

还原性流体与斑岩型矿床成矿机制探讨

徐文刚, 张德会

中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083

内容提要:目前已经广泛认同斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床是在氧化性相对较高的含矿流体作用下形成的。但是随着研究的深入, 逐渐发现了一系列具备还原性特征的斑岩型矿床, 这些矿床往往不发育表征高氧逸度的原生磁铁矿和硫酸盐矿物。本文针对目前发现的与还原性 I 型花岗岩相关的斑岩矿床进行了综合分析, 发现此类矿床的成矿流体中普遍含有 CH_4 等还原性流体成分, 并且伴生有 CO_2 。结合相关资料分析认为还原性流体中所含有的 CH_4 可能来自邻近的 S 型花岗岩的混染作用, 但也不排除是经地球排气作用从地幔进入到地壳的可能性。结合典型还原性斑岩型矿床研究, 给出了一个化学模型, 认为 CH_4 和 SO_2 属于岩浆系统自生成分, 在特定化学物理阶段发生反应, 形成 H_2S 和 CO_2 , 从而抑制了硫酸盐矿物的形成。反应所生成的 H_2S 可以与 Mo 结合形成辉钼矿矿化, 而 Cu-Au 由于在氧逸度较低的环境下具备更高的活性, 易于富集在气相流体中, 所以可以迁移到某一距斑岩系统较远的有利部位沉淀成矿, 从而形成以 Mo 矿化为核心区, 外围 Cu-Au 矿化的模式。

关键词: 还原性流体; 流体包裹体; I 型花岗岩; 斑岩型矿床; 成矿机制

斑岩型矿床是世界金属 Cu 的主要来源, 同时也是金属 Mo 和 Au 的重要来源 (Richard, 2010; Patrick et al., 2010; Yang et al., 2009)。根据斑岩型矿床所产出的金属经济价值, 一般可以分为斑岩型 Cu 矿床、斑岩型 Mo 矿床、斑岩型 Au 矿床以及斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床, 同时也发现存在斑岩型 Pb-Zn 矿床。其中斑岩型 Cu(-Mo-Au) 矿床由于其规模巨大、经济价值极高一直是经济地质学家所研究的重点 (Yang et al., 2009; Hunt, 1991; Kesler et al., 2002; 侯增谦等, 2009)。大量资料表明, 世界范围内约有 97% 的大型—巨型斑岩 Cu(-Mo-Au) 矿床主要发育在岩浆弧 (包括岛弧和陆缘弧) 构造单元中: 岛弧环境, 如印度尼西亚和菲律宾岛弧主要产出斑岩型 Cu 和 Cu-Au 矿床; 陆缘弧环境, 智利中部成矿省主要产出斑岩型 Cu-Mo 矿床; 斑岩型 Mo 矿床主要出于岩浆弧特别是陆缘弧环境中, 但是也可产于裂谷环境, 例如 Climax 型斑岩钼矿床 (Cooke et al., 2005; Misra, 2000; Kerrich et al., 2000; 侯增谦等, 2009; 杨志明等, 2009)。

斑岩型矿床在矿化时间上、空间上和成因上与

具斑状结构的中酸性浅成或超浅成小侵入岩体有关, 常见的侵入岩体为花岗闪长斑岩、石英二长斑岩和石英斑岩等, 矿石多呈脉浸染型构造, 故又称细脉浸染型矿床。此类矿床往往具备发育极为广泛的热液蚀变特征 (薛春纪等, 2006)。诸多学者对斑岩型矿床成矿流体进行相关研究后指出, 斑岩型矿床成矿流体主要为高氧逸度 $f(\text{O}_2)$ 、高盐度热液流体, 并且成矿所需的金属以及相应的金属硫化物中的 S 主要来自与斑岩矿化相关的钙碱性花岗岩 (I 型花岗岩), 成矿流体挥发份元素主要为 H_2O 、 CO_2 、 Cl^- 、 F^- 以及 S (芮宗瑶等, 2002, 2003; Blevin et al., 1992; Burnham et al., 1980)。Burnham 等 (1980) 研究认为, 由 I 型花岗质岩浆产生的热液系统往往含有大量的 SO_2 , 很少或者不含 H_2 、 CO 以及 CH_4 等还原性物质。这也正是绝大部分斑岩型矿床在热液演化后期阶段均可发现表征高氧逸度 $f(\text{O}_2)$ 的磁铁矿化和赤铁矿化以及硬石膏化的原因 (Seedorff et al., 2005; Yang et al., 2009; White et al., 1981)。

但是随着研究工作的发展, 人们逐渐认识到, 与斑岩型矿床相关的钙碱性花岗岩以及成矿流体也可

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 40573033、40173021) 资助的成果。

收稿日期: 2010-08-15; 改回日期: 2011-04-20; 责任编辑: 郝梓国, 黄敏。

作者简介: 徐文刚, 男, 1985 年生。硕士。矿床地球化学专业, 主要从事成矿流体地球化学研究。Email: xuwg2004@163.com。通讯作者: 张德会, 男, 1955 年生, 教授, 博士生导师, 从事地球化学和矿床地球化学教学研究工作。Email: zhdehui@cugb.edu.cn。

DOI: CNKI: 11-1951/P. 20120307. 1327. 008 网络出版时间: 2012-3-7 13:27

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1951.P.20120307.1327.008.html>

