

中基性岩浆的不混溶作用及存在的问题

王坤^{1,2)} 董欢¹⁾ 曹永华^{1,2)} 武晓霁^{1,2)}

1) 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;

2) 中国科学院大学, 北京, 100049

内容提要: 不混溶作用作为岩浆演化的一种重要方式, 已经被广泛报道存在于月球、地球岩石样品的形成过程中。在岩浆不混溶作用过程中, 单一成分的熔体会分解成成分截然不同的富 Fe、富 Si 两种熔体。这两种熔体具有共轭但相反的成分演化路径, 可以为很多重要的成岩成矿问题提供较好的解释。然而, 不混溶作用自从现代岩石学初期被提出起, 其岩石学意义就一直广受争论。早期争论的焦点是自然岩浆是否可以发生不混溶作用, 而近些年来, 争论的焦点已转移至自然岩浆是否可以发生高温 (>1100℃) 不混溶作用。此外, 关于水对不混溶作用的影响以及不混溶熔体的相分离过程等方面也存有争议。但总体来说, 现有的研究已经比较清楚地阐明了不混溶作用触发及演化的机理。本文回顾了不混溶作用的研究历史, 介绍了影响不混溶作用的因素、不混溶作用的起始温度、不混溶熔体的成分及演化、不混溶熔体的发育及分离几方面的研究进展。另外, 从不混溶作用在解释 Bowen—Fenner 之争、Daly 间断、大洋斜长花岗岩的成因、斜长岩体型 Fe—Ti—P 矿床以及层状岩体中大型钒钛磁铁矿床的成因等几个重大科学问题中可能扮演的角色的角度, 探讨了不混溶作用的岩石学、矿床学意义。最后, 本文对不混溶作用研究中存在的问题进行了总结, 认为对不混溶作用发生的物理化学条件、不混溶过程中的同位素分馏以及不混溶相分离的动力学过程等方面的研究存在不足, 需要今后的工作去揭示并深入探讨。

关键词: 岩浆演化; 液—液不混溶; 分离结晶; 岩石学; 矿床学

广义的岩浆不混溶作用是指原来均一的熔体在演化到一定条件时, 不再稳定, 而分解成两种或者两种以上熔体的过程 (Roedder and Weiblen, 1970a, b; Philpotts, 1982; Groves et al., 1986; 宋谢炎, 1990; 侯增谦, 1990a; 朱永峰等, 1995; 王联魁等, 1997; Panina and Motorina, 2008; Charlier et al., 2011, 2013)。其中, 两相不混溶是一种很普遍的现象, 在大量的天然和实验样品中均有展示。根据分解出来的端元成分的不同, 两相不混溶至少可以分为以下几种类型:

① 硅酸盐熔体与硅酸盐熔体之间的不混溶 (Philpotts, 1982; Jakobsen et al., 2005, 2011; Veksler et al., 2006, 2007; Charlier et al., 2011, 2013); ② 硅酸盐熔体与硫化物熔体之间的不混溶 (Groves et al., 1986; Frost and Groves, 1989; Jugo et al., 2004; Wei Bo et al., 2013); ③ 硅酸盐熔体与碳酸盐熔体之间的不混溶 (Koster van Groos and

Wyllie, 1968; Lee and Wyllie, 1997; Panina and Motorina, 2008; Kamenetsky and Kamenetsky, 2010); ④ 硅酸盐熔体与氟化物熔体之间的不混溶 (王联魁等, 1983; Klemme, 2004; Peretyazhko et al., 2007; 李建康等, 2008; Peretyazhko and Savina, 2010; Vasyukova and Williams-Jones, 2014)。通常研究中所指的岩浆不混溶多指的是两相硅酸盐熔体之间的不混溶, 本文中如无特别说明, 所提不混溶均指的是该类型的不混溶。

岩浆演化过程中存在两种基本的分异方式: 分离结晶作用和不混溶作用。分离结晶作用是指岩浆通过不断地结晶出矿物以及矿物与残余熔体分离, 而使得残余熔体成分不断地演化的过程。而不混溶作用是指成分均一的岩浆由于温度、压力、成分等的改变, 而分解成成分截然不同的两种共轭熔体的过程。虽然对大量的实验及自然样品的观察表明, 不混溶作用是岩浆演化过程中的一个不可忽视的因素

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: 41325006; 41473037; 41502048) 和中国科学院战略先导专项 (B 类) (编号: XDB18000000) 的成果。

收稿日期: 2016-09-12; 改回日期: 2017-04-21; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.03.014

作者简介: 王坤, 男, 1989年生, 博士研究生, 主要从事火成岩石学及矿床学研究。Email: kunwang89@126.com。

(Roedder and Weiblen, 1970a, b, 1971; Jakobsen et al., 2005, 2011; Charlier et al., 2011, 2013; Charlier and Grove, 2012), 但是在探讨具体的地质问题时, 不混溶作用并没有获得足够的重视。比如, 在重建 Skaergaard 岩体的母岩浆成分及岩浆演化序列时, 大量的研究将分离结晶视作岩浆演化的唯一方式 (Wager and Brown, 1968; Brooks and Nielsen, 1978, 1990; Hunter and Sparks, 1987; Hanghøj et al., 1995; McBirney and Naslund, 1990; Toplis and Carroll, 1995; Tegner, 1997; Ariskin, 1999; Jang et al., 2001; Nielsen, 2004)。不混溶作用在岩石学应用中不受重视, 一方面是由于其通常被认为只发生在玄武质岩浆演化的晚期阶段, 对岩浆演化的影响不大 (Philpotts, 2008); 另一方面是由于自然样品中的不混溶作用往往难以识别, 尤其是在一个经历过缓慢冷却结晶, 并经受后期调整的侵入岩体中 (Holness et al., 2011; Kamenetsky et al., 2013; Charlier et al., 2013)。然而, 目前对于不混溶作用的很多认识正在不断地发生改变。比如, 近年来的研究显示, 不混溶作用可能会在岩浆演化的较早阶段发生 (Veksler et al., 2007; Jakobsen et al., 2011; Hou Tong and Veksler, 2015)。此外, 自然界中的不混溶作用之前被认为仅存在于火山环境之中, 因为在火山岩基质中发现有共存的富 Fe、富 Si 玻璃球 (Roedder and Weiblen, 1971; De, 1974; Philpotts, 1976, 1982), 而在侵入岩环境中没有发现不混溶的确凿证据。近些年来, 层状岩体中不混溶的富 Fe、富 Si 熔体包裹体的发现, 直接证实了侵入环境下不混溶作用的存在 (Jakobsen et al., 2005; Charlier et al., 2011; Fischer et al., 2016)。

不混溶作用作为岩浆演化的重要方式之一, 在现有的岩浆演化模型中, 缺乏足够的重视, 对其岩石学、矿床学应用是一个极大的制约。本文梳理了不混溶作用的研究历史, 并首次对不混溶研究中的几个重要问题 (影响不混溶的因素、不混溶的起始温度、不混溶熔体的成分及其演化、不混溶熔体的生成及分离) 进行了归纳总结, 为不混溶作用的后续研究及其岩石学、矿床学应用提供一个参考。

1 不混溶作用的研究历史

在 19 世纪及 20 世纪初期, 岩浆不混溶作用作为岩浆分异的一种假说, 被岩石学家用来解释双峰式火山岩套的成因 (Scrope, 1825; Loewinson-Lessing, 1884; Daly, 1914)。到 20 世纪 20 年代时,

显著的不混溶现象在简单的二元体系 (比如 FeO—SiO₂、MnO—SiO₂、MgO—SiO₂、CaO—SiO₂、TiO₂—SiO₂) 实验中被揭示, 但随着第三种组分 (比如碱和铝) 的加入, 不混溶现象消失, 因而不混溶作用被认为仅在简单体系中有意义 (Greig, 1927a, b)。由于缺乏有说服力的野外和实验室证据支持不混溶作用在自然样品或与自然岩浆成分相近的实验样品中的存在, 不混溶作用不被认为是岩浆演化的一种有效方式。直到 20 世纪 50 年代, 石榴石—铁橄榄石—石英体系中低温不混溶域的发现 (Roedder, 1951), 重新激发了人们对不混溶作用的研究兴趣。20 世纪 70 年代, 在阿波罗 11、12 号月球玄武岩中首次发现了自然的不混溶现象 (图 1a-1, a-2) (Roedder and Weiblen, 1970a, b, 1971)。接着, 不混溶作用在地球火山岩 (De, 1974; Sato, 1978; Philpotts, 1979, 1982) 以及自然样品的实验熔体 (McBirney and Nakamura, 1974; McBirney, 1975) 中也陆续见诸报道, 进一步提供了自然不混溶作用的确凿证据。随后, 对自然火山岩样品以及实验岩石学中不混溶现象的总结 (Philpotts, 1976, 1982; Roedder, 1979) 表明, 很多普通的岩浆例如拉斑玄武质岩浆和碱性玄武岩浆等, 在结晶到某个阶段 (最可能是在较演化的阶段) 都会发生不混溶作用。但是在接下来的二十多年时间里, 不混溶作用在岩石学研究中仍然是一个被忽视的过程。近些年来, 自然火山岩 (图 1b) 以及实验熔体 (图 1c) 中的不混溶作用又不断地见诸报道 (Charlier and Grove, 2012; Charlier et al., 2013; Sensarma and Palme, 2013)。更为重要的是, 随着层状岩体中不混溶现象的发现 (图 1d) (Zhou Meifu et al., 2005; Jakobsen et al., 2005, 2011; Charlier et al., 2011; Van Tongeren and Mathez, 2012; Wang Christina Yan and Zhou Meifu, 2013; Dong Huan et al., 2013; 王坤等, 2013; Liu Pingping et al., 2014a) 以及实验岩石学中高温不混溶现象的报道 (Veksler et al., 2007; Hou Tong and Veksler, 2015), 不混溶作用再次引起学者们的研究兴趣, 其在岩石学、矿床学中的作用也开始被重新评价和重视。

2 影响不混溶作用的因素

从热力学的角度, 不混溶作用的发生过程可以解释如下: 熔体的混合自由能表达为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 当 T 低于某一值 T_c (不混溶临界温度) 时, $(T\Delta S)_{\text{随机}} < \Delta H$, 随机分布会使自由能 G 升高, 这是

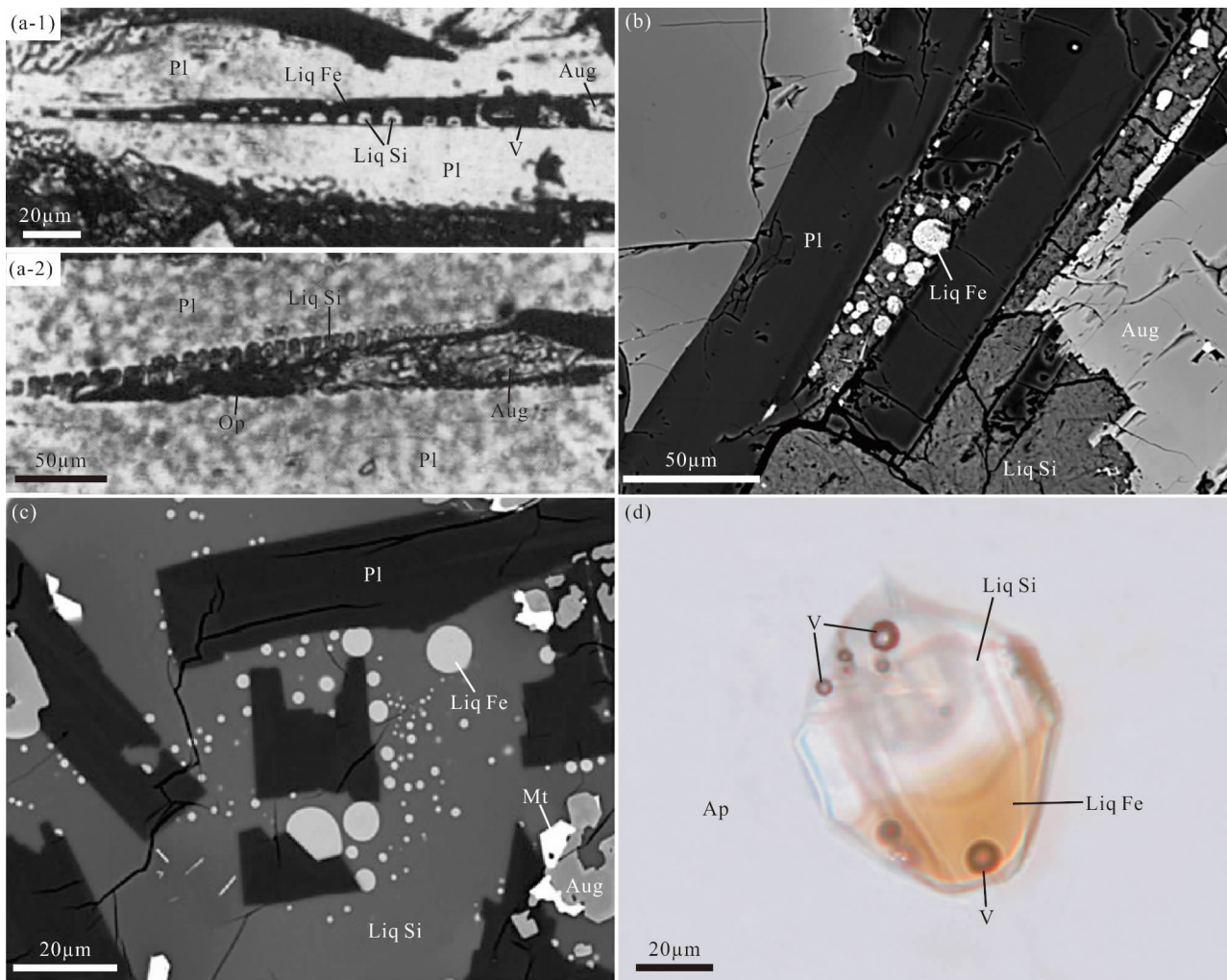


图 1 岩浆不混溶现象显微图像

Fig. 1 Micrographs of the appearance of silicate liquid immiscibility

(a) 月球玄武岩斜长石中的楔形包裹体：(a-1) 包裹体由富 Fe 玻璃、富 Si 玻璃球、辉石和收缩气泡组成，(a-2) 包裹体由辉石、不透明矿物以及成排的牙齿状富 Si 玻璃球组成 (Roedder and Weiblen, 1970b)；(b) 德干高原大火成岩省橄榄玄武岩粒间的不混溶玻璃，富 Fe 的不混溶玻璃球分散在富 Si 的玻璃中 (Charlier et al., 2013)；(c) 以横切 Sept Iles 岩体的二长岩脉作初始成分的高温实验中所展示的不混溶现象：不混溶的富 Fe 玻璃球分散在富 Si 玻璃之中 (Charlier and Grove, 2012)；(d) Sept Iles 岩体磷灰石中的包裹体，经过高温处理后，同时含有不混溶的富 Fe、富 Si 两相熔体以及一些气泡 (Charlier et al., 2011)。图中缩写：Liq Fe— 富 Fe 熔体；Liq Si— 富 Si 熔体；V— 收缩气泡；Op— 不透明矿物；Pl— 斜长石；Aug— 辉石；Mt— 磁铁矿；Ap— 磷灰石

