

花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃体系的 实验研究及其矿床学意义^{*}

The Experimental Study of Granite-KBF₄-Na₂MoO₄- WO₃ System and Its Significance in Ore-Petrology

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 为探讨长英质岩浆作用过程中金属成矿元素的地球化学行为及其成矿意义,我们进行了常压下花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃体系的实验研究。结果表明,高温(1250℃)条件下呈均一状态的花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃体系,当温度降低时发生液态不混溶,从中分离出含矿熔体的小液滴,体系中的 Mo (W) 几乎全部富集在这种小液滴中。含矿熔体中极富含 Ca、Mg 和 P, 而贫 Si、Al 和 K, H₂O 和 F 富集在含矿熔体中。此实验结果表明:长英质岩浆中液态不混溶作用的发生可以使成矿元素 W 和 Mo 富集到与硅酸盐熔体不混溶的独立的非硅酸盐熔体中。这种熔体在适当的地质条件下继续演化可形成类似镁铁质岩浆演化过程中常出现的岩浆熔离型矿床。本实验结果可能为斑岩矿床的形成机理提供一种新的解释。

Abstract In order to obtain experimental evidence demonstrating the relationship between ore forming process and liquid immiscibility in felsic magma, we carried out a series of experiments at high temperature and atmospheric pressure. The experimental results show that the granite-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃ system is a homogeneous melt at high temperature. With decrease in temperature, however, the melt decomposes into two immiscible melts: silicate melt and ore-forming melt. The ore-forming one exists as globules in silicate melt. Mo, Ca, Na, Mg, P, Mn, F, B and OH⁻ are concentrated in these globules. The ore forming melt is characterized with very low SiO₂ and Al₂O₃ concentrations, and very high concentration of MoO₃ and CaO; the silicate melts are significantly enriched in SiO₂ and Al₂O₃. The differences between the two immiscible melts exist not only in chemical composition, but also in structure. The ore-forming melt structurally consists of [MoO₄], [MoOF₄], [B(OH)₄] and OH; while the silicate melt, [SiO₄]. Because of the difference in composition and

* 本文1994年12月29日收到,1995年8月20日改回。

本文为获国家教委留学人员资助费资助项目成果之一。

第一作者简介:朱永峰 男 1965年出生 岩石学专业 副教授

structure the two immiscible melts possess different physical properties. Compared to silicate melt, the ore-forming melt has a lower density and viscosity, which permit the globule to behave as bubbles in granite magma, move and concentrate in the upper part of magma chamber. This process is probably responsible for the concentration of ore-forming elements in the upper part of granite body and its immediate aureole.

主题词 液态不混溶 花岗岩 熔体结构 成矿作用

Key Words: Liquid immiscibility; Granite; Melt structure; Ore-forming process

分类号: P589.1; P611.5

Classific. code: P589.1; P611.5

1 引言

一般认为斑岩岩浆体系中的成矿元素以金属络合物形式在热液中被搬运迁移至某一特定地段,由于物理化学条件的变化,络合物不稳定而分解,从而使金属元素富集形成斑岩矿床。基于上述认识,斑岩矿床被归属于热液矿床。许多著名的矿床学论著(Barnes 1979; Evans 1993)中都把与花岗岩有关的斑岩 W、Sn 和 Mo 矿床归于气化-热液作用的产物。如果斑岩 W、Sn、Mo 矿床是热液矿床(即成矿元素经热液搬运至斑岩体顶部及其接触带内富集成矿),则意味着岩浆熔体中这类金属元素优先分配进入与熔体平衡的流体中形成成矿热液。但最近的一些实验资料(Webster et al. 1989; Webster 1992; Keppler and Wyllie 1991)表明:W、Sn、Mo 相对富集在岩浆熔体中,Pb、Zn 和 Ag 相对富集在与岩浆熔体平衡的流体中,而 Cu 介于二者之间。这说明岩浆中的热液不可能把分散于熔体中的 W、Sn 和 Mo 等金属元素搬运至斑岩体顶部及其接触带内使之富集形成斑岩矿床,这种热液只能将 Pb、Zn、Ag 以及部分 Cu 搬运至围岩及岩体接触带附近使之富集形成脉状矿床。那么,又是一种什么机制使分散于岩浆熔体中的 W、Sn、Mo 等富集在斑岩体顶部形成斑岩矿床的呢?岩浆液态不混溶作用对于斑岩型矿床的形成是否具有意义?为查明长英质岩浆中液态不混溶过程与斑岩矿床形成的成因关系,我们在常压条件下进行了花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄ 和花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃ 体系的实验研究。下面报道这些实验的结果,并揭示其矿床学意义。

2 实验

实验用样品采自俄罗斯境内高加索地区 Eldjurti 黑云母花岗岩体,此岩体的岩石学特征已被详细研究过(朱永峰和 Sobolev 1994),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)。将此花岗岩粉末与 KBF₄ 和 Na₂MoO₄ 粉末以一定的比例混合制成花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄ 三元系实验用样品。样品的制备方法参见朱永峰等(1995)。对于三元系实验我们设计了两个体系即体系 1 和 2,它们的初始组分分别在表 2 和表 3 中用 X1 和 X3 表示。同样,将花岗岩粉末与 KBF₄、Na₂MoO₄ 和 WO₃ 按一定的比例混合制成花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃ 四元系即体系 3 的原始样品。其化学组成在表 4 中用 YSQ 表示。

