

· 综述与进展 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2023.0308

碰撞型斑岩铜矿中氯的来源及演化研究展望

周怿惟^{1,2}, 杨志明^{1,2}, 周利敏³

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037;
3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 斑岩铜矿作为一种岩浆热液型矿床,其形成过程与 Cu 在熔体与流体间的迁移密切相关。而大量研究表明 Cl 在这一过程中起到了至关重要的作用,因此岩浆中 Cl 含量的高低或直接决定了岩浆的成矿潜力。俯冲型斑岩铜矿成矿所需的 Cl 主要来自于俯冲大洋板片,而碰撞型斑岩铜矿形成时则缺乏洋片俯冲,因此其 Cl 的来源尚不确定。为了进一步推进对上述科学问题的探究,文章总结了常见含 Cl 岩浆矿物的富 Cl 特性及岩浆 Cl 逸度计的使用方法,并利用磷灰石估算了碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆中的 Cl 含量;计算了新生下地壳角闪石与熔体间 Cl 和 OH 的交换系数,以此对冈底斯碰撞型斑岩铜矿 Cl 的来源进行讨论。研究显示: ① 成矿岩浆演化过程中结晶的磷灰石、角闪石和黑云母中的 Cl 含量可以指示岩浆或流体中的 Cl 逸度; ② 碰撞型斑岩铜矿的成矿岩浆 Cl 含量明显低于俯冲型斑岩铜矿; ③ 冈底斯出露的新生下地壳作为弧岩浆固结的产物,其中的角闪石可能继承了弧岩浆的高 Cl 含量特征; ④ 印度陆壳俯冲过程中诱发地幔楔部分熔融所形成的超钾质岩浆可能含有较高的 Cl 含量。同时,幔源超钾质岩浆的加入将促进成矿岩浆中角闪石的大量结晶分异,有利于 Cl 在残余熔体中富集。

关键词: 碰撞环境; 氯; 斑岩铜矿; 西藏

中图分类号: P595; P618.41

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)03-0417-25

Prospects of the origin and evolution of chlorine in collisional porphyry copper deposits

ZHOU Yi-wei^{1,2}, YANG Zhi-ming^{1,2} and ZHOU Li-min³

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: As a type of magmatic-hydrothermal deposit, porphyry copper deposits are closely related to the migration of Cu from melts to fluids. Many pieces of research have shown that chlorine plays a crucial role in this process, thereby the chlorine content directly determines the fertility of magma. The chlorine required for the mineralization of porphyry copper deposits in arc settings mainly comes from the subducting oceanic crust. But such an end-member is absent during the formation of a collisional porphyry copper deposit, the origin of chlorine in collisional settings is still uncertain. To further advance the research on the above scientific issues, this review summarizes the mineral characteristics of chlorine-containing magmatic minerals; estimates the chlorine content of fertile magma in collisional settings via apatite; calculates the exchange coefficient of amphibole in juvenile lower crust; discusses the chlorine source for porphyry copper deposit in collisional settings. The results show that: ① the Cl

收稿日期: 2022-11-24; 接受日期: 2023-04-03; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(41825005, 91955207, 92155305)

作者简介: 周怿惟(1997-), 男, 硕士研究生, 矿床学专业, E-mail: yw-zhou@foxmail.com; 通讯作者: 杨志明(1978-), 男, 博士, 研究员, 长期从事大陆碰撞成矿作用研究, E-mail: zm.yang@hotmail.com。

content in apatite, amphibole and biotite can be used to indicate the Cl content in melt or fluid; ② Fertile magma from collisional settings have lower Cl content than its counterpart from arc settings, but the barren magma from arc environment have higher Cl content than its counterpart from collisional settings; ③ The juvenile lower crust in Gangdese belt are the products of arc magma, and the consequent high Cl content can be inherited by the amphibole; ④ The ultrapotassic magma formed by partial melting of mantle wedge during subduction of Indian continental crust may have high Cl content. And the Cl content of the residual melt will be further increased by the crystallization of amphibole, which is promoted by the addition of water-riched ultrapotassic magma.

Key words: collisional settings; chlorine; porphyry copper deposits; Tibet

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41825005, 91955207, 92155305)

斑岩铜矿是当前铜、钼、金、铼等关键金属的重要来源,是全球最为重要的矿床类型之一。上世纪,矿床学家基于斑岩铜矿大多产于环太平洋带岛弧及大陆弧的事实(图 1),提出了斑岩铜矿的形成与大洋俯冲有关,并据此建立了经典的斑岩铜矿成矿模型与成矿理论体系(Sillitoe, 2010)。但在本世纪初,

一类产自碰撞及后碰撞环境的斑岩铜矿走进了研究者的视野(Hou *et al.*, 2003, 2009)。由于此类矿床[被称为“碰撞型斑岩铜矿”(侯增谦等, 2020)]形成时缺乏活动的大洋板片俯冲,难以用经典的理论解释(Yang and Cooke, 2019),对传统认知提出了挑战。经过近二十年的研究,人们对碰撞型斑岩铜

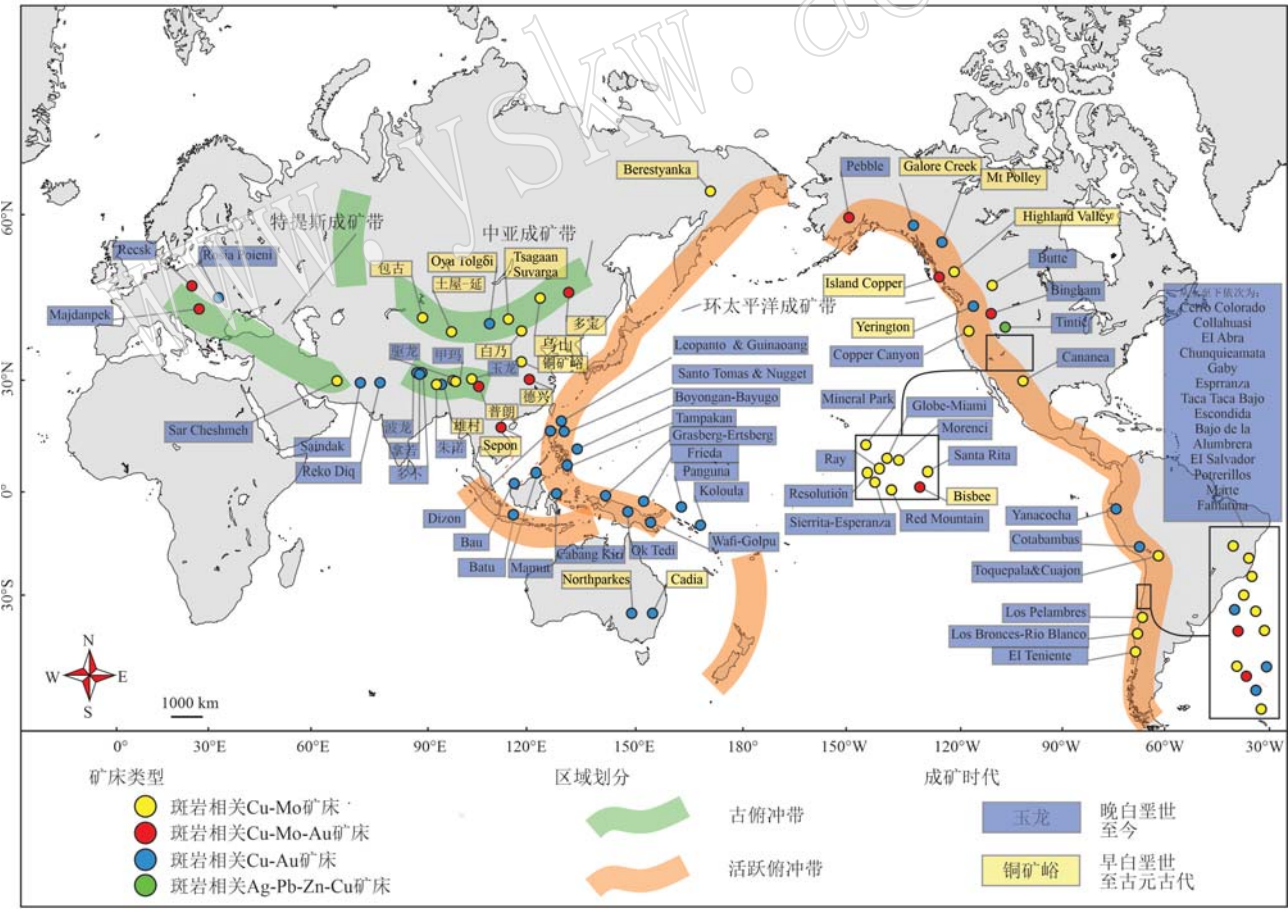


图 1 全球范围内主要斑岩铜矿的分布示意图(据 Singer *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010; Murakami and Ishihara, 2013; Park *et al.*, 2021)

Fig. 1 Distribution of global major porphyry copper deposits (after Singer *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010; Murakami and Ishihara, 2013; Park *et al.*, 2021)

均 16×10^{-6} 的 Cl 含量,弧玄武质岩浆中的 Cl 含量最高可达 $8\ 600 \times 10^{-6}$ (McDonough, 2001; Straub and Layne, 2003; Zimmer *et al.*, 2010; Brounce *et al.*, 2014; Castillo, 2022)。据 Jarrard (2003) 统计,全球每年平均有 28 Mt 的 Cl 由俯冲的大洋板片输送至地幔,与火山作用每年输出至大气中的 Cl 总量 (7~22 Mt) 相抵消,使得地表环境中的 Cl 含量始终维持在适中水平 (图 2)。

3 Cl 在斑岩成矿过程中的关键作用

大量研究已经证明,作为岩浆中最重要的挥发分之一,Cl 在斑岩成矿过程中起到了至关重要的作用 (Cline and Bodnar, 1991; Shinohara and Hedenquist, 1997; Sillitoe, 2010),这是因为: ① Cl 含量升高会促使岩浆中水的溶解度下降,有利于流体饱和和出溶 (Cline *et al.*, 1993; Webster, 1997); ② 中高温时,Cu 主要以 Cl 的络合物形式迁移,流体出溶过程中,随着流体中 Cl 含量从 1.75% 提升至 14%,流体中的 Cu 含量将从 $5\ 380 \times 10^{-6}$ 上升至 $42\ 700 \times 10^{-6}$ (Webster, 1997); ③ 岩浆中高的 Cl 含量将促使岩浆形成高氧逸度特征 (Castillo, 2021)。

那么,形成一个超大型斑岩铜矿床,到底需要多少 Cl? 这些 Cl 能否通过岩浆供应? 根据 Chelle-Michou 和 Chiaradia (2017) 的估算,一个铜金属量为 10 Mt 的斑岩铜矿中的铜如果完全以氯络合物的形式进行迁移,则至少需要 1 220 Mt 的 Cl。如 Richards 和 Porter (2005) 推测的那样,假如此种规模的斑岩铜矿床下方存在一个体积约为 63 km^3 的闪长质岩浆房为其提供成矿物质,且岩浆中 Cl 的利用率为 100%,那么至少需要成矿岩浆中的 Cl 含量达到 $7\ 200 \times 10^{-6}$ 。而这样高 Cl 含量的岩浆房,无论在弧环境或是碰撞环境下都是较为稀有的,因此岩浆的 Cl 含量很有可能是限制其成矿潜力的一大因素。近年来对于成矿斑岩体与非成矿岩体中磷灰石 Cl 含量的比较也显示出前者明显高于后者的特征,从侧面支持了上述假说 (Mao *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2021a)。

4 斑岩系统中常见的含 Cl 矿物及 Cl 逸度计

在斑岩铜矿的形成过程中,成矿岩浆需经历复杂的演化过程。因此,想查明斑岩铜矿中 Cl 的富集

过程,需要先了解斑岩岩浆演化过程中 Cl 在含 Cl 矿物与熔体间的分配情况。同时,含 Cl 矿物还可以作为逸度计记录原始岩浆或流体中的 Cl 含量。鉴于磷灰石、角闪石及云母是斑岩系统中常见的含 Cl 矿物,以下将对这 3 种矿物中 Cl 的赋存状态及其 Cl 逸度计的使用方法做简要梳理。

4.1 磷灰石

磷灰石常作为副矿物存在于各类沉积岩、变质岩或岩浆岩中 (Frietsch and Perdahl, 1995; Belousova *et al.*, 2002; Morton and Yaxley, 2007)。大颗粒的磷灰石通常产于伟晶岩或大理岩中,而成矿斑岩体中磷灰石通常呈自形小颗粒 (0.5~2 mm) 见于成矿岩体的斑晶或基质中。这些自形磷灰石通常与锆石一同结晶于岩浆演化早期 (Hoskin *et al.*, 2000),记录着母岩浆的挥发分含量、氧逸度等重要地球化学特征。因此,近年来已有大量研究尝试利用磷灰石评价斑岩体的成矿潜力 (Mao *et al.*, 2016; Cao *et al.*, 2021a; Liu *et al.*, 2022)。

4.1.1 磷灰石的晶格特征与富 Cl 属性

磷灰石属六方晶系,大部分岩浆磷灰石的化学式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$,其中 X 位置可被 F、Cl、OH 所占据 (图 3)。由于晶体中的 X 位置会沿矿物 *c* 轴形成一条键强较弱的“通道”,所以磷灰石中的 F、Cl、OH 扩散速率较其他元素更快,这将直接导致: ① 磷灰石中通常不会观察到 Cl 元素的组分分带 (Piccoli and Candela, 2002); ② 磷灰石中的 Cl 含量极易被晚

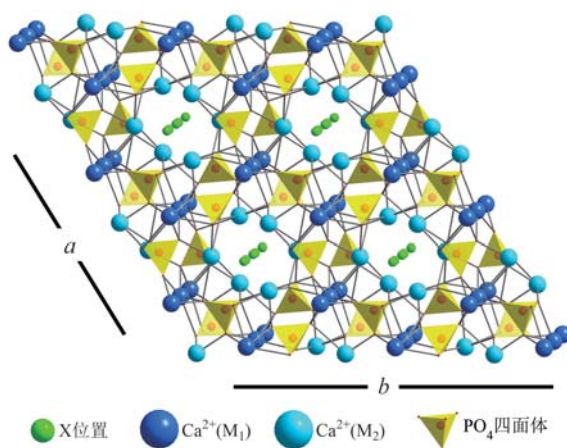


图 3 磷灰石晶体结构简图 (M_1 与 M_2 位点通常被 Ca^{2+} 占据,据 Garcia *et al.*, 2012)

Fig. 3 Apatite crystal structures showing the relative positions of X site (M_1 and M_2 sites are occupied by Ca^{2+} , from Garcia *et al.*, 2012)

估算。

由于 Cl 在磷灰石与熔体或流体间的分配不符合能斯特定律,所以在利用磷灰石估算熔体 Cl 含量时需使用 Li 和 Hermann (2017) 提出的经验公式(1):

$$C_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} \cdot a \cdot X_{\text{Cl}}^{\text{磷灰石}} / (X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}} \cdot Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{磷灰石-熔体}}) \quad (1)$$

其中 $C_{\text{Cl}}^{\text{熔体}}$ 为熔体中的 Cl 含量 ($w_B/\%$); $X_{\text{Cl}}^{\text{磷灰石}}$ 与 $X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}}$ 分别为 Cl 与羟基在磷灰石 X 位置所占的摩尔分数(Ketcham, 2015); a 是与熔体成分、温度、压力相关的常数; $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{磷灰石-熔体}}$ 为磷灰石与熔体间 Cl 和 OH 的交换系数,可通过公式(2)求得。

$$Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{磷灰石-熔体}} = e^{[25.81 + 17.33(X_{\text{Cl}}^{\text{磷灰石}} - X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}})] \cdot 10^3 / (8.314 T)} \quad (2)$$

