中国科学: 地球科学 2019 年 第 49 卷 第 4 期: 611 ~ 634
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

斑岩型铜矿床高-中温蚀变过程实验研究及其地质意义

李建平[1,2], 陈华勇[1*], 苏龙[3†], 肖兵[1], 王云峰[1,2]

1. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国科学院油气资源研究重点实验室/甘肃省油气资源研究重点实验室, 兰州 730000
* 通讯作者, E-mail: huayongchen@gig.ac.cn
† 通讯作者, E-mail: longsu@lzb.ac.cn

收稿日期: 2018-04-17; 收修改稿日期: 2018-10-08; 接受日期: 2018-10-30; 网络版发表日期: 2018-12-28
国家自然科学基金-新疆联合重点项目(批准号: U1603244)、中国科学院战略性先导科技专项项目(编号: XDB1803206)和广东省科技计划项目(编号: 2017B030314175)资助

摘要 作为金属Cu最重要来源的斑岩铜矿一般发育有典型的蚀变和矿化分带, 该分带模式在空间上常呈同心圈层结构. 对不同蚀变带元素变化规律和迁移机制进行深入研究, 将有利于增进对整个斑岩体系演化过程的认识. 本研究采用流动体系水-岩反应装置来模拟斑岩铜矿形成过程中含矿热液与围岩的相互作用, 研究元素迁移机制和蚀变分带形成的控制因素. 实验结果显示与较低温度相比, 450℃实验产物中元素含量变化更加显著, 这表明温度可能是影响水-岩体系内元素再分配的重要因素. 温度是造成围岩钾硅酸盐化蚀变和Ca淋滤、活化的关键因素, 而且高温下发生同等钠化蚀变需要更高的Na^+浓度. 温度也是控制体系中Ti、Sr、Pb置换进入硅酸盐矿物的重要因素. 从实验产物推断, 在斑岩成矿系统中, 中-基性火山围岩由中心向外围K、Ti含量应呈降低趋势, 而Ca、Zn和Mn含量增加, Na和Si在靠近高温蚀变带外围可能存在含量峰值或过渡区. 本研究为斑岩铜矿系统钾化带的产生、钠化普遍缺失、硬石膏共生等重要地质现象的形成机理提供了实验和理论证据.

关键词 斑岩铜矿, 水-岩作用, 流动体系, 元素迁移机制

1 引言

斑岩铜矿系统作为Cu、Mo、Au等金属的重要来源, 当前为全球提供了约75%的Cu、50%的Mo、20%的Au和绝大部分Re, 以及少量其他金属, 如Ag、Pb、Zn等(Sillitoe, 2010; Cooke等, 2014b). 绝大部分斑岩型矿床分布于汇聚型板块边缘之上的俯冲带, 其分布与高氧逸度的埃达克质岩浆作用有明显的亲缘性, 并与构造挤压环境密切相关(Sillitoe, 1972; Kerrich, 2000; Cooke等, 2005; 陈华勇和肖兵, 2014). 在汇聚板块边缘, 俯冲板片脱水形成的流体交代上覆地幔楔, 使其部分熔融形成高氧逸度富水岩浆(Ringwood, 1977; Ri-

中文引用格式: 李建平, 陈华勇, 苏龙, 肖兵, 王云峰. 2019. 斑岩型铜矿床高-中温蚀变过程实验研究及其地质意义. 中国科学: 地球科学, 49: 611–634, doi: 10.1360/N072018-00113
英文引用格式: Li J, Chen H, Su L, Xiao B, Wang Y. 2019. Experimental study of high to intermediate temperature alteration in porphyry copper systems and geological implications. Science China Earth Sciences, 62: 550–570, https://doi.org/10.1007/s11430-018-9295-1

© 2018 《中国科学》杂志社

chards和Kerrich, 2007; Richards, 2011; 孙卫东等, 2010), 之后经历MASH过程, 侵入地壳上部形成浅部岩浆房, 内部岩浆沿周围断裂系统上侵并且经过压力释放发生流体出溶, 形成富含金属元素的成矿热液(Hildreth和Moorbath, 1988; Harris等, 1990; Landtwing等, 2005), 热液中金属元素在有限空间内沉降导致斑岩型矿化. 含矿热液迁移过程中与围岩发生相互作用形成一系列的蚀变和矿化分带. 典型斑岩型矿床核部发育有钾化带, 外围被近乎同期形成的青磐岩化带所包裹, 稍晚期形成绢英岩化带、泥化带和高级泥化带叠加在早期蚀变之上(Lowell和Guilbert, 1970; Sillitoe, 2010). 钾化蚀变是斑岩铜矿最早的蚀变类型, 与高温岩浆热液直接相关, 其主要分布于致矿侵入体顶部和与侵入体接触的围岩之中, 早期的岩浆-热液转化阶段也是高温热液从硅酸盐岩浆中萃取成矿金属和含硫物质的重要过程. 全球许多大型斑岩型铜矿的成矿主体均位于钾化带内, 该带内主要蚀变矿物组合包括钾长石、黑云母、石英、硬石膏, 磁铁矿及一些铜铁硫化物组合(Sillitoe, 1973; Cooke等, 2014b). 因此, 研究斑岩铜矿不同温度蚀变带, 尤其是高中温蚀变带的形成机制、控制因素及元素行为, 对揭示成矿热液演化过程和矿化机制具有重要意义. 传统的研究方法是通过地质观察, 显微岩相学及流体包裹体测试, 结合同位素组成和相应的蚀变矿物组合, 从而确定成矿流体的一些物理化学性质, 并推测相应的蚀变和矿化条件, 如流体的来源、温度、fO_2、pH、盐度和主要组成等. 以上方法均是通过研究结果间接推断出成矿流体的演化, 但实际上斑岩铜矿的形成往往经历了多期次的岩浆热液叠加作用, 产生了大量的次生流体包裹体和复杂的蚀变矿物组合特征. 这些因素会对成矿流体演化、蚀变机制和控矿因素研究的准确性造成不容忽视的影响.

随着实验和分析测试水平的提高, 选用适当的地球化学模型进行实验研究, 已成为研究地质过程的一种可靠手段. 化学平衡理论为理解封闭体系内水-岩作用过程提供了理论基础, 应用该理论能解决封闭体系内平衡热力学及部分反应动力学问题(Helgeson, 1969; Ré等, 2014). 前人对封闭体系内矿物与热液的反应进行了大量的实验研究, 如300~400℃和200MPa温压条件下含K^+、Na^+、Ca^{2+}、Cl^-和长石、云母、黏土矿物的封闭体系内发生的碱交代、热液蚀变和细碧岩化作用(Winkler和Platen, 1961; Orville, 1962), 初步确定了体系内发生的主要化学反应和矿物相变条件. 还有在Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O体系内确定了热液蚀变、H^+交代机制和影响钾长石、钠长石发生相变的条件(Hemley, 1959; Hemley和Jones, 1964; Hemley等, 1980; Sverjensky等, 1991; Haselton等, 1995), 以及在400~750℃和40~80MPa条件下钾长石-云母-红柱石-石英-卤水封闭体系中, 确定了钾长石的稳定区间和发生相变的边界条件(Frank等, 1998; Frank和Vaccaro, 2012).

以上实验均是在简单封闭体系内完成, 主要研究体系内化学反应和相变过程的控制因素, 但没有考虑体系内流体组成在空间上的梯度效应. 而矿床的蚀变和矿化是多重因素耦合的复杂过程, 含矿流体并非在封闭空间内参与反应, 而是沿一定梯度方向进行迁移并伴随着体系内物质的交换, 成矿流体与围岩相互作用仅使局部范围达到平衡或亚平衡状态, 从而最终形成一系列不同特征的蚀变和矿化分带(Barnes, 1997). 而流动体系内的水-岩反应实验研究采用一组流体连续流经柱状岩石样品, 流体在可渗透岩石内以渗滤和扩散方式进行迁移并和岩石逐渐反应, 产生一系列具有空间维度特征的蚀变面(Reed, 1997). 因此, 在流动体系内进行的水-岩反应实验研究更加接近真实的地质过程. 流动体系模型最早是用于研究水-岩交代蚀变过程(Korzhinskii, 1959, 1970)及其造成的同位素组成分带现象(Bickle和Baker, 1990; Ferry和Dipple, 1991, 1992). 其他应用如利用流动水-岩体系模拟锡的萃取实验表明, 由于流动体系内矿物发生反复溶解和沉淀过程, 使得产物中锡品位比封闭体系产物高一个数量级(Heinrich, 1990), 其结果更加符合实际情况. 流动水-岩反应体系的应用还包括对沉积岩赋存铜矿成矿机制(Merino等, 1986)、岩浆热液交代型矿床的形成过程(Holyland, 1987)和地下水淋滤导致斑岩型铜矿的表生富集过程(Ague和Brimhall, 1989)进行研究, 以及低温条件下玄武岩与富CO_2卤水反应过程的实验研究等(Rogers等, 2006; Luhmann等, 2017). 本实验参照典型斑岩铜矿成矿前高温(钾化)蚀变带内单个流体包裹体LA-ICP-MS分析结果来配置成矿流体(Halter等, 2002; Rusk等, 2004, 2008; Heinrich, 2005; Landtwing等, 2005, 2010), 在流动水-岩反应装置内与斑岩矿区常见的玄武安山质火山围岩反应, 反演斑岩铜矿形成

过程中成矿热液与围岩的交代作用，来研究斑岩铜矿蚀变特征及元素迁移机制并探讨其地质指示意义.

2　样品和实验方法

2.1　岩石样品

本次实验的岩石样品采自新疆东天山土屋-延东斑岩铜矿区外围企鹅山群火山岩地层(土屋-延东斑岩铜矿的主要围岩)，为玄武安山质火山岩，属于斑岩铜矿典型的火山围岩. 岩石手标本呈灰黑色，斑状结构，块状构造，斑晶以斜长石(约占65vol.%)、单斜辉石(10vol.%)、斜方辉石(5vol.%)为主，基质(20vol.%)呈隐晶质和玻璃质(图1a和1b). 部分斜长石局部发生弱的绢云母和黏土化，且有少量绿帘石分布，进行实验所挑选的样品尽量避开蚀变较强部位和后期次生细脉, 选取相对较新鲜的部分. 将挑选的岩石样品除去表层后在无污染环境下破碎成粒径约为1cm的颗粒，将破碎的岩石颗粒在0.1mol L^{-1}的稀盐酸中浸泡24h以除去样品中杂质和次生组分，之后用去离子水反复冲洗至中性并烘干. 选取50g处理好的岩石样品颗粒，粉碎至200目以下进行全岩组分分析, 其余样品颗粒破碎至40~60目混合均匀后进行物理实验, 将样品颗粒破碎是保证初始样品的均一性和尽可能提高实验过程中水-岩反应速率.

2.2　初始流体

由于新疆土屋-延东铜矿属于古生代斑岩铜矿，受后期热液影响明显，成矿流体具有多期特征(Xiao等, 2015; 王云峰等, 2016)，且缺乏精确的单个包裹体成分研究工作. 本次实验初始流体盐度和实验温度范围参考典型斑岩铜矿流体包裹体研究结果(Roedder, 1971; Nash, 1976; Heinrich, 2005)，如Nash(1976)对美国37个斑岩铜矿床进行了流体包裹体岩相学研究，并根据不同矿床流体包裹体的物理化学特性及在矿床中的空间分布特征，将流体包裹体按盐度和均一温度主要分为高温高盐度和中-低温低盐度两大类型，而Heinrich(2005)也将斑岩铜矿体系中流体包裹体根据均一温度和盐度划分为两大类型. 两者划分的两种流体包裹体类型的温度和盐度范围总体较为接近，其中一组包裹体盐度和温度范围为2~20wt.%($NaCl_{eq}$)和200~450℃；另一组包裹体盐度和温度范围为27~80wt.%($NaCl_{eq}$)和250~750℃，实验设置的温度和实验初始流体的总盐度均处在以上研究结果的范围之内.

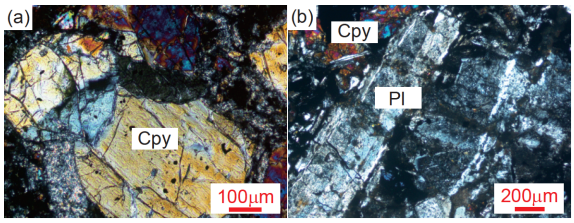

图 1　(网络版彩图)原始岩石样品显微镜下照片

岩石呈斑状结构, 斑晶主要为斜长石并含有少量单斜辉石. (a) 单斜辉石; (b) 斜长石

实验初始流体中主要组分类型和含量根据全球典型斑岩铜矿成矿前高温蚀变带内的单个流体包裹体LA-ICP-MS分析结果进行配置，本文主要参照了Butte斑岩Cu-Mo矿床内早期未矿化石英脉内流体包裹体组成(Rusk等, 2004, 2008)，以及Bingham斑岩Cu-Mo-Au矿床矿化前早期石英脉内流体包裹体组成(Landtwing等, 2005, 2010). 以上两类流体包裹体组成可以近似代表岩浆出溶的原始成矿流体成分，均显示了以Na^+、K^+、Cu^{2+}为主要阳离子的成矿流体组成，此外Fe^{2+}、Ca^{2+}也是斑岩成矿流体较为重要的组成. 本次实验配置的流体只关注了部分最为重要的元素和一些特征指示性元素，所以实验流体只是对实际成矿热液的一种近似模拟. 虽然实际成矿流体中也有较高含量的Ca^{2+}和Fe^{2+}，但室温条件下在实验流体中添加大量的Ca^{2+}和Fe^{2+}存在较多技术问题. 首先$CaSO_4$在室温下溶解度很低, 由于初始流体中含有较高浓度的SO_4^{2-}, 加入Ca^{2+}会导致形成大量的$CaSO_4$沉淀并造成初始溶液内硫含量显著降低. 其次初始溶液中如果加入大量Fe^{2+}, 由于实验周期较长，储存容器内溶液中的Fe^{2+}不稳定易发生水解. 对Bingham矿床内液相流体包裹体LA-ICP-MS分析结果显示，Mg是除Na、K、Ca之外一种含量相对较高的碱土金属，因此在实验流体还中添加了Mg^{2+}. 前人研究结果显示Ti^{4+}、Sr^{2+}、Pb^{2+}元素在斑岩系统特定矿物内可作为指示元素，离矿体距离的不同其含量具有很好的变化规律，在确定热液中心过程中具有很好的勘查指示作用(Cooke等, 2014a, 2017; Wilkinson等, 2015). Ti^{4+}、Sr^{2+}、Pb^{2+}虽在成矿流体中含量较低，但是在本次实验流体中加入以上三种元素作为指示元素，来揭示岩浆热液和火山围岩间这些特

征元素的迁移倾向性，并根据围岩中其含量的变化趋势提供初步的勘查指标. 因此, 实验配置流体内主要阳离子包括Na^+、K^+、Cu^{2+}、Mg^{2+}及微量的Ti^{4+}、Sr^{2+}、Pb^{2+}，主要阴离子为Cl^-和SO_4^{2-}及微量NO_3^-(表1). 其中在初始流体中加入相等微量的$Sr(NO_3)_2$和$Pb(NO_3)_2$, 由于加入实验流体的Sr^{2+}，Pb^{2+}随后会形成难溶电解质，根据室温下对应的溶度积常数计算两者的浓度, 分别介于1.0×10^{-6}~1.88×10^{-6}mol L^{-1}和4.7×10^{-8}~9.4×10^{-8}mol L^{-1}范围内. 本次实验流体采用优级纯化学试剂和去离子水配置，配置溶液前向去离子水中通N_2三小时以排除其中空气.

