

文章编号: 0258-7106 (2002) 04-0393-06

花岗质熔体中  $\text{SnO}_2$  含量与结晶温度和时间关系\*李福春<sup>1,2</sup> 朱金初<sup>2</sup> 饶冰<sup>2</sup> 金章东<sup>2,3</sup> 张林松<sup>2</sup>

(1 南京农业大学资源与环境科学学院,江苏南京 210095; 2 南京大学地球科学系,成矿作用国家重点实验室,江苏南京 210093; 3 中国科学院南京地理与湖泊科学研究所,江苏南京 210008)

**摘要** 锡石在花岗质熔体中的溶解度,是阐明花岗岩全岩型锡矿成因的关键。文章设计了以结晶温度和结晶时间为参数的两组熔化-结晶实验,试图模拟锡石在岩浆结晶分异过程中的动态变化,并在花岗岩-HF-H<sub>2</sub>O体系的高温高压实验结果基础上,讨论花岗质熔体中  $\text{SnO}_2$  含量与结晶温度和时间关系。实验结果表明:①在岩浆条件下可以形成锡石;②随着结晶温度的降低和时间的加长,熔体中  $\text{SnO}_2$  含量先升高后降低,表明其经历了由不饱和到过饱和,进而结晶出锡石的动态过程。

**关键词** 地球化学 锡石  $\text{SnO}_2$  含量 花岗质熔体 结晶-分异作用 高温高压实验

**中图分类号**: P599; P578.4<sup>+</sup>97

**文献标识码**: A

世界上大多数锡矿在空间和成因上都与花岗岩有着密切的关系。从花岗岩体系岩浆-热液演化的角度,可以把与花岗岩有直接关系的锡矿床分成3个类型:即全岩型(富锡的锂氟钠长花岗岩、细晶岩、伟晶岩和斑岩)、脉型(含锡石英脉)和交代蚀变岩型(含锡云英岩和夕卡岩)。其中,全岩型锡矿在成因上争议最大。世界各地花岗岩中平均锡含量为  $3 \times 10^{-6}$ ,而高度演化的花岗岩中锡含量达到  $(20 \sim 50) \times 10^{-6}$  (平均  $30 \times 10^{-6}$ ),但仍远远低于实验获得的溶解度值( $1000 \times 10^{-6}$ 以上)(Lehmann, 1990)。这似乎说明,在形成花岗岩的花岗质熔体中,  $\text{SnO}_2$  是不饱和的。因此,作为全岩型锡矿开采的富锡富氟钠长花岗岩、细晶岩、伟晶岩和斑岩等一般被认为都叠加有不同程度的后期蚀变作用。那么,花岗岩型锡矿中的锡石是否属于岩浆成因的?这一问题成了解决全岩型锡矿成因的关键。

地质学家已经在天然的稀有金属花岗岩中找到比较有说服力的岩浆成因锡石的证据,例如:①含稀有金属矿化的花岗岩中存在浸染状和(或)细脉浸染状锡石;②锡石以包裹体的形式存在于造岩矿物(如白云母)或某些副矿物(如磷灰石、黄玉等)中;③法国中央高原、东南亚以及我国华南等地含锡花岗岩

表现出由早到晚 Sn 含量递增的规律(Lehmann, 1990; Webster et al., 1997; 陈骏等, 2000)。它们是结晶分异作用导致 Sn 富集的天然实例;④德国东南部 Ehrenfriedersdorf 稀有矿化伟晶岩的熔体包裹体中, Sn 含量高达  $(1000 \sim 2000) \times 10^{-6}$  (Webster et al., 1997),说明锡石完全可以从  $\text{SnO}_2$  含量如此高的花岗质熔体中直接结晶出来。

