

·综述与进展·

对与氧逸度有关的花岗岩类成矿专属性—含矿性问题的再思考

赵博, 张德会, 石成龙, 张荣臻

(中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 花岗岩类的成矿专属性与氧逸度密切相关, 但氧逸度只是矿床形成时的必要非充分条件之一。本文从成矿专属性和含矿性两个方面讨论氧逸度的成矿学意义, 得到两点主要认识: 还原性斑岩型 Cu-Au 多金属矿床具有高氧逸度成因, 不同元素的矿化分别对应于氧逸度对演化程度、岩石类型、硫逸度、pH 协变图上的不同分区, 其中可能以氧逸度和岩石类型这两种因素的配合最具专属性意义; 从专属性到成矿性分从岩浆到热液、从热液到矿石两个阶段完成, 这期间氧逸度对元素地球化学行为的影响不容忽视, 但其在矿质沉淀过程中的角色有时不宜夸大, 因为有的沉淀与氧逸度关系不大。

关键词: 氧逸度(f_{O_2}) 地球化学参量 花岗岩类 成矿专属性 含矿性

中图分类号: P588.12⁺1; P611

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)05-0955-10

Rethinking of the metallogenic specialization and ore-bearing potential of redox-related granitoid

ZHAO Bo, ZHANG De-hui, SHI Cheng-long and ZHANG Rong-zhen

(College of Earth Science and Resource, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The ore-forming metallogenic specialization of felsic rocks is closely related to oxygen fugacity. In this paper, however, oxygen fugacity is considered to be one of the necessary but not sufficient conditions for ore formation, and the analytical thinking concerned is partly based on the authors' geological field work. The metallogenic significance of oxygen fugacity is divided into metallogenic specialization and ore-bearing potential. Two aspects of understanding have been obtained: ① Porphyry Cu-Au deposits derived from the reduced I-type granitoid should have a high oxygen-fugacity origin; different sub-regions within the covariogram of oxygen fugacity versus other geochemical parameters, such as degree of magmatic evolution, temperature, pressure, pH, sulfur fugacity and rock-type, correspond to different metals' geochemical behavior or mineralization, respectively, and oxygen fugacity versus rock-type seems to be of significant specialization; ② The evolution from metallogenic specialization to real metallogenesis is the evolution from magma to hydrothermal solution and then from hydrothermal solution to ore; during such a process, oxygen fugacity is also an essential controlling factor for elemental geochemical behaviors, whose influence on mineral precipitation, however, should not be overemphasized, because some kinds of precipitation might have had nothing to do with oxygen fugacity.

Key words: oxygen fugacity (f_{O_2}); geochemical parameters; granitoid; metallogenic specialization; ore-bearing potential

收稿日期: 2014-01-21; 修订日期: 2014-06-03

基金项目: 中国地质调查局工作项目(资[2013]11-036-010)

作者简介: 赵博(1985-), 男, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学、区域地球化学等方面的研究, E-mail: xqqelove@163.com; 通讯作者: 张德会(1955-), 男, 教授, 博士生导师, 现从事成矿作用地球化学、应用地球化学及成矿作用动力学的教学和研究工作, E-mail: zhdehui@cugb.edu.cn.

Ishihara(1984)将花岗岩类按氧逸度(f_{O_2})划分为磁铁矿系列(MT型)和钛铁矿系列(IL型)两种类型。其中,MT型岩体特征为:磁铁矿(体积分数) $>0.1\%$, Fe_2O_3/FeO (质量分数) >0.5 ,黑云母折射率 <1.645 , $\delta^{34}S>0$,磁化率 $>10^{-4}$ emu/g,黑云母和角闪石中的 $Fe/(Fe+Mg)$ 值随着全岩 SiO_2 含量的增加而降低,反之则为IL型岩体特征(谷湘平,1989)。MT型花岗岩类主要与Mo、Mn、Hg、Au、Ag、Cu、Pb、Zn、S等元素的成矿专属性有关,IL型主要与Be、Sn、W、F、伟晶岩等矿化有关,这正是氧逸度问题引人注目的原因所在(Brookins,1988;Glasby and Schulz,1999)。如Qiu等(2013)计算出浙西北南部地区侏罗纪的桐村斑岩体锆石氧逸度为 $FMQ+2.7$,邻近的沙坪沟岩体为 $FMQ+3.2$,大宝山岩体为 $FMQ+3.5$,白垩纪上界首岩体则为 $FMQ-1.1$,可见该区Mo-多金属矿床普遍与氧逸度较高的侏罗纪岩体有关,而还原性的白垩纪岩体基本无矿。

Blevin(2004)认为,以下4种地球化学参量或决定了岩浆-热液体系的成矿潜力:氧化状态、组分特征(包括碱度、成岩类型、 SiO_2 含量、 K_2O 含量等)、化学演化程度和结晶分异作用程度(包括高温、低温两种状态)。这表明,氧逸度并非决定花岗岩类成矿专属性的唯一因素,亦非决定花岗岩类潜在含矿性和产矿率的唯一因素,而只是导致矿床形成的必要非充分条件之一(张德会,2005)。为此,本文将氧逸度的成矿学意义区分为专属性和含矿性两个方面,主张氧逸度必须与其它地球化学控制因素,如温压条件、pH值、硫逸度(f_{S_2})、演化程度和岩石类型等,配合使用才能更好地描述专属性与含矿性。

1 氧逸度约束与成矿关系密切

1.1 与氧逸度有关的成矿专属性“反例”

Rowins(2000)提出,斑岩型Cu-Au矿床在成因上主要与 f_{O_2} 较高的岩体有关,但大量证据又显示,相当一部分Cu-Au矿床与还原性I型斑岩体有关,这类矿床普遍缺失赤铁矿、磁铁矿、硫酸盐矿物(如硬石膏)等,却广泛发育磁黄铁矿、钛铁矿,流体包裹体中富含 CO_2 和 CH_4 ,矿石组分贫Cu而富Au。

实验(Clarke,1992;Rowins,2000;Pirajno,2008)表明,在钾化蚀变带(对应于350到 $>700^\circ C$ 、 f_{O_2} 为~NNO到HM缓冲的相对氧化环境)中的Cu主要以

$CuCl^0$ 形式在热液卤水中进行迁移,Au的迁移形式则相对复杂,随着成矿流体逐渐冷却($460 \rightarrow 350^\circ C$), $AuCl^{2-}$ 逐渐让位于 $Au(HS)^-$,导致Au矿化通常发生于斑岩型Cu-Au矿床的边部。然而,在300~ $700^\circ C$ 、0.05~0.2 GPa、5% NaCl、相对还原、单一相(未发生沸腾)的热液流体中,呈电中性的氯化物络合物仅以 $n \times 10^{-5} \sim n \times 10^{-4}$ 的浓度搬运Cu,尽管Cu的溶解度在 Cl^- 浓度较高或 f_{S_2} 较低的环境中可能小幅增高,但较之于Fe、Zn、Pb等仍然相差1~2个数量级,相反,在相对氧化的水-盐溶液中,Cu、Fe溶解度几乎持平,暗示高 f_{O_2} 更有利于Cu成矿。500 $^\circ C$ 时,Au在强氧化(SO_2/H_2S 缓冲)流体中的溶解度较之于强还原环境(CO_2/CH_4 缓冲)相差仅~1.1个对数单位,表明Au可以从残余熔体中出溶的热卤水中高度富集而不依赖于流体的氧逸度条件。

