文章编号:0258-7106 (2003) 01-141-08

挥发份在夕卡岩型和斑岩型矿床形成中的作用*

芮宗瑶　赵一鸣　王龙生　王义天
(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京　100037)

摘　要　通过总结多年来对夕卡岩型和斑岩型矿床的研究所获得的成果,作者认识到挥发相在这些矿床形成过程中的重要地位和意义。文章系统讨论了在花岗质岩浆中挥发相的形成和时空演化、挥发相的组成及其与硅酸盐熔融体的不相溶性,提供了挥发相在夕卡岩型和斑岩型矿床中存在的证据,提出挥发相对花岗质岩体顶部和邻近围岩的微细裂隙、爆破角砾岩、夕卡岩、碱质硅酸盐交代岩和富含挥发份矿物的形成,以及在矿质的迁移富集等各个过程中都具有十分重要的意义。

关键词　地球化学　挥发相　花岗质岩浆过渡过程　夕卡岩型矿床　斑岩型矿床
中图分类号:P611　　**文献标识码**:A

挥发份特别是氟和氯在与花岗质岩浆有关的矿床中的重要意义已有许多论文阐述过了(Parry, 1972;Parry et al., 1975; Nedachi, 1979;赵一鸣等, 1983;芮宗瑶等,1984),但是在花岗质岩浆演化晚期,特别是高侵位条件下有可能分离出独立挥发相则是近 20 年来才明确提出的。笔者认为,无论是夕卡岩型矿床还是斑岩型矿床均形成于高侵位条件,其关键因素是花岗质岩浆能否在晚期演化中分馏出挥发相。由于花岗质岩浆与挥发相的不相溶性以及挥发相的出现,改变了花岗质岩浆的一系列性质,因此 Burnham 等(1980)将花岗质岩浆过程划分为正岩浆过程(Orthomagmatic processes)和过渡过程(transitional processes)。芮宗瑶等(2002a)将正岩浆过程和过渡过程的表达式分别写为:

$m \rightarrow m' + s$　　正岩浆过渡

$m' + s \rightarrow m'' + s + v$　　过渡岩浆过程

式中 m 为花岗质熔融相,s 为凝聚相或硅酸盐矿物结晶相,m′为与凝聚相共存的硅酸盐熔融相;m″为与凝聚相和挥发相共存的残余硅酸盐熔融相,v 为与 m″+s 共存的独立挥发相。

在深侵位的高压条件下,花岗质岩浆很难从岩浆中分离出独立挥发相,也就是说过渡岩浆过程为一部分成矿的高侵位花岗质岩浆体所独有。当岩浆固结后进入热液阶段,早期热液系统处于临界或超临界状态,挥发相与热水很难分开,例如当盐度 $w(NaCl_{eq})$ 为 5 %时,临界温度为 420 ℃左右,此时均一态可能为气态(芮宗瑶等,1984)。通常,在低于临界温度条件下热液系统中有一部分挥发份,只有某些挥发份在热液系统中达到不相溶时,才会产生一种或几种新相,如 CO_2 相和 CH_4 相等。

本文的目的在于提供一种评价夕卡岩型和斑岩型矿床的准则:花岗质岩浆的高侵位体是最容易达到挥发相过饱和的,只有挥发相与硅酸盐熔融体分离,才会发生一系列交代、蚀变和矿化。挥发相还具有其他功能,特别是当其演化为热液系统以后。本文只是讨论了挥发份种种功能中的一部分,由于问题本身的复杂性,目前还很难进行更全面的讨论和论证。

1　挥发相在花岗质岩浆中的形成和演化

1.1　挥发相在花岗质岩浆中的形成

Burnham 等(1980)的实验研究表明,花岗质岩浆熔融体中 H_2O 的溶解度对压力依赖性很强,与温度关系不大。当压力为 500×10^5 Pa,大约相当于 2 km 深时,闪长岩-花岗岩的熔融体中最大含水量为 2.7 %~3.0 %;而在 2000×10^5 Pa,大约 8 km 深时,熔融体中最大含水量达 6.1 %~6.4 %;当压力为

* 第一作者简介　芮宗瑶,男,1935 年生,研究员,主要从事金属矿床及地球化学研究。
收稿日期　2002-08-05;改回日期　2003-01-03。张绮玲编辑。

5000×10^5 Pa,大约 18 km 深时,熔融体中最大含水量为 9 %~10 %。一种初始含水达 2.0 %的花岗质岩浆熔融体在冷凝时,在 2 km 处有近 33 %的物质晶出;在 8 km 处有近 73 %的物质晶出;在 18 km 处有近 83 %的物质晶出,此时它变成水饱和熔融体。

以上实验结果表明,花岗质岩浆高侵位是导致熔融体中以水为主的挥发相达到饱和或过饱和的主要原因。一旦花岗质岩浆熔融体中挥发相达到过饱和,岩浆的二次沸腾或后退沸腾(retrograde boiling)则不可避免。