从目前所掌握的地质学基本原理出发,以上这些地质事实无疑证明了岩浆成因锡石的存在。但是,矿床地质学家还希望获得高温高压实验方面的佐证。

有关锡石在流体中溶解度的研究较多也较深入,而有关其在熔体中溶解度的研究相对要少得多。Ryabchikov 等(1978)最早报道了花岗质熔体中  $\text{SnO}_2$  溶解度值 [ $750^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ MPa}$ 、 $f(\text{O}_2)$  接近 Ni-NiO 缓冲条件下 Sn 的溶解度值为  $(1000 \sim 2000) \times 10^{-6}$ ]。Stempok 等(1978)研究了温度对锡溶解度的影响,证明温度越高溶解度越大。一些学者研究了  $f(\text{O}_2)$ 、熔体成分对  $\text{SnO}_2$  溶解度的影响(Nekrasov et al., 1984; Naski et al., 1984)以及  $f(\text{O}_2)$  和熔体成分对锡石溶解度的复合影响(Taylor et al., 1992; Linnen et al., 1995; 1997)。前人的研究成果表明,

\* 本文受国家自然科学基金(编号:49873017)、国家教育部高校博士点基金(编号:1999028420)和南京大学成矿作用国家重点实验室开放课题(编号:059925)资助

第一作者简介 李福春,男,1964年生,博士后,主要从事矿床地球化学和环境地球化学研究。

收稿日期 2002-01-11; 改回日期 2002-05-27。张绮玲编辑。

在各种实验条件下,  $\text{SnO}_2$  溶解度的变化范围很大, 最小  $400 \times 10^{-6}$ , 最大达 20%。由于历史的局限性, 在前人的这些实验研究中存在以下几个问题: ①以锡石晶体的形式加入 Sn, 无法确定是否有新形成的锡石晶体; ②大部分实验加入锡石量过大, 使体系处于  $\text{SnO}_2$  饱和甚至过饱和状态, 加入最少的是 0.5% (Nekrasov, 1984), 最多的高达 50% (即  $\text{SnO}_2$  粉末: 花岗岩凝胶 = 1:1) (Taylor et al., 1992), 这种实验体系已经偏离了自然地质条件; ③大约一半实验是在干体系条件下进行的, 而在水热体系的实验中又以 HCl 介质为多。因为含稀有金属矿化的花岗岩往往富 F, 以 HF 为介质, 可能更适于研究  $\text{SnO}_2$  的溶解度; ④绝大多数实验在液相线以上的静态条件下进行, 没有考虑结晶分异作用, 特别是没有考虑时间参数的动态效应。

基于目前实验研究中存在的问题, 笔者设计了两组实验, 试图分别模拟随着温度和时间两个参数的变化,  $\text{SnO}_2$  含量在岩浆结晶分异过程中由不饱和到饱和、再到过饱和并进而析出锡石晶体的动态过程。在结晶相-熔体相-流体相三相共存的花岗岩-HF- $\text{H}_2\text{O}$  体系条件下获得了锡石晶体。本文简单介绍这一结果。

## 1 实验条件和方法

实验初始物为湖南香花岭浅色(钾长石-钠长石)花岗岩(样号为 XHL-29), 加少量稀有金属化合物制成的淬火玻璃。XHL-29 的化学成分 [ $w(\text{B})/\%$ ] 为:  $\text{SiO}_2$  74.31,  $\text{TiO}_2$  0.00,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13.26,  $\text{FeO}$  1.54,  $\text{MnO}$  0.20,  $\text{MgO}$  0.00,  $\text{CaO}$  0.40,  $\text{Na}_2\text{O}$  3.32,  $\text{K}_2\text{O}$  5.07,  $\text{F}$  1.10,  $\text{Li}_2\text{O}$  0.16; Sn、W、Nb 和 Ta 含量分别为 ( $w_{\text{B}}/10^{-6}$ ): 22.15, 65.30, 77.39 和 48.80; 总量 99.25%。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (分子比) = 0.99,  $A/\text{NKC}$  = 1.14, 岩石具过铝特征。矿物成分及大致含量分别为: 石英 (35.6%)、钾长石 (37.3%)、钠长石 (21.5%)、云母 (2.9%)、次要矿物黄玉和萤石等约占 2.7%。笔者的前期预备实验和前人有关溶解度的资料表明, 在 840℃ (液相线以上), 加入 0.5% 的  $\text{SnO}_2$ , 可使  $\text{SnO}_2$  在熔体和流体中均不超过各自的溶解度。