将原始样品分别装入 10ml 的刚玉坩埚中,压实后加入过量水,以便使样品中圈闭的空气

排出。将装有样品的坩埚放入干燥箱中, 12 小时后转入高温炉内, 缓慢升温至 1250℃, 然后使用不同的恒温时间并在不同的温度条件下于冷水中淬火制成样品 (表 1)。

表 1 实验条件及所获得样品的基本特征

Table 1 The experimental conditions and the characteristics of run products

实验体系	样品号	恒温温度(℃)	恒温时间(h)	淬火温度(℃)	样品特征
体系 1	Xo1	1250	25	1250	均一玻璃
	F21, E28	1000	35	1000	基底玻璃+暗色小球体
体系 3	Xo2	1250	30	1250	均一玻璃
	T3-3	1000	35	1000	基底玻璃+暗色小球体
体系 2	9411D	1250	59	1240	基底玻璃+暗色小球体
	9411H	1050	73	1050	基底玻璃+暗色小球体

由于水的加入必然引起下述反应:



加热时 SiF₄ 和 H₂O 均从体系中逸出, 结果使实验用样品的 SiO₂ 和 F 含量降低, 但 OH 可以进入到实验组分中。因此, 原始样品 X1、X2 和 YSQ 的组成并不能代表相应三元系和四元系的化学成分, 它们参与实验体系的化学组成分别是表 2、3 和 4 中的 X1'、X2' 和 YSH。

3 样品的分析方法及其成分表示方法

原始样品的化学组成是用等离子光谱计 ICP9000SP 测定, 实验产物的化学成分用电子探针 (15kV, 200mA, 100s) 测定, 测定时首先收集元素 Na 的谱线, 以便减少其丢失。实验产物及其原始样品的化学组成列于表 2、3 和 4 中。基底玻璃和暗色小球体的化学成分完全不同, 前者属于硅酸盐成分, 后者成分以 Mo (W)、Ca、Mg 为主。

关于花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄ 体系实验的初步研究结果已经发表 (朱永峰等 1995), 但在已发表的论文中, 我们未考虑到反应 (1) 和 (2) 对体系成分的影响, 而且 Fe 以 FeO、Mo 以 MoO₂ 的形式表示。这虽然对阐明长英质岩浆中的液态不混溶与成矿作用的关系不发生任何影响, 但对讨论熔体结构及元素在熔体中的化学及物理行为是有影响的。因为在我们的实验条件 (高温, 高氧逸度) 下, Fe 可能已全部转变为 Fe³⁺, Mo 为 Mo⁶⁺。因此, 在以氧化物的形式表示样品的化学组成时, 我们用 Fe₂O₃ 和 MoO₃ 分别表示电子探针分析结果中的 FeO 和 MoO₂, 并对之作一定的换算。另外, 为便于对比, 将花岗岩中的 FeO 也换算成 Fe₂O₃。

由于电子探针无法测定样品中 B、F 及 OH 的含量, 因此, 所测样品的氧化物之和小于 100%。虽然实验用原始样品中含有大量 B、F 和 OH, 但是对各不混溶相的显微红外光谱测定表明基底玻璃中不存在 OH 和 F, 而 OH 和 F 赋存在暗色小球体中, 虽然未获得元素 B 在各不混溶相中的分配信息, 但已有研究表明, 硅酸岩熔体中 B 主要取代 Si (及少量 Al) 而进入 [SiO₄]₄ 四面体中 (Chakraborty et al. 1993)。因此推断, B 相对富集在基底玻璃中而非暗色小

球体中。

由于暗色小球体中, F、OH、Mo (和/或 W) 及 Ca 的含量很高, 因而在这种熔体中 Mo 优先与 F 和 OH 形成配位多面体。暗色小球体中 Mo 足够多时, F 和 OH 与 Mo^{6+} 配位, 但当 Mo^{6+} 的量不够大, F 和 OH 除与 Mo^{6+} 配位外还有剩余时, 为平衡电荷, 要求熔体中存在除 Si、Ti、Al、Fe、Mn、Ca、Na、K、P、Mo 之外的高价阳离子, 这种离子只能是 B^{3+} 。因而暗色小球体中 B^{3+} 的含量受 Mo^{6+} 、F 和 OH 含量的控制。由于 OH 和 F 可以完全相互取代, 但是一定的实验体系中原始样品中的 $\text{OH}/(\text{OH}+\text{F})$ 是一定值, 令 $\text{OH}/(\text{OH}+\text{F})=c$ (摩尔数比), 对于体系 1, $c=0.21$, 对于体系 2, $c=0.25$, 对于体系 3, $c=0.21$, 假定熔融过程中 c 值不变, 而且 OH 和 F 均进入暗色小球体中, 从而可确定其中的 OH 和 F 的含量。