1.2 挥发相在花岗质岩浆中的演化

Burnham 等(1980)的实验表明,在深度小于 70 km 时,无孔隙的镁铁质角闪岩在 940~1 040 ℃开始熔融;当深度超过 75~80 km 时(如俯冲带),在任何温度下角闪石都不稳定,因而镁铁质角闪岩在低达 660 ℃的温度下开始熔融;含白云母的无孔隙变质沉积岩在下地壳压力条件下于 670~720 ℃开始熔融。由此推论,花岗闪长岩的固相线约为 750 ℃左右。

赵一鸣等(1990)整理了我国 17 个夕卡岩矿床的流体包裹体均一温度资料,得到以下几点认识:①有关夕卡岩矿物的流体包裹体均一温度为:铝透辉石 905~1 005 ℃;镁橄榄石 650~702 ℃;硅灰石 530~730 ℃;方柱石 580~650 ℃;单斜辉石 400~650 ℃;石榴子石 300~642 ℃;符山石 260~460 ℃;辉石 280~400 ℃;角闪石 200~520 ℃。②镁夕卡岩的特征矿物(铝透辉石、尖晶石和镁橄榄石)的流体包裹体均一温度最高,大于花岗质岩浆固相线温度。③钙夕卡岩的特征矿物(透辉石、石榴子石、硅灰石等和符山石等)的流体包裹体均一温度上限接近于花岗质岩浆固相线温度。④锰夕卡岩的特征矿物(蔷薇辉石和锰铝榴石等)的流体包裹体均一温度低于花岗质岩浆固相线温度。

芮宗瑶等(1984;2002)整理了我国主要斑岩型矿床的流体包裹体均一温度:马拉松多 980~180 ℃;玉龙 620~180 ℃;德兴 750~100 ℃;多宝山 610~100 ℃;土屋和延东 410~100 ℃。并指出斑岩体侵位越浅,流体包裹体均一温度越高;相反,流体包裹体均一温度降低。

由此可见,挥发相形成于花岗质岩浆晚期阶段。一旦花岗质岩浆晚期有挥发相分离出来,则称为花岗质岩浆过渡过程。许多野外地质观察表明,当花岗质岩浆仅存在正岩浆过程,与它们接触的围岩只有烘烤现象,无任何蚀变发生。

花岗质岩浆过渡过程的始点大约为 1 000 ℃左右(赵一鸣等,1990;芮宗瑶等,1984;2002),由于大多数夕卡岩型和斑岩型矿床的成矿流体均有岩浆水与大气降水混合的特点,并且两者是过渡的,故以岩浆水为特征的挥发相取决于成矿环境的开放程度。当花岗质岩体侵位较深时,成矿环境相对呈封闭状态,以岩浆水为特征的挥发相可能逐渐过渡为热水;而在花岗质岩体高侵位时,成矿环境相对处于开放条件。成矿早期以岩浆水为特征,成矿晚期以大气降水为特征。许多夕卡岩型和斑岩型矿床的挥发相都具有临界或超临界的特点,它们除了有较高温度(1 000~420 ℃)和较高压力($3\,000 \times 10^5$ ~ 500×10^5 Pa)外,还具有较高的溶解能力。因此,挥发相跨花岗质岩浆过渡过程和热液过程早期两个阶段。

2 挥发相的组成及不相溶性

2.1 挥发相和热液系统的组成

根据流体包裹体和岩石学等研究,已能够评估花岗质岩浆中挥发相的组成:岩浆水、HCl、HF、P_2O_5、CO_2、SO_2、NaCl、NaF、KCl、KF、$CaCl_2$、CaF_2、$MgCl_2$、MgF_2、B 和部分 CO、N_2、H_2、H_2S、碳氢化合物(如 CH_4、C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}、C_5H_{12}、C_6H_{14}、C_2H_4、C_3H_6、C_2H_6)等(芮宗瑶等,1984;赵一鸣等,1990)。在岩浆固结后,挥发相通常溶于热液系统,只有挥发相与热液系统不相溶时例外。很可能氧逸度对于成矿具有很大的制约作用。当 $f(O_2)$ 高时,如"I"型、"A"型和"M"型花岗岩,形成铁、铜、钼等夕卡岩型和斑岩型矿床。Burnham 等(1980)认为,由"I"型花岗质岩浆产生的热液系统含有大量的 SO_2(0.1~1 mol)和 H_2S($m_{SO_2}/m_{H_2S} \approx 0.1 \sim 10$),热液系统中还原物质(如 H_2、CO 和 CH_4)很少。SO_2 水解($4SO_2 + 4H_2O = H_2S + 3H_2SO_4$)导致 H_2S 和 SO_4^{2-} 活度增高,必然引起大量金属硫化物的沉积和硬石膏化。同时由于 $f(O_2)$ 很高,导致磁铁矿化、赤铁矿化和富镁黑云母化,热液系统中通常 $w_{Cl} > w_F$。相反,当 $f(O_2)$ 低时,如"S"型花岗岩,形成钨、锡等夕卡岩型和斑岩型矿床。虽然"S"型岩浆产生的热液系统可能与"I"型岩浆产生的热液系统中含有同样多的 H_2S,但是由于 $f(O_2)$ 较低,"S"型岩浆热液系统中 SO_2 含量少得多,因此硫的总量就少得多,最终有用产物只是氧化物和含氧盐,如锡石、白钨矿和黑钨矿等,硫化物