Cu矿化更依赖于高 f_{O_2} 。研究(Pirajno,2008)表明,高氧逸度和洋壳部分熔融是控制斑岩型Cu-Au矿床形成的最关键因素,其性质还受还原态的硫(S^{2-})的控制,但硫的性质仍受氧逸度控制(见下文)。由于洋壳Cu、Au、S等含量远高于陆壳和地幔,且俯冲带氧逸度高出后者2个数量级左右,因此俯冲洋壳部分熔融形成岩浆的初始Cu-Au、S多金属含量可以超出陆内岩浆岩3倍以上,这对Cu矿化十分有利。另一方面,之所以存在与还原性(IL型)斑岩体有关的Cu-Au矿床,是因为不混溶(沸腾)作用容易使Au-Cu强烈分配进入低密度、富含 H_2S 的还原性气相(而不是共存的高密度水盐溶液相),继而冷却至~ $350^\circ C$ 时在边缘带沉淀富集。Sun等(2013)进一步给出了这种还原性斑岩铜矿形成的最佳氧逸度范围,同时富含 SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} ,即处于磁铁矿-赤铁矿缓冲线以下、 $\Delta FMQ + \chi$ 高出铁橄榄石+石英-磁铁矿缓冲线两个数量级以上和偏碱性环境。

地质过程毕竟是十分复杂的,富 H_2S 气相要将大量Au-Cu带离母岩还需满足这样一个前提:Cu、Au等在源岩中的预富集。事实上,Au在残余熔体中与雌黄铁矿、磁铁矿之间的分配系数(D_{Au})较为接近,分别为36和14,显示Au既可以在氧化性、又可以在还原性流体环境中沉淀富集。但由于Au在熔体中与黄铜矿之间的分配系数 D_{Au} 高达 2×10^4 ,先于水盐溶液饱和而沉淀的黄铜矿必然导致残余熔体中Au、Cu强烈亏损,阻止其进入热液相(Rowins,2000;肖庆辉等,2002)。这意味着形成Cu-Au矿化的还原性斑岩体本身即为氧化性I型岩体部分熔融

的产物,只是由于后期还原性沉积围岩或变质围岩的同化混染而被还原。含硫量仅为I型花岗岩类的10%的S型花岗岩类(往往与Sn-W矿化有关)其 H_2S/Cl 比值明显偏低,加之其作为变质沉积岩部分熔融的产物, Cu 、 Au 预富集程度亦十分有限,低 f_{O_2} 的S型花岗岩类必因黄铁矿的早期沉淀而无法成矿,因此不可能孕育出还原性斑岩型Cu-Au矿床。

可见,所谓“反例”只是一种假像,因为混染-混熔作用促使氧化性岩浆被还原,但成矿元素在源岩中的预富集却保留了下来,并且Au-Cu等可以通过还原性气相迁移、沉淀和富集。就前者来说,赖绍聪等(1993)充分肯定了斑晶沉淀、去气作用、岩浆和大气降水之间的氧同位素交换、溶解水、压力等在岩浆形成、演化、侵位冷凝等过程中对氧逸度的影响,但仍然认为氧逸度在很大程度上承袭了岩浆源区的特征,是岩浆源区性质的直接反映。这一认识显然是片面的,因为他们始终没有考虑岩浆混熔-混染作用的影响。岩浆的混合-混染亦对成矿物质的供应或活化有利,如Vignerresse(2006)发现,诸如As、Sn、Sr、W、Zr等元素的富集成矿很可能与铁镁质岩浆侵入长英质岩浆房有关。

1.2 实例

笔者曾分别对辽宁青城子与印支期新岭花岗斑岩有关的Pb-Zn-Au-Ag多金属矿床、浙西桐村与燕山期二长花岗岩-花岗斑岩有关的Mo(-Cu)矿床进行了野外调研,发现这两个矿床均存在疑似还原性侵入体成矿的某些特征,现予以简要介绍。

据代军治(2003)报道,新岭成矿源岩具有硅酸过饱和、富碱且 $K_2O/Na_2O=1.0\sim 1.9$ 、 ΣREE 为 $(70\sim 190)\times 10^{-6}$ 、REE配分曲线平缓右倾、 δEu 呈弱负异常等特征,岩体中Au(6.54×10^{-9})、Ag(0.82×10^{-6})、Pb(100.4×10^{-6})等丰度较高,但相对贫Cu(28.1×10^{-6})。围绕岩体中心向外依次为Mo、Cu带-Pb、Zn带-Ag、Au带。据检测,流体包裹体中 CH_4 的含量偏高,可能是由于新岭岩体侵入含有机质的碳酸盐岩地层或围岩,岩浆-热液溶解了其中的有机质,将其还原并产生一定量的 CH_4 ,镜下分析未见硬石膏(强氧化)或雌黄铁矿(强还原)等典型矿物, $Fe_2O_3/FeO=0.98$, $\Delta O_x=0.37$,应属于弱氧化型斑岩体。该岩体放射性Pb含量较低,Pb同位素组成落在造山带演化曲线和地幔演化曲线附近,反映出一定的重熔特点。以上特征符合上述Rowin(2000)

对于还原性斑岩型Cu-Au矿床地球化学特征的描述和解释。另外航磁资料(Jiang and Wei, 1989; Xue Chunji *et al.*, 2003)显示,新岭岩体实际上被深部I型大岩浆房所兜底,该岩体很可能为后者在通过地幔或地壳上升到地表或近地表时,与还原性寒武纪围岩(一套含碳质较高的泥岩、泥砂岩、不纯碳酸盐岩以及喷流作用有关的硅质岩和含电气石纹层状微斜浅粒岩互层)或S型隐伏花岗岩混染的产物。肖庆辉等(2002)指出,Cu矿化花岗岩一般都是从源岩获得大量Cu,S型花岗岩体中Cu的平均含量通常不超过 20×10^{-6} ,加之其具有较强的还原性且硫逸度较低,因此Cu很难成矿,这意味着新岭岩体的贫Cu特点和“还原”特征只能与岩浆源区在地壳中的混染或部分重熔有关。

无独有偶,徐文刚等(2012)针对浙西北地区开化县桐村斑岩型Mo(-Cu)矿床成矿流体富含 CH_4 和 CO_2 也提出了类似推理。他们认为,这些还原性组分可能来自邻近S型花岗岩的混染作用,但也不排除是经地球排气作用自地幔进入的可能性。 CH_4 的出现抑制了 SO_2 的水解反应,即: $4SO_2+4H_2O=H_2S+3H_2SO_4$ (因此与MT型岩体有关的亲铜元素的矿化-蚀变常伴生硬石膏 $CaSO_4$),转而发生: $3CH_4+4SO_2=3CO_2+4H_2S+2H_2O$,从而导致早期辉钼矿化,在氧逸度较低的气相环境中Cu-Au具备更高的活动性,因此形成以Mo为含矿核部、外围Cu(-Au)矿化但品位较低的矿化分带。

