

岩浆—热液体系成矿流体演化及其金属元素 气相迁移研究进展

冷成彪^{1,2)}, 张兴春¹⁾, 王守旭^{1,3)}, 秦朝建¹⁾, 吴孔文^{1,2)}, 任涛^{1,2)}

1) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002;

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100049; 3) 山东黄金集团有限公司, 济南, 260014

内容提要: 本文从火山喷气、岩浆热液矿床的成矿流体性质、金属元素在蒸汽相中的溶解及在蒸汽/卤水相的分配实验等方面概述了有关金属元素气相迁移及 CO₂ 在成矿过程中作用的研究现状。火山喷气的凝结物中高浓度的 Cu、Zn、Pb、As、Ag 和 Au, 以及斑岩型矿床中低密度流体包裹体(蒸汽相)中硫化物矿物的存在, 预示着上述金属是以蒸汽相搬运的。金属元素在蒸汽相中溶解实验研究表明, 金属元素在蒸汽相中以 [MeX_m · (H₂O)_n] 水合物的形式存在, 其溶解度随着 H₂O 逸度和 HCl 逸度的增大而增加; 熔体—流体体系分配实验研究揭示, NaCl—H₂O 体系中存在蒸汽—卤水相分离, 在含 S 条件下 Au、As 等元素通常以 HS⁻ 离子络合物的形式优先溶于蒸汽相, Fe、Zn、Pb、Mn、Cs 等元素以 Cl⁻ 离子络合物的形式优先富集于卤水相; Cu 在富 S 热液中优先进入蒸汽相, 在富 Cl 贫 S 热液中通常富集于卤水相, 表明 Cu 在岩浆热液中是以 HS⁻ 和 Cl⁻ 两种络合物的形式迁移的。CO₂ 在 Au、Cu 等金属元素迁移和沉淀过程中可能起重要的作用, 不仅促进 NaCl—H₂O 体系相分离, 并且促使 HS⁻ 络合物在蒸汽相富集以及调节成矿流体的酸碱度。斑岩型 Cu—Au 矿床的矿化过程可概括为 3 个阶段: 高侵位的斑岩分异出的少量岩浆流体主要形成了青磐岩化带和部分钾硅化带, 矿化通常不成规模; 深部岩浆房早阶段去气作用分异出的岩浆流体主要在斑岩体早期钾化基础上叠加蚀变并形成广泛的浸染状矿化和石英—硫化物细脉, 在斑岩体上部形成高级泥化带并形成低温热液型 Cu—Au 矿化, 此阶段为主矿化期; 深部岩浆房晚阶段去气作用形成的岩浆流体可能主要使斑岩体和部分围岩形成绢英岩化, 并伴随晚期石英—(方解石)—硫化物脉的沉淀。

关键词: 金属元素气相迁移; CO₂; 岩浆—热液体系

近年来随着微区分析测试技术的进步, 激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)(Audétat et al., 1998; Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999, 2001)、质子诱发 X 射线(PIXE)(Heinrich et al., 1992; Ryan and Jamieson, 1993; Ryan et al., 2001)以及同步辐射 X 射线荧光(SXRF)(Huang et al., 2001; Nagaseki and Hayashi, 2008; Nagaseki et al., 2006; Vanko et al., 1993)等分析技术被成功用于单个流体包裹体的成分测试。这些分析技术的应用, 促进地质学家对与岩浆热液作用密切相关的斑岩型 Cu—Au 矿床(Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999, 2001)、矽卡岩型 Cu 矿(Baker et al., 2004)以及低温热液型(高硫和低硫型)等矿床(Heinrich et al., 2004)成矿机理的认识达到了一个新的高度(Williams-Jones and Heinrich,

2005), 即 Cu、Au、As 等元素在富含 S(Heinrich et al., 2004)的岩浆流体相分离时优先进入蒸汽相, 而 Cu、Fe、Zn、Pb 等元素在富 Cl 的岩浆流体相分离时优先进入卤水相(Heinrich, 2007)。从而逐渐认识到蒸汽在岩浆热液体系中对金属元素迁移搬运的重要性。

Henley 和 McNabb(1978)研究斑岩型矿床时即提出了金属是由蒸汽相迁移的, 但当时只引起极少数学者(Eastoe, 1978; Sillitoe, 1983)的重视。这是因为, 基于热力学原理, 即使温度大于 800℃, 金属元素(Hg、As 和 Sb 除外)在蒸汽相中的溶解度都可以忽略不计(Krauskopf, 1957, 1964), 但是这一观点忽略了金属与其它溶剂反应从而增大其溶解度的可能性。当时, 对于金属在蒸汽中溶解度的实验数据还相当有限(Millner and Neugebauer,

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号 40372049 和 40873039)的成果。

收稿日期: 2008-05-19; 改回日期: 2008-09-12; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 冷成彪, 男, 1982 年生。博士研究生, 研究方向为矿床地球化学。Email: lcb8207@163.com。通讯作者: 张兴春, 男, 1964 年生, 博士, 副研究员。电话: 0851-5895047; Email: zhangxingchun@vip.gyig.ac.cn。

1949),因此无法验证这一观点。近10年来,随着大量相关实验数据的积累,人们认识到金属在蒸汽中的溶解度比根据它的挥发性所计算出的数据高出多个数量级(Williams-Jones et al., 2002),即使在低温实验条件下($< 360^{\circ}\text{C}$),蒸汽中金属的浓度(Simon et al., 2004, 2005)与实际矿床中气体包裹体中金属的浓度相当(Heinrich et al., 1999),因此具备形成经济矿床的能力。

现代活火山的喷气活动为研究气相对金属元素的溶解提供了最直接的证据。Hedenquist(1993)在研究新西兰 White Island 火山—热液系统时,认为它代表了浅成低温高硫型 Cu、Au 热液矿床的形成环境,如果这一体系持续活动 10ka,岩浆去气作用将带出 10^6t Cu 和 45t Au。

对于金属元素气相迁移和岩浆热液矿床的形成,Williams-Jone 和 Heinrich(2005)已作过精辟的论述和总结。本文主要从现代火山喷气、岩浆热液矿床以及实验地球化学 3 个方面,结合近两年的科研资料,首先系统总结了金属元素气相迁移的证据,然后对 CO_2 在成矿过程中的作用进行了探讨,最后初步论述了岩浆—热液体系成矿流体演化的 3 阶段理论模型,并对斑岩型、低温热液型和矽卡岩型矿床的成矿机制做出了相应解释。

1 金属元素气相迁移的证据

1.1 现代火山喷气

现代火山喷气及其凝结物为研究气相对金属元素的溶解能力、迁移形式提供了最直接的证据。已有的研究(Symonds et al., 1994; Taran et al., 1995, 2000)发现,这些气体中最主要是 H_2O , $n(\text{H}_2\text{O})$ 含量通常大于 90%,其次是 CO_2 [$n(\text{CO}_2)$ 可达 10%],再次是 SO_2 和 HCl [$n(\text{SO}_2)$ 、 $n(\text{HCl})$ 可达 6%], $n(\text{H}_2)$ 、 $n(\text{HF})$ 和 $n(\text{H}_2\text{S})$ 等其它挥发分通常只占到火山气体的 1%。理论上讲,这些气体中,除了 H_2 外都可能与金属离子形成络合物。

金属元素在火山喷气中的浓度随着岩浆成分与温度的不同变化很大(Gemmell, 1987; Giggenbach, 1992; Hedenquist and Lowenstern, 1994; Symonds et al., 1994; Taran et al., 1995, 2000),可以从 $n \times 10^{-9}$ 变化到 $n \times 10^{-6}$ ($1 \leq n < 10$)。其中,玄武质岩浆(尤其是碱性玄武岩浆)喷气中 Cu、Zn、Pb、As、Ag 和 Au 的浓度较高;安山质岩浆喷气中 Zn、Mo 和 Hg 的浓度相对较高;而流纹质岩浆喷气中只有 Zn 和 Mo 最高含量可达 $n \times 10^{-6}$ (1

$\leq n < 10$)。这暗示了不同成分岩浆的成矿专属性。

伴随着火山喷气的凝华,通常会沉淀出一些金属化合物,这为进一步研究气相对金属元素的搬运提供了良好的地质证据。Zeis(1929)在研究美国“万烟谷”时,发现高温凝结物中包括了蓝钼矿($\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、闪锌矿、黄铜矿、铜蓝和方铅矿等矿物,低温凝结物中包括一种未被识别的橙色含砷硫化物。随后地质学家(Naboko, 1964; Stoiber and Rose, 1974; Symonds et al., 1987; Quisefit et al., 1989; Bernard et al., 1990)在这些火山喷气冷凝物中发现了大量金属矿物,包括黄铜矿、辉钼矿、锡石、钨锰铁矿、白钨矿、硫镉矿、雄黄、辉铋矿和自然金等等。

