

典型岩浆热液矿床实验矿床学进展

刘星成^{1,2}, 张磊^{1,2}, 黄芳芳¹, 魏春霞^{1,2}, 李兰琴^{1,2}, 李元¹, 熊小林^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 岩浆-热液矿床作为有色和稀有金属等战略性关键矿产资源的重要来源,其成矿过程涉及岩浆与热液的形成和演化,以及成矿元素的迁移和富集等。成矿元素在岩浆熔体中的溶解度,以及它们在矿物、流体和岩浆熔体间的分配系数,是控制这些元素地球化学行为的关键因素。本文针对铜、金、银、钨、锡、钼等典型岩浆-热液矿床成矿过程,综述了实验矿床学近年的相关研究进展,系统阐述了不同岩浆-热液演化阶段影响成矿元素富集的关键物理化学条件,为深入理解这类矿床的成因和成矿过程及相关矿产资源勘探和开发提供重要理论支撑。

关键词: 分配系数;溶解度;硫化物;流体出溶

中图分类号: P617.9 文章编号: 1007-2802(2024)06-1171-11 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240111

Unraveling typical magmatic-hydrothermal ore deposits: progresses of the experimental metallogeny

LIU Xing-cheng^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}, HUANG Fang-fang¹, WEI Chun-xia^{1,2}, LI Lan-qin^{1,2}, LI Yuan¹, XIONG Xiao-lin^{1,2}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Magmatic-hydrothermal deposits are significant sources of strategic critical mineral resources including nonferrous metals and rare metals. Their metallogenic processes involved the formation and evolution of magma and hydrothermal fluids, as well as the migration and enrichment of ore-forming elements. The solubilities of these ore-forming elements in the magmatic melt and their partitioning coefficients among minerals, fluids, and the magmatic melt are key factors governing geochemical behaviors of those ore-forming elements in their metallogenic processes. In this paper, we have reviewed recent research advances in experimental metallogeny, focusing on metallogenic processes of typical magmatic-hydrothermal deposits of copper, gold, silver, tungsten, tin, and molybdenum, we have systematically elucidated the key physicochemical factors that affect the enrichment of ore-forming elements in various magmatic-hydrothermal evolution stages, and have finally provided important theoretical support for the in-depth understanding of the genesis and ore-forming processes of magmatic-hydrothermal deposits and the exploration and development of related valuable mineral resources.

Key words: partition coefficient; solubility; sulfide; fluid exsolution

0 引言

岩浆-热液成矿系统在全球金属矿产中占据着举足轻重的地位,它们是铜、金、银、钨、锡、钼等战略性矿

产资源的主要来源。典型的岩浆-热液矿床包括斑岩型矿床、矽卡岩矿床、石英脉型矿床和浅成低温热液型矿床等(Hedenquist and Lowenstern, 1994)。这些矿床的成矿元素主要来源于成矿母岩浆,并且矿床的形

收稿编号: 2024-0125, 2024-7-1 收到, 2024-8-16 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(92062222, 42073057)

第一作者简介: 刘星成(1987—), 男, 研究员, 研究方向: 实验矿床学与实验地球化学. E-mail: liuxingcheng@gig.ac.cn.

引用此文:

刘星成, 张磊, 黄芳芳, 魏春霞, 李兰琴, 李元, 熊小林. 2024. 典型岩浆热液矿床实验矿床学进展. 矿物岩石地球化学通报, 43(6): 1171–1181.

doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240111

Liu X C, Zhang L, Huang F F, Wei C X, Li L Q, Li Y, Xiong X L. 2024. Unraveling typical magmatic-hydrothermal ore deposits: progresses of the experimental metallogeny. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 43(6): 1171–1181. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240111

成通常与中酸性岩浆出溶的流体密切相关。典型岩浆-热液矿床的成矿过程涉及多个阶段,包括岩浆的形成、演化、与围岩的相互作用,以及最终流体出溶及金属元素的迁移和沉淀。这一过程受到多种因素的影响,包括岩浆的化学成分、温度、压力、氧化还原状态、流体性质以及地质构造条件等(Richards, 2015; Park et al., 2021; 熊小林等, 2022)。本研究将重点探讨岩浆形成、演化和流体释放过程中成矿元素迁移的地球化学行为。

岩浆-热液矿床的形成涉及到成矿元素从地幔和深部地壳向浅部地壳的迁移。在此过程中,成矿岩浆经历了部分熔融、结晶分异、岩浆混合以及流体出溶等关键阶段。在这些阶段中,成矿元素在特定组成体系中的聚集或分散,受其地球化学行为控制,这构成了成矿作用研究的核心问题(Hedenquist and Lowenstern, 1994; Richards, 2015; 熊小林等, 2022)。为了深入理解成矿元素的地球化学行为,实验矿床学提供了一种强有力的研究手段——通过高温高压实验模拟,可以准确地复现并研究成矿过程中的物理化学条件,揭示成矿元素的行为模式和矿床形成的内在机制(熊小林等, 2022)。近年来,随着高温高压实验技术和原位微区分析测试技术的进步,国内外实验矿床学课题组在典型岩浆-热液矿床成矿过程中成矿元素的地球化学行为研究上取得了显著进展。这些进展包括但不限于对成矿元素溶解度和分配系数的准确测定,这在以往的高温高压实验中常常受到合金效应的的影响,即成矿元素与实验用的金、钯、铂等样品管形成合金,导致实验不平衡,无法获得准确的溶解度和分配系数结果(Wang et al., 2020)。然而,通过创新的实验设计,使得准确测定成矿元素在矿物/流体/熔体间的分配系数成为可能(Liu et al., 2014, 2015; Sun et al., 2020; Li Y et al., 2022; Qiu et al., 2022; Zhao et al., 2022a; Huang et al., 2024; Wei et al., 2024)。本文将重点介绍这些元素的溶解度、分配系数的最新研究成果,以及它们在岩浆-热液矿床成矿过程中的应用,特别是早期岩浆产生与演化阶段,铜、金、银、钨、锡、钼等元素的地球化学行为及其关键控制因素。

1 铜、金、银、钨、锡、钼在硅酸盐熔体中的种型及溶解度

岩浆-热液型矿床的成矿物质主要来源于母岩浆,其中铜、金、银、钨、锡、钼等元素的溶解度对理解岩浆的成矿潜力具有重要的意义。尽管这些元素均具有流体活动性,但它们在岩浆中的价态、存在形式和溶解度受控因素却各有差异。实验研究表明铜在岩浆中主要

以+1价存在(同步辐射近边吸收谱结果表明即使在FMQ+3的氧化情况下,熔体中的铜至少也有90%为 Cu^+ ; FMQ为铁橄榄石-磁铁矿-石英氧逸度缓冲对),通常以 Cu_2O 的形式存在,而铜与硫和氯的络合作用有限(Zajacz et al., 2013; Liu et al., 2015, 2024)。铜在中基性含水岩浆中的溶解度随着温度升高和氧逸度增加而增加,受压力影响较小;当岩浆演化为流纹质或花岗质时,氧逸度对铜的溶解度影响减弱(刘星成等, 2022)。金在岩浆中以 Au^+ 的形式存在,主要与 S^{2-} 或 HS^- 形成络合物(Liu X et al., 2021)。因此还原性硫在岩浆中的溶解度是决定金溶解度的关键因素(Li and Audé-tat, 2013; Li et al., 2019; Liu X et al., 2021)。在高温、富水以及中等氧化还原条件下,部分熔融或结晶分异过程中,金更易于在岩浆中富集(Liu X et al., 2021, 2023)。银在岩浆中的种型与溶解度研究相对较少,但普遍认为银为+1价,主要以 Ag_2O 的形式溶解于岩浆中。银的溶解度随铝饱和指数(ASI)的增加而升高,且还原性硫的加入最多可以提高一倍的银溶解度,表明银在岩浆中也能与 S^{2-} 或 HS^- 络合(Zajacz et al., 2013)。