淬火玻璃的制备: 将 0.1 g 分析纯  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结晶体倒入盛有 50 ml 二次去离子水的烧杯中, 搅拌使之全部溶解, 然后加入 20 g 花岗岩粉末、

0.1 g 光谱纯  $\text{SnO}_2$ 、0.02 g 光谱纯  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和 0.02 g 光谱纯  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (事先研磨至 200 目); 充分搅拌后放入烘箱中烘干; 用玛瑙碾钵研磨使其充分混合; 将粉末装进带盖的铂金坩埚; 再将铂金坩埚装入稍大一些的刚玉坩埚内, 放入 SX2-12-16 型高温硅钼棒电阻炉内加热至 1525℃, 并恒定 3 h。当温度降至 1200℃ 以后, 取出坩埚并立即放进盛满水的托盘中淬火。几秒钟内熔体固结并与铂金坩埚分离。取 1~2 块淬火产物磨制探针薄片, 检查样品在微观上是否均匀, 如果不均匀, 再碾碎重新熔化。经过 4 次反复, 最后得到均匀的玻璃质样品, 研磨至 200 目烘干备用。添加物在所得淬火玻璃中的理论含量分别为  $w(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  0.5%,  $w(\text{SnO}_2)$  0.5%,  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  0.1% 和  $w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$  0.1%。

为了同时研究成矿熔体和成矿流体的演化, 必须保证实验产物中有自由流体相存在。但是, 如果水/岩比 (W/R 比值) 过大, 某些元素将溶解于流体相, 导致熔体相和流体相组成发生显著的变化。以 HF 形式加入 F 可以避免体系过碱, 同时可使体系富氟和保持过铝性质, 并降低固相线温度。天然含黄玉花岗岩体系  $w(\text{F})$  为 1%~6%, 而锡矿化花岗岩中 F 平均含量一般在 0.3% 以上, 高者可达 2%。例如, 法国 Beauvoir 花岗岩中 F 平均含量 2.2%。因此, 笔者采用中等的 W/R 比 (1.5:1) 及溶液中中等的 F 含量 (0.6%) 进行实验。根据 W/R 比 (1.5:1) 和玻璃中  $\text{SnO}_2$  含量 (0.5%) 可知, 实验体系中  $w(\text{SnO}_2)$  初始含量为 0.2%。锡矿化花岗岩一般为过铝质花岗岩, 其  $\text{SiO}_2$  含量介于 68%~75% 之间,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量介于 13%~18% 之间,  $w(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  大于 7%, Sn 含量在几百  $\times 10^{-6}$ , 例如栗木岩体平均  $832 \times 10^{-6}$ , 法国 Beauvoir 岩体在  $400 \times 10^{-6}$  以上。因此, 本实验初始物的条件适合于模拟锡矿化花岗岩的形成过程。

前期预备实验表明, 在 840℃、100 MPa 条件下, 将样品熔化 24 h 淬火后, 玻璃中不存在任何矿物晶体, 证明样品在该条件下可以充分熔化。所有实验均首先在 100 MPa、840℃ 恒温 24 h 以上, 然后将温度降低至设定温度。相近体系的相平衡实验结果表明, 在压力为 100 MPa 条件下, F 含量等于 2% 的钠长花岗岩- $\text{H}_2\text{O}$ -HF 体系的液相线温度为 760℃, 固相线温度为 550℃ (Xiong et al., 1996)。因此, 笔者选定结晶温度区间为 580~750℃。实验分两组: 一组是结晶时间不变 (72 h), 另一组是温度不变