地质学家们还通过在火山喷气孔中插入石英管来研究火山蒸气中金属矿物的沉淀温度和沉淀序列(Le Guern and Bernard, 1982; Quisefit et al., 1989)。实验表明,磁铁矿、辉钼矿和钨锰铁矿通常在石英管的入口处沉淀,其温度大于 500°C ,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的沉淀温度稍低,而方铅矿、硫代硫酸铅以及自然金通常在小于 450°C 时沉淀。这与斑岩 Cu—Au 矿床中金属矿物的常见结晶顺序基本一致。此外,不同火山喷气孔中沉淀的矿物组合可能差别很大(Chaplygin et al., 2005),这表明火山蒸气的成分以及不同的温压条件都可能影响到金属硫化物的沉淀。

1.2 岩浆热液矿床的成矿流体

与岩浆热液有成因联系的矿床主要包括了斑岩型、矽卡岩型、低温热液型(高硫型和低硫型)、与深成侵入岩有关的热液脉型以及块状硫化物型等类型矿床(Hedenquist and Lowenstern, 1994),这些矿床构成了世界上最重要的几种工业矿床类型。随着单个流体包裹体分析测试技术的进步,地质学家们对上述一些矿床成矿流体的成分及演化过程进行了大量研究,积累了丰富的科研资料。这不但为金属元素的气相迁移提供了最直接的证据,还大大深化了人们对岩浆热液矿床成矿机理的认识。

1.2.1 斑岩型矿床

Heinrich 等(1999)利用 LA-ICP-MS 对斑岩型 Cu—Au—Mo(Bajo de la Alumbrera, Graberg 和 Bingham)、与花岗岩有关的 Sn—W 脉型(Mole 花岗岩和 Zinnwald)以及中温 Pb—Zn—Cu 脉型等不同类型矿床中的单个流体包裹体进行了成分测定,查明了成矿元素在岩浆热液相分离(卤水+蒸汽)过程中的地球化学行为。结果表明,Na、K、Fe、Mn、

Zn、Rb、Cs、Ag、Pb 和 Tl 优先进入卤水相(可能以 Cl^- 络合物的形式溶解);而 Cu、As、Au(可能以 HS^- 络合物的形式)和 B 优先进入蒸气相之中。

Ulrich 等(2001)通过流体包裹和 H、O 同位素研究,重建了阿根廷 Bejo de la Alumbrera 斑岩 Cu—Au 矿床成矿流体的演化过程。认为蚀变带核部石英—磁铁矿脉中的高温($>700^\circ\text{C}$)、高盐度(50~60% NaCl_{eq})、多子晶的流体包裹体可能代表了原始岩浆流体,其 Cu、Au 含量分别为 0.33% 和 0.55×10^{-6} ;当温压条件下降时,这种卤水将分异出少量蒸汽相,尽管气相中 Cu 浓度较高,但是由于其所占比例很小,因此对矿床的形成作用不大;温度下降到 450°C 时,形成了磁铁矿—钾硅酸盐蚀变,但是此时 Cu、Au 的浓度仍未达到饱和;当温度继续下降到 $400\sim 305^\circ\text{C}$ 时,Cu、Au 以黄铜矿和自然金的形式沉淀,此阶段为主要成矿阶段;当温度继续下降到 295°C 时,残余的岩浆热液与少量大气降水混合,形成了绢英岩化。

Redmond 等(2004)和 Landtwing 等(2005)在研究美国宾厄姆(Bingham)铜矿时,首先通过 CL 图像研究了石英脉的生长历史,并把它与铜的沉淀过程联系起来。他们认为,早期石英脉(Q_1)在 $560\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $55\sim 14\text{ MPa}$ (静岩压力)条件下同时捕获了高盐度(38~50% NaCl_{eq})和富气相的流体;晚期石英脉(Q_2)是在 $380\sim 330^\circ\text{C}$ 、 $16\sim 12\text{ MPa}$ (静岩压力)条件下形成的,其中亦同时捕获了高盐度(33~46% NaCl_{eq})和富气相两种流体。Cu 沉淀的温压范围很小($425\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $21\sim 14\text{ MPa}$)并且是伴随着 Q_2 的形成和 Q_1 的部分重溶而沉淀的。他们认为温度降低是宾厄姆铜矿形成的主要原因。

最近, Klemm 等(2007)探讨了智利 El Teniente 超大型斑岩 Cu—Mo 矿床岩浆热液体系的演化过程,识别出 3 个主要成矿阶段。他认为压力波动与温度降低是造成铜沉淀的主要原因,并且主要矿化都与岩浆热液相分离所产生的富气相流体,以及这些气相流体收缩冷凝形成的低盐度液相流体有关;黄铜矿、斑铜矿等含 Cu 硫化物在温度降低到 $410\sim 320^\circ\text{C}$ 时发生沉淀。此外,模拟计算结果表明,只有当来源于深部异常富集 Cu、Mo、Li 和 S 的流体加入到本岩浆—热液体系中,才能形成 El Teniente 这种储量巨大(6776 Mt)、品位较高(0.68%)的非常规超大型铜矿床。

1.2.2 矽卡岩型矿床

Baker 等(2004)在研究墨西哥 Bismark 矽卡岩

型矿床时,利用质子诱发 X 射线(PIXE)精确测定了卤水、富气以及低盐度富液包裹体的成分。结果表明,岩浆热液相分离(500°C 、 45 MPa)形成的卤水和富气包裹体中 Pb、Zn 的浓度较高,而 Cu 的浓度相对较低,但是 Cu 在富气包裹体的浓度远远大于卤水中的浓度,而 Pb、Zn 恰好相反,这表明 Pb、Zn 主要是以 Cl^- 的络合物迁移,而 Cu 可能是以 S^{2-} 和 HS^- 的络合物迁移。晚期低盐度富液包裹体(均—温度 $104\sim 336^\circ\text{C}$ 、盐度为 5.1~11.8% NaCl_{eq})中 Cu、Zn、Pb 的浓度降低,而 K/Ca 比值升高,这表明,金属元素是以 Cl^- 的络合物迁移的,由于 Cu、Zn、Pb 的沉淀而造成 K 浓度的相对增高。因此, Baker 等(2004)认为矽卡岩型矿床中,Cu、Pb、Zn 等金属元素在热液演化过程的性质与它们在斑岩型矿床中的性质非常相似,即矽卡岩型矿床成矿流体的演化过程符合岩浆—热液体系。

1.2.3 与花岗岩有关 Sn—W 矿床

Audétat 等(2000)系统研究了与澳大利亚 Mole 花岗岩有关的 Sn、W 及其它有色金属矿化有关的流体演化过程。研究证明,不同金属矿化的成带分布受到多种因素的制约。例如,Sn 矿体中矿化前的流体包裹体具有高的 Sn/W 比,而 W 矿体中早阶段流体包裹体具有较高的 W 含量和较低的 Sn/W 比值,这表明流体中这些金属的含量和比值主要是由出溶的岩浆流体的成分决定的,但是这两种岩浆流体中其它有色金属(如 Pb、Zn、Cu 等等)的浓度都比 Sn、W 要高很多,这表明金属的沉淀具有很强的选择性。此外,他们还根据 6 组共生的卤水和富气包裹体直接测定了 24 种元素在两相中的分配系数(partition coefficient),其中 Cu、B、La 和 S 优先进入蒸汽相,As、Ag 和 Li 的选择性不明显,而 K、Na、W、Sn、Cs、Rb、Zn、Pb、Me、Fe、Sb、Bi 等优先进入卤水相。

随后, Audétat 和 Pettke(2003)又对墨西哥 Rito del Medio 和加拿大 Pinabete 两个无矿花岗岩侵入体岩浆—热液演化过程进行了研究。结果表明,随着结晶作用和流体出溶作用的不断进行,残余熔体中的 Cs 含量从 1×10^{-6} 升高到 5500×10^{-6} ,因此熔融包裹体中 Cs 的浓度能够很好地反映岩浆结晶度;当结晶度达到 30% 时,这两个岩体中的流体达到过饱和,从而将分异出独立的流体相;当结晶度达到 90% 时,出溶的流体表现为单一相,其盐度很低(5% NaCl_{eq}),对应的温度为 $700\sim 720^\circ\text{C}$ 、压力为 $110\sim 130\text{ MPa}$;金属元素在流体—熔体中的分配系

