

长英质岩浆中液态不混溶 与成矿作用关系的实验研究

The Experimental Study About The Liquid Immiscibility and Ore-Forming process In Felsic Magma

朱永峰 曾贻善 艾永富
Zhu Yongfeng, Zeng Yishan and Ai Yongfu

(北京大学地质系 北京 100871)
(Department of Geology, Peking University, Beijing, 100871)

摘要 本文的实验研究表明：1250℃(10⁵Pa)条件下呈均一状态的花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄体系，在1000℃条件下发生液态不混溶形成三种熔体：相对偏酸性的液滴、相对偏碱性的熔体和成矿熔体。成矿熔体中富含CaO、MgO和MoO₃组分。红外光谱研究表明：硅酸盐熔体结构以[SiO₄]基团为主，而成矿熔体结构中存在Ca—F、Ca—O—Mo、H—O—H以及X—OH(X=阳离子)基团，说明H₂O和F富集在成矿熔体中。液态不混溶作用产生的三种不混溶熔体的结构差异明显，主要表现在结构单元中桥氧数目的变化，相对偏酸性的A类小球体的结构单元中桥氧数最高，基底玻璃熔体中桥氧数则相对较少，而成矿熔体中不存在桥氧。本实验研究结果表明长英质岩浆中的液态不混溶可直接导致成矿熔体的形成。这意味着长英质岩浆中的液态不混溶可直接导致斑岩矿床的形成。

Abstract This experimental study demonstrated that the granite-KBF₄-Na₂MoO₄ system is homogeneous at 1250℃(10⁵ Pa), which through liquid immiscibility at 1000℃ decomposed in three melts: relative acid globe, relative basic melt and ore-forming melt. In ore-forming melt CaO, MgO and MoO₃ are concentrated. Micro-IR spectra shows that the structures of the silicate melts (relative acid globe and basic melt) mainly consist of [SiO₄] group; but in the structure of the ore-forming melt exist Ca—F, Ca—O—Mo, H—O—H, and X—OH (X=cations) groups demonstrating that H₂O and F concentrated in the ore-forming melt. The melt structures of the above three immiscible melts mainly differ in the number of bridge oxygen: the highest in the relative acid globe and lower in the relative basic melt, but in the melt structure of the ore-forming melt all oxygen is non-bridge oxygen. The results of our experimental study demonstrated that the process of the liquid immiscibility in felsic magma can directly form ore-forming melt. This implies

* 本文1994年8月24日收到，1994年10月4日改回。

本文为国家教委留学人员资助项目研究成果。

第一作者简介：朱永峰 男 1964年出生 博士后 矿床学及地球化学专业

that the liquid immiscibility in felsic magma can directly induce the formation of porphyry deposit.

主题词 长英质岩浆 液态不混溶 成矿作用 实验岩石学

Key Words: Felsic magma; Liquid immiscibility; Ore-formation; Experimental petrology

分类号: P589.1

Classific. code: P589.1

1 引 言

富F、B花岗质岩浆在其演化过程中分离成两种或两种以上成分差异明显且不混溶的液体(王联魁等 1983; Vernon 1984; 1990; Zhu 1994), 快速冷凝时, 这些不混溶相得以保存, 形成各种球粒和乳滴状构造。这种均一熔体分离形成不混溶熔体的现象被解释成为熔体结构有序化过程(Zhu and Ai 1994)。高温条件下均一的硅酸盐熔体是由 $[\text{SiO}_4]$ 配位四面体相互连接构成的网络, 其中充填着各种变网离子(K, Na, Mg, Ca), 挥发分(F, B, H₂O)以及一些不相容元素(Mo, W等成矿元素), 它们在网络结构中的分布是无序的, 随机的; 温度下降时, 熔体网络结构开始调整, 促使分布于网络中的挥发分, 变网离子以及成矿元素进行有序化调整, 由于各自化学性质的相似性而相互聚集, 最终形成两种或两种以上组成差异很大的熔体: 成矿熔体和硅酸盐熔体。硅酸盐熔体中由于K, Na, Fe, Mg, Ca的相对分离可能产生较酸性的和较基性的熔体。