2.3 水-岩反应模拟装置及实验步骤

水-岩反应实验研究的应用主要包括封闭静态体系模拟和开放流动体系模拟，封闭体系实验主要是进行平衡热力学和反应动力学研究，来确定水岩体系内发生的主要化学反应和矿物相稳定存在的边界条件, 以及反应速率和机制问题(Brimhall, 1977; Bird, 1984; Hutcheon等, 1993)，但封闭体系实验不能指示物理化学反应和产物组成在三维空间内沿某一梯度方向上的变化特征. 此外, 封闭体系实验过程中如果设置过高的水/岩比值也可能与实际的地质事实不相符，如模拟地壳深部环境的水-岩反应, 在深部岩石孔隙率一般小于10%, 因此水-岩比值较小(Heinrich等, 1996). 而流动体系内进行水-岩反应实验研究, 考虑了流体的流动方向和流体组分在空间上的梯度效应. 流体以渗滤和扩散的方式在围岩中迁移并沿流向产生一系列的蚀变面, 通过对这些蚀变面进行岩相学和化学组成分析，能更好的揭示整个水-岩作用的演化过程以及蚀变产物在空间上的变化特征(Carmichael, 1987; Lasaga和Rye, 1993)，因此流动体系实验研究更加符合实际的地质过程.

本次实验研究在中国科学院油气资源研究重点实验室进行，利用流动式高温高压水-岩作用模拟仪(图2a)完成. 该装置属于半开放流动体系，主要由高温高压反应系统、反应流体自动收集和充填系统、实验参数自动检测及辅助系统三部分组成. 模拟仪主体包括: 高温高压反应釜(图2b)，加热仓、静岩压力控制系统、流体压力控制系统和反应流体产物收集装置. 该模拟仪加热温度范围为50~650℃，静岩压力范围为0~280MPa, 流体压力范围为0~150MPa. 实验温度、静岩压力和流体压力的误差范围分别为±1℃、±1MPa和±0.5MPa. 实验岩石样品填充在反应釜样品仓内, 样品仓内径2.5cm，总长14cm，样品仓最大容样量约150g, 充填一定量样品后仓内剩余空间用合金垫块补齐. 样品仓两端与釜体密封配件相连接，釜体一侧承受地层压力并通过压力杆直接作用于仓内样品，另一侧承受主压力来均衡地层压力. 釜体两端的密封装置(图2c)同时受到静岩压力和主压力的作用且在高温条件下铜环发生塑性变形, 以达到密封整个反应釜体的目的. 釜体两端与外部耐腐蚀合金导管相连，导管两侧分别连接电磁阀和压力传感器来控制反应釜内流体的补充和排放.

本次实验共设置的两个温度点，分别是450和350℃，处于斑岩铜矿系统蚀变带形成温度范围内. 两个温度点对应的静岩压力和流体压力分别为110、80 MPa和45、35MPa. 根据地壳均衡模型并假设上地壳平均密度为2.75g cm^{-3}(Airy, 1855; 杜建国, 2010)，实验静岩压力所对应的地层埋藏深度分别为4和3km，而斑岩铜矿形成于地壳浅部，深度一般小于5km(Sillitoe, 2010)，因此实验设置的静岩压力值符合典型斑岩铜矿系统发育的深度范围. 其中静岩压力直接作用于岩石样品，代表了上覆地层对蚀变深度范围内围岩的压实作用. 反应釜内的实验流体主要充填在岩石样品裂隙内，流体压力是以实验流体力为介质同时作用于反应釜内围岩及裂隙内的流体本身，设置的流体压力大于对应深度的静水压力值且基本符合典型斑岩铜矿成矿流体压力范畴(Seedorff等, 2005; 张德会等, 2011). 因此

表 1　实验初始流体主要组成

实验温度	流体总量(mL)	Na^+ (mol L^{-1})	K^+ (mol L^{-1})	Cu^{2+} (mol L^{-1})	Mg^{2+} (mol L^{-1})	Ti^{4+} (mol L^{-1})	Cl^- (mol L^{-1})	SO_4^{2-} (mol L^{-1})
450℃	500	1.24	0.48	0.06	0.11	0.003	1.72	0.17
350℃	500	0.62	0.24	0.03	0.05	0.003	0.86	0.08

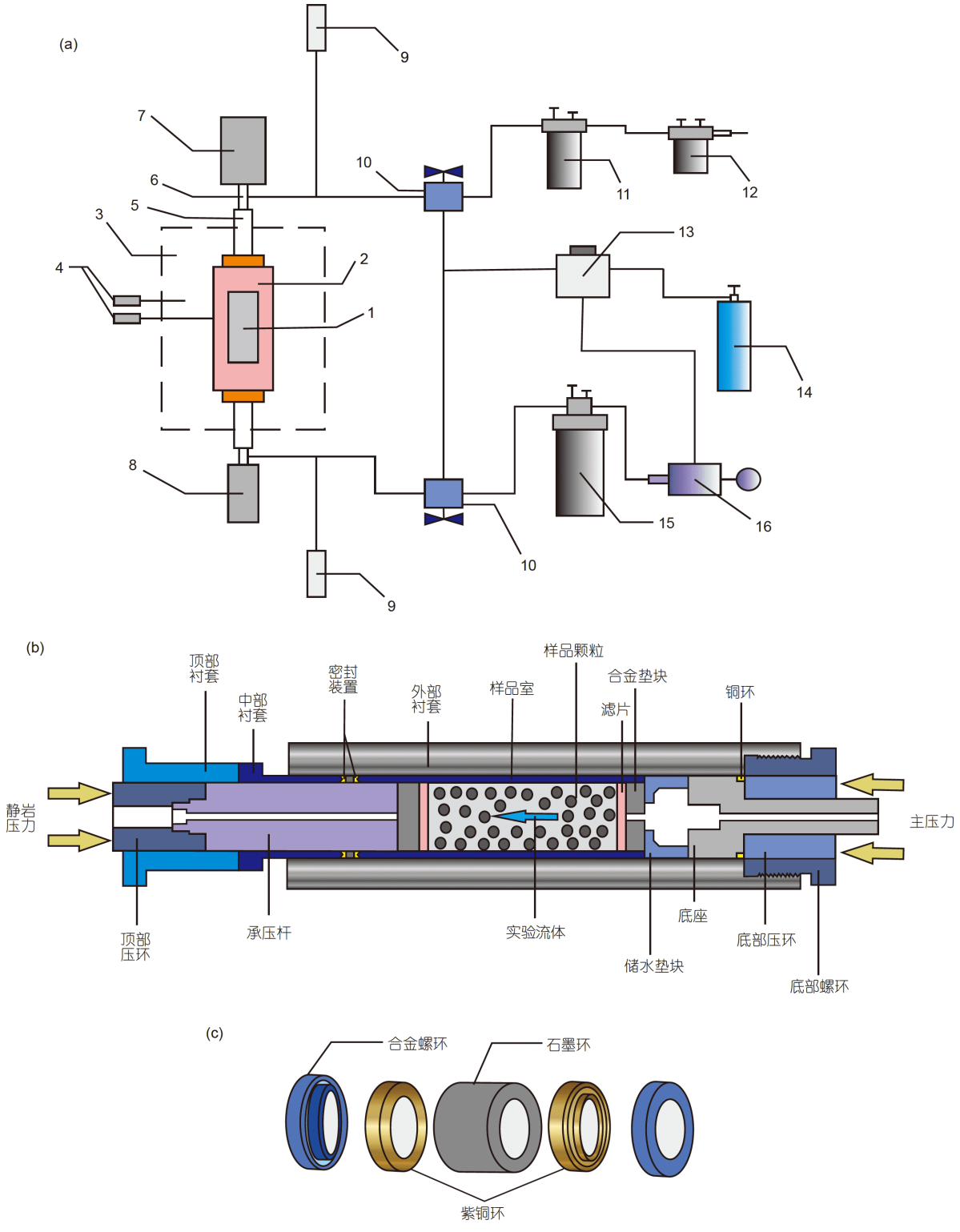

图 2　(网络版彩图)流动式高温高压水-岩反应模拟仪(a)、反应釜(b)、密封装置(c)示意图

1, 代表样品仓; 2, 反应釜; 3, 加热炉; 4, 温度传感器; 5, 压杆护套; 6, 压杆; 7, 地层压力泵; 8, 主压力泵; 9, 压力传感器; 10, 电磁阀; 11, 气液分离器(含冷阱); 12, 气体收集器; 13, 空气压缩机; 14, 氮气; 15 实验流体; 16, 高压泵

实验过程中围岩主要承受来自上方的静岩压力和周围的流体压力，符合斑岩成矿系统内有裂隙和网脉发育围岩的实际受力情况.

实验前在反应釜内充填好岩石样品，设置地层压力和主压力来密封整个反应釜体，之后对整套装置进行抽真空和检查气密性. 实验开始后运行设置好的实验程序并打开加热装置，系统自动升温，升温速率为10℃ min^{-1}，距离目标温度相差50℃时升温速率降至2℃ min^{-1}，直到升至目标温度. 实验达到目标温度后，在高压泵上设置流体压力值和压力阈值(阈值为±0.5MPa), 实验流体经导管恒流注入反应釜内, 当反应釜内流体压力超过阈值范围时，出口侧电磁阀打开释放微量流体使釜内压力降低到目标值，以保证实验过程中釜内流体压力维持在目标值. 实验过程中流体流动方式可视为间接性恒流模式，由反应釜排出的实验流体流入含冷阱集液器内，每24h收集一次冷阱内实验流体. 实验过程中目标温度、升温速率、静岩压力、主压力、流体压力均可以通过自动控制系统进行控制, 并由计算机自动监控和记录具体参数值. 待某一温度点实验结束后，将反应釜迅速冷却至室温后取出柱状岩石样品，并标注流体流动方向以备进一步的分析测试, 实验条件及具体参数如表2所示.

实验后的柱状岩芯样品(图3a和3c)沿流体流动方向进行分段处理，其中将450℃产物分为三段(图3b), 350℃产物分为两段(图3d). 将分段后的样品沿流向均匀分为两部分，将其中一半样品粉碎成粒状后用去离子水冲洗干净、离心并烘干，之后用玛瑙研钵磨制成200目以下岩石粉末进行全岩化学组成分析；另一半样品进行固化处理，切割后磨制成光薄片、探针片进行显微岩相学观察及单矿物电子探针分析，以上样品处理过程均在无污染环境下进行.

2.4 主-微量元素及电子探针分析

全岩主量元素分析在澳实矿物实验室(广州)完成, 选用的仪器为ME-XRF26d型X射线荧光光谱仪(XRF), 样品的含量由36种包含硅酸盐样品范围的参考标准物质双变量拟合曲线确定，分析精度优于1%. 微量元素在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进行, 选用仪器为Thermo iCAP QC型质谱仪，其中稀土元素分析精度优于3%，其余微量元素分析精度优于5%, 具体实验流程和测试方法参考刘颖等(1996).

电子探针分析在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室JEOL JXA-8230型电子探针仪上完成, 加速电压为15kV, 测试电流为20nA, 束斑直径1μm，采用天然样品作为标样，分析误差小于0.01%.

3 实验结果

3.1 岩石产物元素含量特征

将实验产物主要氧化物组成去烧失量进行TAS投图(图4)，结果显示350℃实验产物岩性基本不变, 450℃实验产物岩性由玄武粗安岩向响岩质碱玄岩过渡, 岩性变化为热液蚀变导致. 全碱含量表明, 反应后岩石中全碱含量增加且450℃实验产物增量明显大于350℃实验产物. K_2O/Na_2O比值也有所变化, 原始样品该值为1.24，450℃实验产物该值介于1.43~1.72，明显增高；而350℃实验产物该值介于1.21~1.22，呈微弱降低. 靠近流体中心(流体入口处), 350℃实验产物中SiO_2含量降低不明显, 而450℃实验产物中SiO_2含量有明显的降低.