笔者支持这种观点。因为按照Ulrich和Mavrogene(2008)的意见,虽然Mo矿化主要与MT型花岗岩类有关,岩体中Mo主要赋存于斜长石中,嗣后在钾长石化蚀变过程中大量释放,但有趣的是,与年轻的S型或IL型浅色白云母花岗岩有关的成矿流体往往充当了萃取Mo的角色(但不排除Mo直接从氧化性残余熔体中被萃取的可能性)。例如,在俄罗斯远东地区的Zhireken矿床,人们在富Mo花岗闪长岩体中发现了先于成矿而存在的长英质岩脉,表明成矿源岩被底部S型岩浆房混染(Barsukov *et al.*, 1985)。最新的证据(Kigai, 2011)表明,在云英岩化(钾长石化?)之前,Mo通常以 MoO_4^{2-} 形式在超临界贫Cl(低盐度)的碱性流体(与I型岩体有关)中迁移,其沉淀则依赖于流体碱度降低和还原性S的参与,往往是还原性的(S型)花岗岩类通过岩浆混染或流体混合提供了早期(核部)Mo矿化所需的介质环境。

对比新岭矿床和桐村矿床,我们发现,桐村斑岩

体的锆石氧逸度 $FMQ + 2.7$ (朱玉娣等, 2012) 远高于新岭斑岩 ($FMQ + 0.14$, 待发表数据), 这意味着导致桐村岩体被还原的混染作用可能只是局部的、微弱的, 因此不可忽视其 Cu 成矿潜力 (Qiu *et al.*, 2013)。

2 氧逸度和其它地球化学参量配合可约束成矿专属性

2.1 地球化学参量的综合分析

研究 (Pijajno, 2008) 表明, 金属成矿对氧逸度的依赖程度按 $Sn \rightarrow W \rightarrow Mo \rightarrow Cu-Mo \rightarrow Cu-Au$ 序列递增, 对 Fe 含量的依赖程度则按 $Mo \rightarrow Sn \rightarrow W \rightarrow Cu-Mo \rightarrow Cu-Au$ 递增, 因此 f_{O_2} 和 Fe 含量配合能够约束成矿专属性。举例来说, 周期表上同属钨钼族元素的 W、Sn、Mo 成矿对于 Fe 含量和氧逸度的要求各不相同 (Clarke, 1992): Sn 矿化主要与相对还原的中低温贫 Fe ($\leq 5\%$ 质量分数, 下同) 伟晶岩-花岗岩类有关; W 矿化常与 MT-IL 过渡型岩体有关 (Wood and Samson, 2000), 成矿温度约为 $400 \sim 600^\circ C$, 产 W 岩体 Fe 含量 $\leq 6\%$; Mo 则与相对贫 Fe ($\leq 4\%$) 和氧化性源岩有关, 产 Mo 岩体 f_{O_2} 、温度 (约 $430 \sim 670^\circ C$) 均高于 W、Sn 矿化岩体, 略低于成 Cu-Au 斑岩体。

Blevin (2004) 定义花岗岩类氧化状态的参数为: $\Delta O_x = \log_{10} (Fe_2O_3/FeO) + 0.3 + 0.03 FeO^*$, 而不是简单的 Fe_2O_3/FeO , 其中 $FeO^* = 0.9 Fe_2O_3 + FeO$ 。根据 ΔO_x 在数量级上的差异可将岩体氧逸度划分为以下 5 种类型: VSO 型 (极端氧化), SO 型 (强烈氧化), MO 型 (弱氧化), MR 型 (弱还原) 和 SR 型 (强烈还原)。Blevin (2004) 另用 K/Rb 表征岩体的分异演化程度, 认为 K 和 Rb 均为地幔不相容元素且地球化学行为相似, 但在结晶分异过程中, Rb 因其离子半径大于 K 而倾向于保留在残余熔体相, K 则进入钾长石。尽管黑云母、白云母等亦可作为 K、Rb 的主要载体矿物, 但其数量较之于长石类矿物显然并不占优势。K/Rb 由此发生分离, 比值越高则岩体演化程度越高。富钠 MT 型花岗岩类 K/Rb 约为 $500 \sim 1000$, 其它 MT 型岩体 K/Rb 变化范围为 $250 \sim 500$, IL 型则为 $250 \sim 140$ 。针对 Lachlan 造山带 (澳大利亚东南部) 花岗质侵入岩体的研究表明, 与斑岩型 Cu-Au 矿床有关的奥陶纪岩体落入了 $\Delta O_x > 0$ 的氧化区以及 $K/Rb > 400$ 的高度演化区; 无矿的志留纪-泥盆纪岩体仅有约 50% 落入了 $\Delta O_x > 0$ 的

氧化区, 其它样品则位于 $\Delta O_x < 0$ 的还原区, 并且所有样品的 K/Rb 比值均小于 400 (Blevin, 2004)。这表明, 氧逸度与演化程度此时共同决定了花岗岩的成矿专属性。这样的例子还有很多, 如肖庆辉等 (2002) 发现, Cu、Mo、Sn、W 等金属成矿花岗岩在 Fe_2O_3/FeO 对 SiO_2 协变图上分属不同的子区间。Brimhall 和 Crerar (1987) 提出, 黑云母的化学成分反映了结晶作用过程中 O_2 、Cl、F、 H_2 和 H_2O 的相对度, 岩浆黑云母 X_F/X_{OH} 比值可代表 F 逸度和 H_2O 逸度之比, X_{Mg}/X_{Fe} 比值则代表岩体演化程度, 与斑岩有关的 W、Mo、Cu 矿床在 X_F/X_{OH} 对 X_{Mg}/X_{Fe} 图解中同样分属不同的区间。另如图 1, 这种“氧逸度 + 演化程度”控矿模式甚至决定了从矿床尺度到区域尺度成矿元素分带及共生组合 (Susak and Crerar, 1985) 的基本格架。

对于还原性偏铝质或过铝质岩浆, Cu 和 Mo 易于进入结晶相 (其中, Mo 可进入含 Fe-Mg-Ti 的矿物), 但 W 和 Sn 则升高, 甚至进入出溶流体, 生成贫 S 的 Sn、W 矿化; 在中等-高度分异的 I 或 S 型花岗质熔体中, W 均表现出不相容性, 氧逸度较高的 I 型岩浆孕育 W-Mo 矿化, 且 f_{O_2} 越高, Mo/W 值越高; 与 Sn、Mo 矿化有关的花岗岩类通常具有较高的分异程度, 差别在于氧化状态。高度演化的花岗岩类 Fe-Ti 含量骤降, Fe-Ti 氧化物、榍石和黑云母等 Sn 的主要载体矿物仅在晚期结晶, 使 Sn 可在残余熔体中高度富集。成 Sn 花岗岩多属钛铁矿系列 (IL 型), 因为 Sn 在相对氧化的熔体中以 $4+$ 形式存在, 相应的矿

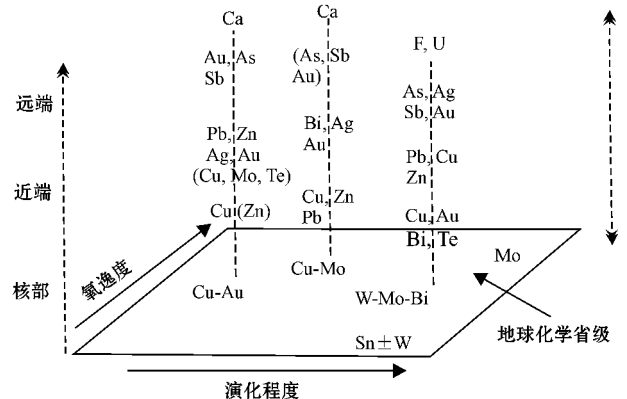


图 1 基于氧逸度和演化程度的斑岩型矿床分带模式 (据 Blevin, 2004)

Fig. 1 Relationships between metal zones at the deposit or ore district scale and related to higher temperature, proximal igneous central systems (Cu-Au, Cu-Mo, W-Mo, Sn-W, Mo) corresponding to the main porphyry deposit types (after Blevin, 2004)