稀有金属的成矿作用与花岗质岩浆的关系最密切。大量地质资料(Kovalenko 1979; 王联魁等 1987a)表明长英质岩浆演化过程中出现的液态不混溶现象与成矿作用的关系极为密切。为查明长英质岩浆中液态不混溶过程与成矿作用的成因关系, 在常压条件下进行了花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄体系的实验研究。

2 样品及实验

实验用样品采自俄罗斯境内高加索地区Eldjurtit黑云母花岗岩体, 其中广泛发育暗色微粒包体, 它们是岩浆演化过程中不混溶作用的产物(Zhu 1994)。黑云母花岗岩及其中暗色微粒包体的平均化学成分列于表1。取1/5的暗色微粒包体和4/5的黑云母花岗岩混合制成粉末。在此粉末中加入KBF₄和Na₂MoO₄, 此三者的重量比约为8:1:1。首先将粉末与KBF₄混合并研磨使之均匀, 然后把Na₂MoO₄制成水溶液, 并加入到混合粉末中。这样做的主要目的是使Mo能够完全均匀地分布在混合物中, 此混合物的化学组成列于表1(X₀)。称取10g原始样品放入10mL高铝坩埚中压实放入高温炉内, 升温至1250℃, 恒温25h。然后分别在1250℃和1000℃条件下, 在冷水中淬火制成样品供研究用。

3 结 果

1250℃时淬火制成的样品为均一玻璃, 表明此条件下花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄体系中未

发生液态不混溶作用。在1000℃条件下淬火制成的样品中则观察到大量液态不混溶作用发生的证据: 基底玻璃中出现大量大小(直径1.0~50μm)不等的褐色小球体, 它们分两类: A类呈规则球形, 其大小变化很大, 较大球粒周围存在光亮带(照片1)。王联魁等(1987b)在花岗岩-H₂O-F体系的实验中首先注意到这一现象, 并把它解释为球体由附近小乳滴(小球体)聚合形成, 其周围小球体消失因而出现光亮带; B类小球体形状多变, 常呈椭球形, 其周围一般不出现光环(照片2)。

表1 实验用原始样品及其均一玻璃的化学成分(wt. %)

Table 1 The chemical composition
(wt. %) of the primary examples for
experiment and the homogeneous glass

氧化物	E(9)	F(7)	G	x ₀	x ₁
SiO ₂	72.49	63.20	69.69	58.99	63.06
TiO ₂	0.33	0.96	0.48	0.35	0.43
Al ₂ O ₃	14.68	16.32	15.91	15.67	15.72
MgO	0.65	2.16	0.99	0.72	0.91
Fe ₂ O ₃	0.69	0.63	0.66	0.54	—
FeO	1.20	4.04	2.20	1.79	2.54
MnO	0.04	0.08	0.06	0.04	0.04
CaO	1.40	2.99	1.72	1.26	1.46
Na ₂ O	3.43	4.91	4.65	5.64	2.97
K ₂ O	4.20	2.57	3.40	7.66	6.40
P ₂ O ₅	0.13	0.39	0.15	0.11	0.08
MoO ₂	0.00	0.00	0.00	2.98	2.61
总量	99.24	97.62	99.91	95.21	96.22

E代表Eldjurti黑云母花岗岩平均化学成分(样品数n=9)

(朱永峰, Sobolve 1994), F代表Eldjurti黑云母花岗岩体中暗色微粒包体的平均化学成分(n=7)(Zhu 1994), G=0.2F+0.8E, x₀代表实验用原始样品(混合物)的化学成分(详见正文),

x₁是1250℃时淬火制成均一玻璃的化学成分(此为电子探针

测试结果, 其它均为ICP化学全分析结果)。

B类小球体占的比例相对较小。在CaO-Na₂O-K₂O三角图解(图2)中, 三种不混溶相的化学成分投影点也很好地分成对应的三组。B类小球体以富Ca、贫Na和K为特征, A类小球体和基底玻璃则以贫Ca、富K为特点, 但相对于基底玻璃, A类小球体相对贫K、富Ca和Na。