微量元素蛛网图解(图5a)显示实验产物与原岩分配模式较为接近，均显示岛弧火山岩的地球化学特征，富集大离子亲石元素Rb、Ba、K、Sr，亏损高场强元素Th、Nb、Ta、Zr、Hf、Ti. 实验产物稀土元素配分图解均显示右倾型(图5b), 轻稀土轻微富集, 重稀土相对亏损. 350℃实验产物稀土元素含量接近原岩稀土含

表 2 实验温压条件及其他参数

实验序号	实验温度(℃)	静岩压力(MPa)	流体压力(MPa)	样品重量(g)	样品粒径(目)	流体盐度 wt.%($NaCl_{eq}$)	反应时长(h)	流体收集频率(h/次)	单次收集量(mL)
01	450	110	45	70.0	40~60	12.8	385	24	约28
02	350	80	35	36.5	40~60	6.9	410	24	约15

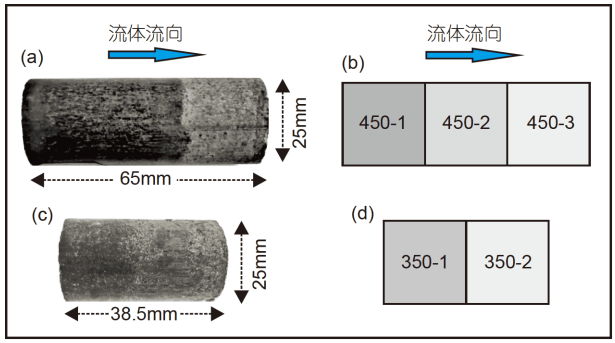

图 3　(网络版彩图)实验产物实物图((a), (c))和分段测试((b), (d))示意图

(a), (b) 450℃产物; (c), (d) 350℃产物

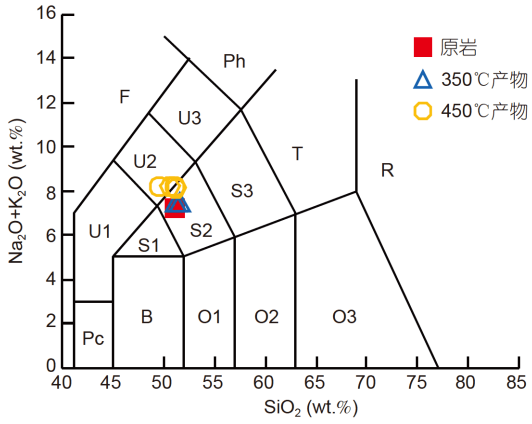

图 4　(网络版彩图)原始岩石样品及实验产物TAS图解

B, 玄武岩; O1, 玄武安山岩; O2, 安山岩; O3, 英安岩; R, 流纹岩; S1, 粗面玄武岩; S2, 玄武粗安岩; S3, 粗面安山岩; T, 粗面岩和粗面英安岩; Pc, 苦橄岩; U1, 碧玄岩和碱玄岩; U2, 响岩质碱玄岩; U3, 碱玄质响岩; Ph, 响岩; F, 似长石岩

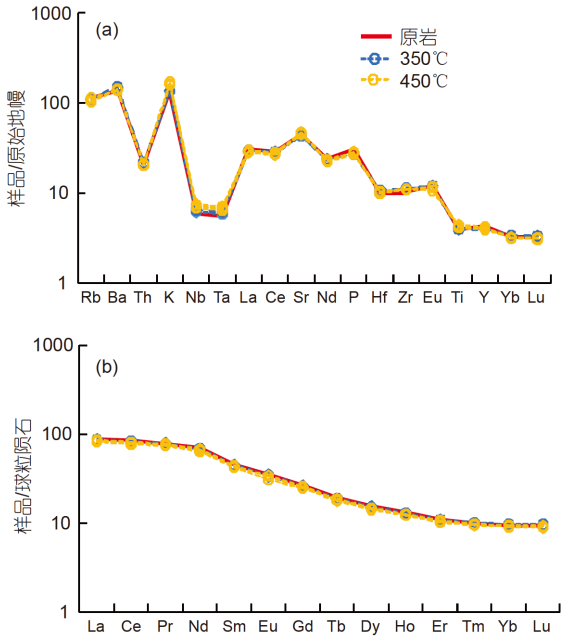

图 5　(网络版彩图)原始岩石样品及实验产物原始地幔标准化蛛网图(a)和球粒陨石标准化稀土配分图(b)

微量元素标准化数据引自Sun和McDonough(1989)

量, 450℃实验产物稀土含量低于原岩和350℃实验产物. 原岩、350℃和450℃实验产物中总稀土含量依次降低, ∑REE平均值依次为136、132和129ppm (1ppm=1mg L^{-1}). 原始岩石样品及实验产物化学组成如表3所示.

3.2　岩石产物元素空间分布特征

实验产物主量元素分析结果显示, 同一实验条件下岩石样品与流体反应, 岩石中不同元素相对含量具有不同的变化趋势, 显示出这些元素在水-岩体系中具有不同的迁移倾向性. 而不同实验条件下, 同一元素含量的变化范围也有明显的差异, 如450℃实验产物中元素含量变化幅度均大于350℃实验产物, 表明温度是水-岩体系中元素再分配的重要控制因素. 不同温度条件下, 实验产物中CaO和MgO均被淋滤(图6c和6d), 但同一条件下这两种组分的空间分布不同, 沿流体流向CaO淋滤程度逐渐变弱, MgO淋滤程度逐渐变强. 与之相反, 实验产物中K_2O和TiO_2含量均增加(图6a和6f), 且450℃实验产物增幅更为明显, 沿流体流向两者增加的幅度逐渐减弱. Na_2O含量在350℃实验产物中呈增加趋势, 在450℃实验产物中沿流体流向先发生淋滤, 之后含量有所升高(图6b). 沿流体流向, 不同温度实验产物中SiO_2均呈现先淋滤后增加的变化趋势(图6e), 两者区别是远离流体中心(靠近流体出口), 350℃实验产物中SiO_2含量增加明显, 而450℃实验产物中SiO_2含量增加微弱. 450℃实验产物中除MgO外, 其余主量元素含量变化均在450-1处(靠近流体入口)达到峰值, 350℃实验产物中该现象不明显.

实验产物微量元素分析结果显示, 受流体作用影响较为显著的微量元素有Cu、Zn、Mn、Sr、Pb和S, 且不同温度条件下以上元素含量的变化具有较大差异. 450℃实验产物中, 以上元素含量的变化均强于350℃实验产物, 这表明高温条件下受流体作用, 导致岩石样品中这些元素发生强烈的亏损或富集. 实验产

表 3　原始岩石样品及实验产物主量和微量元素组成

主量元素(wt.%)	原始样品	350-1	350-2	450-1	450-2	450-3
Al_2O_3	17.34	17.51	17.70	17.20	17.48	17.52
BaO	0.10	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12
CaO	6.25	5.66	5.71	5.00	5.54	5.68
TFe_2O_3	9.20	9.20	9.17	10.64	9.17	9.01
K_2O	3.92	3.96	4.01	5.05	4.77	4.67
MgO	5.88	5.50	5.48	5.46	5.35	5.34
MnO	0.14	0.13	0.13	0.10	0.11	0.11
Na_2O	3.15	3.28	3.30	2.93	3.27	3.26
P_2O_5	0.48	0.43	0.42	0.42	0.44	0.44
SiO_2	49.85	49.37	50.28	48.26	49.95	49.87
SO_3	0.02	0.11	0.05	0.95	0.39	0.16
SrO	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11
TiO_2	1.14	1.15	1.15	1.27	1.21	1.20
LOI	2.71	2.93	2.63	3.02	2.56	2.41
总量	100.29	99.44	100.25	100.52	100.47	99.90
微量元素(ppm)	原始样品	350-1	350-2	450-1	450-2	450-3
Rb	72.70	69.08	71.06	72.20	67.24	65.75
Ba	970.40	1017.40	1065.10	965.90	990.10	982.40
Th	1.74	1.82	1.85	1.76	1.77	1.73
Nb	4.14	4.38	4.61	4.44	4.68	4.93
Ta	0.23	0.24	0.25	0.24	0.26	0.27
Sr	940.50	903.70	930.90	967.50	949.60	991.20
Hf	3.07	3.15	3.32	3.18	3.22	3.08
Zr	114.60	124.50	126.60	124.60	122.50	121.80
U	0.58	0.58	0.62	0.56	0.57	0.56
Y	19.48	18.08	18.43	19.03	17.90	18.47
Cu	70.72	368.40	180.20	1846.60	750.60	560.50
Mn	1063.40	976.10	988.30	797.30	816.70	815.30
Zn	105.00	93.03	99.00	77.79	78.94	72.24
Sr	940.50	903.70	930.90	967.50	949.60	991.20
Pb	7.88	8.25	7.84	20.92	32.44	25.60
La	20.86	20.09	20.68	19.47	20.39	20.16
Ce	51.48	49.15	50.71	47.30	49.24	49.57
Pr	7.43	7.19	7.48	7.06	7.35	7.23
Nd	32.75	30.91	32.00	30.03	31.52	31.03
Sm	6.93	6.66	6.85	6.46	6.67	6.65
Eu	2.02	1.94	2.01	1.79	1.95	1.95
Gd	5.46	5.18	5.37	5.03	5.26	5.15
Tb	0.73	0.69	0.71	0.67	0.69	0.69
Dy	3.89	3.69	3.87	3.60	3.74	3.66
Ho	0.74	0.71	0.73	0.69	0.70	0.71
Er	1.82	1.73	1.80	1.68	1.75	1.74
Tm	0.26	0.25	0.26	0.24	0.25	0.25
Yb	1.59	1.57	1.65	1.54	1.57	1.58
Lu	0.23	0.24	0.25	0.23	0.23	0.23
∑REE	136.18	130.00	134.35	125.78	131.31	130.58
La/Yb	13.09	12.76	12.53	12.63	12.98	12.77
δEu	0.97	0.97	0.98	0.93	0.97	0.98

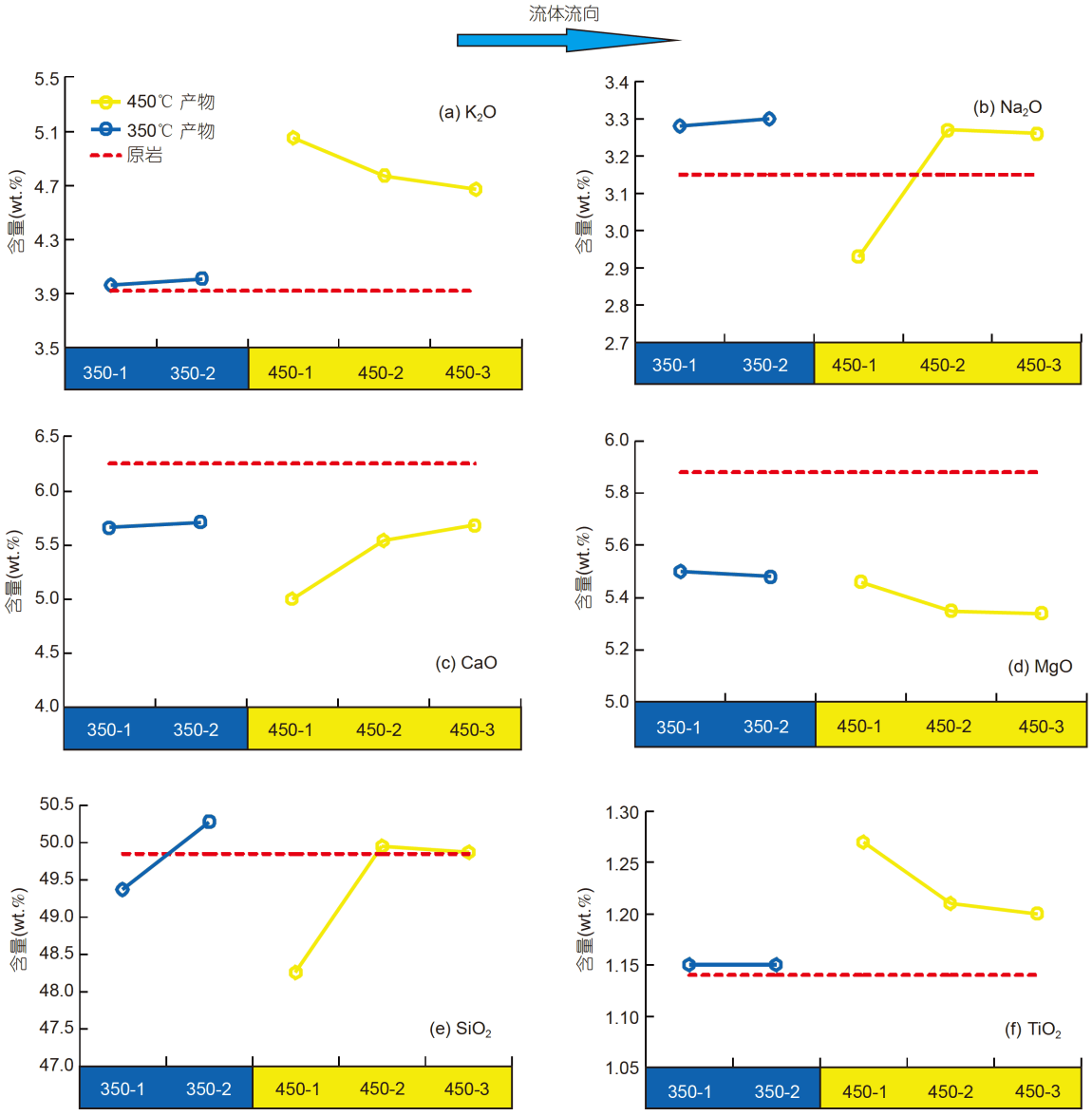

图 6　(网络版彩图)实验产物主量元素含量沿流向变化特征

物中Cu和S的含量均明显增加且在流体入口处达到峰值(图7a和7b), 沿流体流向两者含量呈快速降低趋势, 450℃实验产物中这种变化趋势强于350℃实验产物. 实验产物中Mn和Zn均发生淋滤(图7c和7d), 且450℃实验产物淋滤强于350℃产物. 沿流体流向, Mn淋滤程度的变化不明显, 而Zn具有不同的变化趋势, 450℃条件下沿流向淋滤变强, 350℃条件下沿流向淋滤变弱. 450℃实验产物中Sr发生轻微富集(图7e), 而350℃实验产物中Sr发生轻微的淋滤. Pb含量在450℃实验产物中含量增加且沿流向具有先增加后减少的变化趋势(图7f), 而在350℃实验产物中含量基本保持不变.

3.3　矿物电子探针分析结果

对原始岩石样品和实验产物中的单矿物, 如辉石、长石、绿帘石进行电子探针分析, 探针分析点从矿物边缘延伸到核部(图8). 分析结果显示, 原始样品中矿物从核部到边部成分均一, 组成基本不发生变化(图9a~f), 通过对比实验前后矿物边缘到核部成分的变化可以揭示实验过程中流体和围岩的交代作用.