数普遍较低($D_{X,t-m} < 22$), 这不利于成矿元素的富集, 因此未形成矿化。

1.2.4 与层状基性侵入体有关的矿床

Hanley 等(2005)在研究产于加拿大安大略湖北部山脉萨德伯里火山杂岩体中接触带型 Cu—PGE—Au 矿床时, 探讨了以甲烷为主要成分的碳氢化合物对成矿金属元素的搬运作用。研究表明, Cu、Au、Bi 和 Ag 在甲烷包裹体与卤水包裹体中的分配系数远远大于 Na、Ca、Fe、Mn、Zn 和 Pb 在两相中的分配系数, 这说明, 上述两种流体发生不混溶时, 碳氢化合物流体中更富集成矿金属。因此他们认为碳氢化合物等贫水挥发份从硫化物熔体中的出溶最终决定了 Au 和 PGE 在成矿系统中的分配(partition)。

1.3 金属元素的溶解和分配实验

1.3.1 金属在硅酸盐熔体、卤水和蒸汽中的分配实验

Simon 等(2004, 2005)分别研究了 800℃、100~145 MPa 温压条件下, Fe、Au 元素在流纹质岩浆+蒸汽+卤水+磁铁矿(金)体系相分离时的分配情况, 并利用 LA-ICP-MS 测定了金属在气体包裹体和卤水包裹体中的含量。结果表明, 随着压力由 100 MPa 增加到 145 MPa 时, Fe 在蒸汽中的浓度由 0.3% 变为 4.1%, 在卤水中的浓度由 6.4% 变为 7.2%, 在两相中的能斯特分配系数($D_{Fe,v-b}$)由 0.05 升高为 0.56。Au 随着压力的升高(100~145 MPa), 也表现出类似的性质, 如在气相中的浓度由 5×10^{-6} 增加为 36×10^{-6} , 在卤水相中的浓度由 28×10^{-6} 变为 50×10^{-6} , 其分配系数($D_{Au,v-b}$)也由 0.17 变为 0.80。由此可见大量的 Fe、Au 在高温高压条件下是通过气相形式迁移的, 而在低压条件下则主要由卤水迁移, 并且压力的波动对金属元素(尤其是 Fe)的溶解度影响巨大。

随后, Simon 等(2006)又对 Cu 在硅酸盐熔体+蒸汽+卤水+磁铁矿+磁黄铁矿体系中的分配情况进行了研究, 其中磁黄铁矿充当了实验中的 S 源。结果表明, 在无硫体系中, Cu 在气相—熔体、卤水—熔体以及气相—卤水相中的分配系数分别为 63 ± 31 、 240 ± 80 和 0.27 ± 0.10 ; 而在含硫体系中分配系数分别为 316 ± 22 、 443 ± 68 和 0.69 ± 0.16 。由此可见硫的存在不但大大增加了 Cu 由熔体进入气相的能力, 也增大了其在气相与卤水相中的分配系数, 这暗示了 Cu 在岩浆热液中是以 Cl、S 两种络合物的形式搬运迁移的。Simon 等(2007)又分别对 As、

Au 进行了类似的实验。其中 S 对于 As 在硅酸盐熔体与气相中的分配影响不大, 计算表明气相在无硫或含硫情况下, 能够从水饱和的流纹质熔体中带走大约 41% 或 63% 的 As。而在低 f_{S_2} 矿物组合中(例如磁黄铁矿—磁铁矿), S 的存在对于 Au 在硅酸盐熔体与低盐度气相中的迁移分配几乎没有影响。

最近, Simon 等(2008)又对 Ag 在气相—卤水相—流纹质熔体相中的分配行为进行了实验研究。当压力由 100 MPa 增大到 140 MPa 时, Ag 在气相—熔体、卤水—熔体、气相—卤水中的分配系数分别由 32 ± 30 、 1151 ± 238 、 0.026 ± 0.004 变为 32 ± 10 、 413 ± 172 和 0.06 ± 0.03 。这表明, 压力降低有助于增加 Ag 的成矿潜力。

Zajacz 等(2008)又对多种元素在流体相与硅酸盐熔体相中的分配形式进行了实验研究。结果表明, 当花岗岩成分由过碱质变为过铝质时, 出溶流体中 Cl 的浓度变化很大(1~14 mol/kg), 这有利于探讨 Cl 对元素分配形式的影响作用。其中, Pb、Zn、Ag、Fe 在两相中的分配系数与 Cl 的浓度近似正相关($D_{Pb,t-m} \sim 6 * m_{Cl}$, $D_{Zn,t-m} \sim 8 * m_{Cl}$, $D_{Ag,t-m} \sim 4 * m_{Cl}$, $D_{Fe,t-m} \sim 1.4 * m_{Cl}$, 其中 m_{Cl} 表示每千克流体中的 $n(Cl)$); 而 Mo、B、As、Sb、Bi 在低盐度流体(1~2 mol/kg Cl)与熔体中的分配系数却最大。这表明 Pb、Zn、Ag、Fe 等金属元素是以 Cl 的络合物的形式溶解和迁移的, 而 Mo、B、As、Sb、Bi 等元素不是以 Cl 的络合物形式迁移的。实验中, Cu 的分配系数变化很大, 但是在气相与熔体中的分配系数最大($D_{Cu,v-m} \leq 2700$), 这表明, 体系中其它离子络合物(不是 Cl^- , 可能是 HS^-)起到了至关重要的作用; W 的分配系数整体随着 Cl^- 浓度的增大而增大, 但是在一部分卤水中非常低, 这暗示可能受到其它因素的影响; Sn 的分配系数具有一定的变化, 但整体随着 Cl^- 浓度而增大, 且随着氧逸度与熔体铝饱和度的降低而减小。

1.3.2 金属在卤水和蒸汽中的分配实验

Pokrovski 等(2002, 2005)在 350~450℃ 温度下, 测定了 Ag、As、Au、Cu、Fe、Sb、Zn 在 H_2O —NaCl±KCl 体系液相和气相中的分配系数, 实验结果表明, 在不同温度下, 金属元素均倾向于进入液相中, 尤其对于 Fe、Cu、Zn 和 Ag 表现得最为强烈(这些金属通常与 Cl^- 结合形成稳定的络合物), 并且 Cu、Fe 的分配形式与 Na 非常相似, 这验证了 Williams 等(1995)的实验结果。而 Au、Sb、As 在

气相与液相之间的分配系数比其它元素大得多,其中As的分配系数最大,这可能与它们具有较高的挥发性有关。然而,这一实验结果无法解释实际地质样品中Cu优先进入气相的事实。Mavrogenes等(2002)认为除了 Cl^- ,还存在其它离子(HS^-)与Cu结合形成络合物,从而大大增加了其在气相中的溶解度。

Nagaseki和Hayashi(2008)测定了500~650℃、35~100MPa条件下,Cu、Zn在 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系中的分配系数。结果表明,Cu在无硫条件下优先进入卤水相中,而当S的浓度大于1mol/kg时优先进入蒸汽相中,且Cu在气相和卤水相中的分配系数与S浓度近似呈正相关。但是对于Zn,无论体系中有硫无硫,都优先进入卤水相中,但是其进入卤水相的能力随着S浓度的增加而增强。

1.3.3 金属在蒸汽中的溶解度实验

实验地球化学家们在研究 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系(Sourirajan and Kennedy, 1962; Bischoff et al., 1986; Armellini and Tester, 1993)时逐渐认识到, NaCl 晶体在气相中不是以 NaCl^{gas} 的形式,而是以 $[\text{NaCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{\text{gas}}$ 水合物的形式存在,其在气相中的实际溶解度比根据理想气体状态方程计算的浓度高出几个数量级。而 NaCl 与 H_2O 混合气体的逸度可以通过路易斯—兰道尔规则(Lewis—Randall rule)来计算。

随后,地质学家们又相继开展了 AgCl (Migdisov et al., 1999)、 AuCl (Archibald et al., 2001)、 CuCl (Archibald et al., 2002)、 Mo (Rempel et al., 2006)、辉钼矿(MoS_2)(Zakaznova-Iakovleva et al., 2001)以及锡石(SnO_2)(Migdisov and Williams-Jones, 2005)等金属络合物不同实验条件下在气相中的溶解度实验。实验结果表明:①上述实验中,金属元素的溶解度与水蒸气的部分压力呈对数正相关性,且随着 H_2O 逸度的增大而增加;②金属元素的溶解度与 HCl 逸度呈正相关;③在气相中,金属化合物以水合物的形式 $[\text{MeX}_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{\text{gas}}$ 存在;④这种水合物的部分压力和溶解度比根据理想体系(基于金属化合物固态条件下的干挥发性)计算的部分压力和浓度高出几个数量级。由此可见,水蒸气在金属迁移过程中发挥了极其重要的作用。