以具备还原特征,其氧逸度往往较低,所形成的斑岩矿化系统与常见的斑岩系统存在一定的差异。笔者针对该问题,结合国内外相关的文献,对还原性流体在斑岩型矿床成矿作用过程中所起的作用进行探讨。

1 还原性斑岩矿床实例

表 1 为部分还原性斑岩型矿床实例(Rowins, 2000)。从矿化蚀变角度来说,这类矿床与一般的氧化性斑岩矿床没有太大的区别,其蚀变矿物和矿化金属矿物也与一般的氧化性斑岩矿床相似(Rowins 2000; Rowins et al., 1997)。但是从成矿流体特征分析,根据 Rowins 的研究,此类矿床所涉及的成矿流体处于氧逸度相对较低的环境中,其氧逸度值 $f(\text{O}_2)$ 一般低于铁橄榄石-磁铁矿-石英(FMQ)氧化缓冲度,普遍不发育磁铁矿和硬石膏等高氧逸度表征矿物。在成矿流体组成方面,此类斑岩型矿床成矿流体最大的特点就是含有 CH_4 还原性流体成分,流体中大部分都含有 CO_2 ,但是一般 CO_2 成分往往与 CH_4 伴生,而 CH_4 可独立产出。以西澳洲的 17 Mile Hill 为例,斑岩系统内部 Cu-Au 矿化品位相对较低,而高品位金矿床却位于距矿化斑岩系统 4 km 以外的含矿地层中,其成矿流体中含有大量的 CH_4 和 CO_2 ,盐度也较高,并且表现出明显的沸腾现象(Rowins et al., 1997)。此外,墨西哥地区的 San Anton 斑岩型矿床也是典型的含钛铁矿还原性 I 型花岗岩斑岩成矿系统,与 17 Mile Hill 矿床类似,该矿床所发育的高品位 Au 矿化系统也位于距石英二长斑岩体 4~5km 处;该矿床具备一个富 Mo 矿化核心区,外围发育 Cu-Au, Ag-Pb-Zn 矿化带;其成矿流体主要成分中也含有一定量的 CH_4 和 CO_2 (Randall et al., 1994; Rowins, 2000)。

2 还原性流体与斑岩矿床成矿机制探讨

2.1 还原性流体来源

目前较为公认的斑岩型矿床其成矿流体来源于高度演化的 I 型花岗岩,在壳幔相互作用下,上地幔含矿和富矿物质进入下地壳,经过部分熔融之后,在地壳范围内循环,进而分异出挥发组份,携带矿化金属元素,在特定部位沉淀成矿(芮宗瑶等, 2002, 2003; 侯增谦等, 2009; 杨志明等, 2009)。但是一般的 I 型花岗岩分异出的成矿流体主要为高盐度卤水,具有较高的氧逸度 $f(\text{O}_2)$,并且在成矿期发生明

显的流体不混溶作用。Burnham 等(1980)和芮宗瑶等(2002, 2003)指出,与斑岩型矿床存在成因联系的 I 型花岗岩其挥发份主要为氧化性物质,例如 SO_2 、 CO_2 和 H_2O ,基本上不含 H_2 、 CH_4 和 CO 。而相对还原的并且与热液矿化相关的岩浆岩为 S 型花岗岩,该类型花岗岩硫含量较少,相对氧逸度较高,往往形成钨锡等氧化物,南岭地区主要的钨锡矿床其成矿母岩基本上都是 S 型花岗岩(芮宗瑶等, 2002, 2003)。

那么对于还原性 I 型花岗岩成矿的斑岩型矿床而言,还原性流体从何而来?

Rowins(2000)和 Ague 等(1988)认为,还原性 I 型花岗岩在其演化过程中经历了含炭沉积岩地层的混染,从含炭地层中萃取获得了以碳质为主的还原性物质。这一观点至少可以说明, CH_4 是外源的,而成矿物质,比如 S、Cu、Mo 和 Au 等是由 I 型花岗岩自身携带成矿的。那么,还原性斑岩型矿床的存在实际上是受控于外因。笔者认为,含炭沉积岩地层在地壳中的分布应该是极为广泛的,而斑岩型矿床与地壳物质的交换作用相当普遍,包括成矿母岩在向上运移发育过程中,在合适的条件下必然会与含炭地层发生作用。所以,如果成矿流体中的 CH_4 来自岩浆系统与含炭地层的交代混染作用,那么还原性流体在大部分斑岩成矿系统中应该普遍存在。所以笔者认为该观点理由不是很充分。

既然 I 型花岗岩具备氧化特征,而 S 型花岗岩相对还原,那么是否有可能还原性 I 型花岗岩是原先氧化性 I 型花岗岩受到了 S 型花岗岩的混合作用而形成的呢? S 型花岗岩具备较高的 CH_4/SO_2 比值(芮宗瑶等, 2003),当其与 I 型花岗岩浆混合作用时,势必会降低 I 型花岗岩的氧化程度,使其成为氧逸度较低而含有还原性流体物质的 I 型花岗岩。Rowins(2000)与 Burnham 等(1980)认为,在同等条件下, S 型花岗岩中所含有的 S 总量只有 I 型花岗岩 S 总量的 10% 左右,并且 S 型花岗岩中所含的 Cu 和 Au 总量也难于形成大型的斑岩型矿床,所以认为这些还原性物质来源于 S 型花岗岩的可能性很小。但是笔者认为, S 型花岗岩在这过程中并不需要充当成矿母岩的角色,而只需要向真正的成矿母岩——I 型花岗岩中加入还原性物质即可。1974 年, Chappell 等(1974)在对澳大利亚东部的古生代 Lachlan 褶皱带花岗岩进行研究时,划分出了两套花岗岩, I 型和 S 型花岗岩,认为 I 型花岗岩从其化学组成上来看应该来源于镁铁质幔源岩浆岩的部分

