

岩浆流体在热液矿床形成中的作用

刘伟

(中国科学院地质与地球物理研究所 矿物资源探查研究中心,北京 100101)

摘要:岩浆流体在浅部分离为岩浆卤水和蒸汽相,CO₂、SO₂的加入将增加不混溶区间。Ag、Zn、Pb、Sn 等在高盐度卤水中呈氯化络合物的形式搬运,Cu、Au 呈 I 价态的二硫化络合物的形式在富硫的蒸汽相中搬运。岩浆流体与大气水混合的稀释和热效应,是导致 Sn 元素沉淀的主要机制,流体混合需要长期稳定的抽送系统:(1)对流体界面混合;(2)两组裂隙处相遇混合。斑岩 Cu 矿床早期以岩浆流体为主导,晚期大气水普遍存在。反应性强、富含金属的岩浆流体从侵入体往外运移并且与主岩反应,形成带状分布的蚀变矿物组合。高硫化浅成热液矿床的早期以流体对主岩的广泛淋滤为特征,流体呈酸性和氧化性。密度差使得低盐度液体与深处高盐度卤水在空间上分离。低硫化浅成热液矿床的成矿流体呈低盐度、中性 pH 值和处于还原性、静水压力条件,流体沸腾是成矿卸载的主要机制。富 Au 型矿床与低盐度富气相流体有关,富 Ag 型矿床与较高盐度的流体有关。在热液系统的寿命中,导致矿化的流体活动仅在短暂的时期内存在。热液系统之间在岩浆标志上的变异是由于岩浆流体的间歇性贡献或缺失造成的。

关键词:岩浆流体;流体混合;金属搬运;斑岩 Cu 矿床;浅成热液矿床

中图分类号:P588.11.5;P611.11 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2321(2001)03-0203-13

0 引言

岩浆流体包括蒸汽和超盐度液体。岩浆流体是火山弧环境下形成的热液矿床的许多组分的初始来源,这些组分包括金属元素及其配位体,它们以各种方式从包括俯冲洋壳的不同来源处浓集于岩浆里。当酸性的岩浆蒸汽被吸收进深循环的地下水中时,围岩的淋滤作用得到了加强,从而对热液流体贡献了组分。对现代地表热泉和火山喷气孔的研究促进了对形成热液矿床的热液系统的理解,前者可以看作古热液矿床热液系统的现代活动的相当物(equivalent)。

矿床中浓集的金属来自何处?这一古老的命题在 16 世纪由 Agricola 最先提出。他认为加热的雨水从岩石中淋滤出金属,然后将金属搬运到矿石的

沉淀场所。一个世纪以后,Descartes 提出地球内部冷却和结晶过程中释放的蒸汽将矿石充填于裂隙中。自此,水成论与火成论之间的争论一直持续到现代,并没有最终解决。由于晚期大气水往往将成矿主期岩浆流体的标志抹平,导致人们忽视岩浆流体的作用。20 世纪 90 年代以来,在国际上发表了一系列论文,重新唤起了对于岩浆流体与成矿研究的兴趣。通过微区原位分析技术的运用,在大量大气水标志的掩盖下,仍旧发现了岩浆流体的片段,它们的活动时间虽短,但对于成矿却起到了关键性的作用。

上部地壳流体的运动主要表现为岩浆侵位所驱动的热液系统,后者将地球热量的大部分以对流的方式传输到地表。流体在传输热量的同时搬运金属,进而形成最重要的矿床即热液类矿床。例如,浅成岩浆侵入体即斑岩中的大规模、低品位的 Cu(包括 Mo 和 Au)矿床,提供了世界上 Cu、Mo 供给的一半以上。其它类型的热液矿床同样构成 Au、Ag、Pb、Zn、Sn、W 及其它金属的重要贮藏场所,一些此类矿床形成于远离岩浆源的地点。非岩浆流体系统对于金属成矿作用同样重要,譬如以沉积岩为主

收稿日期:2000-07-25;修订日期:2001-05-29

基金项目:国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999043204);
国家攀登计划预选项目(95-预-25);中国科学院地质与地球物理
研究所知识创新工程资助项目(CX2000-02)

作者简介:刘伟(1959—),博士,研究员,近期从事流体-岩石
相互作用、花岗岩类岩石学和地球化学研究。

岩的 Cu, Pb, Zn 矿床(它们是由大型大陆盆地的压实作用排出的流体所形成的)以及与变质作用相联系的脉状 Au 矿床。然而,与岩浆侵位驱动的循环流体的通量相比较,形成上述矿床的热液流体的通量仅占次要地位^[1]。

已经达成了共识:许多热液成矿系统的热量来自于岩浆。要维持几十万年的活动——这是某些热液系统的寿命,需要复式岩浆侵入作用。尽管许多矿床都与岩浆侵入体保持着密切关系,关于岩浆在多大程度上向热液系统贡献水、金属、配位体(例如硫和氯化物)及其它组分,仍然存在着很大的争论。对于热液矿床稳定同位素组成的早期研究指出:大气水在各种类型的热液系统中占有主导地位^[2],这导致某些研究者假定金属元素主要是由大气水从流经的岩石中清除出来的^[3]。最近的矿床学研究以及活动热液系统的研究表明:岩浆流体通常是存在的,但是,由于大量大气水的晚期叠加,岩浆流体的标志可能被掩盖、抹掉。在浅部地壳,岩浆侵入体的冷却过程中对流驱动的水里,大气水占了 95% 以上^[4]。

要形成一个热液矿床,含金属流体的流动必须是集中性的,沉淀机制必须发生于局限的场所,具体的流动和沉淀机制的细节对于每一个具体的矿床可能都是不同的。在本文,我们从一个更为广阔的视角来审视有关岩浆中水、金属以及其它组分来源方面的证据,以及有关热液系统及其所形成的矿床。我们重点讨论在板块汇聚边缘产生的岩浆侵入体以及有关的热液系统。在板块汇聚边缘,洋壳俯冲到大陆岩石圈以下,从而导致火山弧的形成,这是大多数与岩浆有关的热液矿床集中产出的构造环境^[5]。

我们讨论两大类矿床:与侵入体有关的斑岩型 Cu 矿床,以及在地壳浅部形成的浅成热液贵金属和贱金属矿床,两者分别代表了相对于岩浆侵入体的近源(proximal)和远源(distal)端员。其次,它们的现代活动相似物是已知的并且被研究过,譬如具有高温喷气孔和酸性喷泉的火山系统,以及含有中性 pH 值的热泉和间歇泉的地热系统。矿床与活动地热系统之间的关系一直是推测性的。只是到了一个年代以前才通常(并非普遍)接受下述看法:热液矿床是从与现代地热系统相似的古代地热系统产生的^[6]。

来自活动热液系统方面的证据,以及野外和实验室方面的研究成果清楚地指出,岩浆对于热液流

体贡献了水、金属和配位体等组分。并不奇怪,当矿床与岩浆侵入体之间的距离拉开、大气水逐渐占据主导地位、流体的含盐度以及酸性减弱时,上述证据变得微弱。即使在这样的远源环境下,仍然有证据暗示着清晰的插曲性(episodic)的以高压蒸汽形式存在的岩浆组分的加入,它们的通量虽然远小于大气水,但对于成矿作用可能是关键性的。

1 岩浆与矿床之间的关系

有关岩浆与热液矿床之间的成因联系,见于大量有关岩浆侵入体附近的矿化作用的研究论文^[7,8]。实验研究和模拟研究表明,这些矿床中的金属和配位体可以完全从有关的岩浆中活化出来^[9]。其次,从某些喷发火山中测量的金属通量表明:如果给予足够的时间和浓集机制,去气岩浆完全可以出溶出足够多的金属,从而形成一个矿床。例如,新西兰的 White Island 是一个产于岛弧环境的火山,与之相联系的热液系统在过去的 1 万年中都是活动的。测得的 White Island 火山的长期 SO₂ 通量大约是 0.13 × 10⁶ t/a,伴随着 1.9 × 10⁶ t/a 的 H₂O 和 0.44 × 10⁶ t/a 的 CO₂。从 900 的携带火山灰的烟柱的烟雾中所测量的 w(Cu)/w(S) 值大约是 1.7 × 10⁻³,据此计算的 Cu 的通量为 110 t/a, Au 的通量则大于 350 kg/a。在阿拉斯加的 Augustine,意大利 Mt. Etna 的以及其它地方的喷发火山的烟柱中也观察到了 Cu 和譬如 Au 的其它元素的高浓度。