物-熔体分配系数 $D_{Sn} > 1$, 还原性岩浆中的 D_{Sn} 多小于 1。成 Mo 岩体则多属于磁铁矿系列(MT 型)花岗岩类。总之, 氧逸度和结晶分异作用程度共同控制着成矿元素的矿物-熔体总分配系数, 这当中, f_{O_2} 必然影响了 Cu, Mn, Sn, Mo, Fe, S, W 等变价金属的行为。

笔者认为, 花岗岩类型反映了 4 种地球化学参量中除氧化状态外的其他参量的综合特征, 因此 f_{O_2} 和岩体类型配合就可以理想刻画花岗岩的成矿专属性。如图 2, $Au, Cu(Au, Fe)$ 对应于与闪长岩、二长闪长岩有关的氧化性碱性成矿体系; $Cu-Mo, W, Pb, Ag$ 等对应于与花岗闪长岩(二长岩)有关的偏还原斑岩型(准铝质)成矿体系; $Fe, Cu, Zn, Cu(Mo, Au), Au$ 等则对应于与英云闪长岩、二长岩等有关的偏氧化斑岩型(准铝质)成矿体系; Be, W, Zn, Mo, F, Sn 等对应于与花岗岩-碱性花岗岩有关的还原性、过铝质云英岩成矿体系; $Mo, Ag, Zn, F, F(-W)$ 等对应于氧化性、过碱性体系。这与已知的花岗岩成矿规律(翟裕生等, 2011)十分吻合。

2.2 实例

氧逸度选择性地促使某些成矿金属(尤其是亲铜元素)在残余熔体中高度富集, 从而决定了花目岗岩的成矿专属性。李鹏举等(2013)统计了浙赣皖相邻区燕山期两类花岗岩的岩石学、地球化学及成矿元素特征, 发现燕山早期花岗质侵入体的氧逸度范围介于 FMQ 和 MH 之间, 平均为 $FMQ + 2.7$, f_{O_2} 较高, 因此普遍发育与 Au, Ag, Cu, Mo, Ni 等深源亲氧

元素有关的热液矿床; 晚期氧逸度多小于 FMQ, 平均值为 $FMQ - 1.1$, 相对无矿。如果不考虑岩体的演化程度等因素, 则情况并非完全如此, 现通过“同时代、近距离”的浙西桐村斑岩型钼(铜)矿床与赣东北德兴斑岩铜矿床源岩对比为例予以说明。

桐村岩体与德兴岩体均属高钾钙碱性花岗闪长岩系列(钙碱-碱质镁质 I 型); 德兴斑岩主要形成于中侏罗世, 桐村花岗闪长岩总体形成时代为中晚侏罗世; 在构造背景下, 桐村岩体和德兴岩体均位于扬子地块东南缘, 即江山-绍兴断裂带北部, 但二者所处的次一级构造单元不同: 桐村位于钱塘拗陷, 而德兴位于江南隆起东段的南缘, 区域构造上受江南隆起和钱塘拗陷之间的赣东北深断裂带控制, 处于断裂带北西侧的隆起区边缘, 暗示德兴岩浆源区更多地受到地幔物质的影响, 桐村矿区成矿物质来源以壳源为主(朱玉娣等, 2012); 桐村花岗岩主要呈似斑状结构, 德兴岩体则为斑状结构, 前者富 Si, K , 但 $A/CNK, K/(K + Na)$ 等均小于后者; 桐村矿床含矿斑岩的氧逸度、演化程度和地壳混染程度均较德兴斑岩铜矿高。

从矿石品位、矿床规模、矿物物种等方面比较, 桐村岩体与德兴岩体相差悬殊且前者总体来说不占优势。这就是说, 桐村成矿源岩的高氧逸度反而没有带来大规模的 Cu 矿化; 起决定性作用的无疑是花岗岩类的组分特征或化学演化(李嘉林, 1989)。一方面, Cu 被认为具有幔源成因, 而 Mo 大多来自地壳, 故桐村成 Mo 而德兴成 Cu 。另一方面, 研究(肖庆辉等, 2002)表明, 与斑岩 Cu 矿有关的 MT 型偏铝质花岗岩的分异程度反而越低越好。 Cu/Mo 比值较高的矿化普遍与长英质组分和分异程度较低的氧化偏铝质岩体共生, 可类比德兴岩体: Cu 矿主要与未分异的 I 型花岗岩有关, 陆壳混染往往稀释了岩浆中的 Cu 含量, 故分异越弱, 越有利于成 Cu ; 反之, 高度分异的氧化 I 型花岗岩可形成 Mo/Cu 值高或含 W 的 Mo 矿床, 类比桐村岩体。

可见, 除非在源岩组分及演化程度等条件相对一致的前提下, 仅从 f_{O_2} 角度很难成功判断花岗岩类的含矿潜力, 所谓成矿专属性, 更确切地说, 是指成矿的偏爱性(partiality), 即元素对某种花岗岩类具有更强的偏好, 以区别于已有的成矿偏在性(preferentiality)。

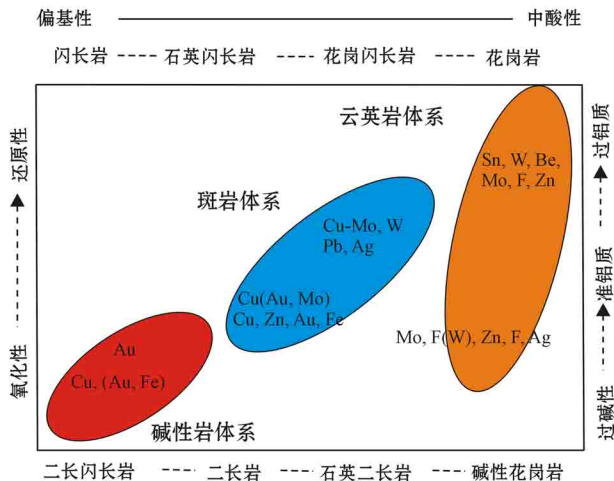


图 2 与氧逸度和岩体类型有关的花岗岩类成矿专属性示意图(据 Pirajno, 2008)

Fig. 2 Schematic diagram of ore-forming systems and metal associations in relation to the nature of felsic-intermediate intrusions and redox conditions (after Pirajno, 2008)

3 氧逸度与岩体含矿性

笔者认为, 花岗岩类成矿专属性与含矿性之间

不能等同。专属性问题主要针对岩浆体系,其中部分涉及到潜在含矿性的问题。在讨论与氧逸度有关的含矿性问题前,必须查明 f_{O_2} 在从岩浆到热液、从热液到矿石的过程中扮演何种角色。

