen Yuchuan, Li Huaqin et al. 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 [ 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 [ J. 地质通报, 2003 22(1): 50-56 ]

[ 78 ] Li Zhaoli. Geochemical relationship between tin mineralization and A-type granite: A case of the Furong tin orefield, Hunan Province, South China [ D]. Guiyang: Chinese Academy of Sciences and for Diploma of the Institute of Geochemistry 2006 [ 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. 中国科学院研究生院博士论文 [ D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006 ]

[ 79 ] Zheng Jijie, 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. [ 郑基健, 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. ]

[ 80 ] Tu Guangzhi. Alkalirich intrusive rocks [ J. Mineral Resources and Geology 1989 13(3): 1-4 [ 涂光炽. 关于富碱侵入岩 [ J. 矿产与地质, 1989 13(3): 1-4 ]

[ 81 ] Zeng Yonghong, Wang Tingjiang, Zheng Shigao et al. Characteristics of mineralization of chuanling jiao tin deposit in Hunan and discussion on genesis of the deposit [ J. Geology and Mineral Resources of South China 2006 (2): 13-17 [ 曾永红, 王廷江, 郑时干, 等. 湖南船岭脚锡矿区矿化特征及成因探讨 [ J. 华南地质与矿产, 2006 (2): 13-17. ]

[ 82 ] Zhang Yuquan, Xie Yingsen, Chen Zhongli. Rb-Sr isochron age for tin-bearing granites in the Sanjiang region [ J. Acta Petrologica Sinica 1990 (1): 75-81 [ 张玉泉, 谢应雯, 成忠礼. 三江地区含锡花岗岩 Rb-Sr 等时线年龄 [ J. 岩石学报, 1990 (1): 75-81 ]

## Advances in Tin Distribution between Granitic Melts and Coexisting Aqueous Fluids and a Review of Tin in Fluids and Melts

HU Xiaoyan<sup>2</sup>, BIX Jianwu, HU Ruizhong, SHANG Linbo, FAN Wenling

(1. Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The distribution of elements between melts and coexisting aqueous fluids plays an important role in magmatic hydrothermal ore-forming process. Tin ore is one of the representatives related to granitic magma evolutions. Cognition of tin species in granitic silicate melts, fluids and the partition coefficients is a key to recognition of the mechanism of tin ore-forming. The distribution of tin between granitic silicate melts and fluids is not only influenced by temperature, pressure, oxygen fugacity, but also controlled by NBO/T, Alkali and Alkali/Aluminum of melts and the content of fluids. Tin geochemical characteristics in melts and fluids are influenced significantly by different contents of volatiles fluorine and chlorine.

**Key words:** Tin, Granitic silicate melts, Fluids, Distribution  
 ?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>