有关岩浆与矿床之间关系的其它证据包括金属矿床类型与相关岩浆成分之间的关系。例如,具有高 K₂O 或者高 Na₂O 含量的过碱性侵入体可以成为亲石元素(诸如 Zr, Nb 和稀土元素)矿床的主岩,而更含铝质的富 Fe 岩系典型性地与 Sn, Mo, B 矿床相联系。Sn, W 倾向与还原性岩浆(由磁铁矿的缺乏所指明的)有关;Cu, Mo 矿床则与较偏氧化性的岩浆(含磁铁矿)有关^[5, 10, 11]。

2 岩浆中金属的来源

尽管有岩浆与矿床之间组合的证据,仍然需要了解岩浆从哪里获取金属以及金属如何富集形成矿床。金属可以通过各种各样的途径进入岩浆,包括地幔熔融,从俯冲板片的质量传输,以及地壳熔融。大部分地球的亲铁元素(siderophile)如 Sn, Mo, Au

和铂族元素可能被关闭于 Fe-Ni 地核中,从而造成它们在地壳中的丰度大大低于地球平均值。虽然如此,许多亲铁元素同样存在于上地幔的 Fe-Ni 硫化物中^[12]。通过地幔部分熔融,这些硫化物部分被消耗(熔融),向玄武质岩浆中贡献金属,玄武质岩浆沿着洋中脊或者从俯冲带上升到地壳。在前一种情况下,这些喷发的玄武岩通常是蚀变了,它们与大洋沉积物一道最终被俯冲到大陆地壳之下,在火山弧之下的地幔楔中诱导熔融。许多岛弧岩浆提供了清晰的俯冲板片添加诸如氧化态硫、碱族元素、水和氯之类组分的证据^[13],这些组分以流体或者硅酸盐熔体的形式传输。地幔中缺乏丰富的含氯相,而岛弧岩浆则含有高含量的氯($(700 \sim 2\,000) \times 10^{-6}$),这从另一个方面支持氯从海水蚀变洋壳的俯冲过程中再循环而来的观点。俯冲作用也可以向岛弧岩浆贡献诸如 Cu 和 Zn 的金属,后者来自俯冲洋壳的热液矿化^[14]。

岩浆穿过地壳时也可以获取成矿组分。举例来说,亚利桑那的斑岩 Cu 矿的同位素组成与当地基底的同位素组成强烈相关,暗示着岩浆侵入体含有相当多的同化地壳成分^[15]。对于 Sn 和 W 矿床而言,譬如英国西南部和日本西南部的 Sn、W 矿床,含矿岩浆可以全部通过地壳熔融产生^[10]。在元素碳或者 Fe 的硫化物存在的情况下产生的地壳熔体可能是还原性的,因而对于 Sn 的沉淀是理想的^[11]。由于富 F 的含水硅酸盐难熔矿物的崩溃,已经熔融过了的地壳岩石的再熔融可以导致岩浆中的高 F 含量。这些难熔矿物可能还含有大量的 Sn 和 Mo。在一些矿床中 Sn、Mo 与 F 一道富集。但是,上述关系的例外通常存在,因而,金属的来源对于金属富集而言可能相对不重要,而最后上升及岩浆分异阶段的岩浆过程可能更加重要。

3 晶体分离效应

结晶作用是成矿组分在岩浆中富集的主要控制之一。大多数火成系统中的主要结晶矿物是硅酸盐矿物和氧化物;分配进这些矿物的金属元素的浓度将会变低,而不相容元素(残留于熔体中的元素)的浓度则变得更加富集。相容性程度是晶体结构、熔体成分、岩浆氧化状态以及结晶温度和压力的函数。举例来说,Fe-Ni 氧化物和钛酸盐(即榍石和金红石)富含 Mo 和 Zn^[16],这些矿物含量低的岩浆中的

Mo 和 Zn 的含量通常是高的。地壳岩石熔融形成的花岗岩中 Sn 和 W 富集,这可能仍然归咎于这些还原性岩石的成分以及其中 Fe-Ti 氧化物和钛酸盐的低含量。高氧化硅含量的花岗岩贫乏 Cu 矿化,可能归咎于磁黄铁矿的早期结晶,它是 Cu 和 Au 的渗池(sink),从而降低了 Cu 在熔体中的浓度^[17,18]。相反地,鉴于 Mo 在岩浆中的初始浓度低,比 Cu 更不相容,结晶分离作用对于在高氧化硅花岗岩中产生高 $w(\text{Mo})/w(\text{Cu})$ 值是必不可少的^[17]。但是,即使经过了充分的结晶分异作用,岩浆中金属的浓度相对于斑岩型矿化中具经济意义矿石的品位而言,仍然至少低了 2 到 3 个数量级^[4]。将金属从岩浆富集到矿床的品位程度,其它过程就成为必不可少的。

4 岩浆中的流体

只要有合适的流体成分,大多数成矿金属元素都能以氯化物、二硫化物以及氢氧酸(即 OH)的络合物的形式强烈地分配进岩浆流体中^[19]。在岩浆温度和压力条件下,有关任何给定金属元素从岩浆分配进出溶的热液流体的理想条件的资料是不够的。即使如此,有限的资料仍然指出,像 Cu^[17,20]这样的金属可以被出溶的岩浆流体清除出来,尤其是在低的岩浆压力下^[21]。这提出了下列两个问题:岩浆流体在什么时候从岩浆中分离出来?是什么控制着流体的组成?

许多岩浆从中部地壳向上部地壳的上升过程中都含有出溶的流体。有证据表明:不同构造环境下的玄武岩在 $> 30 \text{ km}^{[22 \sim 24]}$ 的深度下都是饱和富 CO_2 流体相的。由于 H_2O 在硅酸盐熔体中的溶解度很高,在地壳深处 H_2O 仅占了这种流体的很小一部分,在低压力条件下 H_2O 不断出溶直至成为流体的主导成分,正如在火山喷气中所观察到的。除非长英质岩浆来源于单独的系统,不从镁铁质先驱岩浆和邻近热源中接受挥发组分,长英质岩浆在演化历史中可能会饱和流体相。 SO_2 和其它气体加入到岩浆系统中将会降低 H_2O 和 CO_2 在流体相中的活度,从而降低两者在熔体中的溶解度,这导致熔体即便在含有低浓度气体的情况下也会饱和流体。因此,假若在正常情况下,岩浆在上部地壳中是饱和流体的,对于金属搬运的关键问题不是在相关岩浆中的流体是否饱和以及在什么时候饱和,而是是什么控制着流体的成分?何种流体最有可能从硅酸盐熔体中

清除金属?有多少流体量可以通过有利渠道运移到金属的沉淀场所?