3.1 f_{O_2} 在岩浆-热液中的角色

据 Pirajnc(2008)报道,与钛铁矿系列、磁铁矿系列岩体有关的岩浆-热液挥发分组合分别为 $F-CO_2-CH_4$ 和 $SO_2-H_2S-HSO_4^-$,这体现了 f_{O_2} 从岩浆到热液的继承性,即 MT 型岩浆→氧化性热液→亲 MT 型花岗岩元素成矿;IL 型岩浆→还原性热液→亲 IL 型花岗岩元素成矿。但凌洪飞(2011)指出,尽管 U 矿化主要与磁铁矿系列岩体有关,然而还原性的华南印支期过铝质浅色花岗岩还是提供了可观的 U 物质来源,这是因为某一过程打破了从岩浆到热液 f_{O_2} 的继承性。事实上,地幔和许多花岗质岩浆的氧逸度均低于 MH,而流体相中 U^{6+} 的稳定存在所需的氧逸度远高于 MH,因此 U 在岩浆中多以 +4 价形式存在,除非是在高 F 和高碱度条件下,U 很少进入与残余熔体共存的热液中,而是以 U^{4+} 进入含 U 副矿物或晶质铀矿中,因此高氧逸度流体,特别是地表氧化性水流体的下渗循环,往往成为萃取并形成热液型 U 矿床的关键过程,而萃取的对象当然也包括还原性岩体。除此之外, f_{O_2} 对岩浆-热液本身的地球化学性状以及成矿元素的络合-迁移影响深远,251℃、50 GPa 条件下,Te、Au、Ag、Fe、Bi 配阴离子在 f_{O_2} 对 pH 协变图上的稳定性分区即为例证(图 3, aq 表示含水流体)。

许多金属、矿石矿物的溶解度与高 f_{O_2} 密切相关,如锆石中的变价元素 Ce 和 Eu 即对氧逸度变化十分敏感(Pupin, 1980),又如 $FeCl_n^{2-n} + 2 H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow FeS_2 + 2 H^+ + H_2O + n Cl^-$,这类反应不但产生酸(H^+),并且随着介质 pH 值的降低驱动反应向左进行,并维持高 f_{O_2} 。但有时情况并非完全如此,如 $Fe_3O_4 + 2 H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2 H^+ + H_2O + 1/6 O_2$,高 f_{O_2} 环境驱动反应向左进行,有利于沉淀出 Fe_3O_4 ,故磁铁矿常作为氧逸度缓冲剂。含矿流体中的 f_{O_2} 又是温度的指数函数。如随着斑岩型成矿体系由其部分熔融温度降至 250℃, f_{O_2} 可骤降 20 个数量级,因此矿物溶解度在很大程度上应取决于氧逸度和温度的叠加效应,大致上, Au-Cu、黄铁矿、辉钼矿等在热液中的溶解度随着 f_{O_2} 和温度的增加而增加;锡石、磁铁矿等则呈现出相反的趋势(Brimhall and Cr-

erar, 1987)。对于大部分亲铜元素来说,还原性硫是一种重要的地球化学障。反应 $FeS_2 + 2 H^+ + 1/2 O_2 \rightarrow Fe^{2+} + S_2 + H_2O$ 显示高 f_{O_2} 不利于矿物沉淀,岩浆的高氧逸度导致岩浆中处于不饱和状态的硫从低价态转变为高价态,以 S^{4+} 形式存在,故当 f_{S_2} 达到饱和以后,不形成硫化物而形成硬石膏, Cu、Mo 等亲铜金属并不进入硬石膏,而是仍然保留在残余熔体相中,这就为嗣后热液成矿作用的发生和发展准备了充足的物质基础(Clarke, 1992)。不过, f_{O_2} 与 f_{S_2} 之间的关系十分复杂,朱永峰等(1996)认为,还原性硫主要存在于低氧逸度岩浆中,并且随着氧逸度的增加而降低,及至 f_{O_2} 增至 FMQ,硫酸盐(或亚硫酸盐)开始占据主导,其溶解度随着氧逸度的进一步增加而增加。

总之,从专属性到含矿性必须经历岩浆-热液阶段,这期间 f_{O_2} 对元素地球化学行为的影响不容忽视。

3.2 f_{O_2} 在矿质沉淀中的角色

从岩浆-热液到矿石意味着矿质的沉淀富集,矿质的沉淀富集则意味着从专属性到含矿性的最终实现。这一过程中,氧逸度的角色既不容忽视,也不宜夸大。

3.2.1 氧逸度变化导致矿质沉淀

导致矿质沉淀的主要原因可概括为:冷却、配位体活度降低、还原性硫浓度增加、流体混合等,其中部分过程可能导致 f_{O_2} 变化或与 f_{O_2} 变化有关。含矿流体在介质迁移路径上氧化还原环境(f_{O_2})的突变,对于许多金属的沉淀具有确定性效应。如 Mo^{6+} 比 Mo^{4+} 、 Fe^{2+} 比 Fe^{3+} 更容易迁移,因此其沉淀分别需要还原障和氧化障。刘斌等(1995)提出,流体包裹体形成时的氧逸度主要取决于其中的 $H_2S \cdot SO_2 \cdot H_2O$ 的成分和含量,其它成分影响甚微,高氧逸度的流体环境更有利于锡石、黑钨矿等矿石-矿物沉淀,而氧逸度降低或还原性硫浓度增加则有利于 Cu、Pb、Hg、Zn、Mo 等亲铜元素沉淀(Barnes and John, 1997)。

研究表明,具有较低溶解度的亲铜元素硫化物的沉淀往往发轫于溶液与碳质沉积围岩之间的化学反应平衡,对于呈氧化价的硫物种和贵金属阳离子来说,黑色岩系中的 C-H 有机化合物中的 C^{4-} 可谓强有力的还原障,它易受温度超过 200~300℃ 热水溶液的影响而分解为 CH_4 ,而 CH_4 可以均匀地溶解于与对流循环有关的开放裂隙流体中,因此成矿金属为 CH_4 所还原并沉淀富集的场所主要受含矿介质的结构和构造特征控制,如微裂隙、岩体的松散或