最近,Migdisov等(2002, 2006, 2007, 2008)又对部分稀土元素(Sm、Nd、Er等)进行了类似的实验。

2 CO_2 在成矿金属元素迁移、沉淀过程中的作用

前已述及,在岩浆热液矿床形成过程中,Cu、Au等金属元素通常是以气相形式搬运和迁移的(Williams-Jones and Heinrich, 2005)。虽然 CO_2 是岩浆热液中除水蒸汽之外最常见、最主要(Symonds et al., 1994; Lowenstern, 2000, 2001; 卢焕章等, 2004)的气相成分[$n(\text{CO}_2)$ 约占10%],并且人们很早就认识到 CO_2 是造山型金矿(Symonds et al., 1994; Lowenstern, 2000, 2001; 卢焕章等, 2004)、与侵入岩有关的金矿(Baker and Lang, 2001; Lang and Baker, 2001; Baker, 2002)成矿流体的最常见组分,但是由于 CO_2 的金属络合物通常不稳定(Seward and Barnes, 1997),不能直接参与Cu、Au的搬运,因此只引起少数学者的重视,例如,涂光炽先生很早就注意到 CO_2 在金矿形成中具有重要作用(涂光炽, 1986, 1996),并多次呼吁地学界重视,Mumm等(1997)报道了加纳Ashanti金矿带中极富 CO_2 ($X_{\text{CO}_2} > 0.8$)流体,并认为这种流体可能代表了一种尚未认识的成矿流体类型,最近Chi等(2006)在研究Campbell—Red Lake金矿时也发现其成矿流体具贫水以 CO_2 为主的特点,他们认为金矿石主要是由C质流体形成的,这引起了地质学家的争议(Klemm, 1998; Mumm et al., 1998)。

尽管 CO_2 可能并没有直接参与Au的搬运,但是它对于岩浆流体的出溶与演化过程具有重要影响(Lowenstern, 2000, 2001; Baker, 2002; Philips and Evans, 2004),简单概括如下:

(1) CO_2 的存在有利于促进流体的相分离。由于 CO_2 在长英质岩浆中以分子的形式存在,随着压力降低,其溶解度下降,因此 CO_2 的存在有利于促进岩浆中挥发份的逸出,从而形成独立流体相。此外,Duan等(1995)研究表明,当 CO_2 加入到 $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ 体系中时大大增加了卤水与蒸汽不混溶的温压范围,Lowenstern(2001)认为含有 CO_2 的岩浆流体在中—上地壳环境下普遍存在不混溶现象。由于Au在富硫岩浆流体的相分离时优先进入蒸汽相,因此 CO_2 的存在对于成矿流体中Au的再分配与富集具有重要的作用。

(2) CO_2 的存在影响了岩浆熔体中其它挥发份的地球化学行为。在长英质岩浆中 CO_2 的溶解度低于 H_2O 和Cl,因此在含 CO_2 的岩浆中最先出溶的

是低盐度富 CO_2 的流体,其次是盐度较高的水溶液,而在无 CO_2 的岩浆中,流体出溶的顺序恰好相反。此外,Webster 和 Holloway(1988)认为 CO_2 的存在能够增加 H_2O 和 Cl 在岩浆中的溶解度。

(3) CO_2 的去气作用影响了成矿流体的酸碱度。随着压力降低,成矿流体中的 CO_2 将先于其它挥发份(H_2S 、 Cl_2 等)逃逸,引起成矿流体 pH 值升高,从而可能导致成矿物质沉淀(Seward, 1973; Simmons and Christenson, 1994; Seward and Barnes, 1997)。

尽管前人对于 CO_2 在造山型金矿和与侵入岩有关的金矿成矿流体中的作用有了初步的认识,但是这些认识似乎只局限于上述两类矿床,并且地学界对此尚存争议。

通常认为高侵位的斑岩型 Cu—Au 矿床成矿流体中缺失 CO_2 ,这是由于 CO_2 在长英质岩浆中的溶解度比 H_2O 和 Cl^- 低得多,故在岩浆去气过程中大部分 CO_2 先于其它挥发份逃逸了(Baker, 2002; Lowenstern, 2001)。因此,地质学家们在研究该类矿床时,很少涉及探讨 CO_2 在成矿流体中的作用。但是近年来,一些学者在斑岩型以及斑岩—矽卡岩型铜矿中发现了大量 CO_2 包裹体,例如最近 Lai 和 Chi(2007)在安徽铜陵凤凰山斑岩—矽卡岩型铜矿中发现了 50% 以上的富 CO_2 包裹体中含有黄铜矿子晶,从而为 Cu 金属的气相迁移提供了最直接的证据。陈衍景等(2007)认为产于大陆碰撞带环境的斑岩型矿床成矿流体通常富含 CO_2 。笔者等(冷成彪等^①;王守旭等,2007)在对普朗和雪鸡坪两个斑岩铜矿进行流体包裹体研究时,也发现了大量 CO_2 包裹体,并且还在雪鸡坪铜矿中发现少量的纯液态 CO_2 包裹体。其实,早在 80 年代,朱训等(1983)在研究江西德兴斑岩铜矿时就在石英中发现了含液态 CO_2 的包裹体,芮宗瑶等(1984)报道了我国马拉松多、玉龙、富家坞、铜厂、多宝山等若干斑岩(铜)矿流体包裹体中的 CO_2 含量,其变化范围为 4%~13%。虽然大量的包裹体证据说明 CO_2 是斑岩铜矿成矿流体的主要挥发份之一,但 CO_2 对 Cu 的搬运和沉淀所起的作用尚不清楚。

3 岩浆热液矿床成矿流体的形成和演化过程

斑岩型矿床与岩浆热液关系最为密切,并且低温热液型矿床通常产于斑岩型矿床的上部,而矽卡岩型矿床亦经常与之共生,因此下文主要以斑岩型

Cu—Au 矿床为例,概述成矿流体的来源与演化过程。

3.1 岩浆热液的来源

通常认为,斑岩 Cu—Au 矿床中成矿流体是在中酸性岩浆侵入过程中,通过结晶分异作用和温度、压力等物理化学条件的改变,致使岩浆中的以水为主的挥发份达到过饱和状态,进而分异形成的独立流体相。但大量的研究表明,岩浆中水的含量是有限的,对浅成、超浅成($\leq 3\text{km}$)的中酸性斑岩体而言,其含水量一般小于 3%(芮宗瑶等, 2006; 陈文明, 2002),由于含矿斑岩的规模通常较小(通常 $< 5\text{km}^2$)(黄崇轲等, 2001),因而在其岩浆结晶过程中所分异出来的成矿流体不太可能含有形成目前已知超大型斑岩铜矿床所含的金属量。另一方面,大量的同位素资料,例如金属硫化物(黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿等)的硫同位素组成、钾化带中黑云母的氢氧同位素组成等,又充分证明成矿流体主要来自于岩浆。

对此,笔者等认为斑岩型矿床(尤其是大型、超大型)的成矿流体与成矿斑岩与其说是“母子”关系,倒不如说是“兄弟”关系,即成矿流体亦主要来自于斑岩下部的岩浆房。前文已述,Klemm 等(2007)认为只有当来源于深部异常富集成矿金属的流体加入到浅部岩浆—热液系统中,才能形成 El Teniente 超大型铜矿,Shinohara 和 Hedenquist(1997)、Heinrich(2005)也是基于这一观点建立了岩浆—热液体系的成矿模型。笔者等认为至少有三个方面的地质证据支持这个观点:①几乎所有的斑岩铜钼矿都产于复式岩体(岩株)之上(芮宗瑶等, 1984),即与斑岩矿化有关的岩浆活动是多阶段多期次的。②矿化年龄通常晚于斑岩侵位年龄,有的甚至晚 10 Ma,例如普朗斑岩铜矿石英闪长玢岩和含矿二长斑岩的锆石年龄分别为 $228 \pm 3\text{Ma}$ 和 $226 \pm 3\text{Ma}$ ^②,辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄为 $213 \pm 3.8\text{Ma}$ (曾普胜等, 2006)。此外,有的斑岩型矿床矿化年龄持续时间很长,例如 Deckart 等(2005)认为智利 Rio Blanco—Los Bronces 斑岩铜矿矿化持续了 2 Ma。③斑岩铜矿的流体包裹体通常具有多期次、多阶段和多次沸腾(Klemm et al., 2007; Landtwing et al., 2005; 卢焕章等, 2004)的特征,这同样反映了岩浆热液活动的多期次性。

3.2 岩浆—热液体系的演化

岩浆—热液的演化过程大致可划分为 3 个阶段:岩浆阶段($> 800^\circ\text{C}$)、岩浆期后热液阶段($800 \sim 600^\circ\text{C}$)和热液阶段($< 600^\circ\text{C}$)。斑岩型矿床由内向

外(未矿化斑岩→钾硅化带→绢英带→泥化带→青磐岩带)通常完整记录了这一演化过程。其中长石斑晶中主要记录了岩浆阶段的信息,石英斑晶可能保留了部分第二阶段的信息,但是与矿化关系最为密切还是热液阶段。