在地壳浅部,由于岩浆可以含有不只一种非硅酸盐流体相,金属的分配变得更加复杂。例如,在 100 MPa 和 800 的条件下,假若从熔体中出溶的流体的总成分含有大约 2%~70% (质量分数) 的 NaCl, NaCl-H₂O 系统含有两相(一个低密度的蒸汽相和一个超盐度的液体相)。许多富硅质岩浆的氯含量与产生饱和蒸汽和超盐度液体两相的盐度是一致的^[25, 26]。CO₂ (很有可能还有 SO₂) 的加入将增加不混溶性区间,因此,两相含水流体可以共存于地壳条件下的宽广的区间(高达 500 MPa 的压力)^[27]。

蒸汽相与超盐度液体之间的巨大密度差通常导致两者在岩浆房或者邻近的热液系统中分离^[25]。含水蒸汽相含有 CO₂, SO₂, H₂S, HCl 等,一旦形成就易于上升,或者以火山喷气的形式在地表排出,或者在地壳深处被吸收并成为酸性水,后者可以淋滤主岩。残存于深处的稠密的超盐度液体比低密度的蒸汽相更富 Cu 和其它亲氯元素^[19]。有关这些不混溶流体的证据在侵入岩和某些火山产物中大量存在^[28]。但是,却是在斑岩型矿床中这些以矿物包裹体形式圈闭的流体残余才得到了最详尽的研究。

5 与侵入体有关的矿化作用

5.1 流体包裹体证据

斑岩型 Cu 矿化作用的早期阶段以岩浆流体为主导,但是,到了晚期,大气水不仅普遍存在,而且对于将斑岩金属的浓度提高到矿石的级别起了关键作用^[7, 19]。典型的斑岩型矿床既包括了浸染状硫化物,也包括了脉状硫化物;上述矿化出于斑状硅质——中性成分的侵入体内外,通常在静岩压力条件下形成于 2~5 km 的深度。热液蚀变、矿化以及流体包裹体、稳定同位素的详细研究指出:形成斑岩 Cu 矿床的热液系统一开始是热的 (> 500~600) 且以岩浆流体为主,由超盐度液体及其共存的低密度蒸汽构成。由于斑岩 Cu 矿床形成深度大、温度高,现代活动性例子较难发现。当强反应性、含金属的岩浆流体从侵入体往外运移出去、冷却并且与围岩反应,就形成了带状分布的蚀变矿物组合^[7, 29]。岩浆侵入体本身是蚀变了,中心带是黑云母 ± 钾长石 (K-硅酸盐化带),再往外是中性成分的石英 ± 绿泥石化带,该带通常被绢云母和黄铁矿叠加(绢云

母化带)。距离侵入体更远一点的围岩可以被蚀变为绿帘石、绿泥石和钠长石(亲黄铁矿化带)。在钾硅酸盐化带与绢云母化带的边界,高温的 Cu 硫化物矿化(伴随磁铁矿)可能以包壳的形式存在。这些蚀变带总是被淋滤岩石带所覆盖,后者由吸收了岩浆蒸汽的大气水构成的酸性水淋滤。而泥化蚀变带前锋通常延伸到古地表^[7]。

斑岩型矿床与深成岩之间的强烈空间关系强调了岩浆在矿化中的成因作用。另一方面的证据来自圈闭于矿物中的流体包裹体^[25],许多流体包裹体形成于接近岩浆温度的条件下(700~800)。在室温条件下,超盐度流体包裹体含有一个卤水相、一个气泡以及石盐、钾石盐和其它诸如黄铜矿的矿石矿物的子矿物。超盐度液体在圈闭温度条件下含有(质量分数)40%~60%的 NaCl_{eq}以及(250~5 000) × 10⁻⁶的 Cu^[23],关于 Cu 的含量是基于含 Cu 子矿物的量估计的,并且在最近通过直接分析证实^[30, 31]。圈闭不混溶蒸汽的包裹体具有低盐度和高 CO₂ 含量(其质量分数 10%)^[23]。

5.2 氧和氢同位素制约

岩浆中 H₂O 的同位素组成最初是近似计算的:分析剥蚀裸露的侵入体的组成矿物的同位素组成,然后根据矿物-水分馏因子计算出共生水的同位素比值。上述数值被用来确定“初生岩浆水”的同位素组成。但是,在早期去气阶段,氢同位素发生了强烈分馏^[32],晚期形成的含 OH 的火成矿物代表了去气后熔体的同位素组成,而不是初始岩浆 H₂O 的同位素组成。岛弧和大陆长英质岩浆的 H₂O 的初始同位素组成的现行最佳估计介于去气岩浆和同位素组成偏重的脱气 H₂O 之间,后者由火山蒸汽作样品代表^[33]。

矿床中热液矿物的氧和氢同位素组成同样有助于追索热液水的来源。在斑岩型矿床中,含 OH 的矿物包括黑云母(形成近于岩浆温度 (> 500~600) 和接近于侵入体的范围内)、绿泥石和绢云母(形成于近约 300 的温度下)、高岭石(约 200)。在早期高温条件下形成的黑云母和钾长石提供了证据:造成侵入体蚀变的流体的 ¹⁸O 值介于 +6‰~+9‰ 的狭窄范围内,流体与相关岩浆中的巨大氧贮库在 ¹⁸O/¹⁶O 组成上是平衡的。但是,基于黑云母同位素组成所估计的早期岩浆流体的 D 值具有较宽的范围(约 +35‰~-75‰),而且相对于大多数长英质和岛弧岩浆的初生水的 D/H 组成(-20‰~

- 45 ‰ 偏移到较低的数值。在单一一个矿床中,黑云母的氧同位素组成稳定分布,而 D 值却大幅度变异(幅度大于 40 ‰)^[34],这可以由开放体系下的岩浆去气作用解释^[32]。

低温蚀变的同位素组成特征通常指示有显著的大气水组分的参与^[35]。而在一些矿床中,同样有证据表明海水或者演化的建造水也是存在的,这种盐水在矿化中可能也起了一定作用^[34]。在北美的几个矿床中,低温绢云母化的同位素组成变异与纬度有关,因而与大气水的同位素组成变异是系统相关的^[35]。在流入侵入体之前,这种大气水的氧同位素组成通常由于水-岩相互作用而发生偏移。但是,在南美洲的一些矿床中,有清楚的证据表明:与晚期绢云母化样品有关的流体中参与进了岩浆蒸汽的组分,因为它们的同位素组成暗示着一个具有 +5 ‰~ +8 ‰的 ¹⁸O 值和 -20 ‰~-40 ‰的 D 值的流体组分^[4]。

5.3 其它同位素

南、北美洲的斑岩 Cu 矿床的 Pb, S 同位素组成对于矿床成因而言是有争议的。在一些情况下, Pb 同位素组成反映俯冲大洋沉积物作为 Pb 的主要来源,表明 Pb 在俯冲过程中经过再循环贡献到斑岩型热液系统中。而在大多数斑岩热液系统中,地壳 Pb 来源对于 Pb 的预算仅在局部地区是重要的;相反地, Sr 同位素有时表明具高比值,与一个很大的壳源组分是一致的^[36]。在亚利桑那,在矿化侵入体与下地壳基底的 Pb 同位素组成之间具有密切的相关关系^[15]。大多数斑岩 Cu 矿床的 ³⁴S 值介于 -3 ‰~ +9 ‰之间^[37],暗示着大部分 S 来源于就近的侵入体。但是,在一些实例中 S 同位素组成的宽广区间可能是由于围岩贡献造成的。因此,斑岩型矿床中的同位素证据表明:对于像 H₂O, Pb 和 S 这样的组分具有各种来源,但是,成矿系统的早期历史是由岩浆来源占主导地位。随着岩浆与矿床的距离拉大,上述证据变得微弱。

6 远离岩浆侵入体的矿化作用

“浅成热液”这一术语是指形成于较低温度(< 300 °C)和较浅深度(从地表到 1~2 km)下的一组热液矿床。虽然“浅成热液”矿床的形成深度浅,仍然有证据表明流体中有岩浆组分加入。

按照蚀变矿物学,浅成热液矿床可以划分为两

大类:一类是由酸性和呈氧化态(高硫化作用)的流体形成的,是靠近火山的酸性热泉的特征;另一类是由近中性的呈还原态(低硫化作用)的流体形成的,正如在热液系统中所发现的那样^[6]。

6.1 高硫化浅成热液矿床

虽然高硫化矿床形成于浅部,它们可以表现出一些特征,暗示着在形成过程中有岩浆组分的介入^[38]。高硫化矿床的早期以流体对于矿床主岩的广泛淋滤为特征,这种流体的 pH 值小于 2^[39], O 和 H 同位素组成与混合了大气水的岩浆蒸汽^[33]相似。淋滤作用产生了多孔的硅酸盐残余(> 95% 的 SiO₂),后者成为含 Au 的 Cu 和 Fe 硫化物的主岩。高硫化矿化具有许多斑岩型 Cu 矿床的顶部的泥化蚀变带前锋的矿物学和稳定同位素特征^[19, 38];实际上,两类矿床在空间上通常是相近产出的^[8]。基于硫化物和硫酸盐矿物的 S 同位素组成^[38],热液流体是氧化性的;大部分硫的种类来源于岩浆 SO₂,从而形成 H₂SO₄。