扫描电镜对不混溶相的研究得出类似的结论。照片3是对一个B类小球体的线扫描图。由照片3可见, Mo和Ca的线扫描曲线形状完全相同, 表现出相对基底玻璃富含Mo和Ca的特征, 而Si的扫描曲线形状则正好与之相反, 即: 相对于基底玻璃, B类小球体亏损Si。这与上述化学成分分析得出的结论完全吻合, 即B类小球体富含Mo和Ca而贫Si。而且, Mo和Ca的富集总是同步增长的。这可能说明B类小球体中Mo和Ca在玻璃(熔体)结构上有密切的关系。

3.1 电子显微镜研究

电子探针(15kV, 200mA, 100s)对各不混溶相化学成分的测定结果见表2。由表2可见A类小球体氧化物百分含量的总和趋于100%, 说明其中基本不含挥发分, 而基底玻璃和B类小球体氧化物百分含量总和在92%~98%之间变化, 而且B类小球体氧化物百分含量总和相对更低(92%~94%), 标志着其中挥发分含量比在基底玻璃中的更高。

在MoO₂+CaO-SiO₂变异图(图1)中, 三种物相的化学成分点明显相互分离, 其中B类小球体以富含MoO₂+CaO, 贫SiO₂为特征, A类小球体和基底玻璃均贫MoO₂+CaO, 但相对基底玻璃, A类小球体更富含SiO₂。在图1中同时标出了均一玻璃化学组成的投影点, 在MoO₂+CaO-SiO₂变异图上, 此投影点更靠近基底玻璃一端, 说明从均一熔体中分离出的不混溶液滴(A类和

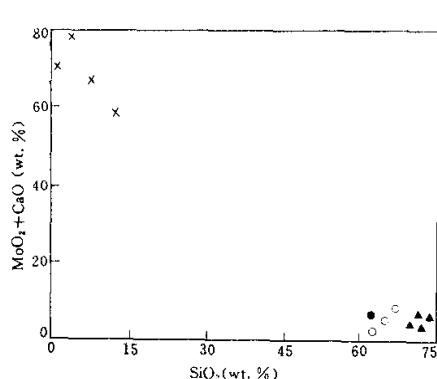


图1 不混溶相化学成分在
MoO₃+CaO-SiO₂异变图上的分布特征
叉号为B类小球；黑三角为A类小球；
空圆圈为基底玻璃；实心圆为均一玻璃
Fig. 1 The diagram of MoO₃+CaO-SiO₂
for the immiscible melts

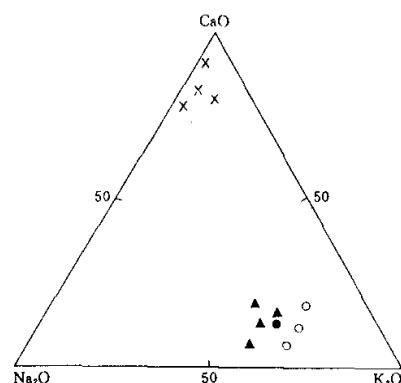


图2 不混溶相化学成分在
CaO-Na₂O-K₂O 三角图中分布特征
图中符号同图1
Fig. 2 The diagram of CaO-Na₂O-K₂O
for the three immiscible melts

表2 不混溶相的化学成分(wt. %)