表 1 典型的还原性斑岩矿床(据 Rowins,2000,修改)

Table 1 Examples of some reduced porphyry deposits in the world (after Rowins, 2000)

17Mile Hill 澳大利亚	含钛铁矿还原性 I 型 二长花岗岩	钾化、绢英岩化、绿盘岩化、 泥化、菱铁矿化	黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿(黑钨矿、 白铁矿、方铅矿、闪锌矿) Cu-Au-W	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ 142~611℃;约 200MPa
San Anton 墨西哥	含钛铁矿还原性 I 型 石英二长岩	钾化、绢英岩化、绿盘岩化、 泥化、菱铁矿化	黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、 方铅矿、闪锌矿、黝铜矿 Cu-Au-Ag-Pb-Zn	H ₂ O-NaCl(-CO ₂ -CH ₄) 1265~550℃ ;<100MPa
Madeleine 加拿大	含钛铁-磁铁矿过铝质 花岗岩-过碱质正长岩	钾化、钙质硅酸盐化、阳起 石-绿帘石化、绿泥石-白云 母化	黄铜矿、斑铜矿、磁黄铁矿 Cu-Ag	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ 400~600℃ ;100~200MPa
Copper Canyon 美国	还原性 I 型花岗闪长斑岩	钾化、绢英岩化、钙质硅酸 盐化	黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、白铁矿(毒 砂、闪锌矿、辉钼矿、方铅矿、自然金) Cu-Au-Ag	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ 250~550℃ ;约 50MPa
Rosslan 加拿大	含磁铁矿角闪石-黑云母 二长闪长岩和辉石斑岩	硅化(石英)、绿盘岩化(方 解石-铁白云石-绢云母-绿 泥石化)	磁黄铁矿、黄铜矿(黄铜矿、闪锌矿、 方铅矿、毒砂) Au-Ag(Cu-Zn)	约 400℃ ;约 200MPa
Shotgun 美国	还原性 I 型花岗斑岩	钠化、绢英岩化、碳酸盐化	自然金铋、毒砂、黄铜矿、斜方砷铁矿、 磁黄铁矿、黄铁矿、白钨矿、闪锌矿 Au-Cu-As-Ag	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ 350~600℃ ;50MPa
Liberly Bell 美国	含钛铁矿还原性 I 型 石英长石花岗斑岩	钾化、绢英岩化(石英-绢云 母-粘土)、绿泥石化(绿泥 石-绢云母-方解石)	毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、斜方砷铁 矿(黄铜矿、黝铜矿、铋-锑硫化物) Au-Cu(Ag)	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ 350~450℃
Fort Knox 美国	含钛铁矿还原性 I 型 石英长石花岗斑岩	钾化、钠化、绢英岩化(绢云 母-粘土)绿盘岩化	黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿、毒砂、辉 铋矿、辉钼矿 Au-Bi-Te(W-Mo)	H ₂ O-CO ₂ -CH ₄ (少量 NaCl) 270~330℃ ;125~150MPa
Boddington 澳大利亚	I 型闪长岩-石英闪长岩	钾化、绢英岩化、绿盘岩化 钙质硅酸盐化	黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿(辉钼矿、 闪锌矿、白钨矿、毒砂、自然金铋) Cu-Au-Mo(Bi-Ag-W)	H ₂ O-NaCl-CH ₄ 200~440℃ ;>100MPa
Clark Lake 加拿大	还原性 I 型 英云闪长斑岩	绢英岩化+绿盘岩化	黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿 (闪锌矿、方铅矿、方黄铜矿) Cu-Au-Mo	H ₂ O-NaCl-CH ₄ 130~430℃ ;约 80MPa
Lac Troilus 加拿大	含钛铁矿还原性 I 型 石英长石花岗斑岩	钾化、绢英岩化、绿盘岩化	黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿(闪锌矿、 碲金矿、银金矿、自然金) Au-Cu-Ag(Zn-Pb)	H ₂ O-NaCl-CH ₄ 250~600℃ ;<100MPa

熔融作用,可以是准铝质的,也可以是略微过铝质的。Winter(2001)指出,尽管 S-I 型花岗岩分类在一定程度上简化了花岗岩的分类,但是在实际自然作用中,岩浆系统往往不会是单一成因的,I 型和 S 型花岗岩在造山带环境中往往会发生混合,形成混合类型的岩浆。所以笔者认为,还原性斑岩成矿系统中的 I 型花岗岩中的还原性流体可能来自 S 型花岗岩。

此外,随着能源部门对天然气资源研究的不断深入,很多研究者开始意识到无机成因天然气的存在(中国科学院地球化学研究所,1998)。早在 100 多年前,法国化学家 Berthelot(1866 年)、Biasson

