

常压下硫酸盐与基性硅酸盐熔体不混溶的实验研究

汪道博, 谢玉玲, 陈 缓

(北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要: 自然界中广泛存在硅酸盐与硫酸盐之间的熔体不混溶现象, 这种不混溶过程控制了岩浆演化过程的氧逸度变化和岩浆中 S 的含量, 同时也对金属元素的富集具有重要意义。前人对硫酸盐与硅酸盐的熔体不混溶过程及稀土元素在不混溶相分配行为的研究主要集中在碱性硅酸盐与硫酸盐体系, 但对基性硅酸盐与硫酸盐的熔体不混溶行为及稀土元素在此过程中的分配规律研究仍相对薄弱。本文选择基性硅酸盐样品与实验用 Na_2SO_4 按质量比 1:1 制成混合实验样品粉末, 并添加少量 H_3BO_3 作为助熔剂, 通过马弗炉加热至 1 200℃, 使粉末完全熔融, 并在 1 200℃ 恒温 12 h 后在马弗炉中快速冷却至常温。对加热-冷却后的样品进行详细的岩矿相、SEM/EDS 和不同相态的原位 LA-ICP-MS 分析。研究表明, 在 1 200℃ 的条件下, 硫酸盐与基性硅酸盐熔体可以大比例混溶, 且降温会造成两者的不混溶, 在不混溶过程中 Na、Ca、K、REEs 等趋向于进入硫酸盐熔体。不混溶形成的硫酸盐熔体中, 稀土元素含量明显高于残余硅酸盐熔体, 但轻重稀土元素没有明显的分异。不混溶硅酸盐熔体冷凝形成的玻璃相中除硫酸盐球粒外, 还可见镁铁矿、蓝方石、赤铁矿等矿物斑晶, 表明富硫酸盐的基性硅酸盐熔体在降温过程中可以造成蓝方石、镁铁矿和赤铁矿的结晶分离, 使残余硅酸盐熔体中 S、Fe、Mg 含量和岩浆氧逸度降低, 这可能是地壳浅部出露的幔源基性脉岩中通常 S 含量不高和相对还原的原因。

关键词: 基性硅酸盐; 硫酸盐; 熔体不混溶; 蓝方石; 稀土元素富集

中图分类号: P589.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)01-0071-12

Immiscibility of sulfate and basic silicate melt under atmospheric pressure and distribution behavior of REEs in immiscible phase

WANG Dao-bo, XIE Yu-ling and CHEN Huan

(Civil and Resource Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The immiscibility between silicate melt and sulfate melt widely exists in the nature, which is closely related to the enrichment of metallic elements and mineralization. Currently, the experimental study on the immiscibility process between basic silicate and sulfate melt is still weak, as well as the partition behavior of elements in such process. In this study, we designed a geochemical simulation experiment, which is kept normal pressure and 1 200℃ for 12 hours, and then cooled to room temperature within 5 minutes. Cooled samples were analyzed in detail by micrography, EPMA and in-situ LA-ICP-MS. The results show that sulfate can be miscible with basic silicate melt in a certain proportion at 1 200℃, and cooling will cause immiscibility between them. After cooling,

收稿日期: 2022-04-02; 接受日期: 2022-10-18; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41930427)

作者简介: 汪道博(1997-), 男, 汉族, 硕士研究生, 研究方向为矿物学、岩石学、矿床学, E-mail: 1012840677@qq.com; 通讯作者: 谢玉玲(1963-), 女, 汉族, 教授, 博士生导师, 主要从事矿床学和矿床地球化学方面的研究, E-mail: yulingxie63@hotmail.com。

the sample forms two distinct layers. The upper layer is mainly sulfate phase and contains magnesioferrite and forsterite crystals. The lower layer is mainly silicate glass phase, and contains sulfate globes and mineral crystals such as magnesioferrite, hauyne and hematite. The crystallization separation of hauyne caused by cooling and the immiscibility between sulfate melt and silicate melt may be the reason for the low S content and relative reduction of sulfur rich and relatively oxidized mantle derived basic shallow intrusive and volcanic rocks. The analysis results of major and trace elements show that Na, Ca, K and REEs tend to enter the sulfate melt in the immiscibility process. The content of rare earth elements in early immiscible sulfate melt is not high, which has little effect on the content of rare earth elements in silicate melt. However, the content of rare earth elements in the immiscible sulfate melt formed in the late stage and low relative temperature is significantly higher than that in the early exsolved sulfate melt and residual silicate melt. The partition behavior of metallic elements in sulfate melt has a certain correlation with electronegativity, and the partition coefficient increases with the decrease of electronegativity. The partition behavior of rare earth elements shows that sulfate melt plays an important role in the enrichment of rare earth elements, but it can not cause the strong differentiation of light and heavy rare earth elements.

Key words: basic silicate; sulfate; melt immiscibility; hauyne; REEs enrichment

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41930427)

硅酸盐与硫酸盐之间的熔体不混溶现象在自然界中广泛发育(Nesbitt and Kelly, 1977; Elizabeth *et al.*, 1984)。Torok 等(2003)对匈牙利西部玄武质凝灰岩中单斜辉石巨晶的研究发现,硫酸盐熔体包裹体通常呈球状或液滴状分布在硅酸盐矿物晶体中。Andreeva 等(2007)在蒙古中南部 Mushugai 稀土矿区,发现石榴子石晶体存在大量原生的硫酸盐熔体包裹体,并揭示了 1 240~1 290℃ 的含硫酸盐球粒和蓝方石的硅酸盐玻璃相熔体的不混溶过程,认为稀土成矿可能与大范围的硅酸盐和硫酸盐熔体不混溶有关。Naumov 等(2008)通过对俄罗斯西北部 Inagli 矿床透辉石晶体中熔体包裹体的研究发现,其中可见多相硫酸盐熔体包裹体,其阳离子组成为 K、Na、Ca、Mg、Ba 等,并据此提出硫酸盐与硅酸盐的不混溶可能是造成该区域碱性镁铁质基性岩和碳酸岩中存在大量硫酸盐熔体包裹体的原因。另外,实验岩石学也证实了硅酸盐与硫酸盐之间的熔体不混溶现象(Naumov *et al.*, 1990; Veksler *et al.*, 2012)。尽管自然界中时常发生硫酸盐与硅酸盐的熔体不混溶过程,但独立的硫酸盐熔体结晶产物和相对应的岩体很少被发现,这可能是由于天然硫酸盐大多具有易溶于水和化学性质活泼的特点而使其难以保留,因此硫酸盐熔体通常只在熔融包裹体中才能完整保存(Zaitsev *et al.*, 2009)。

结晶分异与熔体不混溶是岩浆演化过程中造成元素富集的重要原因,前人通过实验岩石学对不同体系的熔体不混溶及元素在不混溶相之间的分配行

为进行了大量的工作,取得了一系列重要进展。Wendlandt 和 Harrison(1979)在 1 300℃、500/2 000 MPa 条件下模拟碳酸盐与硅酸盐的不混溶过程,发现不混溶过程中元素分配主要由碳酸盐熔体和碳酸盐-硅酸盐混溶熔体双液区控制,稀土元素优先分配至碳酸盐熔体中。Zhang 等(2017)在中国南海发现天然碳酸盐-硅酸盐不混溶熔体,且在不混溶过程稀土元素倾向于在碳酸盐熔体中富集。成矿碳酸岩中常富含重晶石等硫酸盐矿物,与稀土成矿有关的碳酸岩中也发现大量富硫酸盐的熔体和流体包裹体(Xie *et al.*, 2009, 2015, 2019),这些结果表明硫酸盐可能是与稀土成矿有关的碳酸岩熔体的重要组分。Veksler 等(2012)通过高温离心机在 1 050℃、100 MPa 环境,模拟了硅酸盐与硫酸盐、硅酸盐与碳酸盐、硅酸盐与氟化物、硅酸盐与氯化物熔体的不混溶过程,通过研究不混溶过程中的元素分配行为,发现硫酸盐熔体强烈富集碱金属、碱土金属和稀土元素。