若暗色小球体的电子探针测定结果中的氧化物 (Mo 以 MoO_3 、Fe 以 Fe_2O_3 的形式) 含量之和为 L ($L < 100$), 依分析结果中 Mo 的重量百分比 (这里仅假定所有的 Mo^{6+} 与 O^{2-} 配位) 先求出 Mo 的重量百分比 k 及 O 的重量百分比 z 。设有 m 摩尔 F 和 n 摩尔 OH 与 Mo 配位, 有 y 摩尔 O^{2-} 与 Mo 配位。则:

$$k+16y+18.99m+17n=100-(L-z) \quad (3)$$

$$2y+m+n=6k/95.94 \quad (4)$$

$$n/(m+n)=c \quad (5)$$

此三个关系式中出 y 、 m 和 n 为变量单位为 mol., L 、 z 和 k 均为常量, 单位为 wt. %, c 为比例常数, 对于一定的体系, 它的值是一定的。求解上述方程, 可求出 m 、 n 和 y 的值。从而可求知 MoF_6 、 $\text{Mo}(\text{OH})_6$ 和 MoO_3 的重量百分比。如果全部 MoO_3 被 MoF_6 和 $\text{Mo}(\text{OH})_6$ 取代后还不能使分析结果中的氧化物含量之和趋于 100%, 则所缺少的量由 B、F 和 OH 所填补 (在电荷平衡的条件下)。经过这种处理后暗色小球体的化学成分之和将非常趋于 100%, 虽然 OH 对 F 的取代可使体系的重量百分比有所降低。

由于基底玻璃中不存在 OH 和 F (其含量可能很小, 在 IR 谱上反映不出 (朱永峰等 1995)), 我们近似认为 OH 和 F 在基底玻璃中的含量可以忽略, 因此其含量的缺失主要是由于 B_2O_3 未被测出所致。均一玻璃中应含有 F、OH 和 B, 因此, 其电子探针分析结果不足 100% 的部分应由 F、OH 和 B 在电荷平衡的条件下补足。

4 实验结果

4.1 体系 1

花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄ 体系在 1250℃ 时呈均一状态, 因为其淬火产物为均一玻璃, 而在 1000℃ 条件下此体系发生液态不混溶并从中分离出小液滴, 其淬火产物呈椭球状或球状小球体位于无色基底玻璃中, 小球体的颜色相对较深, 各不混溶相的化学成分列于表 2。

基底玻璃与深色小球体的化学成分明显不同, 深色小球体富含 Mo、Ca、Mg、P、Na、Mn、F 和 OH, 而贫 Si、Al 和 K。基底玻璃富含 Si、Al 和 K, 但贫 Mo、Ca、P、OH、F、Mg 等元素。我们称这种小球体所代表的熔体为成矿熔体。

表 2 体系 1 中各物相的化学成分(wt%)

Table 2 The chemical composition (wt. %) of the immiscible melts in system1

物相 样品号	原始样品		均一玻璃	基底玻璃			暗色小球体					
	X1	X1'	Xo	21-2	21-1	21	F21-3	F28-5	214a	F211a	E281a	FE
SiO ₂	55.75	54.66	60.06	68.50	68.97	68.74	12.84	0.64	5.60	4.95	3.50	5.47
TiO ₂	0.38	0.38	0.43	0.50	0.46	0.48	0.34	0.51	0.45	0.57	0.60	0.49
Al ₂ O ₃	12.73	12.73	15.75	14.06	13.87	13.97	2.27	0.99	1.05	1.24	0.70	1.25
Fe ₂ O ₃	2.48	2.48	2.82	3.00	3.09	3.04	2.81	0.90	1.33	2.00	2.24	1.86
MnO	0.05	0.05	0.04	0.08	0.00	0.04	0.71	0.63	0.55	0.70	0.38	0.59
MgO	0.79	0.79	0.91	0.50	0.58	0.54	7.75	11.15	6.70	5.60	4.81	7.20
CaO	1.38	1.38	1.46	1.05	1.07	1.06	24.43	22.13	22.57	23.05	24.97	23.43
Na ₂ O	4.34	4.34	2.97	1.85	1.38	1.62	3.96	5.79	5.00	4.51	3.04	4.46
K ₂ O	6.45	6.45	6.40	5.20	4.21	4.70	2.96	0.59	1.25	1.07	0.60	1.29
P ₂ O ₅	0.11	0.11	0.08	0.00	0.00	0.00	1.94	1.56	1.46	1.09	0.94	1.40
MoO ₃	6.99	6.99	6.31	2.08	2.73	2.40	36.73	49.30	43.57	47.42	48.94	45.19
MoF ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.58	4.83	8.54	6.36	7.56	5.97
Mo(OH) ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	1.09	1.91	1.42	1.69	1.34
B	0.79	0.79	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	6.04	4.50	3.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH	0.00	1.07	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	3.18	3.64	3.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.28	96.72	99.42	100.00	100.00	100.00	99.89	99.93	99.98	99.98	99.97	99.94

X1 为原始混合物; X1' 为反应(1)和(2)之后原始样品的成分; Xo 为均一玻璃的化学成分; 21 为基底玻璃的平均成分; FE 为暗色小球体的化学成分。

4.2 体系 2

此体系在 1250℃ 状态下恒温 59 小时后在 1240℃ 淬火时形成两不混溶相; 在 1050℃ 条件下恒温 73 小时后的快速淬火产物也由两不混溶相组成, 实验结果列于表 2, 表 2 中的 9411H 号样品是在 1050℃ 时的淬火产物, 9411D 是在 1240℃ 时的淬火产物。在偏光显微镜下观察表明, 在这两种温度下淬火制成的样品是完全一样的, 其化学组成的特征也基本相同(表 3), 因此, 可以认为此体系在 1240℃~1050℃ 的温度区间发生了液态不混溶作用, 原始均一的熔体分离成两不混溶的熔体相, 其淬火产物分别是基底玻璃和暗色小球体。由表 3 的数据可见, 暗色小球体中富集了大量的 Mo、Ca、Mg、Na、P、Mn、F 及 OH, 而相对基底玻璃严重亏损 Si、Al 和 K, 而 Fe 和 Ti 略有亏损。这些特征表明, 在液态不混溶的过程中, Mo、Ca、Mg、Na、P、Mn、OH 和 F 强烈地与硅酸盐组分(Si、Al、K) 分离而聚集, 最终形成暗色小球体。这种小球体中成矿元素 Mo 的含量极高(MoO₃ 的含量可高达 30% 以上), 它实质上是一种矿浆, 称之为成矿熔体是合适的。