(1871 年)和 Kloetz(1878 年)就已经提出了油气藏烃类的无机成因假说(中国科学院地球化学研究所,1998),而后,Robinson(1963)在《Nature》杂志上对石油天然气无机成因假说进行了系统论述,并且列举了大量天然气无机成因的实例。在太阳系中,行星大气中几乎无一例外地存在含碳气体,随着与太阳距离的增大,大气中的含碳气体从 CO₂ 形式逐渐转化为 CH₄ 形式,王先彬(1990)根据太阳系行星形成特征指出,如果说类木行星和远日行星中大气成分以 CH₄ 为主,那么由行星在形成初期具备类似的性质可以判断,地球大气中所亏损的这部分 CH₄ 很有可能赋存于地球内部。Saxena 等(1988)通过对具有碳质球粒陨石组成的原始地幔的相平衡计算指

出, Si-Mg-Fe-C-H-O 体系在各种压力和温度条件下, 原始地幔流体中占优势的成分应该是甲烷(约 90%), 其次为 H_2 和 H_2O (<10%)。这一化学组成在一个很宽的温压范围内是很稳定的。未分异的地球模式成分其相平衡组合包括橄榄石、辉石、石墨或金刚石和铁, 而原始地幔流体为甲烷。以 CH_4 为优势的流体被捕获在增生地幔中, 将连续影响后继的地幔岩石的成因史。在氧逸度较低的情况下, 地幔流体中的 CH_4 、CO 和 H_2S 浓度相对较高。计算表明, 在地壳深部和上地幔, CH_4 在高压条件下可以很好地保留, 而不会形成 CO_2 。诸多证据已经表明无机成因天然气的存在, 所以笔者大胆地推测, 这些还原性斑岩矿床成矿流体中所含有的 CH_4 也有可能来自地幔流体分异或者说地球脱气作用。

2.2 还原性流体对斑岩矿床成矿机制的影响

目前发现的还原性斑岩型矿床其成矿规模一般都小于普通的氧化性斑岩型矿床。从一定程度上来说, 还原性流体并不利于斑岩型矿床的形成与发育。

Candela 等(1984)在 750 °C 和 140MPa 条件下进行了一系列旨在探索 Cu 和 Mo 分配特征的实验, 实验结果表明, Cu 在熔体和液相流体平衡共存条件下强烈分配到富含 Cl^- 的液相流体中, 而 Mo 相对而言受 Cl^- 液相流体的影响较小。在低盐度条件下, Cu 的分配系数 $D^{Cu}(f/m)$ (f 表示流体相, m 表示熔体相) 在 1 左右, 而在高盐度条件下, $D^{Cu}(f/m)$ 增高至 50 左右, 相应的 $D^{Cu}(f/m)$ 9.1 [Cl^-]; 相比较而言, Mo 更趋向于富集到含 H_2O 流体相中, 并且不受体系盐度的影响, $D^{Mo}(f/m) = 2.5$ 。除此以外, Cu 和 Mo 在熔体和流体相分配过程中几乎不受 F^- 的影响(Candela et al., 1986)。Hemley 等(1992)经过实验研究后也得出了上述相同的结论, 指出在盐度为 5% NaCl、300~700 °C 以及 50~200MPa 条件下, 如果不发生沸腾, 则相对还原的流体可以携带大量的 Cu。Gammons 等(1997)研究指出, Au 一般以 $[AuCl_2^-]$ 形式迁移, 随着温压条件的下降, 逐渐转化为多硫化物形式 $[Au(HS)_2^-]$, 其运移沉淀与体系氧逸度关系并不密切。此外, Heinrich 等(1999)利用 PIXE(Proton-induced X-ray emission, 质子激发 X 射线荧光分析)和 LA-ICP-MS(激光剥蚀等离子体质谱仪)对还原性斑岩 Sn-W-Ag 矿床以及相关的 Au-Mo 角砾岩筒进行了流体包裹体研究, 研究指出, 在还原条件下, 低密度富 H_2S 的气相流体相对于高密度富 Cl 液相流体更易携带 Cu 和 Au。

Loucks 等(1999)通过实验进一步证实了上述观点的可靠性。Farges 等(2006)利用 XAFS 质谱仪对 Mo 在熔体和流体相中的存在以及运移形式进行了分析研究。研究指出, 在高氧逸度条件下, Mo 主要以钼酸根离子 $[Mo(VI)O_4^{2-}]$ 形式存在, 而随着氧逸度的下降, S 含量增大, 逐渐形成硫化钼酸根离子 $[Mo(IV, V, VI)O_nS_{n-1}^{2-n}]$ 形式, 直至最后形成辉钼矿 $Mo(IV)S_2$, 其价键主要为 $Mo=S$ 双键。研究指出, 温压、 H_2O 含量以及卤素对于 Mo 的存在形式以及运移方式影响可忽略。

通过以上分析可知, 还原性流体的存在, 使得气相流体更易携带大量的 Cu 和 Au, 而使其无法富集在液相流体中, 进而阻止了 Cu 和 Au 在气液相不混溶分离过程中沉淀成矿, 然后随着富气相流体迁移至某一较远点沉淀成矿。而对于 Mo 来说, 高氧逸度条件有利于使其成为可迁移的钼酸根离子, 从而避免在岩浆结晶作用早期进入晶体相中, 但是如果熔体中含有一定量的 CH_4 , 降低了熔体的氧逸度, 使得 Mo 并不是以完全钼酸盐形式存在, 其价态可能处于 IV 到 VI 之间, 致使钼酸根离子 $[Mo(VI)O_4^{2-}]$ 存在价位空缺。根据 Pauling 法则, 其他阳离子可以进入该离子团, 而在岩浆系统中, Si 和 Al 可以优先进入, 从而形成亲石离子团, 使得 Mo 在流体相分离之前发生了贫化。在此期间, Cu 也很有可能发生类似的贫化作用。另一方面, Mo 实际上更趋向于富集在液相流体中, 故而在熔体-流体相分离初期, Mo 就有可能与流体中的 H_2S 化合形成辉钼矿, 从而沉淀成矿。在实际矿床中可以发现(表 1 中涉及的相关矿床), 如果还原性斑岩系统同时含有 Cu、Mo 和 Au, 那么 Mo 往往会形成一个相对矿化的核心区, 而 Cu 和 Au 往往会在远离斑岩系统核心区沉淀成矿。