公式(2)中参数使用与公式(1)一致, T 指以开尔文为单位的磷灰石结晶温度。

利用上述公式得到准确的估值有以下几个前提:① 获取磷灰石准确的 F、Cl 含量数据,从而计算得到准确的 $X_{\text{Cl}}^{\text{磷灰石}}$ 与 $X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}}$;② 磷灰石结晶时的岩浆温度对估算结果影响很大,温度相差 50 K 便可能导致对母岩浆 Cl 含量的估算结果相差约 10% (Chelle-Michou and Chiaradia, 2017);③ 参数 a 可取不同的数值,从而使公式(1)适用于不同的条件,具体如下: $a=28.72(\pm 1.04)$ 适用于 2 500~4 500 MPa、690~900℃ 的沉积物熔体(Li and Hermann, 2015); $a=9.12(\pm 0.11)$ 适用于 1 000~1 200 MPa、1 000~1 200℃ 的玄武质熔体(McCubbin *et al.*, 2015); $a=10.79(\pm 0.52)$ 适用于 200 MPa、900~924℃ 的流纹质熔体(Webster *et al.*, 2009)。由于斑岩铜矿系统中磷灰石的晶出环境更接近于最后一种的条件,因此笔者推荐使用 $a=10.79$ 对成矿岩浆的 Cl 含量进行估算。

为了检验公式(1)对低压体系进行估算的准确度,笔者利用 Doherty 等(2014)在约 50~52 MPa、900℃ 条件下的模拟实验数据对比了当参数 a 取值为 10.79 时估算值与实际值的关系(图 5)。对比发现:由于实验压力低于公式推荐值(200 MPa),经验公式的估算结果低于实际值 0.2% 左右,这表明当磷灰石的实际结晶压力与公式适用值有出入时,公式的估算准确性将受到很大影响。而在斑岩铜矿系统中,磷灰石晶出时所处的压力通常为 200~400 MPa (Cloos, 2001),为经验参数 $a=10.79$ 适用范围的 1~2 倍。因此在利用公式(1)对斑岩系统中的成矿岩

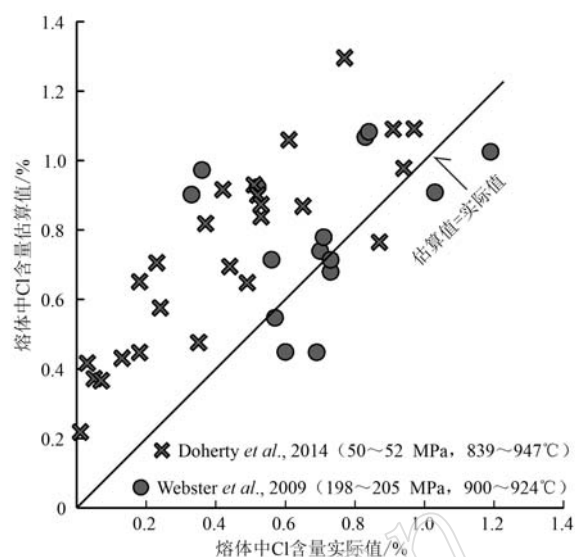


图 5 熔体中 Cl 含量真实值与磷灰石 Cl 逸度计估算值关系图(参数 $a=10.79$)

Fig. 5 Plot of experimental chlorine concentration vs. calculated under different pressures but similar temperatures ($a=10.79$)

浆 Cl 含量进行估算时最好利用矿物压力计对磷灰石的晶出深度进行限定,从而确保估算结果的有效性。此外,由于 Cl 在磷灰石中的扩散速率非常快,因此成矿斑岩中磷灰石微斑晶的 F-Cl-OH 会不可避免地与熔体发生再平衡,从而无法有效记录初始母岩浆的挥发分含量信息(Li *et al.*, 2021a)。而结晶于成矿斑岩演化早期的锆石、角闪石或斜长石斑晶中的磷灰石包裹体也许可以更准确地反映成矿岩浆中初始的 Cl 含量。

在岩浆演化的过程中,除 Cl 以外还存在其他挥发分,如 H_2O 、S、 CO_2 等。当岩浆中 H_2O 含量较高时,岩浆在侵位至浅部时会较早发生流体出溶(Cloos, 2001)。在这种情况下,结晶于岩浆流体出溶之后的磷灰石会继承脱出流体之后熔体的 Cl 含量,从而无法对岩浆原始 Cl 含量进行估算。除 H_2O 以外,部分研究证明岩浆中的 CO_2 含量也会影响 Cl 在熔体、流体间的分配系数(Webster, 1997, 2004),进而在一定程度上影响使用磷灰石对岩浆 Cl 含量的估算效果,但在斑岩成矿系统中, CO_2 的含量通常不足以使估算结果发生显著偏离,因此这一影响因素也可忽略不计。另外,成矿斑岩磷灰石中虽然明显富 S,但是其进入磷灰石晶格的过程并不会影响 Cl 在磷灰石与熔体或流体间的分配。

4.2 角闪石

富水岩浆有利于角闪石的晶出 (Chiaradia *et al.*, 2012; Richards *et al.*, 2012), 而斑岩铜矿系统的富水特性使得成矿岩浆中角闪石的晶出非常普遍。角闪石作为一种含 Cl 矿物, 其分离结晶会直接影响岩浆残余熔体中的 Cl 含量。同时, 角闪石还可以记录结晶时母岩浆的 Cl 含量, 是一种有效的熔体 Cl 逸度计。

4.2.1 角闪石的晶格特征与富 Cl 属性

角闪石属链状硅酸盐矿物 (图 6), 其晶体化学通式为: $A_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}W_2$ 。其矿物组成为 (冒号后为该晶格位置可能赋存的元素或状态): A 位置位于 6 个硅氧四面体构成圆环的中心, 为十二次配位: Na、K 或空位; X 位置为六次或八次配位: Ca、Na、K、 Fe^{2+} 、Mg、Mn、Li; Y 位置为八面体配位: Mg、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、Al、Ti、Mn、Cr、Li; Z 位置为四面体配位: Si、Al (组成双链); W 位置位于链状骨架上: OH、F、Cl。

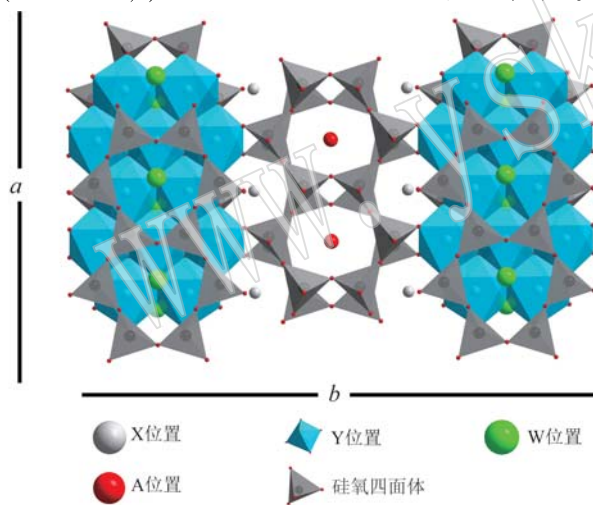


图 6 富 Cl 钙质角闪石晶体结构图 (据 Warren, 1930)

Fig. 6 Calcium amphibole structures showing the relative positions of Cl anionic site (from Warren, 1930)

角闪石的化学成分和晶体结构复杂, 对岩浆的物理化学性质波动十分敏感, 可凭借其中的主微量元素含量特征对斑岩成矿岩浆的氧逸度、含水量、温度、压力等进行一定程度上的限制 (Hammarstrom and Zen, 1986; Schmidt, 1992; Anderson *et al.*, 2008; Ridolfi *et al.*, 2010)。不仅如此, 角闪石晶体化学式中的 W 位置还可以赋存 F、Cl 或者 OH, 是一种含 Cl 矿物。且当 F 或者 OH 进入角闪石晶格时, 会占据角闪石 W 位置中的 O_3' 位点; 但当 Cl 进入 W 位时,

由于 Cl 的离子半径大于 F 或 OH, 因此角闪石的晶体结构将发生变化, 从而使 Cl 进入偏离 O_3' 位点的 O_3' 位点 (Oberti *et al.*, 1993), 进而使角闪石中多组共价键的键长发生改变。而角闪石中共价键的强度与对应位点赋存元素的种类有关, 因此角闪石中部分元素含量的升高将有利于 Cl 进入角闪石晶格 (图 7)。如随着 Y 位置的 Mg 被 Fe 取代、A 位置被 K 占据、四面体位置的 Si 被 Al 取代, Cl 在角闪石与熔体间的分配系数也会有所上升 (Volfinger *et al.*, 1985; Morrison, 1991; Zhu and Sverjensky, 1991)。由于上述原因, 自然界中平均 Cl 含量最高的角闪石为富钾绿钙角闪石 (Krutov, 1936; Dick and Robinson, 1979; Kamineni *et al.*, 1982)。

Cl 在角闪石晶体中的扩散速度快。800℃、1 000 MPa 条件下, 磷灰石中 Cl 的扩散速率为 $4.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, 角闪石中 Cl 的扩散速率则为 $2.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (Brenan, 1993a; Su *et al.*, 2015)。较快的扩散速率将使角闪石中的 Cl 含量在很短的时间内与岩浆房中的 Cl 含量相平衡。而在斑岩铜矿系统中, 成矿岩浆由于结晶分异、流体出溶、深部岩浆房的物质注入等过程, 其熔体中的 Cl 含量在不断变化。因此在讨论成矿斑岩角闪石中的 Cl 含量时要关注其中的 Cl 是否在角闪石晶出后与熔体或流体发生了再平衡。

4.2.2 角闪石估算熔体 Cl 含量

与磷灰石类似, 理论上可以利用角闪石的成分信息结合经验公式估算母岩浆中的 Cl 含量。虽然角闪石的晶出压力并不会显著影响其 Cl 含量特征 (Jenkins, 2019), 但角闪石主微量元素丰度对 Cl 分配系数的影响使角闪石 Cl 逸度计的开发较为困难 (Zhu and Sverjensky, 1991; Mi and Pan, 2018; Webster *et al.*, 2018)。

Giesting 和 Filiberto (2014) 综合了前人在 200 ~ 300 MPa、800 ~ 850℃, 闪长质熔体条件下的实验数据, 对 Cl 在角闪石与熔体或流体间的分配系数进行了统计, 发现多数条件下的 $D_{\text{Cl}}^{\text{角闪石-熔体}}$ (Cl 在角闪石与熔体间的分配系数) 在 0.2 ~ 1.1 之间。并在量化角闪石成分对 $D_{\text{Cl}}^{\text{角闪石-熔体}}$ 的影响后, 最终提出了利用角闪石估算岩浆 Cl 含量的经验公式:

$$\ln Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{角闪石-熔体}} = \ln \left[\left(X_{\text{Cl}}^{\text{角闪石}} \cdot X_{\text{OH}}^{\text{熔体}} \right) / \left(X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} \cdot X_{\text{OH}}^{\text{角闪石}} \right) \right] = 6.59 K / (\text{Na} + [\text{A}]) - 0.679 \text{Mg} + 0.487^{[6]} \text{Fe} \quad (3)$$

其中 $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{角闪石-熔体}}$ 代表 Cl 和 OH 在角闪石和熔体间的交换系数, $X_{\text{Cl}}^{\text{角闪石}}$ 与 $X_{\text{OH}}^{\text{角闪石}}$ 代表 Cl 和 OH 在 W 位置上

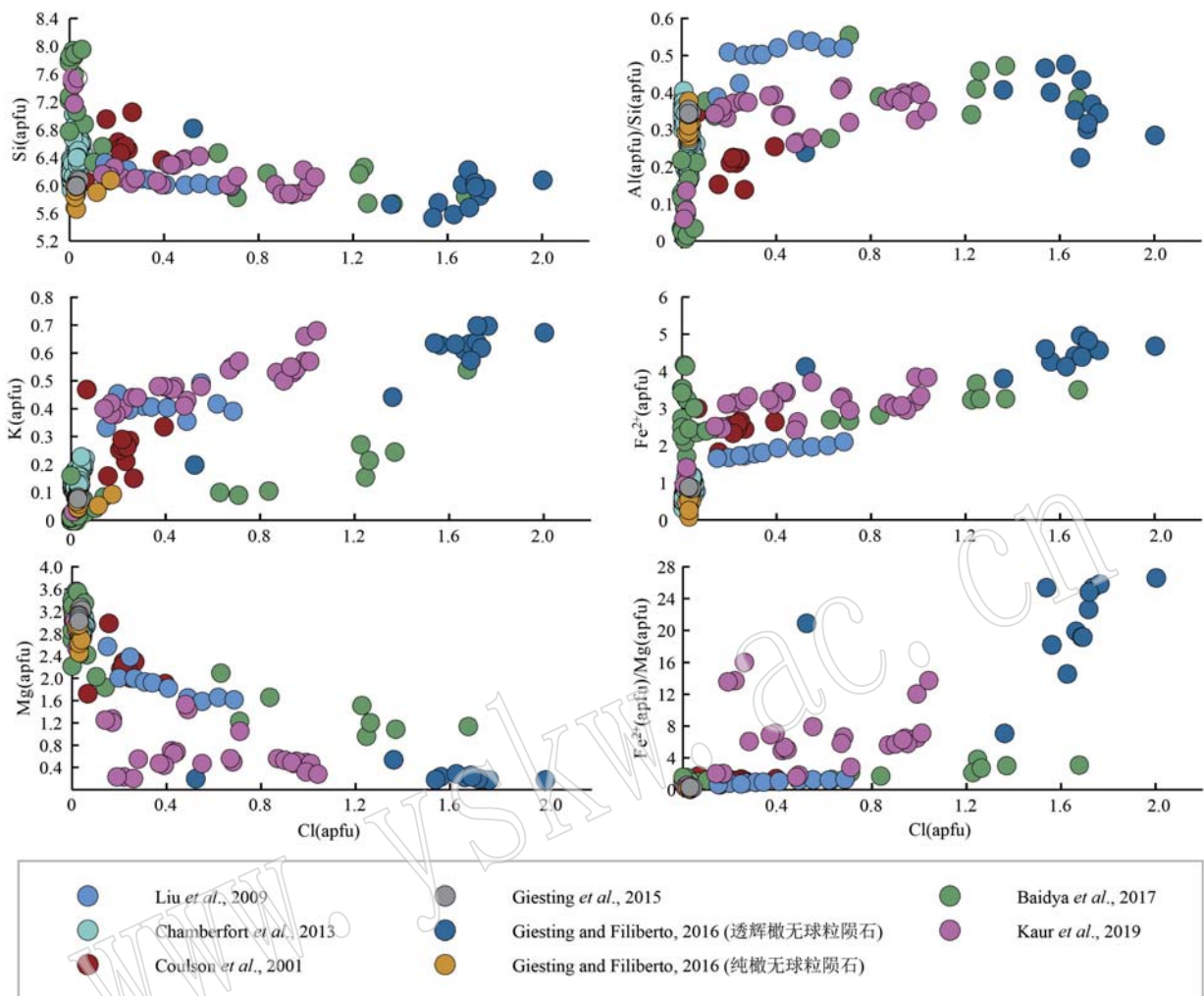


图 7 角闪石中 Cl 含量与 Si、Al、K、Fe²⁺、Mg 丰度的相关关系(角闪石各元素 apfu 含量计算方法据 Esawi, 2004)

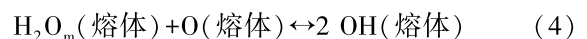
Fig. 7 The relationship between Cl and Si、Al、K、Fe²⁺、Mg content in amphibole (the calculation method of apfu content of each element in amphibole comes from Esawi, 2004)