前人已有研究发现,硫酸盐熔体包裹体多发现于铁镁质岩浆岩或碳酸岩中(如 D'Orazio *et al.*, 1998),已有的实验岩石学主要是针对碱性硅酸盐熔体与硫酸盐熔体(如 Veksler *et al.*, 2012; Na₂SO₄-K₂SO₄-Al₂O₃-SiO₂ 体系),镁铁质-超镁铁质熔体与硫酸盐熔体的不混溶行为和元素分配行为目前尚不清楚。本文通过对基性硅酸盐与硫酸钠的高温熔融实验研究,证实了基性硅酸盐与硫酸盐的熔体不混溶现象,并通过在不混溶相的全岩主、微量元素分析和微区微量元素分析,对元素在不混溶相之间的分配

行为进行了初步探讨。结果表明,在 1 200℃ 的条件下,硫酸盐可以一定的比例与基性硅酸盐熔体混溶,且在降温过程中发生硫酸盐熔体与硅酸盐熔体的不混溶。在不混溶过程中碱金属和稀土元素主要进入硫酸盐熔体,稀土元素明显在硫酸盐熔体中富集,但并未造成轻重稀土元素的明显分异。实验还发现,硅酸盐玻璃相中除硫酸盐球粒外,还可见镁铁矿、蓝方石等矿物斑晶,表明富硫酸盐的基性硅酸盐熔体在低压条件下降温过程可以造成蓝方石和镁铁矿的结晶分离,并使残余硅酸盐熔体中 S、Fe、Mg 含量和岩浆氧逸度降低,这可能是地壳浅部出露的基性脉岩和基性火山岩中通常 S 含量不高和相对还原的原因。

1 样品、实验与表征

1.1 样品与实验

实验样品原料采用已知主、微量元素组成的浙江省安吉地区的闪斜煌斑岩和分析级 Na_2SO_4 (Fisher 认证纯度 99.9% 的试剂),并添加少量 H_3BO_3 粉末作为助熔剂。安吉地区闪斜煌斑岩(谢玉玲等, 2012) 的岩石化学结果见表 1。加入少量 H_3BO_3 可以有效降低混合物的熔点,避免过高温度下组成物质分解、挥发分逃逸影响实验结果。

本次选用的天然基性岩粉末与蒙古 Mushugai 稀土矿区天然的硫酸盐-基性硅酸盐熔体不混溶作用生成的赋矿石榴子石正长岩具有相似的主量元素组成($\text{Fe}:\text{Al}:\text{Mg}\approx 2:2:1$; Andreeva *et al.*, 2007)。考虑到硫酸盐熔体包裹体多存在于碱性镁铁质岩中(D'Orazio *et al.*, 1998),富硫酸盐的硅酸岩浆最初可能是富碱的,并且可能存在不混溶作用下的碳酸岩岩浆在近地表演化过程大量失去碱性元素的现象(Eckermann *et al.*, 1945; Cooper *et al.*, 1975)。选取分析级 Na_2SO_4 用来模拟熔体不混溶过程中稀土元素分配时的碱性环境。过量的硫酸盐由于质量较轻,在熔融过程中可以浮在硅酸盐熔体上部,隔绝空气并减少硅酸盐熔体内物质的逃逸。

实验初始样品为质量分数 49.9% 的闪斜煌斑岩粉末、49.9% 的 Na_2SO_4 粉末和 0.2% 的 H_3BO_3 粉末,充分混合。将样品分为 3 组各 20 g 分别放入刚玉坩埚内,在常压下加热至 1 150、1 200 和 1 300℃ 并保持恒温 12 h,然后在空气中快速冷却。实验结果发现,1 150℃ 坩埚内样品呈砖红色粉末,表明其并未完全

表 1 安吉地区闪斜煌斑岩的主量 ($w_B/\%$)、微量 ($w_B/10^{-6}$) 元素组成

Table 1 Major ($w_B/\%$) and trace ($w_B/10^{-6}$) element composition of diabase in Anji

元素	含量	元素	含量
SiO_2	50.84	Ba	499.40
Al_2O_3	15.78	La	30.14
Fe_2O_3	12.36	Ce	60.12
MgO	6.28	Pr	8.21
CaO	3.49	Nd	35.08
Na_2O	3.82	Sm	6.78
K_2O	1.36	Eu	2.12
MnO	0.20	Gd	5.71
TiO_2	1.33	Tb	0.94
烧失量	3.68	Dy	4.76
total	99.14	Ho	0.88
Li	63.00	Er	2.38
Be	0.99	Tm	0.35
Sc	20.22	Yb	2.15
V	159.80	Lu	0.34
Cr	41.16	Ta	0.34
Co	29.60	W	1.70
Ni	37.02	Re	0.01
Cu	42.92	Tl	0.30
Zn	1 731.20	Pb	7.65
Ga	18.30	Bi	0.32
Rb	48.98	Th	4.44
Sr	414.40	U	11.37
Y	24.40	Zr	218.80
Nb	5.54	Hf	5.55
Mo	1.16	LREE	148.15
Cd	3.76	HREE	11.80
In	0.07	Σ REE	159.95
Sb	0.24	LREE/HREE	12.56
Cs	0.71		

熔融。1 200℃ 时坩埚内硫酸盐与硅酸盐在熔体状态下出现明显分层,白色硫酸盐层与黑色富硫酸盐硅酸盐层的层高比例约 1:3,硅酸盐玻璃中含大量硫酸盐球粒。1 300℃ 时坩埚内白色硫酸盐层比例明显减少,层高比例约为 1:10,冷却形成的硅酸盐玻璃相中含有更多的硫酸盐球粒,并伴随大量气孔产出。3 份样品的烧失量分别约 12.5%、26.9%、39.4%,表明 1 300℃ 时加热过程中有明显的物质分解和挥发分的逃逸,因此其实验结果不具有代表性。通过对比 3 组实验产物的内部结构、烧失量,本次实验以 1 200℃ 作为熔融温度。

具体实验过程为:将 45 g 混合粉末压片后放入刚玉坩埚中(压片可使实验混合粉末接触更紧密,从而减小粉末体积,避免升温过程中熔体膨胀流出坩

坩),使用 GO1163 箱式马弗炉以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热刚玉坩埚中的混合粉末至 $1\ 200^{\circ}\text{C}$,使粉末完全熔融,并在 $1\ 200^{\circ}\text{C}$ 保温 $12\ \text{h}$ [根据 Veksler(2004)的实验,反应平衡时间需 $12\ \text{h}$],然后在马弗炉中缓慢冷却至常温。按相同的实验过程制出两份样品。

1.2 仪器与表征

硫酸盐-硅酸盐熔体冷却后形成不均匀的含硫酸盐球粒和蓝方石、镁铁矿斑晶的硅酸盐玻璃相(G1)。分别对实验前混合粉末样、含球粒和斑晶的硅酸盐玻璃相、上层硫酸盐相进行全岩主、微量测试。同时对硫酸盐球粒和硅酸盐玻璃进行原位 LA-ICP-MS 微量元素分析。

全岩主微量元素分析在核工业北京地质研究院进行。主量元素测试使用 AB104L, Axios-mAX 波长色散 X 射线荧光光谱仪(PANalytical, 荷兰),测试依据为 GB/T 14506.28-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 28 部分: 16 个主次成分量测定》和 GB/T 14506.34-2019《硅酸盐岩石化学分析方法第 34 部分: 烧失量的测定》。微量元素测试使用 ELEMENT XR 等离子体质谱仪(Thermostat, 美国),测试依据为 GB/T 14506.29-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 29 部分: 稀土等 22 个元素量测定》和 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分: 44 个元素量测定》。