(650 °C)。

实验设备和实验方法同李福春等(2000)。矿物和淬火玻璃的成分分析在南京大学成矿作用国家重点实验室 JXA-8800 M 电子探针仪上完成。首先测定熔体相的常量元素和 F, 然后再测定熔体相的稀有元素。测定常量元素和 F 使用的工作条件是: 加速电压 15 kV, 束流  $1 \times 10^{-8}$  A, 束斑直径 5  $\mu$ m, F 的读数时间是 20 s, 其它元素是 10 s; 测定稀有元素的工作条件是: 加速电压 20 kV, 束流  $2 \times 10^{-8}$  A, 束斑直径 5  $\mu$ m, 读数时间是 30 s。测定结果采用 ZAF 法校正。测定 W、Sn、Nb 和 Ta 采用的标样分别是白钨矿、锡石、金属铌和金属钽。

## 2 实验结果

### 2.1 实验产物中存在锡石晶体

304 号样品(800 °C)中未发现任何结晶相, 说明 800 °C 处于液相线之上, 其熔体成分可以代表熔体结晶之前的成分。其余样品的实验产物中结晶相是石英、富钾碱性长石、云母和萤石, 在温度  $\leq 700$  °C 的实验产物中出现锡石晶体, 其电子探针分析结果列于表 1。SnO<sub>2</sub> 含量(71.36% ~ 86.95%)和总量(73.48% ~ 87.91%)较低, 说明晶体中可能含有某些未测的杂质元素, 但其在电子探针下的光学特征和形态特征均表明是锡石。在 315 号样品中见到黑钨矿, 但电子探针分析总量偏低(57.42%)。

### 2.2 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量与温度的关系

实验产物的熔体玻璃中 SnO<sub>2</sub> 含量见表 2。由图 1 可以看出, 在液相线以上, 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量较低( $450 \times 10^{-6}$ )。当温度降低到液相线以下( $\theta \leq 750$  °C)时, 在结晶时间为 72 h 的情况下, 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量随着温度的降低而升高, 到 700 °C 时达到最大值( $4020 \times 10^{-6}$ )。电子探针测试结果表明, 700 °C 的样品中有锡石晶体, 说明  $4020 \times 10^{-6}$  近似地

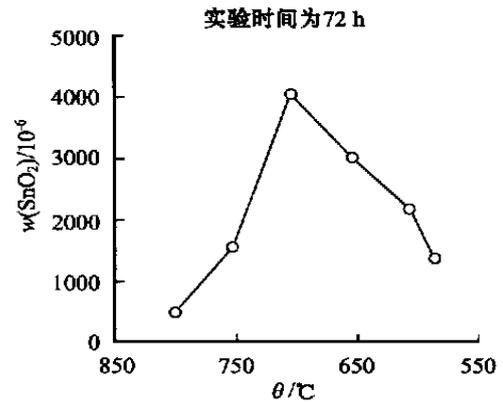


图 1 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量与结晶温度关系

Fig.1 Relationship of SnO<sub>2</sub> concentration in granitic melt to crystallization temperature (time duration: 72 h)

代表 700 °C 左右温度条件下锡石的溶解度。当温度低于 700 °C 时, SnO<sub>2</sub> 含量随着温度的降低而降低。600 °C 至 580 °C 时, SnO<sub>2</sub> 含量差别较大, 说明结晶 72 h 的情况下体系远未达到平衡。

### 2.3 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量与结晶时间的关系

在结晶温度恒定在 650 °C 的条件下, 当结晶至 72 h 以后, 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量为  $2950 \times 10^{-6}$ , 而后随着结晶时间的加长而降低(图 2)。结晶至 216 h 和 264 h 时, SnO<sub>2</sub> 含量接近(分别为  $150 \times 10^{-6}$  和  $173 \times 10^{-6}$ ), 可能说明在 650 °C 条件下, 结晶 264 h 后, 体系接近于平衡, 即  $(150 \sim 170) \times 10^{-6}$  可以近似地代表 650 °C 时锡石的溶解度。