Table 2 The chemical composition (wt. %) of the immiscible melts

氧化物	基底			A类小球体				B类小球体			
	F21-4	21-1	X ₁	E28-2	F21-4*	21-2	X ₂	F21-3	E28-5	E28-1	X ₃
SiO ₂	67.79	68.97	68.38	73.36	74.74	74.40	74.17	12.84	0.46	1.84	5.05
TiO ₂	0.52	0.46	0.49	0.60	0.50	0.32	0.84	0.43	0.51	0.61	0.52
Al ₂ O ₃	13.99	13.87	13.93	15.90	13.46	14.57	14.57	2.27	0.99	0.67	1.31
MgO	0.52	0.58	0.55	0.42	0.47	0.07	0.32	7.75	11.15	4.47	7.71
FeO*	2.66	2.78	2.72	3.56	2.53	2.67	2.92	2.53	0.81	2.30	1.88
MnO	0.10	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71	0.63	0.49	0.61
CaO	1.03	1.07	1.04	0.46	0.85	1.03	0.78	24.43	22.13	22.37	22.98
Na ₂ O	2.99	1.38	2.18	1.81	1.63	1.80	1.75	3.96	5.79	1.99	3.91
K ₂ O	7.62	4.21	5.91	3.18	3.97	3.56	3.57	2.96	0.59	0.29	1.28
P ₂ O ₅	0.05	0.00	0.03	0.25	0.02	0.00	0.09	1.94	1.56	0.90	1.47
MoO ₃	0.95	2.43	1.69	1.91	2.20	1.73	1.95	34.67	47.54	57.50	46.57
总量	98.22	95.75	97.42	101.46	100.37	100.15	100.60	94.49	92.16	93.44	93.29

FeO*为总铁量。

3.2 付里叶变换红外光谱(FT-IR)探针研究

三种玻璃的红外光谱完全不同。在基底玻璃的谱图上仅出现两孤立的吸收峰，分别位于 876cm^{-1} 和 1234cm^{-1} 附近。而A类小球体的红外光谱图较为复杂，除了在 850cm^{-1} 和 1262cm^{-1} 附近出现吸收峰(这与基底玻璃吸收峰相对应)外，还在 1430cm^{-1} 和 1541cm^{-1} 附近

观察到吸收峰。此二者的红外光谱图如图3表示。位于 850cm^{-1} 和 876cm^{-1} 附近的峰反映Si—O的对称伸缩振动特征,但相对基底玻璃而言,A类小球体中Si—O的吸收峰向低频方向移动了 26cm^{-1} ,其原因可能是A类小球体中变网离子Na/K比值(0.49)比基底中的Na/K比值(0.37)高,因为 Na^+ 的增加使硅酸盐玻璃中T—O(T=Si, Al)键变长,Si—O键的伸长必然使红外吸收峰向低频方向迁移(Sykes and Kubicki 1993)。