与铜、金、银不同,钨、锡、钼在岩浆中价态更高,并且在岩浆-热液演化过程中可能以多种价态共存。钨主要以 W^{6+} 的形式存在,以 WO_4^{2-} 的形式溶解于岩浆中(O'Neill et al., 2008)。钨的溶解度主要受岩浆成分的影响,受氧逸度影响较小。过碱性花岗岩熔体更有利于钨的溶解,而氟含量的影响较小(Che et al., 2013)。锡在岩浆中以 SnO 和 SnO_2 的形式存在,且两种价态可以共存,主要取决于氧逸度。当氧逸度大于FMQ+2时,锡在岩浆中主要为 SnO_2 ;而氧逸度小于FMQ-1时,岩浆中主要为 SnO ;氧逸度在FMQ-1~FMQ+2之间时, SnO_2 与 SnO 共存(Linnen et al., 1995; Huang et al., 2024)。由于 SnO 溶解度远大于 SnO_2 ,因此相较于氧化环境,锡溶解度在还原情况下提升接近两个数量级(Linnen et al., 1995)。熔体组成也会影响锡的溶解度,碱性成分的增加有助于提高锡的溶解度。然而,由于锡非常容易与金等贵金属样品管形成合金,并大幅降低样品管熔点,造成实验失败,导致硅酸盐熔体中锡的溶解度难以准确测定。近期,通过水热金刚石压腔的实验方法研究锡石在流体中的溶解度,可以很好地避免实验过程中锡的丢失(Wang et al., 2024),这为今后硅酸盐熔体中锡的溶解度研究提供了新的方法。在FMQ-1到FMQ+4的氧逸度条件下,钼主要以+6价存在,以 MoO_3 的形式溶解于岩浆中(Sun et al., 2014)。过碱性岩浆也具有更高的钼溶解度,这可能与硅酸盐熔体中非桥氧的增多有关。

2 成矿元素在矿物/熔体/流体间分配系数

2.1 铜的分配系数

由于高温高压实验过程中铜和贵金属样品管容易形成合金,导致样品中的铜源源不断地损失,造成实验的不平衡,进而给出错误的分配系数(Liu et al., 2014)。近年来,通过采用铜-金(铂)合金样品管技术,克服了实验过程中铜丢失问题,准确系统地获得了铜在硅酸盐矿物、铁钛氧化物和硅酸盐熔体间的分配系数(Liu et al., 2014, 2015; Liu and Xiong, 2018; Sun et al., 2020; Li Y et al., 2022)。这些实验温度范围为850~1420 °C, 压力为0.5~3.5 GPa, 氧逸度为FMQ-5.1~FMQ+4.7, 初始物成分覆盖英安质、安山质、玄武质和科马提质。如图1a所示,铜在硅酸盐矿物中为极不相容到中度不相容: $D_{Cu}^{橄辉石/硅酸盐熔体}=0.034\sim0.202$, $D_{Cu}^{斜方辉石/硅酸盐熔体}=0.011\sim0.246$, $D_{Cu}^{单斜辉石/硅酸盐熔体}=0.017\sim0.449$, $D_{Cu}^{石榴石/硅酸盐熔体}=0.004\sim0.064$, $D_{Cu}^{角闪石/硅酸盐熔体}=0.035\sim0.173$, $D_{Cu}^{长石/硅酸盐熔体}=0.023\sim0.115$, $D_{Cu}^{黑云母/硅酸盐熔体}=0.50$ 。铜在铁钛氧化物中为中度不相容到相容: $D_{Cu}^{铁钛氧化物/硅酸盐熔体}=0.185\sim1.831$ 。总体而言,铜在矿物和熔体间的分配系数与熔体成分关系不大,主要受温度控制,低温下获得的分配系数高于高温下获得的分配系数。此外,对于单斜辉石而言,辉石中的钠含量越高, $D_{Cu}^{单斜辉石/硅酸盐熔体}$ 越大。虽然压力对于上地幔-下地壳条件下的铜分配系数没有明显影响,由于高压有利于钠进入辉石,因此, $D_{Cu}^{单斜辉石/硅酸盐熔体}$ 看上去与压力正相关。

由于铜在硅酸盐矿物中不相容,因此硫化物是铜的主要赋存矿物(图1a)。铜在硫化物和硅酸盐熔体间的分配系数近年来取得了较大进展,特别是获得了岩浆热液矿床成矿过程中高压含水情况下的分配系数(Li and Audétat, 2012, 2015; Kiseeva and Wood, 2013; Li Y et al., 2021)。这些硫化物主要成分为铁、镍、铜、硫,在岩浆阶段可以以液态或者固体的形式存在,前者出现在高温低压条件下,以液态硫化物(sulfide liquid)的形式存在;后者出现在低温高压条件下,以单硫化物固溶体(monosulfide solid solution)或磁黄铁矿的形式存在(Li and Audétat, 2012)。硫化物分配实验压力范围从一个大气压到3 GPa, 温度覆盖800~1400 °C, 氧逸度从FMQ-3.1到FMQ+2.5, 初始物包含流纹质、英安质、安山质、玄武质和苦橄质玻璃。实验结果显示铜在硫化物与硅酸盐熔体间的分配系数从几十到数万(图1a),其中当液态硫化物与单硫化物固溶体共存时,铜在前者的分配系数总是大于后者(Li and Audétat, 2012)。铜在硫化物和硅酸盐熔体间的分配系数受控因素并不清楚,只发现与硅酸盐熔体中FeO

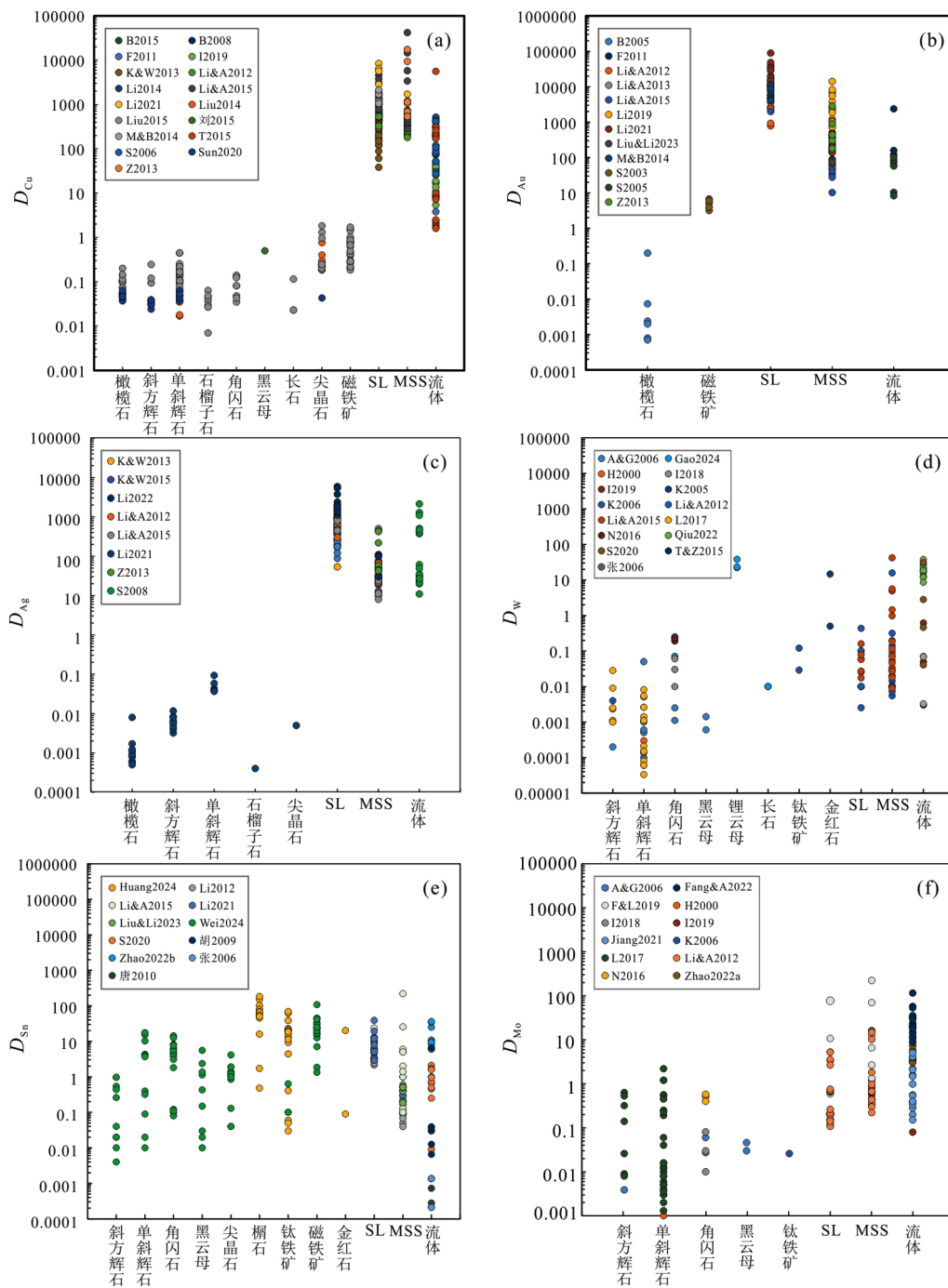
含量呈微弱负相关(Kiseeva and Wood, 2013; Li Y et al., 2021)。