Cu 的硫酸盐矿物(仅在红外光下是透明的)和石英等与矿化有关的矿物中的流体包裹体,表明了成矿流体的含盐度介于 2%~5% NaCl_{eq}。但是,随着深度增加,含盐度显著增加,在矿石带以下,含盐度可以高达 20%~30%^[40]。与高硫化矿石相关的低盐度液体与深部高盐度液体在空间上的分离,与更远处的斑岩 Cu 矿床的特征是截然不同的。在斑岩 Cu 矿床中,超盐度卤水与低盐度蒸汽共存。高硫化矿床中两种流体的分离可能是由于卤水的高密度造成的,它们不能轻易地上升到浅部。在高硫化矿床与斑岩型矿床两类环境下的相对氧化状态下, Cu 和 Au 都是密切组合的,这指示两个金属可能是在相似的环境下搬运的。但是,在高硫化浅成热液环境下,矿化与低温低盐度的液体相关。

6.2 低硫化浅成热液矿床

与斑岩型和高硫化热液矿床不同的是,在低硫化浅成热液 Au 矿床中,岩浆标志是更加捉摸不定的。Cu 的矿化富集并没有发生,这可能是由于低盐度、近中性 pH 值和还原性(硫化物占优势)的流体排除了 Cu 的有效搬运。一般说来,低硫化热液矿床在 200~300 °C 温度下^[41]形成于远离所推测的岩浆热源^[8]。压力由静水条件控制,意味着在给定深度下的最大温度由沸腾作用所限定,沸腾是低硫化浅成热液系统的通常现象。尽管对于此类矿床存在着各种分类^[42],基于元素组合的分类似乎反映了本

质的地球化学差异性。一类是富 Au 型 (Ag/Au 值介于 1/10 ~ 10/1), 仅含微量贱金属; 另一类是富 Ag 型 (Ag/Au 比值大于 100/1), 存在着具有工业储量的 Zn 和 Pb^[4]。富 Au 型低硫化矿床与低盐度但是富气相的流体有关 (盐度介于 < 1% ~ 2% NaCl, 气相组分可以高达 4%, 并且主要由 CO₂ 构成, 含有 H₂S)^[43]。相比之下, 富 Ag 和贱金属的矿床与盐度更高 (盐度介于 10% ~ 15%) 的流体有关^[44]。两类矿床在含盐度上的差异性对于流体的金属搬运能力而言是重要的, 因为 Au 是作为二硫化物 (bisulphide) 络合物搬运, 而 Ag、Zn 以及也许还有 Pb 在还原性环境下依赖于 Cl 络合物的搬运^[45]。富 Au 浅成热液矿床的低盐度流体大体上与大多数活动性地热系统的流体相似^[6, 43]。然而, 在与产出富 Ag 和贱金属浅成热液矿床的构造环境相似的环境下, 并没有盐水 (saline) 热液系统的发育。在低盐度、贫乏金属的热液系统中^[44], 存在着短暂的、由构造诱导的盐水成矿流体的脉动式添加, 只是, 这种过程我们并没有见到。

低硫化热液矿床的稳定同位素研究通常表明大气水占有优势, 水和岩石的氧同位素组成由于水-岩相互作用发生了不同程度的改造^[2, 46, 47]。但是, 至今所研究的样品都是晚期的无矿石英脉, 是在矿石沉淀期后形成的。当样品直接与高品位矿石相关时, 例如 Nevada 著名的 Comstock lode 矿脉, ¹⁸O 和 D 值相对于当地大气水表现出了显著偏移, 这被作为重要的岩浆水组分的证据^[4, 48]。似非而可能的是, 在浅成热液系统中, 大气水占有优势地位的证据, 反而在岩浆作用大量发育的地方最为显著, 这是由于大规模的岩浆热源产生了大规模和长寿命的大气水对流池 (cell), 它抹去了大部分早期岩浆水组分的证据。例如, 在北美的 Pacific Northwest, 出露很多剥蚀了的深成岩, 区内出露面积达 5% 以上的岩石表现出暗示着大气水蚀变的氧同位素标志^[49]。其次, 硫和碳同位素证据则表明许多浅成热液矿床的硫和碳存在着岩浆源^[37]。但是, 通常地对于硫也存在着沉积岩组分, 在偶然的情况下, 也存在着有机碳的通量。各种浅成热液矿床的 Pb 同位素研究结果则指出 Pb 存在着好几种来源, 包括基底岩石和盖层火山岩及其同源侵入岩的淋滤^[50]。考虑到大气水对流可以深入到 5 ~ 7 km 的深度^[49], Pb 的多源性就不足奇怪了。

在低硫化浅成热液流体中, 各种组分的多源性

主要是由于浅成热液系统中热水与地壳岩石之间的广泛相互作用造成的。反应性强的岩浆组分被中性和还原, 从主岩中衍生出组分出来。这种过程导致一种积分的同位素标志, 它可以掩盖早期热液活动中其它各种不同流体的痕迹; 早期不同源的流体是由矿物沉淀周期所记录的流体脉动期。尽管在浅成热液矿床中可以出现叠加 (overprinting), 微区分析技术方面的进展为测定矿物中所保留的微区域的同位素组成提供了可能。矿物微区分析提供了证据, 表明有几种明显不同的水和气体来源^[51], 这包括岩浆组分和地壳组分^[52]。

7 流体混合 —— 作为岩浆热液矿床金属沉淀的重要机制

对于澳大利亚与 Mole 花岗岩相关的 Yankee lode 锡矿床矿石沉淀的物理和化学机制, Audetat 等^[53]通过流体包裹体微量元素成分的直接的微区分析作出了定量估价。代表锡石沉淀前、沉淀时、沉淀后的流体的一系列流体包裹体的元素浓度, 用 LA-ICP-MS 测量出来。结果表明: 锡的沉淀是由热的岩浆卤水与较冷的大气水的混合驱动的。同时, 一个独立存在的岩浆蒸汽相选择性地 Cu 和 B 搬运到混合液体中。

岩浆热液矿床是 Cu, W, Sn, Mo 和 Au 的主要来源^[54], 它们是通过一系列复杂的地质过程产生的; 上述地质过程包括含水硅酸盐岩浆的产生, 硅酸盐岩浆的结晶, 富挥发份岩浆流体的分离, 以及矿石矿物在脉或交代型矿床的沉淀^[4]。有关演化中的热液流体的微量元素浓度方面的数据的缺乏限制了最后两个阶段的定量理解。下述两个具体问题依赖于这些数据: (1) 岩浆卤水-蒸汽相的分离在金属选择性搬运中的作用; (2) 导致矿石矿物沉淀的化学反应以及不同物理过程的相对重要性。

实验室研究^[55~57]以及在活动地热田和火山喷气排泄场所流体的地表采样, 提供了有关金属元素在热液流体中浓度和溶解度方面的重要信息。有关数 km 深度和 500 ~ 900 °C 温度条件下流体的直接信息, 是由流体包裹体记录的。这些流体包裹体是在矿石沉淀和矿物生长过程中捕获到矿物中的, 后来经受剥蚀作用而出露到地表。这些包裹体的大小一般介于 5 ~ 50 μm, 对应 10⁻¹¹ ~ 10⁻⁸ g 的总质量。Audetat 等^[53]对于典型锡矿脉中的矿石矿物沉淀