前文已述,岩浆通过结晶分异作用及温压条件的改变可以分异出独立的流体相。研究表明,由于岩浆成分的复杂性和温压条件的差异,分异出的流体相盐度、密度以及相态变化很大。但大体可以分为两种情况:①当压力大于 100 MPa 时,这种流体表现为单一相(通常又称超临界流体);②当压力小于 100 MPa,或者岩浆熔体中 $n(\text{Cl}^-)/n(\text{OH}^-)$ 比值很高时,这种流体表现为两相(卤水+蒸气)共存 (Roedder, 1971; Burnham and Overton, 1979; Bodnar et al., 1985; Cline and Bodnar, 1991; Ulrich et al., 1999; Webster et al., 1999; Audétat and Pettke, 2003)。

基于上述认识,结合前人观点 (Hedenquist and Lowenstern, 1994; Shinohara and Hedenquist, 1997; Hedenquist et al., 1998; Meinert et al., 2003; Heinrich, 2005; Williams-Jones and Heinrich, 2005),笔者等认为可以用 3 阶段热液作用过程(图 1)来解释斑岩型、低温热液型和矽卡岩型矿床的成矿机制。

3.2.1 斑岩侵位

近年研究发现,斑岩型 Cu—Au 矿床不仅限于洋壳俯冲形成的岩浆岛弧环境(Sillitoe, 1972),也可以产生与大洋板块俯冲无关的大陆或者陆内环境(陈衍景和富士谷, 1992;陈衍景, 1996;侯增谦等, 2003, 2007),因此成矿斑岩的源区大体可以分为两类:一是由洋壳板片脱水交代上部地幔楔使其发生部分熔融,从而可以在 Mash 带形成相当规模的岛弧钙碱性岩浆(芮宗瑶等, 2006);二是在陆陆碰撞条件下,由增厚的下地壳部分熔融形成的埃达克质岩浆(即高 Sr 中—酸性岩浆——本刊注;侯增谦等, 2005, 2007;侯增谦和莫宣学, 2003)。而这两类岩浆通常具有富水、富挥发份、氧逸度高的特点,有利于成矿元素的迁移和富集。

岩浆房在内压大于外压时,岩浆将会发生上涌(尤其在岛弧环境,由于洋壳持续俯冲,岩浆将会不断上涌,有时甚至喷出地表形成火山岩),随着温度和压力的下降,这些岩浆侵位到 2~3 km 深度时,由于结晶分异作用(和/或同化混染作用)的不断进行从而固结成斑岩。

随着斑岩结晶分异作用的进行,将分异出富挥发份的流体,由于斑岩侵位高(距地表 2~3 km),此时静岩压力较低(50~75 MPa),因此这种流体相通常表现为卤水和蒸汽两相不混溶的现象(第一次沸腾)(Cline, 2003),此时流体的温度大约为 600~800℃。

在斑岩体系半开放的情况下,由于气相流体的密度较低,因此富含 Au、Cu 等成矿元素及 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 等挥发份的蒸汽相流体,很容易沿着围岩的裂隙或早期岩浆通道迅速上升,由于这种蒸汽相流体的 pH 值较低,能够对上围岩发生淋滤作用。随着水岩反应的不进行,成矿流体的 pH 值将逐渐升高,当流体运移到浅部地表时通常会与少量大气降水发生混合,这些因素共同导致了 Cu、Au 等成矿物质的沉淀。另外,斑岩体的侵位,导致了其边部及外围较大范围内火山岩发生了青磐岩化作用。

而卤水相由于密度大,上升速度慢,并且富含 K、Na、Si、Fe 等元素,因此这种卤水自然会使得斑岩中的镁铁质矿物和斜长石斑晶首先发生蚀变,通常形成次生黑云母和钾长石(钾硅酸盐化),同时还可能形成早期硅化核,当温度降低到 400℃时,岩石由塑性变为脆性,体系由静岩压力变为静水压力(Fournier, 1999),部分卤水将再次发生相分离,此时将伴随金属硫化物的沉淀,但是由于卤水中 Cu、Au 等成矿元素含量较低,不能够形成很好的矿化体,这样就完成了第一阶段矿化。

但是必须说明的是,由于这些斑岩体规模小,含水量低,分异出来的流体相是相当有限的,因此要形成储量大、品位高的斑岩型和低温热液型 Cu—Au 矿床,还需要后期流体的进一步蚀变矿化。

3.2.2 岩浆房早阶段去气

在斑岩侵位固结的同时,深部的母岩浆房也在进行着自身的演化过程。随着分异结晶作用的不断进行(Shinohara 和 Hedenquist(1997)及 Audétat 和 Pettke(2003)认为结晶度达到 30%时),岩浆房中将分异出富含挥发份的流体相。这些流体会沿着岩浆通道迅速上升,对稍早侵位的斑岩体进行交代蚀变作用,促使流体本身演化,从而开始第二阶段的矿化。

由于岩浆房位置较深,压力较大(>100 MPa),因此分异出来的流体一般表现为超临界状态的单一相态,其温度通常可达 800℃以上,盐度一般小于 10% NaCl_{eq} ,并且富含 Cu、Au、Fe、Mn、Ag、As 和 S 等成矿元素和 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 、 HCl 等挥发份。

在岩浆演化的早期去气过程中, 内压较大, 从中分异出的流体通常具有较大的流量和上冲速度, 此时地温梯度较低, 即压力的降低速度大于温度的下

降速度。当超临界流体的温度由 800℃ 降低到 550℃ 时, 在相图中将与气液线相交, 从而进入两相稳定区(图 1), 此时超临界流体分异成卤水和蒸汽

两相, 其中蒸汽相可能占流体总质量的绝大部分, Williams-Jones 和 Heinrich (2005) 和 Klemm 等(2007) 认为气相可能占到 70%, 而 Shinohara 和 Hedenquist (1997) 则认为气相可能达到 90% 以上。上文已述, 这一过程将导致 Cu、Au、Fe、Mn、Ag、As 等成矿元素在两相中的再分配。其中大部分富含 Cu、Au 的蒸汽相通常会沿构造裂隙上升, 并对围岩进行淋滤, 从而形成高级泥化带, 并在斑岩体上部的某个部位发生成矿金属的卸载, 形成品位相对较高的低温热液脉型 Cu—Au 矿床。当然, 部分蒸汽也可以使斑岩体蚀变, 形成泥化带, 并伴随 Cu、Au 等成矿元素的沉淀。

卤水将会对斑岩体进一步蚀变, 从而使早期钾化作用进一步加强, 并广泛形成浸染状矿化。当温度降低到 400℃ 时, 残余卤水仍将发生相分离作用, 此时将会形成部分绢云母化, 并伴随石英—硫化物细网脉的沉淀, 使第一阶段的矿化进一步富集, 可形成高品位的矿体, 从而完成斑岩铜矿的主成矿阶段。

3.2.3 岩浆房晚阶段去气

随着岩浆结晶分异, 岩浆房终将固结成岩。Shinohara 和 Hedenquist (1997) 认为, 当结晶度达到 50% 时, 岩浆将不再对流。但随着残余岩浆的不断结晶, 仍会分异出独立的超临界流体。此时由于岩浆房中内压降低, 这种超临界流体的流量和上