铜在流体中主要与氯络合,流体中铜的含量主要受氯含量控制(Simon et al., 2006; Tattitch and Blundy, 2017; Iveson et al., 2019)。当浅部流体出溶时(< 4 km),流体将分为低盐度的气相(vapor)和高盐度的卤水相(brine),后者的铜分配系数大于前者。流体/熔体分配实验多聚焦上地壳区域,压力为0.1~0.2 GPa, 温度为800~1050 °C, 氧逸度范围为FMQ~FMQ+2.5, 与流体平衡的熔体主要为流纹质(或人造花岗岩)和英安质。总体而言,铜在流体和熔体间的分配系数范围从几变化到几千(图1a),与流体中的氯含量正相关,与CO₂含量负相关(Tattitch et al., 2015)。铜除了与氯形成络合物,还可以与硫形成络合物,因此还原性硫的加入将提高铜在流体和熔体间的分配系数,有利于流体萃取岩浆中的铜(Simon et al., 2006; Tattitch and Blundy, 2017)。

2.2 金的分配系数

金在硅酸盐矿物中的溶解度很低(通常小于 0.01×10^{-6}),难以准确测定,因而关于金在硅酸盐矿物和熔体间分配系数的报道十分有限(Brenan et al., 2005)。目前仅获得一个大气压下,1300 °C左右,高氧逸度(FMQ+0.6~FMQ+5.4)情况下,Au在橄辉石和玄武质熔体间的分配系数, $D_{Au}^{橄辉石/玄武质熔体}=0.000\ 71\sim0.200\ 00$ 。需要注意的是, $D_{Au}^{橄辉石/玄武质熔体}$ 为0.2的数据可能是不准确的(很可能存在块金效应),因此, $D_{Au}^{橄辉石/硅酸盐熔体}$ 应该总体小于0.01。另一方面,金在磁铁矿中总体是相容的, $D_{Au}^{磁铁矿/流纹质熔体}=3.2\sim27.0$ (Simon et al., 2003)。

金在岩浆中的行为主要受硫化物控制,近年来开展了大量的实验研究不同条件下金在硫化物和硅酸盐熔体间的分配情况。这些实验温度范围为800~1300 °C, 压力从一个大气压到3 GPa, 氧逸度为FMQ-3.1~FMQ+2.8, 初始物成分覆盖流纹质、英安质、安山质、玄武质和苦橄质。金在硫化物与硅酸盐熔体间分配系数变化范围为10~90 000(图1b),且 $D_{Au}^{液态硫化物/硅酸盐熔体}$ 大于 $D_{Au}^{单硫化物固溶体/硅酸盐熔体}$ 。此外,液态硫化物中铜含量的增加,将增加金的分配系数(Li Y et al., 2021)。由于金在硅酸盐熔体里主要与还原性的硫络合,因此金在硫化物和硅酸盐熔体间的分配系数主要受熔体中还原性的硫含量控制(Li et al., 2019; Liu X et al., 2021)。升高有利于硫化物溶解的变量,如温度、压力、岩浆FeO含量等,都将增加金在硅酸盐熔体中的溶解度,降低金的分配系数(Li Y et al., 2021)。近年来还发现岩浆富水有利于硫化物的溶解,因此金在硫化



数据来源: A&G2006 (Adam and Green, 2006), B2005 (Brenan et al., 2005), B2008 (Brenan, 2008), B2015 (Brenan, 2015), F2011 (Frank et al., 2011), F&L2019 (Feng and Li, 2019), Fang&A2022 (Fang and Audétat, 2022), Gao2024 (Gao et al., 2024), H2000 (Hill et al., 2000), Huang2024 (Huang et al., 2024), I2018 (Iveson et al., 2018), I2019 (Iveson et al., 2019), Jiang2021 (Jiang et al., 2021), K2005 (Klemme et al., 2005), K2006 (Klemme et al., 2006), K&W2013 (Kiseeva and Wood, 2013), K&W2015 (Kiseeva and Wood, 2015), L2017 (Leitzke et al., 2017), Li2014 (Li, 2014), Li2019 (Li et al., 2019), Li2021 (Li Y et al., 2021), Li2022 (Li et al., 2022), Li&A2012 (Li and Audétat, 2012), Li&A2013 (Li and Audétat, 2013), Li&A2015 (Li and Audétat, 2015), Liu2014 (Liu et al., 2014), Liu2015 (Liu et al., 2015), Liu&Li2023 (Liu and Li, 2023), M&B2014 (Mungall and Brenan, 2014), N2016 (Nandedkar et al., 2016), Qiu2022 (Qiu et al., 2022), S2003 (Simon et al., 2003), S2005 (Simon et al., 2005), S2006 (Simon et al., 2006), S2008 (Simon et al., 2008), S2020 (Schmidt et al., 2020), Sun2020 (Sun et al., 2020), T2015 (Tattitch et al., 2015), T&Z2015 (Tang and Zhang, 2015), Wei2024 (Wei et al., 2024), Z2013 (Zajacz et al., 2013), Zhao2022a (Zhao et al., 2022a), Zhao2022b (Zhao et al., 2022b), 胡2009 (胡晓燕等, 2009), 刘2015 (刘星成, 2015), 唐2010 (唐勇等, 2010), 张2006 (张辉等, 2006); SL为液态硫化物, MSS为单硫化物固溶体

图1 Cu、Au、Ag、W、Sn和Mo在矿物/硅酸盐熔体与流体/硅酸盐熔体间的分配系数。

Fig.1 Partition coefficients of Cu, Au, Ag, W, Sn and Mo between minerals/silicate melt and fluids/silicate melt

物和熔体间的分配系数还随岩浆水含量增加而减小 (Liu K et al., 2021; Xu et al., 2022; Liu X et al., 2023)。

与铜类似,金在流体里的溶解度受氯含量影响较大,受 S^{2-} 影响较小 (Guo et al., 2018; Liu X et al., 2021)。但近年来的研究显示,在中等氧化环境和高温高压条件下(温度超过250 °C, 压力超过0.01 GPa),硫可以以 S_3 的形式存在,并能与金形成络合物,显著增加金在流体中的溶解度 (Pokrovski et al., 2015)。少数熔流体分配实验条件主要为上地壳压力(0.1~0.15 GPa),温度为800 °C,氧逸度范围为Ni-NiO。金在流体和人造花岗质熔体间的分配系数范围为8~2400 (图1b),且 $D_{Au}^{液相/硅酸盐熔体}$ 总体大于 $D_{Au}^{气相/硅酸盐熔体}$ (Simon et al., 2005; Frank et al., 2011)。目前尚未获得 S_3 存在时,金在流体和熔体间的分配系数。

2.3 银的分配系数

相较于铜和金,银在硅酸盐矿物和熔体间的分配研究较少,近几年才获得可靠的分配系数 (Li Y et al., 2022)。如图1c所示,银在硅酸盐矿物和尖晶石中都高度不相容: $D_{Ag}^{橄榄石/硅酸盐熔体}=0.0005\sim0.008$, $D_{Ag}^{斜方辉石/硅酸盐熔体}=0.003\sim0.012$, $D_{Ag}^{单斜辉石/硅酸盐熔体}=0.037\sim0.093$, $D_{Ag}^{石榴石/硅酸盐熔体}=0.0004$, $D_{Ag}^{尖晶石/硅酸盐熔体}=0.005$ 。与铜和金类似, $D_{Ag}^{液相/硅酸盐熔体} > D_{Ag}^{单硫化物固溶体/硅酸盐熔体}$, 其分配系数范围分别为50~6000和11~500 (图1c)。银在硫化物和硅酸盐熔体间的分配系数也与硅酸盐熔体中FeO含量呈微弱负相关关系,未发现其他明显的控制变量 (Li Y et al., 2021)。这些分配实验温度范围为900~1700 °C, 压力为0.2~3 GPa, 氧逸度为FMQ-5.1~FMQ+2.5, 初始物成分覆盖流纹质、英安质、安山质、玄武质和苦橄质。