前、沉淀中以及沉淀后的连续过程中捕获的多个世代的流体包裹体进行了成分分析,从而直接估量矿石的沉淀机制。

Yankee lode 是澳大利亚东部的一个小型的但是很富的岩浆热液脉矿床,是围绕大型 Mole 花岗岩侵入体分布的经典的和详细描述的多金属省的一部分。矿脉的矿物成分简单,流体包裹体保存了热液流体随时间演化的清晰记录。矿脉主要由石英、锡石构成,两者充填在开口裂隙中。围岩蚀变微弱。矿石品位非常高,锡的丰度(质量分数)局部高达 20%。所选择的两个石英晶体显示了相同的热液生长和其它矿物的沉淀历史,这由石英中固体包裹体的连续生长环带所记录。无数的流体包裹体串代表了在寄主石英晶体生长的不同阶段捕获的周围的环境流体。至少有 17 个流体包裹体串可以放置到时间序列的明确位置。许多流体包裹体串含有低密度的蒸汽相包裹体以及高密度的卤水包裹体,表明在石英沉淀的大部分历史中流体是沸腾的。对于两类包裹体都进行了显微温度测定,以获得表观盐度(相当于 $w(\text{NaCl})$)。数据表明:在石英的生长过程中,在 3 个脉动期中热流体被注入到裂隙脉中,每一期脉动都与压力的瞬间增加有关。

Yankee lode 锡矿床的早期盐水包裹体具有典型的岩浆卤水的成分。所测定的 17 个元素的丰度覆盖了从 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ 的范围,它们被分为 3 组:非沉淀性元素、沉淀性元素以及挥发性元素。大多数主要元素和次要元素的浓度遵循着同一演化趋势,在矿脉的演化历史中保持了相同的浓度比。一开始,元素浓度呈高值,并且不受温度、压力波动的影响,然后,在晚期包裹体中元素的浓度急剧下降,下降幅度达几个数量级。在这个阶段中,没有含有上述化学性质差异悬殊的元素的矿物在矿脉中沉淀。因此,元素浓度的急剧下降要么反映了岩浆流体的成分演化(源区变异),要么反映了岩浆流体与不断增加的大气水的混合(稀释)。基于实验测定的计算表明:在岩浆源区中流体相的分离过程中的蒸馏效应可以造成氯化物络合金属元素浓度的平行变异,但是,这些模式所指出的最大的真实变异(金属元素浓度的降低到大约原来的 1/100)大大小于 Yankee lode 锡矿所测定的浓度的降低(1/5 000)。即使是 100 倍的蒸馏效应,也要求下述 2 个条件:岩浆流体源区的压力相对高(大于 150 MPa),岩浆房充分混合。上述 2 个条件对于 Mole 花岗岩侵入体都是不

大可能的。另一方面,岩浆流体与大气水的混合与 Mole 花岗岩体的区域稳定同位素和流体包裹体研究是吻合的。

作为主要沉淀性成矿元素的 Sn,表观上遵循着同一演化趋势,但是,它的浓度的急剧下降明显地快于非沉淀性元素。恰好在锡石开始沉淀处,Sn 的浓度开始降低,这由含锡石的第一个生长环带所记录。在流体圈闭历史的第 23 个阶段,Sn 的浓度已经降低到了其初始浓度的 5%,而非沉淀性元素的浓度表明在此阶段混合流体仍然含有 35% 的岩浆流体。这直接表明流体混合的化学和热效应是导致锡石沉淀的原因。在流体包裹体捕获的第 23 阶段所记录的混合流体中,锡石的沉淀效率被计算为初始 Sn 量的 86%。设计了热力学模型,以对比岩浆热液系统中锡石沉淀的替换机制的效率。这些模型也指出混合机制对于锡石富集而言比其它两种替换机制更为有效。两种替换机制包括:流体-岩石反应和蒸汽相分离。流体-岩石反应只能产生低品位的矿床,但是, Yankee lode 锡矿脉的锡矿石品位非常高,并且缺乏围岩蚀变,从而排除了流体-岩石反应机制的可能性。在 Yankee lode 锡矿床中,蒸汽相的分离确实与冷却和分解相联系,但是,却很有可能不是锡石沉淀的原因,因为在第 3 个冷却和沸腾旋回,从流体混合开始到锡石饱和之前,岩浆流体已经经历了 3 个冷却和沸腾旋回。

在流体圈闭的第 25 阶段, B 浓度的第一次显著降低与电气石的沉淀正好对应。在第 23 和第 24 阶段,虽然所有非沉淀性元素都显示了显著的稀释效应, B 的浓度却仍然保持了近似于初始岩浆流体的浓度值。在第 26 和第 27 阶段,虽然电气石一直在生长和从流体相中汲取 B, B 在液相中的浓度的降低却相对于第 25 阶段较不显著。同样地,在第 22 ~ 第 28 阶段之间, Cu 浓度的降低为原来的 1/40,而非沉淀性元素却表明稀释为原来浓度的 1/1 300。上述现象表明了 Cu 和 B 的表观过剩,可以用岩浆蒸汽冷凝进入混合流体来解释。在蒸汽相与卤水相共存的流体包裹体中,发现蒸汽相相对于卤水相选择性地富集 Cu 和 B。对于 2 套流体计算了分配系数 $D = M_{\text{vapor}} / M_{\text{liquid}}$ 。它们表明了相似的分馏图式:强氯化物络合元素倾向于分馏进入盐液相, B 和 Cu 则优先进入蒸汽相。Cu 在蒸汽相中富集,富集倍数高达 10, Cu 相对于其它过渡性金属元素的浓度比,在蒸汽相中比在卤水相中超出了

100 到 500 倍。火山喷气包裹体中 Cu 具有高浓度,但是,有关金属元素在共存的卤水与蒸汽相中强烈分馏的早期证据是模棱两可的。某种 I 价态 Cu 的二硫络合物可能是 Cu 在富 S 蒸汽相中稳定存在的形式,这与其它大多数金属元素在卤水中呈稳定氯化络合物存在的形式是不同的。可以预期 Au(I 价态)也会呈同样的化学行为,这是 Au 与 Cu、As 一道在高硫化物浅成热液矿床中选择性富集的关键因素。

流体包裹体的显微温度测定同样地可以制约热液矿床形成的物理过程。在大气水来源的地下水进入石英晶体的生长地点并且造成锡石沉淀以前,岩浆流体在 2 个脉动期中进入矿脉系统,每一期脉动都与流体温度和压力的上升相联系。要使 Yankee lode 锡矿床的锡的金属品位达到所观察到的 20% (质量分数),在每 1 m^3 的矿脉中,必须流过约 500 m^3 的岩浆卤水(含有约 400×10^{-6} 的 Sn),上述岩浆卤水必须与约 10^6 m^3 的大气水相混合,从而在这 1 m^3 的矿脉中沉淀出所有溶解的 Sn。要使两股流体在相当长的时限内总是在同一地点相遇和混合,需要一个稳定的抽送系统(plumbing system)。这可通过两股流体在对流体界面的混合实现,亦可通过以下的流体相遇和混合机制实现:岩浆流体从一个裂隙中上升,而大气水从另一组高角度切割的裂隙中下渗。在 Mole 花岗岩侵入体及其它地方,富矿体产出于两组流体通道的交汇部位,这一证据与后一个机制是吻合的。

8 热液系统

在一些以火山弧岩浆岩为主岩的热液系统中,岩浆组分的证据是普遍存在而且明确的。这些热液系统在深处以具中性 pH 值、低含盐度($w(\text{NaCl}) < 1\%$)、但是气体含量不同(可以高达 4%,包括 CO_2 和 H_2S)^[43]的流体为特征。结合这些热液系统的蚀变矿物学,上述特征指示它们与形成低硫化矿床的浅成热液系统是相似的;确实地,在两个世界上最大和最年轻的浅成热液 Au 矿床(日本的 Hishikari 和巴布亚新几内亚的 Lado lam)中,晚期水(70 ~ 150 °C)仍然沿着矿脉流动。