分别所占的摩尔分数, $X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}}$ 和 $X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ 则代表熔体中 Cl 和 OH 的摩尔分数(使用剩余氧法计算), K、Na、Mg 代表角闪石晶体化学式中相对元素的 apfu(单位分子式中的原子数), [A] 则代表角闪石中 A 位置的空位数, ^[6]Fe 代表角闪石 Y 位置 Fe 的 apfu 丰度。笔者利用前人实验数据对该公式进行测试, 发现在 200~4 000 MPa、800~1 380℃ 条件下该公式有着较好的估算效果(图 8)。

计算出 $K_d^{\text{角闪石-熔体}}_{\text{Cl-OH}}$ 后, 在已知 $X_{\text{Cl}}^{\text{角闪石}}$ 、 $X_{\text{OH}}^{\text{角闪石}}$ 、 $X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ 的前提下, 即可求得熔体中 Cl 所占的摩尔分数。 $X_{\text{Cl}}^{\text{角闪石}}$ 和 $X_{\text{OH}}^{\text{角闪石}}$ 可以通过角闪石的主量数据计算得到, 而 $X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ 则需借由全岩数据和岩浆水含量数据得出。

岩浆中的水通常会发生以下解离反应(Stolper,

1982):



$\text{H}_2\text{O}_m(\text{熔体})$ 、 $\text{OH}(\text{熔体})$ 、 $\text{O}(\text{熔体})$ 分别代指岩浆中的分子水、羟基和桥氧。设该解离反应的平衡系数为 K_2 , 则有:

$$K_2 = (X_{\text{OH}}^{\text{熔体}})^2 / (X_{\text{H}_2\text{O}_m}^{\text{熔体}} \cdot X_{\text{O}}^{\text{熔体}}) \quad (5)$$

式中 $X_{\text{H}_2\text{O}_m}^{\text{熔体}}$ 和 $X_{\text{O}}^{\text{熔体}}$ 分别为岩浆中分子水和桥氧的摩尔分数。而平衡系数 K_2 则与岩浆成分和温度相关, 对于基性岩浆进行研究时, 可采用 Lesne 等(2011)开发, 适用于碱性玄武质熔体的平衡系数; 当对成矿斑岩熔体进行研究时, 则可采用 Liu 等(2004)开发, 适用于闪长质熔体的平衡系数, 最终结合角闪石结晶温度得出 K_2 。

另外, 熔体中的 $\text{H}_2\text{O}_m(\text{熔体})$ 、 $\text{O}(\text{熔体})$ 、 OH

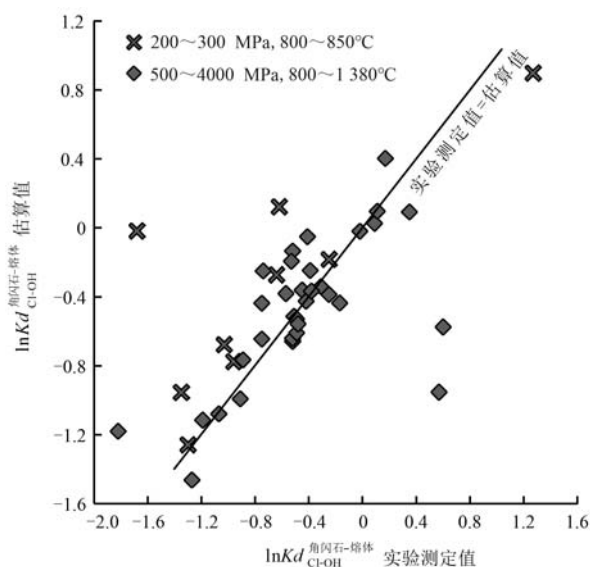


图8 利用前人实验数据对比公式(3)计算得出的 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$ 与实际值关系图(角闪石与熔体数据来自: Adam and Green, 1994, 2006; Browne, 2005; Sato *et al.*, 2005; Hauri *et al.*, 2006; Adam *et al.*, 2007; McCubbin *et al.*, 2008)

Fig. 8 Plot of $\ln Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{amphibole-melt}}$ experimental vs. calculated by equation (3) (the data of amphibole and melt is got from Adam and Green, 1994, 2006; Browne, 2005; Sato *et al.*, 2005; Hauri *et al.*, 2006; Adam *et al.*, 2007; McCubbin *et al.*, 2008)

(熔体)满足下列关系式(Stolper, 1982; Zhang, 1999; Zhang and Ni, 2010):

$$X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} = (C/18.015) / [C/18.015 + (1-C)/W] \quad (6)$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} = X_{\text{H}_2\text{O}_m}^{\text{熔体}} + X_{\text{OH}}^{\text{熔体}} / 2 \quad (7)$$

$$X_{\text{O}}^{\text{熔体}} + X_{\text{H}_2\text{O}_m}^{\text{熔体}} + X_{\text{OH}}^{\text{熔体}} = 1 \quad (8)$$

式中 $X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}}$ 为熔体中的水的摩尔含量和, C 是熔体中水的质量分数, W 是熔体中无水成分的摩尔质量, 后两者分别可以通过角闪石主微量数据和全岩数据计算得出。通过结合以上所有公式可以发现 $X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ 是未知数 K_2 和 $X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}}$ 的函数(Zhang *et al.*, 2012), 即:

$$X_{\text{OH}}^{\text{熔体}} = 2 X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} + [8 X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} + K_2 - 2 X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} K_2 - \sqrt{K_2} \sqrt{16 X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} - 16 (X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}})^2 + K_2 - 4 X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} K_2 + 4 (X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}})^2 K_2}] / (K_2 - 4) \quad (9)$$

因此在求得 $X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ 后, 公式(3)中仅存在未知数 $X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}}$, 求解后即可利用公式(10)进一步计算出熔体中的Cl含量。

$$\text{Cl}_{\text{熔体}} = 35.5 X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} / W \quad (10)$$

上述经验公式增加了一些判断因素(如角闪石主微量数据、岩浆含水量、角闪石结晶温度等), 是目前在斑岩铜矿研究领域内应用最广的角闪石Cl逸度计经验公式, 其可与角闪石温度计结合, 对岩浆演化过程中Cl的含量变化加以限定, 具有重要研究价值。但 Chelle-Michou 和 Chiaradia (2017) 在使用上述经验公式对科罗科霍约(Corocochuayco)斑岩型矿床的成矿岩浆Cl含量进行估算后, 发现角闪石的估算结果小于磷灰石且估算结果波动范围较大, 故认为角闪石作为岩浆Cl逸度计效果劣于磷灰石。同时, 相较于磷灰石Cl逸度计, 使用角闪石估算岩浆Cl丰度时需要额外的全岩数据与含水量信息, 而更多的计算步骤无疑会增加估算结果的不确定性。因此笔者认为, 当样品斑晶中具有新鲜磷灰石包裹体时, 使用磷灰石来讨论岩浆的Cl含量更为理想。角闪石则更适合借助矿物温压计对岩浆中Cl含量随岩浆演化的变化规律进行讨论。

4.3 云母

云母种类很多, 在沉积岩、变质岩和岩浆岩中均有分布。在斑岩铜矿中, 云母主要以黑云母的形式结晶于岩浆演化晚期或钾化蚀变阶段, 或以绢云母的形式出现于斑岩铜矿的绢英岩化蚀变带。而其中的黑云母可作为一种有效的流体Cl逸度计, 对成矿流体中的Cl逸度进行估算。

4.3.1 云母的晶格特征与富Cl属性

云母属层状铝硅酸盐矿物(图9), 其晶体化学

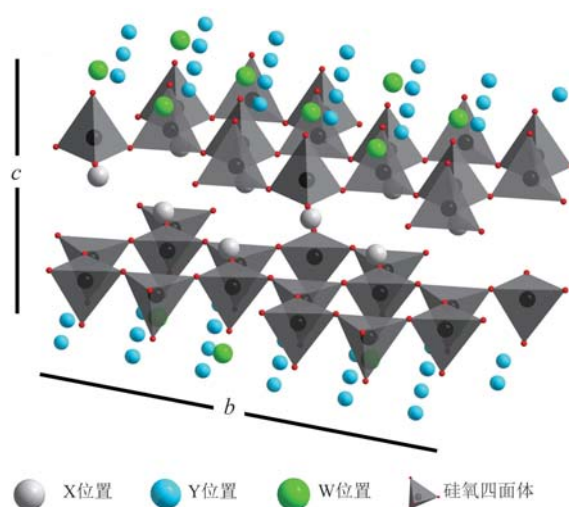


图9 富Cl黑云母晶体结构图(据 Brigatti and Davoli, 1990)

Fig. 9 Biotite structures showing the relative positions of Cl anionic site (from Brigatti and Davoli, 1990)

通式为 $X_2Y_{4-6}Z_8O_{12}W_4$ 。其矿物组成为 X 位置: K、Na、Ca、Ba、Rb、Cs; Y 位置为八面体配位: Mg、Fe、Al、Ti、Mn、Cr、Li; Z 位置为四面体配位: Si、Al; W 位置位于环状硅氧骨架中央: OH、F、Cl。

如前所述,在斑岩铜矿系统中,云母主要以黑云母或绢云母的形式存在。根据 Idrus (2018a, 2018b) 对于印度尼西亚巴都希贾乌 (Batu Hijau) 斑岩铜-金矿的研究,此矿床钾化蚀变带中热液绢云母中的 Cl 含量 (0~0.02%) 明显低于产于同一蚀变带中的黑云母 (0.19%~0.31%)。Sotnikov 等 (2006) 曾对分布在西伯利亚和蒙古国的 6 个斑岩铜±金±钼矿床中不同蚀变带内的云母 Cl 含量进行测试,结果发现白云母的 Cl 含量均低于检出限,而在同一蚀变带内的黑云母 Cl 含量则为 0.02%~0.3%。鉴于斑岩铜矿系统中的绢云母 Cl 含量显著低于黑云母是普遍现象,所以下文将主要对斑岩铜矿系统中黑云母的 Cl 含量特征进行介绍。

斑岩铜矿系统中的黑云母 Cl 含量不仅与体系温度、流体或岩浆成分有关[体系压力与熔体含水量对 Cl 在黑云母与熔体间的分配系数无明显影响 (Zhang *et al.*, 2022a)], 也与黑云母的元素组成有关,这一点与角闪石十分类似。当黑云母晶格中的 X 或 Y 位置被不同的阳离子所占据,黑云母的晶体结构也会发生变化,使得留给 Cl⁻ 进入的八面体空间缩小或膨大,而更大的八面体空间有利于离子半径较大的 Cl⁻ 在云母中富集,因此黑云母中的 Cl 含量常与 Fe²⁺、Ba 含量呈正相关,而与 Mg、K 含量呈负相关。

黑云母中 Cl 的扩散速度小于角闪石,与磷灰石较为接近。在 700℃、200 MPa 的条件下,Cl 在垂直于黑云母层状结构的方向上的扩散系数为 $9.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 平行于层状结构的扩散系数为 $6.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Onstott *et al.*, 1991)。因此,一个结晶于岩浆中,大小为 2 mm × 1 mm 的黑云母,在数万年间即可达到晶体内部 Cl 含量的均一(仅讨论垂直 c 轴方向扩散速率)。而在斑岩铜矿体系中岩浆黑云母大约结晶于 700℃,整个成矿岩浆房的演化要持续数百万年 (McInnes *et al.*, 2005),这导致了成矿岩浆中的黑云母通常并不具有 Cl 元素含量的分带。

研究显示,在 850℃、200 MPa 条件下,Cl 在黑云母与熔体间的分配系数在 0.17~0.33 之间 (Chevy-chelov *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2022a), 低于近同条件下 Cl 在角闪石与熔体间的分配系数 (0.15~1;

Giesting and Filiberto, 2014)。但大多数斑岩岩体中的黑云母 Cl 含量却显著高于角闪石 (Ayati *et al.*, 2008; Monteiro *et al.*, 2008; Afshooni *et al.*, 2013), 而造成这一结果的原因尚不明确。无论如何,大量采自斑岩铜矿床或其他类型矿床的黑云母 Cl 含量数据已证明,赋存于黑云母中的 Cl 体量十分可观。另外,黑云母也是斑岩系统钾硅酸盐化蚀变阶段的特征性矿物,不仅可以用于估算熔体中的 Cl 含量,还可以作为流体 Cl 逸度计进行使用;特别是斑岩系统中流体的 Cl 含量还可以通过流体包裹体测试而准确获得,两种方法相互约束,可以获得 Cl 在成矿流体演化过程中的更多信息。

4.3.2 云母估算熔体 Cl 含量

自然界中的岩浆黑云母 Cl 含量跨度范围较大,在 0.001%~1% 之间。因此,如果可以量化 Cl 在熔体、流体与黑云母间的分配模式,黑云母便可以作为估算岩浆 Cl 含量的重要工具。然而目前关于 Cl 在黑云母和熔体间分配系数的研究虽有很多 (Icenhow-er and London, 1997; Chevychelov *et al.*, 2008; Flenetakis *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022a), 但少有文章可以综合大量数据将各种影响因素定量化。目前对于黑云母熔体 Cl 逸度计最深入的讨论由 Zhang 等 (2022a) 提出,该项研究对 850~975℃、100~500 MPa 条件下的模拟实验数据进行整理,从而建立了计算交换系数 $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}}$ 的经验公式:

$$\ln Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}} = 3.38 - 2.454 \text{ CSI} - 0.398 X_{\text{Mg}}^{\text{黑云母}} - 22.377 X_{\text{Ti}}^{\text{黑云母}} \quad (11)$$

公式中 CSI 为氯溶解度系数 (chlorine solubility index), 该系数由 Webster 等 (2015) 提出,用以表示熔体中 Al、Ca、Mg、Na 元素丰度对 Cl 在熔体中溶解度的影响,其计算方式为(式中各元素数据需带入熔体摩尔分数比,并使用剩余氧法计算):

$$\text{CSI} = (\text{Al}^{1/2} + \text{Ca}^{1/2} + \text{Mg}^{1/2} + \text{Na}) / \text{Si} \quad (12)$$

而公式中的 $X_{\text{Mg}}^{\text{黑云母}}$ 与 $X_{\text{Ti}}^{\text{黑云母}}$ 计算方式分别为:

$$X_{\text{Mg}}^{\text{黑云母}} = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Ti} + \text{Al}^{\text{VI}}) \quad (13)$$

$$X_{\text{Ti}}^{\text{黑云母}} = \text{Ti} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Ti} + \text{Al}^{\text{VI}}) \quad (14)$$

公式中的元素含量数据需代入摩尔分数,该摩尔分数可利用 Li 等 (2020b) 开发的计算方法,对黑云母主量数据进行计算得出。

在计算得出 $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}}$ 后,即可利用关系式 $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}} = (X_{\text{Cl}}^{\text{黑云母}} / X_{\text{OH}}^{\text{黑云母}}) / (X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} / X_{\text{OH}}^{\text{熔体}})$ 得到熔体中的 $X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} / X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ ($X_{\text{Cl}}^{\text{黑云母}}$ 、 $X_{\text{OH}}^{\text{黑云母}}$ 分别为 Cl 和 OH 在黑

云母 W 位置所占的摩尔分数)。但如果需要对岩浆中 Cl 的质量分数进行估算, 则需在上述基础上结合岩浆的温度、压力、含水量进行计算(式中 $X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}}$ 和 $X_{\text{H}_2\text{O}_m}^{\text{熔体}}$ 与前文介绍角闪石部分所提到的计算方法一致):

$$C_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} = [2 (X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}} - X_{\text{H}_2\text{O}_m}^{\text{熔体}}) \times \text{H}_2\text{O} \times 35.5 X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}} / X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}] / (18.02 X_{\text{H}_2\text{O}_i}^{\text{熔体}}) \quad (15)$$