(a) Wedge-like inclusion in plagioclase of the lunar basalt：(a-1) The inclusion consists of Fe-rich glass, Si-rich glass blebs, coarse augite and shrinkage bubble, (a-2) The inclusion is composed of coarse pyroxene, opaque mineral and teeth-like row of Si-rich glass blebs (Roedder and Weiblen, 1970b). (b) Olivine basalt from Deccan large igneous province: immiscible Fe-rich glass spheres are dispersed in interstitial Si-rich glass (Charlier et al., 2013). (c) Experiment on the composition of fine-grained monzonite dyke cross-cutting the Sept Iles layered intrusion, showing Fe-rich immiscible globules in Si-rich liquid (Charlier and Grove, 2012). (d) Homogenized melt inclusion in apatite from Sept Iles layered intrusion, containing immiscible Fe-rich, Si-rich liquids and some bubbles (Charlier et al., 2011). Abbreviations in this figure: Liq Fe— Fe-rich melt; Liq Si— Si-rich melt; V— shrinkage bubble; Op— opaque mineral; Pl— plagioclase; Aug— augite; Mt— magnetite; Ap— apatite

不稳定的，这时体系中的阳离子周围会围绕若干（取决于电价）非桥氧构成配位多面体，以增强屏蔽作用来降低焓变 ΔH ，进而降低 ΔG ，极端条件下就会发生不混溶作用，产生两种共轭的熔体（莫宣学，1985；谭劲等，1997；桑祖南等，2003）。对于一个岩

浆体系，不混溶作用的触发及不混溶域的尺寸受诸多物理化学因素的影响（Naslund, 1983；侯增谦，1987；金志升等，1997）。下面，我们将从岩浆中某些元素、岩浆中的水含量、压力、氧逸度几个方面来介绍这些因素对岩浆不混溶作用的制约作用。

2.1 岩浆中某些元素

实验研究表明,不混溶作用受很多元素(比如 Fe、Ti、P、Ca、Al、Mg、Na、K)的控制,并对某些微量元素(比如 P 和 Ti)尤其敏感(Freestone, 1978; Ryerson and Hess, 1978; Naslund, 1983; 侯增谦, 1987; Bogaerts and Schmidt, 2006; Charlier and Grove, 2012)。一般认为具有较高自然电势的离子如 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 P^{5+} 能够扩展不混溶域的尺寸,而具有较低自然电势的离子如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 会缩小不混溶域(干国樑, 1993; Bogaerts and Schmidt, 2006; Charlier and Grove, 2012)。然而, Fe^{2+} 离子的自然电势介于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 之间,却具有扩大不混溶域的作用,这说明离子对不混溶作用的控制并不是简单地取决于离子的自然电势,还有其它的因素也可以强烈地影响不混溶作用。

Fe 是一个变价元素,在岩浆中以二价、三价两种形式赋存,两种价态的 Fe 都可以促进不混溶作用的发生以及不混溶域的扩展,但是三价 Fe 比二价 Fe 的效果更显著(Greig, 1927a, b; Visser and Koster van Groos, 1979a; Naslund, 1983)。有研究认为岩浆极度富 Fe 是发生不混溶作用的一个关键性因素(Dixon and Rutherford, 1979; Martin and Kushiro, 1991; Mchirney and Naslund, 1990; Naslund, 1983; Philipotts and Doly, 1983)。以自然玄武岩作为初始成分的实验,表明岩浆在发生不混溶作用之前是沿着 Fe 富集的方向发展,临近不混溶域(高于不混溶临界温度 $10 \sim 20^\circ\text{C}$)时的岩浆达到极度的富 Fe ($18\% \sim 22\% \text{ FeO}$) (Dixon and Rutherford, 1979; Martin and Kushiro, 1991)。那么,岩浆中极高的 Fe 含量对于不混溶作用是否具有决定性的作用? Charlier and Grove (2012) 的实验表明,岩浆极度富 Fe 不是发生不混溶的必要条件,在一些初始成分条件下,岩浆演化朝向 Fe 亏损、Si 富集方向(Fe—Ti 氧化物开始结晶后)时也可以发生不混溶,比如以 Sept Iles 岩体中的细粒二长岩作为初始成分时,不混溶作用临发生前的均一岩浆成分具有比初始成分更低的 FeO (9.8%) 和更高的 SiO_2 (60.4%)。因此,岩浆高度富 Fe 虽可以促进不混溶作用的发生,但并不是一个决定性因素。

大量的实验研究表明,在岩浆分异过程中, P 可以提高斜长石/辉石的共结比,压缩磁铁矿的稳定域进而促进 Fe 在熔体中的富集,从而扩展两相域(Bogaerts and Schmidt, 2006; Ryerson and Hess, 1978; Visser and Koster van Groos, 1979b; Watson,

1976)。同时,在一些没有添加 P_2O_5 的铁质玄武岩高温实验中,没有出现不混溶现象(Juster et al., 1989; Toplis and Carroll, 1995) 表明 P 对于岩浆不混溶作用具有重要的作用。然而, Fe 的富集并不是岩浆发生不混溶作用的必要条件, P 在岩浆中的存在虽然促进了岩浆演化过程中 Fe 的富集,但是其可能还存在其它方面的作用。Ryerson and Hess (1980) 的研究认为 P 在岩浆中的作用是从 Si—Al 格架中剥离金属阳离子,减少 Si 四面体网络中非桥氧数量,使得岩浆的聚合度升高,同时生成另一种含 P 的复合物。这种含 P 的复合物,由于在严格的 Si—O 网络(富 Si 贫非桥氧的熔体)中没有适合的位置,因而增加了体系的自由能,于是在极端情况下就会通过不混溶作用产生一个富 P 富非桥氧的熔体(Hess, 1977)。

另有一些研究表明,往硅酸盐熔体中添加 TiO_2 也可以影响熔体的结构以及硅酸盐矿物在熔体中的稳定域,只是较 P_2O_5 的影响程度要略小(Kushiro, 1975)。Ti 在岩浆中有三种配位数:四、五和六次配位,根据岩浆成分的不同,其各种配位的相对丰度不同(Mysen et al., 1980; Ryerson, 1985)。四、五次配位的 Ti 在岩浆中可以与 Si—Al—O 网络四面体共聚(或者形成复合物),而六次配位的 Ti 却起网格修饰作用(或者形成复合物)(Bogaerts and Schmidt, 2006)。由于 Ti 在熔体中既可以进入 Si—Al—O 网络,也可以以变网阳离子或复合物的形式存在,这就导致 Ti 会在三种位置上进行分配,而 P 在熔体中仅以复合物的形式存在(Hess, 1991),因此 Ti 对不混溶作用的影响要弱于 P (Bogaerts and Schmidt, 2006)。

在 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ($\pm \text{CaO}$ 、 $\pm \text{Al}_2\text{O}_3$) 作为初始成分 的实验中,当 CaO 含量设定为 3%,初始物中 $n(\text{Al})/n(\text{K})$ 值升高至 2 时,不混溶现象消失;当设定 $n(\text{Al})/n(\text{K})$ 值为 1,初始物中 CaO 含量升高至 5% 时,未出现不混溶现象(Naslund, 1983)。在 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2 \pm \text{MgO}$ 体系的实验中,当 MgO 含量增加至 5% 时,不混溶现象消失(Naslund, 1983)。在 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{—KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$ 体系的实验中,当用少量的 MgO 替代部分 FeO 时,液相线温度提高,不混溶域进入亚稳定区间,当 MgO 含量增至 5% 时,不混溶现象消失;与添加 MgO 不同,在体系中添加 CaO 后,液相线温度降低,但同样使不混溶域缩小而进入亚稳定状态(Bogaerts and Schmidt, 2006)。这些实验表

明 Al、Ca、Mg 均对不混溶作用具有抑制作用。此外,多种成分体系的实验研究均表明,碱金属(Na、K)与 Ca 作用相反,可以扩展不混溶域(Naslund, 1983; Charlier and Grove, 2012)。

从上面的讨论中我们可以看到,虽然某些元素对不混溶作用有类似的影响,但是其影响程度与方式并不完全相同。此外,值得注意的是,由于不同岩浆体系中熔体结构的差异,一些简单体系中所展示的元素对不混溶作用的影响,并不能简单地推广到其它复杂体系。

2.2 岩浆中的水含量

水是大部分岩浆体系的组成成分,研究其对不混溶作用的影响对于理解不混溶作用在岩石学中的作用至关重要。拉斑玄武质岩浆中的水含量通常很低(Charlier and Grove, 2012)。原生的 MORB 玄武岩(10% MgO)含有约 0.1% 的水,当演化到 5% ~ 6% MgO 时约含有 0.4% ~ 0.6% 的水(Danyushevsky, 2001)。俯冲带产生的原生岩浆或者经历较长分离结晶作用后的演化岩浆通常具有较高的水含量(Lester et al., 2013)。

关于水在自然岩浆不混溶中所起的作用,目前还存在争论,一种观点认为,水可以促进岩浆不混溶作用的发生(Mysen, 2007; Mysen and Cody, 2004, 2005; Lester et al., 2013),另一种观点认为,水对岩浆不混溶作用起抑制作用(Berndt et al., 2005; Botchamnikov et al., 2008; Charlier and Grove, 2012)。这两种观点都有一定的理论基础并可以解释一些现象,但对水在自然岩浆中所起的作用都没有给出直接的证据,而均是在不一定准确的基础和假设之上得出的推论。

水可以促进岩浆不混溶作用的发生这种观点的理论基础是:硅酸盐熔体中加入水将会打断 Si—O—Si 之间的键,使熔体解聚,这将导致熔体的不稳定性,因此会通过不混溶作用生成两种熔体(Hess, 1980; Mysen, 2007)。Lester (2013) 在 Fe_3O_4 — Fe_2O_3 — $KAlSi_2O_6$ — SiO_2 — H_2O 体系中进行的实验显示,水扩展了不混溶域的范围(图 2),因而,其认为水对于自然岩浆的不混溶作用具有极大的促进作用。但我们应看到 Lester (2013) 的实验体系中缺乏 CaO、 Na_2O 、MgO 等自然岩浆中常见的组分,并且含水实验中加入了大量的水(10%),这使得其所研究体系的成分与自然岩浆有较大的差距。

水抑制不混溶作用的发生这种观点的理论基础是:水对玄武质岩浆相平衡的最大影响在于,抑制斜

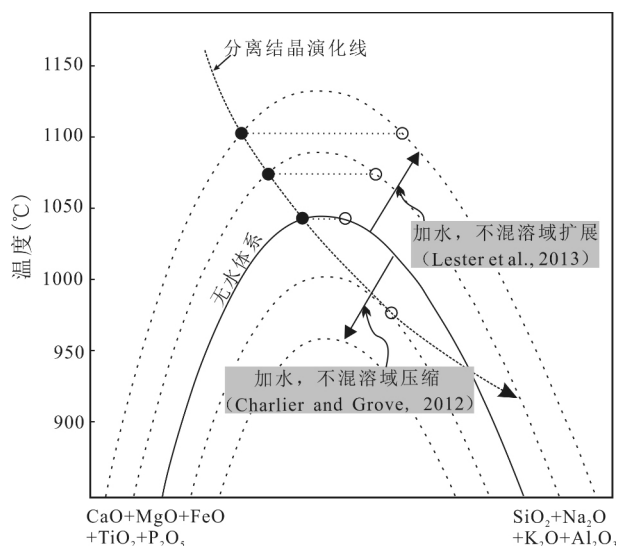


图 2 水含量对玄武质岩浆分异的潜在影响

[据 Charlier and Grove (2012) 修改]

Fig. 2 Potential effect of increasing water content on the differentiation of basaltic magma [after Charlier and Grove (2012)]

玄武质岩浆演化过程中潜在的不混溶域由不混溶分解曲线(拱形线)限定。分离结晶演化线与不混溶分解曲线相交,岩浆就会发生不混溶作用。图中实拱形线圈定的范围为无水条件下的不混溶域,岩浆体系中加水之后,有观点认为不混溶临界温度降低、不混溶域压缩(Charlier and Grove, 2012),也有观点认为不混溶临界温度提高、不混溶域扩展(Lester et al., 2013)

The potential two-liquid field during the evolution of basaltic magma is confined by binodal curves. The magma goes into two-liquid field when fractional crystallization trend line intersects the potential binodal curves. The solid curve displays the two-liquid field under anhydrous condition. In regard to the potential effect of water content on immiscibility, one point of view is that the critical temperature of liquid immiscibility would decrease and the two-liquid field would be narrowed down with increasing water content in the magmatic system (Charlier and Grove, 2012), however, another opposing view is that both critical temperature and two-liquid field increase with increasing water (Lester et al., 2013)

长石结晶(相对于橄榄石和单斜辉石来说),促进铁钛氧化物的结晶(Sisson and Grove, 1993; Botchamnikov et al., 2008),因此,水在岩浆分异过程中的作用就是将岩浆演化的方向由拉斑趋势转为钙碱性趋势,阻止 Fe 元素的富集,从而阻止不混溶作用的发生(Charlier and Grove, 2012)。此外,由于在 $NaAlSi_3O_8$ — Na_2CO_3 体系中已有实验表明,水会降低不混溶临界温度,压缩不混溶域(Koster van Groos and Wyllie, 1968; Lee and Wyllie, 1994)。据此,Charlier and Grove (2012) 认为在自然硅酸盐岩浆体系中,水也将降低不混溶分解临界温度并压缩不混