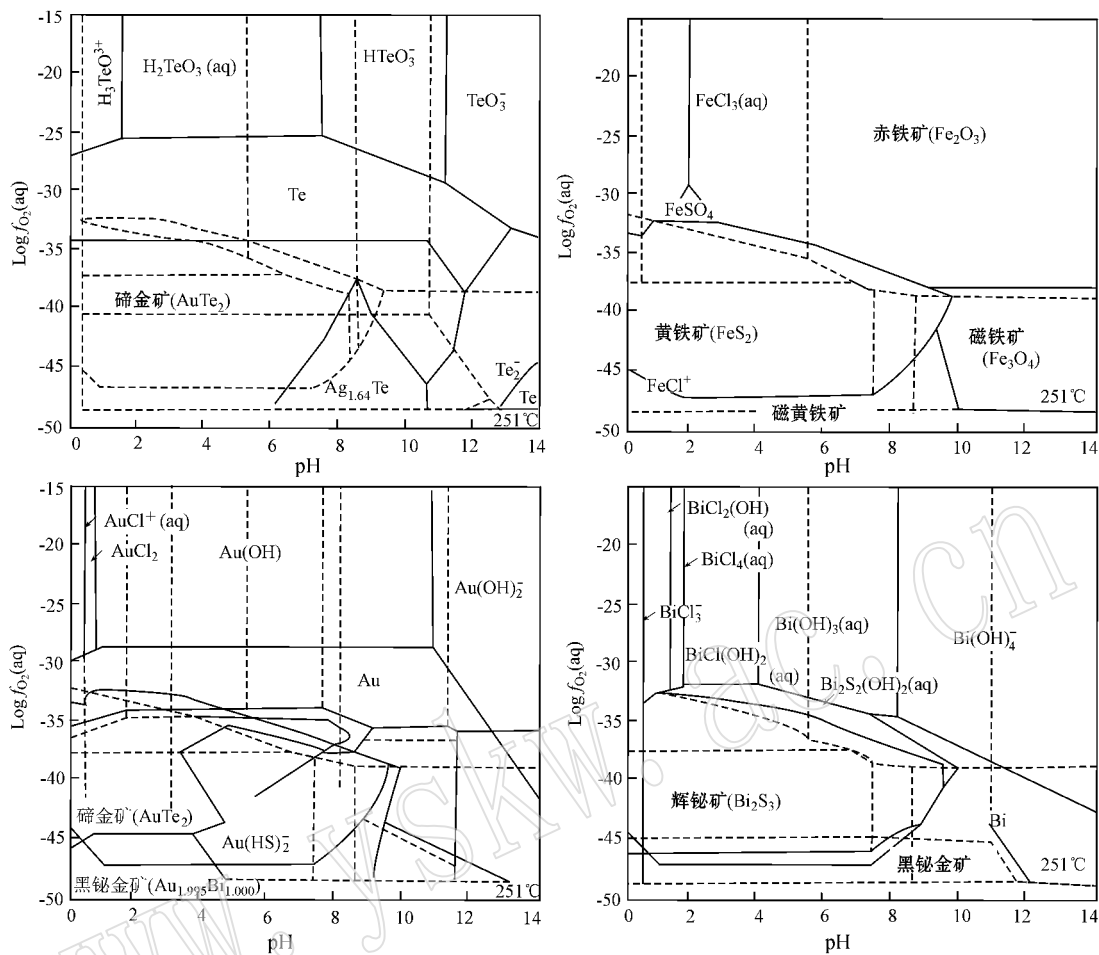


图 3 Te, Au, Ag, Fe, Bi 配阴离子在 f_{O_2} 对 pH 空间上的稳定性投图 (据 Kigai, 2011)

Fig. 3 Comparison of the stability fields of Te, Au, Ag, Fe, and Bi minerals and aqueous species at 251°C and a pressure of 50 GPa (after Kigai, 2011)

破碎部位等,但不为含碳有机质围岩所“层控”或“层序”。顺便指出,这种黑色页岩的形成原因大多与氧化性碎屑岩(红层)之上的海侵事件有关(Pirajno, 2008),而高品位矿石往往围绕着黑色页岩就位于花岗岩体、火山岩或砂岩等处(Kigai, 2011)。

这样的情形与 Malkovsky 等(2010)针对俄罗斯远东 Transbaikalia 地区 Strel'tsovka 铀矿田的研究结果相吻合,成 U 流体的高氧逸度(高于 HM 缓冲)可为早期强烈的围岩赤铁矿化所证实, U 在热液中应以 +6 价形式进行搬运,嗣后以 +4 价沉淀为沥青铀矿并大量消耗 CH₄,该过程生成的 CO₂ 则排入大气。然而,如果只看到 CH₄、CO₂ 在流体包裹体中的亏损现象则掩盖了“氧逸度骤降引发沥青铀矿沉淀”这一主要成因机制。另以俄罗斯 Dal'negorsk 地区 Primorie Pb-Zn 夕卡岩矿床为例,赋存于钙铁辉石夕卡岩内部的硫化物矿石表面上与周围的还原性沥青

质灰岩障无成因关联,因此只有将夕卡岩的结构和构造考虑在内,才能揭示出氧逸度对矿质沉淀的影响。不同于常见的致密状泥质灰岩,该矿床碳酸盐岩的结构形态为粒径较大的三维球粒状或翻花绳状集合体,这种渗透率极高的介质加剧了水-岩反应及成矿流体中 CO₂ 和 CH₄(沥青物质经高温分解为 CH₄)的含量,CH₄ 被认为是导致 Pb-Zn 以硫化物形式沉淀最主要的还原剂,代表低氧逸度环境, I 型磁铁铁矿系列源岩本身则提供了丰富的还原性 S 物质来源,这对矿质的沉淀富集十分有利。

3.2.2 矿质沉淀不一定与氧逸度有关

必须承认,影响金属元素在热液中沉淀的地球化学障或沉淀机制有多种形式,实际往往决定于其中的一、二种,故 f_{O_2} 因素既不容忽视,也不宜过分夸大。譬如 Candela(1992)、Wood 和 Samson(2000)、Mengason 等(2011)、Che 等(2013)一致认为与 W 矿

化有关的花岗岩主要为 IL 型,其次为 MT-IL 过渡型,少部分为 MT 型; f_{O_2} 对 DW(岩浆-热液)影响深远,成 W 热液的 f_{O_2} 在 QFM~NNO 之间变动,搬运形式为钨酸根(WO_4^{2-})。然而,有关氧逸度对 W 沉淀的影响,大部分学者却持谨慎态度。如 Polya (1988, 1990)强调,由水力致裂导致的上地壳岩石圈流体相压力骤减对于黑钨矿从热水溶液中的沉淀富集意义重大, f_{O_2} 对于 W 在不同流体中溶解度的影响相对有限。又如 陈骏(2000)曾报道,在高氧逸度而贫 F、B 条件下,即脉石矿物无萤石、黄玉和电气石等,Sn 在高温、碱性条件下可以以氧的络阴离子 SnO_3^- 或氢氧络阴离子 $[Sn(OH)_6]^-$ 的形式搬运,随着碱度降低并向中性转化,锡石发生沉淀, f_{O_2} 对沉淀的影响并不显著;不过对于锡石-硫化物矿床,由于 f_{S_2} 相对较大,锡以硫代锡酸盐、硫化物(Na_2SnS_3 、 SnS_2 、 SnS)和氯的结合物(Na_2SnCl_6)形式等存在,反应 $Na_2SnS_3 + 2 H_2O \rightarrow SnO_2 + 2 H_2S \uparrow$ 在碱性条件下($pH \approx 10$)发生,高氧逸度反而有利于锡石的形成。另有观点(McSween *et al.*, 2003)认为, Sn^{2+} 沉淀所需的氧化剂通常为 As(而不是 O_2)。反应按以下方式进行: $3 SnCl_2^0 + 2 H_3AsO_3^0 + 2 FeCl_2^0 + 2 H_2S^0 = 3 SnO_2 + 2 FeAsS + 10 HCl$ 。这一过程导致 $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$,继而与毒砂(砷黄铁矿)沉淀共生(Kigai, 2011)。As 来源于成矿流体本身的化学组分,与围岩组分及氧逸度无关。

3.2.3 实例

仍以辽宁青城子矿田为例,前面提到的新岭斑岩体无论是在成岩年龄(印支期)还是岩石地球化学特征等方面,均与其毗邻的双顶沟岩体高度相似,且二者在深部相连并为同一大岩浆房所兜底(芮宗瑶等, 1994)。据计算,新岭岩体的 ΔO_x 仅仅略高于双顶沟岩体(段晓侠等, 2012),但后者($\Delta O_x = -0.09 \sim -0.01$)几乎不含矿。究其原因可能与所谓“小岩体成大矿、大岩体成小矿”(汤中立等, 2006)的现象有关。野外调研发现,新岭岩体本身的脉体和裂隙十分发育、蚀变明显,以至于很难采集到新鲜的岩石样品;双顶沟岩体的顶部或边缘部位则分异为具有一定厚度的似伟晶岩壳,其中含水矿物的自形程度普遍较好。不难推测,这两个岩体底部的大岩浆房同时为新岭岩体和双顶沟岩体提供了可观的流体和矿质来源,但新岭小岩体位于流体向上聚焦时的“瓶颈”部位,这十分有利于矿质沉淀(Cooke *et al.*,