表3 体系2中各不混熔相的化学成分(wt.%)

Table 3 The chemical composition (wt. %) of the immiscible melts in system2

原始样品			基底玻璃							
样品号	YSQ	YSH	9411H2	9411Ha	9411Hc	JDPJH	9411D3	9411Db	JDPJD	JDPJ
SiO ₂	60.66	59.59	71.82	68.29	68.97	69.69	70.34	71.05	70.70	70.09
TiO ₂	0.42	0.42	0.39	0.74	0.59	0.57	0.49	0.57	0.53	0.56
Al ₂ O ₃	13.79	13.79	13.72	14.27	14.03	14.01	13.34	13.57	13.46	13.79
Fe ₂ O ₃	2.15	2.15	2.89	4.07	3.79	3.58	3.35	3.33	3.34	3.49
MnO	0.04	0.04	0.13	0.07	0.04	0.08	0.27	0.05	0.16	0.11
MgO	0.68	0.68	0.00	0.21	0.61	0.27	0.44	0.37	0.41	0.33
CaO	1.49	1.49	0.13	0.45	1.06	0.55	0.89	0.79	0.84	0.66
Na ₂ O	4.39	4.39	0.84	1.38	1.10	1.11	1.36	0.97	1.08	1.13
K ₂ O	6.32	6.32	3.99	4.83	4.61	4.48	3.71	4.13	3.92	4.25
P ₂ O ₅	0.13	0.13	0.20	0.09	0.00	0.10	0.00	0.04	0.02	0.07
MoO ₃	2.56	2.56	1.35	0.88	1.57	1.26	1.90	2.40	2.16	1.62
B	0.77	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	5.43	4.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH	0.00	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	0.00	0.00	4.54	4.72	3.63	4.30	3.91	2.73	3.38	3.90
Total	98.83	97.62	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

暗色小球体

样品号	9411H	9411H1	9411Hb	PJH	9411D1	9411D2	9411Da	9411Db	PJD	PJ
SiO ₂	0.11	0.00	0.32	0.14	0.32	0.10	0.13	0.16	0.17	0.16
TiO ₂	0.24	0.19	0.51	0.31	0.37	0.48	0.15	0.47	0.36	0.34
Al ₂ O ₃	1.10	0.70	0.10	0.63	0.69	0.37	0.43	0.58	0.53	0.57
Fe ₂ O ₃	1.10	0.93	0.76	0.93	0.63	1.13	0.69	1.34	0.94	0.94
MnO	0.59	0.71	0.54	0.61	0.27	0.23	0.23	0.53	0.32	0.44
MgO	15.27	13.29	10.95	13.17	13.92	15.72	14.03	15.00	14.67	14.03
CaO	28.66	29.75	26.71	28.37	29.26	31.18	28.73	30.25	29.86	29.22
Na ₂ O	5.54	6.13	4.60*	5.42	5.19	5.03	4.52	5.06	4.95	5.15
K ₂ O	1.20	0.54	0.42	0.72	0.38	0.86	0.38	0.87	0.63	0.66
P ₂ O ₅	3.87	2.14	2.36	2.79	2.98	4.11	3.29	4.57	3.74	3.33
MoO ₃	0.00	0.00	38.14	12.71	5.43	4.16	0.00	0.00	2.40	6.82
MoF ₆	36.40	42.38	14.90	31.23	38.20	34.59	41.00	34.84	37.16	34.62
Mo(OH) ₃	2.15	2.51	0.87	1.84	2.26	2.04	2.42	2.06	2.20	2.04
B	0.57	0.09	0.00	0.22	0.00	0.00	0.61	0.69	0.32	0.28
F	2.84	0.47	0.00	1.11	0.00	0.00	0.61	0.69	0.32	0.28
OH	0.16	0.13	0.00	0.06	0.00	0.00	0.17	0.19	0.09	0.06
Total	99.80	99.86	100.67	100.26	99.90	100.00	99.83	100.00	99.95	100.07

YSQ为原始混合物, YSH为反应(1)和(2)之后原始样品的成分; JDPJH和JDPJD分别为9411H和9411D中基底玻璃的平均成分, JDPJ为基底玻璃的平均成分; PJH和PJD分别为数9411H和9411D中暗色小球体的平均成分, PJ为暗色小球体的平均成分。

4.3 体系3

与花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄体系相似, 花岗岩-KFB₄-Na₂MoO₄-WO₃体系在1250℃时呈均一状态, 而在1000℃条件下发生液态不混溶并分离出深色小液滴。深色小球体与基底玻璃的

化学成分差异明显,前者以富含 Mo、W、Ca、Mg、Fe、Na、P、Mn、OH 和 F 及贫 Si、Al 和 K 为特征,而后者富含 Si、Al 和 K。这些特征基本上与上述两体系相同,但所差别的是在此体系中,Fe 相对富集在暗色小球体中,而非基底玻璃中。这种差别可能预示着两类成矿熔体结构的差异,有关这一点我们将在后面讨论。