银在流体中的行为研究相对较少,仅有少数溶解度与分配系数的实验研究 (Simon et al., 2008; Yin and Zajacz, 2018; Alex and Zajacz, 2022)。银在流体中主要与氯络合,银的溶解度随氧逸度升高和氯含量增加而升高 (Yin and Zajacz, 2018; Alex and Zajacz, 2022)。分配实验的压力为0.1~0.14 GPa, 温度为800 °C, 氧逸度范围为Ni-NiO, 获得银在流体和流纹质熔体间的分配系数范围为11到2140 (图1c), 且 $D_{Ag}^{液相/硅酸盐熔体}$ 比 $D_{Ag}^{气相/硅酸盐熔体}$ 大1~2个数量级 (Simon et al., 2008)。

2.4 钨的分配系数

钨在矿物与熔体间分配实验研究显示,钨在矿物中从高度不相容到相容 (图1d): $D_W^{斜方辉石/硅酸盐熔体}=0.0002\sim0.0280$, $D_W^{单斜辉石/硅酸盐熔体}=0.0003\sim0.0500$, $D_W^{角闪石/硅酸盐熔体}=0.001\sim0.230$, $D_W^{黑云母/硅酸盐熔体}=$

$0.0006\sim0.0014$, $D_W^{锂云母/硅酸盐熔体}=17.8\sim37.7$, $D_W^{长石/硅酸盐熔体}=0.01$, $D_W^{钛铁矿/硅酸盐熔体}=0.029\sim0.120$, $D_W^{金红石/硅酸盐熔体}=0.5\sim14.5$ (Hill et al., 2000; Adam and Green, 2006; Klemme et al., 2005, 2006; Nandedkar et al., 2016; Leitzke et al., 2017; Iveson et al., 2018; Gao et al., 2024)。这些实验条件涵盖了较大的范围:实验温度为600~1300 °C, 压力为一个大气压至3.5 GPa, 氧逸度范围为FMQ-5.5~FMQ+1.9, 初始物成分囊括流纹质到玄武质。总体而言,钨在除锂云母和金红石外的其他矿物中均为不相容,表明钨可能替换矿物中与其离子半径相近的钛。钨在云母中相容的条件包括相对低温和高锂含量,钨作为电荷平衡补偿进入云母的M2位置 (Gao et al., 2024)。上地幔到中下地壳温压条件下,钨在硫化物与硅酸盐熔体间的分配系数从不相容到相容: $D_W^{液相/硅酸盐熔体}=0.003\sim0.430$; $D_W^{单硫化物固溶体/硅酸盐熔体}=0.005\sim42.000$ 。其实验温度范围为900~1300 °C, 压力范围为0.5~3.0 GPa, 氧逸度为FMQ-3.1~FMQ+3, 初始物成分覆盖流纹质、英安质、安山质、玄武质和苦橄质 (Li and Audétat, 2012, 2015)。钨在矿物和硅酸盐熔体间的分配系数受温度和熔体成分的影响,温度越低,熔体越酸性,分配系数越大。

前人在多个温压条件下开展了钨在熔流体间的分配实验,温度范围为700~1050 °C, 压力范围为0.05~1.08 GPa, 初始物组成主要为长英质。实验研究表明,钨在流体/熔体间分配系数从极不相容到相容: $D_W^{流体/硅酸盐熔体}=0.003\sim37.1$ (Manning and Henderson, 1984; 张辉等, 2006; Tang and Zhang, 2015; Iveson et al., 2019; Schmidt et al., 2020; Qiu et al., 2022)。近期水热金刚石压腔实验,结合原位拉曼光谱发现 WO_4^{2-} 和 HWO_4^- 是流体中主要的钨物种,钨更倾向于富集在流体相中 (Qiu et al., 2022)。氯和磷有助于钨进入流体相,而氟等其他挥发份则使钨进入熔体相 (Manning and Henderson, 1984)。随着熔体铝饱和指数的降低,钨在流体与熔体间的分配系数会升高 (Schmidt et al., 2020)。此外白钨矿在含氟和磷的水溶液中溶解度研究显示氟和磷浓度的增加,可形成萤石和磷灰石沉淀,夺取白钨矿中的钙,白钨矿的溶解会向流体中释放数百ppm的钨,尤其是在pH值接近中性的环境时,从而促进了钨在热液系统中的运输和在特定条件下的富集 (Wang et al., 2023)。

2.5 锡的分配系数

早期估算锡在矿物与熔体间的分配系数主要基于斑晶-基质法。21世纪后,锡在矿物/熔体间分配的实验数据才逐渐开始被报道 (Hill et al., 2000; Adam and Green, 2006; Klemme et al., 2006; Iveson et al.,

2018)。与铜类似,高温高压实验过程中锡和贵金属样品管容易形成合金,因此,克服合金效应对于获得准确锡的分配系数至关重要。对于锡在矿物与熔体间的分配实验,以往的研究在防止合金效应方面通常未能达到理想的效果。近期,Huang等(2024)和Wei等(2024)开发了新的含铍金属的样品管组装,在控制氧逸度条件的同时,有效避免了合金效应,从而获得了更准确的锡分配系数。这些实验温度范围为850~1000 °C,压力范围为0.5~1.0 GPa,氧逸度范围为FMQ-4~FMQ+8,初始物包含英安质到玄武质的硅酸盐玻璃。锡在矿物中从高度不相容到高度相容(图1e): $D_{\text{Sn}}^{\text{橄榄石/硅酸盐熔体}} < 0.006$, $D_{\text{Sn}}^{\text{斜方辉石/硅酸盐熔体}} = 0.004 \sim 0.97$, $D_{\text{Sn}}^{\text{单斜辉石/硅酸盐熔体}} = 0.09 \sim 10.39$, $D_{\text{Sn}}^{\text{角闪石/硅酸盐熔体}} = 0.08 \sim 12.66$, $D_{\text{Sn}}^{\text{黑云母/硅酸盐熔体}} = 0.01 \sim 5.55$, $D_{\text{Sn}}^{\text{榍石/硅酸盐熔体}} = 0.48 \sim 185.00$, $D_{\text{Sn}}^{\text{钛铁矿/硅酸盐熔体}} = 0.03 \sim 69.00$, $D_{\text{Sn}}^{\text{金红石/硅酸盐熔体}} = 0.09 \sim 20.55$, $D_{\text{Sn}}^{\text{尖晶石/硅酸盐熔体}} = 0.04 \sim 4.17$, $D_{\text{Sn}}^{\text{磁铁矿/硅酸盐熔体}} = 1.34 \sim 108.43$ 。由于锡在岩浆中多价态共存,其在硅酸盐矿物/氧化物与熔体间的分配系数除了受熔体成分和温度的影响外,还强烈受氧逸度控制,而压力的影响不明显。还原时锡在矿物中不相容,氧化时在矿物中相容;温度越低,熔体越酸性,分配系数越大。锡在液态硫化物中基本为相容($D_{\text{Sn}}^{\text{液态硫化物/硅酸盐熔体}} = 2.15 \sim 39.00$),而在单硫化物固溶体大部分不相容,少数极度相容($D_{\text{Sn}}^{\text{单硫化物固溶体/硅酸盐熔体}} = 0.05 \sim 220.00$),同样受氧逸度和熔体成分控制,氧逸度越低,熔体越酸性,分配系数越大(实验温度范围为900~1300 °C,压力范围为0.4~3.0 GPa,氧逸度范围为FMQ-3~FMQ+3,初始物组成包含流纹质、英安质、安山质、玄武质和苦橄质)。

如图1e所示,关于锡在流体/熔体间分配行为的研究较多(温度范围为750~850 °C,压力范围为0.05~0.20 GPa,氧逸度多为Ni-NiO,初始物组成主要为流纹质到英安质),实验结果显示锡更倾向于进入熔体相(张辉等,2006; 胡晓燕等,2009; 唐勇等,2010; Schmidt et al.,2020)。分配系数受熔体成分与流体成分影响,随着熔体碱质($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)、钠钾比和碱铝比增加,锡在流体/熔体间的分配系数减小,流体中氯含量增加则提高分配系数。最近的研究采用流体包裹体合成技术,通过LA-ICP-MS微区原位测试,获得在含氯体系中的局部平衡流体/熔体锡分配系数为1.9~35.0,表明锡更偏向于进入流体相(Zhao et al.,2022b)。需要注意的是,大多数实验采用冷封式高压釜,釜体为含镍合金,导致实验氧逸度条件均为Ni-NiO,不同氧逸度条件下的锡在流体/熔体分配实验研究仍需进一步开展。