表 1　中国部分夕卡岩型和斑岩型铜矿床中的氢、氧同位素组成

Table 1　δD and $\delta^{18}O$ values of some skarn and porphyry copper deposits in China

序号	矿床	样品	$\delta^{18}O_{矿}$/ ‰	均一温度/ ℃	$\delta^{18}O_{水}$/ ‰	δD/ ‰	样品数	资料来源
1	湖南新田岭	夕卡岩中石英	12.56	316	6.10	- 48.3	3	赵一鸣等,1990
2	辽宁八家子	蚀变岩中石英	11.71	300	4.82	- 74.3	1	赵一鸣等,1990
3	云南个旧	云英岩中石英	11.41	615?	9.59	- 69.3	1	赵一鸣等,1990
4	江西城门山	块状硫化物中石英	12.30	290 ~ 330	6.40	- 65.5	4	Pan et al., 1999
5	江西武山	斑岩矿石中石英	9.89	310	3.35	- 66.6	2	Pan et al., 1999
6	江西武山	夕卡岩中方解石	16.16	200	5.98	- 55.7	4	Pan et al., 1999
7	安徽冬瓜山	夕卡岩中石英	12.80	300 ~ 350	5.50	- 90.3	2	Pan et al., 1999
8	西藏玉龙	绢英岩中石英	8.53	316 ~ 320	0.99	- 101.0	2	芮宗瑶等,1984
9	西藏马拉松多	绢英岩中石英	8.79	350	2.30	- 96.2	2	芮宗瑶等,1984
10	新疆土屋	绢英岩中石英	9.10	200 ~ 300	- 3.07	- 52	4	芮宗瑶等,2002
11	新疆土屋	青盘岩中绿泥石	8.0	250	6.62	- 48	1	芮宗瑶等,2002
12	新疆延东	绢英岩中石英	8.70	200 ~ 300	- 3.69	- 57	2	芮宗瑶等,2002
13	新疆延东	绢英岩中绢云母	7.00	250	0.25	- 66	1	芮宗瑶等,2002

只是晚期叠加在氧化物和含氧盐之上的。由于 CH_4/SO_2 值很高,故热液系统中还原和氧化介质相对浓度为:$c_{CO_2} = c_{CH_4} = c_{H_2S} >> c_{SO_2}$。在钨、锡等夕卡岩型和斑岩型矿床中常常看到氟的作用远远大于氯,挥发相中很可能还含有很高的硼、铍等,因为在这些矿床见有大量含硼、铍矿物,如氟硼镁石、黑硼锡铁矿、金绿宝石、日光榴石和黄玉等。

2.2　挥发相与硅酸盐熔融相的不相溶性

以岩浆水为主的挥发份在一定压力下有限地溶于硅酸盐熔融相中,当硅酸盐熔融相中的挥发份含量超过其溶解度时,花岗质岩浆则发生二次沸腾或后退沸腾,分馏出独立挥发相,这种两相分离作用,叫作不相溶性。独立挥发相的形成,使花岗质岩浆具有很大的热膨胀性,产生巨大的机械能,足以使花岗质岩体冷凝顶壳和邻近围岩产生裂隙和爆破角砾岩,引发各种脉岩穿切,形成夕卡岩和碱质硅酸盐交代岩,带动成矿物质的迁移聚集等。

3　挥发相和热液系统存在的证据

3.1　岩浆水与大气降水混合的稳定同位素证据

表 1 列出了我国部分夕卡岩型和斑岩型矿床的氧和氢同位素值,其中石英和方解石的氢同位素系流体包裹体水中的,而绿泥石和绢云母的氢同位素为矿物结构水的,$\delta^{18}O$ 水值系根据有关同位素平衡式的计算值。

将表 1 中数据投点于 $\delta^{18}O$-δD 图解中(图 1),图 1 可以明显看出,夕卡岩型矿床投点于岩浆水和接近岩浆水范围,这说明夕卡岩型矿床的产出深度一般比斑岩型矿床的大,故夕卡岩型矿床以岩浆水为主,大气降水的混合是次要的。而斑岩型矿床少数在岩浆水范围,多数斑岩型矿床表现出岩浆水与大气降水的混合。斑岩型矿床产出深度总的比夕卡岩型矿床浅,在成矿过程中大气降水混合是不可避免的。