溶域。虽然水也可以降低岩浆的液相线温度 (Médard and Grove, 2008), 但 Charlier and Grove (2012) 认为水对不混溶分解温度的影响更大, 因而有潜力将不混溶分解曲线温度降至液相线以下, 导致体系演化沿着单一熔体相的方向进行 (图 2)。

从这两种争论中, 我们可以看到, 水对岩浆的影响是多方面的, 既可以影响岩浆液相线、矿物结晶顺序及比例、晶体成分, 也可以改造熔体的结构。对于自然玄武质岩浆来说, 水对岩浆不混溶所起的作用有待进一步揭示, 可能在岩浆成分有较大差异时其所起的作用是完全不一样的。

2.3 压力

大量的研究表明高压不利于岩浆发生不混溶作用 (Visser and Koster van Groos, 1979c; Bogaerts and Schmidt, 2006; Charlier and Grove, 2012)。虽然对体系 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 以及 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{SiO}_2$ 的研究表明, 随着压力升高, 不混溶域可以向高温区移动 (Hudon et al., 2004), 但是由于这些体系缺乏 Al、Fe、Na、K 等自然岩浆中普遍含有的一些成分, 因而不能代表真实的自然岩浆。在一些成分为自然熔体或者接近自然熔体体系的实验中, 不混溶现象在 0.1 MPa 压力下出现 (Dixon and Rutherford, 1979; Philpotts, 1979; Philpotts and Doyle, 1983; Tollari et al., 2006; Charlier and Grove, 2012), 而在 800 ~ 2500 MPa 下没有出现 (Watson, 1980), 也表明高压不利于岩浆不混溶作用的发生。

压力对于玄武质岩浆体系相平衡的影响在于, 扩展了普通辉石的稳定域, 降低了共结斜长石所占的比例 (Grove and Baker, 1984; Grove et al., 1992; Villiger et al., 2004, 2007)。对于贫水的拉斑玄武质岩浆, 在低压的条件下, 斜长石是早期晶出相中的主导矿物, 大量的斜长石结晶可以促进残余熔体中 Fe、Ti 的富集, 而在高压下, 辉石较早地晶出, 减少了共结斜长石的数量, 从而阻止了 Fe、Ti 的富集, 因此拉斑玄武质岩浆在低压下更容易发生不混溶 (Charlier and Grove, 2012)。对于富水的岩浆体系, 较高的水含量和较高的压力这两个因素都会促进橄榄石和辉石的结晶并抑制斜长石的结晶 (Grove and Baker, 1984; Sisson and Grove, 1993; Villiger et al., 2007; Botcharnikov et al., 2008), 因此岩浆会朝 Fe 亏损、Al 富集的方向演化, 从而偏离不混溶域 (Charlier and Grove, 2012; Charlier et al., 2013)。也有观点认为, 压力对玄武质岩浆的影响, 主要体现在其对岩浆的液相线的影响上, 在无水岩浆中, 压力

升高到一定值会使得岩浆的液相线温度高于不混溶临界温度, 从而导致高压无水岩浆很少发生不混溶 (Lester et al., 2013)。但由于水可以降低岩浆的液相线温度, 并且其对液相线的影响在 < 2 GPa 的压力范围内, 基本上是独立于压力变化的 (Medard and Grove, 2008; Almeev et al., 2007; Gaetani and Grove, 1998), 因此在高压富水的岩浆中, 只要压力带来的液相线温度升高值小于水对液相线温度的降低值时, 岩浆可能依然会发生不混溶作用。

2.4 氧逸度

对 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 以及 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系在一系列的氧逸度条件下的实验表明, 升高氧逸度可以扩展不混溶域并提升不混溶作用的临界温度 (Naslund, 1983)。然而氧逸度也影响着铁钛氧化物的液相线温度, 氧逸度每升高一个对数单位, 磁铁矿的液相线温度升高 30°C, 高氧逸度将会促进磁铁矿的早期结晶, 从而阻止岩浆中 Fe 的富集 (Toplis and Carroll, 1995)。因此, 氧逸度升高而导致的不混溶域的扩展, 将受到磁铁矿的晶出而造成的 Fe 亏损效应的极大抵消。Philpotts and Doyle (1983) 的实验显示, 在氧逸度为磁铁矿—方铁矿 (MW) 和铁橄榄石—磁铁矿—石英 (FMQ) 条件下, 拉斑玄武质岩浆在 1018°C 下发生了稳定的不混溶, 但是在镍—氧化镍 (NNO) 条件下, 由于磁铁矿的大量结晶, 不混溶域消失。Naslund (1983) 通过对不同岩浆体系中不混溶现象的总结以及对氧逸度和岩浆相平衡的分析, 认为在 SiO_2 饱和的岩浆中, 不混溶现象最有可能在氧逸度为铁—铁橄榄石—石英 (IFQ)、铁橄榄石—磁铁矿—石英 (FMQ) 和磁铁矿—赤铁矿—石英 (MHQ) 缓冲范围内产生, 而在 SiO_2 不饱和的岩浆中, 适合发生不混溶作用的氧逸度缓冲范围为磁铁矿—铁橄榄石—似长石 (MFF) 和磁铁矿—赤铁矿—似长石 (MHF)。

3 不混溶作用的起始温度

作为岩浆演化的一种方式, 不混溶作用在岩浆演化过程中开始的越早, 对岩浆演化的影响就越大, 其地球化学和岩石学意义也就越大。然而, 目前关于玄武质岩浆在演化过程中不混溶作用发生的早晚, 争论非常大 (Veksler et al., 2007; McBirney, 2008; Philpotts, 1981, 2008; Charlier and Grove, 2012)。

在简单二元体系比如 SiO_2-FeO (MnO、MgO、

CaO、TiO₂) 中,不混溶现象可以在高达 1700℃ 的温度下出现 (Greig, 1927a, b),然而往这些体系中添加少量铝和碱,不混溶域即消失 (Philpotts, 2008)。Naslund (1983) 报道了 KAlSi₃O₈—FeO—Fe₂O₃—SiO₂ (± MgO ± MnO ± TiO₂) 体系在 0.1 MPa—1465℃ 条件下的稳定不混溶现象,但初始成分中氧化物比例特殊 (比如 FeO 含量达 30%, 远超常见自然岩浆) 并缺少 CaO、Na₂O 等岩浆中常见成分,因此也不能反映自然岩浆条件。与此同时,对自然岩浆体系的大量研究表明,铁质玄武岩浆不混溶作用可能仅发生在岩浆演化的晚期,温度不高于 1040℃,岩浆分异程度达到 90% ~ 95% 以上 (Dixon and Rutherford, 1979; Philpotts, 1979; Philpotts and Doyle, 1983; Charlier and Grove, 2012)。

Veksler (2007) 在离心条件下对具典型 Skaergaard 岩体成分的初始熔体进行了高温实验,并观察到了 >1100℃ 的高温不混溶熔体,因而认为 Skaergaard 岩体在演化的较早阶段就已经发生了不混溶作用。由于 Veksler (2007) 的实验结果与大量的地质现象不吻合,并且离心实验中观察到的不混溶熔体全都不是大尺度的不混溶球粒,而是亚显微的两相玻璃,这与 Visser and Koster van Groos (1979a) 报道的亚稳定不混溶玻璃无异,因而其高温不混溶的结论遭到了广泛的质疑 (Philpotts, 2008; McBirney, 2008; Morse, 2008)。此外,在 Veksler (2007) 同步进行的静态实验中并没有出现不混溶现象,其解释为静态条件下不混溶珠滴具有成核和生长障碍。

在某些自然样品,比如 Khungtukun 岩体和 Disco 玄武质熔岩的自然铁 (Bird et al., 1981; Kamenetsky et al., 2013) 以及 Karymsky 安山—英安质火山岩斜长石斑晶 (Krasov and Clocchiatti, 1979) 中,发现的不混溶熔体包裹体,均具有较高的 MgO,可能暗示这些岩浆在较高的温度下发生了不混溶作用 (Veksler et al., 2007)。但是,Philpotts (1981) 认为这些高 Mg 熔体包裹体是亚稳态的产物,并不代表一个正常的岩浆成分。

尽管岩浆需要按一定的路径演化才能进入不混溶域,但是不混溶作用临触发前的均一熔体成分并不固定而是非常地宽广,岩浆中的液相线矿物组合以及矿物成分差别也可以非常大 (Charlier and Grove, 2012; Charlier et al., 2013)。在 Charlier and Grove (2012) 的系列实验中,不同实验中不混溶作用开始时的液相线矿物成分变化范围很大,比如斜

长石可以从 An_{60.4} 变化到 An_{36.7},橄榄石可以从 Fo_{43.2} 变化到 Fo_{33.6}。在对层状岩体的研究中,不混溶作用开始的时间点通常被认为是在磷灰石饱和时 (McBirney, 1975)。然而,磷灰石饱和并不一定指示不混溶的开始,比如在 Skaergaard 岩浆房中磷灰石饱和之前,斜长石里已经记录了任意比例捕获的不混溶熔体成分 (Jakobsen et al., 2011)。这些例子表明岩浆不混溶作用的起始温度并不是固定的。

有研究表明,岩浆进入不混溶域的起始温度可能受控于岩浆的冷却速率,在侵入岩环境下,岩浆房经历缓慢的冷却过程,此时岩浆可能会比在喷出环境下进入不混溶域的时间要早 (Charlier et al., 2013)。但也有观点认为,岩浆不混溶作用受控于岩浆房内部的温度梯度而并不受控于温度本身,在岩浆房快速冷却的过程中,一方面,熔体整体快速降温,另一方面,矿物结晶释放的结晶潜热又造成局部熔体升温,致使岩浆中产生温度梯度,从而诱发不混溶作用 (朱云鹤和牛贺才, 1991)。另一些学者从促进不混溶熔体成核及生长的动力学因素角度出发,认为动荡环境中的熔体比静止环境中的熔体要容易并较早地发生不混溶 (Schmidt et al., 2006; Veksler et al., 2007),空间自由的熔体 (比如岩浆房中熔体) 比空间受限的熔体 (比如熔体包裹体、堆晶矿物粒间的熔体、人工实验中的熔体) 要容易并较早地发生不混溶 (Jakobsen et al., 2011)。此外,在 Fe₃O₄—Fe₂O₃—KAlSi₂O₆—SiO₂—H₂O 体系中的实验表明,一定含量的水可以提高岩浆进入不混溶域的临界温度至 1210℃ 以上 (Lester et al., 2013)。根据 Veksler (2007) 和王坤等 (2013) 报道的不混溶熔体对成分, Hou Tong and Veksler (2015) 分别合成出成对的初始无水熔体端元,并将共轭端元在 1150、1200℃ 高温下接触超过 24h,熔体对并未混合,显示了这些无水熔体对在高温下也可以稳定不混溶。

由于不混溶作用的触发温度受岩浆的化学组成、氧逸度、压力、冷却速率、内部温度梯度以及空间自由度等多种物理化学因素的影响,而不混溶实验所能控制的条件很有限,因此很难排除天然的岩浆中高温 (>1100℃) 不混溶作用的存在。近年来,有研究在峨眉山白马岩体的橄榄石中发现了不混溶的富 Fe 熔体包裹体 (Liu Pingping et al., 2014a),而橄榄石是岩浆中的早期结晶矿物,这可能暗示了白马岩浆房在演化的较早阶段就已经发生了不混溶作用。

4 不混溶熔体的成分及其演化

岩浆在不混溶作用过程中,各种元素会在新生的共轭熔体间发生差异分配,从而使得两相熔体各自带上特征的地球化学印迹。对于两相硅酸盐不混溶,Fe、Si通常被视作具有不同分配系数的标志性元素,因而两相熔体通常被称为富Fe熔体和富Si熔体。由于元素的分配受到岩浆总体成分、氧逸度的控制,因此对于某个具体元素来说,其在两相熔体中的分配系数并不是固定的,而是随着条件的变化而改变(Biggar, 1983)。比如,在 $KAlSi_3O_8-FeO-Fe_2O_3-SiO_2(\pm CaO, \pm Al_2O_3)$ 体系中,随着初始成分中 Al_2O_3 含量增加,Al在富Fe熔体与富Si熔体两

者间的分配系数增加,而Ca在富Fe熔体与富Si熔体间的分配系数降低(Naslund, 1983)。再比如,对于Ca、Mg、P、Ti、Mn几个元素,一般在较氧化条件下,其在富Fe熔体与富Si熔体中的分配系数由高到底为:Ti > Mn > P > Mg > Ca(Naslund, 1983),而在较还原的条件下,顺序为:P > Ti > Mn > Ca > Mg(Watson, 1976)。此外,温度、压力、挥发份等条件对不混溶域位置及范围的影响,也必然会引起两相熔体中元素分配系数的差异。尽管元素的分配受到很多因素的影响,但是元素在富Fe、富Si两相熔体中的分配规律总是:富Fe熔体中富集过渡金属元素、碱土金属元素、稀土元素和高场强元素,而富Si熔体中富集Si、Al以及碱金属元素(表

表1 实验岩石学、火山岩、层状岩体中的一些代表性不混溶熔体成分(%)

Table 1 Some representative compositions (%) of immiscible melts from experimental petrology, volcanic rocks and layered intrusions