2.6 钼的分配系数

与铜和锡类似,钼的分配实验同样需克服钼丢失问题。目前实验获得钼在矿物与熔体间的分配系数显示,钼在矿物中从极不相容到相容: $D_{\text{Mo}}^{\text{斜方辉石/硅酸盐熔体}} = 0.004 \sim 0.970$, $D_{\text{Mo}}^{\text{单斜辉石/硅酸盐熔体}} = 0.001 \sim 2.200$, $D_{\text{Mo}}^{\text{角闪石/硅酸盐熔体}} = 0.01 \sim 0.58$, $D_{\text{Mo}}^{\text{黑云母/硅酸盐熔体}} = 0.030 \sim 0.046$, $D_{\text{Mo}}^{\text{榍石/硅酸盐熔体}} = 0.11 \sim 14.73$, $D_{\text{Mo}}^{\text{钛铁矿/硅酸盐熔体}} = 0.026 \sim 5.170$ (Hill et al.,2000; Adam and Green,2006; Klemme et al.,2006; Leitzke et al.,2016,2017; Nandedkar et al.,2016; Iveson et al.,2018)。这些实验温度范围为730~1300 °C,压力从一个大气压到3.5 GPa,氧逸度范围为FMQ-5.5~FMQ+2,初始物组成涵盖英安质到玄武质。钼在硫化物中为中度不相容到高度相容: $D_{\text{Mo}}^{\text{液态硫化物/硅酸盐熔体}} = 0.12 \sim 230.00$, $D_{\text{Mo}}^{\text{单硫化物固溶体/硅酸盐熔体}} = 0.2 \sim 820.0$ 。硫化物分配实验温度范围为900~1300 °C,压力范围为0.5~3.0 GPa,氧逸度范围为FMQ-3~FMQ+3,初始物组成包含流纹质、英安质、安山质、玄武质和苦橄质玻璃(Li and Audétat,2012,2015; Feng and Li,2019; Li Y et al.,2021)。钼在矿物与硅酸盐熔体间分配系数受氧逸度和熔体成分控制,氧逸度越低,熔体越酸性,分配系数越大。

钼在流体/熔体间的分配实验显示,钼在流体中从极不相容到高度相容: $D_{\text{Mo}}^{\text{流体/硅酸盐熔体}} = 0.003 \sim 117.000$ (Iveson et al.,2019; Jiang et al.,2021; Fang and Audétat,2022; Zhao et al.,2022a)。实验温度范围为750~1050 °C,压力范围为0.06~0.30 GPa,氧逸度范围为FMQ~FMQ+2,初始物组成主要为长英质。钼在流体/熔体间的分配系数与流体中的氯含量呈正相关,并受熔体成分、压力、氧逸度和硫逸度的影响。随着熔体组成中碱铝比的降低、流体 CO_2 含量增加,钼在流体中的相容性降低(Li N et al.,2021)。

3 硫化物稳定性及其溶解度

由成矿元素在矿物与熔体间分配系数可知,硫化物是铜、金、银等成矿元素的主要赋存矿物,因此,硫化物的稳定性和溶解度显著影响这些成矿元素在岩浆中的富集与迁移。在源区部分熔融或者岩浆结晶分异过程中,如果有硫化物的残留或饱和,都会极大影响这些成矿元素在岩浆中的富集程度。

硫化物的稳定性主要取决于岩浆产生与演化过程中的氧逸度、温度、压力和岩浆成分(Jugo et al.,2010; Matjuschkin et al.,2016; Nash et al.,2019; Boulliang and Wood,2023)。当氧逸度较低时,岩浆中的硫主要以 S^{2-} 形式存在;当氧逸度较高时, S^{2-} 会氧

化为 S^{6+} 。例如,在0.2 GPa和1050 °C条件下,当氧逸度小于FMQ时,含水玄武质熔体中的硫全部为 S^{2-} ;而当氧逸度大于FMQ+2时,硫全部为 S^{6+} ;当氧逸度介于二者之间时,则 S^{2-} 与 S^{6+} 共存(Jugo et al., 2010)。因此,低氧逸度条件下会发生岩浆硫化物饱和,高氧逸度条件下则是硬石膏饱和,而中间氧逸度时二者共存(Xu et al., 2022)。近年来的实验研究表明,岩浆中 S^{2-} 向 S^{6+} 转变的氧逸度区间与温度和压力相关。温度的降低有利于硫化物在更高氧逸度条件下稳定;在一个大气压条件下,硅酸盐熔体温度从1500 °C降到1200 °C时, S^{2-} 向 S^{6+} 转变的氧逸度区间增加0.6个对数单位(Nash et al., 2019; Boulliung and Wood, 2023)。类似的,当温度为900 °C时,压力从0.5 GPa增加到1.0 GPa时, S^{2-} 向 S^{6+} 转变的氧逸度区间增加了约1个对数单位(Matjuschkin et al., 2016; Boulliung and Wood, 2023)。熔体成分的影响相较温度和压力要小很多。在一个大气压条件下,温度分别为1500 °C与1200 °C时,英安质熔体和玄武质熔体成分的差异导致硫价态转变的氧逸度区间仅相差约0.1个对数单位。最新的实验结果也证实高压低温条件有利于硫化物的稳定。例如,在950 °C和1.0 GPa条件下,硫化物在英安质熔体中最高可以在FMQ+3.3氧化条件下稳定(Xu et al., 2022)。需要注意的是,由于含水硅酸盐熔体诸多基础热力学数据的缺失,特别是高压下的实验数据欠缺,导致热力学推导结果与实验结果存在一定差异,需要后续开展更多的含水高温高压实验,来详细论证温度与压力对岩浆中硫价态及硫化物稳定性的影响。

岩浆演化过程中结晶或残留硫化物的量,除了取决于岩浆中硫的价态,还取决于硫化物与硬石膏的溶解度。近年来针对硅酸盐熔体中硫化物溶解度(SCSS, Sulfur Concentration at Sulfide Saturation)和硬石膏溶解度(SCAS, Sulfur Concentration at Anhydrite Saturation)开展了大量高温高压实验,取得了较大进展(Fortin et al., 2015; Zajacz and Tsay, 2019; Li H et al., 2021; Liu K et al., 2021, 2023; Xu and Li, 2021; Li and Zhang, 2022; Xu et al., 2022)。值得一提的是,这些研究均发现硅酸盐熔体中水含量的增加有利于硫化物和硬石膏的溶解。由于岩浆热液矿床的原始岩浆或演化岩浆具有较高的水含量,而水可以增加硫化物和硬石膏在岩浆中的溶解度,进而减少共存硫化物的量,有利于成矿元素在岩浆中的富集和迁移。另一方面,因为硫在流体和硅酸盐熔体间的分配系数为几十到几百(Binder et al., 2018; Xu et al., 2022),因此如果岩浆富水,那么达到流体饱和时,出溶流体将萃取岩浆中的硫,进一步大幅减少硫化物的

量。此外,流体出溶将不可避免地携带成矿金属元素。如果源区残留硫化物的话,这些流体将比岩浆熔体更有效地萃取硫化物中的成矿元素,并与岩浆一起向上迁移,共同运移金属元素。综上所述,岩浆中高水含量与流体饱和和出溶时机可能是岩浆热液型矿床成矿的关键。

4 流体饱和和出溶时机

岩浆能否达到流体饱和和出溶取决于水在岩浆中的溶解度以及岩浆水含量。其中,岩浆中水的溶解度主要受压力和水活度控制,而岩浆温度和成分的影响较小(Holtz et al., 1995; Zhang et al., 2007; Shishkina et al., 2010; Keppler, 2013)。压力越大(即岩浆房深度越深),岩浆中水的溶解度越大。实验结果表明,当压力为0.2 GPa时(对应岩浆房深度为6~7 km),纯水在花岗质熔体和玄武质熔体中的溶解度分别约为6%和5%;当压力升高至0.8 GPa时(深度约为26 km),纯水在花岗质熔体中的溶解度升至14%。换言之,此时若岩浆含水量超过水的溶解度,流体将饱和和出溶。需要注意的是,成矿母岩浆除了水以外,还富含其他挥发分,如硫、氯、氟、 CO_2 等。硫和 CO_2 的加入将降低水的活度与水在岩浆中的溶解度,使得流体出溶更容易发生(Matjuschkin et al., 2016; Xu et al., 2022)。