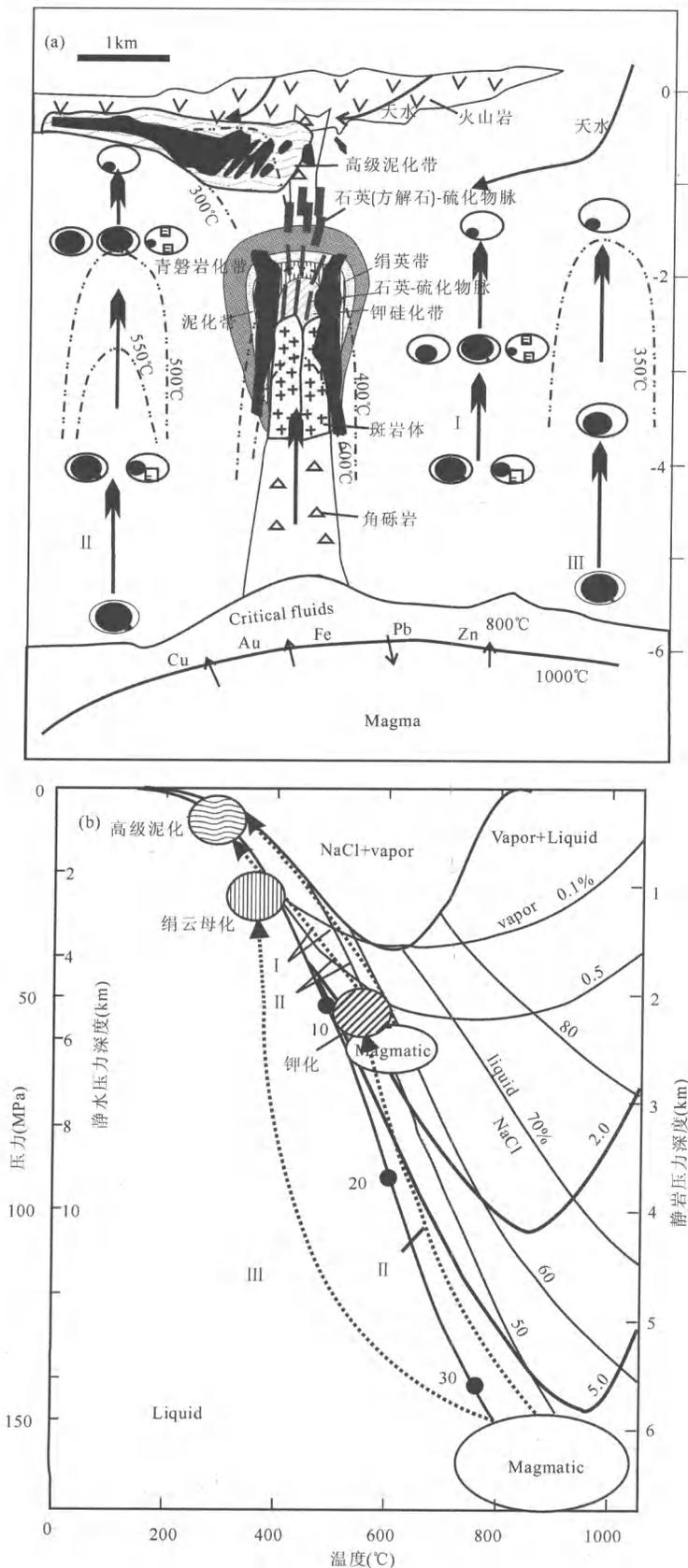


图 1 岩浆—热液体系演化过程(a)与 NaCl—H₂O 体系 P—T 相变(b)示意图(据 Shinohara and Hedenquist, 1997; Hedenquist et al., 1998; Williams-Jones and Heinrich, 2005; Heinrich, 2005 补充修改)
Fig. 1 Sketch map of evolvement of magmatic—hydrothermal system (a) and Pressure—temperature relations in NaCl—H₂O systems(b) (modified from Shinohara and Hedenquist(1997), Hedenquist et al. (1998), Williams-Jones and Heinrich (2005); Heinrich (2005))

升速度较低,而此时上述已蚀变的斑岩体周为的地温梯度较高,这将导致这种流体的演化曲线不会在相图中与气液线相交。随着温压条件的降低,这种超临界流体将直接冷凝成液体,可能导致绢英岩化带和晚期石英(方解石)—硫化物大脉的形成,并使矿化作用进一步加强和富集。至此,完成了整个斑岩型和低温热液型 Cu—Au 矿床的形成。

此外,当这种中酸性岩浆侵入到碳酸盐岩地层时,将可能形成矽卡岩型多金属矿床,其成矿阶段也完全符合岩浆—热液体系模型,其中 I、II 阶段主要导致了内矽卡岩带和主要矿体的形成,而 III 阶段主要导致了外矽卡岩带及部分矿体的形成。

上述三个成矿阶段是相互联系、有机统一的,它们之间并不存在截然分界线,例如,在 II、III 阶段之间还存在无数个过渡阶段, I 阶段矿化进行的同时可能也正在进行着 II 阶段矿化,并且 I 阶段矿化通常也是多期次的。尤其是在岛弧环境,由于大洋板块持续俯冲,岩浆以及岩浆热液将会不断从岩浆房中上涌,从而使矿化的规模和品位不断加大,因此非常有利于超大型斑岩 Cu—Au 矿床的形成。

4 结论

(1) 从现代火山喷气、岩浆热液矿床成矿流体和金属元素溶解和分配实验三个方面总结概括了金属元素气相迁移的证据。金属元素在蒸汽相中以水合物 $[MeX_m \cdot (H_2O)_n]^{gas}$ 的形式存在,其溶解度随着 H_2O 逸度和 HCl 逸度的增大而增加,在熔体—流体相分离时,成矿金属元素均优先进入流体相,在蒸汽—卤水相分离时, Au、As 等元素通常以 HS 络合物的形式优先溶于蒸汽相, Fe、Zn、Pb、Mn、Cs 等元素以 Cl^- 离子络合物的形式优先富集于卤水相,而 Cu 在富硫热液体系中优先进入蒸汽相,在贫硫热液中一般富集于卤水相。

(2) CO_2 在 Au、Cu 等金属元素迁移和沉淀过程中可能发挥了三个方面的作用:增大岩浆—热液体系熔体—流体、卤水—蒸汽不混溶的温压范围,有利于促进流体的相分离;影响岩浆中其它挥发份的地球化学行为,从而改变流体出溶的顺序;调节成矿流体的酸碱度。

(3) 斑岩型 Cu—Au 矿床的矿化过程可概括为三个阶段:高侵位斑岩分异出的少量岩浆流体形成了部分钾硅化带,其矿化通常不成规模;深部岩浆房早阶段去气作用主要在斑岩体早期钾化基础上形成广泛的浸染状矿化和石英—硫化物细脉,在斑岩体

上部形成高级泥化带并形成低温热液型 Cu—Au 矿化,此阶段为主矿化期;深部岩浆房晚阶段去气作用可能主要使斑岩体和部分围岩形成绢英岩化,并伴随晚期石英(方解石)—硫化物大脉的沉淀,从而使矿化进一步加强和富集。

致谢:中国科学院地球化学研究所张辉研究员和北京大学陈衍景教授审阅了初稿,并提出许多建设性意见,匿名审稿人和责任编辑提出了许多修改建议,这些意见和建议使笔者受益匪浅,在此一并表示衷心的感谢。

注释 / Notes

- 冷成彪,等. 滇西北雪鸡坪斑岩铜矿流体包裹体初步研究. 岩石学报(出版中).
- 王守旭,等. 滇西北普朗斑岩铜矿锆石离子探针 U—Pb 年龄:成矿时限及地质意义. 岩石学报(出版中).

参考文献 / References

- 陈文明. 2002. 论斑岩铜矿的成因. 现代地质, 16(1): 1~8.
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律. 北京: 地震出版社, 1~234.
- 陈衍景. 1996. 陆内碰撞体制的流体作用模式及与成矿的关系: 理论推导和东秦岭金矿床的研究. 地学前缘, 3(4): 282~289.
- 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征. 岩石学报, 23(9): 2085~2108.
- 侯增谦, 莫宣学. 2003. 埃达克岩: 斑岩铜矿的一种可能的重要含矿母岩——以西藏和智利斑岩铜矿为例. 矿床地质, 22(1): 1~12.
- 侯增谦, 吕庆田, 王安建, 李晓波, 王宗起, 王二七. 2003. 初论陆—陆碰撞与成矿作用——以青藏高原造山带为例. 矿床地质, 22(4): 319~333.
- 侯增谦, 孟祥金, 曲晓明, 高永丰. 2005. 西藏冈底斯斑岩铜矿带埃达克质斑岩含矿性: 源岩相变及深部过程约束. 矿床地质, 24(2): 108~121.
- 黄崇轲, 白冶, 朱裕生. 2001. 中国铜矿床. 北京: 地质出版社, 663~674.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 1~487.
- 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 徐珏, 张洪涛. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿. 北京: 地质出版社, 1~350.
- 芮宗瑶, 张洪涛, 陈仁义, 王志良, 王龙生, 王义天. 2006. 斑岩铜矿研究中若干问题探讨. 矿床地质, 25(4): 491~500.
- 涂光炽. 1986. 论改造成矿兼评现行矿床成因分类中的弱点. 见: 地球化学文集. 北京: 科学出版社, 1~7.
- 涂光炽. 1996. 关于 CO_2 若干问题的讨论. 地学前缘, 3(3): 53~62.
- 王守旭, 张兴春, 秦朝建, 石少华, 冷成彪, 陈衍景. 2007. 滇西北中甸普朗斑岩铜矿流体包裹体初步研究. 地球化学, 36(5): 467~478.
- 曾普胜, 李文昌, 王海平, 李红. 2006. 云南普朗印支期超大型斑岩铜矿床: 岩石学及年代学特征. 岩石学报, 22(4): 989~1000.
- 朱训, 黄崇轲, 芮宗瑶, 周耀华, 朱贤甲, 胡淙声, 梅占魁. 1983. 德兴斑岩铜矿床. 北京: 地质出版社, 1~336.