来源	类型	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ¹	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	总量
实验-1 ^①	富Fe熔体	43.50	3.84	6.07	27.60	0.33	1.04	10.50	0.53	1.10	5.61	100.12
	富Si熔体	76.20	0.66	10.60	4.27	0.05	0.08	1.58	2.15	4.58	0.23	100.40
实验-2 ^②	富Fe熔体	49.50	2.53	8.70	21.80	0.29	1.42	8.51	1.57	1.25	2.44	98.01
	富Si熔体	62.40	1.48	10.60	12.50	0.15	0.76	5.10	2.14	2.66	1.03	98.82
实验-3 ^③	富Fe熔体	45.90	4.82	7.10	20.24	0.69	2.40	10.93	1.99	0.23	4.54	98.84
	富Si熔体	66.10	1.47	10.90	9.87	0.23	0.97	3.98	3.14	0.96	1.18	98.80
实验-4 ^④	富Fe熔体	45.10	7.56	7.30	20.64	0.89	1.93	10.74	1.61	0.12	2.87	98.76
	富Si熔体	69.50	2.68	10.40	7.15	0.15	0.81	4.04	2.15	0.79	0.51	98.18
拉斑玄武岩 ^⑤	富Fe熔体	41.50	5.80	3.70	31.00	0.50	0.90	9.40	0.80	0.70	3.50	97.80
	富Si熔体	73.30	0.80	12.10	3.20	0.00	0.00	1.80	3.10	3.30	0.07	97.67
碱性玄武岩 ^⑥	富Fe熔体	37.10	8.20	5.10	28.90	0.50	1.90	8.70	1.10	1.60	3.40	97.00
	富Si熔体	65.40	1.00	13.90	4.00	0.00	0.50	2.30	4.00	4.90	0.50	96.50
攀枝花 ^⑦	富Fe熔体	42.40	1.43	8.83	20.50	0.50	5.46	16.31	1.11	0.30	1.41	98.24
	富Si熔体	69.68	0.24	14.47	2.76	0.12	0.64	5.14	2.82	2.26	0.25	98.38
Skaergaard ^⑧	富Fe熔体	40.67	1.86	7.87	30.85	0.51	2.35	8.97	1.58	1.03	0.25	95.94
	富Si熔体	65.58	0.22	12.95	8.63	0.13	0.47	2.00	4.33	3.68	0.03	98.03
Sept Iles-1 ^⑨	富Fe熔体	38.51	1.50	12.50	15.59	0.16	7.39	12.46	2.24	1.58	7.11	99.02
	富Si熔体	68.86	0.44	16.40	1.39	0.08	0.43	1.88	4.96	4.93	0.23	99.59
Sept Iles-2 ^⑩	富Fe熔体	53.45	3.92	14.58	6.71	0.07	2.78	5.25	4.99	2.69	3.49	97.94
	富Si熔体	68.38	0.53	16.70	1.35	0.02	0.28	1.15	5.15	5.81	0.11	99.49

注: ① 人工配制的拉斑玄武质初始成分(接近于 Thingmuli 火山岩)在 QFM、无水、0.1 MPa 条件下,从 1120℃ 按 1℃/h 速率冷却至 964℃ 时所获得不混溶熔体成分(Charlier and Grove, 2012)

② 人工配制的拉斑玄武质初始成分(接近于 Thingmuli 火山岩)在 QFM、无水、1atm 条件下,从 1130℃ 按 1℃/h 速率冷却至 1005℃ 时所获得不混溶熔体成分(Charlier and Grove, 2012)

③ 自然拉斑玄武岩初始熔体成分(取自加拉帕戈斯群岛洋脊扩张中心的样品 VG D8)在 MMO、无水、1atm 条件下,从 1200℃ 按 2℃/h 速率降温至 1006℃ 时所获得的不混溶熔体成分(Dixon and Rutherford, 1979)

④ 自然拉斑玄武岩初始熔体成分(取自加拉帕戈斯群岛洋脊扩张中心的样品 VG D8)在 NNO、无水、1atm 条件下,从 1210℃ 按 1℃/h 速率降温至 1015℃ 时所获得的不混溶熔体成分(Dixon and Rutherford, 1979)

⑤ 拉斑玄武岩中的不混溶熔体平均成分(Philpotts, 1982)

⑥ 碱性玄武岩中的不混溶熔体平均成分(Philpotts, 1982)

⑦ 攀枝花岩体中部带顶部磷灰石中记录的不混溶熔体平均成分(王坤等, 2013)

⑧ Skaergaard 岩体上部带磷灰石中记录的不混溶熔体平均成分(Jakobsen et al., 2005)

⑨ Sept Iles 岩体临界带(~200m 厚)7.3m 处磷灰石中记录的不混溶熔体平均成分(Charlier et al., 2011)

⑩ Sept Iles 岩体临界带(~200m 厚)78.1m 处磷灰石中记录的不混溶熔体平均成分(Charlier et al., 2011)

1) (Watson, 1976; Veksler et al., 2006; Bogaerts and Schmidt, 2006)。

Charlier (2013) 认为共轭的两相熔体之间, 无论是否发生分离, 其进一步演化都不相互独立, 而是相互联系的, 并结晶出相同成分、不同比例的矿物集合体。比如 Sept Iles 岩体 ~200m 厚的临界带中发育有富 Fe—Ti—P 辉长岩、富 Si—Al—Na 辉长岩韵律层, 这两者的矿物种类和成分都相同, 只是比例不同, 被认为分别是相对分离的富 Fe、富 Si 熔体层结晶的产物 (Charlier et al., 2011, 2013)。同样地, Bushveld 岩体西翼中 200 ~ 300m 厚的暗色、浅色辉长岩韵律层, 也被认为是相对分离的富 Fe、富 Si 熔体的结晶产物 (Fischer et al., 2016)。然而, VanTongeren and Mathez (2012) 对 Bushveld 岩体东翼顶部 625m 剖面磷灰石微量元素的研究表明, 东翼的顶部发生了不混溶作用, 不混溶的两相熔体完全分离形成上部的 325m 厚富 Si 熔体层和下部的 300m 厚富 Fe 熔体层, 上下熔体层之间分别沿着独立的路径演化, 结晶出的岩石具有不同的矿物组成, 同种矿物的成分也不同。

实际上, 富 Fe 熔体、富 Si 熔体的演化是否相互独立, 理论上取决于两者之间是否处于化学平衡。在平衡条件下, 富 Fe 熔体、富 Si 熔体结晶出的同种矿物具有相同成分, 但在不平衡的条件下, 两者结晶出的同种矿物可能就具有不同的成分 (侯增谦, 1990b)。比如 Skaergaard 岩体中斜长石不均匀的成分环带就被认为是不平衡条件下从不混溶的熔体中结晶出来的 (Humphreys, 2009, 2011)。在实际的地质情况中, 共轭熔体的分离可能导致两者之间不能保持平衡, 而分别沿着不同的趋势演化 (侯增谦, 1990a, b)。比如, 河北阳元杂岩体的辉石岩系和正长岩系中辉石共起点但不同方向成分趋势, 被认为是不混溶的两相熔体随着温度降低和相互分离而沿着不同的方向演化的结果 (侯增谦, 1990a, b)。对 Skaergaard 岩体中一些岩浆晚期显微结构的研究表明, 其粒间熔体发生了不混溶作用, 当富 Fe 熔体、富 Si 熔体和周围矿物之间未发生相对分离时, 三者之间都是平衡的关系, 然而随着富 Si 熔体在重力场作用下向上迁移走之后, 残留的富 Fe 熔体就与周围的堆晶矿物失去平衡而发生反应 (Holness et al., 2011)。

对于一个岩浆体系, 在其演化进入不混溶域之后, 单一成分的熔体发生分解产生两种成分不同的共轭熔体。然而, 不混溶的两相熔体的成分并不是

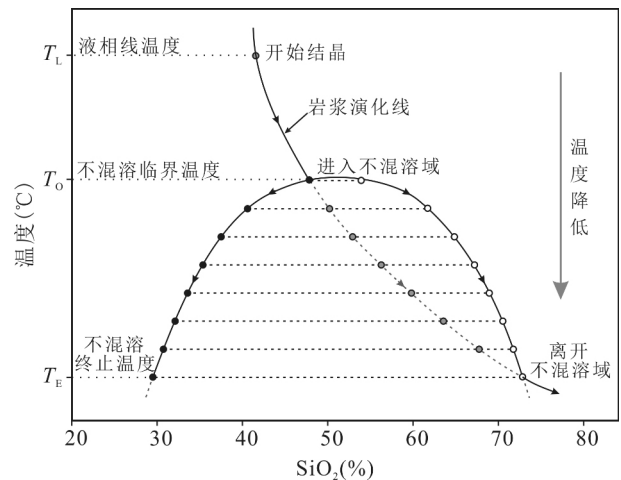


图 3. 玄武质岩浆演化穿过不混溶域示意图

Fig. 3 Schematic liquid line of descent for basaltic magma passing through two-liquid field

固定的, 而是随着岩浆冷凝以及分离结晶的进行, 不断地演化 (马鸿文等, 1998)。在不混溶作用发生的初期, 共轭熔体相之间的成分差距较小 (马鸿文等, 1998; Charlier et al., 2013), 两者之间界面能也较低 (Veksler et al., 2010; Charlier et al., 2013)。随后, 不混溶两相成分分别沿着拱形分解线的两边扩展, 成分间断越来越大, 而岩浆总体成分 (富 Fe 熔体 + 富 Si 熔体) 的演化等效于单一的分选结晶演化线, 两相熔体的相对比例可以根据杠杆原则来确定 (图 3) (Charlier and Grove, 2012; Charlier et al., 2013)。在图 3 中可以看出, 随着温度降低, 岩浆总体成分趋向于富 Si, 富 Si 熔体在两相熔体中的比例也不断地升高, 最终只剩下富 Si 熔体, 岩浆总体成分离开不混溶域, 继续沿着单一的分选结晶线演化。

5 不混溶熔体的发育以及分离

岩浆发生不混溶作用之后, 共轭两相熔体若是不发生分离, 则岩浆演化的最终产物与未经历不混溶作用的正常分离结晶产物没有区别 (Charlier et al., 2013), 只有发生大规模的分离, 才能影响岩浆的整体演化进程, 才能进而形成相应的地质体。因此, 理解不混溶珠滴的成核、生长以及分离过程, 对于理解不混溶作用在岩浆演化过程中扮演的角色以及审视其在岩石学中的应用非常重要。

不混溶作用触发前的均一熔体成分决定了两相熔体的相对比例, 含量较少的一相在含量较多的基体相中形成珠滴状的核 (Martin and Kushiro,

1991)。不混溶珠滴成核的热力学控制因素类似于晶体的成核。岩浆通过分离结晶或者在过冷却的条件下,某些母相组分达到过饱和即可形成不混溶珠滴核(Roedder, 1979)。由于不混溶珠滴需要克服一定的势垒才能成核,因而初生的核非常小(谭劲等, 1998)。一些不混溶实验展示,初始核的大小可能在~10nm数量级(Burnett and Douglas, 1970; Veksler et al., 2008)。岩浆在进入不混溶域后迅速地成核,但是接下来珠滴的生长过程受控于Ostwald熟化(Veksler et al., 2008)。所谓Ostwald熟化是指不混溶珠滴相脱溶成核后,由于毛细管效应而导致较小珠滴周围的母相组元浓度高于较大珠滴周围的母相组元浓度,浓度差异诱发组元向低浓度区扩散,从而为较大的珠滴继续吸收过饱和组元而长大提供物质供应,最终就使得较小珠滴又溶解消失,组元转移到了较大的珠滴里。不混溶作用初期两相熔体之间界面张力很小,受控于成分扩散的Ostwald熟化生长速度很慢(Veksler et al., 2008)。但不同于晶体的生长,不混溶珠滴的生长除了通过成分扩散外还可以通过不同珠滴的结合兼并而生长(Martin and Kushiro, 1991)。虽然两个液滴从发生碰撞到合并成一个珠滴需要一定的时间,但是珠滴半径较小时合并速度非常快,微细珠滴碰撞合并长大的过程的主要取决于平均的碰撞频率(谭劲等, 1998)。谭劲等(1998)认为初生的不混溶珠滴在基体相中的运动可以用布朗运动来描述,碰撞频率受珠滴半径的影响非常大,微米级别的珠滴平均碰撞速率分别是毫米级别的 10^8 倍和厘米级别的 10^{12} 倍,因而微细的不混溶珠滴可以迅速长大。但Veksler(2008, 2010)认为不混溶珠滴的碰撞合并依然受控于界面张力,两相熔体间较小的界面张力会延缓珠滴的碰撞结合速度,使得含细小不混溶珠滴的乳状岩浆房在相当长的时间之内保持稳定。此外,碰撞生长过程受基体相粘度的影响也很大,由于富Si熔体的粘度比富Fe熔体高两个数量级以上,因此当基体相是富Si熔体时,将进一步促进乳状岩浆房的稳定,而动荡的环境则可以促进不混溶珠滴的结合生长(Veksler et al., 2008)。Martin and Kushiro(1991)在不同冷却速度下进行了实验,发现较缓慢的冷却速度使得不混溶珠滴数量减少,但珠滴尺寸范围变大、平均值变大(图4)表明缓慢的冷凝过程更有利于不混溶珠滴的合并生长。

随着不混溶珠滴不断地生长,重力分异作用将会对两相熔体的分离产生越来越重要的作用。岩浆

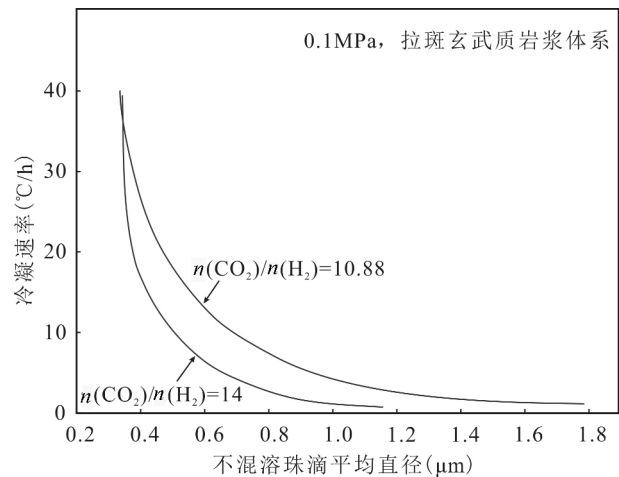


图4 不混溶珠滴相平均直径与岩浆冷凝速率关系图解[据 Martin and Kushiro (1991) 修改]

Fig. 4 Relationship between the average diameter of immiscible globules and cooling rate [after Martin and Kushiro (1991)]

图中 $n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2)$ 用于表示
岩浆的氧逸度

The $n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2)$ value is used to
represent magma's fugacity