实验产物中矿物组成发生明显的变化, 靠近矿物

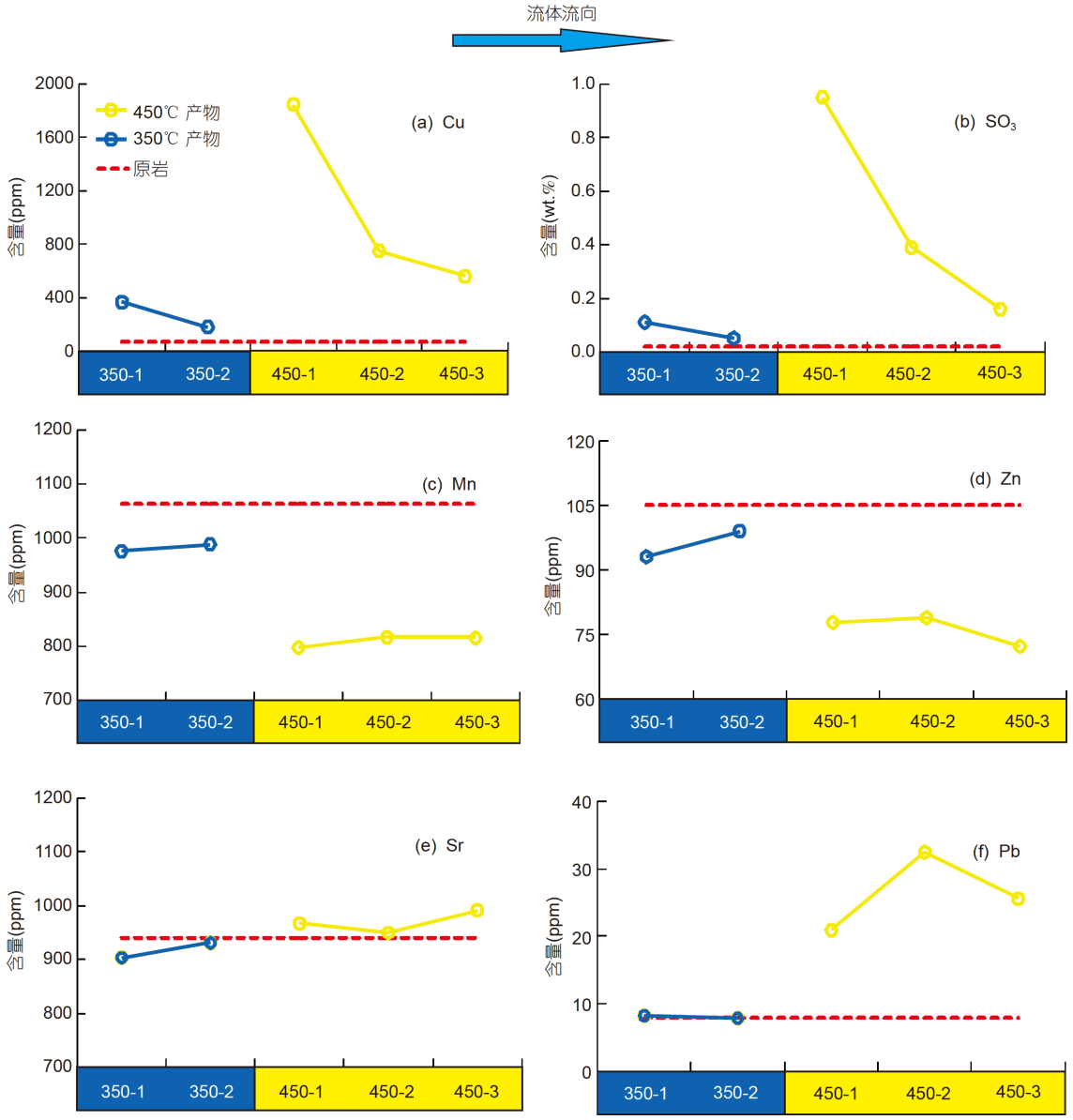

图 7　(网络版彩图)实验产物微量元素含量沿流向变化特征

核部成分均一且保持稳定，边部成分变化明显且含水量增加. TiO_2含量变化表明，350℃实验产物中矿物边部变化微弱, 450℃实验产物辉石边部TiO_2含量具有较明显降低趋势，但长石和绿帘石边部TiO_2含量明显增加(图10a和10b). CaO含量变化表明，450和350℃实验产物中辉石和绿帘石边部CaO淋滤异常显著，倍长石边部CaO含量也有明显的降低，更长石由于本身CaO含量很低，因此其边部CaO含量降低微弱(图10c和10d).

K_2O和Na_2O含量变化表明, 350℃实验产物更长石边部K_2O含量降低, 绿帘石和辉石边部K_2O含量微弱增加; 450℃实验产物中K_2O含量在矿物边部均呈明显增加趋势(图11a和11b). 350和450℃实验产物中Na_2O含量在绿帘石边部呈微弱增加趋势，而在辉石和长石边部基本保持不变或微弱降低(图11c和11d). SiO_2和Al_2O_3含量变化表明，450℃实验产物中倍长石和绿帘石边部SiO_2、Al_2O_3含量均明显降低，更长石和辉石边部两者含量变化不明显(图12a和12b).

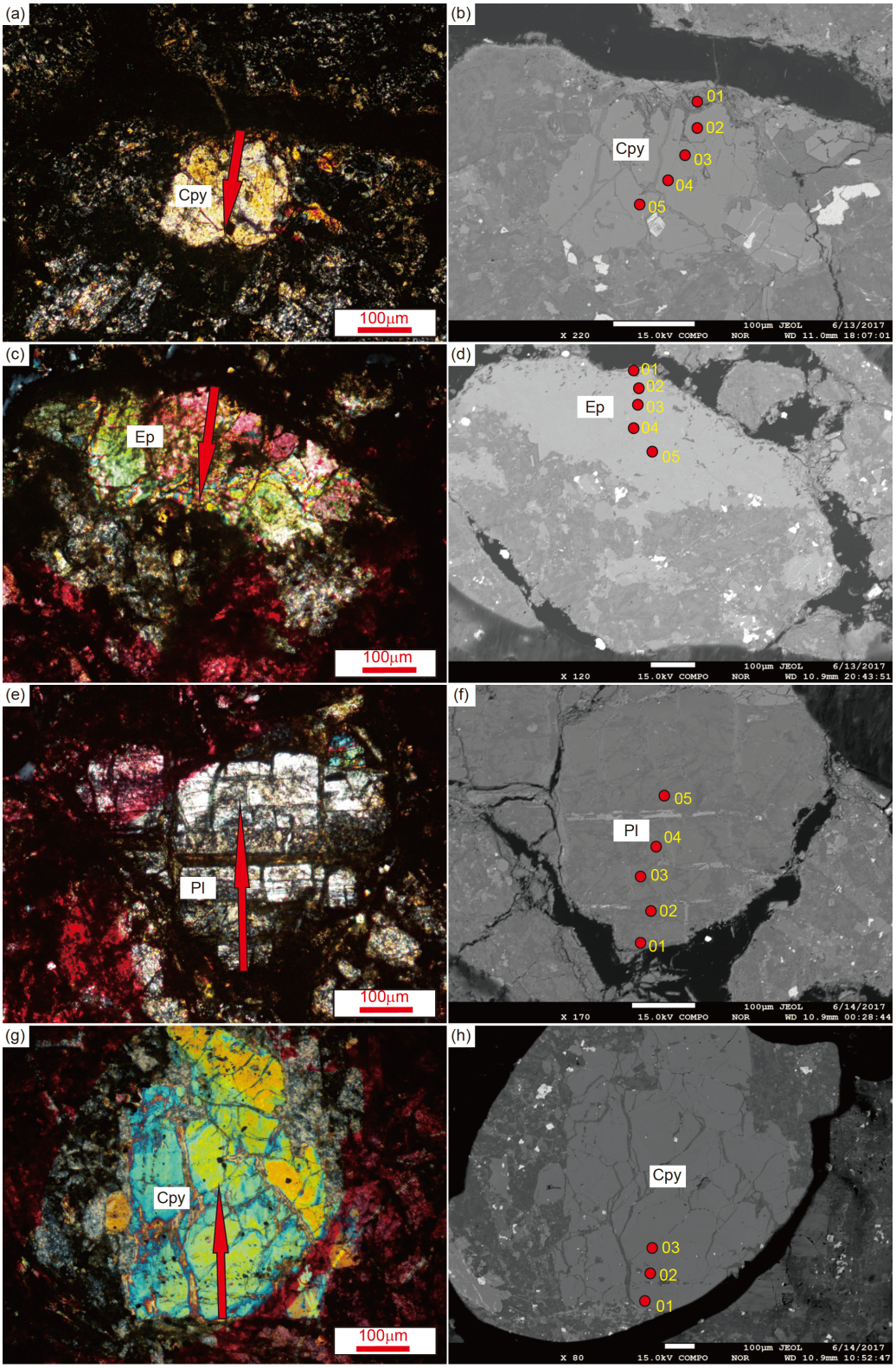

图 8　(网络版彩图)电子探针分析示意图(包括镜下照片和背散射图像)

(a)~(f) 实验产物: (a), (b), 辉石; (c), (d), 绿帘石; (e), (f), 倍长石; (g), (h), 原岩中辉石, 箭头方向指示探针分析点延伸方向, 红色点为分析点位置

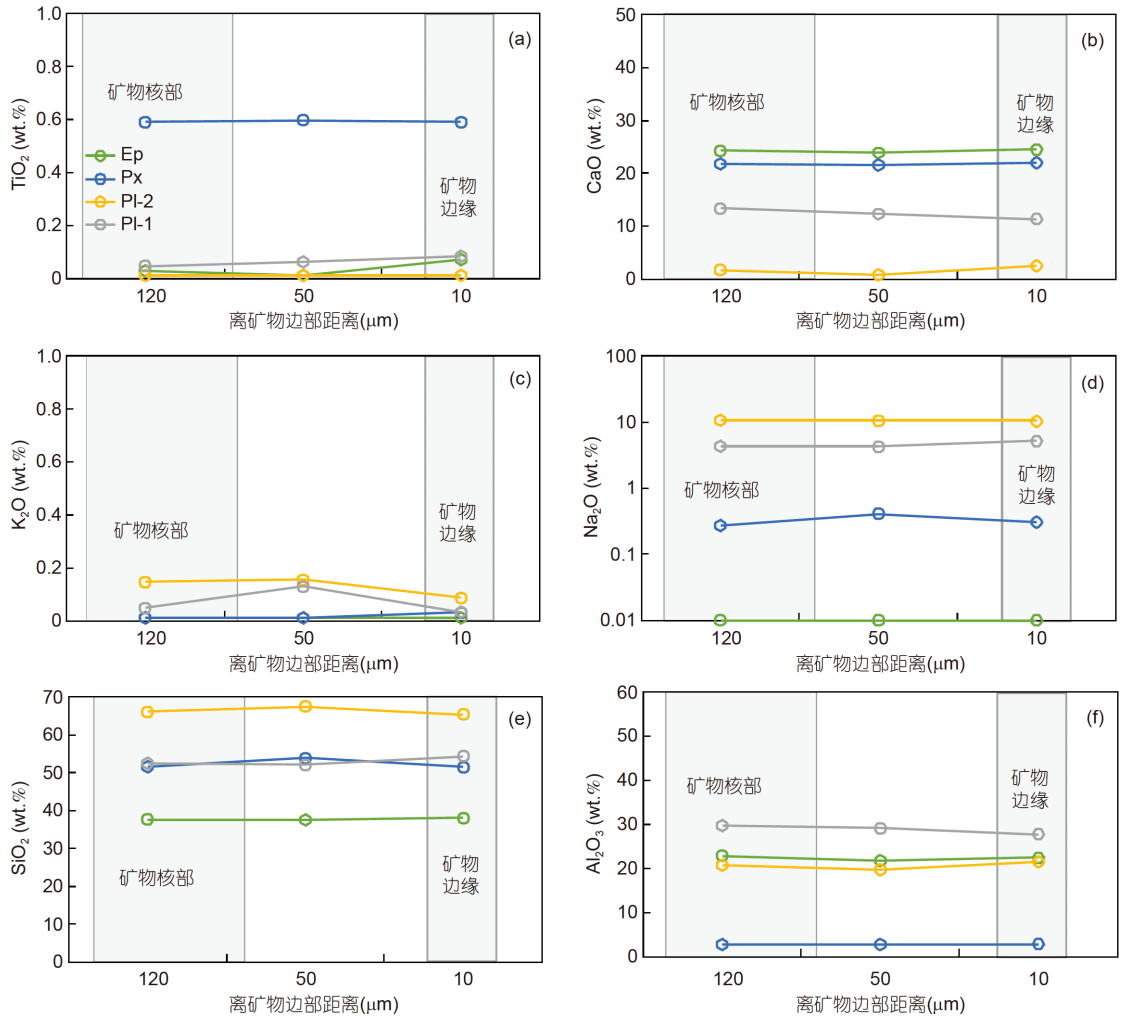

图 9　(网络版彩图)原始岩石样品中单矿物主要成分含量变化

Pl-1, 富Ca长石; Pl-2, 富Na长石; Px, 辉石; Ep, 绿帘石

4　讨论

4.1　实验体系内硅酸盐矿物蚀变机理探讨

全岩分析结果显示，实验产物中不同元素含量较原岩发生了明显的变化，电子探针分析结果也显示矿物边部化学组成有明显的改变，以上结果表明实验体系内矿物与流体发生了明显的交代反应导致岩石样品组成发生变化. 前人研究结果显示流体和岩石的交代反应主要由水-岩界面反应和质量迁移两大过程控制(张有学, 2010). 流体与硅酸盐矿物的交代反应属于界面反应控制的过程，具体包括矿物表面H^+吸附、离子交换和金属离子解吸三个方面，离子置换主要受晶体内元素化学键类型、H^+浓度和反应活化能的影响(Murphy等, 1989; 谭凯旋等, 1994; Schott等, 2009). 硅酸盐矿物内不同元素形成的化学键具有不同键能，因此打开不同化学键的难易程度不同，导致矿物内元素的非一致性溶解(王玉荣等, 2000; Schott等, 2009).