原位 LA-ICP-MS 分析和电子探针分析在中国地质科学院京区实验基地进行。电子探针分析使用 JXA-8100 电子探针显微分析仪(JEOL, 日本)完成。实验仪器参数为: 加速电压 $15\ \text{kV}$, 束流 $2\times 10^{-8}\ \text{A}$, 摄谱时间 $10\ \text{s}$, 束斑直径 $5\ \mu\text{m}$ 。数据校正采用 ZAF 校正和 SPI 组合标样校正。测试依据为《GB/T 15246-1994 硫化物矿物的电子探针定量分析方法》和《GB/T 15617-1995 硅酸盐矿物的电子探针定量分析方法》。LA-ICP-MS 测试使用激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)。激光剥蚀平台采用 NWR 193uc 型 $193\ \text{nm}$ 深紫外激光剥蚀进样系统(Elemental Scientific Lasers, 美国)。质谱仪采用 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(Agilent, 美国)。分析前用分析纯甲醇擦拭样品表面,并采用 5 个激光脉冲对每个剥蚀区域进行预剥蚀(剥蚀深度 $0.3\ \mu\text{m}$),以去除样品表面可能的污染。在束斑直径 $50\ \mu\text{m}$ 、剥蚀频率 $10\ \text{Hz}$ 、能量密 $4\ \text{J}/\text{cm}^2$ 的激光条件下分析样品。采集 $20\ \text{s}$ 的气体空白, $35\sim 40\ \text{s}$ 的积分区间。数据处理采用 Iolite 程序,以 NIST 610 作为

外标, BCR-2G 作为监测标样,以电子探针结果中的 Ca 含量作为内标元素计算微量元素含量。

2 实验结果

2.1 岩矿相和 SEM/EDS 分析结果

显微镜下和 SEM/EDS 结果表明,加温-淬火后样品具有明显的分层现象,上层以微晶硫酸盐为主,下层主要为硅酸盐玻璃,二者之间界线截然。硫酸盐微晶相中可见呈条带状分布的、反射率较高的金属矿物,硅酸盐玻璃中存在大量硫酸盐球粒,并可见少量反射率较高的金属矿物(图 1a)。硫酸盐球粒主要集中在硅酸盐玻璃相的上部区域,有些球粒直径可达 $800\ \mu\text{m}$ (图 1b),其边部可见大量镁铁矿和蓝方石晶体(图 1c)。上层微晶硫酸盐相内可见镁铁矿和镁橄榄石晶体,且二者紧密共生,多出现在靠近硅酸盐玻璃相(下层)的区域(图 1d)。硅酸盐玻璃相中靠近上层微晶硫酸盐的区域内蓝方石和镁铁矿含量明显增多。镁铁矿主要分布于硫酸盐球粒与硅酸盐玻璃相的接触边界处。下层硅酸盐玻璃中的镁铁矿均具有良好的自形晶,且常沿硫酸盐与硅酸盐不混溶相的边界展布(图 1e、图 1f)。

能谱分析结果表明,硅酸盐玻璃相的主要组成为 Si、Al、Mg、Fe 和 O(图 2b),由于周边镁铁矿的结晶(图 2c),硫酸盐球粒周边的硅酸盐玻璃 Fe、Mg 含量显著降低,显示了熔体成分的不均匀性。硫酸盐球粒阳离子以 Na 为主,并含有较高的 Ca 和少量的 K(图 2d),且 Ca 含量明显高于上层硫酸盐,表明不同时间不混溶产物的硫酸盐相的成分有一定的差异。硫酸盐相中较高的 Ca 和 K 与初始硫酸盐样品明显不同,可能与硫酸盐熔体与硅酸盐熔体之间的成分再分配有关。

X 射线扫描(图 3b~3f)结果也显示,硫酸盐球粒及硅酸盐玻璃相的元素组成差异较大。硫酸盐球粒中明显富 S、Na 和 Ca,而硅酸盐玻璃相中表现为明显的 Fe、Al、Si 富集。

显微镜和扫描电镜下(图 4a)发现硅酸盐玻璃相的上部区域存在大量自形的短柱状矿物,能谱分析结果表明,其主要由 O、Si、Al、Na、Ca、S 组成(图 4b),为富 S 的铝硅酸盐矿物——蓝方石 $\text{Na}_8\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6[\text{SO}_4]_2$ 。蓝方石周围为硅酸盐玻璃相,但其中 Fe、Mg 含量明显低于初始基性硅酸盐样品,这可能与其中镁铁矿的结晶分离有关。硅酸盐玻璃相

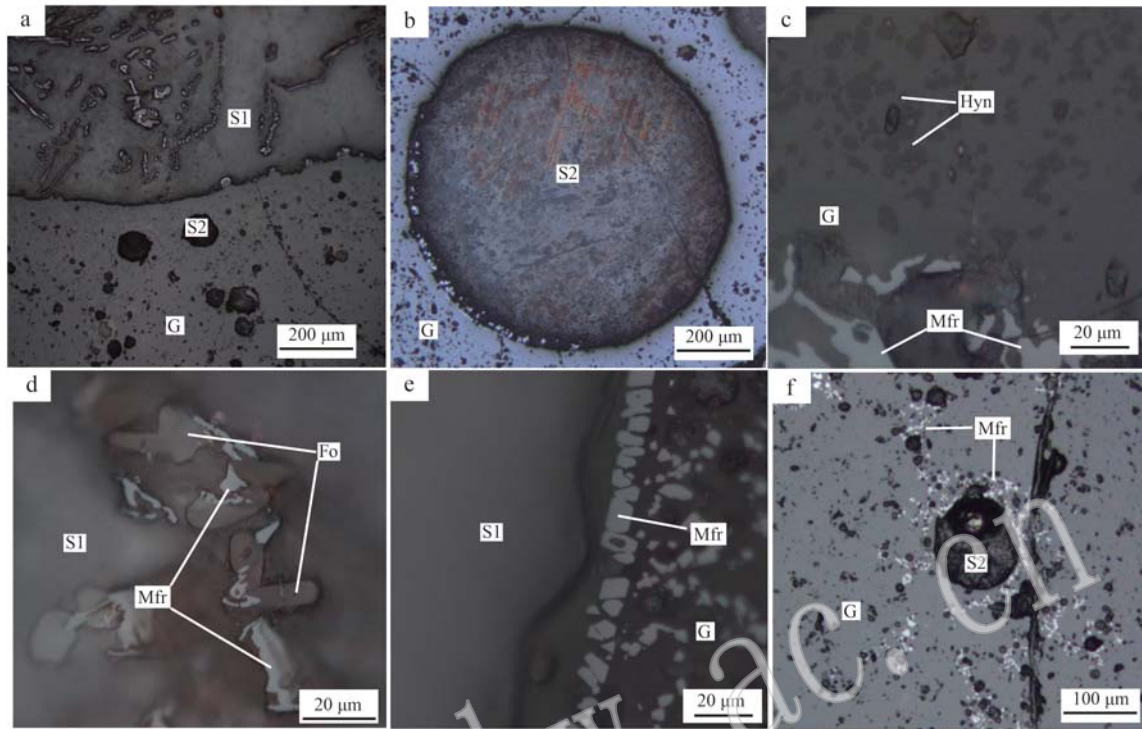


图1 硫酸盐-硅酸盐不混溶现象的显微镜下照片

Fig. 1 Micrographs of sulfate-silicate melt immiscibility

a—上层微晶硫酸盐相(S1)和下层硅酸盐玻璃相(G); b—G中硫酸盐球粒(S2); c—G中的蓝方石; d—S1中的镁铁矿和镁橄榄石;
e—G顶部的镁铁矿; f—S2周围的镁铁矿; Hyn—蓝方石; Mfr—镁铁矿; Fo—镁橄榄石
a—the upper microcrystalline sulfate phase (S1) and the lower silicate glass phase (G); b—sulfate globules (S2) in G; c—haunynite in G;
d—magnesioferrite and forsterite in S1; e—magnesioferrite in the top of G; f—magnesioferrite around S2; Hyn—haunynite; Mfr—magnesioferrite;
Fo—forsterite