是一种粘性流体,在高于液相线温度时,通常可近似看作牛顿流体(马昌前, 1986; 郭正府, 1994),这时静止熔体中的不混溶珠滴相在重力场下的运移,可以用斯托克斯公式来描述:

$$v_t = \frac{2g\Delta\rho r^2}{9\eta} \quad (1)$$

式中 v_t 是不混溶珠滴相运移(上浮或下沉)的速度, r 是不混溶珠滴的半径, $\Delta\rho$ 是两相熔体的密度差, g 是重力加速度 (9.8 m/s^2), η 是介质熔体的粘度。从式中可以看出,不混溶珠滴相的运移速度与两相熔体密度差、珠滴相的半径平方成正比,而与占主导的介质熔体相粘度成反比。由于珠滴相的运移速度受介质熔体的粘度影响,而不混溶的富Fe熔体比富Si熔体粘度要小,因此在重力场作用下,富Si珠滴在富Fe熔体中的运移比富Fe珠滴在富Si熔体中的运移更容易。

当岩浆中所含有的悬浮晶体的体积分数达到百分之几时,岩浆就具有有限屈服强度,表现出宾汉塑性流体的流变学行为(Sparks et al., 1980)。对于具有宾汉流体特征的岩浆来说,斯托克斯定律不再适用,岩浆中的球体相需要克服岩浆的屈服强度,才能使岩浆产生持续的应变(马昌前, 1989)。当球体

的半径超过一定值 r^* (临界半径) 时, 即可上浮 (或下沉), 这时用球体实际半径与临界半径之差 ($r - r^*$) 近似作为影响球体沉浮速度的有效半径, 则球体在岩浆中沉浮的速度公式可改写为 (马昌前, 1989):

$$\nu_t = \frac{2g\Delta\rho(r - r^*)^2}{9\eta} \quad (2)$$

式(2)中符号含义与式(1)中相同。

谭劲等(1998)认为可以使用式(2)描述不混溶珠滴相在岩浆中的运移, 并认为只有不混溶珠滴相生长到足够大 ($r > r^*$) 时, 才能与基体相发生分离。但我们认为, 这里很有必要区分一下岩浆体系和单一熔体两者间的流变学行为差异。岩浆作为一个体系, 当含有一定量的晶体时, 这个晶粥体系 (熔体 + 晶体) 就会表现出非牛顿流体的特征, 具有一定的屈服强度。而对于晶体间的熔体, 从岩浆的液相线温度一直到固相线温度, 始终表现出牛顿流体的流变学行为 (Chung Hye-Yoon and Mungall, 2009)。因此, 对于含有晶体的岩浆来说, 当不混溶珠滴相的尺寸小于晶体间孔隙时, 在不考虑润湿效应的前提下, 不混溶珠滴相在重力场作用下的运移, 实际上是在晶间的熔体中穿行, 更适合用式(1)来描述。

对于含有一定量晶体的岩浆 (晶粥) 来说, 成分对流也会对不同的晶体、熔体相之间的相对物理分异产生重要的影响 (Sparks et al., 1985)。尽管有研究认为晶粥层内成分对流可能需要晶粥层的厚度超过 ~200m (Tait and Jaupart, 1992), 但很多学者依然认为岩浆对流是驱动晶粥中岩浆成分运移及岩浆演化的一个重要机制 (Tait et al., 1984; Morse, 1986; McBirney, 1995, 2002; Toplis et al., 2008)。另一个驱动粒间熔体运移的机制是压实作用, 但有效的压实被认为只发生在当晶粥层的厚度超过几百米时 (Sparks et al., 1985)。近些年来对 Skaergaard 岩体的研究表明, 压实作用并不需要很厚的晶粥层, 在仅几米厚的晶粥层内即可发生有效的压实 (Holness et al., 2007, 2011; Tegner et al., 2009)。对于一个晶粥层, 在早期孔隙度较高的时候, 成分对流占主导地位, 而随着孔隙度不断变小, 压实作用占主导 (Sparks et al., 1985)。

我们认为, 若一个晶粥层内发生了不混溶作用, 则新生的富 Fe 熔体、富 Si 熔体将促进体系的成分和密度不均匀, 因而将促进晶粥层内的成分对流与压实作用, 同时成分对流与压实作用反过来也将促进富 Fe 熔体与富 Si 熔体的分离。对于一个富 Fe

熔体占主导, 富 Si 熔体呈珠滴状分散在其中的晶粥来说, 随着岩浆的演化, 岩浆中晶体含量增多, 同时富 Si 熔体体积比例也升高, 富 Si 珠滴在晶粥中穿过晶间孔隙的效率会降低 (Holness et al., 2011), 当富 Si 珠滴的尺寸大于晶间的孔隙间距, 其将受限于周围的晶体而停止运移, 但在较强的挤压作用下富 Si 熔体可以使自身变形而挤过晶间的孔隙 (Chung Hye-Yoon and Mungall, 2009)。另一方面, 对于相互连通的富 Fe 熔体, 若其密度高于晶粥中的晶体, 则其有可能穿过较小的晶间孔隙而持续向下运移, 在岩浆房的底部汇聚形成富 Fe 岩浆层。

6 不混溶作用的岩石学、矿床学意义

岩石学、矿床学研究中存在一些长期的争论, 比如 Bowen—Fenner 之争、Daly 间断、大洋斜长花岗岩、斜长岩体型 Fe—Ti—P 矿床和某些大型钒钛磁铁矿矿床的成因等, 这些争论用简单的分离结晶理论往往难以解释。与分离结晶作用不同, 不混溶作用可以使沿着单一方向演化的岩浆发生突变, 生成成分截然不同的两种熔体。这两种共轭的熔体沿着相反的路径演化, 成分间距不断增大, 使得岩浆体系呈现出既对立又统一的奇妙特征。这里, 我们对不混溶作用在解决这些争论中可能扮演的角色作一个简要的介绍。

6.1 Bowen—Fenner 之争

所谓 Bowen—Fenner 之争, 是指玄武质岩浆是沿着 Si 富集的趋势演化 (Bowen 趋势) (Bowen, 1928), 还是沿着 Fe 富集的趋势演化 (Fenner 趋势) (Fenner, 1929)。这两种观点都是以分离结晶为基础, 强调不同的岩浆化学成分、氧逸度、矿物结晶比例以及磁铁矿开始结晶的早晚。然而, 岩浆在发生不混溶作用的过程中, Fe 和 Si 表现出截然不同的分配行为, 分别富集于共轭的富 Fe、富 Si 两相熔体中。因此, 考虑到不混溶作用的话, 岩浆演化过程中富 Fe 和富 Si 就不再是相互排斥的两个趋势了, 而可能是同时存在又相互补充的一个岩浆演化路径。

6.2 Daly 间断

在许多大火成岩省中, 玄武岩常与流纹岩紧密伴生, 而中性成分的岩石相对缺乏, 这种双峰式分布特征通常被叫做 Daly 间断。由于玄武质岩浆的分离结晶作用会使得演化岩浆的成分发生连续的变化, 其在解释 Daly 间断时遇到了很大的困难, 因而最初有观点认为岩浆可能通过不混溶作用产生成分间断的两种熔体 (Daly, 1914)。但由于缺乏坚实的

证据支持自然界中不混溶作用的存在,这种观点很快被摒弃。一些新的观点被提出,比如:中性成分熔体存在密度—粘度障碍,阻止了岩浆的爆发(Marsh, 1981; Mungall and Martin, 1995);岩浆在演化至中间 SiO_2 含量时,熔体成分快速地变化,从而只产生少量的二长岩质熔体(Grove and Donnelly-Nolan, 1986; Peccerillo et al., 2003)。虽然,这些观点能在一定程度上解释 Daly 间断的出现,但是近些年来,随着自然岩浆中不混溶现象的不断证实以及研究的不断深入,岩浆通过不混溶作用直接产生基性和酸性两个端元的熔体越来越被认为是产生 Daly 间断很可能的一种方式(Charlier et al., 2011, 2013)。

6.3 大洋斜长花岗岩成因

大洋斜长花岗岩是指出现在洋中脊和蛇绿岩套中的一类浅色岩脉或者熔岩,其 SiO_2 含量大多在 65% ~ 75% 之间(Coleman and Peterman, 1975; Miyashiro et al., 1970; Byerly et al., 1976)。这类富硅岩石常被认为是玄武质岩浆经历长期分离结晶作用之后的残余熔体的固结产物(Coleman and Peterman, 1975; Spulber and Rutherford, 1983; Juster et al., 1989)或者被认为是辉长质岩石脱水熔融或者含水部分熔融的产物(Beard and Lofgren, 1991; Floyd et al., 1998; France et al., 2010)。然而, Dixon and Rutherford (1979) 在以深海玄武岩作为初始物的高温实验过程中,得到了与大洋斜长花岗岩成分很相似的不混溶富 Si 熔体,并认为不混溶作用是生成大洋斜长花岗岩的可能方式。Charlier (2013) 通过对不同侵入与喷出环境中不混溶现象的研究,也认为大洋斜长花岗岩可以由玄武质岩浆通过不混溶作用生成。

6.4 斜长岩体型 Fe—Ti—P 矿床成因

斜长岩体型 Fe—Ti—P 矿床通常见于前寒武纪变质地层中,形成时代多为元古宙(Dymek and Owens, 2001)。矿石主要由铁钛氧化物、磷灰石和硅酸盐矿物组成,根据各相矿物比例的不同,可分为浸染状—块状铁钛氧化物矿石、铁钛磷灰岩矿石、辉长—苏长质铁钛磷灰岩矿石等。产状上,矿石呈脉状、透镜状、整合层状产于斜长岩体之中(陈伟等, 2008)。关于这些富 Fe—Ti—P 矿石的成因,长期存有争议,主要有分离结晶作用(Dymek and Owens, 2001) 和不混溶作用(Philpotts, 1967; Darling and Florence, 1995) 两种观点。从产状上来说,分离结晶作用可以解释某些呈层状产出的矿体,但是难以

解释脉状、透镜状矿体的产出特征。河北大庙岩体含有我国迄今为止唯一的斜长岩体型 Fe—Ti—P 矿床,体积较小,但是岩石、矿石类型丰富(赵太平等, 2010)。近年来的野外和显微观察、全岩和矿物主微量、熔体包裹体等多项研究均显示出富 Fe—Ti—P 熔体留下的印记(Chen Wei Terry et al., 2013; Wang Meng et al., 2016; He Hailong et al., 2016) 表明大庙 Fe—Ti—P 矿床形成过程可能受控于岩浆不混溶作用。

6.5 镁铁—超镁铁质层状岩体中

钒钛磁铁矿矿床成因

我国攀西地区是世界上最大的钒钛磁铁矿矿集区,沿着南北向的安宁河断裂带分布着攀枝花、红格、白马、太和四个大型—超大型钒钛磁铁矿床。与世界其它发育 Fe—Ti—V 矿化的层状岩体相比,攀西地区这些岩体独特之处在于,岩体体积较小,但是矿石占岩体体积的比例大。比如,布什维尔德岩体整个岩体厚 ~ 6500m,磁铁矿含量 > 50% 的矿石层累计厚度仅为 ~ 20.42m(Tegner et al., 2006),而攀枝花岩体平均厚度 ~ 2000m,岩体下部的块状矿体厚却达 ~ 60m(邱仁轩和谢世敏, 1998)。关于攀西地区如此大量的磁铁矿是如何形成的,一直存在争议,主要观点有两种:磁铁矿早期分离结晶作用和岩浆不混溶作用。磁铁矿早期分离结晶的观点,强调母岩浆极度富 Fe、Ti 以及较高的氧逸度促使磁铁矿早期大量结晶并堆积(Ganino et al., 2008; Pang Kwan-Nang et al., 2008a, b);而岩浆不混溶作用的观点,强调不混溶作用对 Fe、Ti 的富集作用在成矿过程中扮演了重要角色(Zhou Meifu et al., 2005, 2013; 王坤等, 2013; Wang Christina Yan and Zhou Meifu, 2013; Liu Pingping et al., 2014a, b)。虽然存在争议,但是不混溶作用在大量磁铁矿聚集成矿的过程中可能扮演的角色依然需要足够的重视。岩浆不混溶作用过程中,Fe、Ti、V 都强烈分配进入不混溶的富 Fe 熔体中(干国樑, 1993; Veksler et al., 2006),而 Fe、Ti、V 正是钒钛磁铁矿矿床中关键的成矿元素,从这个意义上来说,不混溶作用对成矿元素的富集有利于大型钒钛磁铁矿矿床的形成。目前,在攀西地区的层状岩体中发现的一些现象,比如磷灰石中共存的富 Fe、富 Si 熔体包裹体(王坤等, 2013),粒间富 Fe—Ti—Ca 的反应结构、平衡共存的富 Fe、富 Si 非反应结构(Dong Huan et al., 2013),以及平衡分馏难以解释的 Fe 同位素特征(Liu Pingping et al., 2014b),都暗示这些层状岩体的岩

浆房演化过程中不混溶作用的存在。

从上面的讨论中,我们可以看出,岩浆通过不混溶作用生成共轭的富 Fe、富 Si 两种熔体这种特征与自然界中很多“异常”的现象(比如双峰式火山岩、蛇绿岩套中斜长花岗岩等)可以很好地吻合,因而不混溶作用可能是解释这些现象的一把钥匙。此外,不混溶作用过程中元素的独特富集规律,尤其是富 Fe 熔体对 Fe、Ti、P、V 等元素的富集,使得其在岩浆型 Fe—Ti(\pm P \pm V)矿床的形成过程中具有不可忽视的潜在促进意义。

7 存在的问题与研究展望

自然岩浆演化过程中不混溶作用的证实,使得用不混溶作用去解释很多火成岩石学、矿床学相关问题成为可能。但正如前文所述,不混溶作用涉及了多方面的物理—化学过程,对这些过程的细致探讨有助于我们更清楚地认识不混溶作用在解释具体问题时所扮演的角色。目前的研究,已经阐明了不混溶作用触发及演化的机制、两相熔体中元素的分配规律等,但仍然存在一些问题与不足,有待今后的工作去进一步去揭示、去深入。这里,我们指出不混溶研究中存在的三方面问题,并作一个简单的分析与研究展望。