研究活动地热系统的优点在于:可以对单股流体分别采样,从而能够检查热液活动历史的“时间片段”。举例来说,在各种热液系统中,具有最高温度

热水的同位素组成表现出两种趋向:第一种趋向暗示着高达 50% 的岩浆水与当地大气水的混合^[52],另一种趋向指出仅有大气水-岩石相互作用^[2]。以新西兰的 Broadlands 地热系统为实例,深部地热水表现出 H-偏移,这指出有 20% 的低含盐度的岩浆蒸汽与当地大气水相混合。深部的液体同时也富气相(质量分数接近 2%,主要由 CO_2 构成),具有弧岩浆特征的 $n(\text{N}_2)/n(\text{Ar})$ 比值(由富 N_2 沉积物的消减造成)。相比之下,附近 Wairakei 地热系统的深部液体具有与大气水相似的同位素组成,它仅表现出轻微的 O-偏转。这种流体的气体总量低(其质量分数 $< 0.1\%$),具有气体饱和的地下水特征的 $n(\text{N}_2)/n(\text{Ar})$ 比值,表明并没有岩浆组分的显著加入。上述两个活动热液系统在流体组成上的差异性有助于解释所观察到的矿化上的差异。Broadlands 热液系统局部矿化,Au 沉淀在热泉(质量分数高达 80×10^{-6})和井口管子(质量分数高达 6%)^[58],往深处普遍发育 Pb-Zn 硫化物。而在 Wairakei,不发育贵金属和 Pb-Zn 硫化物。矿化上的差异同样地与 Pb 同位素标志相关。Broadlands 的硫化物具有均匀的同位素组成,与当地钙碱性侵入体相同,表明后者就是源岩,这或许是通过岩浆流体的贡献或者通过淋滤贡献的。而 Wairakei 矿的蚀变岩石的 Pb 同位素组成表明大部分 Pb 是从沉积岩中淋滤出来的。

在其它环太平洋的火山弧^[59],普遍发育具有各种不同岩浆组分输入(基于化学和同位素标志而确定的)的相似的热液系统。在日本和菲律宾的一些地热系统的钻探中遇到了裂隙,后者含有热的酸性流体;而在另外的情况下,则含有中性的水,酸性是由吸收的没有经水-岩相互作用中性化^[60]的岩浆蒸汽导致的。尽管这种岩浆流体在深处被中性化,它们也许直接向 Broadlands 热液系统贡献了金属。另外一种解释是,酸性岩浆蒸汽仅向流体贡献了诸如 Cl^- 和 HS^- 的配位体,从而导致流体从围岩中淋滤金属。热液系统之间在岩浆标志上的变异可能是由于岩浆流体的间歇性贡献造成的。因此,在与矿石有关的以及无矿物中的流体包裹体的气体和同位素组成分析将有助于确定岩浆向热液流体组成和矿石形成贡献中的作用。

9 岩浆流体和热液环境

以上我们提到了岩浆类型与侵入体相关的矿化

类型之间的关系,强调了岩浆中出溶的含水流体从岩浆中清除金属的必要性。下面我们将检查岩浆流体如何介入到远离侵入体的矿化作用。

9.1 酸性环境

对于高硫化热液矿床的研究证实了有在同位素组成上类似于高温火山蒸汽的流体介入。当这种蒸汽被大气水吸收时,就形成了酸性热泉,其pH值一般介于0.5~1.5^[61]。酸性热泉的成分反映了流体所流经岩石的等化学位溶解,这种过程将形成类似于高硫化矿床的矿石主岩的淋滤带。但是,与火山喷气沉寂期相关的高温喷气孔中的金属浓度的研究^[4, 62],表明这些蒸汽不能形成矿床。在与单一侵入体有关的岩浆去气和热液活动的适当的寿命期限(约 10^4 a)内,在喷气孔及其有关的酸性热泉中的金属通量是不能够解释高硫化矿床中Au($10 \sim 100$ t)和Cu($> 10^5$ t)的堆积量的。

对于这种看似自相矛盾的事实有着几种可能的解释。第一,这些矿床可能是在与复式侵入体有关的相当长的时限内形成的,正如对于某些斑岩矿床的研究所揭示的。第二,酸性水在深部与围岩反应时淋滤出金属^[63]。第三,相对于地表喷气孔而言,这些矿床的形成深度较深,意味着压力也较高,从而提高了金属氯化物在蒸汽中的浓度^[19]。举例来说,与岩浆喷发有关的烟雾相对于火山去气沉寂期的金属通量要高得多,即便排泄温度相似以及H₂O、S和Cl等种类的通量相似。假若相对富NaCl和金属、在 $n \times 10$ MPa的压力下与岩浆平衡的蒸汽伴随着喷发作用,上述观察就可以得到解释。这将能够解释火山烟雾中的高Na/S和Cu/S比值,并和与去气沉寂期有关的贫金属的喷气性蒸汽的低Na/S和Cu/S比值形成鲜明对比。相似的高压、富金属的蒸汽被热液系统吸收,形成了低含盐度的流体($w(\text{NaCl}) < 5\%$),从而导致高硫化系统的矿化。而在高硫化矿床下面的具高含盐度($w(\text{NaCl}) \sim 30\%$)的流体可能和与蒸汽相配对的不混溶超盐流体有关。

9.2 中性 pH 环境

与斑岩型矿床和高硫化热液系统相比,低硫化矿床的低含盐度、近中性pH流体中Au和其它金属的来源更具有推测性。在斑岩型矿床和高硫化热液矿床中,有证据表明有较大的岩浆组分加入。如果低硫化热液系统中水的同位素标志指示流体是由岩浆水与大气水混合而成的,岩浆组分就必须具有低

含盐度,以解释与浅成热液Au矿床有关的稀释水。因此,岩浆流体相必须是低密度的蒸汽,而不是超盐度液体。在几km深度的压力条件下,这种蒸汽具有可观的金属含量。从岩浆蒸汽贡献到大气水系统的任何酸性气体将由于与围岩的反应而经受中性化,导致H⁺与阳离子(包括金属)^[64]的交换,从而将交换的金属加入到蒸汽中。迄今为止,没有地质证据表明,低硫化矿床被面型弥漫性的酸性蚀变所下伏,表明当岩浆蒸汽在低硫化浅成热液环境的根部被吸收时,所产生的中性化作用可以发生在宽阔的尺度内^[51]。这与剥蚀了的、以火山岩为主岩的浅成热液地区特征的青盘岩化蚀变(弱氢交代作用)的巨大空间(几十万km²)是一致的。

由于流体与岩石之间的前进式反应,当与侵入体之间的距离增加时,我们可以推测热液流体的地球化学演化及其所导致的蚀变和矿化。但是,一个斑岩型Cu矿床并不必然地被高硫化矿床所上覆,反之亦然;或者说,低硫化矿床并不必然地以邻近侵入体热液的斑岩矿化作为根部。然而,上述关系提供了可能性,一些矿床可能反映了空间上和/或时间上的这种地球化学过渡。在巴布亚-新几内亚的Porgera,早期的超盐度岩浆流体被晚期的低温低盐度大气水所取代,Au很可能从初始斑岩型矿化中重新活化出来^[65, 66]。附近的Ladlam矿床含有大于400 t的Au,它具有相似的演化。但是,从斑岩型向浅成热液的过渡却很有可能是由层状火山寄主岩在30万年以前的灾难性崩溃造成的。Bornea的Kelian低硫化Au矿床在流体含盐度、温度和同位素特征上似乎介于浅成热液矿床与近岩浆环境之间。上述几个例子暗示,在目前情况下,在热液矿床之间划出截然的界限是不明智的。

10 将来的方向

与已经熄灭的热液活动的广泛证据相比,矿床的产出是非常事件,暗示着现在或者过去的热液系统中仅有一部分形成矿床。在热液矿床的研究中,一个非常突出的问题是鉴别出区分具有成矿潜力的热液系统的因素,这种因素是如此地不寻常,也许只有在活动地热系统中才能观察到它们。这种所观察到的活动成矿热液系统的缺乏可以由指明热液矿床形成的插曲式性质的普遍的证据解释。在热液系统的寿命中,导致矿化的流体活动可能仅在短暂的时