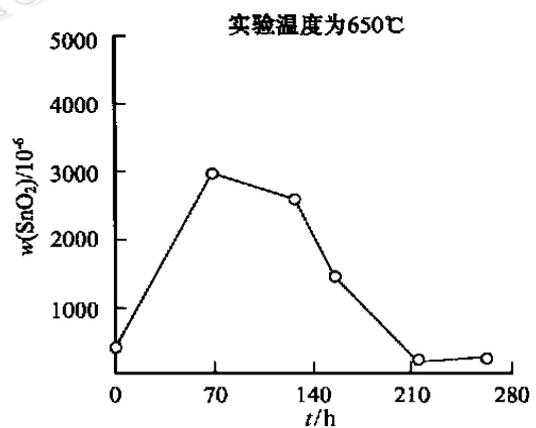


图 2 熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量与结晶时间关系 (图中 0 小时为 304 号样品)

Fig. 2 Relationship of SnO<sub>2</sub> concentration in granitic melt to time duration (temperature: 650 °C)

表 1 实验产物中锡石和黑钨矿的电子探针分析结果 [w(B)/%]

Table 1 Electron microprobe analyses of cassiterite and wolframite from run products [w(B)/%]

样号	矿物	FeO	WO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	总量
315(1)	锡石	0.66	0.21	86.95	0.09	-	87.91
301(1)	锡石	0.28	0.17	75.15	0.25	0.30	76.15
320(1)	锡石	1.69	0.08	71.36	0.12	0.23	73.48
315(1)	黑钨矿	16.94	25.03	9.39	4.86	1.20	57.42

- 表示含量低于检测限, 括号内数字为测点数。

表2 结晶-分异作用实验的条件和结果

Table 2 Conditions and products of crystallization-fractionation experiments

样号	t/℃	结晶时间/h	结晶相含量/%	实验产物(相组合)	w(SnO <sub>2</sub> )/10 <sup>-6</sup>	w(K <sub>2</sub> O)/%	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	K <sub>2</sub> O/(K <sub>2</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
304(5)	800	72	0	L + V	450	4.91	14.67	0.266
302(3)	750	72	1	Qz + Fs + L + V	1520	5.88	15.22	0.295
315(7)	700	72	2	Qz + Fs + Cass + Wolf + L + V	4020	5.70	15.43	0.286
305(3)	650	72	5	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	2950	5.65	16.03	0.277
301(6)	600	72	8	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	2090	5.52	15.22	0.282
320(3)	580	72	10	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	1300	4.48	13.89	0.259
314(4)	650	129	8	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	2550	5.15	15.12	0.270
313(6)	650	157	10	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	1430	5.35	15.67	0.270
307(7)	650	216	12	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	150	5.28	15.99	0.264
321(4)	650	264	15	Qz + Fs + Mica + Cass + (Wolf) + L + V	173	4.80	14.64	0.262

括号内数字为测点数,实验压力为100 MPa, W/R 为1.5:1, w(F)为0.6%; K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)比值式代表分子数之比; Qz—石英; Fs—长石; Mica—云母; Cass—锡石; Wolf—黑钨矿; L—熔体; V—流体

### 3 讨论

结晶作用的进行必然造成熔体化学成分(包括 SnO<sub>2</sub> 含量)发生相应的变化。图3和图4显示了 K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 比值(分子比,下同)随结晶温度和时间变化的趋势。两条曲线与 SnO<sub>2</sub> 含量变化曲线有相似之处,但它们两者之间的成因联系有待于进一步的实验研究。Naski 等(1985)通过控制实验初始物研究了在液相线以上的温度条件下,熔体成分对 SnO<sub>2</sub> 溶解度的影响,认为 K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 比值是影响 SnO<sub>2</sub> 溶解度的主要因素。该文与本文实验条件不同,但结论有相似之处。地球化学家注意的主要是元素在实验产物中的最终的分配状态(即平衡状态下的分配)。笔者在本实验中主要关注