笔者在浙江开化斑岩钼铜矿床流体包裹体研究中, 也发现了含 CH_4 还原性流体。对含 CO_2 三相包裹体进行冷冻法测温后发现, 绝大部分包裹体其初熔温度均低于 CO_2 初熔温度(-56.6 °C)(表 2), 并且笼形物熔化温度平均值为 9.3 °C, 如果不考虑 CH_4 对于盐度计算的干扰, 其对应的包裹体盐度大致应为 1.2% NaCl, 没有发现明显的气液流体不混溶/沸腾现象。包裹体激光拉曼测试结果显示, CO_2 相中存在 CH_4 成分(图 1a)。并且值得注意的是, 当钻孔岩心样品中 CO_2 流体包裹体含量较多时, 其钼矿化一般也较高(ZK005 钻孔中尤为明显)。图 1b 为气液两相包裹体中气相成分的激光拉曼测试结

表 2 浙江开化斑岩钼铜矿床流体包裹体显微测温结果

样品号	包裹体类型	初熔温度(℃)	笼形物熔化温度(℃)	部分均一温度(℃)	完全均一温度(℃)
T005-01T	CO ₂ 三相包裹体 N=8	-61.4 Sd=1.18	10 Sd=0.17	25.5 Sd=2.67	310.57 Sd=34.21
T005-02T	CO ₂ 三相包裹体 N=7	-61.7 Sd=1.05	9.5 Sd=0.26	30.6 Sd=0.61	226.4 Sd=10.30
T005-03T	CO ₂ 三相包裹体 N=7	-61.0 Sd=1.75	9.7 Sd=0.19	26.1 Sd=1.28	256.8 Sd=26.55
T005-05T	CO ₂ 三相包裹体 N=7	-61.0 Sd=1.75	9.6 Sd=0.21	30.7 Sd=0.42	300.7 Sd=6.48
T005-07T	CO ₂ 三相包裹体 N=10	-63.2 Sd=1.93	9.2 Sd=0.89	24.5 Sd=2.90	322.1 Sd=18.3
T005-08T	CO ₂ 三相包裹体 N=10	-62.9 Sd=1.93	8.9 Sd=0.81	29.1 Sd=1.42	246.8 Sd=43.67
T005-10T	CO ₂ 三相包裹体 N=7	-60.9 Sd=1.62	9.1 Sd=0.39	24.6 Sd=1.96	237.6 Sd=31.08
T005-13T	CO ₂ 三相包裹体 N=9	-62.5 Sd=2.53	8.9 Sd=0.39	28.8 Sd=1.87	317.7 Sd=14.78
T005-15T	CO ₂ 三相包裹体 N=9	-62.4 Sd=2.42	9.4 Sd=0.49	29.4 Sd=0.95	281.1 Sd=28.27
T005-17T	CO ₂ 三相包裹体 N=7	-60.5 Sd=1.48	9.9 Sd=0.17	26.6 Sd=1.68	272.2 Sd=24.55
T005-19T	CO ₂ 三相包裹体 N=7	-61.5 Sd=0.92	8.3 Sd=0.49	27.2 Sd=0.70	254.6 Sd=14.18
均值计算	—	-61.7	9.3 盐度:1.2%NaCl	27.5	274.9

注:N 为测试样品数,Sd 为统计标准差;盐度计算方法参考卢焕章等(2004)。

果,从测试结果中可以明显看出,气液包裹体气相中含有一定量的 CO₂ 和 CH₄,而且 CH₄ 峰十分明显。流体包裹体显微观察发现,在 ZK001-01T 中,主矿物主要为方解石,但是其中却并不含 CO₂ 包裹体,这一点与常见的主矿物为碳酸盐矿物的流体特征具有明显的差异。

根据上述流体包裹体显微观察和测温结果,本人结合国内外相关文献,设计了下述模型,用以解释还原性流体对于斑岩型矿床成矿机制的影响。

图 2 为还原性成矿流体的演化模式图,整个演化模式分为 4 个阶段,3 个反应过程。首先,笔者假设 CH₄ 源自 I 型岩浆(或者是受 S 型岩浆污染的 I 型岩浆)本身,而 I 型岩浆自身携带了大量的金属成矿元素以及 S 源(以 SO₂ 形式存在),由于高温高压条件下,CH₄ 和 SO₂ 都表现为化学惰性。由于 CH₄ 的存在,Mo 和 Cu 在阶段 1 可能已经发生了一定程