表 4 花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃ 体系中各物相的化学成分 (wt%)Table 4 The chemical composition (wt. %) of immiscible melts in granite-KBF₄-Na₂MoO₄-WO₃ system

样品号	X2	X2'	Xo	T3-3	T3-1	T3-2	T3-1a	T3-2a	T3
SiO ₂	55.75	54.66	58.03	70.27	3.40	0.00	2.75	1.09	1.81
TiO ₂	0.38	0.38	0.30	0.29	0.17	0.65	0.45	0.71	0.50
Al ₂ O ₃	12.73	12.73	13.01	13.45	3.54	0.98	2.10	1.54	2.04
Fe ₂ O ₃	2.48	2.48	2.25	1.82	3.43	2.46	3.34	3.23	3.11
MnO	0.05	0.05	0.08	0.00	0.43	0.33	0.36	0.27	0.35
MgO	0.79	0.79	0.72	0.00	2.06	5.30	2.05	3.01	3.10
CaO	1.38	1.38	1.50	0.14	4.95	12.56	10.95	9.61	9.52
Na ₂ O	4.34	4.34	3.95	2.77	1.42	5.57	4.20	3.87	3.77
K ₂ O	6.45	6.45	6.01	5.81	3.34	0.74	2.70	2.04	2.21
P ₂ O ₅	0.11	0.11	0.10	0.09	0.32	0.35	0.25	0.31	0.31
MoO ₃	3.49	3.49	3.43	1.33	15.14	1.56	10.06	10.56	9.33
MoF ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	15.19	19.55	14.73	16.06	16.38
Mo(OH) ₆	0.00	0.00	0.00	0.00	3.37	4.37	3.29	3.59	3.66
WO ₃	5.00	5.00	4.71	0.39	46.74	45.57	42.67	44.10	44.77
B	0.79	0.79	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	6.04	4.50	3.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH	0.00	1.07	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	3.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.86	98.21	99.04	100.28	99.96	99.99	99.90	99.99	100.86

X2 为原始混合物, X2' 为反应 (1) 和 (2) 之后原始样品的成分; Xo 为均一玻璃, T3-3 为基底玻璃, 其余均为暗色小球体, T3 为暗色小球体的平均成分。

5 熔体结构

5.1 硅酸盐熔体结构

硅酸盐熔体由成网粒子 (T), 变网粒子, 桥氧 (BO) 和非桥氧 (NBO) 组成。其中成网粒子与桥氧结合构成硅酸盐熔体的网络格架, 变网粒子与非桥氧结合充填在网络的空隙中。熔体的物理性质主要取决于熔体中成网粒子与非桥氧的相对含量, 即 NBO/T 比值的大小是决定熔体物理性质的重要参数。NBO/T 值越大, 熔体的聚合程度越低, 粘度愈小, 越易流动及发生流变, 相反, 桥氧越多, 变网粒子越少, 熔体的聚合程度愈高, 粘度越大, 熔体越难发生流变。目前已发展了计算熔体 NBO/T 值的可靠方法 (莫宣学 1985; 袁万民 1990), 我们依此计算了上述三体系实验产物中硅酸盐熔体的 NBO/T 值 (表 5), 需要说明的是, 在计算熔体的 NBO/T 时, 成网粒子数 $T = Si + Al + Ti + B$, 在这里我们将 B 并入成网粒子中, 因为 B 在硅酸盐熔体中主要取代 Si 和 Al 进入 $[SiO_4]$ 四面体中 (Chakraborty et al. 1993)。比较各体

系的基底玻璃与均一玻璃的 NBO/T 值可见, 基底玻璃的 NBO/T 值远远小于相应均一玻璃的 NBO/T 值, 这说明相对于原始均一的熔体, 形成基底玻璃的硅酸盐熔体的聚合程度较高, 即液态不混溶作用导致硅酸盐熔体聚合程度的升高, 这意味着与之不混溶的另一熔体(成矿熔体)的聚合程度必然相对原始均一熔体降低。这是显然的, 因为由表 2、3 和 4 可知, 成矿熔体中 Si 和 Al 的含量极小, 而且此熔体中存在大量的变网粒子如 Mg、Ca 和 P 及 OH 和 F, 若按上述方法计算其 NBO/T 值, 则此值为负数, 因为此成矿熔体不属于硅酸盐熔体, 从其化学成分看, 它应该是钼(钨)酸盐熔体, 其聚合程度远远低于硅酸盐熔体。因此, 此不混熔体系可表示为下述关系式:

$$Q^k = Q^m + Q^n \quad (4 < m < k < n < 0) \quad (6)$$

其中 Q 代表熔体的结构单元, 它的上标 k, m, n 代表相应结构单元中的桥氧数。熔体结构中的这类反应在简单组分的熔体中已得到了可靠的证据(朱永峰等 1994a, b)。

表 5 均一熔体和基底玻璃熔体的 NBO/T 和 T:O 的理论计算值

Table 5 The calculated NBO/T and T:O values for homogeneous glass and matrix

理论	体系 1		体系 2		体系 3	
计算值	Xo	21	YSH	JDPJ	Xo	T3-3
NBO/T	0.172	0.047	0.359	0.031	0.360	0.011
T:O	1:1.898	1:2.202	1:2.207	1:2.2015	1:2.057	1:2.005