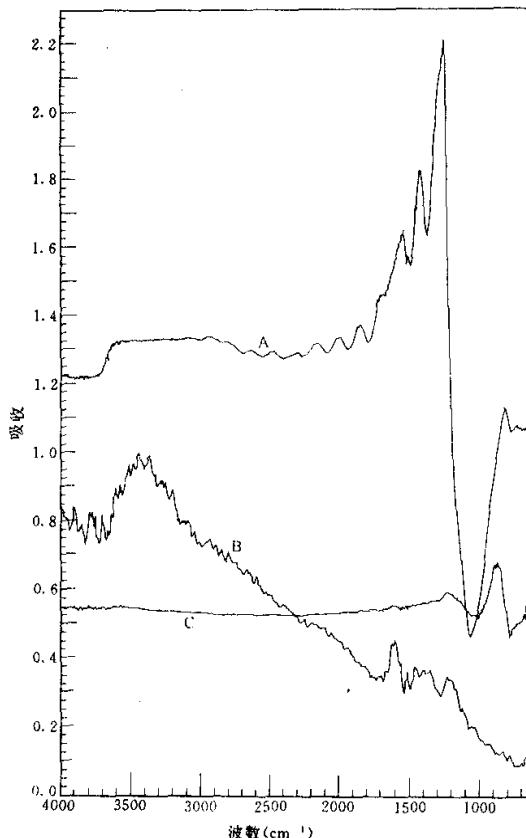


图3 不混溶液体淬火玻璃的显微FT-IR 谱图

A为A类小球体;B为B类小球体;C为基底玻璃

Fig. 3 The micro-IR spectra of quenched glass of immiscible melts

B类小球体的红外谱图与上述两类谱图差别很大(图3)。它在 $4000\text{cm}^{-1}\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 区间出现一宽阔而纯的吸收峰,此为结构中分子水及X—(OH)(X=Si, Al, K, Na)伸缩振动的特征。在 $2000\text{cm}^{-1}\sim 650\text{cm}^{-1}$ 振动频率区间B类小球体的红外光谱很复杂。主要在650、755、1250、1366、1510和 1610cm^{-1} 附近出现吸收峰。其中 650cm^{-1} 附近的振动代表Ca—F伸缩振动,755 cm^{-1} 附近的振动代表Mo—O,1510 cm^{-1} 代表Ca—O—Mo对称伸缩振动。在此类红外谱图中观察不到 850cm^{-1} 附近的Si—O对称伸缩振动,这说明B类小球体玻璃结构中不存在 $[\text{SiO}_4]$ 单元。

4 讨 论

中酸性岩浆的成矿作用是否与岩浆液态不混溶作用的发生有关?赵斌等(1994)测定了成矿金属元素在长英质和与之共存的平衡态流体之间的分配系数,并据此解释围绕花岗岩体的矿床或矿化分带成因。结果表明:Nb、Ta、U、Sn倾向于在硅酸盐熔体中富集,Cu、Pb、Zn易与流体中大量

存在的 Cl^- 结合形成比较稳定的络合物而随流体搬运(Keppler and Wyllie 1991),因而,它们只能在远离接触带的围岩裂隙带中富集;而W和Mo的行为则介于上述两类之间,因此,它们一般在接触带内富集成矿。作者认为:原始均一的含有微量成矿元素W、Mo的长英质熔体随温度的降低,熔体结构网络发生有序化调整,使分散于熔体网络中的成矿元素及挥发分相对集中(Zhu and Ai 1994),这种效果随熔体结构有序度的提高而不断加强,其结果是形成硅

酸盐熔体端元和富含 W、Mo 以及挥发分的成矿熔体端元。这种含矿熔体随温度的降低也以同样的道理由原始均一状态分解成以熔体为主的成矿熔体和以水为主的水溶液两端元。水溶液中富集 Cl^- 及其它易溶组分, Cl^- 与 Pb、Zn、Ag 等结合迁移到较远的距离形成低温热液矿床, 而成矿熔体则就地或在其附近冷凝结晶形成斑岩型矿床。

本文的实验研究表明花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄ 体系(10^5Pa)在 1250℃条件下呈均一熔体状态, Mo 及其它元素(如 F、B 及 Ca 等变网离子)均匀地分布在熔体网络结构中。当温度降至 1000℃时, 体系分离成三相: 含 Mo 熔体相(B 类小球体)、相对富 Si(偏酸性)的硅酸盐熔体(A 类小球体)和相对偏基性的硅酸盐熔体(基底玻璃)。分析表 1 和表 2 可知, 相对均匀玻璃的化学成分(表 1, x_1)和基底玻璃强烈亏损 MgO、CaO 和 MoO₂。显而易见, 基底玻璃中强烈亏损的 MgO、CaO 和 MoO₂ 在成矿熔体中富集形成 B 类小球体(其中 MgO 和 MoO₂ 的含量分别高达 11.15% 和 57.50%(表 2)。而基底玻璃中亏损的 Al₂O₃ 和小部分 SiO₂ 则相对富集在 A 类小球体中, 其结果使它们在 A 类小球体中的含量分别高达 15.90% 和 74.74%(表 2)。

上述讨论表明: 高温(1250℃)条件下均一的长英质含矿熔体当温度降至 1000℃时分离成不同的三相, 分别以富 MoO₂+CaO(B 类小球体对应的成矿熔体), 富 SiO₂(A 类小球体对应的液滴)和稍偏基性且富 Na₂O(基底玻璃)为特征(图 1、2, 表 2)。成矿熔体的形成具有重要的理论和实践意义, 它表明岩浆液态不混溶作用的发生可导致成矿熔体的形成。这种成矿熔体中 Mo 和 Ca 的含量很高(表 2), CaO 在成矿熔体中的富集可能表明 F 分配进入成矿熔体中, 这与一些实验资料(Metrich and Rutherford 1992)表明的 F 相对 Cl 更倾向于进入熔体结构中而非水溶液中的结论相吻合。F⁻ 和 Ca²⁺ 极易形成很强的 F—Ca 键而构成 F—Ca—F 基团(CaF₂), 这一推论得到红外光谱的证实, 即: 成矿熔体中存在 Ca—F 键。