7.1 不混溶作用发生的物理化学条件

不混溶作用受岩浆的成分、挥发份、氧逸度、温度、压力等多种因素的控制。虽然目前已有不少研究探讨了各种因素对于某些岩浆体系中不混溶作用的影响,但仍然存在很多争论,比如水对岩浆不混溶作用的影响、不混溶作用的起始温度。此外,现有的研究相对孤立,多是针对于特定的熔体体系中单个变量的研究,缺乏对多种因素的综合研究。今后的研究中,应该更多地开展系统性的实验,关注多种变量之间的相互影响,进而限定不混溶作用发生的条件(成分—挥发份—氧逸度—温度—压力)范围。

7.2 不混溶过程中的同位素分馏

同位素分馏是示踪岩浆过程的一种重要手段。目前,在对不混溶熔体的研究中,已经有大量的工作探讨了两相熔体间主、微量元素的分配规律,但对同位素分馏的研究却鲜有涉及。近些年来,随着多接收等离子体质谱仪(MC—ICP—MS)的广泛应用,非传统稳定同位素测试技术取得了快速的发展,为研究不混溶作用过程中各种稳定同位素的分馏规律创造了很好的条件。此外,基于热力学定律的同位素分馏理论计算也是一种有效手段。因而,我们期待

不混溶作用过程中各种同位素的分馏规律会陆续地被揭示,并应用于自然样品不混溶作用的判别中。

7.3 不混溶相分离的动力学过程

岩浆演化进入不混溶域之后,生成两相不混溶熔体,含量较少的一相呈乳状分散于另一相之中。两相熔体只有发生有效的分离,才有潜力促进相应地质体的形成,因而相分离能力很大程度上决定了不混溶作用的成岩成矿意义。目前,仅有少量的工作涉及不混溶熔体的动力学分离过程,一些基本问题尚未查明,比如不混溶乳状体系的稳定性。不混溶的富 Fe 熔体、富 Si 熔体具有不同的物理性质,比如不同的密度、粘度、表面张力、在晶体表面的润湿性等。这些参数影响着两相熔体的岩浆动力学行为,然而目前并没有得到很好的限制。在不同成分体系中,对不混溶熔体的这些参数进行理论及实验研究,将有助于我们深化对不混溶相分离过程的认识。

本文代表作者对不混溶作用的理解与认识,可能有不足与肤浅之处,恳请大家批评指正。不混溶作用作为岩浆演化的一种重要方式,经历了长期的质疑与争论,近些年来在国外已经重新重视,并有了一些新的进展,而国内的研究相对较少并缺少综述性报道。因而,作者期望通过此文做一个全面的介绍,以引起国内同行对不混溶作用的重视,并在审视相关的岩浆过程中考虑不混溶作用的影响。

致谢:在成文的过程中,评审专家提出了宝贵的意见和建议,对于提高文稿质量起到了非常重要的作用,在此表示感谢!

参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 陈伟,赵太平,魏庆国,徐宇航. 2008. 河北大庙 Fe—Ti—P 矿床中铁钛磷灰岩的成因:来自磷灰石的证据. 岩石学报, 24(10):2301~2312.
- 干国樑. 1993. 不混溶熔体体系的元素分配系数及其影响因素和岩石学、矿床学意义. 中国地质科学院院报, 26(01):115~131.
- 郭正府. 1994. 岩浆不混溶作用过程中的岩浆动力学条件. 地质地球化学, (6):19~21.
- 侯增谦. 1987. 岩浆不混溶的物理化学条件——以河北阳原杂岩体为例. 岩石矿物学杂志, 6:212~220.
- 侯增谦. 1990a. 河北阳原—矾山环状杂岩体的岩浆不混溶成因及矾山式铁磷矿床成因探讨. 矿床地质, 9(2):119~128.
- 侯增谦. 1990b. 河北阳原岩体辉石岩—正长岩组合与岩浆不混溶作用. 现代地质, 4(2):53~64.
- 金志升,黄智龙,朱成明. 1997. 硅酸盐熔体结构与岩浆液态不混溶作用. 地质地球化学, 01:60~64.

- 李建康, 张德会, 王登红, 张文淮. 2008. 富氟花岗岩浆液态不混溶作用及其成矿效应. *地质论评*, 54(02): 175 ~ 183.
- 马昌前. 1986. 岩浆活动中某些动力学参数的估算方法——流体力学原理的应用. *地质科技情报*, 5(3): 47 ~ 54.
- 马昌前. 1989. 结晶分异作用的岩浆动力学条件. *地球科学——中国地质大学学报*, 14(3): 245 ~ 252.
- 马鸿文, 胡颖, 袁家铮, 方同辉. 1998. 岩浆不混溶作用模拟——热力学模型与数值方法. *地球科学——中国地质大学学报*, 23(01): 41 ~ 48.
- 莫宣学. 1985. 岩浆熔体结构. *地质科技情报*, 4(2): 21 ~ 31.
- 邱仁轩, 谢世敏. 1998. T_{Fe}/TiO_2 比值在攀枝花层状辉长岩体钒钛磁铁矿床勘探中的应用. *四川地质学报*, 18(1): 55 ~ 61.
- 桑祖南, 夏斌, 周永胜, 金振民. 2003. 含矿辉长岩液态不混溶作用实验研究. *中国科学(D辑)*, 33(4): 353 ~ 361.
- 宋谢炎. 1990. 新疆黄山杂岩体岩浆液态不混溶性岩石学特征及其成因. *成都地质学院学报*, 17(3): 38 ~ 45.
- 谭劲, 赵珊茸, 莫宣学, 邓晋福. 1997. 岩浆不混溶对岩石成分和结构的控制——川西乡城地区玻镁安山岩成岩特征探讨. *地球科学——中国地质大学学报*, 22(2): 165 ~ 170.
- 谭劲, 莫宣学, 赵珊茸, 邓晋福. 1998. 岩浆不混溶分异过程动力学分析. *岩石学报*, 14(1): 84 ~ 90.
- 王坤, 邢长明, 任钟元, 王焰. 2013. 攀枝花镁铁质层状岩体磷灰石中的熔融包裹体: 岩浆不混溶的证据. *岩石学报*, 29(10): 3503 ~ 3518.
- 王联魁, 朱为方, 张绍立. 1983. 液态分离——南岭花岗岩分异方式之一. *地质评论*, 29(2): 365 ~ 373.
- 王联魁, 王慧芬, 黄智龙. 1997. 锂氟花岗质岩石三端元组分的发现及其液态分离成因. *地质与勘探*, 33(3): 11 ~ 20.
- 赵太平, 陈伟, 卢冰. 2010. 斜长岩体中 $Fe-Ti-P$ 矿床的特征与成因. *地学前缘*, 17(2): 106 ~ 117.
- 朱永峰, 曾贻善, 艾永富. 1995. 长英质岩浆中液态不混溶与成矿作用关系的实验研究. *岩石学报*, 11(01): 1 ~ 8.
- 朱云鹤, 牛贺才. 1991. 影响岩浆不混溶作用的外部条件的讨论. *地质与勘探*, 27(4): 33 ~ 35.
- Almeev R R, Holtz F, Koepke J, Parat F, Botcharnikov R E. 2007. The effect of H_2O on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa. *General Information*, 92(4): 670 ~ 674.
- Ariskin A A. 1999. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 90(1 ~ 2): 115 ~ 162.
- Beard J S, Lofgren G E. 1991. Dehydration Melting and Water-Saturated Melting of Basaltic and Andesitic Greenstones and Amphibolites at 1, 3, and 6.9 kb. *Journal of Petrology*, 32(2): 365 ~ 401.
- Berndt J, Koepke J, Holtz F. 2005. An Experimental Investigation of the Influence of Water and Oxygen Fugacity on Differentiation of MORB at 200 MPa. *Journal of Petrology*, 46(1): 135 ~ 167.
- Biggar G M. 1983. A re-assessment of phase equilibria involving two liquids in the system $K_2O-Al_2O_3-FeO-SiO_2$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 82(2): 274 ~ 283.
- Bird J M, Anne G C, Weathers M S. 1981. Petrogenesis of Uivfaq Iron, Disko Island, Greenland. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 86(B12): 11787 ~ 11805.
- Bogaerts M, Schmidt M W. 2006. Experiments on silicate melt immiscibility in the system $Fe_2SiO_4-KAlSi_3O_8-SiO_2-CaO-MgO-TiO_2-P_2O_5$ and implications for natural magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(3): 257 ~ 274.
- Botcharnikov R E, Almeev R R, Koepke J, Holtz F. 2008. Phase Relations and Liquid Lines of Descent in Hydrated Ferrobasalt—Implications for the Skaergaard Intrusion and Columbia River Flood Basalts. *Journal of Petrology*, 49(9): 1687 ~ 1727.
- Bowen N L. 1928. The Evolution of the Igneous Rocks. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1 ~ 335.
- Brooks C K, Nielsen T F D. 1978. Early stages in the differentiation of the Skaergaard magma as revealed by a closely related suite of dike rocks. *Lithos*, 11(11): 1 ~ 14.
- Brooks C K, Nielsen T F D. 1990. A discussion of Hunter and Sparks (Contrib Mineral Petrol 95:451-461). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104(2): 240 ~ 244.
- Burnett D G, Douglas R W. 1970. Liquid—liquid phase separation in the soda—lime—silica system. *Physics and Chemistry of Glasses*, 11: 125 ~ 135.
- Byerly G R, Melson W G, Vogt P R. 1976. Rhyodacites, andesites, ferro-basalts and ocean tholeiites from the galapagos spreading center. *Earth and Planetary Science Letters*, 30(2): 215 ~ 221.
- Charlier B, Grove T L. 2012. Experiments on liquid immiscibility along tholeiitic liquid lines of descent. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164(1): 27 ~ 44.
- Charlier B, Namur O, Grove T L. 2013. Compositional and kinetic controls on liquid immiscibility in ferrobasalt—rhyolite volcanic and plutonic series. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 113: 79 ~ 93.
- Charlier B, Namur O, Toplis M J, Schiano P, Cluzel N, Higgins M D, Auwera J V. 2011. Large-scale silicate liquid immiscibility during differentiation of tholeiitic basalt to granite and the origin of the Daly gap. *Geology*, 39(10): 907 ~ 910.
- Chen Wei, Zhao Taiping, Wei Qingguo, Xu Yonghang. 2008. Genesis of nelsonite from the Damiao Fe—Ti—P deposit, Hebei Province, China: Evidence from apatite. *Acta Petrologica Sinica*, 24(10): 2301 ~ 2322.
- Chen Wei Terry, Zhou MeiFu, Zhao TaiPing. 2013. Differentiation of nelsonitic magmas in the formation of the ~1.74 Ga Damiao Fe Ti P ore deposit, North China. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(6): 1341 ~ 1362.
- Chung Hye-Yoon, Mungall J E. 2009. Physical constraints on the migration of immiscible fluids through partially molten silicates, with special reference to magmatic sulfide ores. *Earth and Planetary Science Letters*, 286(1 ~ 2): 14 ~ 22.
- Coleman R G, Peterman Z E. 1975. Oceanic plagiogranite. *Journal of Geophysical Research*, 80(8): 1099 ~ 1108.
- Daly R A. 1914. Igneous rocks and their origin. New York: McGraw-Hill, 1 ~ 563.
- Danyushevsky L V. 2001. The effect of small amounts of H_2O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 110(3 ~ 4): 265 ~ 280.
- Darling R S, Florence F P. 1995. Apatite light rare earth element chemistry of the Port Leyden nelsonite, Adirondack highlands, New York: Implications for the origin of nelsonite in anorthosite suite rocks. *Economic Geology*, 90(4): 964 ~ 968.
- De A. 1974. Silicate liquid immiscibility in the Deccan traps and its petrogenetic significance. *Geological Society of America Bulletin*, 85(3): 471 ~ 474.
- Dixon S, Rutherford M J. 1979. Plagiogranites as late-stage immiscible liquids in ophiolite and mid-ocean ridge suites: An experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 45(1): 45 ~ 60.
- Dong Huan, Xing Changming, Wang Christina Yan. 2013. Textures and