21 代表体系 1 的平均基底玻璃, JDPJ 代表体系 2 的平均基底玻璃, T3-3 代表体系 3 的平均基底玻璃, 其它样品号与表 2、3 和 4 中的意义相同。

由上述的实验结果我们已经知道, 岩浆液态不混溶作用过程中, Mo、W、Ca、Mg、P、Mn、Na、F 和 OH 强烈的从硅酸盐熔体中迁移出来而聚集在一起形成成矿熔体, 残余熔体(基底玻璃)相对富集 Si、Al 和 K 等元素。有趣的是在此过程中, K 和 Na 的行为不同, 虽然二者均以变网离子的身份存在于熔体结构中起平衡电荷的作用, 但它们的离子半径及配位数有差别, K 离子较大, 半径为 1.42~1.45Å, 相应的配位数为 10 和 12, 而 Na 离子的半径为 0.97~1.01Å, 相应的配位数为 6 和 8, 可见, 与 K 相比, Na 比较小, 且其配位少, 因而较易从硅酸盐熔体的结构网络中迁移出来。这也可能是岩浆热液一般富 Na 而贫 K 以及在火成岩矿物的流体包裹体中的子晶矿物多为石盐晶体(NaCl)而贫钾盐子晶矿物的原因。也正因为如此, 中酸性硅酸盐岩浆在其分异演化过程中 K/Na 比值不断增大, 使残余岩浆富 K 而贫 Na(朱永峰和 Sobolev 1994)。

基底玻璃与暗色小球体的红外光谱差异很大(图 1)。基底玻璃的红外光谱仅在低频区($<2000\text{cm}^{-1}$)出现两个孤立的振动峰, 它们分别位于 883 和 1238cm^{-1} 附近(图 1a), 其中前者是 Si-O 伸缩振动的特征谱峰, 后者虽然与 P-O 伸缩振动峰的峰位(1231cm^{-1})很接近, 但由于基底玻璃中 P 的含量很少(表 2、3), 因此它不可能是 P-O 伸缩振动的谱峰。对此峰的归属目前还不清楚。与基底玻璃不同, 暗色小球体的 FT-IR 光谱中的振动峰很丰富, 它们分别位于 $760, 916, 1030, 1202, 1340, 1626, 1830, 1932, 3208$ 和 3785cm^{-1} 处(图 1b), 其中位于 760cm^{-1} 附近的振动峰是 $[\text{B}(\text{OH})_4]$ 中 B-(OH) 伸缩振动的结果, 916cm^{-1} 附近的峰是 $[\text{MoO}_4]$ 存在的反映, 1030cm^{-1} 附近的振动峰是 $[\text{MoOF}_4]$ 基团存在的标志, 1626cm^{-1} 附

近的峰代表 Ca-O-Mo 伸缩振动, 3280cm⁻¹处的峰是缔合的 OH (X-OH, X 为高价阳离子 Mo、W、B 等), 而位于 3785cm⁻¹处的振动峰则标志着暗色小球体中存在游离的 OH 基团。因此, 暗色小球体中存在 [MoOF₄]_n、[MoO₄]_n、[B(OH)₄]_n 和 OH 等阴离子团以及 X-OH 和 Ca-O-Mo 键, 而基底玻璃的 FT-IR 谱中不出现上述振动峰及相应的基团。

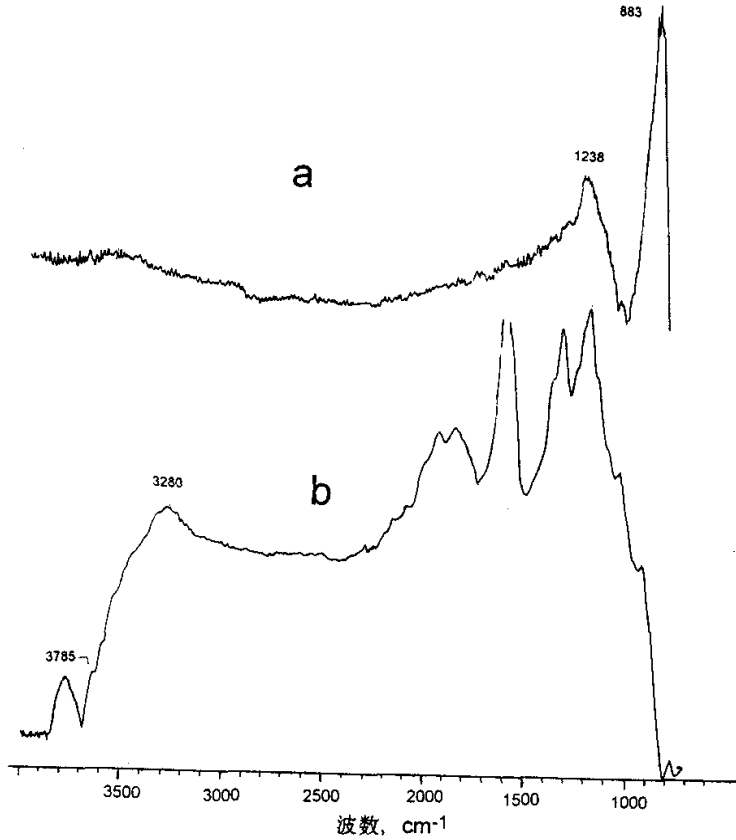


图 1 不混溶熔体淬火玻璃的显微红外光谱图

a 为基底玻璃; b 为暗色小球体

Fig. 1 The micro-IR spectra of quenched glass of immiscible melts

由上述红外光谱的特征可知, 基底玻璃结构以 [SiO₄]_n 单元为主, 而暗色小球体的结构中没有 [SiO₄]_n 单元存在, 这与其化学成分的特点 (表 2、3、4) 相吻合。在暗色小球体的红外光谱中出现 X-OH 及 OH 伸缩振动, 说明水以 OH 形式溶解于成矿熔体中, 即暗色小球体相对