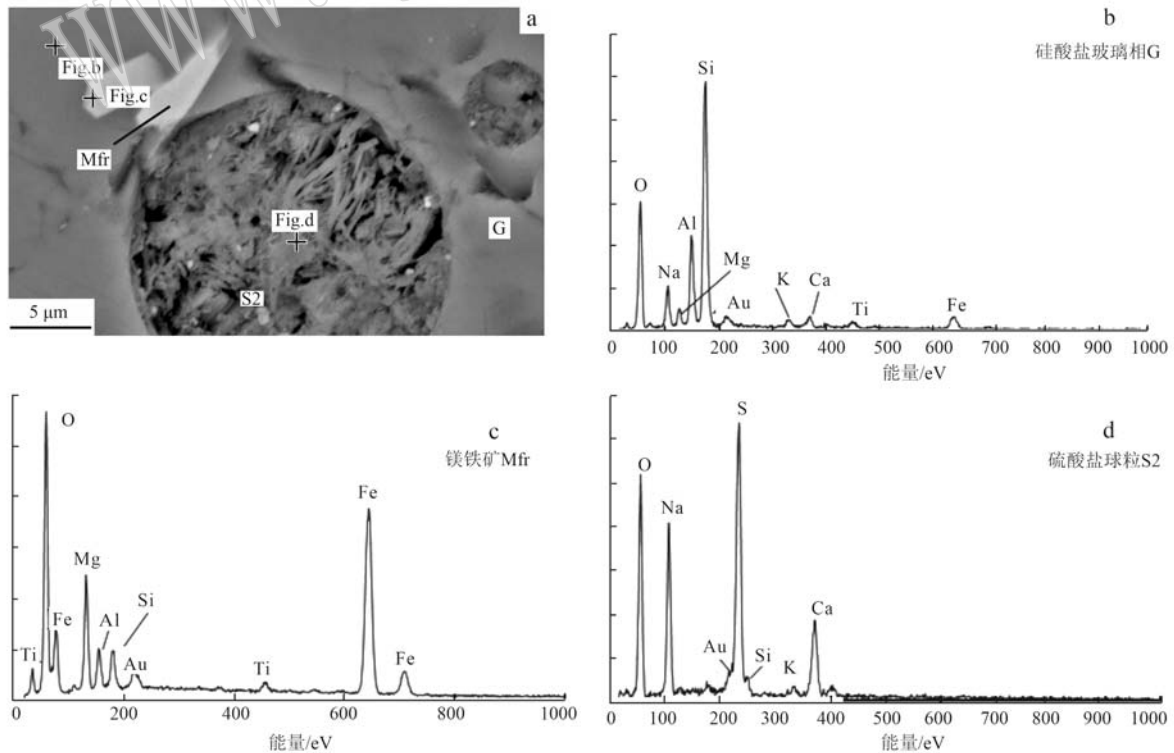


图2 硅酸盐玻璃相中硫酸盐球粒的背散射电子(BSE)图像(a)及X射线能谱图(b~d)

Fig. 2 Backscattered electron (BSE) image (a) and X-ray energy spectra (b~d) of sulfate globe in the silicate glass

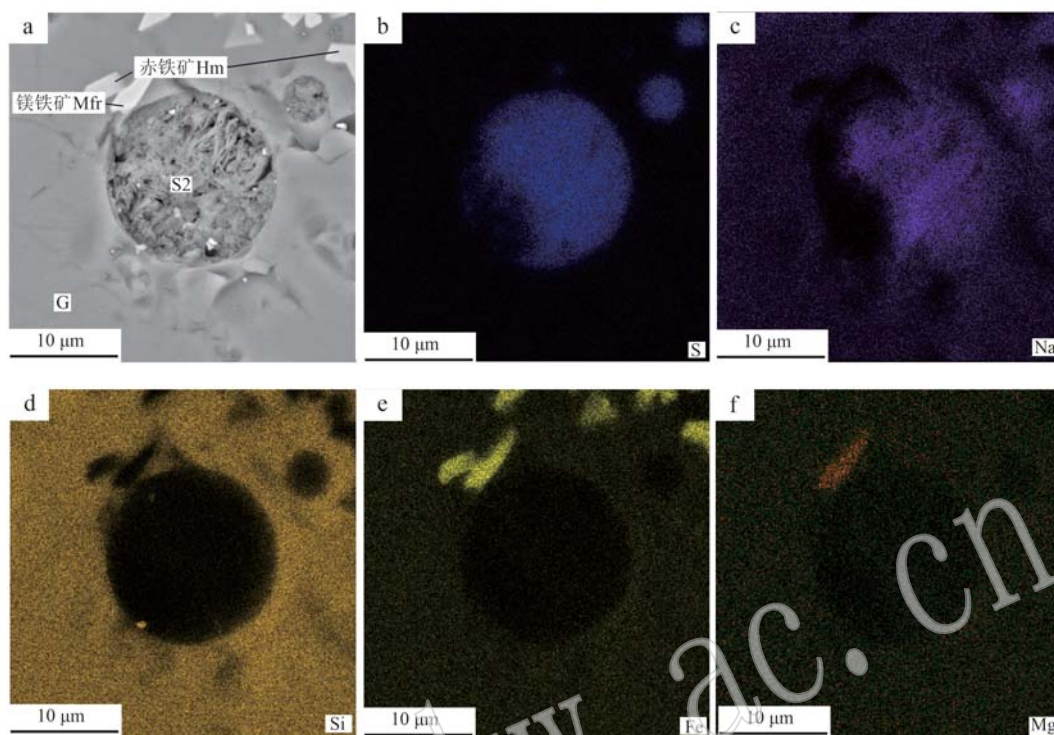


图 3 硫酸盐球粒的 BSE 图像(a) 及主要元素能谱面扫图(b~f)
Fig. 3 BSE image (a) and X-ray element mappings (b~f) of sulfate globe in silicate glass