式中 H_2O 表示水的质量分数。以上由 Zhang 等 (2022a) 开发的经验公式可以很准确地计算出 $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}}$ 。图 10 展示了该公式的估算准确性, 从图中可以发现虽然温度对于 $\ln Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}}$ 的影响很大, 但该经验公式在 650~1 000℃ 条件下仍可达到较高准确度 (2sd $\approx \pm 0.5$)。

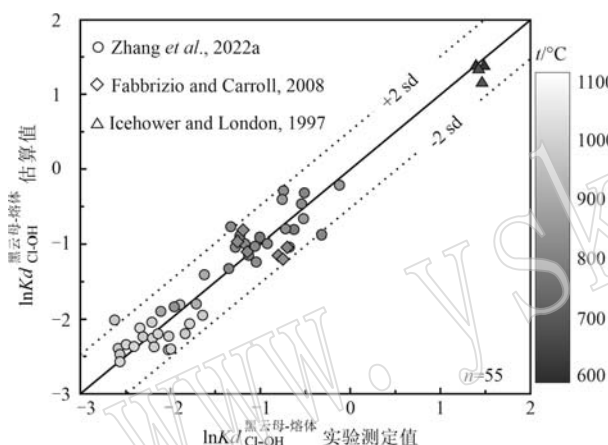


图 10 不同温度下的 $\ln Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-熔体}}$ 估算值与实际值关系图 (图摘自 Zhang *et al.*, 2022a)

Fig. 10 Plot of $\ln Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{biotite-melt}}$ experimental vs. calculated under different temperature conditions (figure is from Zhang *et al.*, 2022a)

上述计算所需的熔体成分信息可以用新鲜样品的全岩数据代替。但成矿岩浆在晶出黑云母的过程中可能存在着围岩的同化混染、其他含 Cl 矿物的晶出、流体出溶等一系列演化过程。上述过程均会使全岩数据偏离熔体数据, 进而将偏差带入估算结果, 在讨论时应加以注意。同时, 对于熔体 Cl 含量的计算则需要引入熔体含水量等相关数据, 熔体含水量虽可利用角闪石来限定, 但对熔体含水量的估算将进一步放大熔体 Cl 含量估算结果的不确定性, 因此在计算时最好通过结合其他岩浆 Cl 逸度计进行综合讨论。

4.3.3 黑云母流体 Cl 逸度计

黑云母作为一种钾化蚀变的特征性矿物, 经常

出现于斑岩铜矿的钾化脉体中, 部分斑岩铜矿中甚至可以见到由热液黑云母形成的黑云母脉 (Sun *et al.*, 2021), 而这样的特性是磷灰石和角闪石所不具备的。因此, 黑云母具有对成矿流体中 Cl 逸度进行估算的独特研究意义。

Munoz (1992) 曾利用 Zhu 和 Sverjensky (1991, 1992) 在 200~600℃ 范围内进行的模拟实验数据, 开发了利用黑云母主量数据估算流体中 $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}$ 的经验公式 (16), 其被广泛应用于各类矿床的研究中 (李鸿莉等, 2007; Hansen and Harlov, 2007; Monteiro *et al.*, 2008):

$$\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}}) = (1000/T) \times (1.15 - 0.55 X_{\text{Mg}}^{\text{黑云母}}) + 0.68 - \lg(X_{\text{Cl}}^{\text{黑云母}}/X_{\text{OH}}^{\text{黑云母}}) \quad (16)$$

式中 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 f_{HCl} 指流体中的 H_2O 逸度和 HCl 逸度, T 指黑云母与流体平衡时温度 (K), 其他参数与前文一致。值得注意的是, 公式 (16) 开发自“黑云母+流体”的二元实验数据, 因此并未考虑熔体加入带来的影响。Yu 等 (2022) 曾利用驱龙成矿斑岩中的岩浆黑云母和黑云母脉体中的热液黑云母分别计算了成矿流体中的 $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$ 和 $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ (图 11), 发现二者具有明显区别。而笔者认为上述现象具有两

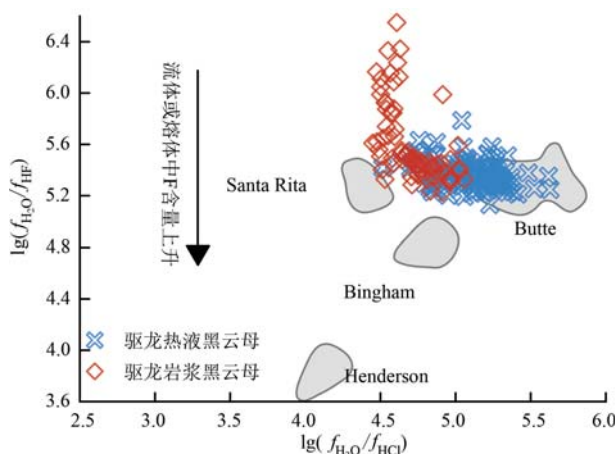


图 11 驱龙斑岩铜矿成矿流体 $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}}) - \lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ 图解 (图摘自 Yu *et al.*, 2022, 经典矿床黑云母数据来自 Parry *et al.*, 1978; Jacobs and Parry, 1979; Zhang, 2000; Seedorff and Einaudi, 2004)

Fig. 11 Plot of $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$ vs. $\lg(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ of ore-forming fluid from Qulong porphyry copper deposit (figure and biotite data of classic deposit are from Yu *et al.*, 2022 and Parry *et al.*, 1978; Jacobs and Parry, 1979; Zhang, 2000; Seedorff and Einaudi, 2004; respectively)

种解释: ① 公式(16)不仅适用于“黑云母+流体”二元系统,也适用于“黑云母+流体+熔体”的三元系统,因此计算出的结果反映了岩浆演化过程中出溶流体的成分变化; ② 公式(16)只适用于“黑云母+流体”二元系统,而当系统中存在熔体相时,Cl在黑云母和流体间的分配可能会更加复杂(Cl在熔体-磷灰石-流体间的分配即具有类似特征,见前文)。但就笔者所知,并未有研究对这一可能性进行深入讨论。因此笔者认为,如果要利用黑云母对岩浆出溶流体进行估算,最好选用脉体中的热液黑云母,这样可以降低熔体对 $Kd_{\text{Cl-OH}}^{\text{黑云母-流体}}$ 的影响,提高公式(16)估算结果的可靠性。

在探究碰撞型斑岩铜矿中Cl的来源之前,需要先估算一下碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆中的Cl含量特征。考虑到青藏高原多个重要的碰撞型斑岩铜矿均有岩浆磷灰石Cl含量数据的报道,利用公式(1)估算岩浆中Cl的含量是可行方案。因此,本文收集了特提斯带上有相关数据报道的碰撞型斑岩铜矿信息,并与俯冲型斑岩铜矿做对比。

5 碰撞型斑岩铜矿岩浆Cl含量的估算

基于上述综述,以下探讨碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆Cl的含量及可能来源。前人针对青藏高原碰

撞型斑岩铜矿带(如冈底斯带;图12)开展过大量研究,可以确信的是带内矿床形成于新特提斯洋闭合之后,俯冲洋片也早已断离缺失(Xia *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2014a)。在俯冲洋壳这一传统供Cl端员缺失的情况下(Barnes and Straub, 2010; Barnes *et al.*, 2018),理解碰撞型斑岩铜矿成矿所需Cl的来源非常困难。

但岩浆流体出溶、电子探针测试过程均会影响磷灰石的主量数据,使之无法准确估算岩浆的Cl含量特征,因此在使用磷灰石进行估算之前需要对前人报道的磷灰石数据进行筛选与可用性判别: ① 电子探针测试过程中可能会引发F在晶体表面的富集,前人报道的部分磷灰石数据中F含量甚至超过磷灰石晶格所能赋存的极限。这样的失真数据将使估算结果严重偏离真实值,因此在计算前先将 $X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}} < 0.1$ 的数据剔除(此类数据大多是由于F含量测试结果不准导致的,如果利用其进行估算,通常会得到>10%甚至负的熔体Cl含量); ② 根据前人文献中描述,用于估算岩浆Cl含量的磷灰石均无明显Cl含量分带或港湾状结构,且磷灰石均来自于新鲜岩体呈良好自形; ③ 磷灰石中的 $X_{\text{F}}^{\text{磷灰石}}/X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}}$ 与 $X_{\text{Cl}}^{\text{磷灰石}}/X_{\text{OH}}^{\text{磷灰石}}$ 呈明显正相关关系(图13),表明这些磷灰石并未被流体出溶作用所影响(Stock *et al.*, 2018)。

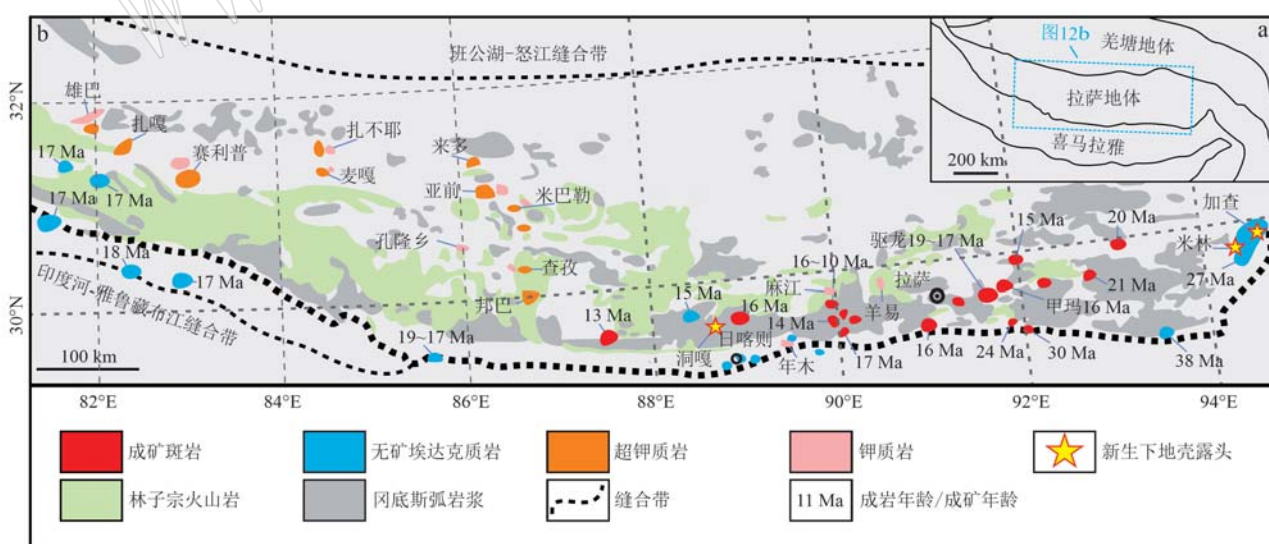


图12 青藏高原地质简图(a)和青藏高原埃达克质含矿斑岩与无矿斑岩、超钾质岩、弧岩浆底垫新生下地壳的露头分布信息(b, 据 Guo *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021b)

Fig. 12 Simplified geologic map of Tibetan Plateau (a) and geologic map of Lhasa Terrane, showing the detailed information of fertile and barren adakite-like porphyries, ultrapotassic Rocks and the outcrops of lower crust (b, from Guo *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021b)

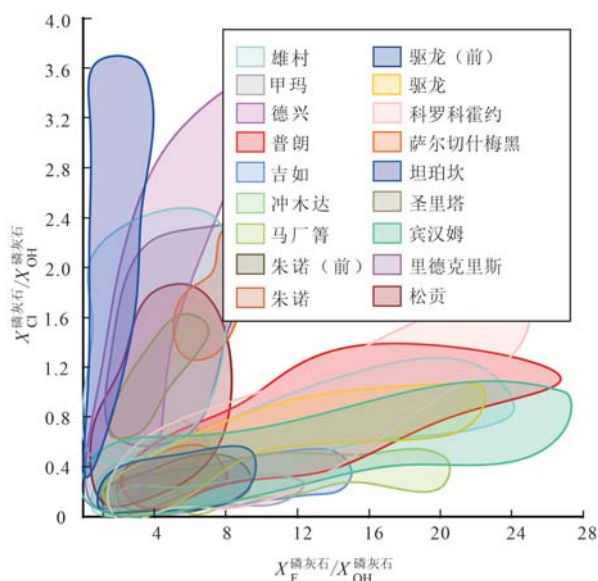


图 13 磷灰石 $X_{Cl}^{apatite}/X_{OH}^{apatite}$ 和 $X_{F}^{apatite}/X_{OH}^{apatite}$ 相对变化趋势图(据 Parry *et al.*, 1978; Audétat *et al.*, 2004; Chelle-Michou and Chiaradia, 2017; 邢凯等, 2018; Xie *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2021a; Li *et al.*, 2021a; Parra *et al.*, 2022)

Fig. 13 $X_{Cl}^{apatite}/X_{OH}^{apatite}$ vs. $X_{F}^{apatite}/X_{OH}^{apatite}$ of apatite (from Parry *et al.*, 1978; Audétat *et al.*, 2004; Chelle-Michou and Chiaradia, 2017; Xing Kai *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2021a; Li *et al.*, 2021a; Parra *et al.*, 2022)

最终计算结果显示碰撞型斑岩铜矿 Cl 含量具有如下特征: ① 本文统计的 9 个碰撞型斑岩铜矿中,除伊朗的萨尔切什梅黑(Sar Cheshmeh)及松贡(Sungun)两个矿床,其余 7 个矿床中成矿岩浆 Cl 含量均低于 0.5%(表 1);整体上,碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆平均 Cl 含量为 0.39%;② 从朱诺与驱龙两个矿床来看,与成矿近同期的无矿斑岩中的磷灰石具有与成矿斑岩中磷灰石近似的 Cl 含量和 Cl/F 质量分数比,并且可以得到近似的岩浆 Cl 含量估算值。作为对比,本文也对来自美洲和亚洲的共计 6 个俯冲型斑岩铜矿的成矿岩浆 Cl 含量进行了计算,结果显示:① 统计的 6 个俯冲型斑岩铜矿中,有 3 个矿床的岩浆 Cl 含量低于 0.5%,另外 3 个矿床高于 0.5%,如里德克里斯(Red Chris)和雄村斑岩铜矿成矿岩浆的 Cl 含量在 0.85~0.87%之间;② 俯冲型斑岩铜矿成矿岩浆平均 Cl 含量为 0.57%,明显高于本次估算的碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆平均 Cl 含量(表 1)。

为了更深入地对比弧环境和俯冲环境下的岩浆 Cl 含量,进一步对弧环境和碰撞环境下的无矿岩浆 Cl 含量也进行了总结(表 2)。统计数据显示碰撞环境下与成矿作用无关的英安质岩浆 Cl 含量较低,为 0.02%~0.09%。相比之下,俯冲环境的无矿玄武质弧岩浆 Cl 含量则为 0.07%~0.25%。

6 碰撞型斑岩铜矿 Cl 的潜在来源

尽管碰撞环境下缺乏活动的大洋板片为上部的成矿系统提供大量的 Cl,然而成矿岩浆仍然演化出富 Cl 成矿流体并最终形成矿床。那么碰撞型斑岩铜矿床成矿岩浆中的 Cl 到底源自何处?考虑到幔源超钾质岩浆底垫诱发的俯冲改造下地壳的部分熔融是目前普遍接受的碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆起源的模式(Hou *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015),以下将逐一评估该模式涉及主要地质端员提供 Cl 的可能性。

6.1 俯冲改造的下地壳

俯冲改造下地壳,本质上是指拉萨地体的下地壳因新特提斯洋俯冲产生的岩浆底垫、置换形成的一种混合的下地壳(图 14)。而这类新生下地壳中的主要造岩矿物——角闪石,很有可能储集了俯冲阶段弧岩浆中高含量的挥发分,并在后碰撞过程通过部分熔融将其再度释放(Davidson *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2012; Chiaradia, 2014; 侯增谦等, 2020)。