基底玻璃富含水。Ca-O-Mo 及 Mo-O 键的存在说明成矿熔体中 Mo 是以 $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$ 形式存在的。

由此可见, 含矿熔体与硅酸盐熔体的结构差异很大, 硅酸盐熔体(基底玻璃)是由以 $[\text{SiO}_4]$ 为主组成的网络, 其中不含 OH, 其结构聚合程度高, 结构单元中氧以桥氧为主; 而含矿熔体中不存在 $[\text{SiO}_4]$ 单元, 它不具有硅酸盐熔体的结构特征, 此熔体的聚合程度很低, 结构单元中的氧均为非桥氧, 这预示着液态不混溶作用产生的含矿熔体具有极低的粘度, 易迁移流动。

为讨论各元素在熔体结构中的作用及其在液态不混溶过程中它们的行为, 我们首先应确定熔体的结构类型及结构单元。为此, 我们依准晶态模型(Burnham 1981), 引入硅酸盐熔体晶体结构中的几个概念。晶体中的结构单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, 其中 Si 的位置常常部分地被 Al、Ti 和 B 等高价阳离子所占据。而且, 三价阳离子占据 Si 的位置时需要有一价阳离子来平衡电荷。晶体结构类型是由其中的 T : O 比值决定, 例如, 架状结构的 T : O = 1 : 2 (0.5), 岛状结构的 T : O = 1 : 4 (0.25)。具架状结构的晶体的熔体的聚合程度最高, 因为这种熔体中所有的氧均与成网离子结合而起桥氧的作用。其 NBO/T 的比值为零。具岛状结构类型的熔体的聚合程度最低, 因为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在熔体中互不连接, 共用氧的数为零, 因此, 四面体中二分之一的氧为非桥氧。NBO/T 的比值为 2。T : O 比值在 0.5 ~ 0.25 之间的硅酸盐熔体的聚合程度随 T : O 比值减小而降低, NBO/T 比值也虽之不断增大。如前所述, 硅酸盐熔体结构中成网离子 T 由 Si、Ti、Al 和 B 组成, 变网离子由 Ca、Mg、Mn、Fe、Na、K、P 和 Mo 组成, F 和 OH 在熔体中取代 O, 其置换形式为 $2(\text{F}, \text{OH}) = \text{O}$, 因此, 熔体结构中氧的总摩尔数为 $\text{O}^{2-} + 0.5(\text{F}^- + \text{OH}^-)$, 依此计算出熔体结构的 T : O 比值, 结果列于表 5 中。由此可见, 硅酸盐熔体的结构类型近似于架状结构, 因为 T : O 比值均非常接近于 1 : 2 (见表 5)。

5.2 成矿熔体的结构

暗色小球体主要由 Mo(W)、Ca、Mg、Na、O 和 F 及少量 P、K、Fe 等元素组成, 这种组成类似于钼钨钙矿的化学成分。而且, 从前述 IR 谱的特征可看到, 成矿熔体中 Mo 主要与 O 和 Ca 成键, 形成 $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$ 单元, 在这种成分的熔体中, Mo^{6+} 易形成 $[\text{MoO}_4]$ 四面体, W、P、Fe、Mn、Si、Ti 和 Al 等高价阳离子可占据这种四面体中 Mo 的位置而形成四面体配位阴离子团。尤其应该说明的是, Mn 对 Mo(W) 的取代是通过 $\text{MnF}_4 = \text{MoO}_4$ 而实现的(刘英俊等 1989)。可见, 这种类质同象的置换不仅使 $[\text{MoO}_4]$ 四面体中的阳离子组成变得复杂, 而且使其中的阴离子也发生变化, 即 F 通过取代 O 而进入四面体骨架中充当桥氧的角色。由于 Mo^{6+} 和 W^{6+} 的离子半径完全相同(0.68Å), 而且 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的半径也很相近, 因此在自然界 W 和 Mo 之间的类质同象置换很广泛, 它们主要发生在钼钨钙矿中。W 对 Mo 的置换能力随温度升高而增强, 据此曾有人设计了 W-Mo 地质温度计(科莫莫夫 1972)。不仅如此, 氧逸度也是控制 W 对 Mo 的置换能力的重要因素, 氧逸度越高, W 对 Mo 的置换能力越强(刘英俊等 1989), 因为相对于 Mo, W 的亲氧性较强, 自然界中 W 多呈氧化物形式存在, 而 Mo 则一般以硫化物的形式出现的原因就在于此。类似地, OH 对 F 的类质同象的置换也是完全的, 因此, OH 可取代 F 而进入四面体中。