2005);双顶沟岩体由于其出露面积巨大而导致流体分散(Cox, 2001),矿质分散,最终无法成矿。此时,氧逸度因素对矿质沉淀的制约似乎无关紧要。

道理很简单,斑岩体或爆破角砾岩筒等浅成小岩体及其裂隙系统是深部流体、热量和成矿物质向上运移的最佳通道,也是浅部密度较大的低温流体循环涌人的最佳场所,自然是深源岩浆流体与浅层流体混合的最佳空间,从而导致成矿物质快速沉淀(Haynes *et al.*, 1995);深源流体压力较大(静岩压力),当运移至裂隙发育的浅成小岩体时(静水压力),因围岩突然降低而沸腾,同样有利于成矿物质快速卸载(张德会, 2005, 2011),这就是新岭岩体具有潜在含矿性的深层次原因。更重要的是,与大岩体相比,小岩体驱动的热液成矿系统不仅具有更陡的压力、温度梯度,而且具有更大的化学势差(Heinrich *et al.*, 1999),包括组分差异(如源岩与碳酸盐围岩)、pH、Eh 及氧逸度等各种参量,从而导致小岩体驱动的热液成矿系统的化学反应速度较快,大大增强了成矿物质活化萃取、迁移聚集和沉淀堆积的有效性。由此可见,制约矿质沉淀的理化因素(过程)很多,所以氧逸度因素既不容忽视也不宜夸大,有的沉淀过程则与氧逸度完全无关,这就回到了本文最初的主张:必须综合考虑氧逸度与其它地球化学参量才能更好地描述岩体的潜在含矿性,并且对具体问题应当具体分析。

4 结论

f_{O_2} 的成矿学意义可分为专属性和含矿性两个方面。成矿与无矿的主要及可以量化的差别之一在于前者有着巨量的物质供应。不过在这种巨量的成矿物质中,最终只有一部分呈活动态,被各种地质流体携带和迁移,而这在很大程度上得益于氧逸度 f_{O_2} 的贡献,因为金属在残余熔体中的极端富集、在热液中的大量分配和稳定迁移乃至高效的矿质沉淀往往依赖于 f_{O_2} 。之所以与 f_{O_2} 有关的成矿专属性规律存在“反例”,是由两个原因造成的:①混染-混熔作用促使氧化性岩浆被还原,但成矿元素在源岩中的预富集却保留了下来;② Au-Cu 等成矿元素可以通过还原性气相迁移、沉淀和富集。此外,对某些元素成矿有利的 f_{O_2} 优势并非决定花岗岩类成矿专属性的唯一因素, f_{O_2} 必须与其它地球化学参量配合使用才

能体现出成矿专属性。

具有成矿潜力不等于最终都能成矿,与氧逸度有关的花岗岩类成矿专属性仅代表一种岩体含矿的可能性,许多赋存大量具成矿潜力花岗岩的地区最终成矿的花岗岩仅是其中的一小部分。从专属性到含矿性的过渡分两个阶段完成:从岩浆到热液、从热液到矿石,这期间 f_{O_2} 对元素地球化学行为的影响不容忽视,但其在矿质沉淀过程中的角色有时不宜夸大,因为有的沉淀与 f_{O_2} 完全无关。

References

- Barnes H L and John W S. 1997. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. Wiley. Com. , 1~78.
- Barsukov V L, Bakulin Y I, Volosov A G, *et al.* 1985. Geodynamic and Petrochemical Principles of Predicting the Ore Potential of the Far East [J]. *Geokhimiya*, 8 : 1 078~1 089.
- Blevin P L. 2004. Redox and compositional parameters for interpreting the granitoid metallogeny of eastern Australia : Implications for gold-rich ore systems [J]. *Resource Geology*, 54(3) : 241~252.
- Brimhall G H and Crerar D A. 1987. Ore fluids : magmatic to supergene [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 17(1) : 235~321.
- Brookins D G. 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry* [M]. Berlin : Springer-Verlag , 1~20.
- Candela P A. 1992. Controls on ore metal ratios in granite-related ore systems : an experimental and computational approach [J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh , Earth Sciences*, 83(1~2) : 317~326.
- Che X D, Linnen R L, Wang R C, *et al.* 2013. Tungsten solubility in evolved granitic melts : An evaluation of magmatic wolframite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 106 : 84~98.
- Chen Jun. 2000. *Geochemistry of Ti* [M]. Nanjing : Nanjing University Press , 30~64 (in Chinese).
- Clarke D B. 1992. *Granitoid Rock* [M]. Springer , 12~102.
- Cooke D R, Hollings P and Walshe J L. 2005. Giant porphyry deposits : characteristics, distribution, and tectonic controls [J]. *Economic Geology*, 100(5) : 801~818.
- Cox S F, Knackstedt M A and Braun J. 2001. Principles of structural control on permeability and fluid flow in hydrothermal systems [A]. Richards J P and Tosdal R M. *Structural Controls on Ore Genesis* [C]. Soc. Econ. Geol., Inc. *Rev. Econ. Geol.*, 14 : 1~24.
- Dai Junzhi. 2003. Characteristics of ore-forming fluids and discussion on the genesis of Au, Ag deposits in Qingchengzi region, Liaoning province (Master Thesis) [D]. Jilin University, 20~90 (in Chinese).
- Duan Xiaoxia, Liu Jianming, Wang Yongbin, *et al.* 2012. Geochronology, geochemistry and geological significance of Late Triassic magmatism in Qingchengzi orefield, Liaoning [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(2) : 595~606 (in Chinese with English abstract).
- Glasby G P and Schulz H D. 1999. Eh-pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and as under seawater conditions : Application of two new types of Eh-pH diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry [J]. *Aquatic Geochemistry*, 5(3) : 227~248.
- Gu Xiangping. 1989. Allanite as the indicator of the oxygen fugacity of granite magma [J]. *Minerals and Rocks*, 9(3) : 26~32 (in Chinese with English abstract).
- Haynes D W, Cross K C, Bills R T, *et al.* 1995. Olympic Dam ore genesis : a fluid-mixing model [J]. *Economic Geology*, 90(2) : 281~307.
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A, *et al.* 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions [J]. *Geology*, 27(8) : 755~758.
- Ishihara S. 1984. Granitoid series and Mo/W-Sn mineralization in east Asia [J]. *Rept. Geol. Surv. Japan*, 263 : 173~208.
- Jiang S Y and Wei J Y. 1989. Geochemistry of the Qingchengzi Pb-Zn deposits [J]. *Mineral Deposits*, 8 : 20~28.
- Kigai I N. 2011. Redox problems in the "metallogenic specialization" of magmatic rocks and the genesis of hydrothermal ore mineralization [J]. *Petrology*, 19(3) : 303~321.
- Lai Shaocong and Zhou Tianzhen. 1993. Study on the oxygen fugacity of magmas and its advanced [J]. *Qinghai Geology*, (2) : 64~49 (in Chinese with English abstract).
- Li Jialin. 1989. *Introduction to Geochemistry* [M]. Lanzhou : Lanzhou University Press , 12~78 (in Chinese).
- Li Pengju, Yu Xinqi, Qiu Junting, *et al.* 2013. The ore-bearing potential and oxygen fugacity of the Yanshanian granites in the intersection area of Zhejiang, Jiangxi, and Anhui provinces, SE China [J]. *Journal of Sun Yat-sen University (Natural Science Edition)*, 52(5) : 161~168 (in Chinese with English abstract).
- Ling Hongfei. 2011. Origin of hydrothermal fluids of granite-type uranium deposits : constraints from redox conditions [J]. *Geological Review*, 57(2) : 193~206 (in Chinese with English abstract).
- Liu Bin and Shen Kun. 1995. Formulae for calculating oxygen fugacities of fluid inclusions and their applications [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(3) : 291~302 (in Chinese with English abstract).
- Malkovsky V I, Pek A A, Aleshin A P, *et al.* 2010. Model of heat and mass transfer by fluid during formation of Mo-U deposits in the Strel'tsovka ore field, eastern Transbaikalian region : Forced convection of solutions generated by a deep source [J]. *Geology of Ore Deposits*, 52(1) : 14~31.
- McSween H Y, Richardson S M and Uhle M E. 2003. *Geochemistry-Pathways and Processes*, 2nd ed [M]. New York : Columbia Univ Press , 359.
- Mengason M J, Candela P A and Piccoli P M. 2011. Molybdenum, tungsten and manganese partitioning in the system pyrrhotite-Fe-S-O melt-rhyolite melt : impact of sulfide segregation on arc magma evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22) : 7 018~7 030.
- Pirajno F. 2008. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems* [M]. Springer , 1~528.
- Polya D A. 1988. Efficiency of hydrothermal ore formation and the Panasqueira W-Cu(Ag)-Sn vein deposit [J]. *Nature*, 333 : 838~841.
- Polya D. 1990. Pressure-dependence of wolframite solubility for hy-