3.2　从岩浆水到大气降水的流体包裹体证据

花岗质岩浆在浅成-超浅成条件下侵位时,如果挥发相达到饱和或过饱和,即可引发岩浆二次沸腾,分离出独立挥发相,这可以通过流体包裹体直接观察到(图 1,照片 1 和 2)。以玉龙和马拉松多斑岩铜矿为例来说明成矿和蚀变的早期以岩浆水为主的挥发相特征。图 2 显示了玉龙和马拉松多流体包裹体均一温度与气相百分数的关系。从图 2 中可以明显地看出,在成矿和蚀变的早期,玉龙和马拉松多斑岩

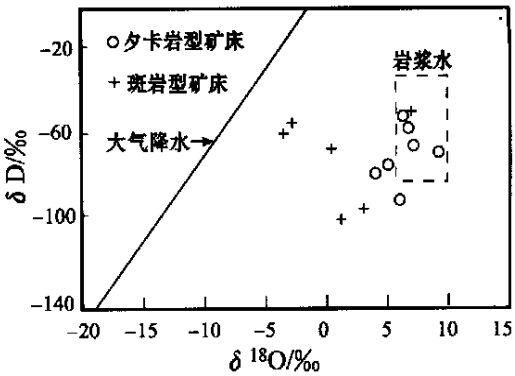


图 1　中国部分夕卡岩型矿床和斑岩型矿床的 δD-$\delta^{18}O$ 图解

(根据赵一鸣等,1990;芮宗瑶等,1984;2002;Pan et al.,1999)

Fig. 1　δD-$\delta^{18}O$ diagram of some skarn and porphyry copper deposits in China

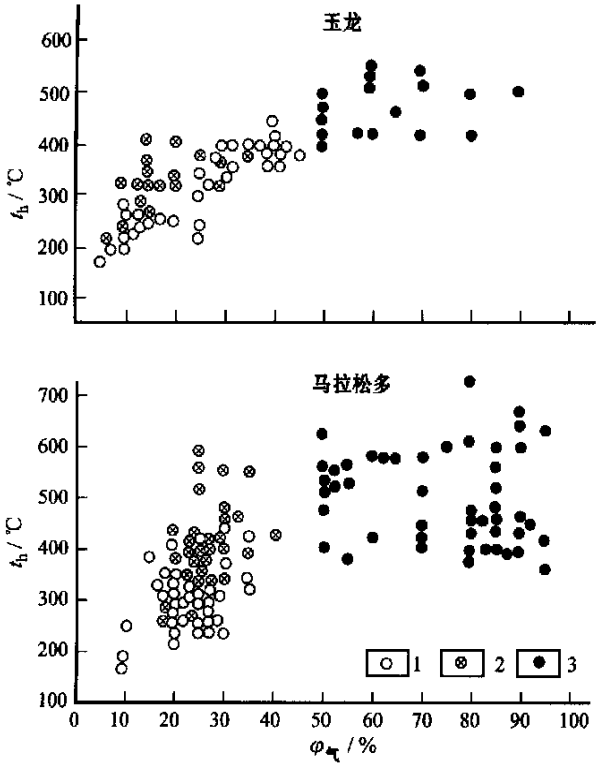


图 2 玉龙和马拉松多斑岩铜(钼)矿床的流体包裹体均一温度与气液比的关系图解(芮宗瑶等,1984)

1 —气液包裹体($\varphi_气$ < 50 %);2 —多相包裹体(含钠盐和钾盐等子晶,$\varphi_气$ = 5 % ~ 40 %);3 —气体包裹体($\varphi_气$ > 50 %)

Fig.2 Diagram showing the relationship between homogenization temperature and gas-liquid ratio of fluid inclusions in the Yulong and Malasongduo porphyry Cu (- Mo) deposits (Rui et al., 1984)

1 —Gas-liquid inclusions with gas-liquid ratio lower than 50 %; 2 —Multiphase fluid inclusion with NaCl and KCl daughter crystals and gas-liquid ratio of 5 % ~ 40 %; 3 —Gaseous inclusions with gas-liquid ratio higher than 50 %

铜矿的成矿流体均以挥发相为主,玉龙斑岩铜矿的挥发相变化于 400 ~ 570 ℃,马拉松多斑岩铜矿的挥发相变化于 340 ~ 750 ℃。推测这些挥发相在浅成-超浅成条件下与长英质熔融体以岩浆二次沸腾形式分离,主要集中于斑岩体顶部和接触带,是引发夕卡岩化(与碳酸盐围岩反应)、碱质硅酸盐交代(黑云母化、钾长石化和钠长石化)以及与已冷凝的斑岩和泥砂质围岩反应的根本原因。