度的贫化。当岩浆开始分异结晶时,CH₄ 和 SO₂ 表现出明显的化学活性(过程 a)。根据 Burnham 等(1980)研究结果,SO₂ 应当发生水解歧化反应(4SO₂ + 4H₂O = H₂S + 3H₂SO₄),导致 H₂S 和 SO₄²⁻ 活度增高,引起大量金属硫化物的沉淀和硬石膏化。但是当热液系统中含有还原性 CH₄ 时,上述歧化反应不再进行,转而发生下述反应:3CH₄ + 4SO₂ = 3CO₂ + 4H₂S + 2H₂O,反应生成了大量的 H₂S;在阶段 2 中,这部分 H₂S 与部分 Cu 和 Mo 发生反应,导致 Mo 和 Cu 进一步贫化。当熔体相开始分异出流体相时(过程 b),Cu 和 Mo 便富集到流体相中,此时大部分 H₂S 与流体相中的 Mo 结合形成辉钼矿并沉淀。由于反应生成了 CO₂,在一定程度上成为流体的酸碱缓冲剂,增加了 Cu 在低盐度未发生沸腾的流体中表现出的较强的化学活性,进而可以与 H₂S 共同迁移,在迁移过程中,一部分 Cu 可

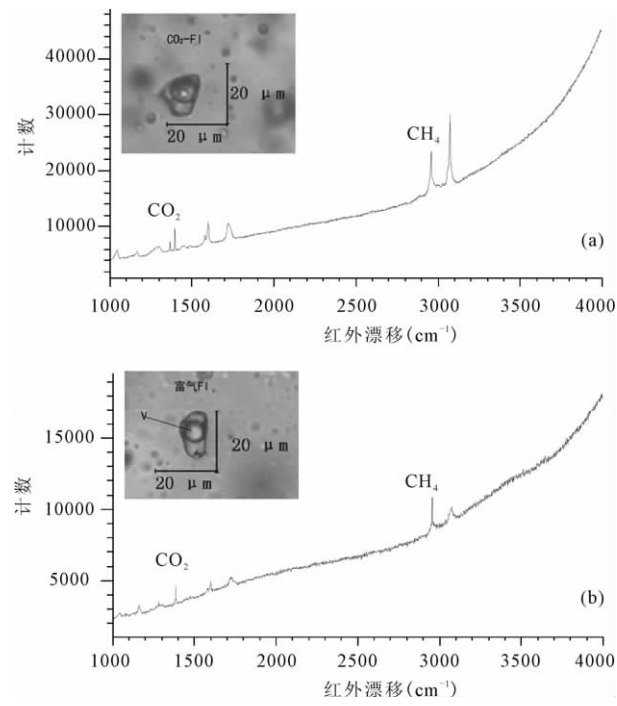


图 1 浙江开化斑岩钼铜矿流体包裹体激光拉曼测试结果

Fig. 1 Raman spectroscopic results of the fluid inclusions collected from Kaihua porphyry Mo-Cu deposits in Zhejiang Province

(a)—CO₂ 三相包裹体;(b)—为气液包裹体

(a)—CO₂-bearing three-phase fluid inclusion;

(b)—liquid-vapor two-phase fluid inclusion

能与 H₂S 结合,形成黄铜矿,使得 Cu 在一定程度上进一步分散(阶段 3)。随着上述反应的进行,H₂S 和 CO₂ 等挥发份含量逐渐增加,逐渐出现气液不混溶(过程 c),此时,一部分 Cu 便会与 H₂S 结合形成黄铜矿和斑铜矿沉淀成矿,而大部分 Cu 会富集到气相挥发份中,与 Au 共同迁移,而 Au 与 HS⁻ 结合形成络离子,随着流体温压条件的下降,Cu 和 Au 逐渐析出成矿(阶段 4)。随着 H₂S 的析出,体系酸性降低,这在一定程度上有利于 CO₂ 与溶液中含有的 Ca 离子发生反应,生成方解石等碳酸盐矿物,这进一步降低了 CO₂ 的酸碱缓冲能力。

上述模型可以很好地解释以下现象:

- (1) 还原性斑岩 Cu-Mo-Au 矿床往往表现出分带现象;
- (2) 由于 CH₄ 的存在,抑制了 SO₂ 的水解反应,从而不再形成含 SO₄²⁻ 的硬石膏等硫酸盐矿物;
- (3) Mo 矿化强度往往与流体中 CO₂ 的含量呈正比,含少量或者不含 CO₂ 的流体其成矿性能往往较低;