前人实验研究表明，发生在流体和矿物相界面的反应主要是流体内的H^+或其他离子与硅酸盐中阳离子逐渐发生置换反应，并最终导致硅酸盐格架发生改变和破坏的一系列过程(Oelkers等, 1994). 通过对玄武质玻璃、钾长石、钠长石和辉石的溶解实验研究证明，流体对硅酸盐的交代淋滤过程主要涉及三个阶段(Gautier等, 1994; Oelkers, 2001; Gislason和Oelkers, 2003): (1) 首先在水-岩界面，+1价和+2价金属元素和流体内H^+发生替换导致这部分金属离子发生淋滤; (2)

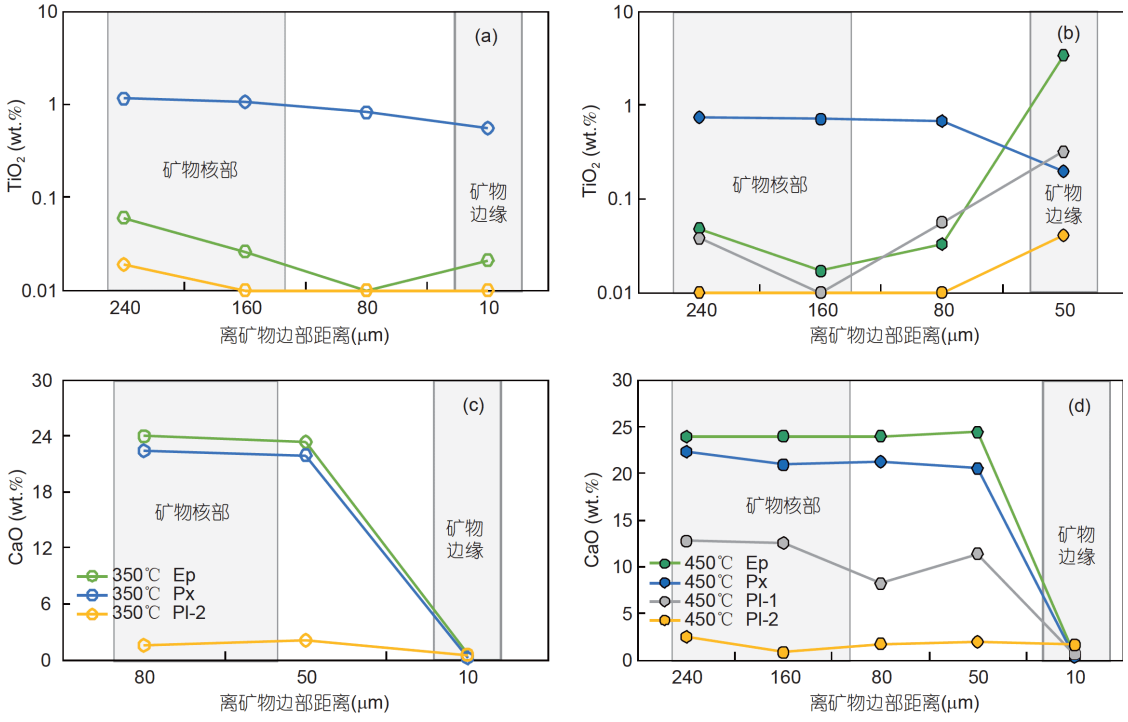

图 10　**(网络版彩图)350℃实验产物((a), (c))和450℃实验产物((b), (d))中单矿物TiO_2和CaO含量变化**

Pl-1, 倍长石; Pl-2, 更长石; Px, 辉石; Ep, 绿帘石

其次是H^+替换结构Al使硅酸盐格架开始发生变化; (3)最后水分子吸附导致Si–O键断裂和Si释放, 硅酸盐结构发生破坏(若矿物相贫Al, 则直接发生水分子吸附导致Si–O键断裂和Si的释放).

硅酸盐中Si–O键更倾向于极性键性质, 在温度$T\geq300$℃时, 水的物化性质发生变化并且氢键网格的破坏会导致具极性键的物质易发生水化, Si–O键易被打开和发生Si淋滤(黄文斌等, 2011), 本次研究中全岩分析结果也显示实验产物中Si均发生了明显的淋滤, 且在较高温度条件下淋滤更强. 电子探针分析结果也显示450℃实验产物中倍长石和绿帘石边部Si和Al含量均降低, 核部到边部两者mol_{Si}/mol_{Al}比值均呈增加趋势, 分别从3.32升至32.54和2.83升至5.26, 这表明以上两种矿物边部Al和Si均发生淋滤且Al的淋滤更强(图13a和13b). 前人进行的玄武质玻璃和铝硅酸盐矿物在低温(低于100℃)酸性条件下的溶解实验显示, Al和Si的淋滤量具有很好的线性关系, 表明两种元素的释放紧密相关, 该过程可能的溶解机制是硅酸盐中首先Al发生淋滤导致最邻近的Si–O键断裂和Si的释放(Oelkers等, 1994; Oelkers和Schott, 2001), 而本次实验产物中的长石及绿帘石从核部到边部Al和Si含量变化并无明显的线性关系(图13a和13b), 表明本次实验体系硅酸盐内Al和Si的释放并非线性相关. 我们由此推测斑岩铜矿成矿体系中硅酸盐围岩的溶解可能是多因素控制的复杂过程, 影响因素除温度和pH外还可能受流体盐度和化学组成的控制.

结合前人研究的理论基础(Oelkers等, 1994; Oelkers和Schott, 2001; Gislason和Oelkers, 2003)及本次实验产物分析结果, 即以实验产物中元素含量的变化幅度为依据(如450℃实验产物中矿物边缘K含量增加显著, Ca淋滤明显, Si和Al含量也有一定的降低), 可以揭示本次实验体系中水-岩反应机制: 即流体中H^+和碱金属离子易进入矿物内部发生选择性置换, 首先是一价和二价阳离子更易被置换和淋滤(图14a), 其次是Si、Al的淋滤及硅酸盐矿物结构的变化(图14b), 其中Al和Si的淋滤没有明显的线性关系. 根据过渡态理论, 高温使得体系活化分子数提升, 导致矿物表面吸附的H^+与内部金属阳离子更易发生置换反应(Aagaard和Helgeson, 1982), 因此高温条件下反应更加强烈, 导致450℃实验产物中元素的富集和亏损程度相比于350℃实验

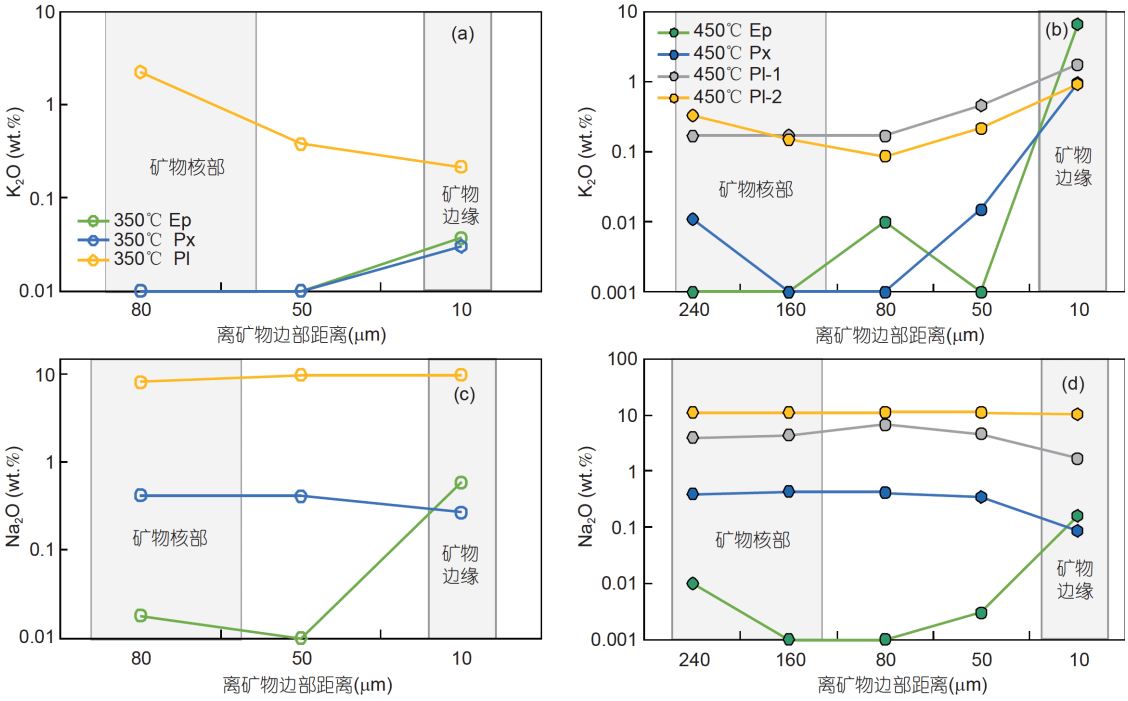

图 11　(网络版彩图)350℃实验产物((a), (c))和450℃实验产物((b), (d))中单矿物K_2O和Na_2O含量变化

Pl-1, 倍长石; Pl-2, 更长石; Px, 辉石; Ep, 绿帘石

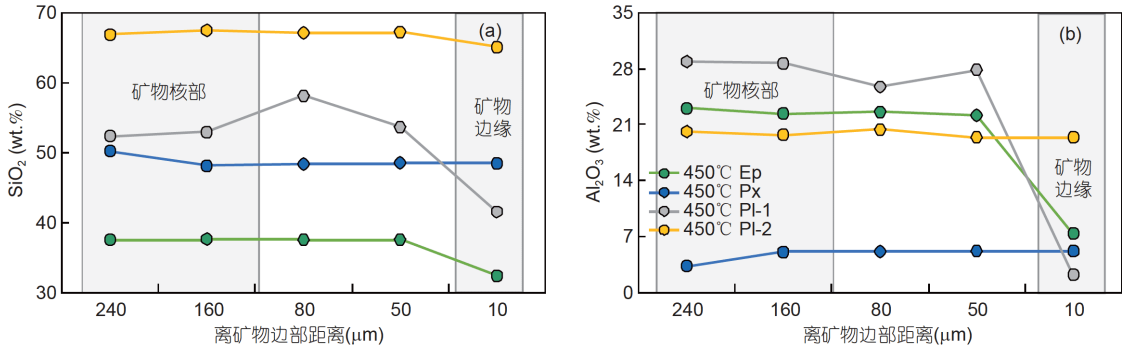

图 12　(网络版彩图)450℃实验产物中单矿物SiO_2(a)和Al_2O_3(b)含量变化

Pl-1, 倍长石; Pl-2, 更长石; Px, 辉石; Ep, 绿帘石

产物更为明显.

通过对比反应产物中元素含量相对于原始样品的变化幅度, 可以近似推断出热液体系内火山围岩和成矿流体反应过程中元素的迁移倾向性和活动性强弱, 具体计算方法是对实验产物中元素含量的变化沿流体流动方向进行积分并除以柱状产物的长度, 计算出产物中每种元素含量增减的幅度, 以此为依据来判断该种元素的迁移倾向性和活动性强弱顺序. 对于易发生淋滤的主量元素和微量元素, 根据实验产物中其含量降低幅度的大小, 淋滤能力由强到弱分别为Ca、Mg、Si、Al和Mn、Zn; 对于易进入硅酸盐矿物晶格的主量元素和微量元素, 根据实验产物中其含量增加幅度的大小, 其置换矿物内部元素能力由强到弱依次为, K、Na、Ti和Sr、Pb. 前人进行的封闭体系玄武岩-卤水(海水)实验研究结果显示, 岩石样品主要组成的变化也并非按化学计量数进行, 如固相中K 、Ca、Al和Si等主量元素发生非一致性淋滤现象, 其中+1价和+2价元素活动性较强且含量变化显著, 而Al和Si的

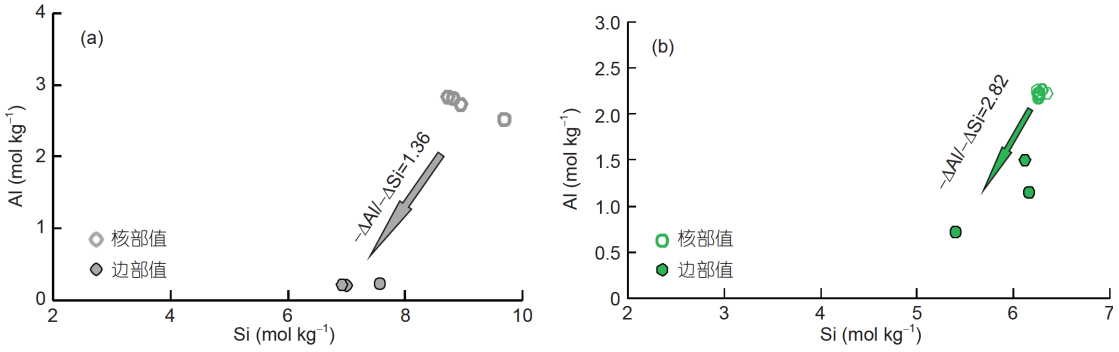

图 13　**450℃实验产物中倍长石(a)和绿帘石(b)核部及边部Si、Al含量变化**

−ΔSi和−ΔAl表示矿物边部淋滤量

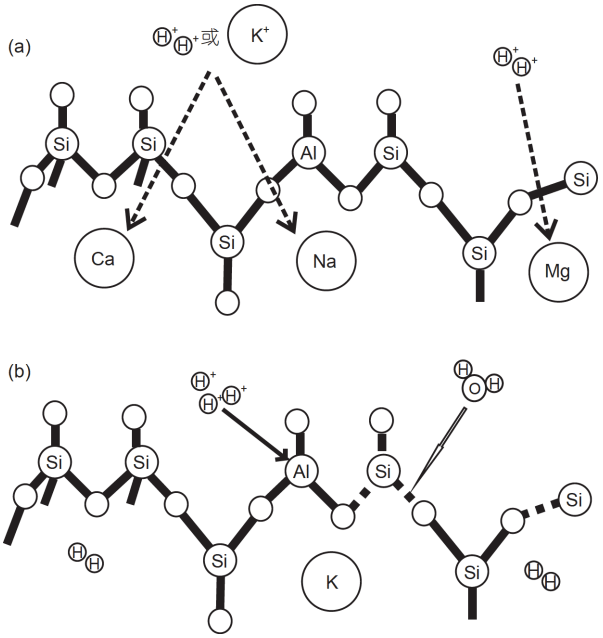

图 14　**实验体系水-岩交代反应过程示意图**

(a) H$^+$和K$^+$进入矿物晶格置换其他低价金属阳离子; (b) H$^+$置换Al及Si的释放. 修改自Oelkers和Schott(2001)

活动性较弱，但区别是固相中Ca、K、Si和Al发生淋滤而Na、Mg含量增加(Mottl和Holland, 1978, 党志和侯瑛, 1995; 刘玉山和张桂兰, 1996; 胡书敏等, 2010; Gudbrandsson等, 2011)，这与我们在流动体系中模拟斑岩系统内热液和中基性火山围岩作用的实验结果存在一定差异.