随着大气降水的混入,成矿流体从挥发相逐渐转为水溶液相,表现为由气体包裹体转变为高盐度多相包裹体和气液包裹体。高盐度多相包裹体反映出挥发相中大量的 HCl、HF 和 SO_2 与碱质和亚碱质硅酸盐矿物反应,生成 NaCl、KCl 和硬石膏等子晶矿物的过程。

在浅成-超浅成(0.5 ~ 3 km 深)的夕卡岩型和斑岩型矿床中,挥发相普遍存在,这可以通过气体包裹体直接看到(照片 1、照片 2)。而随着成矿深度的增大,挥发相越来越弱,亦即气相包裹体越来越少见,是挥发相难于保存,还是在围压增大时处于临界-超临界状态的流体包裹体难于辨认呢?还需进一步研究。或许在深成和中深成(> 3 km)的夕卡岩型和斑岩型矿床中,由于挥发相的析出,残余岩浆体积膨胀,由隐爆作用而引发的角砾岩筒和网状破裂等可以看得很清楚,但是在漫长的地质历史过程中挥发相渐被水溶液相取代。由于挥发相中 HCl、HF 等酸性组分与碱质硅酸盐矿物反应,生成 NaCl、KCl 子晶保存于高盐度多相包裹体中是夕卡岩型和斑岩型矿床极为普遍的现象。

4 挥发相的意义

4.1 爆破微细裂隙和爆破角砾岩

独立挥发相由于密度小(0.5 ~ 0.95 g/cm^3),而上升集中于高侵位的花岗质岩体顶部,使岩浆体积急剧膨胀,通常花岗质岩石破碎程度与岩浆体积的增量成正比,当岩浆膨胀增量为 20 %时,产生中等程度的破碎;当岩浆膨胀增量为 30 %时,产生强烈破碎;当岩浆膨胀增量为 50 %时,则产生爆破角砾岩筒(Burnham et al.,1980)。

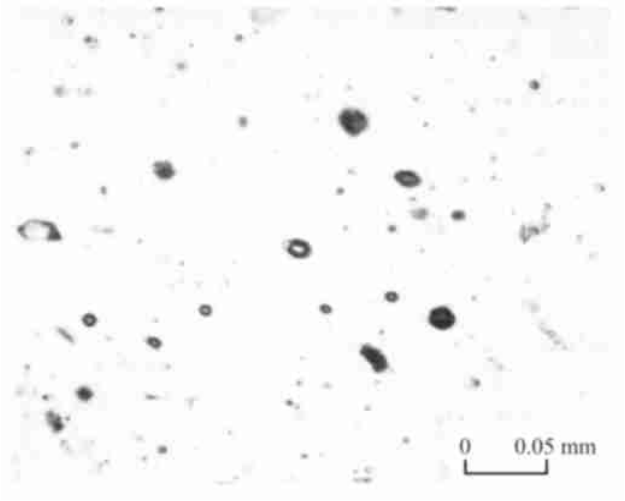
照片 3 为西藏玉龙斑岩铜矿花岗二长斑岩体顶部的微细裂隙。这些微细裂隙产生于花岗二长斑岩冷凝不久,斑岩还具半塑性状态,故微细裂隙是弯曲半揉皱的。微细裂隙有几次,晚序次的穿切早序次的。芮宗瑶等(1984)认为,微细裂隙的破碎程度与斑岩型矿床规模具有一定关系:超大型矿床微细裂隙 300 条/米以上;大型矿床 300 ~ 100 条/米;中型矿床 100 ~ 50 条/米;小型矿床小于 50 条/米。

夕卡岩型矿床的硫化物沉淀通常发生于夕卡岩形成后,夕卡岩的破裂程度对于金属硫化物的富集也是至关重要的。

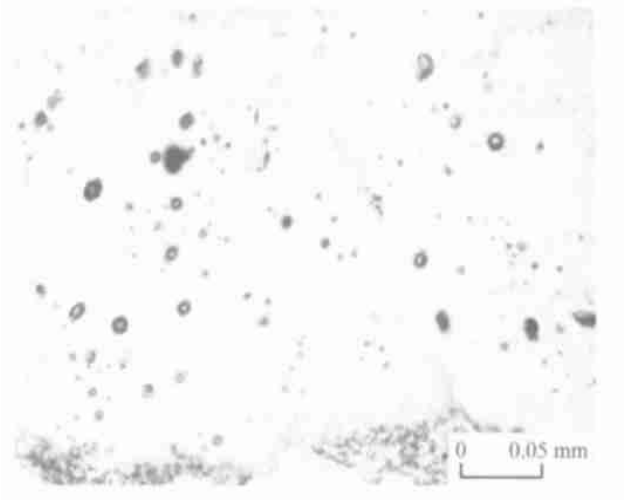
照片 4 为西藏莽总斑岩铜矿爆破角砾岩,角砾为花岗二长斑岩和二叠纪板岩,胶结物为电气石和金属硫化物等。