- drothermal vein formation[J]. Applied Earth Science, 99(Section B): 120~124.
- Pupin J P. 1980. Zircon and granite petrology[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 73(3): 207~220.
- Qiu J T, Yu X Q, Santosh M, et al. 2013. Geochronology and magmatic oxygen fugacity of the Tongcun molybdenum deposit, north-west Zhejiang, SE China[J]. Mineralium Deposita, 48(5): 1~12.
- Rowins S M. 2000. Reduced porphyry copper-gold deposits: A new variation on an old theme[J]. Geology, 28(6): 491~494.
- Rui Zongyao, Shi Lindao and Fang Ruheng. 1994. Ore Deposit Geology of Non-ferrous Metal at the Northern Margin of North China Continental Block and Adjacent Area[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~300(in Chinese).
- Sun W D, Liang H Y, Ling M X, et al. 2013. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magma[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 103: 263~275.
- Susak N J and Crerar D A. 1985. Spectra and coordination changes of transition metals in hydrothermal solutions: Implications for ore genesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(2): 555~564.
- Tang Zhongli and Li Xiaohu. 2006. Small intrusions forming large deposits in two types of magma[J]. Mineral Deposits, 25(Suppl.): 35~38(in Chinese).
- Ulrich T and Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O solutions from 500°C to 800°C, and 150 to 300 MPa[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(9): 2316~2330.
- Vigneressse J L. 2006. Element mobility in melts during successive intrusions of crustal-derived magmas and Sn-W mineralization[J]. Resource Geology, 56(3): 293~314.
- Wood S A and Samson I M. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and mNaCl[J]. Economic Geology, 95(1): 143~182.
- Xiao Qinghui, Deng Jinfu, Ma Dashuan, et al. 2002. Thoughts and Methods of the Study of Granitoid[M]. Beijing: Geological Publishing House, 77~104(in Chinese).
- Xu Wengang and Zhang Dehui. 2012. An interpretation of the role of reduced fluid in porphyry metallogenesis[J]. Geological Bulletin of China, 86(3): 495~502(in Chinese with English abstract).
- Xue Chunji, Chen Yuchuan, Lu Yuanfa, et al. 2003. Metallogenic epochs of Au and Ag deposits in Qingchengzi ore-clustered area, eastern Liaoning Province[J]. Mineral Deposits, 22(2): 177~184.
- Zhai Yusheng, Yao Shuzhen and Cai Keqin. 2011. Ore-deposit Geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~101(in Chinese).
- Zhang Dehui. 2005. Some problems on the geochemistry of ore-forming processes[J]. Geological Bulletin of China, 24(10): 885~891(in Chinese with English abstract).
- Zhang Dehui, Jin Xudong, Mao Shide, et al. 2011. The classification of ore-forming fluid and the efficiency of ore formation of magmatic hydrothermal solution[J]. Earth Science Frontiers, 18(5): 90~102(in Chinese with English abstract).
- Zhu Yongfeng and Zhang Chuanqing. 1996. Structure of Silicate Melt: Volatile Constituents in Magmatic Melt[M]. Beijing: Geological Publishing House, 49~90(in Chinese).
- Zhu Yudi, Ye Xifang, Zhang Dehui, et al. 2012. Comparative study of granites in Tongcun porphyry molybdenum-copper deposit in west of Zhejiang Province and Dexing porphyry copper deposit[J]. Advances in Earth Science, 27(10): 1043~1053(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈 骏. 2000. 锡的地球化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 30~64.
- 代军治. 2003. 辽宁青城子地区金、银矿床成矿流体特征及成因探讨(硕士学位论文)[D]. 长春: 吉林大学, 20~90.
- 段晓侠, 刘建明, 王永彬, 等. 2012. 辽宁青城子铅锌多金属矿田晚三叠世岩浆岩年代学、地球化学及地质意义[J]. 岩石学报, 28(2): 595~606.
- 谷湘平. 1989. 花岗岩岩浆氧逸度定量指示剂——褐帘石[J]. 矿物岩石, 9(3): 26~32.
- 赖绍聪, 周天禄. 1993. 岩浆氧逸度及其研究进展[J]. 青海地质, (2): 64~49.
- 李嘉林. 1989. 地球化学导论[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 12~78.
- 李鹏举, 余心起, 邱骏挺, 等. 2013. 浙赣皖相邻区燕山期花岗岩类含矿性及其氧逸度特征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 52(5): 161~168.
- 凌洪飞. 2011. 论花岗岩型轴矿床热液来源——来自氧逸度条件的制约[J]. 地质论评, 57(2): 193~206.
- 刘 斌, 沈 昆. 1995. 流体包裹体的氧逸度计算公式及其应用[J]. 矿物学报, 15(3): 291~302.
- 芮宗瑶, 施林道, 方如恒. 1994. 华北陆块北缘及邻区有色金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1~300.
- 汤中立, 李小虎. 2006. 两类岩浆的小岩体成大矿[J]. 矿床地质, 25(增刊): 35~38.
- 肖庆辉, 邓晋福, 马大栓. 2002. 花岗岩研究思维与方法[M]. 北京: 地质出版社, 77~104.
- 徐文刚, 张德会. 2012. 还原性流体与斑岩型矿床成矿机制探讨[J]. 地质学报, 86(3): 495~502.
- 翟裕生, 姚书振, 蔡克勤. 2011. 矿床学[M]. 北京: 地质出版社, 1~101.
- 张德会. 2005. 关于成矿作用地球化学研究的几个问题[J]. 地质通报, 24(10): 885~891.
- 张德会, 金旭东, 毛世德, 等. 2011. 成矿热液分类兼论岩浆热液的成矿效率[J]. 地学前缘, 18(5): 90~102.
- 朱永峰, 张传清. 1996. 硅酸盐熔体结构学: 岩浆熔体中的挥发性组分[M]. 北京: 地质出版社, 49~90.
- 朱玉娣, 叶锡芳, 张德会, 等. 2012. 浙西桐村斑岩型钼(铜)矿床与德兴斑岩铜矿岩浆岩对比研究[J]. 地球科学进展, 27(10): 1043~1053.