由均一长英质熔体分解形成的三种不混溶液体的玻璃各自具有明显不同的红外光谱图。成矿熔体的玻璃(B 类小球)中发现 Ca—O—Mo、Ca—F、Mo—O 以及分子水和 X—(OH) 对称伸缩振动特征的振动谱带, 但不出现 Si—O 对称伸缩振动谱带, 后者是基底玻璃和 A 类小球体的特征谱带。成矿熔体结构中不存在 [SiO₄] 结构单元, 但存在 Ca—F、Ca—O—Mo 以及 X—(OH) 结构单元。这表明成矿熔体结构中不存在桥氧/[SiO₄], 用 Q^o(0 < n ≤ 4) 表示其结构单元, 其中 n 代表此结构单元中的桥氧数目, 下面出现的 m, k 均代表此结构单元中的桥氧数目。A 类小球体对应的熔体结构中也以 [SiO₄] 单元为主, 但由于这种小球体比基底玻璃更富含 SiO₂+Al₂O₃(表 2), 这标志着其结构聚合程度相对较高, 即结构中桥氧数相对较大, 设 A 类小球体玻璃(熔体)结构单元为 Q^m, 则 m > n。因此, 原始均一的硅酸盐熔体(结构单元为 Q^k, n < k < m) 经历液态不混溶作用形成三种结构不同的熔体, 它们之间的关系在下式中得到反映:

$$Q^k = Q^n + Q^m + Q^o, \quad 0 < n < k < m \leq 4.$$

温度降低使此平衡关系向右移动。

5 结 论

实验研究表明, 1250℃(10^5Pa)条件下均一的含矿花岗质熔体在 1000℃条件下发生液态不混溶形成三相, 其淬火产物分别以基底玻璃, 含矿小球体(B 类), 和较酸性的小球体(A

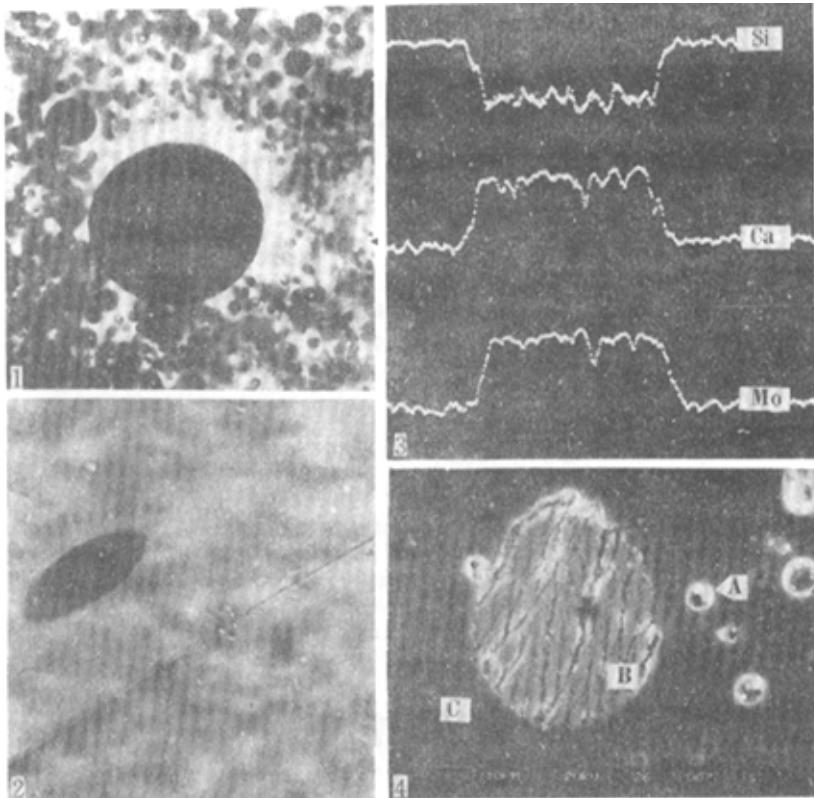
类)为代表。其中B类小球体以绝对富集 MoO_3 、 CaO 和 MgO 为特征,其中基本不含 SiO_2 和 Al_2O_3 ,形成B类小球体的液体称为成矿熔体。成矿熔体中富集 MoO_3 和 CaO ,依红外光谱特征, Ca 在此熔体中形成 $\text{Ca}-\text{F} \sim \text{Ca}-\text{O}-\text{Mo}$ 结构单元。液态分离作用产生的三种不混溶熔体的结构差异明显,主要表现在结构单元中桥氧数目的变化:A类小球体结构单元中桥氧数最高,基底玻璃熔体中桥氧数则相对较少,而成矿熔体中不存在桥氧。基底玻璃和A类小球体玻璃结构中不存在水,而成矿熔体中水以分子水和 OH 形式存在。