的是, SnO<sub>2</sub> 含量(而不是溶解度!)在岩浆结晶作用过程中的动态过程。结果表明, SnO<sub>2</sub> 含量不仅与结晶温度有关,而且与结晶时间有关。随着结晶作用的进行,熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量经历了由不饱和到过饱和进而结晶出锡石的动态过程。花岗质熔体经过结晶分异作用可以演化成 SnO<sub>2</sub> 含量高达 4000 × 10<sup>-6</sup> 的熔体,这样的熔体结晶则完全有可能形成花岗岩全岩型锡矿。

通过以上分析和讨论,可以得出以下几点认识: ①在固、液相线之间结晶出的锡石晶体可以作为天然花岗岩中存在岩浆成因锡石的有力证据; ②花岗质熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量既与结晶温度有关,又与结晶时间有关。随着结晶分异作用的进行,熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量经历了由不饱和到过饱和进而结晶出锡石的动态过程。700℃时熔体中 SnO<sub>2</sub> 含量最大(4020 ×

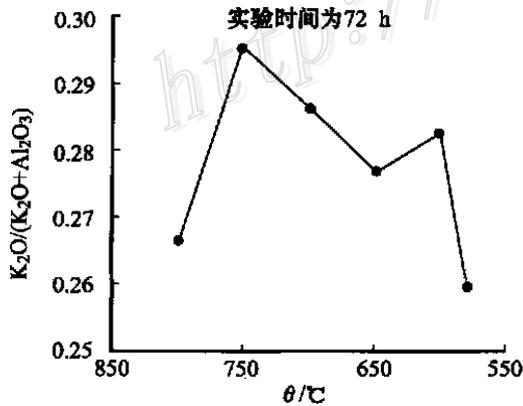
图3 K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 比值与结晶温度的关系

Fig. 3 Relationship of K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in granitic melt to crystallization temperature (time duration: 72 h)

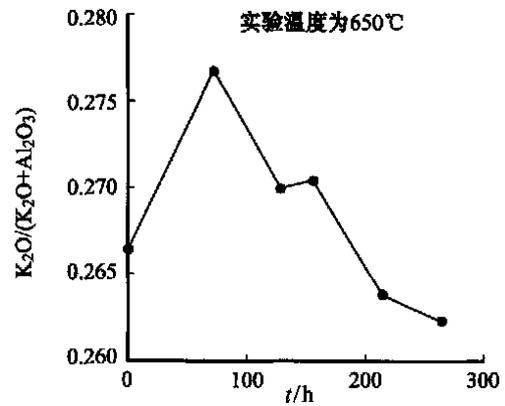
图4 K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 比值与结晶时间的关系

Fig. 4 Relationship of K<sub>2</sub>O/(K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in granitic melt to time duration (temperature: 650 °C)

$10^{-6}$ ), 该值可以近似地代表锡石在  $700^\circ\text{C}$  左右的溶解度。在  $650^\circ\text{C}$  时, 结晶 72 h 后  $\text{SnO}_2$  含量达到最大值(近  $3000 \times 10^{-6}$ )。本文是探索性工作的初步结果, 尚有一些问题值得商榷和进一步深入探讨, 其中包括:

(1) 锡的质量平衡问题 实验初始物中  $\text{SnO}_2$  含量约  $2000 \times 10^{-6}$ , 液相线以上样品中未发现锡石晶体, 而熔体中  $\text{SnO}_2$  含量仅  $450 \times 10^{-6}$ 。因此, 其余的锡的去向问题是无法回避的。一般认为, 富钠富氟的花岗质岩浆中, Sn 的分配系数远小于 1, 通常不超过  $0.1 \sim 0.2$  (Kepler et al., 1991)。本研究实测结果也证明, 液相线以上样品(包括 304 号等几个重复实验)实验产物的流体相中 Sn 浓度较低, 例如, 304 号样品为  $4.22 \times 10^{-6}$ , 其流体/熔体似分配系数仅 0.012, Sn 的回收率 11.54% (李福春, 2000)。看来, “丢失”的 Sn 可能不在流体中, 也不在熔体中。实验证明, Pt 和 Au 都可以与 Sn 形成合金, 但 Pt 更明显 (Linnen et al., 1995)。Sn 与 Au 的吸附作用已被一些实验所证实。Linnen 等(1997)发现, 淬火后个别样品的金管壁上有小孔, 锡石晶体附着在黄金管的小孔处。曾骥良教授曾经发现, 在实验后的高压釜腔体内 Sn 含量较高, 推测 Sn 有可能透过黄金管迁移到管外, 并因此称之为“魔鬼元素”(口头交流)。看来, 在高温条件下, Sn 被 Au 吸附在管壁或形成液态合金残留在管壁甚至迁移出黄金管的可能性是存在的。目前尚不能对这一实验结果作出较为满意的解释。