4.2　斑岩铜矿系统钾化与钠化蚀变机制

钾硅酸盐化带是斑岩铜矿床中普遍发育的高-中温蚀变带，钾化带内流体包裹体均一温度的范围介于250℃到≥600℃，但原生流体包裹体均一温度一般高于400℃(Sillitoe, 2010; Bondar等, 2014)，表明其是由高温岩浆热液交代侵入岩体顶部或临近围岩形成，一般位于斑岩铜矿系统的核部，不同岩石类型发育的钾化带矿物组合虽有差异，但主要矿物组合包括石英、钾长石、黑云母、硬石膏、磁铁矿和铜铁硫化物等(Sillitoe, 1973, 2010). 全球范围内许多大型斑岩铜矿的成矿主体均分布在钾化带内，如Bingham斑岩Cu-Au(Mo)矿床的Cu-Au矿化均与五种侵入体的钾硅酸盐化带密切相关，其中最主要的致矿岩体是早期石英二长斑岩侵入体，其含有最高品位的矿化和最显著的钾化蚀变特征, 两者具有紧密关系(Redmond等, 2004; Redmond和Einaudi, 2010; Landtwing等, 2010), 因此对斑岩系统高-中温蚀变特征及其在矿化过程中的作用进行实验研究具有重要意义. 针对斑岩铜矿高温蚀变带的形成机制, 前人在封闭水-岩体系内进行了一系列实验研究，通过研究实验产物中元素的迁移富集行为、矿物组成变化和相变的边界条件，来揭示高温蚀变机制及主要的控制因素(Hemley, 1959; Montoya和Hemley, 1975; Sverjensky等, 1991; Haselton等, 1995). 研究结果表明在高温、高K$^+$/H$^+$条件下, 易发生钾化蚀变且在该条件下有利于钾长石稳定存在，而高温、高Na$^+$/H$^+$条件下，易发生钠化蚀变(Hemley和Jones, 1964; Frank等, 1998; Frank和Vaccaro, 2012)，但在流动体系内温度、K$^+$和Na$^+$含量同时对发生钾化和钠化蚀变的影响程度, 前人并没有进行更细致的研究.

本次实验研究的初始流体具有恒定的Na$^+$/K$^+$比值，可以探讨不同温度条件下钾化与钠化蚀变的相互

关系. 实验产物分析结果显示, 450℃实验产物中K_2O的含量增加显著, 表明样品可能发生较强的钾化蚀变, 电子探针分析结果也显示450℃产物矿物边部相对于核部K_2O含量均有明显的增加, 进一步证实了钾化蚀变的发生. 350℃实验产物K_2O的含量变化很微弱, 电子探针分析结果同样显示矿物边部K_2O含量基本保持不变, 表明温度可能是导致钾化蚀变的重要因素. 沿流体流向, 不同实验产物中K_2O含量增加幅度均有降低趋势, 这是由于流体上游方向发生钾化导致流体中K^+浓度降低造成. 我们分别将450℃和350℃实验产物组成与原始岩石样品组成进行对比, 450℃实验产物中K_2O含量的增加幅度是350℃实验产物增加幅度的近30倍, 而450℃实验初始流体中K^+浓度相比350℃实验初始流体只提高了一倍, 而且反应过程中两者水-岩比值接近相等. 因此相比350℃实验产物, 450℃实验产物中K_2O含量的增加幅度远远大于其实验初始流体K^+浓度的增加幅度, 由此我们推测更高的反应温度可能是控制钾化蚀变最主要的因素. 流体包裹体显微测温结果显示, 斑岩成矿系统钾化带中原生流体包裹体均一温度几乎均在400℃以上(Sillitoe, 2010), 也显示了相对高温条件下更有利于钾化蚀变的发生.

实验分析结果显示, 靠近流体中心(靠近流体入口), 实验产物中Na_2O含量具有不同变化趋势, 450℃实验产物中Na_2O在靠近流体中心发生明显的淋滤之后沿流体流向呈微弱增加, 而350℃实验产物中Na_2O含量总体呈微弱增加趋势. 前人实验研究表明, 高温、高Na^+/H^+条件下易发生钠化蚀变(Hemley和Jones, 1964), 但本次实验结果显示450℃和350℃产物中Na_2O含量增加均很微弱, 这表明实验温度段不易发生钠化蚀变. 450℃实验初始流体Na^+浓度明显高于350℃实验初始流体, 但在更高温度、更高的Na^+浓度条件下并未导致更强烈的钠化蚀变, 而是两者具有相近且微弱的钠化蚀变程度, 这与前人实验研究结果即在高温、高Na^+浓度条件下更易发生钠化蚀变存在一定的差异. 对比不同实验初始流体Na^+浓度和产物中Na含量的变化幅度表明, 450℃和350℃条件下围岩均可以发生轻微钠化蚀变, 但450℃实验产物靠近流体中心Na先发生淋滤后呈轻微富集, 这表明不同温度条件下发生同等程度钠化所需的Na^+浓度不同. 450℃条件下体系内发生一定的钠化蚀变需要更高的Na^+浓度, 而350℃条件下发生同等程度钠化蚀变所需Na^+浓度相对较低, 这也表明不同温度条件下体系内发生钠化蚀变的难易程度存在差异.

造成实验产物中K_2O和Na_2O含量变化差异的原因可能是体系内同时发生钾化和钠化蚀变, K^+和Na^+在硅酸盐矿物内相互替代或对其他主要阳离子进行替代(如Ca), 这两种元素的替换在同一体系内呈竞争关系. 由于这两种元素在同一体系内的不相容性(杜乐天, 1986), 因此两者表现出不同的置换倾向性. 实验结果显示, 450℃条件下K^+更易进入硅酸盐矿物晶格而导致钾化占据绝对主导, 钠化处于次要地位. 350℃条件下钾化程度显著降低, 表明该温度条件下K^+不易进入矿物晶格, 而在该条件下Na^+相对较易进入矿物晶格, 因此在较低的Na^+浓度下围岩可以发生同等程度的钠化蚀变. 从350℃到450℃实验, 实验初始流体均以Na^+为主(450℃和350℃实验初始流体的mol_{Na+}/mol_{K+}值均为2.6), 但450℃实验产物中K_2O的增加量是Na_2O增量的近12倍, 这表明即使流体中含有较高的Na^+浓度, 在较高温度条件下体系仍以钾化蚀变占主导而钠化蚀变较微弱. 斑岩铜矿是高温岩浆热液演化的直接产物, 系统核部普遍发育高温钾化带, 而钠化带在斑岩铜矿系统内部往往缺失或不发育(Sillitoe, 2010), 实验结果则很好的验证了这一现象, 即中-高温体系存在一定浓度的K^+时Na^+的活动性会受到明显的抑制作用, 从而使钠化带缺失. 综上所述, 450℃条件下体系内钾化蚀变占据绝对主导, 钠化蚀变较微弱; 350℃条件下钾化程度明显变弱, 而钠化程度相对增强但依然微弱. 通过对比不同实验初始流体中K^+和Na^+浓度及实验产物中K_2O和Na_2O增量的关系表明, 温度是控制钾化蚀变的重要因素, 而发生同等程度钠化, 较高温度条件下所需的Na^+浓度高于较低温度下所需浓度(高温下K^+会显著影响Na^+的行为), 以上因素可能是导致斑岩铜矿系统内普遍发育钾化带而一般缺失钠化带的重要原因.

但值得注意的是, 部分斑岩铜矿系统根部发育有钠-钙化蚀变带, 如Yerington斑岩Cu矿和Pebble斑岩Cu-Au-Mo矿等(Carten, 1986; Seedorff等, 2008). 通常这些斑岩铜矿系统内钠-钙化蚀变和钾化蚀变近乎同时形成, 但钠-钙化蚀变带一般位于钾化带下部, 更加靠近系统根部. 由于这两种蚀变带所处位置不同, 因此形成两种不同蚀变类型流体的热力学性质和演化路径有比较大的差异, 我们推测深部钠-钙化带的形成可能

与流体的温压状态和演化路径有关，尤其是当初始流体中K^+浓度较低时这种现象更易发生. 岩浆热液导致围岩钠化蚀变也有另一种解释(Pollard, 2001)，其主要认为相比于富Cl^-流体，富CO_2的岩浆热液不混溶作用可以导致流体中Na/(Na+K)比值升高，进一步导致围岩的钠化蚀变，当斑岩系统中富CO_2流体出现时可能会导致这种现象的发生，但事实上多数斑岩矿床的流体包裹体研究工作并未发现显著的富CO_2包裹体的存在. 因此要揭示斑岩铜矿系统根部钠-(钙)化蚀变的机制需要今后更为系统的实验研究工作.

4.3　主微量元素迁入、迁出及其对蚀变矿化的影响

4.3.1　非成矿元素的迁入和迁出

实验产物分析结果显示，450℃和350℃实验产物中CaO均发生明显淋滤，且较高温度条件下淋滤更强，这表明温度是导致围岩Ca活化淋滤的重要因素. 电子探针分析结果也显示富Ca长石、辉石和绿帘石边缘CaO发生显著的淋失. 对Butte斑岩Cu-Mo矿床不同蚀变带内的原生流体包裹体进行LA-ICP-MS分析显示，代表原始岩浆出溶流体的高温低盐度流体包裹体中Ca含量低于检测限(Ca的检出限比其他元素高很多)，而晚期石英脉中流体包裹体内Ca含量明显高于检测限(Rusk等, 2004)，这表明岩浆出溶的原始流体经过演化其中Ca含量有显著增加趋势，推测可能是高温条件下含矿热液淋滤围岩导致流体中Ca含量提升，本次实验结果与该现象相符且进一步验证了Ca淋滤的地质过程. 这些淋滤的Ca^{2+}进入流体随后可能形成富钙矿物，通过镜下观察在450℃实验产物中发现了硬石膏的形成(图15a)，在实际的斑岩矿床钾化带中也分布有一些热液硬石膏(脉)，并可将其作为高氧逸度成矿流体的标志(Yang等, 2009; Cooke等, 2014b; Chang等, 2018). 但也有研究将斑岩矿床致矿岩体中出现硬石膏直接作为判断致矿岩浆具有高氧逸度的标志(Stern等, 2007; Liang等, 2009). 本次实验结果表明，当斑岩体系初始成矿流体中Ca含量不高时，其中的硬石膏也可能通过钾化过程中Ca淋滤和重新沉淀形成，因而其并不一定能直接代表原生岩浆的氧化状态，因此在进行致矿岩浆氧逸度判别时必须注意原生和次生硬石膏的区分.

450℃和350℃实验产物中MgO也发生明显的淋滤，且较高温度条件下淋滤更强. 沿流体流向MgO的淋滤逐渐变强，而CaO的淋滤逐渐变弱. 其原因可能是随着围岩中这两种元素的不断淋滤，流体中Ca^{2+}和Mg^{2+}浓度逐渐升高，流体较高的Ca^{2+}浓度会减弱围岩中Ca的淋滤，而流体Mg^{2+}浓度并不会影响围岩中Mg的淋滤，这可能与含Cl^-体系中Mg^{2+}具有较高的溶解度有关(刘英俊, 1984). 在斑岩铜矿系统外围一般发育有青磐岩化带，其形成时间稍晚于钾化蚀变带，该蚀变带一般广泛分布富Mg矿物，而且在偏基性的围岩中发育更为广泛(Sillitoe, 2010). 本次实验结果很好的指示了斑岩铜矿外围青磐岩化带可能的形成过程，从侵入体出溶的高温流体在流经围岩尤其是偏基性岩石时，会淋滤出围岩中的Mg、Ca不断进入流体，这种富Ca、Mg的流体在向外迁移过程中温度逐渐降低而使其淋滤能力也逐渐减弱，进而在外围形成青磐岩化蚀变带.

450℃和350℃实验产物靠近流体中心SiO_2均发生

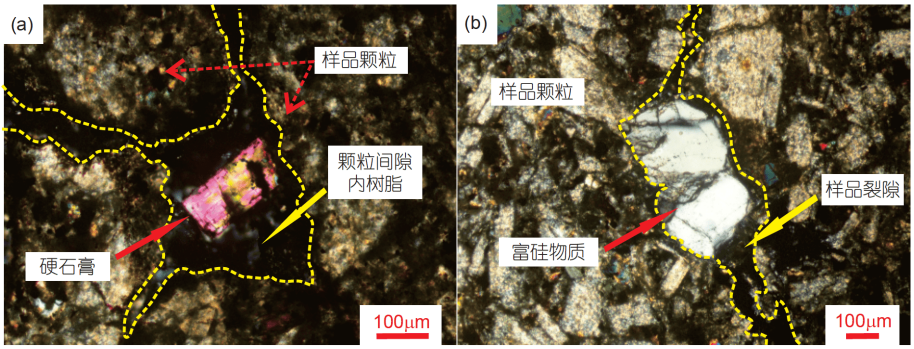

图 15　(网络版彩图)450℃实验产物颗粒间隙硬石膏(a)和350℃实验产物颗粒间隙硅质物(b)

颗粒间隙充填树脂

明显的淋滤, 较高温条件下SiO_2淋滤更强. 随着远离流体中心, 350℃实验产物中SiO_2发生明显沉淀富集(图15b), 而450℃实验产物中沉淀并不明显. 这表明温度可能是控制流体内SiO_2溶解度的重要因素, 较高温度条件下流体达到Si饱和所需Si含量更高, 所以高温条件下围岩中SiO_2更易发生淋滤和迁移, 较低温度下SiO_2淋滤较弱且不易发生迁移而是就近沉淀. 前人实验研究结果显示, 300~500℃和20~80MPa温压范围内, 石英在水中溶解度随温度升高有一个明显的下降趋势(Fournier和Marshall, 1983; Fournier, 1999), 而本次450℃实验产物中Si的淋滤和迁移更强, 这表明高温和高盐度流体可能更容易淋滤和萃取硅酸盐矿物中的Si, 成分复杂的硅酸盐具有和石英不同的Si溶解机理. 斑岩铜矿系统内靠近核部出溶的岩浆热液具有很高温度, 因此其具有较强的溶解、迁移Si的能力并会导致围岩中Si含量降低, 随着流体向外迁移其中Si逐渐达到饱和, 当温度进一步降低时在靠近核部外围发生沉淀, 造成富含石英的脉体发育.

450℃实验产物中TiO_2含量的增加幅度明显高于350℃实验产物, 这表明Ti^{4+}在热液体系中的行为受温度影响明显, 沿流体流向450℃实验产物中Ti含量增加有所减弱, 表明Ti的行为还受流体中Ti^{4+}浓度变化的影响. 电子探针分析结果同样显示, 450℃实验产物矿物边部Ti含量增加也更明显(图8a和8b). 因此, Ti进入矿物晶格中可能主要受温度和Ti^{4+}浓度的控制, 但450℃实验产物中Ti含量的增加远远高于350℃实验产物, 因此表明温度是控制Ti进入矿物晶格最主要的控制因素. 450℃实验产物中Pb含量明显增加, 350℃实验产物中Pb含量不变, 而初始流体具有相近的Pb^{2+}浓度值, 表明高温条件下Pb^{2+}更易进入矿物相中. 由于Pb^{2+}、Ba^{2+}、K^+离子半径相近, Pb^{2+}可以与上述离子发生类质同象(刘英俊, 1984), 在本次实验体系中Pb^{2+}可能主要是替换K^+进入长石. 450℃实验产物中Pb含量更高可能是较高温度下Pb^{2+}更易和矿物中的K^+发生置换, 但随流体流向Pb含量增加后又迅速下降, 其机制需要进一步的实验研究来确定. Sr含量变化表明, 450℃实验产物中Sr含量增加, 而350℃实验产物中Sr发生淋滤, 根据离子半径的大小Sr^{2+}主要置换钾长石中的K^+和斜长石中的Ca^{2+}(刘英俊, 1984), 本次实验结果表明此种置换很可能只在大于350℃的温度条件下发生, 而等于或低于350℃条件下这种置换较难发生, 围岩中Sr主要发生淋滤.