在许多夕卡岩型和斑岩型矿床中都可以见到爆破角砾岩和爆破角砾岩筒。有时爆破作用十分强

http://www.kcdz.ac.cn/



照片 1　西藏玉龙矿化二长花岗斑岩中的气相包裹体
($\varphi_{气}$ = 50 % ~ 90 %)
Photo.1　Gas inclusion with gas being 50 % ~ 90 % in the Cu- Mo mineralized Yulong monzogranite-porphyry, Tibet



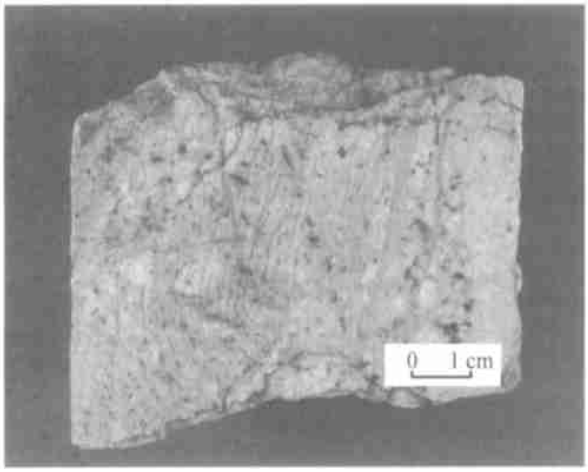
照片 2　西藏马拉松多矿化正长花岗斑岩中的气相包裹体($\varphi_{气}$ = 75 % ~ 95 %)
Photo.2　Gas inclusions with gas equal to 75 % ~ 95 % in Cu- Mo mineralized Malasongduo syenogranite porphyry, Tibet

烈,甚至引起爆破火山口的陷落。爆破角砾岩和爆破角砾岩筒贯穿岩浆过渡阶段和热水阶段早期。形成于热水阶段的角砾岩又称为热水爆破角砾岩。

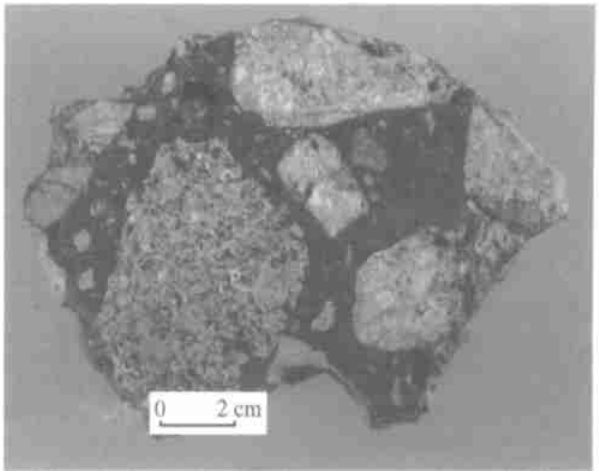
4.2　夕卡岩

赵一鸣等(1990)将夕卡岩按其组成矿物分为镁夕卡岩、钙夕卡岩、锰质夕卡岩和碱质夕卡岩。认为镁夕卡岩既可以形成于岩浆期也可以形成于岩浆期后。岩浆期镁夕卡岩与岩浆期后镁夕卡岩的主要鉴别标志在于:前者矿物组成较单一,而后者矿物组成较复杂。钙夕卡岩是在高温气液参与下,由碳酸盐和部分铝硅酸围岩与花岗质岩浆(侵入岩和火山岩)相互反应的产物。锰质夕卡岩是研究我国许多铅锌矿床后划分出来的,其中含一系列含锰夕卡岩矿物(钙锰辉石、锰铁次透辉石、锰三斜辉石、锰硅灰石、蔷薇辉石、锰铝榴石和锰黑柱石等)。

花岗质岩浆中所含挥发相组分随着压力增加而增多,故深侵位花岗质岩浆所含的挥发份与浅侵位相比较,其绝对含量并不少,而其周围的夕卡岩型矿床却是相对较少。大多数夕卡岩型矿床均发育于高侵位花岗质岩体周围。这就证明,高侵位是引发花岗质岩体分离出独立挥发相的主要控制因素。也同时证明独立挥发相是引发花岗质岩浆与碳酸盐围岩



照片 3　西藏玉龙矿化二长花岗斑岩
Photo.3　Cu- Mo mineralized Yulong monzogranite porphyry in Tibet



照片 4　西藏莽总电气石和金属硫化物胶结的爆破角砾岩
Photo.4　Tourmalinized explosion-breccia cemented by metal sulfides in Mangzong, Tibet