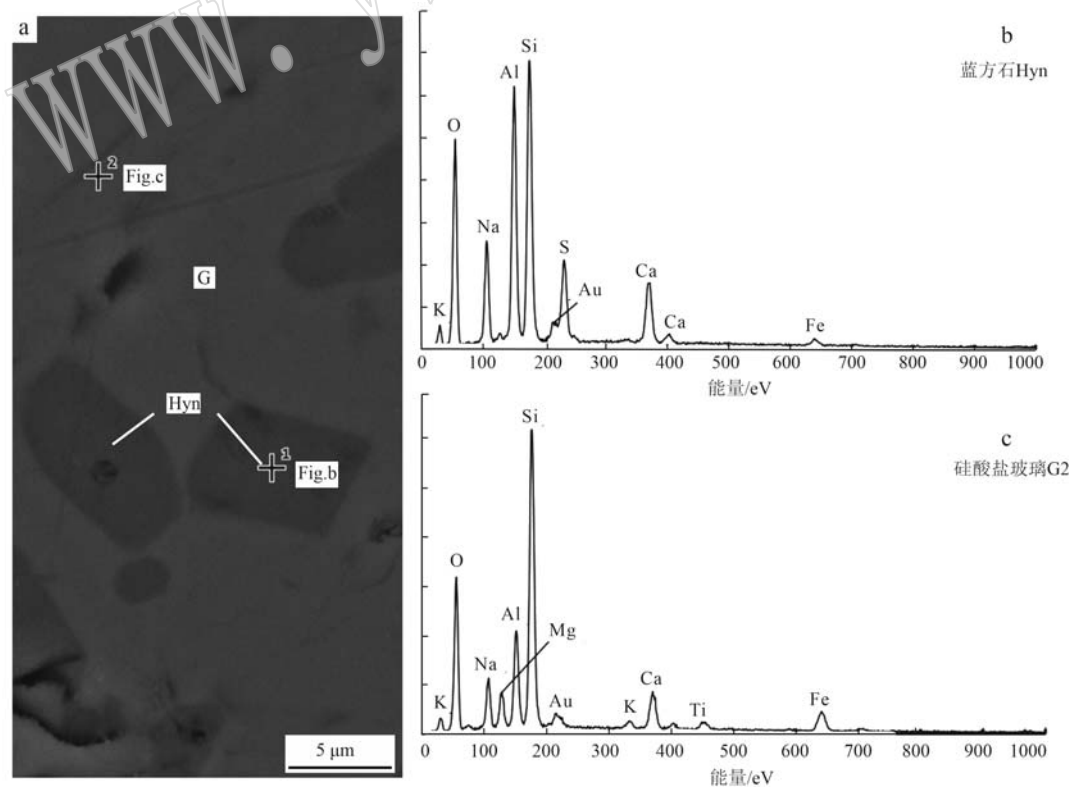


图 4 硅酸盐玻璃和蓝方石矿物的 BSE 图像(a) 及 X 射线能谱图(b, c)
Fig. 4 BSE image (a) and X-ray energy spectra (b, c) of hauyne and silicate glass

中未检测出 S, 表明 S 在玻璃相中的含量很低, 蓝方石的分离结晶造成残余熔体中 S、Al 元素显著减少。

从蓝方石与镁铁矿的关系看, 蓝方石结晶应稍晚于镁铁矿(图 5a)。对比硅酸盐玻璃相中不同物

相的能谱分析结果(图 5b~5d)可以看出, 硅酸盐玻璃相主要由 O、Si、Al、Mg、Na、Fe、Ca 组成, 并含有少量 Ti(图 5c), 其中的斑晶分别为镁铁矿(图 5b)、赤铁矿和蓝方石(图 5d)。

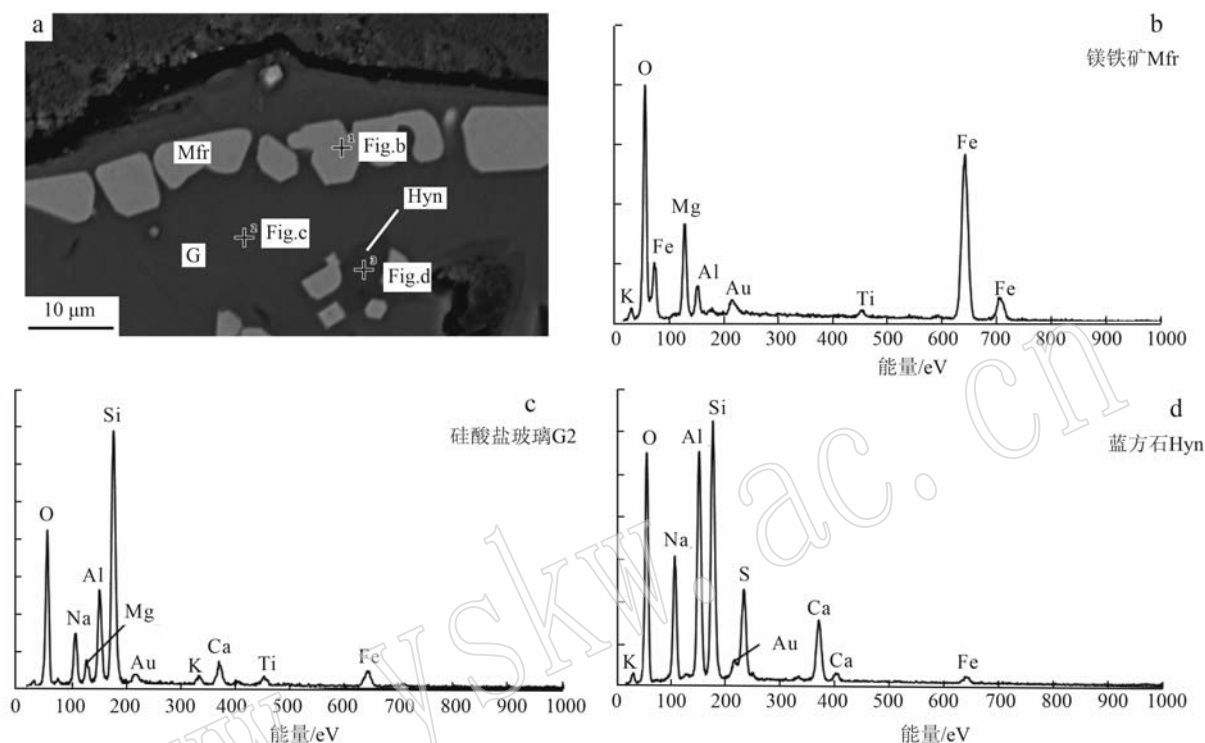


图 5 硅酸盐玻璃和镁铁矿、蓝方石的 BSE 图像(a)及 X 射线能谱图(b~d)

Fig. 5 BSE image (a) and X-ray energy spectra (b~d) of silicate glass, magnesite and hauyne

2.2 不混溶相的全岩主、微量元素分析结果

为探讨熔体不混溶过程中稀土等元素的分配行为, 分别对加热前混合粉末(O1), 含硫酸盐球粒和蓝方石、镁铁矿的硅酸盐玻璃相(G1, G 中各相混合)进行了全岩主微量元素测试, 结果见表 2。从表中可以看出, G1 中除 Si、Al、Fe、Mg、Ti 等与基性岩组成相关的元素, 还含有 5.43% 的 SO_3 , 且玻璃相中 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 相比初始样品明显降低, 但稀土元素总量为 194.17×10^{-6} , 稍高于初始样品稀土元素的含量。

2.3 不混溶相的原位 EPMA 和 LA-ICP-MS 分析结果

不混溶相中冷却后形成的硅酸盐玻璃相(G2)、硫酸盐球粒(S2)和微晶硫酸盐(S1)的 EPMA 结果见表 3, LA-ICP-MS 结果列于表 4。从表 3 中可以看出, S2 主要组成为 SO_3 (48.01% ~ 50.65%)、 Na_2O (35.74% ~ 38.73%)、 K_2O (2.12% ~ 2.40%)、 CaO (6.55% ~ 7.88%), 并含少量的 Fe_2O_3 (0.01%) 和 MgO (0.80% ~ 0.87%), K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 MgO 的

含量均明显高于初始加入的 Na_2SO_4 样品。S1 的主量元素组成与 S2 差别不大。

从表 4 可见, S1 与 S2 的微量元素差别较大, 特别是稀土元素, S1 中稀土元素总量不到 10×10^{-6} , 而 S2 中则分别高达 254.58×10^{-6} 和 355.39×10^{-6} 。G2 中含有 0.66% 的 SO_3 组分, 稀土元素含量介于 S1 与 S2 之间, 为 119.90×10^{-6} ~ 147.61×10^{-6} , 在球粒陨石标准化图解中 S1、G1、S2、G2 均显示轻微右倾的轻稀土元素富集型特征, 但 S2 较其他相明显富集稀土元素(图 6)。

3 讨论

3.1 硫酸盐熔体与硅酸盐熔体不混溶过程及对基性岩浆演化的指示

1300℃的预加温实验表明, 高温下硫酸盐和基性硅酸盐熔体可以大比例混溶, 且降温会造成两者

表2 加温前混合粉末和含球粒硅酸盐玻璃相的全岩主量元素 ($w_B/\%$)、微量元素组成 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2 Major ($w_B/\%$) and trace elements results ($w_B/10^{-6}$) of mixed powder and sulfate globe bearing silicate glass