(2) 在氧化条件下, 锡主要以  $\text{Sn}^{4+}$  形式存在, 易于以类质同象的形式进入到其它矿物中(例如磁铁矿等); 在还原条件下, 锡主要以  $\text{Sn}^{2+}$  形式存在, 有利于  $\text{SnO}_2$  的溶解 (Nekrasov et al., 1979; 1980; Nekrasov, 1984; Durasova, 1985)。因此,  $f(\text{O}_2)$  对溶解度和扩散系数均有明显的影响 (Linnen et al., 1995), 而且可能是最重要的影响因素。由于实验条件的限制, 本实验未对氧逸度进行控制。但在相同的实验条件下, 这不会对溶解度的演化规律有太大的影响。

(3) 实践证明, 为使实验体系达到平衡, 需要相当长的时间。而且, 在实际操作中, 很难鉴别体系是否达到平衡。本实验的主要目的是研究花岗质熔体中  $\text{SnO}_2$  含量随结晶温度和时间的动态变化, 因此, 实验体系属于非平衡体系。本文所获得的不同条件下熔体中  $\text{SnO}_2$  含量不同于溶解度, 只能作为溶解度

的参考值。

**致谢** 电子探针分析是在南京大学成矿作用国家重点实验室张文兰副教授和陈小明副教授指导下完成的。与中国有色金属工业总公司矿产地质研究院曾骥良教授的讨论使笔者深受启发, 在此一并表示感谢!

## References

- Chen J, Wang R C, Zhou J P, et al. 2000. Geochemistry of tin [ M ]. Nanjing: Nanjing University Press. 78 ~ 115 (in Chinese).
- Durasova N A, Barsukov V L, Ryabchikov I O, et al. 1985. The behaviour of tin in the crystallization of aluminosilicate melts [ J ]. *Geochemistry Internat.*, 22(7): 58 ~ 62.
- Kepler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite- $\text{H}_2\text{O-HCl}$  and haplogranite- $\text{H}_2\text{O-HF}$  [ J ]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109: 139 ~ 150.
- Lehmann B. 1990. Metallogeny of tin [ M ]. New York: Springer-Verlag. 211 p.
- Li F C, Zhu J C, Rao B, et al. 2000. New evidence for magmatic genesis of fluorite in the F-rich granite [ J ]. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(3): 224 ~ 227 (in Chinese with English abstract).
- Li F C. 2000. Experimental study on generation and evolution of ore-forming melts and ore-forming fluids for Li-F-rich granites in South China [ D ] (A doctoral dissertation). Supervisor: Zhu J C. Nanjing: Nanjing University. 110 p.
- Linnen R, Pichavant M, Holtz F, et al. 1995. The effect of  $f_{\text{O}_2}$  on the solubility, diffusion and speciation of tin in haplogranitic melt at  $850^\circ\text{C}$  and 2 kbar [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(8): 1579 ~ 1588.
- Linnen R L, Pichavant M and Holtz F. 1997. The combined effect of  $f_{\text{O}_2}$  and melt composition on  $\text{SnO}_2$  solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 4965 ~ 4976.
- Naski G C and Hess P C. 1985.  $\text{SnO}_2$  solubility: Experimental results in peraluminous and peralkaline high silica glasses (abs) [ J ]. *EOS*, 66: 412.
- Nekrasov I Ya, Epel'baum M B and Sobolev V P. 1979. Study of the model system granite- $\text{SnO}(\text{SnO}_2)$ -fluid: Tin content of quartz-albite melt as a function of oxygen fugacity ( $f_{\text{O}_2}$ ) [ J ]. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 247: 220 ~ 223 (in Russian).
- Nekrasov I Ya, Epel'baum M B and Sobolev V P. 1980. Distribution of tin between melt and chloride fluid in the granite- $\text{SnO-SnO}_2$ -fluid system [ J ]. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 252(4): 977 ~ 981 (in Russian).
- Nekrasov I Ya. 1984. Tin in magmatic and post magmatic process [ M ]. Moscow: Nauka Press, 236 (in Russian).