接触交代和渗滤交代的主导因素。

4.3 碱质硅酸盐蚀变岩

在斑岩铜矿中碱质硅酸盐蚀变岩十分重要,特别是钾质硅酸盐蚀变岩如黑云母化和钾长石化。许多斑岩铜矿中的黑云母-硫化物细脉可以使铜品位达到0.2%~0.4%。最近研究的新疆东天山土屋和延东斑岩铜矿,尽管也可以见到黑云母化和钾长石化,但钠长石化更为发育(芮宗瑶等,2002)。有时钠长石几乎是主要的蚀变矿物。钾质硅酸盐蚀变(黑云母化和钾长石化)不仅发育于斑岩体顶部和上部,有时也发育于铝硅酸盐围岩中,有些研究者将这种钾质硅酸盐交代岩当成角岩。这种交代岩与烘烤角岩最明显的区别在于发育规模。角岩通常仅为几米至几十米,而钾质交代岩能达几百米甚至上千米。

4.4 富含挥发份的矿物

表2列出夕卡岩和斑岩型矿床的部分富含挥发

表2 夕卡岩型和斑岩型矿床中的部分富挥发组分的矿物

Table 2 Volatile-rich minerals in some skarn and porphyry copper deposits of China

矿床及矿物	样品数	挥发组分/%					资料来源
		F	Cl	H_2O^+	B_2O_3	CO_2	
大冶铁矿							
方柱石	3	0.04	2.36	1.66			赵一鸣等,1990
蓝绿色角闪石	2	0.26	0.14				赵一鸣等,1990
含铁金云母	2	1.10	0.85	3.36			赵一鸣等,1990
钠长石	1		0.15				赵一鸣等,1990
福建马坑							
含绿角闪石	3	0.41	0.98	2.03			赵一鸣等,1990
氟透闪石	1	1.06	0.02	2.34			赵一鸣等,1990
含氟锰阳起石	1	1.35	0.04	2.45			赵一鸣等,1990
符山石	2	2.30	0.55	0.45			赵一鸣等,1990
粒硅镁石	1	6.31		0.88			赵一鸣等,1990
金云母	1	2.57	0.014	2.02			赵一鸣等,1990
河北邯邢							
方柱石	1	0.01	1.71	2.09			赵一鸣等,1983
山西孤堰山							
方柱石	1	0.05	5.32	0.20			赵一鸣等,1983
金云母	4	2.92		1.14			赵一鸣等,1983
山西临汾							
含氟角闪石	1	1.43	0.07	0.03			赵一鸣等,1983
陕西黑山							
金云母	1	0.79		5.73			赵一鸣等,1983
湖南新田岭							
辉石	3			0.73		0.79	赵一鸣等,1990
石榴石	2			0.20		0.76	赵一鸣等,1990
云南个旧							
方柱石	1	0.86	1.27	2.30			赵一鸣等,1990
电气石	3	0.71	0.01		9.92		赵一鸣等,1990
粒硅镁石	1	6.56		3.33	0.23		赵一鸣等,1990
硼符山石	2	1.99	0.28	2.82	2.39	1.43	赵一鸣等,1990
灰枪晶石	1	8.63		4.55	0.59		赵一鸣等,1990
硼角闪石	1	0.14		3.50	3.62		赵一鸣等,1990
西藏玉龙							
镁质黑云母	2	1.95	0.088	2.50		0.74	芮宗瑶等,1984
西藏多霞松多							
镁质黑云母	2	2.67	0.068	1.83		0.20	芮宗瑶等,1984
西藏马拉松多							
镁质黑云母	2	2.53		3.93		0.91	芮宗瑶等,1984
江西德兴							
镁质黑云母	2	0.22		7.07			芮宗瑶等,1984
江苏钟九							
金云母	5	2.86		2.06		0.66	芮宗瑶等,1984

注:空格为未检出。

http://www.kcdz.ac.cn/

份的矿物。许多富含挥发份的矿物未作研究，如夕卡岩型和斑岩型矿床中常见黄玉、电气石和磷灰石等矿物，它们含有较高的 F、Cl 和硼等挥发份，未见专文讨论这些矿物与成矿的关系。由表 2 列出的这些富含挥发份的矿物中通常含挥发份（F、Cl、H_2O^+ 和 CO_2 等）为 3 % ~ 5 %，个别矿物如灰枪晶石含挥发份（F 和 H_2O^+）达 13.18 %。