元素	O1	G1
SiO ₂	24.85	42.45
Al ₂ O ₃	7.85	16.08
Fe ₂ O ₃	4.23	10.22
MgO	3.96	5.58
CaO	3.98	2.4
Na ₂ O	22.34	13.13
K ₂ O	1.54	0.69
MnO	0.07	0.13
TiO ₂	0.44	1.86
SO ₃	23.35	5.43
烧失量	5.95	0.18
total	98.55	98.15
Li	39.4	57.6
Be	0.89	1.84
Sc	9.41	16.9
V	89.4	149
Cr	149	87.8
Co	14.7	25.7
Ni	75.2	48.3
Cu	20.2	31.1
Zn	38.4	98.9
Ga	6.42	17.5
Rb	24.2	15.7
Sr	218	161
Y	7.78	29.8
Mo	0.24	0.45
Sb	0.1	0.21
Cs	1.66	2.42
Ba	180	193
La	7.87	27
Ce	15.4	54.4
Pr	1.98	7.06
Nd	9.17	33.3
Sm	1.76	6.19
Eu	0.53	1.46
Gd	1.6	5.21
Tb	0.22	0.95
Dy	1.29	5.02
Ho	0.26	0.98
Er	0.69	2.67
Tm	0.09	0.4
Yb	0.66	2.46
Lu	0.11	0.37
W	0.83	0.75
Pb	2.53	4.06
Bi	0.03	0.03
Th	1.41	2.35
U	0.3	0.87
Nb	2.32	22.5
Ta	0.16	1.41
Zr	56.3	368
Hf	1.45	7.93
LREE	38.31	134.62
HREE	3.33	12.85
ΣREE	58.83	194.17

注: O1 加热前混合粉末; G1 含硫酸盐球粒和蓝方石的硅酸盐玻璃相。

表3 不混溶相原位 EPMA 主量元素测试结果 $w_B/\%$

Table 3 EPMA results of immiscible phases

元素	S1-1	S1-2	G2-1	G2-2	S2-1	S2-2
SiO ₂	—	—	48.48	51.48	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	17.80	17.54	—	—
Fe ₂ O ₃	—	0.02	12.58	11.77	0.01	0.01
MgO	0.93	1	6.15	5.69	0.87	0.80
CaO	6.39	6.86	1.83	1.65	6.55	7.88
Na ₂ O	37.78	37.36	8.53	7.63	35.74	38.73
K ₂ O	2.62	3.03	0.51	0.48	2.12	2.40
MnO	0.01	0.01	0.14	0.11	0.03	0.03
TiO ₂	0.19	0.03	1.63	1.65	0.38	0.24
SO ₃	51.24	50.67	0.74	0.58	50.65	48.01
total	99.16	98.98	98.39	98.58	96.35	98.11

注: S1 微晶硫酸盐; S2 硫酸盐球粒; G2 硅酸盐玻璃相; —表示低于检出限。

表4 不混溶相原位 LA-ICP-MS 元素测试结果 $w_B/10^{-6}$

Table 4 In situ LA-ICP-MS results of immiscible phases

	S1-1	S1-2	G2-1	G2-2	S2-1	S2-2
Na	479 000	429 200	148 000	151 900	433 000	443000
Mg	6 300	9 700	54 230	41 960	4 540	5340
Al	2 100	2 700	29 000	32 000	—	—
Si	4 670	5 840	467 000	374 400	904	1 008
K	54 100	33 830	5 400	6 020	56 500	57 900
Ti	1 600	2 020	29 200	30 110	—	46
Mn	138	184	3 960	2 005	121	135
Fe	780	490	328 000	349 100	—	168
Li	232.40	258.00	36.98	63.86	236.42	328.78
Ba	676.8	649.20	149.33	209.87	401.22	467.98
La	2.34	2.81	22.12	28.04	41.31	54.63
Ce	2.76	3.32	44.02	53.84	96.9	135.5
Pr	0.33	0.38	5.91	7.21	11.02	15.26
Nd	1.37	1.57	27.20	33.74	55.31	77.09
Sm	0.20	0.27	4.87	6.10	12.05	17.99
Eu	0.08	0.08	1.07	1.26	3.40	4.84
Gd	0.15	0.15	4.15	4.69	11.68	16.18
Tb	0.01	0.01	0.84	0.98	1.37	1.97
Dy	0.08	0.08	4.08	4.84	9.62	14.10
Ho	0.01	0.01	0.83	1.01	1.51	2.23
Er	0.03	0.02	2.15	2.62	5.00	7.28
Tm	—	—	0.32	0.44	0.55	0.85
Yb	0.02	0.01	1.99	2.49	4.33	6.59
Lu	—	—	0.35	0.35	0.54	0.87
LREE	7.23	8.59	109.33	134.89	231.67	321.49
HREE	0.16	0.15	10.57	12.72	22.91	33.90
ΣREE	7.39	8.74	119.90	147.61	254.58	355.39

注: S1 微晶硫酸盐相; S2 硫酸盐球粒; G2 原位硅酸盐玻璃相; —表示低于检出限。

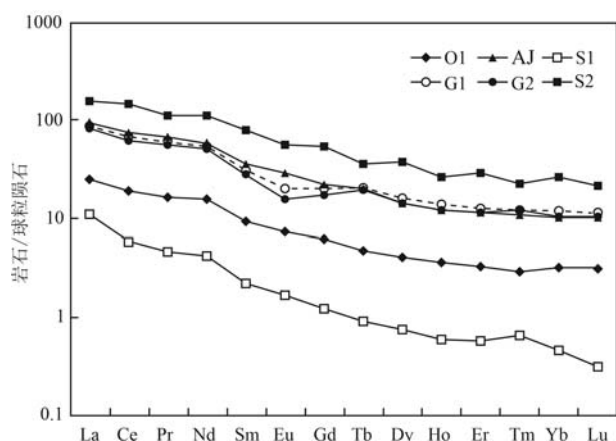


图6 不混溶各相的稀土元素球粒陨石标准化曲线
(球粒陨石标准化数据引自 Boynton, 1984)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of immiscible phases (normalized data after Boynton, 1984)

O1—加热前混合粉末; AJ—安吉基性岩脉; S1—微晶硫酸盐相; G1—含硫酸盐球粒和蓝方石的硅酸盐玻璃相混合样; S2—硫酸盐球粒; G2—硅酸盐玻璃相

O1—mixed powder before heating; AJ—Anji basic dike; S1—microcrystalline sulfate phase; G1—mixed silicate glass phase with sulfate spherules and hauynite; S2—sulfate globes; G2—silicate glass phase

的不混溶。以 1 200℃ 为熔融温度的实验样品冷却后,形成界线分明的双层结构。上层区域主要为微晶硫酸盐相,并含有镁铁矿和镁橄榄石晶体。下部区域主要为硅酸盐玻璃相,并含有硫酸盐球粒和镁铁矿、赤铁矿、蓝方石等矿物晶体。上层硫酸盐相代表了 1 200℃ 条件下过剩的不能与硅酸盐熔体完全混溶的硫酸盐熔体和降温过程早期不混溶的硫酸盐熔体,由于其密度低于硅酸盐熔体而向上聚集形成。硅酸盐玻璃相中的硫酸盐球粒代表了相对较晚不混溶的产物。Veksler 等(2012)在实验中同样观察到硅酸盐内部生成不混溶球粒的现象,但 Veksler 等(2012)认为这些球粒并非不混溶形成,而是因为熔体黏度大,一些液滴被困在硅酸盐熔体中造成的。但 Naumov 等(2008)的研究发现,对于硫酸盐熔体与硅酸盐熔体,即使是在约 2 s 内非常快的降温过程中,硫酸盐熔体也可以从硅酸盐熔体中分离,形成细小的玻璃质球粒。本次实验通过 1 300℃ 的预加热实验证实,在高温条件下,硫酸盐可以与硅酸盐熔体大比例混溶,因此,硅酸盐玻璃相中的硫酸盐球粒应是不混溶的产物。另外,本实验采用自然冷却,其过程约 4~5 min,可以使硫酸盐熔体有充分的时间从硅酸盐熔体中分离,且可能有部分会在表层聚集。上