此类新生下地壳由于强烈的构造应力作用而大量出露于冈底斯东部的里龙岩基剖面,在冈底斯中部的日喀则附近也有少量出露(图 12)。其中角闪石含量最高的岩性为一套角闪堆晶岩,结晶深度在 30~55 km 之间,岩体垂向厚度约为 2 km;前人利用锆石变质年龄与岩浆锆石核年龄限定其侵位时间为 95~86 Ma,对应新特提斯洋的俯冲晚期(Zhang *et al.*, 2014b; Niu *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2020)。

由于缺乏里龙等地区下地壳岩石中角闪石的 Cl 含量信息,导致无法直接对其 Cl 含量进行估算。但仍可以根据角闪石的主量元素信息计算新生下地壳中角闪石的 $Kd_{Cl-OH}^{角闪石-熔体}$ (此交换系数在某种程度上可表征角闪石富集 Cl 的能力),以此来探讨新生下地壳的 Cl 含量。为此,笔者统计了崔九和米林下地壳中角闪石的主量数据,利用公式(3)计算其交换系数,

表 1 俯冲型与碰撞型斑岩铜矿岩浆含 Cl 矿物与熔体平均 Cl 含量统计
Table 1 Average Chlorine content of Cl-bearing minerals and melt from subduction-type and collisional-type porphyry copper deposits

斑岩铜矿床	形成背景	矿床所在 国家及地区名	铜金属量 /Mt	磷灰石 Cl 含量 /%	磷灰石来源样品 属性	测试磷灰石赋存状态	角闪石 Cl 含量/%	黑云母 Cl 含量/%	成矿熔体 Cl 含量/%
宾汉姆		美国奥克尔山脉	21	0.37 ¹	成矿斑岩	黑云母中包裹体	—	0.087 ¹ 0.239 ²	0.33 ^{ap} 0.49–0.61 ^{m,2}
坦珀坎		菲律宾棉兰老南部	7.7	1.51 ³	成矿斑岩	磷灰石单矿物	<0.1 ⁴	—	0.42 ^{ap}
圣里塔	俯冲 环境	美国新墨西哥州	1.5	1.31 ⁵	成矿斑岩	霞石、石英包中裹体、微斑晶	—	0.2 ⁶	0.73 ^{ap}
雄村		中国冈底斯斑岩铜矿带	4.29	1.88 ⁷	成矿斑岩	黑云母、斜长石中包裹体	—	—	0.85 ^{ap}
里德克里斯		加拿大不列颠哥伦比亚省	3.6	1.47 ⁸	成矿斑岩	斜长石、角闪石中包裹体	0.19 ⁸	—	0.87 ^{ap}
科罗科霍约		秘鲁廷塔亚矿区	3	0.24 ⁹	成矿斑岩	斜长石、角闪石中包裹体	0.11 ⁹	—	0.23 ^{ap}
萨尔科什梅黑		伊朗科尔曼斑岩铜矿带	8.4	1.19 ¹⁰	成矿斑岩	磷灰石单矿物	—	0.26 ¹¹	1.31 ^{ap}
驱龙		中国冈底斯斑岩铜矿带	7.2	0.3 ¹²	近成矿期前	磷灰石单矿物	0.04 ¹³	0.97 ¹⁴	0.25 ^{ap} 0.17 ^{ap}
马厂箐		中国“三江”成矿带	0.01	0.16 ¹⁰	成矿斑岩	磷灰石单矿物	0.05 ¹⁵	—	0.23 ^{ap}
甲玛		中国冈底斯斑岩铜矿带	2.3	0.15 ¹⁰	成矿斑岩	磷灰石单矿物	0.03 ¹³ 0.04 ¹⁶	0.07 ¹⁶	0.11 ^{ap}
普朗	碰撞 环境	中国中甸斑岩铜矿带	2.2	0.38 ¹⁷	成矿斑岩	黑云母中包裹体	0.04 ¹⁸ 0.09 ²⁰ 0.04 ¹⁹	0.18 ¹⁹	0.52 ^{ap}
松贡		伊朗阿哈尔-祖法斑岩铜矿带	3.4	1.07 ¹⁰	成矿斑岩	磷灰石单矿物	0.175 ²⁰	0.145 ²¹	0.55 ^{ap}
朱诺		中国冈底斯斑岩铜矿带	2.3	0.25 ¹² 0.3 ¹⁰	近成矿期前 成矿斑岩	磷灰石单矿物 磷灰石单矿物	—	—	0.21 ^{ap} 0.21 ^{ap}
冲木达 吉如		中国冈底斯斑岩铜矿带	0.65 <2	0.39 ¹⁰ 0.23 ¹²	成矿斑岩 近成矿期前	磷灰石单矿物 磷灰石单矿物	—	—	0.24 ^{ap} 0.19 ^{ap}

数字及字母角标意为：1—Parry *et al.*, 1978；2—Maughan *et al.*, 2002；3—Parra *et al.*, 2002；4—Rohrlach, 2002；5—Audétat *et al.*, 2004；6—Jacobs and Parry, 1979；7—Xie *et al.*, 2018；8—Zhu *et al.*, 2018；9—Chelle-Michou and Chiaradia, 2017；10—Xu *et al.*, 2021a；11—Boomeri *et al.*, 2010；12—Li *et al.*, 2021a；13—Wang *et al.*, 2014；14—Yu *et al.*, 2022；15—沈卫等, 2018；16—张忠坤等, 2020；17—邢凯等, 2018；18—Cao *et al.*, 2018；19—Zhang *et al.*, 2021；20—Simmonds *et al.*, 2017；21—Moshefi *et al.*, 2018；ap—熔体 Cl 含量数据为利用磷灰石估算结果；m—熔体 Cl 含量数据来自熔体包裹体；—表示对应数据未见报道；由于斑岩铜矿系统的岩浆演化早期温度接近 900℃（Sillitoe, 2010），且前人利用磷灰石对斑岩岩浆中 Cl 含量进行估算时多默认以 900℃为磷灰石的结晶温度（Xu *et al.*, 2021a, 2021b），因此笔者同样选择在此默认温度的基础上对斑岩成矿岩浆中的 Cl 含量进行估算。

表2 俯冲环境与碰撞环境下无矿岩浆 Cl 含量统计

Table 2 Chlorine content of barren magma from subductional settings and collisional settings

样品来源	国家/地区	岩浆属性	岩浆 Cl 含量/%	参考文献
印度尼西亚弧	印度尼西亚苏拉威西岛		0.3 ^m	Elburg <i>et al.</i> , 2006
瓦努阿图弧	瓦努阿图共和国奥巴岛		0.25 ^m	Métrich and Deloule, 2014
墨西哥火山弧	墨西哥	弧环境	0.17 ^m	Maria and Luhr, 2008; Vigouroux <i>et al.</i> , 2008
中美洲火山弧	危地马拉	玄武质熔体	0.13 ^m	Lloyd <i>et al.</i> , 2013
堪察加-北千岛弧	俄罗斯堪察加半岛		0.09 ^m	Portnyagin <i>et al.</i> , 2007
马里亚纳弧	美国马里亚纳群岛		0.07 ^m	Kelley <i>et al.</i> , 2010
伊豆弧	日本		0.07 ^m	Saito <i>et al.</i> , 2010
六合			0.09 ^{ap}	
扎达			0.08 ^{ap}	
仁多乡	中国	后碰撞环境	0.02 ^{ap}	Xu <i>et al.</i> , 2021a
南木切	西藏自治区	英安质熔体	0.02 ^{ap}	
桑日			0.02 ^{ap}	

注：ap—熔体 Cl 含量数据为利用磷灰石估算结果；m—熔体 Cl 含量数据来自熔体包裹体。

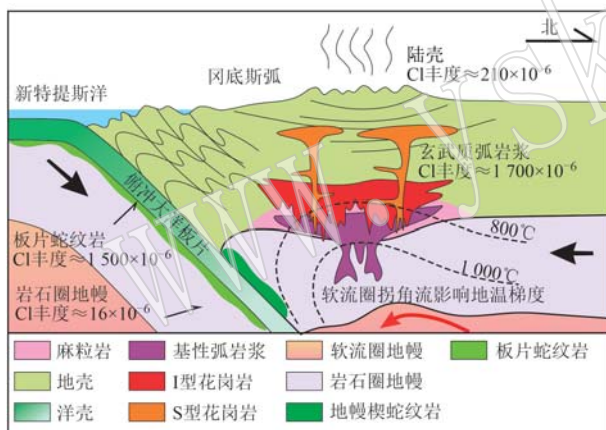


图14 新特提斯洋俯冲过程示意图(修改自 Zhang *et al.*, 2013, 图中 Cl 含量数据与洋壳俯冲深度据 Gast, 1972; McDonough, 2001; Wallace, 2005; Bonifacie *et al.*, 2007; Sano *et al.*, 2008; Keken *et al.*, 2011; Pagé and Hattori, 2019; Guo *et al.*, 2020; Bouvier *et al.*, 2022)

Fig. 14 Diagram of the subduction of Neo-Tethys oceanic slab (modified from Zhang *et al.*, 2013, the chlorine content of the main reservoir and the detail of subduction are from Gast, 1972; McDonough, 2001; Wallace, 2005; Bonifacie *et al.*, 2007; Sano *et al.*, 2008; Keken *et al.*, 2011; Pagé and Hattori, 2019; Guo *et al.*, 2020; Bouvier *et al.*, 2022)

并将之与苏佛里耶火山(属环太平洋火山地震带)喷发物中的角闪石相对比(表3)。

计算结果显示：崔九和林芝出露的下地壳样品中角闪石的 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$ 多在 0.29~0.97 之间,控制

角闪石中 Cl 含量最为明显的^[6] Fe²⁺与 Mg 的 apfu 丰度分别在 2.1~3.5 和 0.93~1.8 之间,表现出高 Mg 低 Fe 的特征。苏佛里耶弧火山喷出岩中角闪石的 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$ 平均为 0.37, Mg 与^[6] Fe²⁺的 apfu 含量分别为 3.0 与 1.3。

上述的统计结果表明：崔九和林芝出露的新生下地壳中角闪石的交换系数 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$ 与苏佛里耶弧火山喷出岩中的角闪石相近；且两者之间与角闪石 Cl 含量相关性最大的 Mg 与^[6] Fe²⁺含量也非常近似。上述结果证明西藏新生下地壳中的角闪石与苏佛里耶弧岩浆中的角闪石有着类似的富集 Cl 的能力。而根据 Humphreys 等(2009)的报道：苏佛里耶弧火山喷发岩浆熔体中的 Cl 含量为 0.32%,喷出岩角闪石中的 Cl 含量则为 0.14%。这样的数据意味着,如果新特提斯洋俯冲在南拉萨地体下方产生的弧岩浆具有与环太平洋俯冲带弧岩浆类似的 $X_{\text{Cl}}^{\text{熔体}}/X_{\text{OH}}^{\text{熔体}}$ 及 Cl 丰度,那么拉萨新生下地壳中的角闪石很可能也具有较高的 Cl 含量。但近期的实验数据表明,里龙岩基的下地壳角闪岩无论发生脱水还是加水部分熔融,产生熔体的 Cl 含量都比较低 ($210 \times 10^{-6} \sim 570 \times 10^{-6}$; Zhang *et al.*, 2022b)。这可能是由于目前掌握的里龙下地壳样品中角闪石的 Cl 含量比较低导致的,而这样的结果与笔者计算到的 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$ 结果相矛盾。这一矛盾可能与新生下地壳形成后所经历的变质过程或新生下地壳中 Cl 含

表 3 估算青藏高原新生下地壳中角闪石的 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$ 值
Table 3 The estimate for $Kd_{\text{amphibole-melt}}^{\text{Cl-OH}}$ of amphibole from juvenile lower crust

样品来源	岩性	Mg (apfu)	$^{66}\text{Fe}^{2+}$ (apfu)	$Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$	数据来源
崔九	斑状斜辉石角闪石岩	3.5	0.99	0.29	Xu W <i>et al.</i> , 2021
	细粒暗色辉长岩	3.4	1.1	0.32	
	等粒斜辉石角闪石岩	3.4	0.93	0.31	
崔九	等粒斜辉石角闪石岩	3.2	1.2	0.47	Xu <i>et al.</i> , 2019
	闪长岩	2.7	1.8	0.97	
	等粒斜辉石角闪石岩	3.3	1.1	0.37	
里龙岩基	石榴斜长角闪岩	2.1	1.6	0.66	Niu <i>et al.</i> , 2019
苏佛里耶火山	斜长角闪安山岩	3.0	1.3	0.37	Humphreys <i>et al.</i> , 2009

量的不均一性有关。因此,就目前的证据尚无法判定新生下地壳角闪岩的部分熔融是否可以作为碰撞型斑岩矿床的成矿系统提供大量的 Cl。

6.2 超钾质岩

当岩浆岩中的 $\text{K}_2\text{O}>3\%$ 、 $\text{MgO}>3\%$ (质量分数)、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}>2$, 即可称之为超钾质岩 (Foley *et al.*, 1987; Foley, 1992)。而在我国西藏南拉萨地体的冈底斯岩基周边,可见众多超钾质岩-钾质岩的岩株或岩脉(图 12)。近年来的研究结果显示此种岩浆是俯冲陆壳中多硅白云母分解,诱发上覆岩石圈地幔发生加水部分熔融的产物 (Guo *et al.*, 2015; Menold *et al.*, 2016; Palmer *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2020a, 2021b)。由于多硅白云母中的水含量可达 4%,因此超钾质岩同样具有非常富水的特性。前人的研究表明,碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆为新生下地壳部分熔融埃达克质岩浆与幔源超钾质岩浆混合的产物 (Behrens *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2016),超钾质岩浆的加入将使成矿岩浆中的水含量大幅升高,并提高了后者的成矿潜力。

在拉萨地体与印度大陆进入碰撞过程后,印度陆壳发生俯冲。其表层富 Cl 的沉积岩及蒸发岩将由于压力的升高而逐渐脱去其中的富 Cl 孔隙水,当陆壳俯冲至 30 km 时,其中的孔隙水基本完全脱除 (Menold *et al.*, 2016; Palmer *et al.*, 2019)。而当陆壳继续俯冲至 75 km 左右的深度时,压力的升高将使印度陆壳表层的沉积岩及蒸发岩经历蓝片岩相相变,生成多硅白云母 (Schmidt and Poli, 1998; Menold *et al.*, 2016; Palmer *et al.*, 2019)。由于相变产生的多硅白云母中 Cl 含量极低 (约 59×10^{-6} ; Pagé

et al., 2016),所以当印度陆壳表层富 Cl 端员发生蓝片岩相变时将发生一定程度的脱 Cl 作用,而这些从陆壳中脱去的 Cl 很有可能进入地幔楔从而加入到上部的斑岩成矿系统中(图 15)。

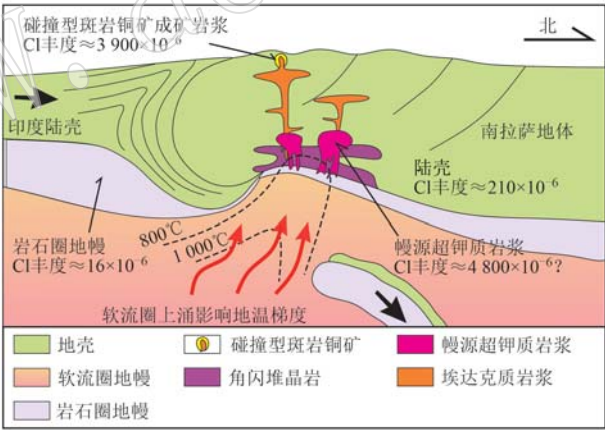


图 15 冈底斯带后碰撞过程示意图 (修改自 Richards, 2015)