本实验研究结果表明长英质岩浆中的液态不混溶可直接导制成矿熔体的形成。这意味着长英质岩浆中的液态不混溶可直接导致斑岩矿床的形成。

致谢 显微红外光谱测定在北京大学化学系FT-IR实验室完成,工作中得到翁诗甫教授的指导和帮助。电子探针分析测试工作在中国地质大学(北京)电子探针实验室内完成,并得到毕先梅和赵磊的协助。初稿承北京大学冯钟燕教授审阅,特此致谢。

参 考 文 献

- 王联魁,朱为方,张邵立. 1983. 液态分离—南岭花岗岩分异方式之一. 地质论评, 29(4): 363~373
- 王联魁,张邵立,杨文金,卢家烂,徐立新. 1987a. 稀有元素花岗岩成矿作用——兼论成因认识的演变. 地质与勘探, (1): 44~54
- 王联魁,卢家烂,张邵立,杨文金,徐立新. 1987b. 南岭花岗岩液态分离实验研究. 中国科学(B辑), (1): 7~86
- 朱永峰, Sobolve R. 1994. ELDJURTI花岗岩浆的演化特征. 地质评论, 40(6): 554~564
- 赵斌,赵劲松,陈松乔,柏天宝. 1994. 元素分配与某些矿床分得关系及 F 、 Cl 在元素迁移中的作用. 矿物岩石地球化学通讯, (1): 2~3
- Keppler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the system haplogranite-H₂O-HCl and aplogranite-H₂O-HF. Contrib. Mineral. Petrol., 109: 139~150
- Kovalenko V I. 1979. Experimental research on the formation of Li-F granite bearing rare-metals. Nauk, Moscow.
- Marakushev A A and Bezmen N I. 1992. Mineral-petrological view of ore-forming magmatic rocks, Nedra, Moscow.
- Metrich N and Rutherford M J. 1992. Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 607~616
- Sykes D and Kubicki J D. 1993. A model for H₂O solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 1039~1050
- Vernon R H. 1984. Microgranitoid enclaves: Globules of hybrid magma quenched in a plutonic environment. Nature, 304: 438~439
- Vernon R H. 1990. Crystallization and hybridism in microgranitoid enclaves magmas: Microstructural evidence. JGR, 95: 17849~17859
- Zhu Yongfeng and Ai Yongfu. 1994. Liquid immiscibility in felsic magma and ore-forming process. The abstracts of 9th IAGOD, 415~416
- Zhu Yongfeng. 1994. Petrological significance of zoned plagioclase in Eldjurti granite and mafic microgranular enclaves, North Caucasus, Russia. Chinese J. Geochemistry, 13(2): 142~155



照片说明 1. 呈规则球体的 A 类小球; 2. 呈椭球体的 B 类小球体; 3. B 类小球体的 Si、Ca、Mo 三元素的电子线扫描图(A 为 A 类小球体、B 为 B 类小球体、C 为基底玻璃). 上述所有照片的宽度为 $100\mu\text{m}$.