- mineral compositions of the Xinjie layered intrusion, SW China: Implications for the origin of magnetite and fractionation process of Fe—Ti-rich basaltic magmas. *Geoscience Frontiers*, 4(5): 503 ~ 515.
- Dymek R F, Owens B E. 2001. Petrogenesis of apatite-rich rocks (nelsonites and oxide—apatite gabbroites) associated with massif anorthosites. *Economic Geology*, 96(4): 797 ~ 815.
- Fenner C N. 1929. The crystallization of basalts. *American Journal of Science*, 18(105): 225 ~ 253.
- Fischer L A, Wang Meng, Charlier B, Namur O, Roberts R J, Veksler I V, Cawthorn R G, Holtz F. 2016. Immiscible iron- and silica-rich liquids in the Upper Zone of the Bushveld Complex. *Earth and Planetary Science Letters*, 443: 108 ~ 117.
- Floyd P A, Yaliniz M K, Goncuoglu M C. 1998. Geochemistry and petrogenesis of intrusive and extrusive ophiolitic plagiogranites, Central Anatolian Crystalline Complex, Turkey. *Lithos*, 42(3): 225 ~ 241.
- France L, Koepke J, Ildefonse B, Cichy S, Deschamps F. 2010. Hydrous partial melting in the sheeted dike complex at fast spreading ridges: experimental and natural observations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(5): 683 ~ 704.
- Freestone I C. 1978. Liquid immiscibility in alkali-rich magmas. *Chemical Geology*, 23(2): 115 ~ 123.
- Frost K M, Groves D I. 1989. Magmatic contacts between immiscible sulfide and komatiite melts; implications for genesis of Kambalda sulfide ores. *Economic Geology*, 84(6): 1697 ~ 1704.
- Gaetani G A, Grove T L. 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131(4): 323 ~ 346.
- Gan Guoliang. 1993. Element partitioning coefficients in immiscible melt system: Influential factors and implications for petrology and metallogeny. *Bulletin of The Chinese Academy of Geological Sciences*, 26(01): 115 ~ 131.
- Ganino C, Arndt N T, Zhou Meifu, Gaillard F, Chauvel C. 2008. Interaction of magma with sedimentary wall rock and magnetite ore genesis in the Panzihua mafic intrusion, SW China. *Mineralium Deposita*, 43(6): 677 ~ 694.
- Greig J W. 1927a. Immiscibility in silicate melts; Part I. *American Journal of Science*, 5(13): 1 ~ 44.
- Greig J W. 1927b. Immiscibility in silicate melts; Part II. *American Journal of Science*, 5(13): 133 ~ 154.
- Grove T L, Donnelly-Nolan J M. 1986. The evolution of young silicic lavas at Medicine Lake Volcano, California: implications for the origin of compositional gaps in calcalkaline series lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92(3): 281 ~ 302.
- Guo Zhengfu. 1994. The magma dynamic condition of silicate liquid unmixing process. *Geology—Geochemistry*, 06: 19 ~ 21.
- Grove T L, Baker M B. 1984. Phase equilibrium controls on the tholeiitic versus calc-alkaline differentiation trends. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 89(B5): 3253 ~ 3274.
- Groves D I, Marchant T, Maske S, Cawthorn R G. 1986. Compositions of ilmenites in Fe—Ni—Cu sulfides and host rocks, Insizwa, southern Africa; proof of coexisting immiscible sulfide and silicate liquids. *Economic Geology*, 81(3): 725 ~ 731.
- Grove T L, Kinzler R J, Bryan W B. 1992. Fractionation of Mid-Ocean Ridge Basalt (MORB). In: Morgan JP, Blackman DK, Sinton JM (eds) *Mantle Flow and Melt Generation at Mid-Ocean Ridges*. Washington: American Geophysical Union, 281 ~ 310.
- Hanghøj K, Rosing M T, Brooks C K. 1995. Evolution of the Skaergaard magma: evidence from crystallized melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 120(3): 265 ~ 269.
- He Hailong, Yu Songyue, Song Xieyan, Du Zhisong, Dai zhihui, Xie wei. 2016. Origin of nelsonite and Fe Ti oxides ore of the Damiao anorthosite complex, NE China: Evidence from trace element geochemistry of apatite, plagioclase, magnetite and ilmenite. *Ore Geology Reviews*, 79: 367 ~ 381.
- Hess P C. 1977. Structure of silicate melts. *The Canadian Mineralogist*, 15: 162 ~ 178.
- Hess P C. 1980. Polymerization model for silicate melts, in Hargraves, R. B., ed., *Physics of magmatic processes*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 3 ~ 48.
- Hess P C. 1991. The role of high field strength cations in silicate melts. In: Perchuk LL, Kushiro (eds) *Physical chemistry of magmas*, vol 9. Berlin Heidelberg New York: Springer, 152 ~ 191.
- Holness M, Stripp G, Humphreys M, Veksler I, Nielsen T, Tegner C. 2011. Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: late-stage magmatic microstructures in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Journal of Petrology*, 52(1): 175 ~ 222.
- Holness M B, Tegner C, Nielsen T F D, Stripp G, Morse S A. 2007. A Textural Record of Solidification and Cooling in the Skaergaard Intrusion, East Greenland. *Journal of Petrology*, 48(12): 2359 ~ 2377.
- Hou Zengqian. 1987. The physicochemical condition of Silicate liquid immiscibility—An example from Yangyuan Complex, Hebei. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 6: 212 ~ 220.
- Hou Zengqian. 1990a. Silicate liquid immiscibility of the Yangyuan—Fanshan Complex in Hebei Province and the origin of the Fanshan type phosphorus deposits. *Mineral Deposits*, 9(2): 119 ~ 128.
- Hou Zengqian. 1990b. The pyroxenite—syenite suite of Yangyuan complex in Hebei Province and silicate liquid immiscibility. *Geoscience*, 4(2): 53 ~ 64.
- Hou Tong, Veksler I V. 2015. Experimental confirmation of high-temperature silicate liquid immiscibility in multicomponent ferrobasaltic systems. *American Mineralogist*, 100(5 ~ 6): 1304 ~ 1307.
- Hudon P, Jung I H, Baker D R. 2004. Effect of pressure on liquid—liquid miscibility gaps: A case study of the systems CaO—SiO₂, MgO—SiO₂, and CaMgSi₂O₆—SiO₂. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 109(B3): 223 ~ 229.
- Humphreys M C. 2009. Chemical evolution of intercumulus liquid, as recorded in plagioclase overgrowth rims from the Skaergaard intrusion. *Journal of Petrology*, 50(1): 127 ~ 145.
- Humphreys M C. 2011. Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: Evidence from Ti in plagioclase from the Skaergaard intrusion. *Journal of Petrology*, 52(1): 147 ~ 174.
- Hunter R H, Sparks R S J. 1987. The differentiation of the Skaergaard Intrusion. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95(4): 451 ~ 461.
- Jakobsen J K, Veksler I V, Tegner C, Brooks C K. 2005. Immiscible iron- and silica-rich melts in basalt petrogenesis documented in the Skaergaard intrusion. *Geology*, 33(11): 885 ~ 888.
- Jakobsen J K, Veksler I V, Tegner C, Brooks C K. 2011. Crystallization of the Skaergaard intrusion from an emulsion of immiscible iron- and silica-rich liquids: evidence from melt inclusions in plagioclase. *Journal of Petrology*, 52(2): 345 ~ 373.
- Jang Y D, Naslund H R, McBirney A R. 2001. The differentiation trend

- of the Skaergaard intrusion and the timing of magnetite crystallization: iron enrichment revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3~4): 189~196.
- Jin Zhisheng, Huang Zhilong, Zhu Chengming. 1997. Silicate melt texture and Liquid immiscibility. *Geology—Geochemistry*, 01: 60~64.
- Jugo P J, Luth R W, Richards J P. 2004. An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300 C and 1.0 GPa. *Journal of Petrology*, 46(4): 783~798.
- Juster T C, Grove T L, Perfit M R. 1989. Experimental constraints on the generation of FeTi basalts, andesites, and rhyodacites at the Galapagos Spreading Center, 85 W and 95 W. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 94(B7): 9251~9274.
- Kamenetsky V S, Charlier B, Zhitova L, Sharygin V, Davidson P, Feig S. 2013. Magma chamber scale liquid immiscibility in the Siberian Traps represented by melt pools in native iron. *Geology*, 41(10): 1091~1094.
- Kamenetsky V S, Kamenetsky M B. 2010. Magmatic fluids immiscible with silicate melts: examples from inclusions in phenocrysts and glasses, and implications for magma evolution and metal transport. *Geofluids*, 10(10): 293~311.
- Klemme S. 2004. Evidence for fluoride melts in Earth's mantle formed by liquid immiscibility. *Geology*, 32(5): 441~444.
- Koster van Groos A F, Wyllie P J. 1968. Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ and its bearing on the genesis of carbonatites. *American Journal of Science*, 266(10): 932~967.
- Krasov N F, Clocchiatti R. 1979. Immiscibility in silicate melts and its possible petrogenetic importance, as shown by study of melt inclusions. *Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Sciences*, 248: 201~204.
- Kushiro I. 1975. On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis; regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. *Nuclear Fusion*, 275(4): 411~431.
- Lee W J, Wyllie P J. 1994. Experimental Data Bearing on Liquid Immiscibility, Crystal Fractionation, and the Origin of Calcicarbonatites and Natrocarbonatites. *International Geology Review*, 36(9): 797~819.
- Lee W J, Wyllie P J. 1997. Liquid immiscibility between nephelinite and carbonatite from 1.0 to 2.5 GPa compared with mantle melt compositions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(1~2): 1~16.
- Lester G W, Clark A H, Kyser T K, Naslund H R. 2013. Experiments on liquid immiscibility in silicate melts with H_2O , P, S, F and Cl: implications for natural magmas. 166(1): 329~349.
- Li Jiankang, Zhang Dehui, Wang Denghong, Zhang Wenhui. 2008. Liquid immiscibility of fluorine-rich granite magma and its diagenesis and metallogeny. *Geological Review*, 54(02): 175~183.
- Liu Pingping, Zhou Meifu, Chen Wei Terry, Boone M, Cnudde V. 2014a. Using Multiphase Solid Inclusions to Constrain the Origin of the Baima Fe—Ti—(V) Oxide Deposit, SW China. *Journal of Petrology*, 55(5): 951~976.
- Liu Pingping, Zhou Meifu, Luais B, Cividini D, Rollion-Bard C. 2014b. Disequilibrium iron isotopic fractionation during the high-temperature magmatic differentiation of the Baima Fe Ti oxide-bearing mafic intrusion, SW China. *Earth and Planetary Science Letters*, 399(s2): 21~29.
- Loewinson-Lessing F von. 1884. Die variolite von Jalguba im Gouvernement Olonez: *Tschermak's Mineralog. Petrog. Mitt.*, 6: 281~300.
- Ma Changqian. 1986. The estimation method for some kinetic parameters of magmatic activity: the application of the principle of fluid dynamics. *Geological Science and Technology Information*, 5(3): 47~54.
- Ma Changqian. 1989. Magma dynamic conditions of crystallization differentiation. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 14(3): 245~252.
- Ma Hongwen, Hu Ying, Yuan Jiazheng, Fang Tonghui. 1998. Simulation of Immiscibility in silicate liquids: A thermodynamical model and numerical method. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 23(01): 41~48.
- Marsh B D. 1981. On the crystallinity, probability of occurrence, and rheology of lava and magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(1): 85~98.
- Martin B, Kushiro I. 1991. Immiscibility synthesis as an indication of cooling rates of basalts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 45(3~4): 289~310.
- McBirney A R. 1975. Differentiation of the Skaergaard Intrusion. *Nature*, 253(5494): 691~694.
- McBirney A R. 1995. Mechanisms of differentiation in the Skaergaard Intrusion. *Journal of the Geological Society*, 152(3): 421~435.
- McBirney A R. 2002. The Skaergaard Layered Series. Part VI. Excluded Trace Elements. *Journal of Petrology*, 43(3): 535~556.
- McBirney A R. 2008. Comments on: 'Liquid Immiscibility and the Evolution of Basaltic Magma' *Journal of Petrology* 48, 2187~2210. *Journal of Petrology*, 49(12): 2169~2170.
- McBirney A R, Nakamura Y. 1974. Immiscibility in late-stage magmas of the Skaergaard intrusion. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 73: 348~352.
- McBirney A R, Naslund H R. 1990. The differentiation of the Skaergaard Intrusion: A discussion of Hunter and Sparks (*Contrib Mineral Petrol* 95: 451~461). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104(2): 235~247.
- Medard E, Grove T L. 2008. The effect of H_2O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4): 417~432.
- Miyashiro A, Shido F, Ewing M. 1970. Crystallization and differentiation in Abyssal Tholeiites and Gabbros from Mid-Oceanic Ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, 7(4): 361~365.
- Mo Xuanxue. 1985. Magma melt structure. *Geological Science and Technology Information*, 4(2): 21~31.
- Morse S A. 1986. Convection in Aid of Accumulus Growth. *Journal of Petrology*, 27(5): 1183~1214.
- Morse S A. 2008. Compositional Convection Trumps Silicate Liquid Immiscibility in Layered Intrusions: a Discussion of 'Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma' by Veksler et al., *Journal of Petrology* 48, 2187~2210. *Journal of Petrology*, 49(12): 2157~2168.
- Mungall J E, Martin R F. 1995. Petrogenesis of basalt comendite and basalt pantellerite suites, Terceira, Azores, and some implications for the origin of ocean island rhyolites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(1): 43~55.
- Mysen B O, Ryerson F J, Virgo D. 1980. The influence of TiO_2 on the structure and derivative properties of silicate melts. *American Mineralogist*, 65: 1150~1165.