Fig. 15 Diagram of the post-collisional settings of Gangdese belt (modified from Richards, 2015)

而对于超钾质岩中 Cl 含量的研究似乎也支持超钾质岩富 Cl 的假说。目前对于超钾质岩中 Cl 含量的数据多来自弧环境: Edgar 等 (1994) 对德国艾菲尔西部的钾质霞石岩和乌干达西南部的超钾质钾霞橄黄长岩进行研究,结果显示前者玻璃基质中的 Cl 含量可达 0.98%,后者玻璃基质中的 Cl 含量则为 0.26%,并且乌干达钾霞橄黄长岩中的角闪石斑晶中的 Cl 含量甚至达到了 2.98%; O'Reilly 和 Griffin (2000) 对来自澳洲 Bullen Merri 咸水湖的超钾质金云母二辉橄岩幔源包体进行研究,发现其中磷灰石的 Cl 含量在 1.46%~2.48% 之间; Maria 和 Luhr

(2008)对科利马州煌斑岩的研究显示,橄榄石斑晶中熔融包裹体的平均 Cl 含量为 0.24%。如此看来,俯冲环境下岩石圈地幔部分熔融形成的超钾质岩确实具有非常高的 Cl 含量。相较于弧环境而言,对于碰撞环境下超钾质岩浆 Cl 含量的研究则较为少见。Xu 等(2021b)对马厂箐斑岩铜矿成矿斑岩体下部的煌斑岩中磷灰石进行研究,发现其 Cl 含量最高可达 0.67%,平均为 0.48%。其利用公式①对其平衡熔体的 Cl 含量进行计算,结果显示马厂箐斑岩铜矿系统中的超钾质岩浆平均 Cl 含量高达 1.1%。就上述结果而言,印度陆壳发生俯冲所产生的超钾质岩浆可能同样具有较高的 Cl 含量。Xu 等(2021b)利用马厂箐磷灰石 Sr 同位素特征进一步发现,马厂箐成矿斑岩、近同期不成矿花岗岩、成矿系统下部的煌斑岩具有相近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$,且超钾质岩中磷灰石的 Cl 含量最高,暗示着超钾质岩为成矿系统提供了大量的 Cl(图 16)。

因此笔者认为,超钾质岩浆作为一种幔源碱性-超碱性岩浆,其自身的 CSI 较高(见公式 12),相较于安山质岩浆可以赋存更多的 Cl。通过向下地壳的混合注入,超钾质岩浆中的 Cl 将被成矿母岩浆继

承,进入到上部的斑岩成矿系统中。不仅如此,超钾质岩浆的富水特性(Xu Y M *et al.*, 2021)将促进成矿母岩浆中角闪石的分离结晶(Pizarro *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2021a; Nathwani *et al.*, 2021; Qu *et al.*, 2021; Xiao *et al.*, 2021; Xu Y M *et al.*, 2021),而笔者对全球几大斑岩铜矿进行总结后发现,其成矿岩浆中角闪石的 Cl 含量平均值(0.08%)远低于成矿岩浆中的平均 Cl 含量(0.46%),因此角闪石在深部岩浆房的大量结晶将有利于 Cl 在残余熔体中富集。

7 结论

通过对含 Cl 矿物的富 Cl 特性及对应 Cl 逸度计进行总结、对碰撞型斑岩铜矿的 Cl 含量特征进行统计分析,得到以下结论:

(1) 磷灰石与角闪石可用于估算成矿斑岩岩浆的 Cl 含量,结合黑云母流体 Cl 逸度计可对成岩浆及成矿流体中 Cl 的富集程度、成矿作用过程中 Cl 的地球化学行为进行综合讨论;

(2) 碰撞型斑岩铜矿成矿岩浆的 Cl 含量低于弧环境下的俯冲型斑岩铜矿成矿岩浆;

(3) 俯冲环境下的无矿弧岩浆 Cl 含量显著高于碰撞环境下的无矿闪长质岩浆;

(4) 冈底斯新生下地壳中的角闪石具有与环太平洋俯冲带弧岩浆中角闪石斑晶相近的 $Kd_{\text{角闪石-熔体}}^{\text{Cl-OH}}$,因此新生下地壳中的角闪石有可能继承新特提斯洋俯冲弧岩浆的高 Cl 含量;

(5) 与印度陆壳俯冲相关的超钾质岩可能具有较高的 Cl 含量,或为碰撞型斑岩铜矿成矿系统提供了大量的 Cl。

致谢 感谢审稿人的细心评阅,为笔者提供了更多思考角度。

References

- Adam J and Green T. 1994. The effects of pressure and temperature on Ti, Sr and REE partitioning between amphibole, clinopyroxene and basaltic melts[J]. *Chemical Geology*, 117(1~4): 219~233.
- Adam J and Green T. 2006. Trace element partitioning between mica-and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basaltic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152

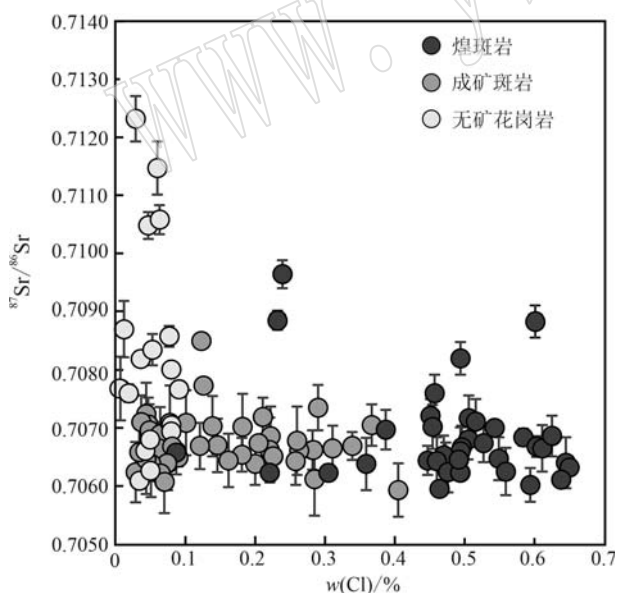


图 16 马厂箐斑岩铜矿中成矿斑岩、不成矿花岗岩、煌斑岩中磷灰石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 Cl 含量特征(图摘自 Xu *et al.*, 2021b)

Fig. 16 Plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. chlorine content of apatite in fertile porphyry, barren granite and lamprophyre from Machangqing porphyry deposit (figure is from Xu *et al.*, 2021b)

- (1): 1~17.
- Adam J, Oberti R, Cámara F, *et al.* 2007. An electron microprobe, LA-ICP-MS and single-crystal X-ray structure refinement study of the effects of pressure, melt-H₂O concentration and f_{O_2} on experimentally produced basaltic amphiboles[J]. *European Journal of Mineralogy*, 19(5): 641~655.
- Afshooni S, Mirnejad H, Esmaily D, *et al.* 2013. Mineral chemistry of hydrothermal biotite from the Kahang porphyry copper deposit (NE Isfahan), Central Province of Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 54: 214~232.
- Anderson J L, Barth A P, Wooden J L, *et al.* 2008. Thermometers and thermobarometers in granitic systems[J]. *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 69(1): 121~142.
- Anderson S S, Wagner T, Jonsson E, *et al.* 2019. Apatite as a tracer of the source, chemistry and evolution of ore-forming fluids: The case of the Olserum-Djupedal REE-phosphate mineralisation, SE Sweden [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 163~187.
- Audétat A, Pettke T and Dolejš D. 2004. Magmatic anhydrite and calcite in the ore-forming quartz-monzodiorite magma at Santa Rita, New Mexico (USA): Genetic constraints on porphyry-Cu mineralization [J]. *Lithos*, 72(3~4): 147~161.
- Ayati F, Yavuz F, Noghreyan M, *et al.* 2008. Chemical characteristics and composition of hydrothermal biotite from the Dalli porphyry copper prospect, Arak, central province of Iran [J]. *Mineralogy and petrology*, 94(1): 107~122.
- Baidya A S, Paul J, Pal D C, *et al.* 2017. Mode of occurrences and geochemistry of amphibole in the Kolihan-Chandmari copper deposits, Rajasthan, India: Insight into the ore-forming process[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 1 092~1 110.
- Barnes J D, Manning C E, Scambelluri M, *et al.* 2018. The Behavior of Halogens During Subduction-zone Processes[M]// Harlov D E and Aranovich L. *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Springer, 545~590.
- Barnes J D and Straub S M. 2010. Chlorine stable isotope variations in Izu Bonin tephra: Implications for serpentinite subduction[J]. *Chemical Geology*, 272(1~4): 62~74.
- Behrens H, Misiti V, Freda C, *et al.* 2009. Solubility of H₂O and CO₂ in ultrapotassic melts at 1 200 and 1 250°C and pressure from 50 to 500 MPa[J]. *American Mineralogist*, 94(1): 105~120.
- Belousova E, Griffin W, O'reilly S Y, *et al.* 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(1): 45~69.
- Bonifacie M, Jendrzejewski N, Agrinier P, *et al.* 2007. Pyrohydrolysis-IRMS determination of silicate chlorine stable isotope compositions. Application to oceanic crust and meteorite samples [J]. *Chemical Geology*, 242(1): 187~201.
- Boomeri M, Nakashima K and Lentz D R. 2010. The Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Kerman, Iran: A mineralogical analysis of the igneous rocks and alteration zones including halogen element systematics related to Cu mineralization processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 38(4): 367~381.
- Bouvier A S, Portnyagin M, Flemetakis S, *et al.* 2022. Chlorine isotope behavior in subduction zone settings revealed by olivine-hosted melt inclusions from the Central America Volcanic Arc [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 581: 117414.
- Bouzari F, Hart C J, Bissig T, *et al.* 2016. Hydrothermal alteration revealed by apatite luminescence and chemistry: A potential indicator mineral for exploring covered porphyry copper deposits [J]. *Economic Geology*, 111(6): 1 397~1 410.
- Boyce J, Tomlinson S, McCubbin F, *et al.* 2014. The lunar apatite paradox [J]. *Science*, 344(6 182): 400~402.
- Brenan J M. 1993a. Kinetics of fluorine, chlorine and hydroxyl exchange in fluorapatite [J]. *Chemical Geology*, 110(1~3): 195~210.
- Brenan J M. 1993b. Partitioning of fluorine and chlorine between apatite and aqueous fluids at high pressure and temperature: Implications for the F and Cl content of high *P-T* fluids [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(1~2): 251~263.
- Brigatti M F and Davoli P. 1990. Crystal-structure refinements of 1M plutonic biotites [J]. *American Mineralogist*, 75(3~4): 305~313.
- Brounce M, Kelley K and Cottrell E. 2014. Variations in $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of Mariana Arc basalts and mantle wedge f_{O_2} [J]. *Journal of Petrology*, 55(12): 2 513~2 536.
- Browne B L. 2005. Petrologic and Experimental Constraints on Magma Mingling and Ascent: Examples from Japan and Alaska [D]. University of Alaska Fairbanks.
- Cao K, Yang Z M, Hou Z Q, *et al.* 2021a. Contrasting porphyry Cu fertilities in the Yidun Arc, Eastern Tibet: Insights from zircon and apatite compositions and implications for exploration [J]. *SEG Special Publications*, 2(24): 231~255.
- Cao K, Yang Z M, Xu J F, *et al.* 2018. Origin of dioritic magma and its contribution to porphyry Cu-Au mineralization at Pulang in the Yidun arc, eastern Tibet [J]. *Lithos*, 304: 436~449.
- Cao M J, Evans N J, Hollings P, *et al.* 2021b. Apatite texture, composition, and O-Sr-Nd isotope signatures record magmatic and hydrothermal fluid characteristics at the black mountain porphyry deposit, Philippines [J]. *Economic Geology*, 116(5): 1 189~1 207.
- Castillo P R. 2021. Chlorine from seawater is key to the generation of calc-alkaline lavas [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 213: 104753.

- Castillo P R. 2022. Arc magmatism and porphyry-type ore deposition are primarily controlled by chlorine from seawater[J]. *Chemical Geology*, 589: 120683.
- Chambefort I, Dilles J H and Longo A A. 2013. Amphibole geochemistry of the Yanacocha Volcanics, Peru: Evidence for diverse sources of magmatic volatiles related to gold ores[J]. *Journal of Petrology*, 54(5): 1 017~1 046.
- Chelle-Michou C and Chiaradia M. 2017. Amphibole and apatite insights into the evolution and mass balance of Cl and S in magmas associated with porphyry copper deposits[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(11~12): 105.
- Chevychelov V Y, Botcharnikov R and Holtz F. 2008. Experimental study of fluorine and chlorine contents in mica (biotite) and their partitioning between mica, phonolite melt, and fluid[J]. *Geochemistry International*, 46(11): 1 081~1 089.
- Chiaradia M. 2014. Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness[J]. *Nature Geoscience*, 7(1): 43~56.
- Chiaradia M, Ulianov A, Kouzmanov K, *et al.* 2012. Why large porphyry Cu deposits like high Sr/Y magmas? [J]. *Scientific Reports*, 2(1): 1~7.
- Cline J S and Bodnar R J. 1991. Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt? [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 96(B5): 8 113~8 126.
- Cline J S, Vanko D, Ghazi A, *et al.* 1993. Synchrotron X-ray fluorescence analysis of dense brine and lower salinity inclusions from the Questa porphyry molybdenum deposit, Questa, New Mexico, USA [J]. *Archiwum Mineralogiczne*, 49(1): 39~41.
- Cloos M. 2001. Bubbling magma chambers, cupolas, and porphyry copper deposits[J]. *International Geology Review*, 43(4): 285~311.
- Coulson I M, Dipple G M and Raudsepp M. 2001. Evolution of HF and HCl activity in magmatic volatiles of the gold-mineralized Emerald Lake pluton, Yukon Territory, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 36(6): 594~606.
- Davidson J, Turner S, Handley H, *et al.* 2007. Amphibole “sponge” in arc crust? [J]. *Geology*, 35(9): 787~790.
- Dick L and Robinson G. 1979. Chlorine-bearing potassic hastingsite from a sphalerite skarn in southern Yukon[J]. *The Canadian Mineralogist*, 17(1): 25~36.
- Doherty A L, Webster J D, Goldoff B A, *et al.* 2014. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in felsic melt-fluid(s)-apatite systems at 50 MPa and 850~950°C[J]. *Chemical Geology*, 384: 94~111.
- Edgar A, Lloyd F and Vukadinovic D. 1994. The role of fluorine in the evolution of ultrapotassic magmas[J]. *Mineralogy and Petrology*, 51(2): 173~193.
- Eggenkamp H. 2014. The Geochemistry of Stable Chlorine and Bromine Isotopes[M]. Springer.
- Elburg M, Kamenetsky V S, Nikogosian I, *et al.* 2006. Coexisting high- and low-calcium melts identified by mineral and melt inclusion studies of a subduction-influenced syn-collisional magma from South Sulawesi, Indonesia[J]. *Journal of Petrology*, 47(12): 2 433~2 462.
- Engvik A K, Golla-Schindler U, Berndt J, *et al.* 2009. Intragranular replacement of chlorapatite by hydroxy-fluor-apatite during metasomatism[J]. *Lithos*, 112(3~4): 236~246.
- Esawi E. 2004. AMPH-CLASS: An Excel spreadsheet for the classification and nomenclature of amphiboles based on the 1997 recommendations of the International Mineralogical Association[J]. *Computers & Geosciences*, 30(7): 753~760.
- Fabbriozzi A and Carroll M R. 2008. Experimental constraints on the differentiation process and pre-eruptive conditions in the magmatic system of Phlegraean Fields (Naples, Italy)[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 171(1~2): 88~102.
- Flemetakis S, Klemme S, Stracke A, *et al.* 2021. Constraining the presence of amphibole and mica in metasomatized mantle sources through halogen partitioning experiments [J]. *Lithos*, 380: 105859.
- Foley S. 1992. Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas[J]. *Lithos*, 28(3~6): 435~453.
- Foley S, Venturelli G, Green D, *et al.* 1987. The ultrapotassic rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models[J]. *Earth-Science Reviews*, 24(2): 81~134.
- Frietsch R and Perdahl J A. 1995. Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types [J]. *Ore Geology Reviews*, 9(6): 489~510.
- Garcia T E, Dacuna B, Zaragoza G, *et al.* 2012. Cl-OH ion-exchanging process in chlorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_x(\text{OH})_{1-x}$)—A deep insight [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68(5): 467~479.
- Gast P. 1972. The Chemical Composition of the Earth, the Moon, and Chondritic Meteorites[M]. The Nature of the Solid Earth. McGraw-Hill New York: 19~40.
- Giesting P A and Filiberto J. 2014. Quantitative models linking igneous amphibole composition with magma Cl and OH content[J]. *American Mineralogist*, 99(4): 852~865.
- Giesting P A and Filiberto J. 2016. The formation environment of potassic-chloro-hastingsite in the nakhlites MIL 03346 and pairs and NWA 5790: Insights from terrestrial chloro-amphibole[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(11): 2 127~2 153.
- Giesting P A, Schwenzer S P, Filiberto J, *et al.* 2015. Igneous and shock