层硫酸盐熔体中镁铁矿和镁橄榄石的发现及 EPMA 主量元素测试中 CaO 、 K_2O 、 Fe_2O_3 和 MgO 含量明显高于初始硫酸钠样品,表明上层硫酸盐并非初始硫酸钠熔融的产物,而是存在与硅酸盐熔体的相互作用。而硅酸盐玻璃相中的硫酸盐球粒均为降温过程中不混溶的硫酸盐熔体。

不混溶是岩浆演化过程中造成岩浆组成变化的重要原因,基性岩浆浅成侵位过程中的硫酸盐熔体与硅酸盐熔体的不混溶可以有效地造成岩浆中 S 含量的降低和氧逸度的变化。蓝方石常见于碱性火山岩中(黄蕴慧等, 1982),表明自然体系的岩浆中,特别是碱性岩浆可能是硫酸盐饱和的。显微镜和电镜下观察发现,蓝方石、赤铁矿和镁铁矿呈斑晶存在于硅酸盐玻璃相中,蓝方石在硅酸盐的上部较为集中,这可能代表了岩浆中硫酸盐饱和的产物,而蓝方石的结晶分离会造成剩余熔体中的硫酸盐含量的降低。笔者认为,基性岩浆浅成侵位过程中硫酸盐熔体不混溶和蓝方石结晶分离可能是造成大多基性脉岩中 S 含量不高和相对还原的原因。镁铁矿和少量赤铁矿在硅酸盐玻璃相中常成群出现,特别是在硫酸盐球粒附近更为集中。而镁铁矿、赤铁矿的结晶分离会导致残余熔体中 Mg、Fe 含量的降低,岩浆向长英质方向演化。

3.2 硫酸盐-硅酸盐熔体不混溶过程中元素的分配行为

上层微晶硫酸盐和上层硅酸盐玻璃相的全岩主微量分析结果表明,上层的硫酸盐熔体中 Na、Ca、K 含量明显高于初始实验用 Na_2SO_4 ,但稀土元素含量明显低于下层硅酸盐熔体,表明早期的硫酸盐熔体不混溶并未造成硫酸盐熔体中稀土元素的富集,但随着温度的进一步降低,晚期出溶的硫酸盐熔体不仅富集 Na、Ca、K,且稀土元素含量明显高于早期出溶的硫酸盐熔体和残余硅酸盐熔体,表明晚期、相对温度较低条件下从基性硅酸盐熔体中不混溶形成的硫酸盐熔体稀土元素富集。稀土元素的球粒陨石标准化曲线(图 6)表明,早期不混溶形成的硫酸盐尽管稀土元素配分式样与初始基性岩样品的类似,但其稀土元素含量明显低于基性岩,也明显低于实验前的混合粉末,而硫酸盐球粒的稀土元素配分式样与初始基性岩样品的相似,但稀土元素明显更富集,轻重稀土元素分异不明显,这与自然界硅酸盐晶体中硫酸盐熔体包裹体更加富集稀土元素的现象一致(Andreeva *et al.*, 2007; Naumov *et al.*, 2008)。

使用 Nd 代表轻稀土元素,Er 代表重稀土元素,反映硫酸盐-硅酸盐熔体不混溶过程中稀土元素分配行为(表 6)。Nd 和 Er 在上层硫酸盐熔体中的分配系数分别为 0.04、0.01,而在硫酸盐球粒中则分别为 2.17、2.57,二者差异明显,表明不混溶过程对硫酸盐熔体富集稀土元素起重要作用。将硫酸盐球粒与硅酸盐玻璃相之间的元素比值按原子势排序(图 7),原子势越低的元素在硫酸盐熔体与硅酸盐熔体中的分配系数越高,越易于在硫酸盐熔体中富集,表明其分配系数与原子势有关。

表 6 不混溶各相中 Nd 和 Er 含量 ($w_B/10^{-6}$) 与分配系数表

Table 6 Nd and Er contents ($w_B/10^{-6}$) and partition coefficients in immiscible phases

	S1	G1	S2	G2	S1/G1	S2/G2
Nd	1.47	33.30	66.20	30.47	0.04	2.17
Er	0.03	2.67	6.14	2.39	0.01	2.57

注: S1 微晶硫酸盐; G1 含硫酸盐球粒和蓝方石的硅酸盐玻璃相; S2 硫酸盐球粒; G2 硅酸盐玻璃相。

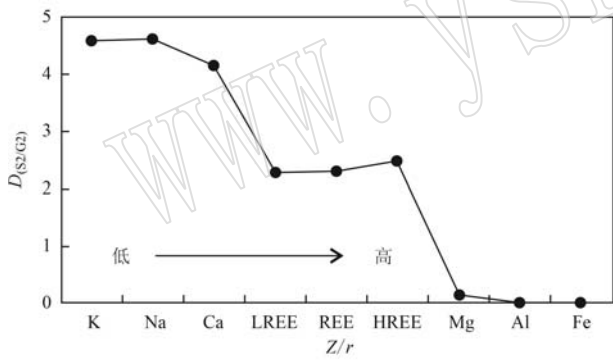


图 7 金属元素在硫酸盐与硅酸盐熔体间的分配系数与原子势关系图

Fig. 7 Relationship between partition coefficient of metallic elements and atomic potential

S2—硫酸盐球粒; G2—硅酸盐玻璃相; Z—元素有效电荷;
 r —原子半径(\AA); Z/r —原子势

S2—sulfate globe; G2—silicate glass; Z—effective charge of element;
 r —atomic radius(\AA); Z/r —atomic potential

3.3 对碳酸岩型稀土成矿的启示

世界上大多数稀土成矿碳酸岩都与同期碱性镁铁质硅酸岩共生(D’Orazio *et al.*, 1998),共生的碱性玄武岩可能是碳酸盐化硅酸岩浆在不混溶作用下的另一相产物(Freestone and Hamilton, 1980)。碳酸岩型稀土矿床中均大量发育硫酸盐矿物,且与稀

土矿化密切相关,硫酸盐可能在碳酸岩型稀土矿床的稀土元素富集过程中起重要作用(Xie *et al.*, 2019)。Xie 等(2015)对冕宁-德昌稀土成矿带的研究发现萤石中常可见硫酸盐含量极高的熔流体包裹体,其中可见大量硫酸盐子矿物,其体积分数高达 70%~75%。在白云鄂博稀土矿床的萤石中也发现有多相的硫酸盐熔体包裹体(谢玉玲等, 2019),表明成矿碳酸岩是富硫酸盐的。

尽管目前对成矿碳酸岩浆富稀土元素和轻重稀土元素强烈分异的原因仍存在不同认识,但碳酸盐与碱性硅酸盐熔体(Wendlandt and Harrison, 1979)或多相不混溶(Zhang *et al.*, 2017)可能是成矿碳酸岩浆的形成机制,也是其中稀土元素富集的原因。Veksler 等(2012)的实验结果表明,在碳酸盐与碱性硅酸盐熔体不混溶过程中,稀土元素主要进入到硅酸盐熔体,大多稀土元素在碳酸盐-硅酸盐熔体中的分配系数小于 1,但在碱性硅酸盐与氟化物熔体、碱性硅酸盐与硫酸盐熔体的不混溶实验中,稀土元素明显趋向于在硫酸盐熔体和氟化物熔体中富集,但轻重稀土元素的分异不明显(Veksler *et al.*, 2012)。本文的实验结果进一步表明,硫酸盐与基性硅酸盐熔体的不混溶同样可以造成稀土元素在硫酸盐熔体中富集,与 Veksler 等(2012)的熔体相平衡实验结果相似。因此,碳酸岩熔体中大量硫酸盐的存在可能造成了碳酸岩浆中稀土元素的富集,但不能造成轻重稀土元素强烈分异。除硫酸盐外,碳酸岩熔体中还富含氟化物和氯化物,而氯化物熔体相对于硅酸盐熔体更倾向于富集轻稀土元素,因此成矿碳酸岩中稀土元素强烈富集和轻重稀土元素强烈分异可能是碳酸岩熔体中硫酸盐、氟化物、氯化物共同作用的结果,还与后期硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的分离结晶等多种因素有关(谢玉玲等, 2020)。