4.3.2 成矿元素矿化机制及外围矿化潜力

实验产物均具有明显的Cu和S富集, 表明初始流体与岩石样品反应过程中发生了富Cu、S物质的沉淀, 通过镜下观察和电子探针分析结果显示, 生成的硫化物类型主要有铜蓝(图16a), 还有大量的硫化物微粒因粒径太小无法进行定量分析, 推测可能是黄铜矿或黄铁矿(图16b). 产生硫化物的原因可能是反应过程中镍合金材质的反应仓(合金以Ni为主含少量Cr、Co和Fe)提供了相对较低的氧逸度环境, 对应的氧逸度缓冲对反应为$2Ni+O_2=2NiO$. 虽然我们无法精确的定量实验体系的氧逸度值, 但通过实验产物可以大致推断实验体系的氧逸度范围. 实验产物中可以明显观察到原生赤铁矿被部分还原成磁铁矿(图16c和16d), 而体系内氧逸度不会低于NNO, 因此推测实验过程中反应釜内氧逸度可能处在NNO-MH范围之间, 但Ni元素本身并不会对体系的化学组成变化造成较大干扰. 体系氧逸度降低使流体中硫酸根离子还原形成硫离子, 之后与铜离子结合形成铜蓝和其他硫化物微粒. 电子探针分析结果显示产物中部分镁铁质矿物边部Fe含量降低表明发生了Fe^{2+}的淋滤, 这些淋滤出的Fe^{2+}可能与流体中的S^{2-}和Cu^{2+}反应生成少量的黄铜矿和黄铁矿微粒. 虽然斑岩铜矿钾化带中硬石膏和硫化物共生的现象表明相对氧化的环境也可能导致硫化物的大量沉淀(Yang等, 2009; Chang等, 2018), 但我们认为相比于高氧逸度的原始岩浆出溶流体, 主成矿期流体可能仍需要经历一个氧逸度下降过程, 其更有利于大量硫化物的沉淀, 而本次实验选用的镍合金材质反应仓可以提供这样一个环境, 但为何我们实验产物中生成大量铜蓝而斑岩铜矿中常见的黄铜矿和斑铜矿相对较少则需要进一步研究.

450℃实验初始流体中Cu和S含量是350℃实验初始流体的2倍, 但450℃实验产物中Cu和S沉淀量相对于350℃实验产物分别提高了近10倍和20倍, 这与更高温度条件下反应更强形成了更多的硫化物和硬石膏有关. 远离流体中心, 实验产物中Cu、S含量明显降低且高温条件下降低趋势更加显著, 其可能是硫化物沉淀导致流体中铜和硫含量逐渐降低所致, 高温条件下由于反应强烈导致这种降低趋势更加明显.

实验产物分析结果显示Zn、Mn均发生淋滤, 在

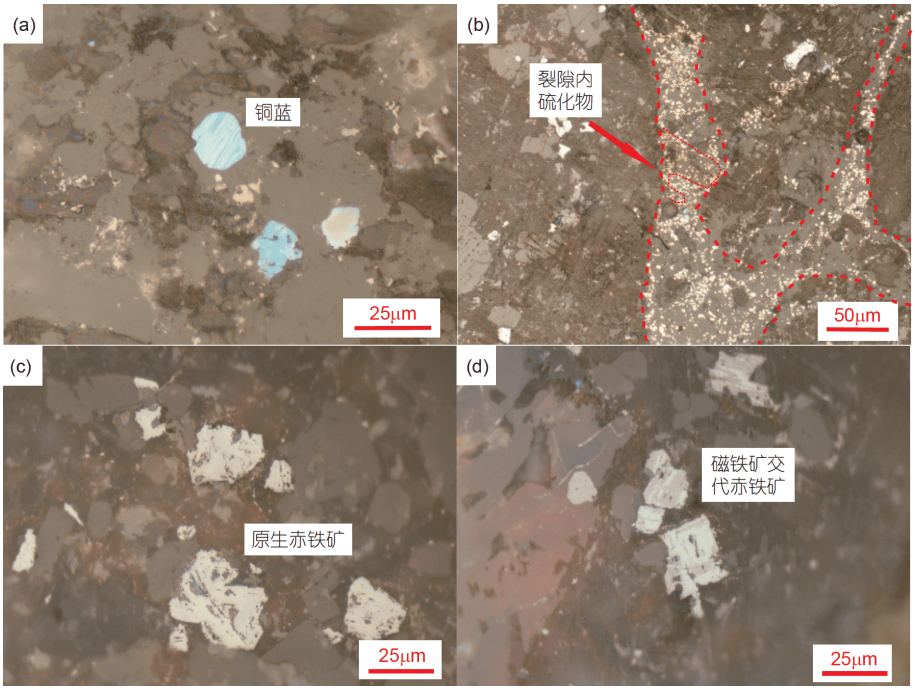

图 16　(网络版彩图)实验产物中形成的铜蓝(a)、硫化物微粒(b)、原始样品内赤铁矿(c)以及实验产物中磁铁矿交代赤铁矿的现象(d)

450℃条件下淋滤更强, 因此其活化和迁移也可能主要受温度的影响. Zn是一种活动性较强的元素, 当热液中含有碱金属和卤素时, 岩石中的Zn可以产生一定的活化和转移(刘英俊, 1984). 远离流体中心产物中Mn的淋滤程度逐渐减弱, 但高温实验产物中Zn淋滤有变强趋势, 这表明Zn的淋滤还可能受其他因素的影响. 斑岩铜矿体系内热液在迁移过程中与围岩相互作用, 围岩中Zn由于发生淋滤也可能会进入流体(所占比例可能很小), 这可能会对外围Zn成矿具有积极作用. 实验结果显示在高温热液中Zn^{2+}具有较强的迁移能力, 所以只有当流体搬运Zn^{2+}能力降低时才可能形成Zn矿化. 例如当富Zn^{2+}流体迁移至外部遇到碳酸盐地层时, 流体降温导致搬运Zn^{2+}的能力下降并且含Zn^{2+}的络合物被破坏, 溶解度急剧降低导致Zn的沉淀, 在适宜的空间聚集形成矿体(Sillitoe, 1973; Heinrich, 2006).

4.4　特征元素迁移规律及其指示意义

斑岩成矿系统中某些元素在空间上的分布规律, 可以为确定系统中心和寻找隐伏矿体提供良好的勘查指标(Cooke等, 2017). 斑岩系统中成矿热液在向外迁移过程中热量会逐渐耗散而发生降温, 并且会持续与火山围岩发生反应导致火山围岩组成发生连续变化. 火山围岩中特征组分的变化规律记录了成矿流体的流动过程和途径, 以这些元素的变化规律为线索可以追溯矿化中心. 根据不同温度实验产物中元素含量沿流体流动方向的变化规律, 可以初步反演出斑岩系统围岩中元素含量的空间分布特征, 从而指示其在斑岩系统中的相对位置. 本次实验选取玄武安山质火山岩作为围岩介质, 因此实验结果所指示的元素变化规律和指标主要适用于中-基性火山岩作为主要围岩介质的斑岩铜矿系统.

450℃实验产物中K、Ti含量明显高于350℃实验产物, 并且远离流体中心两者的含量均呈降低趋势, 表明更高温度条件下热液中的K、Ti更易进入固相, 随着流体向外迁移热液的温度和K、Ti浓度逐渐降低, 导致围岩中K、Ti含量的增加幅度逐渐变弱, 处在更外部的围岩可能受低温流体的影响很微弱, 围岩中K、Ti含量基本无变化. 因此可以推断距矿体较近的高温蚀变带, 由于高温流体的交代作用使围岩中K、Ti含量较高, 随着流体向外迁移围岩中K、Ti含量呈降低趋势, 在更外围可能逐渐趋于背景值. 450℃实验产物在靠近流体中心Na发生淋滤, 沿流体流向Na逐渐富

集, 而350℃实验产物中Na含量整体呈增加趋势, 但两者Na含量的增加幅度均很微弱. 该变化趋势表明, 靠近斑岩系统核部的高温蚀变带围岩中Na主要发生淋滤, 而随着逐渐远离高温中心围岩中Na逐步发生富集, 在高温蚀变带外围可能存在Na含量的过渡区. 450℃和350℃实验产物靠近流体中心SiO_2均发生明显淋滤, 远离流体中心450℃实验产物中Si轻微富集而350℃实验产物中Si明显富集. 这表明靠近斑岩系统中心, 高温流体的强烈淋滤导致围岩中Si亏损, 流体向外迁移过程中降温导致其淋滤能力降低并且Si逐渐达到饱和, 在高温蚀变带外围流体中饱和的Si发生沉淀和富集, 因此可能在靠近核部高温蚀变带外侧存在Si含量的峰值区, 该峰值区以广泛发育高石英含量的热液脉为特征. 实验产物中Ca、Zn和Mn均发生淋滤, 且450℃实验产物淋滤程度明显强于350℃实验产物, 这表明温度是导致以上三种元素淋滤的重要原因. 热液向外迁移过程中逐渐降温导致围岩中Ca、Zn和Mn的淋滤逐渐减弱, 因此火山围岩中三者的含量可能呈相对增加趋势.

综上所述, 斑岩铜矿体系中随离成矿中心(热液中心)距离的增加, 中-基性火山围岩中K、Ti含量可能呈降低趋势, Ca、Zn和Mn含量则可能呈升高趋势, 而Na和Si含量在高温蚀变带外围存在过渡区或峰值区(图17). 以上推论是以单一来源的岩浆热液与中-基性火山围岩反应为前提, 但实际上后期矿化过程中还可能会受到其他来源流体的叠加改造作用, 因此围岩原有的元素空间分布规律可能会发生改变, 在运用上述元素变化趋势进行矿化中心勘查指示时应谨慎.

5 结论

(1) 实验结果显示, 450℃条件下体系内钾化蚀变占据绝对主导, 而钠化蚀变微弱, 随温度降低钾化逐渐减弱而钠化相对变强. 高温条件下K^+对Na^+行为的抑

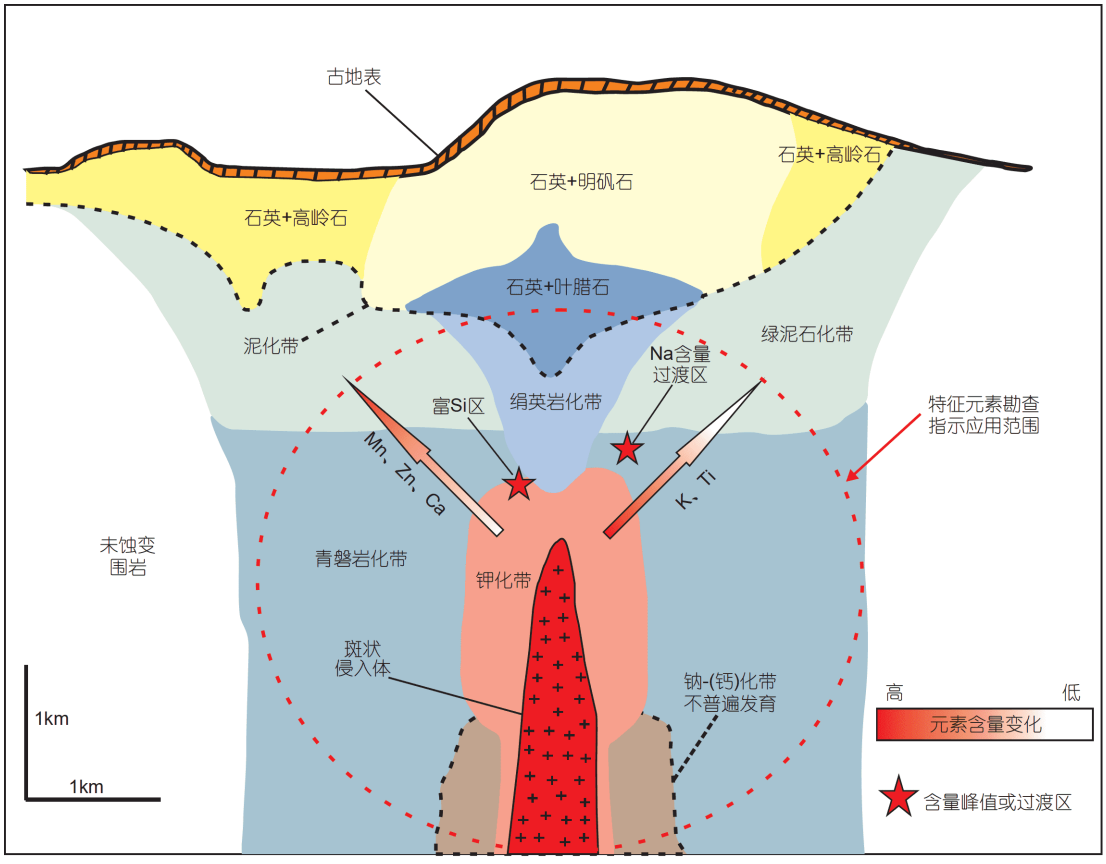

图 17 (网络版彩图)斑岩成矿系统中-基性火山围岩内特征元素含量变化趋势及空间分布范围

底图修改自Sillitoe(2010)

制作用, 可能是导致斑岩成矿系统核部普遍发育钾化带而缺失钠化带的重要原因.

(2) 斑岩体系高温流体交代围岩导致Ca活化, 可提高流体中Ca含量和形成热液硬石膏. 高温水-岩反应也可能为成矿流体提供部分的Mg、Zn、Mn等元素, 这与形成外围青磐岩化密切相关, 高温流体也是控制Ti、Pb、Sr进入硅酸盐矿物发生元素置换的重要因素.

(3) 实验结果表明, 斑岩成矿系统内含矿热液与中-基性火山围岩反应, 导致围岩内元素发生活化和迁移, 其中+1、+2价金属元素较易淋滤, 而Al、Si较难发生淋滤. 通过实验结果可以初步推断, 斑岩成矿系统由中心向外围, 中-基性火山围岩中K和Ti含量可能呈降低趋势, Ca、Zn和Mn含量逐渐增加, Si和Na含量在靠近高温蚀变区外围可能存在峰值或过渡区域.