- processes affecting chassignite amphibole evaluated using chlorine/water partitioning and hydrogen isotopes[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(3): 433~460.
- Guo L, Jagoutz O, Shinevar W J, *et al.* 2020. Formation and composition of the Late Cretaceous Gangdese arc lower crust in southern Tibet [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(6): 1~26.
- Guo Z F, Wilson M, Zhang M L, *et al.* 2015. Post-collisional ultrapotassic mafic magmatism in South Tibet: Products of partial melting of pyroxenite in the mantle wedge induced by roll-back and delamination of the subducted Indian continental lithosphere slab[J]. *Journal of Petrology*, 56(7): 1 365~1 406.
- Hauri E H, Gaetani G A and Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(3~4): 715~734.
- Hammarstrom J M and Zen E-A. 1986. Aluminum in hornblende: An empirical igneous geobarometer[J]. *American Mineralogist*, 71(11~12): 1 297~1 313.
- Hansen E C and Harlov D E. 2007. Whole-rock, phosphate, and silicate compositional trends across an amphibolite- to granulite-facies transition, Tamil Nadu, India [J]. *Journal of Petrology*, 48(9): 1 641~1 680.
- Hay W W, Migdisov A, Balukhovskiy A N, *et al.* 2006. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(1~2): 3~46.
- Heinrich C A, Gunther D, Audétat A, *et al.* 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions[J]. *Geology*, 27(8): 755~768.
- Hikov A, Lerouge C and Velinova N. 2010. Geochemistry of alunite group minerals in advanced argillic altered rocks from the Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogie [J]. *Review of the Bulgarian Geological Society*, 71(1~3): 133~148.
- Hoskin P W, Kinny P D, Wyborn D, *et al.* 2000. Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: An integrated approach [J]. *Journal of Petrology*, 41(9): 1 365~1 396.
- Hou Z Q, Ma H W, Zaw K, *et al.* 2003. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product of large-scale strike-slip faulting in eastern Tibet[J]. *Economic Geology*, 98(1): 125~145.
- Hou Z Q, Duan L, Lu Y, *et al.* 2015. Lithospheric architecture of the Lhasa terrane and its control on ore deposits in the Himalayan-Tibetan orogen[J]. *Economic Geology*, 110: 1 541~1 575.
- Hou Z Q, Yang Z Y, Qu X M, *et al.* 2009. The Miocene Gangdese porphyry copper belt generated during post-collisional extension in the Tibetan Orogen[J]. *Ore Geology Reviews*, 36(1~3): 25~51.
- Hou Zengqian, Yang Zhiming, Wang Rui, *et al.* 2020. Further discussion on porphyry Cu-Mo-Au deposit formation in mainland China [J]. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 20~44 (in Chinese with English abstract).
- Hou Z Q, Zhou Y, Wang R, *et al.* 2017. Recycling of metal-fertilized lower continental crust: Origin of non-arc Au-rich porphyry deposits at cratonic edges[J]. *Geology*, 45: 563~566.
- Huang M L, Zhu J J, Bi X W, *et al.* 2022. Low magmatic Cl contents in giant porphyry Cu deposits caused by early fluid exsolution: A case study of the Yulong belt and implication for exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 141: 104664.
- Humphreys M, Edmonds M, Christopher T, *et al.* 2009. Chlorine variations in the magma of Soufrière Hills Volcano, Montserrat: Insights from Cl in hornblende and melt inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5 693~5 708.
- Icenhower J P and London D. 1997. Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: Experimental calibration at 200 MPa H₂O [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(1): 17~29.
- Idrus A. 2018a. Halogen chemistry of hydrothermal micas: A possible geochemical tool in vectoring to ore for porphyry copper-gold deposit [J]. *Journal of Geoscience, Engineering, Environment, and Technology*, 3(1): 30~48.
- Idrus A. 2018b. Petrography and mineral chemistry of magmatic and hydrothermal biotite in porphyry copper-gold deposits: A tool for understanding mineralizing fluid compositional changes during alteration processes[J]. *Indonesian Journal on Geoscience*, 5(1): 47~64.
- Jacobs D C and Parry W T. 1979. Geochemistry of biotite in the Santa Rita porphyry copper deposit, New Mexico[J]. *Economic Geology*, 74(4): 860~887.
- Jarrard R D. 2003. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(5): 1~50.
- Jenkins D M. 2019. The incorporation of chlorine into calcium amphibole [J]. *American Mineralogist; Journal of Earth and Planetary Materials*, 104(4): 514~524.
- Kamineni D, Bonardi M and Rao A. 1982. Halogen-bearing minerals from Airport Hill, Visakhapatnam, India[J]. *American Mineralogist*, 67(9~10): 1 001~1 004.
- Kaur P, Chaudhri N and Eliyas N. 2019. Chlorine-rich amphibole and biotite in the A-type granites, Rajasthan, NW India: Potential indicators of subsolidus fluid-rock interaction and metallogeny [J]. *Geological Journal*, 54(1): 614~630.

- Keken P, Hacker B R, Syracuse E M, *et al.* 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 116(B1).
- Kelley K A, Plank T, Newman S, *et al.* 2010. Mantle melting as a function of water content beneath the Mariana Arc [J]. *Journal of Petrology*, 51(8): 1 711~1 738.
- Kent A J, Peate D W, Newman S, *et al.* 2002. Chlorine in submarine glasses from the Lau Basin: Seawater contamination and constraints on the composition of slab-derived fluids [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(2): 361~377.
- Ketchum R A. 2015. Calculation of stoichiometry from EMP data for apatite and other phases with mixing on monovalent anion sites [J]. *American Mineralogist*, 100(7): 1 620~1 623.
- Krutov A. 1936. Dashkessanite: A new chlorine amphibole of the hastingsite group [J]. *Mineral. Abstr.*, 6: 438.
- Kusebauch C, John T, Whitehouse M J, *et al.* 2015a. Apatite as probe for the halogen composition of metamorphic fluids (Bamble Sector, SE Norway) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170(4): 1~20.
- Kusebauch C, John T, Whitehouse M J, *et al.* 2015b. Distribution of halogens between fluid and apatite during fluid-mediated replacement processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170: 225~246.
- Lee C T, Luffi P, Chin E J, *et al.* 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation [J]. *Science*, 336(6077): 64~78.
- Lesne P, Scaillet B, Pichavant M, *et al.* 2011. The H₂O solubility of alkali basaltic melts: An experimental study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(1): 133~151.
- Li H J and Hermann J. 2015. Apatite as an indicator of fluid salinity: An experimental study of chlorine and fluorine partitioning in subducted sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166: 267~297.
- Li H J and Hermann J. 2017. Chlorine and fluorine partitioning between apatite and sediment melt at 2.5 GPa, 800°C: A new experimentally derived thermodynamic model [J]. *American Mineralogist*, 102(3): 580~594.
- Li Hongli, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, *et al.* 2007. Mineral chemistry of biotite in the Qitianling granite with the Furong deposit: Tracing tin mineralization signatures [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2 605~2 614 (in Chinese with English abstract).
- Li Q, Sun X, Lu Y, *et al.* 2021a. Apatite and zircon compositions for Miocene mineralizing and barren intrusions in the Gangdese porphyry copper belt of southern Tibet: Implication for ore control [J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104474.
- Li W K, Yang Z M, Chiaradia M, *et al.* 2020a. Redox state of southern Tibetan upper mantle and ultrapotassic magmas [J]. *Geology*, 48(7): 733~736.
- Li W K, Yang Z M, Chiaradia M, *et al.* 2021b. Enrichment nature of ultrapotassic rocks in southern Tibet inherited from their mantle source [J]. *Journal of Petrology*, 62(8): 1~15.
- Li X, Zhang C, Behrens H, *et al.* 2020b. Calculating biotite formula from electron microprobe analysis data using a machine learning method based on principal components regression [J]. *Lithos*, 356: 105371.
- Liu J B, Liu W Y, Ye K, *et al.* 2009. Chlorine-rich amphibole in Yangkou eclogite, Sulu ultrahigh-pressure metamorphic terrane, China [J]. *European Journal of Mineralogy*, 21(6): 1 265~1 285.
- Liu J W, Li L, Li S R, *et al.* 2022. Apatite as a fingerprint of granite fertility and gold mineralization: Evidence from the Xiaojinling Goldfield, North China Craton [J]. *Ore Geology Reviews*: 104720.
- Liu Y, Behrens H and Zhang Y. 2004. The speciation of dissolved H₂O in dacitic melt [J]. *American Mineralogist*, 89(2-3): 277~284.
- Lloyd A S, Plank T, Ruprecht P, *et al.* 2013. Volatile loss from melt inclusions in pyroclasts of differing sizes [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(1): 129~153.
- Mao M, Rukhlov A S, Rowins S M, *et al.* 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration [J]. *Economic Geology*, 111(5): 1 187~1 222.
- Maria A H and Luhr J F. 2008. Lamprophyres, basanites, and basalts of the Western Mexican volcanic belt: Volatile contents and a vein-wallrock melting relationship [J]. *Journal of Petrology*, 49(12): 2 123~2 156.
- Mathez E A and Webster J D. 2005. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5): 1 275~1 286.
- Maughan D T, Keith J D, Christiansen E H, *et al.* 2002. Contributions from mafic alkaline magmas to the Bingham porphyry Cu-Au-Mo deposit, Utah, USA [J]. *Mineralium Deposita*, 37(1): 14~37.
- McCubbin F M, Jolliff B L, Nekvasil H, *et al.* 2011. Fluorine and chlorine abundances in lunar apatite: Implications for heterogeneous distributions of magmatic volatiles in the lunar interior [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 5 073~5 093.
- McCubbin F M, Nekvasil H, Harrington A D, *et al.* 2008. Compositional diversity and stratification of the Martian crust: Inferences from crystallization experiments on the microbasalt Humphrey from Gusev Crater, Mars [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 113(E11).
- McCubbin F M, Vander K E, Tartèse R, *et al.* 2015. Experimental investigation of F, Cl, and OH partitioning between apatite and Fe-

- rich basaltic melt at 1.0~1.2 GPa and 950~1 000°C [J]. *American Mineralogist*, 100(8~9): 1 790~1 802.
- McDonough W F. 2001. The composition of the Earth [J]. *Earthquake thermodynamics and phase transformations in the Earth's interior*, 76: 3~23.
- McInnes B I, Evans N J, Fu F Q, *et al.* 2005. Thermal history analysis of selected Chilean, Indonesian, and Iranian porphyry Cu-Mo-Au deposits [J]. *Super Porphyry Copper and Gold Deposits: A Global Perspective* (Porter, TM; editor) Porter Geoconsultancy Publishing, de Adelaide, Australia, 1: 27~42.
- Menold C A, Grove M, Sievers N E, *et al.* 2016. Argon, oxygen, and boron isotopic evidence documenting $^{40}\text{Ar}_\text{E}$ accumulation in phengite during water-rich high-pressure subduction metasomatism of continental crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 446: 56~67.
- Métrich N and Deloule E. 2014. Water content, δD and $\delta^{11}\text{B}$ tracking in the Vanuatu arc magmas (Aoba Island): Insights from olivine-hosted melt inclusions [J]. *Lithos*, 206: 400~408.
- Mi J X and Pan Y. 2018. Halogen-rich Minerals: Crystal Chemistry and Geological Significances [M]// Harlov D E and Aranovich L. *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Springer: 123~184.
- Monteiro L V S, Xavier R P, Hitzman M W, *et al.* 2008. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil [J]. *Ore Geology Reviews*, 34(3): 317~336.
- Morrison J. 1991. Compositional constraints on the incorporation of Cl into amphiboles [J]. *American Mineralogist*, 76(11~12): 1 920~1 930.
- Moshefi P, Hosseinzadeh M R, Moayyed M, *et al.* 2018. Comparative study of mineral chemistry of four biotite types as geochemical indicators of mineralized and barren intrusions in the Sungun Porphyry Cu-Mo deposit, northwestern Iran [J]. *Ore Geology Reviews*, 97: 1~20.
- Morton A and Yaxley G. 2007. Detrital apatite geochemistry and its application in provenance studies [J]. *Special Papers-Geological Society of America*, 420: 319~345.
- Munoz J. 1992. Calculation of HF and HCl fugacities from biotite compositions: Revised equations [J]. *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 24: 221.
- Murakami H and Ishihara S. 2013. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICP MS study [J]. *Ore Geology Reviews*, 53: 223~243.
- Nathwani C L, Simmons A T, Large S J, *et al.* 2021. From long-lived batholith construction to giant porphyry copper deposit formation: Petrological and zircon chemical evolution of the Quellaveco District, Southern Peru [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(2): 1~21.
- Nikitino Y I. 1972. Evolution in composition of accessory apatite in the endogenic process (as in the Shakhtama molybdenum deposit) [J]. *International Geology Review*, 14(11): 1 182~1 189.
- Niu Z, Zhang Z, Ding H, *et al.* 2019. Late Cretaceous magmatism and metamorphism records and its tectonic significance of garnet amphibolite from the eastern end of the Gangdese magmatic arc [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(2): 376~386.
- Oberti R, Ungaretti L, Cannillo E, *et al.* 1993. The mechanism of Cl incorporation in amphibole [J]. *American Mineralogist*, 78(7~8): 746~752.
- Onstott T C, Phillips D and Pringle G L. 1991. Laser microprobe measurement of chlorine and argon zonation in biotite [J]. *Chemical Geology*, 90(1~2): 145~168.
- O'Reilly S Y and Griffin W. 2000. Apatite in the mantle: Implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle [J]. *Lithos*, 53(3~4): 217~232.
- Pagé L and Hattori K. 2019. Abyssal serpentinites: Transporting halogens from Earth's surface to the deep mantle [J]. *Minerals*, 9(1): 61.
- Pagé L, Hattori K, De Hoog J C, *et al.* 2016. Halogen (F, Cl, Br, I) behaviour in subducting slabs: A study of lawsonite blueschists in western Turkey [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 442: 133~142.
- Palmer M, Ersoy E Y, Akal C, *et al.* 2019. A short, sharp pulse of potassium-rich volcanism during continental collision and subduction [J]. *Geology*, 47(11): 1 079~1 082.
- Park J W, Campbell I H, Chiaradia M, *et al.* 2021. Crustal magmatic controls on the formation of porphyry copper deposits [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(8): 542~557.
- Parra A L, Hammerli J, Kemp A, *et al.* 2022. The long-lived fertility signature of Cu-Au porphyry systems: Insights from apatite and zircon at Tampakan, Philippines [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(2): 1~22.
- Parry W, Ballantyne G and Wilson J. 1978. Chemistry of biotite and apatite from a vesicular quartz latite porphyry plug at Bingham, Utah [J]. *Economic Geology*, 73(7): 1 308~1 314.
- Piccoli P M and Candela P A. 2002. Apatite in igneous systems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 255~292.
- Pizarro H, Campos E, Bouzari F, *et al.* 2020. Porphyry indicator zircons (PIZs): Application to exploration of porphyry copper deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, 126: 103771.
- Portnyagin M, Hoernle K, Plechov P, *et al.* 2007. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic

- arcs from volatiles (H_2O , S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 255(1~2): 53~69.
- Putnis A. 2002. Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms[J]. *Mineralogical Magazine*, 66(5): 689~708.
- Qu P, Li N B, Niu H C, *et al.* 2021. Difference in the nature of ore-forming magma between the Mesozoic porphyry Cu-Mo and Mo deposits in NE China: Records from apatite and zircon geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 135: 104218.
- Richards J P. 2015. Tectonic, magmatic, and metallogenic evolution of the Tethyan orogen: From subduction to collision[J]. *Ore Geology Reviews*, 70: 323~345.
- Richards J P and Porter T. 2005. Cumulative Factors in the Generation of Giant Calc-alkaline Porphyry Cu Deposits[M]. PGC Publishing, Adelaide, 1: 7~25.
- Richards J P, Spell T, Rameh E, *et al.* 2012. High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry $\text{Cu}\pm\text{Mo}\pm\text{Au}$ potential: Examples from the Tethyan arcs of central and eastern Iran and western Pakistan[J]. *Economic Geology*, 107(2): 295~332.
- Ridolfi F, Renzulli A and Puerini M. 2010. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: An overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1): 45~66.
- Rohrlach B D. 2002. Tectonic Evolution, Petrochemistry, Geochronology and Palaeohydrology of the Tampakan Porphyry and High Sulphidation Epithermal Cu-Au Deposit Mindanao, Phillipines[D]. Australian National University.
- Saito G, Morishita Y and Shinohara H. 2010. Magma plumbing system of the 2000 eruption of Miyakejima volcano, Japan, deduced from volatile and major component contents of olivine-hosted melt inclusions[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115: B11202.
- Sano T, Miyoshi M, Ingle S, *et al.* 2008. Boron and chlorine contents of upper oceanic crust: Basement samples from IODP Hole 1256D[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(12): Q12015.
- Sato H, Holtz F, Behrens H, Botcharnikov, *et al.* 2005. Experimental petrology of the 1991~1995 Unzen dacite, Japan. Part II: Cl/OH partitioning between hornblende and melt and its implications for the origin of oscillatory zoning of hornblende phenocrysts[J]. *Journal of Petrology*, 46(2): 339~354.
- Schmidt M W. 1992. Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: An experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110(2): 304~310.
- Schmidt M W and Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1~4): 361~379.
- Seedorff E and Einaudi M T. 2004. Henderson porphyry molybdenum system, Colorado: I. Sequence and abundance of hydrothermal mineral assemblages, flow paths of evolving fluids, and evolutionary style[J]. *Economic Geology*, 99(1): 3~37.
- Shen Yang, Zheng Yuanchuan, Ma Rui, *et al.* 2018. Mineralogical characteristics of hornblendes and biotites in ore-forming porphyry from Machangqing Cu-Mo deposit in Yunnan Province and their significance[J]. *Mineral Deposits*, 37(4): 797~815 (in Chinese with English abstract).
- Shinohara H and Hedenquist J. 1997. Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast porphyry Cu-Au deposit, Philippines[J]. *Journal of Petrology*, 38(12): 1741~1752.
- Sillitoe R H. 1972. A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits[J]. *Economic Geology*, 67(2): 184~197.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Economic Geology*, 105(1): 3~41.
- Simmonds V, Moazzen M and Mathur R. 2017. Constraining the timing of porphyry mineralization in northwest Iran in relation to Lesser Caucasus and Central Iran: Re-Os age data for Sungun porphyry Cu-Mo deposit[J]. *International Geology Review*, 59(12): 1561~1574.
- Singer D A, Berger V I and Moring B C. 2005. Porphyry copper deposits of the world: Database, map, and grade and tonnage models[J]. US Geological Survey open-file report, 1060(9).
- Stock M J, Humphreys M C, Smith V C, *et al.* 2018. Tracking volatile behaviour in sub-volcanic plumbing systems using apatite and glass: Insights into pre-eruptive processes at Campi Flegrei, Italy[J]. *Journal of Petrology*, 59(12): 2463~2492.
- Sotnikov V, Berzina A and Berzina A. 2006. The role of metasomatism of enclosing rocks in the balance of chlorine and fluorine during the ore formation at porphyry Cu-Mo deposits[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 47(8): 945~955.
- Stolper E. 1982. The speciation of water in silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12): 2609~2620.
- Stormer J C, Pierson M L and Tacker R C. 1993. Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis[J]. *American Mineralogist*, 78(5~6): 641~648.
- Straub S M and Layne G D. 2003. Decoupling of fluids and fluid-mobile elements during shallow subduction: Evidence from halogen-rich andesite melt inclusions from the Izu arc volcanic front[J]. *Geochem-*

- istry, Geophysics, Geosystems, 4(7): 9003.
- Su W, Baker D R, Pu L, *et al.* 2015. Chlorine-hydroxyl diffusion in paragonitic amphibole[J]. *American Mineralogist*, 100(1): 138~147.
- Sun M, Monecke T, Reynolds T J, *et al.* 2021. Understanding the evolution of magmatic-hydrothermal systems based on microtextural relationships, fluid inclusion petrography, and quartz solubility constraints: Insights into the formation of the Yulong Cu-Mo porphyry deposit, eastern Tibetan Plateau, China[J]. *Mineralium Deposita*, 56(5): 823~842.
- Tattitch B, Chelle-Michou C, Blundy J, *et al.* 2021. Chemical feedbacks during magma degassing control chlorine partitioning and metal extraction in volcanic arcs[J]. *Nature Communications*, 12(1): 1~11.
- Vigouroux N, Wallace P J and Kent A J. 2008. Volatiles in high-K magmas from the western Trans-Mexican Volcanic Belt: Evidence for fluid fluxing and extreme enrichment of the mantle wedge by subduction processes[J]. *Journal of Petrology*, 49(9): 1 589~1 618.
- Volfinger M, Robert J L, Vielzeuf D, *et al.* 1985. Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1): 37~48.
- Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data[J]. *Journal of volcanology and Geothermal Research*, 140(1~3): 217~240.
- Wang R, Collins W J, Weinberg R F, *et al.* 2016. Xenoliths in ultrapotassic volcanic rocks in the Lhasa block: Direct evidence for crust-mantle mixing and metamorphism in the deep crust[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 171(7): 62~80.
- Wang R, Richards J P, Hou Z Q, *et al.* 2014. Increasing magmatic oxidation state from paleocene to miocene in the eastern Gangdese Belt, Tibet: Implication for collision-related porphyry Cu-Mo±Au mineralization[J]. *Economic Geology*, 109(7): 1 943~1 965.
- Warren B. 1930. The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystal-line Materials*, 72(1~6): 493~517.
- Webster J D. 1997. Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing[J]. *Journal of Petrology*, 38(12): 1 793~1 807.
- Webster J D. 2004. The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids[J]. *Chemical Geology*, 210(1~4): 33~48.
- Webster J D, Baker D R and Aiuppa A. 2018. Halogens in mafic and intermediate-silica content magmas[M]//Harlov D E and Aranovich L. *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes*. Springer, 307~430.
- Webster J D, Tappen C M and Mandeville C W. 2009. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-melt-fluid. II: Felsic silicate systems at 200 MPa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 559~581.
- Webster J D, Vetere F, Botcharnikov R E, *et al.* 2015. Experimental and modeled chlorine solubilities in aluminosilicate melts at 1 to 7 000 bars and 700 to 1 250°C: Applications to magmas of Augustine Volcano, Alaska[J]. *American Mineralogist*, 100(2~3): 522~535.
- Xia L, Li X, Ma Z, *et al.* 2011. Cenozoic volcanism and tectonic evolution of the Tibetan plateau[J]. *Gondwana Research*, 19(4): 850~866.
- Xiao X, Zhou T F, White N C, *et al.* 2021. Porphyry Cu mineralization processes of Xinqiao deposit, Tongling ore district: Constraints from the geochronology and geochemistry of zircon, apatite, and rutile[J]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104340.
- Xie F, Tang J, Chen Y, *et al.* 2018. Apatite and zircon geochemistry of Jurassic porphyries in the Xiongcu district, southern Gangdese porphyry copper belt: Implications for petrogenesis and mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 96: 98~114.
- Xing Kai, Shu Qihai, Zhao Hesen, *et al.* 2018. Geochemical characteristics and geological significance of apatites in the Pulang porphyry copper deposit, NW Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(5): 1 427~1 440 (in Chinese with English abstract).
- Xu B, Hou Z Q, Griffin W L, *et al.* 2021a. Recycled volatiles determine fertility of porphyry deposits in collisional settings[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 106(4): 656~661.
- Xu B, Hou Z Q, Griffin W L, *et al.* 2021b. Elevated magmatic chlorine and sulfur concentrations in the Eocene-Oligocene Machangqing Cu-Mo porphyry systems[J]. *SEG Special Publications*, 24(2): 257~276.
- Xu W, Zhu D C, Wang Q, *et al.* 2019. Constructing the early Mesozoic Gangdese crust in southern Tibet by hornblende-dominated magmatic differentiation[J]. *Journal of Petrology*, 60(3): 515~552.
- Xu W, Zhu D C, Wang Q, *et al.* 2021. Cumulate Mush Hybridization by Melt Invasion: Evidence from Compositionally Diverse Amphiboles in Ultramafic-Mafic Arc Cumulates within the Eastern Gangdese Batholith, Southern Tibet[J]. *Journal of Petrology*, 62(11): 1~17.
- Xu Y M, Jiang S Y and Zhu J X. 2021. Factors controlling the formation of large porphyry Cu deposits: A case study from the Jiurui ore district of Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt using in situ zircon and apatite chemistry from syn-mineralization intrusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 133: 104082.
- Yanagisawa K, Rendon A J, Ishizawa N, *et al.* 1999. Topotaxial replace-

- ment of chlorapatite by hydroxyapatite during hydrothermal ion exchange[J]. *American Mineralogist*, 84(11~12): 1 861~1 869.
- Yang Z M and Cooke D R. 2019. Porphyry copper deposits in China[J]. SEG Special Publication, 10(7): 133~187.
- Yang Z M, Goldfarb R and Chang Z S. 2016. Generation of Postcollisional Porphyry Copper Deposits in Southern Tibet Triggered by Subduction of the Indian Continental Plate [M]. Society of Economic Geologists.
- Yang Z M, Lu Y J, Hou Z Q, *et al.* 2015. High-Mg diorite from Qulong in southern Tibet: Implications for the genesis of adakite-like intrusions and associated porphyry Cu deposits in collisional orogens[J]. *Journal of Petrology*, 56(2): 227~254.
- Yu K, Li G, Zhao J, *et al.* 2022. Biotite composition as a tracer of fluid evolution and mineralization center: A case study at the Qulong porphyry Cu-Mo deposit, Tibet[J]. *Mineralium Deposita*: 1~23.
- Zhang C, Holtz F, Ma C, *et al.* 2012. Tracing the evolution and distribution of F and Cl in plutonic systems from volatile-bearing minerals: A case study from the Liujiawa pluton (Dabie orogen, China)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164(5): 859~879.
- Zhang C, Li X Y, Behrens H, *et al.* 2022a. Partitioning of OH-F-Cl between biotite and silicate melt: Experiments and an empirical model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 317: 155~179.
- Zhang J, Chang J, Wang R, *et al.* 2022b. Can post-subduction porphyry Cu magmas form by partial melting of typical lower crustal amphibole-rich cumulates? Petrographic and experimental constraints from samples of the Kohistan and Gangdese Arc Roots[J]. *Journal of Petrology*, 63(11): 1~22.
- Zhang L. 2000. Stable Isotope Investigation of A Hydrothermal Alteration System; Butte Porphyry Copper Deposit[D]. Oregon State University.
- Zhang S Y, Yang L Q, He W Y, *et al.* 2021. Melt volatile budgets and magma evolution revealed by diverse apatite halogen and trace elements compositions: A case study at Pulang porphyry Cu-Au deposit, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104509.
- Zhang Y. 1999. H₂O in rhyolitic glasses and melts: Measurement, speciation, solubility, and diffusion [J]. *Reviews of Geophysics*, 37(4): 493~516.
- Zhang Y and Ni H. 2010. Diffusion of H, C, and O components in silicate melts[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1): 171~225.
- Zhang Zhongkun, Chen Guoliang, Yang Zhengkun, *et al.* 2020. Mineral chemistry of biotite and hornblende of ore-bearing porphyry from the Jiama porphyry copper-polymetallic deposit[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 39(6): 685~702 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z M, Dong X, Santosh M, *et al.* 2014a. Metamorphism and tectonic evolution of the Lhasa terrane, Central Tibet[J]. *Gondwana Research*, 25(1): 170~189.
- Zhang Z M, Dong X, Xiang H, *et al.* 2013. Building of the deep Gangdese arc, south Tibet: Paleocene plutonism and granulite-facies metamorphism[J]. *Journal of Petrology*, 54(12): 2 547~2 580.
- Zhang Z M, Dong X, Xiang H, *et al.* 2014b. Metagabbros of the Gangdese arc root, south Tibet: Implications for the growth of continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 268~284.
- Zheng Y C, Liu S A, Wu C D, *et al.* 2019. Cu isotopes reveal initial Cu enrichment in sources of giant porphyry deposits in a collisional setting[J]. *Geology*, 47(2): 135~138.
- Zhu C and Sverjensky D A. 1991. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7): 1 837~1 858.
- Zhu C and Sverjensky D A. 1992. F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9): 3 435~3 467.
- Zhu J J, Richards J P, Rees C, *et al.* 2018. Elevated magmatic sulfur and chlorine contents in ore-forming magmas at the Red Chris porphyry Cu-Au deposit, northern British Columbia, Canada[J]. *Economic Geology*, 113(5): 1 047~1 075.
- Zimmer M M, Plank T, Hauri E H, *et al.* 2010. The role of water in generating the calc-alkaline trend: New volatile data for Aleutian magmas and a new tholeiitic index [J]. *Journal of Petrology*, 51(12): 2 411~2 444.

附中文参考文献

- 侯增谦, 杨志明, 王 瑞, 等. 2020. 再论中国大陆斑岩 Cu-Mo-Au 矿床成矿作用[J]. *地学前缘*, 142(2): 28~52.
- 李鸿莉, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2007. 芙蓉锡矿田骑田岭花岗岩黑云母矿物化学组成及其对锡成矿的指示意义[J]. *岩石学报*, 23(10): 2 605 ~ 2 618.
- 沈阳, 郑远川, 马 睿, 等. 2018. 云南马厂箐铜钼矿成矿岩体的角闪石和黑云母矿物学特征及其意义[J]. *矿床地质*, 37(4): 797~815.
- 邢 凯, 舒启海, 赵鹤森, 等. 2018. 滇西普朗斑岩铜矿床中磷灰石的地球化学特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 34(5): 1 427~1 440.
- 张忠坤, 陈国良, 杨征坤, 等. 2020. 西藏甲玛铜多金属矿含矿斑岩黑云母和角闪石矿物化学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 39(6): 685~702.