期内存在,可能仅在单一构造或者水压破裂事件中存在。

侵入体固结以后的很长时间内,大气水继续深循环,这导致在热液系统寿命中的早期事件的标志被掩盖。尽管如此,稳定同位素微区分析方面的进展现在可以对区别热液系统历史中的许多事件。每一期事件可能都有不同的 O, H, S 和 C 同位素标志,它们只有通过单一矿物晶体群所保存的微区域的研究才能确定,或者通过晶体的生长环带的研究来确定,后者可以由激光探针技术实现(Crowe, 1994)。在活动热液系统中气体标志的识别可以应用到已经熄灭了的环境,包裹体流体分析方面取得了进展^[23, 51]。此外,proton-induced X-ray emission (PIXE)^[67, 68]或者 X-ray microprobe 现在可以对流体包裹体中或者 mm 尺度内 10^{-6} 级的金属浓度进行分析。确定圈闭于矿物中的各种地壳流体中的金属含量,就可以更好地理解为什么有些热液流体形成了矿床而其它的则不能。例如,澳大利亚以花岗岩为主岩的 Sn 矿化的包裹体流体已经被 PIXE^[67]所分析。相对于共存的超盐度流体包裹体,富蒸汽的包裹体中 Cu 的浓度似乎高了一个数量级,这与在更偏氧化性的斑岩型 Cu 矿床中的发现^[23, 30]相反。上述成果提供的问题比答案更多,指出了将来热液流体方面的更富于激励性的工作,这不仅对于矿化和金属的各种来源而言,而且对于流体在地壳过程中的作用而言。

参考文献:

- [1] CATHLES L M . Scales and effects of fluid flow in the upper crust[J]. *Science*, 1990, 248: 323-329.
- [2] TAYLOR H P. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits[A]. BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. New York: Wiley, 1997. 236-277.
- [3] OHMOTO H. Stable isotope geochemistry of ore deposits[A]. VALLEY J W, TAYLOR H P, O'NEIL J R. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* [M]. Washington D C: Mineral Soc Am, 1986. 491-555.
- [4] HEDENQUIST J W, LOWENSTERN J B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 1994, 370(18): 519-527.
- [5] SAWKINS F J. *Metal Deposits in Relation to Plate Tectonics* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [6] HENLEY R W, ELLIS A J. Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review[J]. *Earth Sci Rev*, 1983, 19: 1-50.
- [7] TITLEY S R, BEANE R E. Porphyry copper deposits Part I. Geologic settings, petrology and tectogenesis [J]. *Econ Geol*, 1981, 75: 214-269.
- [8] SILLITOE R H. Gold deposits in Western Pacific island arcs: the magmatic connection [J]. *Econ Geol Monogr*, 1989, 6: 274-291.
- [9] CLINE J S, BODNAR R J. Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt [J]? *J Geophys Res*, 1991, 96: 8113-8126.
- [10] ISHIHARA S. The granitoid series and mineralization [J]. *Econ Geol*, 75th Anniv, 1981: 458-484.
- [11] BLEVIN D L, CHAPPELL B W. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of Eastern Australia [J]. *Trans R Soc Edinb Earth Sci*, 1992, 83: 305-316.
- [12] LORAND J P. Are spinel ilmenite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the upper mantle [J]? *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1487-1492.
- [13] ALBAREDE F, MICHARD A. *Crust/ Mantle Recycling at Convergence Zones* [M]. Kluwer: Dordrecht, 1989.
- [14] STOLPER E M, NEWMAN S. Fluids in the source regions of subduction zone magmas: clues from the study of volatiles in Mariana Trough magmas [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 121: 293-325.
- [15] BOUSE R M, RUIZ J, TITLEY S R, et al. *Abstr Eos*, 1990, 71: 1681.
- [16] LOWENSTERN J B, MAHOOD G A, HERVIG R L, et al. The occurrence and distribution of Mo and molybdenite in unaltered peralkaline rhyolites from Pantelleria, Italy [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 114: 119-129.
- [17] CANDELA P A. Magmatic ore-forming fluids: thermodynamic and mass transfer calculations of metal concentrations [A]. WHITNEY J A, NALDRETT A J. *Ore Deposits Associated With Magmas* [M]. *Rev Econ Geol*, 1989, 4: 203-232.
- [18] CANDELA P A, PICCOLI P M. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/ brine mixtures [A]. THOMPSON J F H. *Magmas, Fluids, and Ore Deposits* [M]. Short course series 23, Mineral Association of Canada, Victoria, British Columbia, 1995. 101-127.
- [19] HEMLEY J J, CYGAN G L, FEIN J B, et al. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: I. Iron-copper-lead-sulfide solubility relations [J]. *Econ Geol*, 1992, 87: 1-21.
- [20] LOWENSTERN J B, MAHOOD G A, RIVERS M L, et al. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase [J]. *Science*, 1991, 252: 1405-1409.
- [21] URABE T, MARUMO K. A new model for Kuroko-type deposits of Japan [J]. *Episodes*, 1991, 14: 246-251.
- [22] GERLACH T M, WESTRICH H R, CASADEVALL T J, et al.

- Vapor saturation and accumulation in magmas of the 1989 ~ 1990 eruption of Redoubt volcano, Alaska[J]. *J Volcanol Geotherm Res*, 1994, 62:317-337.
- [23] ROEDDER E. *Fluid Inclusions*[M]. Washington D C:Mineral Soc Am, 1984.
- [24] JAVOY M, PINEAU F. The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14° N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 107:598-611.
- [25] FOURNIER R O. Conceptual models of brine evolution in magmatic hydrothermal systems[A]. DECKER R W, WRIGHT T L, STAUFFER P H. *Volcanism in Hawaii*[M]. Washington DC:US Geol Surv Prof Paper 1350, 1987. 1487-1506.
- [26] LOWENSTERN J B. Chlorine, fluid immiscibility, and degassing in peralkaline magmas from Pantelleria, Italy[J]. *Am Mineral*, 1994, 79: 353-369.
- [27] BODNAR R J, CLINE J S. Fluid inclusion petrology of porphyry copper deposits revised: re-interpretation of observed characteristics based on recent experimental and theoretical data[J]. *Plinius*, 1991, 5:24-25.
- [28] ROEDDER E. Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56:5-20.
- [29] KEPPLER H, WYLLIE P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109: 139-150.
- [30] BODNAR R J, MAVROGENES J A, ANDERSON A J, et al. Synchrotron XRF evidence for the sources and distribution of metals in porphyry copper deposits[J]. *EOS Trans Am Geophys Union*, 1993, 74:669.
- [31] BODNAR R J. Fluid-inclusion evidence for a magmatic source for metals in porphyry copper deposits[A]. THOMPSON J F H. *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*[M]. Short course series 23, Mineral Association of Canada, Victoria, British Columbia, 1995. 101-127.
- [32] TAYLOR B E. Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H, and S[A]. VALLEY J W, TAYLOR H P, O'NEIL J R. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*[M]. Washington D C:Mineral Soc Am, 1986. 185-225.
- [33] GIGGENBACH W F. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries[J]. *Econ Geol*, 1992, 87:1927-1944.
- [34] DILLES J H, SOLOMON G C, TAYLOR H P, et al. Oxygen and hydrogen isotope characteristics of the Ann-Mason porphyry copper deposit, Yerington district, Nevada[J]. *Econ Geol*, 1992, 87:44-63.
- [35] SHEPPARD S M F, NIELSEN R L, TAYLOR H P. Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from porphyry copper deposits[J]. *Econ Geol*, 1971, 66:515-542.
- [36] SILLITOE R H, HART S R. Lead isotopic signatures of porphyry copper deposits in oceanic and continental settings, Colombian Andes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 2135-2142.
- [37] OHMOTO H, GOLDBERGER M B. Sulfur and carbon isotopes[A]. BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[M]. New York: Wiley, 1997. 517-595.
- [38] RYE R O. The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotope perspective[J]. *Econ Geol*, 1993, 88: 733-753.
- [39] STOFFREGEN R E. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado[J]. *Econ Geol*, 1987, 82:1575-1591.
- [40] SANGER-VON OEPEN P, FRIEDRICH G, VOGT J H. Fluid evolution, wallrock alteration, and ore mineralization associated with the Rodalquilar epithermal gold deposit in Southeast Spain[J]. *Mineral Deposita*, 1989, 24:235-243.
- [41] HEALD P, FOLEY N K, HAYBA D O. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types[J]. *Econ Geol*, 1987, 82:1-26.
- [42] WHITE N C, HEDENQUIST J W. Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration[J]. *J Geochem Explor*, 1990, 36: 445-474.
- [43] HEDENQUIST J W, HENLEY R W. The importance of CO₂ on freezing point measurements of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition[J]. *Econ Geol*, 1985, 80:1379-1406.
- [44] SIMMONS S F, GEMMELL J B, SAWKINS F J. The Santo Nino silver-lead-zinc vein, Fresnillo, Mexico: Part II. Physical and chemical nature of ore-forming solutions[J]. *Econ Geol*, 1988, 83:1619-1641.
- [45] SEWARD T M, BARNES H L. Metal transport by hydrothermal ore fluids[A]. BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[M]. New York: Wiley, 1997. 435-477.
- [46] LIU Wei, ZHAO Zhen-hua, ZHANG Fu-qin. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of coexistent minerals of the Tasigake alkali granite pluton, Northern Xinjiang: constraints upon the cause of ¹⁸O-D depletion and the ¹⁸O/¹⁶O exchange kinetics[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(12): 1086-1092.
- [47] LIU Wei. Two stages of isotopic exchange experienced by the Ertaipei granite pluton, Northern Xinjiang, China[J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 43(6): 605-616.
- [48] HEDENQUIST J W. The ascent of magmatic fluid: discharge versus mineralization[A]. THOMPSON J F H. *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*[M]. Short course series 23, Mineral Association of Canada, Victoria, British Columbia, 1995. 263-290.
- [49] CRISS R E, FLECK R J, TAYLOR H P. Tertiary meteoric hydrothermal systems and their relation to ore deposition, Northwestern United States and Southern British Columbia[J]. *J Geophys Res*, 1991, 96:13335-13356.
- [50] BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*