致谢　在实验操作及产物处理、分析测试过程中得到了中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心张东伟, 中山大学李登峰博士, 中国科学院广州地球化学研究所张世涛、赵联党、许超和黄健瀚博士的帮助, 三位审稿专家提出了诸多宝贵修改意见, 在此一致表示感谢.

参考文献

陈华勇, 肖兵. 2014. 俯冲边界成矿作用研究进展及若干问题. 地学前缘, 21: 13–22

党志, 侯瑛. 1995. 玄武岩-水相互作用的溶解机理研究. 岩石学报, 11: 9–15

杜乐天. 1986. 碱交代作用地球化学原理. 中国科学, 1: 83–92

杜建国. 2010. 高压地球科学. 北京: 地震出版社

胡书敏, 张荣华, 张雪彤, 苏艳丰. 2010. 庐枞火山盆地玄武岩与流体相互作用. 岩石学报, 26: 2681–2693

刘玉山, 张桂兰. 1996. 250~500℃, 100MPa下海水-玄武岩反应的实验研究. 地球化学, 1: 53–62

刘英俊. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社. 304

刘颖, 刘海臣, 李献华. 1996. 用ICP-MS准确测定岩石样品中的40余种微量元素. 地球化学, 6: 552–558

黄文斌, 张荣华, 胡书敏. 2011. 临界态附近玄武岩-海水相互作用化学动力学. 矿物学报. 629

孙卫东, 凌明星, 杨晓勇, 范蔚茗, 丁兴, 梁华英. 2010. 洋脊俯冲与斑岩铜金矿成矿. 中国科学: 地球科学, 40: 127–137

谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 1994. 矿物溶解的表面化学动力学机理. 矿物学报, 3: 207–214

王云峰, 陈华勇, 肖兵, 韩金生. 2016. 新疆东天山地区土屋和延东铜矿床斑岩-叠加改造成矿作用. 矿床地质, 35: 51–68

王玉荣, 王志祥, 张生. 2000. 水/岩反应实验与成矿作用. 矿物岩石地球化学通报, 19: 426–427

张德会, 徐九华, 余心起, 李健康, 毛世德, 王科强, 李泳泉. 2011. 成岩成矿深度: 主要影响因素与压力估算方法. 地质通报, 30: 112–125

张有学. 2010. 地球化学动力学. 北京: 高等教育出版社

Aagaard P, Helgeson H C. 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I, Theoretical considerations. Am J Sci, 282: 237–285

Ague J J, Brimhall G H. 1989. Geochemical modeling of steady state fluid flow and chemical reaction during supergene enrichment of porphyry copper deposits. Econ Geol, 84: 506–528

Airy G B. 1855. On the computation of the effect of the attraction of mountain-masses, as disturbing the apparent astronomical latitude of stations in geodetic surveys. Philos Trans R Soc Lond, 145: 101–104

Barnes H L. 1997. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 3rd ed. John Wiley & Sons. 1

Bickle M, Baker J. 1990. Migration of reaction and isotopic fronts in infiltration zones: Assessments of fluid flux in metamorphic terrains. Earth Planet Sci Lett, 98: 1–13

Bird D K, Schiffman P, Elders W A, Williams A E, McDowell S D. 1984. Calc-silicate mineralization in active geothermal systems. Econ Geol, 79: 671–695

Bondar R J, Sanchez P L, Moncada D, Macinnis M S. 2014. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. Treat Geochem, 13: 119–142

Brimhall G H. 1977. Early fracture-controlled disseminated mineralization at Butte, Montana. Econ Geol, 72: 37–59

Carmichael D M. 1987. Induced stress and secondary mass transfer: Thermodynamic basis for the tendency toward constant-volume constraint in diffusion metasomatism. In: Helgeson H C, ed. Chemical Transport in Metasomatic Processes. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences). Dordrecht: Springer

Carten R B. 1986. Sodium-calcium metasomatism; chemical, temporal, and spatial relationships at the Yerington, Nevada, porphyry copper deposit. Econ Geol, 81: 1495–1519

Chang J, Li J W, Audétat A. 2018. Formation and evolution of multistage magmatic-hydrothermal fluids at the Yulong porphyry Cu-Mo deposit, eastern Tibet: Insights from LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. Geochim Cosmochim Acta, 232: 181–205

Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. Econ Geol, 100:

801–818

Cooke D R, Baker M, Hollings P, Sweet G, Chang Z, Danyushevsky L, Gilbert G, Zhou T, White N C, Gemmell J B, Inglis S. 2014a. New advances in detecting systems-epidote mineral chemistry as a tool for vectoring and fertility assessments. Soc Econ Geol Spec Publ, 18: 127–152

Cooke D R, Hollings P, Wilkinson J J, Tosdal R M. 2014b. Geochemistry of porphyry deposits. Treat Geochem, 13: 357–381

Ferry J M, Dipple G M. 1991. Fluid flow, mineral reactions, and metasomatism. Geology, 19: 211–214

Ferry J M, Dipple G M. 1992. Models for coupled fluid flow, mineral reaction, and isotopic alteration during contact metamorphism: The Notch Peak aureole, Utah. Am Miner, 77: 577–591

Fournier R O. 1999. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment. Econ Geol, 94: 1193–1211

Fournier R O, Marshall W L. 1983. Calculation of amorphous silica solubilities at 25 to 300°C and apparent cation hydration numbers in aqueous salt solutions using the concept of effective density of water. Geochim Cosmochim Acta, 47: 587–596

Frank M R, Candela P A, Piccoli P M. 1998. K-feldspar-muscovite-andalusite-quartz-brine phase equilibria: An experimental study at 25 to 60 MPa and 400 to 550°C. Geochim Cosmochim Acta, 62: 3717–3727

Frank M R, Vaccaro D M. 2012. An experimental study of high temperature potassic alteration. Geochim Cosmochim Acta, 83: 195–204

Gautier J M, Oelkers E H, Schott J. 1994. Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. Geochim Cosmochim Acta, 58: 4549–4560

Gislason S R, Oelkers E H. 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. Geochim Cosmochim Acta, 67: 3817–3832

Gudbrandsson S, Wolff-Boenisch D, Gislason S R, Oelkers E H. 2011. An experimental study of crystalline basalt dissolution from 2≤pH≤11 and temperatures from 5 to 75°C. Geochim Cosmochim Acta, 75: 5496–5509

Harris N B W, Inger S, Ronghua X. 1990. Cretaceous plutonism in Central Tibet: An example of post-collision magmatism? J Volcanol Geotherm Res, 44: 21–32

Halter W E, Pettke T, Heinrich C A. 2002. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. Science, 296: 1844–1846

Haselton Jr. H T, Cygan G L, Jenkins D M. 1995. Experimental study of muscovite stability in pure H_2O and 1 molal KCl-HCl solutions. Geochim Cosmochim Acta, 59: 429–442

Hutcheon I, Shevalier M, Abercrombie H J. 1993. pH buffering by metastable mineral-fluid equilibria and evolution of carbon dioxide fugacity during burial diagenesis. Geochim Cosmochim Acta, 57: 1017–1027

Helgeson H C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am J Sci, 267: 729–804

Heinrich C A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten) ore deposition. Econ Geol, 85: 457–481

Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. Miner Deposita, 39: 864–889

Heinrich C A. 2006. From fluid inclusion microanalysis to large-scale hydrothermal mass transfer in the Earth's interior. J Mineral Petrol Sci, 101: 110–117

Heinrich C A, Walshe J L, Harrold B P. 1996. Chemical mass transfer modelling of ore-forming hydrothermal systems: Current practise and problems. Ore Geol Rev, 10: 319–338

Hemley J J. 1959. Some mineralogical equilibria in the system K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Am J Sci, 257: 241–270

Hemley J J, Jones W R. 1964. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. Econ Geol, 59: 538–569

Hemley J J, Montoya J W, Marinenko J W, Luce R W. 1980. Equilibria in the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes. Econ Geol, 75: 210–228

Hildreth W, Moorbath S. 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile. Contr Mineral Petrol, 98: 455–489

Holyland P W. 1987. Dynamic modelling at the Renison tin mine. Pacific Rim Congress. 87. 189–193

Kerrich R. 2000. The geodynamics of world-class gold deposits, characteristics, space-time distribution, and origins. Rev Econ Geol, 13: 501–551

Korzhinskii D S. 1959. Acid-basic interaction of components in silicate melts and the direction of the cotectic lines. Doklady Akademii Nauk SSSR, 128: 383–386

Korzhiniskii D S. 1970. Theory of Metasomatie Zoning. Oxford: Oxford University Press

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 Planet Sci Lett, 235: 229–243

Landtwing M R, Furrer C, Redmond P B, Pettke T, Guillong M, Heinrich C A. 2010. The Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au deposit. III. Zoned copper-gold ore deposition by magmatic vapor expansion. Econ Geol, 105: 91–118

Liang H Y, Sun W, Su W C, Zartman R E. 2009. Porphyry copper-gold

mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration. Econ Geol, 104: 587–596

Lasaga A C, Rye D M. 1993. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems. Am J Sci, 293: 361–404

Lowell J D, Guilbert J M. 1970. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. Econ Geol, 65: 373–408

Luhmann A J, Tutolo B M, Tan C, Moskowitz B M, Saar M O, Seyfried Jr W E. 2017. Whole rock basalt alteration from CO_2 -rich brine during flow-through experiments at 150°C and 150 bar. Chem Geol, 453: 92–110

Merino E, Moore C, Ortoleva P, Ripley E. 1986. Mineral zoning in sediment-hosted copper-iron sulfide deposits—A quantitative kinetic approach. In: Geology and Metallogeny of Copper Deposits. Special Publication No. 4 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. Berlin: Springer. 559–571

Montoya J W, Hemley J J. 1975. Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. Econ Geol, 70: 577–583

Mottl M J, Holland H D. 1978. Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater—I. Experimental results for major and minor components of seawater. Geochim Cosmochim Acta, 42: 1103–1115

Murphy W M, Oelkers E H, Lichtner P C. 1989. Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes. Chem Geol, 78: 357–380

Nash J T. 1976. Fluid-inclusion petrology—Data from porphyry copper deposits and applications to exploration: A summary of new and published descriptions of fluid inclusions from 36 porphyry copper deposits and discussion of possible applications to exploration for copper deposits. US Govt. Print. Off

Oelkers E H. 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. Geochim Cosmochim Acta, 65: 3703–3719

Oelkers E H, Schott J. 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. Geochim Cosmochim Acta, 65: 1219–1231

Oelkers E H, Schott J, Devidal J L. 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. Geochim Cosmochim Acta, 58: 2011–2024

Orville P M. 1962. Alkali metasomatism and feldspars. Norsk Geologisk Tidsskrift. 283–316

Pollard P J. 2001. Sodic(-calcic) alteration in Fe-oxide-Cu-Au districts: An origin via unmixing of magmatic H_2O-CO_2-NaCl±$CaCl_2$-KCl fluids. Mineralium Deposita, 36: 93–100

Ré C L, Kaszuba J P, Moore J N, McPherson B J. 2014. Fluid-rock interactions in CO_2 -saturated, granite-hosted geothermal systems: Implications for natural and engineered systems from geochemical experiments and models. Geochim Cosmochim Acta, 141: 160–178

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: 217–220

Redmond P B, Einaudi M T. 2010. The Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au deposit. I. Sequence of intrusions, vein formation, and sulfide deposition. Econ Geol, 105: 43–68

Reed M H. 1997. Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition. Geochem Hydrothermal Ore Deposits, 1: 303–365

Richards J P. 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. Ore Geol Rev, 40: 1–26

Richards J P, Kerrich R. 2007. Special paper: Adakite-like rocks: Their diverse origins and questionable role in metallogenesis. Econ Geol, 102: 537–576

Ringwood A E. 1977. Petrogenesis in island arc systems. Island arcs, deep sea trenches and back-arc basins. Washington: American Geophysical Union. 311–324

Roedder E. 1971. Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. Econ Geol, 66: 98–118

Rogers K L, Neuhoff P S, Pedersen A K, Bird D K. 2006. CO_2 metasomatism in a basalt-hosted petroleum reservoir, Nuussuaq, West Greenland. Lithos, 92: 55–82

Rusk B G, Reed M H, Dilles J H, Klemm L M, Heinrich C A. 2004. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT. Chem Geol, 210: 173–199

Rusk B G, Reed M H, Dilles J H. 2008. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana. Econ Geol, 103: 307–334

Schott J, Pokrovsky O S, Oelkers E H. 2009. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. Rev Mineral Geochem, 70: 207–258

Seedorff E, Barton M D, Stavast W J A, Maher D J. 2008. Root zones of porphyry systems: Extending the porphyry model to depth. Econ Geol, 103: 939–956

Seedorff E, Dilles J H, Proffett J M. 2005. Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. Econ Geol, 100: 251–298

Sillitoe R H. 1972. A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. Econ Geol, 67: 184–197

Sillitoe R H. 1973. The tops and bottoms of porphyry copper deposits. Econ Geol, 68: 799–815

Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems. Econ Geol, 105: 3–41

Stern C R, Funk J A, Skewes M A, Arevalo A. 2007. Magmatic anhydrite in plutonic rocks at the El Teniente Cu-Mo deposit chile, and the role of sulfur- and copperrich magmas in its formation. Econ Geol, 102: 1335–1344

Sun S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. Geol Soc Lond Spec Publ, 42: 313–345

Sverjensky D A, Hemley J J, D'angelo W M. 1991. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria. Geochim Cosmochim Acta, 55: 989–1004

Wilkinson J J, Chang Z, Cooke D R, Baker M J, Wilkinson C C, Inglis S, Chen H, Bruce Gemmell J. 2015. The chlorite proximitor: A new tool for detecting porphyry ore deposits. J Geochem Exploration, 152: 10–26

Winkler H G F, von Platen H. 1961. Experimentelle Gesteinsmetamorphose—V. Geochim Cosmochim Acta, 24: 250–259

Xiao B, Chen H Y, Hollings P, Han J S, Wang Y F, Yang J T, Cai K D. 2015. Magmatic evolution of the Tuwu-Yandong porphyry Cu belt, NW China: Constraints from geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopes. Gondwana Res, 43: 74–91

Yang Z, Hou Z, White N C, Chang Z S, Li Z Q, Song Y C. 2009. Geology of the post-collisional porphyry copper-molybdenum deposit at Qulong, Tibet. Ore Geol Rev, 36: 133–159

(责任编委: 倪怀玮)