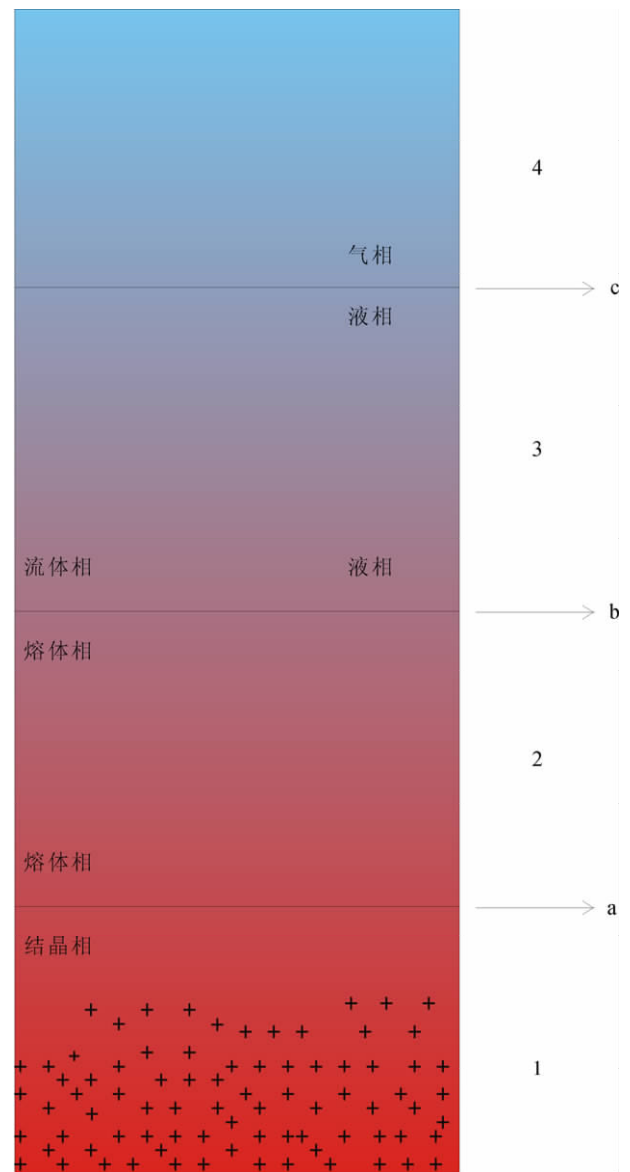


图 2 成矿流体演化模式

Fig. 2 Evolution model of the ore-forming fluids

(4) 在矿化系统的很多部位出现方解石+石英+黄铜矿+辉钼矿共存现象,并且在石英样品中未能发现 CO₂ 包裹体,如果方解石为后期热液与含碳酸盐围岩发生作用之后所形成的,那么在与共生的石英中必定会出现 CO₂ 包裹体,由此可以推断,方解石实际上是由热液系统自生形成的。

3 讨论

实际上,笔者认为,还原性流体并不利于形成大型的斑岩型矿床,这也就是为什么世界上绝大部分大型—超大型斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床都是氧化性 I 型花岗岩为成矿母岩的原因所在。

笔者认为与斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床形成相关

的还原性 I 型花岗岩有可能在岩浆演化过程中经历了 S 型花岗岩的混染,致使成矿流体中的还原物质增加。此外,此类还原性 I 型花岗岩成矿流体中的 CH_4 等还原性物质的存在也不排除是由于地球排气作用所引起的。

根据笔者在该文中所设计的还原性流体成矿模型,如果该斑岩系统中含有 Mo 矿化,则矿化体一般在斑岩系统的内部,岩浆流体与热液流体发生分异部位,并且其 Mo 矿化往往与同期流体中的 CO_2 含量呈正比,所以通过地球化学流体包裹体方法圈定 CO_2 流体分布特征,对于 Mo 矿找矿具有十分重要的参考价值。另外,如果没有发生明显的构造或者岩浆作用破坏,在 Mo 矿化核心区外围应该具备极为有利的热液型 Cu-Au 矿化条件。

以上信息和模型是笔者经过文献资料总结,并结合实际矿床研究项目,在导师的指导下设计拟定的。由于所学知识有限,模型中涉及的很多地质和矿床形成演化过程的实际证据未能展现出来,但是地质作用原本就是一个极为复杂的过程,模型只能用来理想地解决其中的某一部分问题。根据模型所提供的假设,在实际工作中不断积累数据和经验,进而完善或者纠正模型,这是地质学科发展的规律性所决定的,所以本文尚存在不尽完美之处,恳请有关专家批评指正!

4 结论

根据国内外矿床典型实例分析以及相关实验模拟结果,结合浙江衢州桐村斑岩钼铜矿成矿流体测试结果,本人认为:

(1) I 型花岗岩在演化过程中如果经历了 S 型花岗岩的混染,其成矿热液流体中还原性成分的含量将明显增加,从而使得原本氧化的 I 型花岗岩流体演化为还原性成矿流体。

(2) 流体中存在的 CH_4 可以有效抑制 SO_2 的水解反应,致使此类矿床中缺失硫酸盐等表征高氧化性特征的热液矿物。

(3) 由于 CH_4 被 SO_2 氧化形成 CO_2 ,所以在矿化热液中可以发现原生的方解石等碳酸盐矿物,进一步佐证了结论 2 中有关 CH_4 抑制 SO_2 水解的推断。

(4) 在 CH_4 与 SO_2 反应过程中形成了 CO_2 以及 S^{2-} 离子,后者是形成辉钼矿的主要成矿离子,而 CO_2 含量与辉钼矿矿化之间应该存在明显的一致性,所以通过测定 CO_2 包裹体确定其 CO_2 分布范围