含水岩浆在上升过程中,随着压力的降低和结晶作用的进行,通常会发生流体饱和和出溶。然而,由于水的溶解度随深度增加而升高,深部岩浆房要达到流体饱和则需要岩浆非常富水。例如,下地壳岩浆房(~1.0 GPa)中的水溶解度可能高达16%,只有当岩浆含水量超过16%时才能出溶流体。这一数值远超天然样品熔体包裹体的含水量(Wallace, 2005; Plank et al., 2013; Gavrilenko et al., 2019),因此前人认为深部岩浆房难以出溶流体,导致深部流体出溶作用未受到足够重视。不过需要注意的是,熔体包裹体可能低估了深部岩浆的含水量。因为富水岩浆熔体(>6%)在淬火过程中难以将水保存在淬火玻璃/熔体包裹体中(Gavrilenko et al., 2019)。因此,基于熔体包裹体水含量分析的方法无法准确获得深部富水岩浆的实际水含量。另一方面,通过天然样品的矿物地球化学特征,可以反演与之平衡的岩浆水含量,从而估算深部富水岩浆的实际含水量。近年来,越来越多的证据表明下地壳深部岩浆含水量可能高达14%~20%,甚至更高(Krawczynski et al., 2012; Gavrilenko et al., 2019; Urann et al., 2022)。

另外,我们还可以通过质量平衡计算估算岩浆中的水含量。铜、金、银等典型岩浆热液矿床成矿物质主

要来自于深部玄武质母岩浆,这些玄武质岩浆由俯冲带地幔楔部分熔融产生。弧玄武岩初始含水约为2%~6%(Plank et al.,2013),在壳幔边界的大岩浆房结晶分异将产生富水岩浆。假设玄武质岩浆经历了70%~80%的结晶分异作用,那么残余岩浆±流体总的水含量可达23%(Xu et al.,2022)。在1.0 GPa的下地壳压力下,假设演化长英质岩浆的水溶解度达到最大值(约15%),那么含水6%的原始玄武岩理论上可以通过结晶分异演化为流体饱和的岩浆-流体系统,其中90%为富水中酸性熔体(含水15%),另外10%为富水流体相。需要注意的是,由于H₂S/SO₂等挥发分的加入,将降低水的活度和溶解度,使得深部岩浆房流体饱和更容易发生。近期的高温高压实验也证实,1 GPa和950 ℃条件下,含硫化物的硅酸盐熔体达到流体饱和需要的水含量不超过10%(Xu et al.,2022)。因此,我们认为深部岩浆流体饱和可能并不罕见,不过还需要开展进一步的工作,找到直接证据来证实下地壳深部流体饱和在岩浆-热液成矿过程中的作用。

5 岩浆演化过程中成矿金属元素的行为

一般认为,岩浆-热液型矿床的铜、金、银等成矿金属主要来源于地幔,而钨、锡、钼则主要来源于地壳(侯增谦等,2020; Park et al.,2021; Wei et al.,2024)。尽管目前没有明确证据表明岩浆源区需要富含成矿金属才能形成岩浆-热液矿床,但是如果岩浆中亏损成矿元素,则成矿难度极大(Richards,2015)。因此,岩浆逐渐富集成矿元素的演化过程将有利于成矿;相反,岩浆演化过程中大量结晶成矿元素相容矿物,导致岩浆亏损成矿元素,将不利于成矿。通过研究矿物/岩浆熔体和流体/岩浆熔体间成矿金属的分配系数,有助于理解这些元素在成矿过程的岩浆与岩浆-热液阶段的聚散行为与控制因素。

如图1所示,铜、金、银在硅酸盐矿物中表现为不相容到极不相容,而在硫化物中表现为高度相容。因此,硫化物的种类(液态硫化物还是单硫化物固溶体)、含量和具体分配系数大小决定了这些元素在母岩浆中的含量(Li Y et al.,2021)。需要注意的是,岩浆硫化物的饱和或残留不仅局限于地幔源区的部分熔融过程。在岩浆演化阶段,随着温度下降和矿物结晶(岩浆FeO含量将降低),硫化物的溶解度也会下降,导致硫化物饱和(Liu K et al.,2021; Li and Zhang,2022; Xu et al.,2022)。但是随着岩浆的结晶演化,水作为不相容组分,岩浆中水含量将逐渐升高;而水可以增加硫化物的溶解度,这可能抵消温度和成分变化带来的不利影响。此外,水含量增加可以促进流体饱和,这些流体可以直接萃取岩浆中的

成矿元素(图1)。特别是富氯流体的出溶,即使流体总量不大,由于其较高的流体/岩浆熔体分配系数,也将高效地萃取铜、金、银。因此,除了中高氧逸度有利于减少硫化物的量以外,岩浆富水,甚至是深部流体出溶,可能在成矿过程中也扮演重要角色。

与铜、金、银不同,钨、锡、钼在硅酸盐矿物/岩浆熔体和硫化物/岩浆熔体间的分配系数差别相对较小,因此受硅酸盐矿物和硫化物共同控制(图1)。另一方面,钨、锡、钼在流体和岩浆熔体间的分配系数相对较小,某些条件下甚至小于1,指示流体萃取效率不如铜和金高。这意味着岩浆的预富集作用对于钨、锡、钼的成矿可能比较重要。不相容矿物的大量分离结晶有助于成矿元素的预富集。此外,岩浆演化到越酸性,流体/熔体分配系数也越大,更有利于流体的有效萃取(Fang and Audétat,2022; Zhao et al.,2022a)。需要注意的是,对于锡而言,氧逸度可能是另一个重要的控制因素。由于锡在岩浆演化过程中可以同时存在Sn²⁺和Sn⁴⁺,后者在硅酸盐矿物和铁钛氧化物中是相容的。而氧逸度的升高会导致矿物与熔体间锡的总体分配系数增加(甚至远大于1),不利于锡的富集(Huang et al.,2024; Wei et al.,2024)。因此,只有在还原条件下,总体分配系数变小,锡才能在岩浆中不断富集。另外,形成大岩浆房与多期次流体活动可能也是钨、锡、钼大规模成矿的关键。

6 总结和展望

近年来,实验矿床学领域取得了显著进展,尤其是在采用新的实验设计和分析测试方法方面,这些方法能够更精确地测定铜、金、银、钨、锡、钼等元素在铁镁矿物、铁钛氧化物、硫化物以及岩浆熔体间的分配系数。这些分配系数作为基础数据,极大提高了我们对于成矿元素行为的认识。

挥发分和氧逸度在典型岩浆-热液矿床成矿过程中扮演重要角色。尽管学界已经普遍认识到水和氧逸度在成矿过程中的决定性作用,但关于深部流体在成矿中的角色,目前尚未形成统一的认识。在下地壳条件下,深部流体出溶的过程缺乏直接的天然样品证据,这限制了我们对于这一过程的理解。同时,对于成矿元素在下地壳条件下,特别是不同氧逸度条件下的流体/熔体间分配系数,目前的研究还相对空白,亟需进一步的探索和研究。此外,硫、氯、水、CO₂等挥发分在共存时的相互作用,以及它们对成矿元素迁移的影响,目前尚不明确,这将是实验矿床学今后需要进一步研究的重要方向。

作者贡献声明: 刘星成、李元、熊小林设计论文研究思路;刘

星成和黄芳芳撰写初稿;张磊、魏春霞、李兰琴收集、整理数据与制图;所有人均参与了论文的讨论和修改。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 感谢两位审稿人提出的建设性意见。

参考文献 (References):