- [M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1979. 22-70.
- [51] NORMAN D I, MUSGRAVE J A. N₂-Ar-He compositions in fluid inclusions: indicators of fluid source [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 1119-1131.
- [52] GIGGENBACH W F. Isotope shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 113: 495-510.
- [53] AUDETAT A, GUNTHER D, HEINRICH C A. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions [J]. *Science*, 1998, 279 (27): 2091-2094.
- [54] KESLER S E. *Mineral Resources, Economics and the Environment* [M]. New York: Macmillan, 1994.
- [55] BENNING L G, SEWARD T M. Hydrosulphide complexes of gold (I) at high temperatures and pressures: equilibrium and kinetic problems [J]. *Min Mag*, 1994, 58A: 75-76.
- [56] BENNING L G, SEWARD T M. Hydrosulphide complexing of gold (I) in hydrothermal solutions from 150 to 400 and 1 500 bars [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 1849-1871.
- [57] FRANK M R, CANDELA P A, PICCOLI P M, et al. Gold partitioning in a sulfur-free magmatic brine-haplogranite melt-metallic gold system at 800 and 100 MPa [J]. *EOS-Transactions of the American Geophysical Union*, 1999, 80: 361.
- [58] BROWN K L. Gold deposition from geothermal discharges in New Zealand [J]. *Econ Geol*, 1986, 81: 979-983.
- [59] GIGGENBACH W F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems [A]. BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. New York: Wiley, 1997. 737-789.
- [60] REYES A G, GIGGENBACH W F, SALERAS J R, et al. Petrology and geochemistry of Alto Peak, a vapor-cored hydrothermal system, Leyte Province, Philippines [J]. *Geothermics*, 1993, 22: 479-519.
- [61] HEDENQUIST J W, AOKI M, SHINOHARA H. Flux of volatiles and ore-forming metals from the magmatic-hydrothermal systems of Satsuma Iwojima volcano [J]. *Geology*, 1994, 22: 585-588.
- [62] SYMONDS R B, REED M H, ROSE W I. Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: insights into magma degassing and fumarolic processes [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 633-657.
- [63] REED M H. Origin of diverse hydrothermal fluids by reaction of magmatic volatiles with wall rock [A]. *Magmatic Contributions to Hydrothermal Systems and the Behaviour of Volatiles in Magma* [R]. *Geological Survey of Japan Rep*, 1992, 279: 135-140.
- [64] REED M H. Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition [A]. BANRES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. New York: Wiley, 1997. 303-365.
- [65] RICHARDS J P. Magmatic-epithermal transitions in alkalic systems: Porgera gold deposit, Papua New Guinea [J]. *Geology*, 1992, 20: 547-550.
- [66] RICHARDS J R, KERRICH R. The Porgera gold mine, Papua New Guinea: magmatic hydrothermal to epithermal evolution of an alkalic-type precious metal deposit [J]. *Econ Geol*, 1993, 88: 1017-1052.
- [67] HEINRICH C A, RYAN, C G, MERNAGH T P, et al. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor—a fluid inclusion study using PIXE microanalysis [J]. *Econ Geol*, 1992, 87: 1566-1583.
- [68] HEINRICH C A. Geochemical evolution and hydrothermal mineral deposition in Sn (-W-base metal) and other granite-related ore systems: Some conclusions from Australian examples [A]. THOMPSON J F H. *Magma, Fluids, and Ore Deposits* [M]. Short course series 23, Mineral Association of Canada, Victoria, British Columbia, 1995. 203-220.

THE ROLE OF MAGMATIC FLUID IN THE FORMATION OF HYDROTHERMAL ORE DEPOSITS

LIU Wei

(*The Research Centre for Mineral Resources Exploration ,
Institute of Geology and Geophysics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100101 , China*)

Abstract : Within the shallow part of the crust , the magmatic fluid is separated into a magmatic brine and a vapor. Addition of SO₂ , CO₂ would result in fluid saturation in magma and increase the fluid immiscibility. Most metals such as Ag , Zn , Pb , Sn are carried in the brine by stable chloro-complexes , whereas Cu and Au are probably held in the S-enriched vapor phase by some stable bisulfide complexes. Tin precipitation is driven by mixing of hot magmatic brine with cooler meteoric water as a result of the dilution and thermal effects. For the two fluids always mix at the same place for an extended period of time , a stable plumbing system is required , which may be attained either by (1) mixing at the interface of two overlying convection cells or by (2) mixing of magmatic fluid ascending in one vein with meteoric water penetrating from a cross-cutting vein. Porphyry Cu mineralization is dominated by magmatic fluid in the early stage , although late meteoric water is not only commonly present but perhaps critical in enhancing porphyry metal concentration to ore grade. Zoned alteration assemblages are formed as the reactive and metal-bearing magmatic fluid moves away from the intrusion , cools and reacts with the country rock. The early stage of the high-sulfidation epithermal ore deposits is characterized by extensive leaching of the host rocks by an acidic and oxidative fluid. The spatial separation of low-salinity liquid associated with the high-sulfidation ore with the underlying higher-salinity liquid at depth is attributed to their density contrast. Low-sulfidation epithermal ore deposits are characterized by a low-salinity , near-neutral and reducing fluid with pressures controlled by hydrostatic conditions. Fluid boiling may probably be the main mechanism for ore precipitation. The Au-rich low-sulfidation epithermal ore deposit is related to the low-salinity vapor-enriched-fluid , whereas the Ag-rich one to the higher-salinity fluid. The fluids responsible for mineralization may be present only for short periods during the lifetime of the hydrothermal system , possibly at the time of individual tectonic or hydraulic fracturing events. The variability in magmatic signatures between geothermal systems may be caused by intermittent contributions (or lack thereof) of magmatic fluid.

Key words : magmatic fluid ; fluid mixing ; metal transportation ; porphyry Cu ore deposit ; epithermal ore deposit