虽然成矿熔体的结构不同于硅酸盐熔体的结构,但可以用类似的方法表征成矿熔体的结构特征。成矿熔体的结构单元是 $[TO_4]$,这里 $T=Mo+(W)+Si+Ti+Al+Fe+B+P$, $O=O+0.5(OH+F)$ 。结构单元在空间的排列组合方式由 T 与 O 的比值所确定,即 $T:O=0.25$ 时为岛状结构, $T:O=0.5$ 时为架状结构等等。对于体系 1, $T=Mo+P+Fe+Mn+Ti+Si+Al+B=0.5219$, $O=1.9691$, $T:O=1:3.773=0.265$ 。这种结构类型近似于岛状结构的特征;对于体系 2, $T=Mo+P+Fe+Mn+Ti+Si+Al+B=0.3313$, $O=1.2867$,则 $T:O=1:3.88=0.258$,这种结构类型近似于岛状结构的特征;对于体系 3, $T=Mo+W+P+Fe+Mn+Ti+Si+Al+B=0.4789$, $O=1.2711$, $T:O=1:2.654=0.377$,此比值非常接近于 $4:11=0.364$,即四面体双链的 $T:O$ 比值,这表明在体系 3 中的成矿熔体结构中, $[TO_4]$ 四面体呈双链在空间排列。体系 3 中的成矿熔体的结构与另外两体系中相应熔体的结构差别较大,在体系 3 的成矿熔体中 $[MoO_4]$ 四面体近似地构成双链,而在其它体系中的成矿熔体中 $[MoO_4]$ 四面体仅呈孤岛状分布。这是造成在体系 3 中铁相对富集在暗色小球体中的主要原因。

6 结 论

花岗岩-KBF₄-Na₂MoO₄(-WO₃)体系在 1250℃条件下呈均一熔体状态,Mo(W)及其它元素(如 Mg、Ca、Mo 等变网离子)均匀地分布在熔体网络结构中。当温度降低时,从体系中分离出含 Mo(或 Mo+W)的熔体相(暗色小球体),形成成矿熔体。这种成矿熔体中 Mo(W)和 Ca 的含量很高(表 2、3、4),CaO 在成矿熔体中的富集可能表明 F 分配进入成矿熔体中,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(图 1)。大多数与花岗质岩浆有关的热液矿床中萤石很发育,为这一结论提供了地质证据。综合上述实验资料,我们得出如下结论:酸性岩浆液态不混溶作用的发生能使分散于熔体中的金属成矿元素及挥发性组分富集在与硅酸盐熔体不混溶的独立的熔体中形成成矿熔体。这种成矿熔体起初以液滴形式分散于硅酸盐熔体中,由于它与硅酸盐熔体的物理性质(粘度、密度)差异大,且结构完全不同,因而会如同岩浆熔体中的气泡一样不断向岩浆房顶部聚集(朱永峰 1994),而且在迁移过程中不断合并长大,最终在岩浆房浅部形成规模较大的含矿区。本实验结果可能为解释斑岩型矿床的形成提供一种新的机制。

致谢 本研究工作是在冯钟燕教授的关注下完成的。作者曾与王联魁和莫宣学两位教授做过一些有益的讨论,我们对此表示感谢。

参 考 文 献

- 朱永峰, 1994. 长英质岩浆中不混溶流体的运移机理-兼论成矿作用发生的条件. 地学前缘, 1 (3/4): 119~126
 朱永峰, Sobolev R N. 1994. 高加索 ELDJURTI 花岗岩体的生成环境及岩浆的演化特征. 地质评论, 40 (6): 554~564

- 朱永峰, 赵永超, 古丽冰. 1994a. 核磁共振波谱技术对硅酸盐熔体结构研究的贡献. 地质科技情报, (4): 77~84
- 朱永峰, 艾永富, 赵永超, 常兆山. 1994b. 水在硅酸盐熔体中的溶解机理——水与硅酸盐熔体反应. 地质地球化学, (6): 44~48
- 朱永峰, 曾貽善, 艾永富. 1995. 长英质岩浆中的液态不混溶与成矿作用关系的实验研究. 岩石学报, 11 (1): 1~8
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 1986. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 548
- 莫宜学. 1985. 岩浆熔体结构. 地质科技情报, 4 (2): 21~31
- 袁万明. 1990. 岩浆熔体 NBO/T 值计算法的改进. 岩石学报, 10 (3): 72~77
- Barnes H L. (ed.) 1979. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (2nd.), New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Burnham C W. 1981. The nature of multicomponent aluminosilicate melts. In Richard D. T. (ed.) *Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures. Physics and Chemistry of the Earth*, (13/14): 197~229
- Chakraborty S, Dingwell D B and Chaussidon M. 1993. Chemical diffusivity of boron in melts of aplogranitic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 1741~1751
- Evans A M. 1993. *Ore geology and industrial minerals, an introduction*. London, Blackwell Scientific Pub., 390
- Keppeler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between aplogranite-H₂O-HCl and aplogranite-H₂O-HF. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109: 139~150
- 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
- Webster J D. 1992. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems; effects of melt composition at 2 kbar and 800°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 679~687
- Webster J D, Holloway J R and Herving R L. 1989. Partitioning of lithophile trace elements between H₂O and H₂O+CO₂ fluids and topaz rhyolite melt. *Econ. Geol.*, 84: 116~134
- Zhu Y F. 1994. Petrological significance of zoned plagioclase in Eldjurti granite and mafic microgranular enclaves, North Caucasus, Russia. *Chinese J. Geochemistry*, 13 (2): 142~155