- Adam J, Green T. 2006. Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(1): 1–17
- Alex A, Zajacz Z. 2022. The solubility of Cu, Ag and Au in magmatic sulfur-bearing fluids as a function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 330: 93–115
- Binder B, Wenzel T, Keppler H. 2018. The partitioning of sulfur between multicomponent aqueous fluids and felsic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(2): 18
- Boulliung J, Wood B J. 2023. Sulfur oxidation state and solubility in silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 178(8): 56
- Brenan J M. 2008. Re–Os fractionation by sulfide melt–silicate melt partitioning: A new spin. *Chemical Geology*, 248(3–4): 140–165
- Brenan J M. 2015. Se–Te fractionation by sulfide–silicate melt partitioning: Implications for the composition of mantle-derived magmas and their melting residues. *Earth and Planetary Science Letters*, 422: 45–57
- Brenan J M, McDonough W F, Ash R. 2005. An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3–4): 855–872
- Che X D, Linnen R L, Wang R C, Aseri A, Thibault Y. 2013. Tungsten solubility in evolved granitic melts: An evaluation of magmatic wolframite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106: 84–98
- Fang J, Audétat A. 2022. The effects of pressure, fO_2 , fS_2 and melt composition on the fluid–melt partitioning of Mo: Implications for the Mo-mineralization potential of upper crustal granitic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336: 1–14
- Feng L, Li Y. 2019. Comparative partitioning of Re and Mo between sulfide phases and silicate melt and implications for the behavior of Re during magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 517: 14–25
- Fortin M A, Riddle J, Desjardins-Langlais Y, Baker D R. 2015. The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 100–116
- Frank M R, Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M. 2011. Gold and copper partitioning in magmatic-hydrothermal systems at 800°C and 100MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9): 2470–2482
- Gao X, Anne-Sophie Michaud J, Zhou Z, Horn I, Almeev R R, Weyer S, Holtz F. 2024. Trace element (Be, Zn, Ga, Rb, Nb, Cs, Ta, W) partitioning between mica and Li-rich granitic melt: Experimental approach and implications for W mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 375: 1–18
- Gavrilenko M, Krawczynski M, Ruprecht P, Li W, Catalano J G. 2019. The quench control of water estimates in convergent margin magmas. *American Mineralogist*, 104(7): 936–948
- Guo H, Audétat A, Dolejš D. 2018. Solubility of gold in oxidized, sulfur-bearing fluids at 500–850 °C and 200–230 MPa: A synthetic fluid inclusion study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 655–670
- Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370(6490): 519–527
- Hill E, Wood B J, Blundy J D. 2000. The effect of Ca-Tschermaks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt. *Lithos*, 53(3–4): 203–215
- Holtz F, Behrens H, Dingwell D B, Johannes W. 1995. H_2O solubility in haplogranitic melts; compositional, pressure, and temperature dependence. *American Mineralogist*, 80(1–2): 94–108
- 侯增谦, 杨志明, 王瑞, 郑远川. 2020. 再论中国大陆斑岩Cu-Mo-Au矿床成矿作用. *地学前缘*, 27(2): 20–44 [Hou Z Q, Yang Z M, Wang R, Zheng Y C. 2020. Further discussion on porphyry Cu-Mo-Au deposit formation in Chinese mainland. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 20–44(in Chinese)]
- 胡晓燕, 毕献武, 尚林波, 胡瑞忠, 蔡国盛, 陈佑纬. 2009. 氟氯共存体系锡在流/熔体相间分配的实验研究. *科学通报*, 54(11): 1552–1561 [Hu X Y, Bi X W, Shang L B, Hu R Z, Cai G S, Chen Y W. 2009. An experimental study of tin partition between melt and aqueous fluid in F/Cl-coexisting magma. *Chinese Science Bulletin*, 54(11): 1552–1561(in Chinese)]
- Huang F F, Wang J T, Xiong X L, Gao M D, Li L, Wei C X. 2024. Experimental determination of tin partitioning between titanite, ilmenite and granitic melts using improved capsule designs. *American Mineralogist*, 109(11), 1982–1994
- Iveson A A, Rowe M C, Webster J D, Neill O K. 2018. Amphibole-, Clinopyroxene- and Plagioclase-Melt Partitioning of Trace and Economic Metals in Halogen-Bearing Rhyodacitic Melts. *Journal of Petrology*, 59(8): 1579–1604
- Iveson A A, Webster J D, Rowe M C, Neill O K. 2019. Fluid-melt trace-element partitioning behaviour between evolved melts and aqueous fluids: Experimental constraints on the magmatic-hydrothermal transport of metals. *Chemical Geology*, 516: 18–41
- Jiang Z, Shang L, Guo H, Wang X, Chen C, Zhou Y. 2021. An experimental investigation into the partition of Mo between aqueous fluids and felsic melts: Implications for the genesis of porphyry Mo ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 134: 104144
- Jugo P J, Wilke M, Botcharnikov R E. 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5926–5938
- Keppler H. 2013. Volatiles under high pressure. In: Karato S (eds.). *Physics and Chemistry of the Deep Earth*. John Wiley & Sons, Ltd: 1–37
- Kiseeva E S, Wood B J. 2013. A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications. *Earth and Planetary Science Letters*, 383: 68–81
- Kiseeva E S, Wood B J. 2015. The effects of composition and temperature on chalcophile and lithophile element partitioning into magmatic sulphides. *Earth and Planetary Science Letters*, 424: 280–294
- Klemme S, Günther D, Hametner K, Prowatke S, Zack T. 2006. The partitioning of trace elements between ilmenite, ulvöspinel, armalcolite and silicate melts with implications for the early differentiation of the moon. *Chemical Geology*, 234(3–4): 251–263
- Klemme S, Prowatke S, Hametner K, Günther D. 2005. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2361–2371
- Krawczynski M J, Grove T L, Behrens H. 2012. Amphibole stability in primitive arc magmas: Effects of temperature, H_2O content, and oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164(2): 317–339
- Leitzke F P, Fonseca R O C, Michely L T, Sprung P, Münker C, Heuser A, Blanchard H. 2016. The effect of titanium on the partitioning behavior of

- high-field strength elements between silicates, oxides and lunar basaltic melts with applications to the origin of mare basalts. *Chemical Geology*, 440: 219–238
- Leitzke F P, Fonseca R O C, Sprung P, Mallmann G, Lagos M, Michely L T, Münker C. 2017. Redox dependent behaviour of molybdenum during magmatic processes in the terrestrial and lunar mantle: Implications for the Mo/W of the bulk silicate Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 474: 503–515
- Li H, Zhang L. 2022. A thermodynamic model for sulfur content at sulfide saturation (SCSS) in hydrous silicate melts: With implications for arc magma genesis and sulfur recycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 325: 187–204
- Li H, Zhang L, Bao X, Wykes J L, Liu X. 2021. High sulfur solubility in subducted sediment melt under both reduced and oxidized conditions: With implications for S recycling in subduction zone settings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 304: 305–326
- Li N, Derrey I T, Holtz F, Horn I, Weyer S, Xi W. 2021. Molybdenum solubility and partitioning in H₂O-CO₂-NaCl fluids at 600 °C and 200 MPa. *Chemical Geology*, 583: 120438
- Li Y. 2014. Chalcophile element partitioning between sulfide phases and hydrous mantle melt: Applications to mantle melting and the formation of ore deposits. *Journal of Asian Earth Sciences*, 94: 77–93
- Li Y, Audétat A. 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 355–356: 327–340
- Li Y, Audétat A. 2013. Gold solubility and partitioning between sulfide liquid, monosulfide solid solution and hydrous mantle melts: Implications for the formation of Au-rich magmas and crust–mantle differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 247–262
- Li Y, Audétat A. 2015. Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162: 25–45
- Li Y, Audétat A, Liu Z, Wang F. 2021. Chalcophile element partitioning between Cu-rich sulfide phases and silicate melt and implications for the formation of Earth's continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 302: 61–82
- Li Y, Feng L, Kiseeva E S, Gao Z, Guo H, Du Z, Wang F, Shi L. 2019. An essential role for sulfur in sulfide-silicate melt partitioning of gold and magmatic gold transport at subduction settings. *Earth and Planetary Science Letters*, 528: 115850
- Li Y, Li Y X, Xu Z. 2022. The partitioning of Cu and Ag between minerals and silicate melts during partial melting of planetary silicate mantles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 324: 280–311
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F, Burgess S. 1995. The effect of on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8): 1579–1588
- Liu K, Zhang L, Guo X, Ni H. 2021. Effects of sulfide composition and melt H₂O on sulfur content at sulfide saturation in basaltic melts. *Chemical Geology*, 559: 119913
- Liu K, Zhang L, Ni H. 2023. Anhydrite solubility enhanced by CaO in silicate melts: Implications for sulfur cycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 349: 135–145
- Liu X C, Xiong X L. 2018. Copper. In: White W M (eds.). *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. New York, NY: Springer International Publishing: 303–305
- Liu X, Xiong X, Audétat A, Li Y. 2015. Partitioning of Cu between mafic minerals, Fe–Ti oxides and intermediate to felsic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151: 86–102
- Liu X, Xiong X, Audétat A, Li Y, Song M, Li L, Sun W, Ding X. 2014. Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 1–22
- Liu X, Xu T, Xiong X, Li L, Li J. 2021. Gold solubility in silicate melts and fluids: Advances from high-pressure and high-temperature experiments. *Science China Earth Sciences*, 64(9): 1481–1491
- Liu X, Xu T, Xiong X, Wang J. 2023. Effects of H₂O content and oxygen fugacity on sulfur solubility and gold partitioning in hydrous dacitic melts: Implications for gold-rich magma formation. In: *Goldschmidt 2023 Conference. GOLDSCHMIDT, 2023*: 16134
- 刘星成. 2015. 岩浆过程中铜的地球化学行为: 高温高压实验约束. 中国科学院研究生院 [Liu X C. 2015. An experimental study on the solubility, valence state and partitioning behavior of Cu in felsic to mafic silicate melts under crust to upper mantle conditions. University of Chinese Academy of Sciences: 1–130(in Chinese)]
- 刘星成, 许婷, 熊小林, 李立, 王煜, 邢长明. 2022. 含水硅酸盐熔体中铜溶解度的实验研究. *大地构造与成矿学*, 46(4): 803–813 [Liu X C, Xu T, Xiong X L, Li L, Wang Y, Xing C M. 2022. An experimental study of the solubility of copper in hydrous silicate melts. *Geotectonica et Metallogenia*, 46: 803–813(in Chinese)]
- Liu X, Zhang L, Zhu S, Li L, Xiong X. 2024. Oxidation state of Cu in silicate melts at upper mantle conditions. *Scientific Reports*, 14(1): 5802
- Liu Z, Li Y. 2023. Experimental constraints on the behavior of Pt and Re in oxidized arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 603: 117986
- Manning D A C, Henderson P. 1984. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86(3): 286–293
- Matjuschkin V, Blundy J D, Brooker R A. 2016. The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(7): 66
- Mungall J E, Brenan J M. 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 265–289
- Nandedkar R H, Hurlimann N, Ulmer P, Müntener O. 2016. Amphibole–melt trace element partitioning of fractionating calc-alkaline magmas in the lower crust: An experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(8–9): 71
- Nash W M, Smythe D J, Wood B J. 2019. Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 507: 187–198
- O'Neill H St C, Berry A J, Eggins S M. 2008. The solubility and oxidation state of tungsten in silicate melts: Implications for the comparative chemistry of W and Mo in planetary differentiation processes. *Chemical Geology*, 255(3–4): 346–359
- Park J W, Campbell I H, Chiaradia M, Hao H D, Lee C T. 2021. Crustal magmatic controls on the formation of porphyry copper deposits. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2: 542–557
- Plank T, Kelley K A, Zimmer M M, Hauri E H, Wallace P J. 2013. Why do mafic arc magmas contain 4 wt% water on average? *Earth and*