- Archibald S M, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2001. The stability of Au—chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23): 4413~4423.
- Archibald S M, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2002. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1611~1619.
- Armellini F J, Tester J W. 1993. Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapor from 450~550 °C and 100~250 bar. *Fluid phase equilibria*, 84: 123~142.
- Audétat A, Günther D, Heinrich C A. 1998. Formation of a magmatic—hydrothermal ore deposit; insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, 279(5359): 2091~2094.
- Audétat A, Pettke T. 2003. The magmatic—hydrothermal evolution of two barren granites: a melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(1): 97~121.
- Audétat A, Gunther D, Heinrich C A. 2000. Causes for Large-Scale Metal Zonation around Mineralized Plutons; Fluid Inclusion LA-ICP-MS Evidence from the Mole Granite, Australia. *Economic Geology*, 95(8): 1563~1581.
- Baker T. 2002. Emplacement depth and carbon dioxide-rich fluid inclusions in intrusion-related gold deposits. *Economic Geology*, 97(5): 1111~1118.
- Baker T and Lang J R. 2001. Fluid inclusion characteristics of intrusion-related gold mineralization, Tombstone—Tungsten magmatic belt, Yukon Territory, Canada. *Mineralium Deposita*, 36(6): 563~582.
- Baker T, Van Achtenberg E, Ryan C G, Lang J R. 2004. Composition and evolution of ore fluids in a magmatic—hydrothermal skarn deposit. *Geology*, 32(2): 117~120.
- Bernard A, Symonds R B, Rose W. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids. *Applied Geochemistry*, 5(3): 317~326.
- Bischoff J L, Rosenbauer R J, Pitzer K S. 1986. The system NaCl—H₂O relations of vapor—liquid near the critical-temperature of water and of vapor—liquid—halite from 300 °C to 500 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7): 1437~1444.
- Bodnar R J, Burnham C W, Sterner S M. 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O—NaCl to 1000 °C and 1500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1861~1873.
- Burnham C W. 1979. Magmas and hydrothermal fluids, in Barnes, H L, ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd ed.: New York, Wiley and Sons. p. 71~136.
- Chaplygin I, Safanov Y, Mozgova N, Yudovskaya M. 2005. New type of rare metal mineralization; Deposition of metals in high temperature vapor system of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles, Russia [abs]; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: A734.
- Chi G, Dubé B, Williamson K, Williams-Jones A E. 2006. Formation of the Campbell—Red Lake gold deposit by H₂O-poor, CO₂-dominated fluids. *Mineralium Deposita*, 40(6~7): 726~741.
- Cline J S. 2003. How to concentrate copper. *Science*, 302(5653): 2075~2076.
- Cline J S, Bodnar R J. 1991. Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt? *Journal of Geophysical Research*, 96(B5): 8113~8126.
- Deckart K, Clark A H, Celso A A, Ricardo V R, Bertens A N, Mortensen J K, Fanning M. 2005. Magmatic and Hydrothermal Chronology of the Giant Rio Blanco Porphyry Copper Deposit, Central Chile; Implications of an Integrated U-Pb and ⁴⁰Ar/ ³⁹Ar Database. *Economic Geology*, 100(5): 905~934.
- Duan Z, Møller N, Weare J H. 1995. Equation of state for the NaCl—H₂O—CO₂ system; prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14): 2869~2882.
- Eastoe C J. 1978. A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea. *Economic Geology*, 73(5): 721~748.
- Fournier R O. 1999. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic—epithermal environment. *Economic Geology*, 94(8): 1193~1211.
- Gemmell J B. 1987. Geochemistry of metallic trace elements in fumarolic condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes. *Journal of volcanology and geothermal research*, 33(1~3): 161~181.
- Giggenbach W F. 1992. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries. *Economic Geology*, 87(7): 1927~1944.
- Hanley J J, Mungall J E, Pettke T, Spooner E T C, Bray C J. 2005. Ore metal redistribution by hydrocarbon—brine and hydrocarbon—halide melt phases, North Range footwall of the Sudbury Igneous Complex, Ontario, Canada. *Mineralium Deposita*, 40(3): 237~256.
- Hedenquist J W, Arribas A, Reynolds T J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu—Au deposits, Philippines. *Economic Geology*, 93(4): 373~404.
- Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370(6490): 519~527.
- Hedenquist J W, Simmons S F, Giggenbach W F, Eldridge C S. 1993. White Island, New Zealand, volcanic—hydrothermal system represents the geochemical environment of high-sulfidation Cu and Au ore deposition. *Geology*, 21(8): 731~734.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition; a thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39(8): 864~889.
- Heinrich C A. 2007. Fluid—Fluid interactions in Magmatic—Hydrothermal Ore Formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65: 1~363.
- Heinrich C A, Driesner T, Stefansson A, Seward T M. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. *Geology*, 32(9): 761~764.
- Heinrich C A, Guenther D, Audetat A, Ulrich T, Frischknecht R.

1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27(8): 755~758.
- Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P, Eadington P J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor; a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, 87(6): 1566~1583.
- Henley R W, McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. *Economic Geology*, 73(1): 1~20.
- Huang Y Y, Li K F, He W, Li G C, Lin K X. 2001. Single fluid inclusion study by SRXRF microprobe. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A, 467: 1315~1317.
- Klemm R. 1998. Comment on the paper by Schmidt Mumm et al. High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? *Mineralium Deposita*, 33(3): 317~319.
- Klemm L M, Pettke T, Heinrich C A, Campos E. 2007. Hydrothermal Evolution of the El Teniente Deposit, Chile: Porphyry Cu—Mo Ore Deposition from Low-Salinity Magmatic Fluids. *Economic Geology*, 102(6): 1021~1045.
- Krauskopf K B. 1957. The heavy metal content of magmatic vapor at 600°C. *Economic Geology*, 52(7): 786~807.
- Krauskopf K B. 1964. The possible role of volatile metal compounds in ore genesis. *Economic Geology*, 59(1): 22~45.
- Lai J, Chi G. 2007. CO₂-rich fluid inclusions with chalcopyrite daughter mineral from the Fenghuangshan Cu—Fe—Au deposit, China: implications for metal transport in vapor. *Mineralium Deposita*, 42(3): 293~299.
- Landtwing M R, Pettke T, Halter W E, Heinrich C A, Redmond P B, Einaudi M T, Kunze K. 2005. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic—hydrothermal fluids: The Bingham porphyry. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1~2): 229~243.
- Lang J R, Baker T. 2001. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. *Mineralium Deposita*, 36(6): 477~489.
- Le Guern F, Bernard A. 1982. A new method for sampling and analyzing sublimates. Application to Merapi volcano, Java. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 12: 133~146.
- Lowenstern J B. 2000. The contrasting behavior of two magmatic volatiles: Cl and CO₂. *Journal of Geochemical Exploration*, 69~70: 287~290.
- Lowenstern J B. 2001. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. *Mineralium Deposita*, 36(6): 490~502.
- Mavrogenes J A, Berry A J, Newville M, Sutton S R. 2002. Copper speciation in vapor-phase fluid inclusions from the Mole Granite, Australia. *American Mineralogist*, 87(10): 1360~1364.
- Meinert L D, Hedenquist J W, Satoh H, Matsuhisa Y. 2003. Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu—Au Ore deposits by magmatic Fluids. *Economic Geology*, 98(1): 147~156.
- Migdisov A A, Reukov V V, Williams-Jones A E. 2006. A spectrophotometric study of neodymium (III) complexation in sulfate solutions at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4): 983~992.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2002. A spectrophotometric study of neodymium (III) complexation in chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(24): 4311~4323.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2005. An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperatures up to 350°C. Implications for tin ore formation. *Chemical Geology*, 217(1~2): 29~40.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2007. An experimental study of the solubility and speciation of neodymium (III) fluoride in F-bearing aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12): 3056~3069.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E, Normand C, Wood S A. 2008. A spectrophotometric study of samarium (III) speciation in chloride solutions at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6): 1611~1625.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E, Suleimenov O M. 1999. Solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3817~3827.
- Millner T, Neugebauer J. 1949. Volatility of the oxides of tungsten and molybdenum in the presence of water vapour. *Nature*, 163: 601~602.
- Mumm A S, Oberthür T, Vetter U, Blenkinsop T G. 1997. High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? *Mineralium Deposita*, 32(2): 107~118.
- Mumm A S, Oberthür T, Vetter U, Blenkinsop T G. 1998. High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? — a reply. *Mineralium Deposita*, 33(3): 320~322.
- Naboko S I. 1964. Contemporary volcanoes and gas hydrothermal activity. *Geologiya SSSR*, 31: 323~387.
- Nagaseki H, Hayashi K. 2008. Experimental study of the behavior of copper and zinc in a boiling hydrothermal system. *Geology*, 36(1): 27~30.
- Nagaseki H, Hayashi K, Iida A. 2006. Quantitative analysis of fluid inclusions by synchrotron X-ray fluorescence: calibration of Cu and Zn in synthetic quartz inclusions. *European Journal of Mineralogy*, 18(3): 309~318.
- Philips G N and Evans K A. 2004. Role of CO₂ in the formation of gold deposits. *Nature*, 429(6994): 860~863.
- Pokrovski G S, Roux J, Harrichoury J C. 2005. Fluid density control on vapor—liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. *Geology*, 33(8): 657~660.
- Pokrovski G S, Zakirov I V, Roux J, Testemale D, Hazemann J L, Bychkov A Y, Golikova G V. 2002. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C: implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3453~3480.
- Quisefit J P, Toutain J P, Bergametti G, Javoy M, Cheynet B, Person A. 1989. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcano, Nicaragua: Thermochemical model and observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10): 2591~2608.
- Redmond P B, Einaudi M T, Inan E E, Landtwing M R, Heinrich C A. 2004. Copper deposition by fluid cooling in intrusion-centered systems: New insights from the Bingham porphyry ore