- Ryabchikov I D, Durasova N A, Barsukov V I, et al. 1978. Oxidation-reduction potential as factor of an ore-bearing capacity of acid magmas [ J ]. *Geokhimiya*, ( 8 ): 1243 ~ 1246 ( in Russian ) .
- Stempok M and Voldan J. 1978. Solubility of tin dioxide in dry sodium rich granite melts: Mineralogic criteria for the relationship between magmatism and ore mineralization [ J ]. *Internat. Mineralog. Assoc. Gen. Mtg*, 11th Proc, 125 ~ 133 .
- Stempok M. 1990. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas [ J ]. *Mineralium Deposita*, 25 : 205 ~ 212 .
- Taylor J R and Wall V. 1992. The behavior of tin in granitoid magmas [ J ]. *Econ. Geol.*, 87 : 403 ~ 420 .
- Webster J D, Thomas R, Rhede D, et al. 1997. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 ( 13 ): 2589 ~ 2604 .
- Xiong X L, Zhu J C and Rao B. 1996. A preliminary experimental investigation on genesis of topaz greisen [ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 41 ( 10 ): 917 ~ 919 .

#### 附中文参考文献

- 陈骏, 王汝成, 周建平, 等. 2000. 锡的地球化学[ M ]. 南京: 南京大学出版社. 78 ~ 115 .
- 李福春, 朱金初, 饶冰, 等. 2000. 富氟花岗岩中萤石岩浆成因的新证据[ J ]. *矿物学报*, 20 ( 3 ): 224 ~ 227 .
- 李福春. 2000. 华南富锂氟花岗岩成矿熔体和成矿流体形成与演化的实验研究[ D ] ( 博士论文 ). 导师: 朱金初. 南京: 南京大学. 110 页 .

## SnO<sub>2</sub> Concentration in Granitic Melt and Its Relation with Crystallization Temperature and Time Duration

Li Fuchun<sup>1,2</sup>, Zhu Jinchu<sup>2</sup>, Rao Bing<sup>2</sup>, Jin Zhangdong<sup>2,3</sup> and Zhang Linsong<sup>2</sup>

( 1 College of Resource and Environment Sciences, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, Jiangsu, China; 2 State Key Laboratory for Research of Mineral Deposits, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China; 3 Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, Jiangsu, China)

#### Abstract

Though much geological evidence suggests that there exists magmatic cassiterite in rare-metal bearing granite, the origin of granite whole rock type cassiterite deposit remains in long-standing controversy due to lack of experimental data. One of the key problems in its origin is the solubility of cassiterite in granitic melt. Here the authors designed two sets of melting and crystallization experiments to model a dynamic change of tin concentration during the crystallization-fractionation process controlled by crystallization temperature and time duration. On the basis of high T-P experiments in the granite-HF-H<sub>2</sub>O system, the relationship of SnO<sub>2</sub> concentration to crystallization temperature and time duration in granitic melt is revealed. The results indicate that the SnO<sub>2</sub> concentration in granitic melt with temperature decrease and time duration shows a regular change. The system proceeds from a tin-undersaturated condition to a tin-oversaturated condition, during which the cassiterite is crystallized from the melt as a magmatic mineral.

**Key words:** geochemistry, cassiterite, SnO<sub>2</sub> concentration, granitic melt, crystallization-fractionation, high T-P experiments