可以有效圈定辉钼矿矿化,此方法如果应用在实际勘探过程中,将会取得较为明显的效果。

参 考 文 献

- 侯增谦,杨志明. 2009. 中国大陆环境斑岩型矿床:基本地质特征、岩浆热液系统和成矿模型. 地质学报,83(12):1779~1816.
- 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,222.
- 芮宗瑶,李萌清,王龙生. 2002. 初论成矿流体及金属矿物富集系统. 矿床地质,21(1):83~90.
- 芮宗瑶,赵一鸣,王龙生. 2003. 挥发份在夕卡岩型和斑岩型矿床形成中的作用. 矿床地质,22(1):141~148.
- 王先彬. 1990. 非生物成因天然气的宇宙化学依据. 天然气地球科学,4:5~16.
- 薛春纪,祁思敬,隗合明. 2006. 基础矿床学. 北京:地质出版社,110~114.
- 杨志明,侯增谦. 2009. 初论碰撞造山环境斑岩铜矿成矿模型. 矿床地质,28(5):515~538.
- 中国科学院地球化学研究所. 1998. 高等地球化学. 北京:科学出版社,452~457.
- Ague J J, Brimhall G H. 1988. Magmatic arc asymmetry and distribution of anomalous plutonic belts in the batholiths of California: Effects of assimilation, crustal thickness, and depth of crystallization. Geological Society of America Bulletin, 100: 912~927.
- Blevin P L, Chappell B W. 1992. The role of magma sources, oxidation states, and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. Royal Society of Edinburgh Transactions, Earth Sciences, 83:305~316.
- Burnham C W, Ohmoto H. 1980. Late-stage processes in felsic magmatism. Mining Geology Special Issue, 8:1~11.
- Candela P A, Holland H D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48:373~380.
- Candela P A, Holland H D. 1986. A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems: the origin of porphyry-type copper deposits. Economic Geology, 81:1~18.
- Chappell B W, White A J R. 1974. Two contrasting granite types. Pacific Geol, 8:173~174.
- Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. 2005. Giant Porphyry Deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. Economic Geology, 100: 801~818.
- Farges F, Siewert R. 2006. Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. II. Effect of temperature, pressure, H_2O , Halogens and sulfur. The Canadian Mineralogist, 44:755~773.
- Gammons C H, Williams-Jones A E. 1997. Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment. Economic Geology, 92:45~59.
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by

- microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27: 755~758.
- Hemley J J, Cygan G L, Fein J B, Robinson G R. 1992. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rockbuffered systems: I. Fe-Cu-Zn-Pb sulphide solubility relations. *Economic Geology*, 87: 1~22.
- Hunt J P. 1991. Porphyry copper deposits. *Economic Geology Monograph*, 8: 192~206.
- Kerrick R, Goldfarb R, Groves D. 2000. The geodynamics of world-class gold deposits: Characteristics, space-time distributions and origins. *Reviews in Economic Geology*, 13: 501~551.
- Kesler S E, Chrysosoulis S L, Simon G. 2002. Gold in porphyry copper deposits: Its distribution and fate. *Ore Geology Reviews*, 21: 103~124.
- Loucks R R, Mavrogenes J A. 1999. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. *Science*, 284: 2159~2163.
- Misra K C. 2000. Understanding mineral deposits. Kluwer Academic Publishers, 353~413.
- Patrick B Redmond, Marco T Einaudi. 2010. The Bingham Canyon Porphyry Cu-Mo-Au Deposit. I. Sequence of Intrusions, Vein Formation, and Sulfide Deposition. *Economic Geology*, 105: 43~68.
- Randall J A, Saldana E A, Clark K F. 1994. Exploration in a volcano-plutonic center at Guanajuato, Mexico. *Economic Geology*, 89: 1722~1751.
- Rishard H S. 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105: 3~41.
- Robinson R. 1963. Duplex Origin of Petroleum. *Nature*, 199: 113~114.
- Rowins S M, Groves D I, McNaughton. 1997. A reinterpretation of the role of granitoids in the genesis of Neoproterozoic gold mineralization in the Telfer dome, Western Australia. *Economic Geology*, 92: 133~160.
- Rowins S M. 1999. Reduced porphyry copper-gold deposits: A newly recognized style of gold mineralization. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 31(7): A~92.
- Rowins S M. 2000. Reduced porphyry copper-gold deposit: A new variation on an old theme. *Geology*, 28(6): 491~494.
- Saxena S K, Fei Y. 1988. Fluid mixture in the C-H-O system of high pressure and high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 505~512.
- Seedorff E, Dilles J H, Proffett J M. 2005. Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 29: 251~298.
- White W H, Bookstrom A A, Kamilli R J, Ganster M W. 1981. Character and origin of Climax-type molybdenum deposits. *Economic geology, seventy-fifth anniversary volume, 1905-1980*: 270~316.
- Winter J D. 2001. An introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. New Jersey: Prentice Hall, 350~351.
- Yang Z M, Hou Z Q, 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 Geology Reviews*, 36: 133~159.

An Interpretation of the Role of Reduced Fluid in Porphyry Metallogenesis

XU Wengang, ZHANG Dehui

School of Earth sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083

Abstract

It is widely accepted that porphyry type deposits form from some oxidized ore fluids. But recently, some typical ilmenite-bearing, reduced I-type granite related porphyry Cu-Mo-Au deposits with relatively reduced ore-forming fluids are found, in which primary hematite, magnetite and sulfate minerals are absent. The ore-forming fluids of these deposits always contain abundant CH_4 associated with CO_2 . According to related research results, the CH_4 is proposed to be derived from the contamination of S-type granite into I-type one, but it is also possible that CH_4 comes from the degassing process of the Earth. A chemical model is set in order to interpreting the role of reduced fluids in porphyry metallogenesis. According to the model, H_2S and CO_2 are derived from the reaction between CH_4 and SO_2 both of which come from one evolved igneous system, which will cause the precipitation of the molybdenite and cogenetic calcite. While the Cu and Au will be transported by the reacted fluids under reducing conditions and deposit in some sites far away from the granite system, the process will form a cogenetic subclass porphyry Cu-Au deposits.

Key words: induced fluids; fluid inclusion; I-type granite; porphyry deposit; mineralization mechanism