- Mysen B O. 2007. The solution behavior of H_2O in peralkaline aluminosilicate melts at high pressure with implications for properties of hydrous melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(7): 1820 ~ 1834
- Mysen B O, Cody G D. 2004. Solubility and solution mechanism of H_2O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(24): 5113 ~ 5126.
- Mysen B O, Cody G D. 2005. Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5557 ~ 5566.
- Naslund H R. 1983. The Effect of Oxygen Fugacity on Liquid Immiscibility in Iron-Bearing Silicate Melts. *American Journal of Science*, 283(10): 1034 ~ 1059.
- Nielsen T F D. 2004. The Shape and Volume of the Skaergaard Intrusion, Greenland: Implications for Mass Balance and Bulk Composition. *Journal of Petrology*, 45(3): 507 ~ 530.
- Pang Kwan-Nang, Li Chusi, Zhou Meifu, Ripley E M. 2008a. Abundant Fe Ti oxide inclusions in olivine from the Panzhihua and Hongge layered intrusions, SW China: evidence for early saturation of Fe Ti oxides in ferrobaltic magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(3): 307 ~ 321.
- Pang Kwan-Nang, Zhou Meifu, Lindsley D, Zhao Donggao, Malpas J. 2008b. Origin of Fe Ti oxide ores in mafic intrusions: evidence from the Panzhihua intrusion, SW China. *Journal of Petrology*, 49(2): 295 ~ 313.
- Panina L I, Motorina I V. 2008. Liquid immiscibility in deep-seated magmas and the generation of carbonatite melts. *Geochemistry International*, 46(5): 448 ~ 464.
- Peccerillo A, Barberio M R, Yirgu G, Ayalew D, Barbieri M, Wu T W. 2003. Relationships between mafic and peralkaline silicic magmatism in continental rift settings: a petrological, geochemical and isotopic study of the Gedemsa volcano, central Ethiopian rift. *Journal of Petrology*, 44(11): 2003 ~ 2032.
- Peretyazhko I S, Savina E A. 2010. Fluid and magmatic processes in the formation of the Ary-Bulak ongonite massif (eastern Transbaikalia). *Russian Geology and Geophysics*, 51(10): 1110 ~ 1125.
- Peretyazhko I S, Zagorsky V Y, Tsareva E A, Sapozhnikov A N. 2007. Immiscibility of calcium fluoride and aluminosilicate melts in ongonite from the Ary-Bulak intrusion, Eastern Transbaikalian region. *Doklady Earth Sciences*, 413(2): 315 ~ 320.
- Philpotts A R. 1967. Origin of certain iron—titanium oxide and apatite rocks. *Economic Geology*, 62(3): 303 ~ 315.
- Philpotts A. 1976. Silicate liquid immiscibility: its probable extent and petrogenetic significance. *American Journal of Science*, 276(9): 1147 ~ 1177.
- Philpotts A. 1982. Compositions of immiscible liquids in volcanic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(3): 201 ~ 218.
- Philpotts A R. 1979. Silicate Liquid Immiscibility in Tholeiitic Basalts. *Journal of Petrology*, 20(1): 99 ~ 118.
- Philpotts A R. 1981. Liquid immiscibility in silicate melt inclusions in plagioclase phenocrysts. *Bulletin De Mineralogie*, 104: 317 ~ 324.
- Philpotts A R. 2008. Comments on: Liquid Immiscibility and the Evolution of Basaltic Magma. *Journal of Petrology*, 49(12): 2171 ~ 2175.
- Philpotts A R, Doyle C D. 1983. Effect of magma oxidation state on the extent of silicate liquid immiscibility in a tholeiitic basalt. *American Journal of Science*, 283(9): 967 ~ 986.
- Qiu Renxuan, Xie Shimin. 1998. The application of TFe/TiO₂ ratio to exploration of vanadic titanomagnetite deposit in Panzhihua layered gabbro mass. *Acta Geologica Sichuan*, 18(1): 55 ~ 61.
- Roedder E. 1951. low temperature liquid immiscibility in the system $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$. *American Mineralogist*, 36: 282 ~ 286.
- Roedder E. 1979. Origin and Significance of Magmatic Inclusions. *Bulletin De Mineralogie*, 102(5 ~ 6): 487 ~ 510.
- Roedder E, Weiblen P. 1970a. Lunar petrology of silicate melt inclusions, Apollo 11 rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1: 801.
- Roedder E, Weiblen P W. 1970b. Silicate liquid immiscibility in lunar magmas, evidenced by melt inclusions in lunar rocks. *Science*, 167(3918): 641 ~ 644.
- Roedder E, Weiblen P, 1971. Petrology of silicate melt inclusions, Apollo 11 and Apollo 12 and terrestrial equivalents. *Proceedings of the Second lunar Science conference*, 1: 507 ~ 528.
- Ryerson F J. 1985. Oxide solution mechanisms in silicate melts: Systematic variations in the activity coefficient of SiO_2 . *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 49(3): 637 ~ 649.
- Ryerson F J, Hess P C. 1978. Implications of liquid—liquid distribution coefficients to mineral—liquid partitioning. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 42(6): 921 ~ 932.
- Ryerson F J, Hess P C. 1980. The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 44(4): 611 ~ 624.
- Sang Zunan, Xia Bin, Zhou Yongsheng, Jin Zhenming. 2003. The experimental study on silicate liquid immiscibility of the ore bearing gabbro. *Science in China (Series D)*, 33(4): 353 ~ 361.
- Sato H. 1978. Segregation vesicles and immiscible liquid droplets in ocean-floor basalt of Hole 396B, IPOD/DSDP Leg 46. In *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, Vol 46 (eds. L. Bimirtiev and J. Heirtzler et al.). U. S. Washington: Government Printing Office, 283 ~ 291.
- Schmidt M W, Connolly J A D, G nther D, Bogaerts M. 2006. Element partitioning: the role of melt structure and composition. *Science*, 312(5780): 1646 ~ 1650.
- Scrope G P. 1825. Consideration on volcanoes, the probable cause of their phenomena, the laws which determine their march, the disposition of their products and their connexion with the present state and past history of the globe; leading to the establishment of a new theory of the Earth. J Murray, London.
- Sensarma S, Palme H. 2013. Silicate liquid immiscibility in the ~ 2.5Ga Fe-rich andesite at the top of the Dongargarh large igneous province (India). *Lithos*, 170 ~ 171: 239 ~ 251.
- Sisson T W, Grove T L. 1993. Experimental investigations of the role of H_2O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113(2): 143 ~ 166.
- Song Xieyan. 1990. The petrological characteristics and genesis of the magma immiscibility of Huangshan ore-bearing complex, Hami, Xinjiang. *Journal of Chengdu College of geology*, 17(3): 38 ~ 45.
- Sparks R S J, Huppert H E, Kerr R C, Mckenzie D P, Tait S R. 1985. Postcumulus processes in layered intrusions. *Geological Magazine*, 122(5): 555 ~ 568.
- Sparks R S J, Meyer P, Sigurdsson H. 1980. Density variation amongst mid-ocean ridge basalts: Implications for magma mixing and the scarcity of primitive magmas. *Earth Planet Sci Lett. Earth and Planetary Science Letters*, 46(3): 419 ~ 430.
- Spulber S D, Rutherford M J. 1983. The origin of rhyolite and plagiogranite in oceanic crust: an experimental study. *Journal of*

- Petrology, 24(1): 1-25.
- Tait S R, Huppert H E, Sparks R S J. 1984. The role of compositional convection in the formation of adcumulate rocks. *Lithos*, 17(3): 139~146.
- Tait S R, Jaupart C. 1992. Convection and Macroseggregation in Magma Chambers (in *Interactive Dynamics of Convection and Solidification*). Netherlands: Springer Netherlands, 241~260.
- Tan Jing, Zhao Shanrong, Mo Xuanxue, Deng Jinfu. 1997. Magma immiscible controlling rock composition and texture: Discussion on boninite. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 22(02): 165~170.
- Tan Jing, Mo Xuanxue, Zhao Shanrong, Deng Jinfu. 1998. Dynamic analysis of immiscible differentiation process of magma. *Acta Petrologica Sinica*, 14(1): 84~90.
- Tegner C. 1997. Iron in plagioclase as a monitor of the differentiation of the Skaergaard intrusion. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128(1): 45~51.
- Tegner C, Cawthorn R G, Kruger F J. 2006. Cyclicity in the Main and Upper Zones of the Bushveld Complex, South Africa: crystallization from a zoned magma sheet. *Journal of Petrology*, 47(11): 2257~2279.
- Tegner C, Thy P, Holness M B, Jakobsen J K, Leshner C E. 2009. Differentiation and Compaction in the Skaergaard Intrusion. *Journal of Petrology*, 50(5): 813~840.
- Tollari N, Toplis M J, Barnes S J. 2006. Predicting phosphate saturation in silicate magmas: An experimental study of the effects of melt composition and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1518~1536.
- Toplis M, Carroll M. 1995. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe—Ti oxide stability, phase relations, and mineral—Melt equilibria in ferro-basaltic systems. *Journal of Petrology*, 36(5): 1137~1170.
- Toplis M J, Brown W L, Pupier E. 2008. Plagioclase in the Skaergaard intrusion. Part 1: Core and rim compositions in the layered series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(3): 329~340.
- VanTongeren J A, Mathez E A. 2012. Large-scale liquid immiscibility at the top of the Bushveld Complex, South Africa. *Geology*, 40(6): 491~494.
- Vasyukova O, Williams-Jones A E. 2014. Fluoride silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation: Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Quebec—Labrador, Canada. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 139: 110~130.
- Veksler I V, Dorfman A M, Borisov A A, Wirth R, Dingwell D B. 2007. Liquid Immiscibility and the Evolution of Basaltic Magma. *Journal of Petrology*, 48(11): 2187~2210.
- Veksler I V, Dorfman A M, Danyushevsky L V, Jakobsen J K, Dingwell D B. 2006. Immiscible silicate liquid partition coefficients: implications for crystal—melt element partitioning and basalt petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(6): 685~702.
- Veksler I V, Dorfman A M, Rhede D, Wirth R, Borisov A A, Dingwell D B. 2008. Liquid unmixing kinetics and the extent of immiscibility in the system $K_2O-CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$. *Chemical Geology*, 256(3-4): 119~130.
- Veksler I V, Kahn J, Franz G, Dingwell D B. 2010. Interfacial tension between immiscible liquids in the system $K_2O-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ and implications for the kinetics of silicate melt unmixing. *American Mineralogist*, 95(11~12): 1679~1685.
- Villiger S, Ulmer P, Mntener O. 2007. Equilibrium and Fractional Crystallization Experiments at 0~7 GPa; the Effect of Pressure on Phase Relations and Liquid Compositions of Tholeiitic Magmas. *Journal of Petrology*, 48(1): 159~184.
- Villiger S, Ulmer P, Mntener O, Thompson A B. 2004. The Liquid Line of Descent of Anhydrous, Mantle-Derived, Tholeiitic Liquids by Fractional and Equilibrium Crystallization—An Experimental Study at 1.0 GPa. *Journal of Petrology*, 45(12): 2369~2388(20).
- Visser W, Koster van Groos A F. 1979a. Phase Relations in the System $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ at 1 Atmosphere with Special Emphasis on Low Temperature Liquid Immiscibility. *American Journal of Science*, 279(1): 70~91.
- Visser W, Koster van Groos A F. 1979b. Effects of P_2O_5 and TiO_2 on Liquid—Liquid Equilibria in the System $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$. *American Journal of Science*, 279(8): 970~988.
- Visser W, Koster van Groos A F. 1979c. Effect of pressure on liquid immiscibility in the system $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$. *American Journal of Science*, 279(10): 1160~1175.
- Wager L R, Brown G M. 1968. Layered igneous rocks. Edinburgh and London: Oliver and Boyd, 1~588.
- Wang Christina Yan, Zhou Meifu. 2013. New textural and mineralogical constraints on the origin of the Hongge Fe—Ti—V oxide deposit, SW China. *Mineralium Deposita*, 48(6): 787~798.
- Wang Kun, Xing Changming, Ren Zhongyuan, Wang Christina Yan. 2013. Liquid immiscibility in the Panzhihua mafic layered intrusion: Evidence from melt inclusions in apatite. *Acta Petrologica Sinica*, 29(10): 3503~3518.
- Wang Liankui, Zhu Weifang, Zhang Shaoli. 1983. Liquid segregation—one of the main modes of differentiation of the nanling granite. *Geological Review*, 29(2): 365~373.
- Wang Liankui, Wang Huifen, Huang Zhilong. 1997. Discovery on the three end-member's components of Li—F granite rock and its liquid—state separation origin. *Geology and Prospecting*, 33(3): 11~20.
- Wang Meng, Veksler I, Zhang Zhaochong, Hou Tong, Keiding J K. 2016. The origin of nelsonite constrained by melting experiment and melt inclusions in apatite: The Damiao anorthosite complex, North China Craton. *Gondwana Research*, 42: 163~176.
- Watson E B. 1976. Two-Liquid Partition Coefficients—Experimental Data and Geochemical Implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 56(1): 119~134.
- Watson E B. 1980. Apatite and phosphorus in mantle source regions: An experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar. *Earth and Planetary Science Letters*, 51(2): 322~335.
- Wei Bo, Wang Christina Yan, Li Chusi, Sun Yali. 2013. Origin of PGE-Depleted Ni—Cu Sulfide Mineralization in the Triassic Hongqiling No. 7 Orthopyroxenite Intrusion, Central Asian Orogenic Belt, Northeastern China. *Economic Geology*, 108: 1813~1831.
- Zhao Taiping, Chen Wei, Lu Bing. 2010. Characteristics and origin of Fe—Ti—P oxide deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosite. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 106~117.
- Zhou Meifu, Robinson P T, Leshner C M, Keays R R, Zhang Chengjiang, Malpas J. 2005. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe—Ti—V oxide deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology*, 46(11): 2253~2280.
- Zhou MeiFu, Chen Wei Terry, Wang Christina Yan, Prevec S A, Liu Pingping, Howarth G H. 2013. Two stages of immiscible liquid

separation in the formation of Panzihua-type Fe—Ti—V oxide deposits, SW China. *Geoscience Frontiers*, 4(5):481~502.
Zhu Yongfeng, Zeng Yishan, Ai Yongfu. 1995. The experimental study about the liquid immiscibility and ore-forming process in felsic

magma. *Acta Petrologica Sinica*, 11(01): 1~8.
Zhu Yunhe, Niu Hecai. 1991. The outside conditions influenced the unmixing action of magma. *Geology and Prospecting*, 27(4): 33~35.

Research Status and Existing Problems of Silicate Liquid Immiscibility in Intermediate—Basic Magma

WANG Kun^{1,2)}, DONG Huan¹⁾, CAO Yonghua^{1,2)}, WU Xiaoji^{1,2)}

1) *Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640;*

2) *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049*

Abstract: As an important way of magma evolution, silicate liquid immiscibility has been widely reported in the forming process of lunar and terrestrial samples. During the process of silicate liquid immiscibility, a single-component melt split into Fe-rich and Si-rich two melts with distinct compositions. The contrary evolution paths of the conjugate immiscible melts may provide good explanations for many key issues on petrology and metallogeny. However, the petrological significance of silicate liquid immiscibility has been debated all the time since its being put forward at the early stage of modern petrology. In the early days, the central point of argument on immiscibility is whether silicate liquid immiscibility exists in the natural magma. In recent years, high-temperature (>1100°C) silicate liquid immiscibility has been the bone of contention. In addition, some issues including the water's effect on liquid immiscibility, phase separation of immiscible melts are also controversial. But now available researches can explain, in large extent, the mechanisms of the onset and evolution of silicate liquid immiscibility. In this paper, we review the history of silicate liquid immiscibility, and introduce the research progresses on several aspects including affecting factors on immiscibility, the starting temperature of immiscibility, compositions and evolution of immiscible melts, generation and mutual separation of immiscible melts. We discuss the significance of silicate liquid immiscibility on petrology and metallogeny from the perspectives of surveying the roles that silicate liquid immiscibility may play in some important scientific issues such as Bowen—Fenner controversy, Daly gap, the genesis of oceanic plagiogranite, Fe—Ti—P ore deposit in massif-type anorthosite and giant Fe—Ti—V oxide deposit in layered intrusion. At last, we conclude the existing problems on silicate liquid immiscibility and think that further in-depth work are needed in the aspects such as the conditions for the onset of immiscibility, isotope fractionation in unmixing process and dynamic process of phase separation between immiscible melts.

Keywords: magma evolution; liquid—liquid immiscibility; fractional crystallization; petrology; mineral deposits

Acknowledgements: This study was financially supported by the National Science Foundation of China (No. 41325006; 41473037; 41502048) and the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (XDB18000000).

First author: WANG Kun, male, born in 1989. Doctoral student, mainly engaged in igneous petrology and mineral deposits. Email: kunwang89@126.com

Manuscript received on: 2016-09-12; Accepted on: 2017-04-21; Edited by: ZHANG Yuxu.

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.03.014