- deposit, Utah. *Geology*, 32(3): 217~220.
- Rempel K U, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2006. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 687~696.
- Ridley J R, Diamond L W. 2000. Fluid chemistry of orogenic lode gold deposits and implications for genetic models. *Reviews in Economic Geology*, 13: 141~162.
- Robert F, Kelly W C. 1987. Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma Mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Canada. *Economic Geology*, 82(6): 1464~1482.
- Rodder E. 1971. Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. *Economic Geology*, 66(1): 98~118.
- Ryan C G, Jamieson D N. 1993. Dynamic analysis: on-line quantitative PIXE microanalysis and its use in overlap-resolved elemental mapping. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 77(1~4): 203~214.
- Ryan C G, Jamieson D N, Griffin W L, Cripps G, Szymanski R. 2001. The new CSIRO—GEMOC nuclear microprobe: First results, performance and recent applications. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 181(1~4): 12~19.
- Seward T M. 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3): 379~399.
- Seward T M, Barnes H L. 1997. Metal transport by hydrothermal ore fluids. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3: 435~486.
- Shinohara H, Hedenquist J W. 1997. Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast porphyry Cu—Au deposit, Philippines. *Journal of Petrology*, 38: 1741~1752.
- Sillitoe R H. 1972. A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 67(2): 184~197.
- Sillitoe R H. 1983. Enargite-bearing massive sulfide deposits high in porphyry copper systems. *Economic Geology*, 78(2): 348~352.
- Simmons S F, Christenson B W. 1994. Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science*, 294(3): 361.
- Simon A C, Frank M R, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2005. Gold partitioning in melt—vapor—brine systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3321~3335.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M. 2008. The partitioning behavior of silver in a vapor—brine—rhyolite melt assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6): 1638~1659.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2004. Magnetite solubility and iron transport in magmatic—hydrothermal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4905~4914.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2006. Copper partitioning in a melt—vapor—brine—magnetite—pyrrhotite assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(22): 5583~5600.
- Sourirajan S, Kennedy G C. 1962. The system H₂O—NaCl at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 260(2): 115.
- Stoiber R E, Rose Jr W I. 1974. Fumarole incrustations at active central american volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(4): 495~516.
- Symonds R B, Rose W I, Bluth G J S, Gerlach T M. 1994. Volcanic-gas studies; methods, results, and applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 30(1): 1~66.
- Symonds R B, Rose W I, Reed M H, Lichte F E, Finnegan D L. 1987. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(8): 2083~2101.
- Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J C, Africano F. 2000. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. *Applied Geochemistry*, 15(3): 337~346.
- Taran Y A, Hedenquist J W, Korzhinsky M A, Tkachenko S I, Shmulovich K I. 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1749~1761.
- Ulrich T, Günther D, Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399(6737): 676~679.
- Ulrich T, Günther D, Heinrich C A. 2001. The Evolution of a Porphyry Cu—Au Deposit, Based on LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology*, 96(8): 1743~1774.
- Vanko D A, Sutton S R, Rivers M L, Bodnar R J. 1993. Major-element ratios in synthetic fluid inclusions by synchrotron X-ray fluorescence microprobe. *Chemical geology*, 109(1~4): 125~134.
- Webster J D, Holloway J R. 1988. Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H₂O and H₂O+CO₂ fluids: New implications for granitic differentiation and ore deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8): 2091~2105.
- Webster J D, Kinzler R J, Mathez E A. 1999. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 729~738.
- Williams-Jones A E, Heinrich C A. 2005. Vapor Transport of Metals and the Formation of Magmatic—Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology*, 100(7): 1287~1312.
- Williams-Jones A E, Migdisov A A, Archibald S M, Xiao Z. 2002. Vapor-transport of ore metals. *Geochemical Society Special Publication*, 7: 279~305.
- Williams T J, Candela P A, Piccoli P M. 1995. The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids: An experimental investigation at 1 kbar, 800° C and 0.5 kbar, 850° C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121(4): 388~399.
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T, Zürich E T H. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients in volatile saturated magmatic systems by LA-ICP-MS analysis of coexistent fluid and silicate melt inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi: 10.1016/j.gca.2008.01.034.
- Zakaznova-Iakovleva V P, Migdisov A A, Zakaznova-Iakovleva V P, Migdisov A A, Suleimenov O M, Williams-Jones A E, Alekhin Y V. 2001. An experimental study of stibnite

solubility in gaseous hydrogen sulphide from 200 to 320°C.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(2): 289~298.
 Zeis E G. 1929. The Valley of Ten Thousand Smokes: The

fumerolic incrustations and their bearing on ore deposition.
 National Geographic Society Contributed Technical Paper, 1:
 61~79.

Advances of Researches on the Evolution of Ore-forming Fluids and the Vapor Transport of Metals in Magmatic—Hydrothermal Systems

LENG Chengbiao^{1, 2)}, ZHANG Xingchun¹⁾, WANG Shouxu^{1, 3)},
 QIN Chaojian¹⁾, WU Kongwen^{1, 2)}, REN Tao^{1, 2)}

1) *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,
 Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002;*

2) *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049;*

3) *Shandong Gold Group Co., LTD., Jinan, 260014*

Abstract : Based on the researches on volcanic degassing, characteristics of ore forming fluids in magmatic hydrothermal ore deposits and experiments on the metal dissolving in vapor and the partition of metals between vapor phase and brine phase, this paper has briefly described the advance of researches on the vapor transport of metals and the role of CO₂ in metallogenic process of the magmatic—hydrothermal system. The high concentration of Cu, Zn, Pb, As, Ag and Au in volcanic degassing sublimates and the presence of sulfides in low density phase (vapor) of fluid inclusions of the porphyry-type deposits could indicate that those above metals were transported in vapor phase. The experiment of metal dissolving into vapor phase indicates that metals are dissolved into vapor phase in form of hydrate species such as MeX_n(H₂O)_n, with their solubility increasing sharply due to the increase of water fugacity and HCl fugacity of the vapor phase. The experiment of melt—fluid partition coefficient of metals shows that there is phase separation between vapor and brine in the NaCl—H₂O system, Au and As are normally in favor to be dissolved into the vapor phase in form of HS⁻ complex in the S-bearing system, whereas Fe, Zn, Pb, Mn, Cs are dissolved in favor into the brine phase in form of chloride complex. Cu is favorably partitioned into the vapor phase in the sulfur-rich systems, but favorably partitioned into the brine phase in the chlorine-rich sulfur-free system. This suggests that Cu could be transported in form of chloride complex or HS-complex in magmatic fluids. CO₂ could have played important role in the processes of transport and precipitation of Au, Cu and other metals. Firstly, the CO₂ could cause phase separation between magma and magmatic fluids and between the CO₂-rich vapor phase and the brine phase of the magmatic fluids due to the increase of *T—P* range of immiscibilities among them. Secondly, it could cause the enrichment of HS-complex into vapor phase. Thirdly, the acidity of ore-forming fluids also could be changed due to the existence of CO₂. The mineralization process for Porphyry Cu—Au deposit could be roughly divided into three stages. Firstly, a small amount of magmatic fluids derived from the emplaced porphyry could result in wide propylitic alteration and partly potassic alteration with weak mineralization in the porphyry. Secondly, the critical magmatic fluids derived from early stage of magma degassing in deep magma chamber could strengthen the alteration of the porphyry and form the main stage Cu—Au mineralization in forms of dissemination and quartz—sulfide networking veinlets overlapped on the early potassic altered porphyry, and could result in advanced argillic alteration with the epithermal Cu—Au mineralization in the high-level of the porphyry. Thirdly, the magmatic fluid derived from late stage of degassing in deep magma chamber could result in the phyllic alteration and quartz—(calcite)—sulfide vein type mineralization in top part or above the porphyry body.

Key words: vapor transport of metals; CO₂; magmatic—hydrothermal systems