- Planetary Science Letters, 364: 168–179
- Pokrovski G S, Kokh M A, Guillaume D, Borisova A Y, Gisquet P, Hazemann J L, Lahera E, Del Net W, Proux O, Testemale D, Haigis V, Jonchière R, Seitsonen A P, Ferlat G, Vuilleumier R, Saitta A M, Boiron M C, Dubessy J. 2015. Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(44): 13484–13489
- Qiu Y, Wang X, Lu J, Chou I M, Wan Y, Zhang R, Zhang W, Sun R. 2022. *In situ* observations of tungsten speciation and partitioning behavior during fluid exsolution from granitic melt. *Science Bulletin*, 67(22): 2358–2368
- Richards J P. 2015. The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: Implications for metallogeny. *Lithos*, 233: 27–45
- Schmidt C, Romer R L, Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Appelt O. 2020. Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid. *Ore Geology Reviews*, 117: 103263
- Shishkina T A, Botcharnikov R E, Holtz F, Almeev R R, Portnyagin M V. 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500MPa. *Chemical Geology*, 277(1-2): 115–125
- 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, Heinrich C A. 2003. Experimental determination of Au solubility in rhyolite melt and magnetite: Constraints on magmatic Au budgets. *American Mineralogist*, 88(11-12): 1644–1651
- 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
- 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
- Sun W, Audétat A, Dolejš D. 2014. Solubility of molybdenite in hydrous granitic melts at 800°C, 100–200MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131: 393–401
- Sun Z, Xiong X, Wang J, Liu X, Li L, Ruan M, Zhang L, Takahashi E. 2020. Sulfur abundance and heterogeneity in the MORB mantle estimated by copper partitioning and sulfur solubility modelling. *Earth and Planetary Science Letters*, 538: 116169
- Tang Y, Zhang H. 2015. An experimental determination of W, Nb, and Ta partition coefficients between P-rich peraluminous granitic melt and coexisting aqueous fluid. *Chinese Journal of Geochemistry*, 34(2): 194–200
- 唐勇, 张辉, 刘丛强, 饶冰. 2010. 100 MPa, 850 °C 和 800 °C 条件下锡在流体与富磷过铝质熔体相间分配的实验研究. *地球化学*, 39(2): 184–190 [Tang Y, Zhang H, Liu C Q, Rao B. 2010. Experimental study on Sn partitioning between phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid. *Geochimica*, 39(2): 184–190(in Chinese)]
- Tattitch B C, Blundy J D. 2017. Cu-Mo partitioning between felsic melts and saline-aqueous fluids as a function of $X_{\text{NaCl}_{\text{eq}}}$, f_{O_2} , and f_{S_2} . *American Mineralogist*, 102(10): 1987–2006
- Tattitch B C, Candela P A, Piccoli P M, Bodnar R J. 2015. Copper partitioning between felsic melt and H₂O–CO₂ bearing saline fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148: 81–99
- Urann B M, Le Roux V, Jagoutz O, Müntener O, Behn M D, Chin E J. 2022. High water content of arc magmas recorded in cumulates from subduction zone lower crust. *Nature Geoscience*, 15(6): 501–508
- Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140(1-3): 217–240
- Wang J T, Xiong X L, Zhang L, Takahashi E. 2020. Element loss to platinum capsules in high-temperature–pressure experiments. *American Mineralogist*, 105(10): 1593–1597
- Wang Q, Zhu R, Li W C, Ni H. 2024. The role of alkaline silicate-rich fluids in Sn mineralization based on cassiterite solubility experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 373: 169–176
- Wang X S, Williams-Jones A E, Hu R Z, Jiang Z Q, Shang L B, Bi X W. 2023. Apatite and fluorite control the transport of tungsten in calcium-bearing hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 346: 1–14
- Wei C, Xiong X, Wang J, Huang F, Gao M. 2024. Partitioning of tin between mafic minerals, Fe-Ti oxides and silicate melts: Implications for tin enrichment in magmatic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 372: 81–100
- 熊小林, 侯通, 王小林. 2022. 实验矿床学的发展现状和前景展望. *地球科学*, 47(8): 2701–2713 [Xiong X L, Hou T, Wang X L. 2022. Advances and Perspectives of Experimental Metallogeny. *Earth Science*, 47(8): 2701–2713(in Chinese)]
- Xu T, Liu X, Xiong X, Wang J. 2022. Sulfur dissolution capacity of highly hydrated and fluid-saturated dacitic magmas at the lower crust and implications for porphyry deposit formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 333: 107–123
- Xu Z, Li Y. 2021. The sulfur concentration at anhydrite saturation in silicate melts: Implications for sulfur cycle and oxidation state in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 306: 98–123
- Yin Y, Zajacz Z. 2018. The solubility of silver in magmatic fluids: Implications for silver transfer to the magmatic-hydrothermal ore-forming environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 235–251
- Zajacz Z, Candela P A, Piccoli P M, Sanchez-Valle C, Wälle M. 2013. Solubility and partitioning behavior of Au, Cu, Ag and reduced S in magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 288–304
- Zajacz Z, Tsay A. 2019. An accurate model to predict sulfur concentration at anhydrite saturation in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261: 288–304
- Zhang Y, Xu Z, Zhu M, Wang H. 2007. Silicate melt properties and volcanic eruptions. *Reviews of Geophysics*, 45(4): RG4004
- 张辉, 唐勇, 刘丛强, 饶冰. 2006. 花岗岩 + P₂O₅ - H₂O 体系中 W, Sn, Be, Nb, Ta 在流体/熔体间分配的实验研究. *矿物岩石地球化学通报*(z1): 209–212 [Zhang H, Tang Y, Liu C Q, Rao B. 2006. Study on distribution of W, Sn, Be, Nb and Ta between fluids/melts in Granite + P₂O₅ - H₂O system. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, (S1): 209–212(in Chinese)]
- Zhao P, Zajacz Z, Tsay A, Chu X, Cheng Q, Yuan S. 2022a. The partitioning behavior of Mo during magmatic fluid exsolution and its implications for Mo mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 339: 115–126
- Zhao P, Zajacz Z, Tsay A, Yuan S. 2022b. Magmatic-hydrothermal tin deposits form in response to efficient tin extraction upon magma degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 316: 331–346

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)