4 结论

(1) 硫酸盐-基性硅酸盐体系常压下的高温熔融和淬火实验结果表明,高温下硫酸盐和基性硅酸盐熔体可以大比例混溶(在约 1 200~1 300℃时可达 1:2),降温会造成两者的不混溶,并在硅酸盐熔体中结晶出蓝方石、镁铁矿和赤铁矿。蓝方石可能代表了岩浆中硫酸盐饱和的产物。

(2) 幔源基性脉岩有关的初始岩浆可能是富硫和相对氧化的, 其上升至地壳浅部过程中, 由于降温造成的蓝方石结晶分离和硫酸盐与硅酸盐间的熔体不混溶可以造成其中 S 和氧逸度的降低, 这可能是大多地表出露的基性脉岩中 S 含量不高和相对还原的原因。镁铁矿、赤铁矿的结晶分离则使岩浆中 Fe、Mg 含量降低, 岩浆向着酸性方向演化。

(3) 基性硅酸盐熔体与硫酸盐熔体不混溶过程中, Na、Ca、K 和 REEs 等趋向于进入硫酸盐熔体。硫酸盐熔体与基性硅酸盐熔体间金属元素的分配行为与原子势有一定关系, 分配系数随原子势降低而升高。

(4) 碳酸岩型稀土矿床中, 成矿碳酸岩常具有较高的硫酸盐含量, 这可能是造成碳酸岩中稀土元素富集的原因之一, 但硫酸盐的存在不能解释碳酸岩中轻重稀土元素强烈分异的现象, 而氟化物、氯化物也是成矿碳酸岩浆的重要组成。硫酸盐、氟化物和氯化物熔体的共同作用及其后的结晶分异可能是成矿碳酸岩中轻稀土元素强烈富集的原因。

References

- Andreeva I A, Kovalenko V I and Naumov V B. 2007. Silicate-salt (sulfate) liquid immiscibility: A study of melt inclusions in minerals of the Mushugai-khuduk carbonatite-bearing complex (southern Mongolia) [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1): 73~82.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies [M]. *Developments in Geochemistry*, 63~144.
- Cooper A F, Gittins J and Tuttle O F. 1975. The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis [J]. *American Journal of Science*, 275(5): 534~560.
- D'Orazio M, Armienti P and Cerretini S. 1998. Phenocryst/matrix trace-element partition coefficients for hawaiite-trachyte lavas from the Ellittico volcanic sequence (Mt. Etna, Sicily, Italy) [J]. *Mineralogy & Petrology*, 64(1): 65~88.
- Eckermann H V. 1945. Contributions to the knowledge of the jotnian rocks of the Nordingr-Rodo region [J]. *Gff-Uppsala*, 67(1): 54~66.
- Elizabeth Y, Anthony T, James, *et al.* 1984. Identification of daughter minerals in fluid inclusions using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis [J]. *American Mineralogist*, 69(11~12): 1 053~1 058.
- Freestone I C and Hamilton D L. 1980. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites: An experimental study [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 73(2): 105~117.
- Huang Yunhui and Zhou Xiuzhong. 1982. Corrective name of "Nosean"—Hauyne of the alkaline volcanic complex of Niangniang Shan, Nanjing [J]. *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica*, 1(3): 25~30 (in Chinese with English abstract).
- Naumov V B, Kamenetskii V S, Tomas R, *et al.* 2008. Inclusions of silicate and sulfate melts in chrome diopside from the inagli deposit [J]. *Geokhimiya*, (6): 603~614.
- Naumov, V B, Solovova I P, Kovalenker V A, *et al.* 1990. Crystallization conditions and compositions of silicate and salt melts from the Volcanoplutonic Complex of the Priangrenskii Region (Middle Asia) [J], *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 312(5): 1 227~1 230.
- Nesbitt B E and Kelly W C. 1977. Magmatic and hydrothermal inclusions in carbonatite of the Magnet Cove Complex, Arkansas [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 63(3): 271~294.
- Torok K. 2003. Sr-barite droplets associated with sulfide blebs in clinopyroxene megacrysts from basaltic tuff (Szentbékallá, western Hungary) [J]. *Lithos*, 66.
- Veksler I V. 2004. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: A summary of experimental studies [J]. *Chemical Geology*, 210(1~4): 7~31.
- Veksler I V, Dorfman A M, Dulski P, *et al.* 2012. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79: 20~40.
- Wendlandt R F and Harrison W J. 1979. Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO_2 vapor: Results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 69(4): 409~419.
- Xie Y L, Hou Z Q, Yin S, *et al.* 2009. Continuous carbonatitic melt-fluid evolution of a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE Deposit, Western Sichuan, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 36(1~3): 90~105.
- Xie Y L, Li Y X, Hou Z Q, *et al.* 2015. A model for carbonatite hosted REE mineralization—The Mianning-Dechang REE belt, western Sichuan Province, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 70: 595~612.
- Xie Yuling, Qu Yunwei, Yang Zhanfeng, *et al.* 2019. Giant Bayan Obo

- Fe-Nb-REE deposit: Progresses, controversies and new understandings[J]. *Mineral Deposits*, 38(5): 983~1 003 (in Chinese with English abstract).
- Xie Yuling, Xia Jiaming, Cui Kai, *et al.* 2020. Rare earth elements deposits in China: Spatio-temporal distribution and ore-forming processes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3 794~3 808 (in Chinese with English abstract).
- Xie Yuling, Tang Yanwen, Li Yingxu, *et al.* 2012. Petrochemistry, chronology and ore-forming geological significance of fine crystalline granite in Anji polymetallic deposit of Zhejiang Province[J]. *Mineral Deposits*, 31(4): 891~902 (in Chinese with English abstract).
- Xie Y L, Verplanck P L, Hou Z Q, *et al.* 2019. Rare earth element deposits in China: A review and new understandings [C]//Chang Z and Goldfarb R J. *Mineral deposits of China*. Society of Economic Geologists, Inc., Lawrence, Kansas, 509~552.
- Zaitsev A, Keller J and Billström K. 2009. Isotopic composition of Sr, Nd, and Pb in pirssonite, shortite and calcite carbonatites from Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania[J]. *Doklady Earth Sciences*, 425(1): 302~306.
- Zhang G L, Chen L H, Jackson M G, *et al.* 2017. Evolution of carbonated melt to alkali basalt in the South China Sea[J]. *Nature Geoscience*, 10(3): 229~235.

附中文参考文献

- 黄蕴慧, 周秀仲. 1982. 江苏铜井娘娘山碱性火山杂岩体中黝方石之正名——蓝方石[J]. *岩矿测试*, 1(3): 25~30.
- 谢玉玲, 曲云伟, 杨占峰, 等. 2019. 白云鄂博铁、铌、稀土矿床: 研究进展、存在问题和新认识[J]. *矿床地质*, 38(5): 983~1 003.
- 谢玉玲, 唐燕文, 李应栩, 等. 2012. 浙江安吉铅锌多金属矿区细粒花岗岩的岩石化学、年代学及成矿意义探讨[J]. *矿床地质*, 31(4): 891~902.
- 谢玉玲, 夏加明, 崔凯, 等. 2020. 中国碳酸岩型稀土矿床: 时空分布与成矿过程[J]. *科学通报*, 65(33): 3 794~3 808.