4.5　矿质的迁移和富集

挥发相制约矿质的迁移和富集已有许多论文专门讨论过（李九玲等，1979；王玉荣等，1979；赵一鸣等，1983；芮宗瑶等，1984）。该问题很复杂，宜作专门论述，本文仅作一般叙述。赵一鸣等（1983）认为夕卡岩铁矿主要搬运形式可能为卤化物和配合物。铁的卤化物是指 $FeCl_2$、$FeCl_3$、FeF_2 和 FeF_3；铁的配合物可能有以下形式：$(Na, K)[Fe(Cl, F)_4]$、$(Na, K)_2[Fe(Cl, F)_4]$、$(Na, K)_3[Fe(Cl, F)_6]$、$Na[FeCl(OH)_3]$、$K[FeF(OH)_3]$ 等。对于湖北大冶和河北邯邢铁矿床等，早期钠长石化和方柱石化过程中，可能以含钠、氯或氟的配合物形式从深部岩浆和近矿闪长岩类中带出部分铁质。例如在钠长石化过程中，大量铁和钾被带出，生成含铁金云母或金云母磁铁矿。芮宗瑶等（1984）根据 Helgeson（1969）的实验计算 n_{Cl^-} 和 $f(CO_2)$ 对于 $CuFeS_2$ 的溶解度的影响。设想在 pH = 4，$f(CO_2) = 1 \times 10^5$ Pa，$t = 250$ ℃的热水溶液中，随着 n_{Cl^-} 的改变 $CuFeS_2$ 的溶解度发生以下变化：$n_{Cl^-} = 20.62$ mol 时为 99.46×10^{-6}，$n_{Cl^-} = 9.85$ mol 时为 76.61×10^{-6}；$n_{Cl^-} = 4.38$ mol 时为 31.38×10^{-6}；$n_{Cl^-} = 0.09$ mol 时为 0.64×10^{-6}；$n_{Cl^-} = 0.01$ mol 时为 0.06×10^{-6}。由此推测，当挥发相集中于斑岩体顶部时，成矿溶液中铁和铜浓度随之提高，相反，当大气降水混合加强，成矿溶液遭受稀释时，必然有大量铁铜等矿质沉淀出来。又设想在 4 mol NaCl 和 2 mol KCl，pH = 4，$t = 250$ ℃的热水溶液中，随着 $f(CO_2)$ 的改变，$CuFeS_2$ 的溶解度有以下变化：$f(CO_2) = 1 \times 10^5$ Pa 时为 31.88×10^{-6}；$f(CO_2) = 25 \times 10^5$ Pa 时为 70.17×10^{-6}；$f(CO_2) = 50 \times 10^{-5}$ Pa 时为 83.44×10^{-6}；$f(CO_2) = 100 \times 10^5$ Pa 时为 99.23×10^{-6}。由此可见，CO_2 含量增高具有很强的萃取铁铜等矿质的能力，同时随着 CO_2 大量释放，又必然导致大量金属矿物的沉淀。

促使夕卡岩型和斑岩型矿床富集的因素众多，其中包括温度和压力降低，溶液 pH 和 E_h 值的变化等，但是岩浆水与大气降水的混合，导致许多卤化物和配合物的不稳定，使成矿物质迁移中止了。此外，在夕卡岩型和斑岩型矿床的围岩蚀变过程中，大量 HCl、HF 等挥发组分在与碳酸盐岩和硅酸盐岩反应时而消耗掉了，使成矿溶液最终趋向中性。成矿物质就在这些复杂的变化过程中，由迁移转向聚集。许多研究成果表明，热液系统在 350 ℃以上，成矿物质主要处于迁移形式；而热液系统在 350 ℃以下，尤其在 300 ~ 180 ℃之间是夕卡岩型和斑岩型矿石沉淀富集阶段。

5　结　论

花岗质岩浆的低侵位体及其原地和半原地体是很少与夕卡岩型和斑岩型矿床有关的，只有部分高侵位体才能形成夕卡岩型和斑岩型矿床，其原因在于部分高侵位体富集了挥发份。挥发份有时以岩浆二次沸腾的形式从硅酸盐熔融体中分离出来，形成独立挥发相，特别是后期演化为热液系统，就使夕卡岩型、斑岩型矿床与其他热液矿床密不可分了。由于挥发份的存在，使流体体积扩张，往往形成爆破角砾岩和一系列裂隙系统。由于热液系统与硅酸盐结晶相之间存在巨大的化学位差异，两者之间将不可避免地发生交代作用，随着热液系统强度参数的降低，从而导致蚀变矿化的发育和矿床的形成。

References

Burnham C W and Ohmoto H. 1980. Late-stage processes of felsic magmatism[A]. In: Ishihara S and Takenouchi S eds., Granitic magmatism and related mineralization[C]. Mining Geology Special Issue, (8): 1 ~ 11. Published by the Society of Mining Geologists of Japan.

Li J L, Liu Y S, Mao W P, et al. 1979. Experimental studies on the albitization of diorite-porphyrite[J]. Acta Geologica Sinica, 53(1): 60 ~ 73 (in Chinese with English abstract).

Helgeson H C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures[J]. Am. J. Sci., 267: 729 ~ 804.

Nedachi M. 1980. Chlorine and fluorine contents of rock-forming minerals of the Neogene granitic rocks in Kyushu, Japan[A]. In: Ishihara S and Takenouchi S, eds. Granitic magmatism and related mineralization[C]. Mining Geology Special Issue, (8): 39 ~ 48. Published by the Society of Mining Geolgoists of Japan.

Pan Y M and Dong P. 1999. The lower Changjiang (Yangzi/Yangtze River) metallogenic belt, east central China: intrusion and wall rock-

hosted Cu-Fe-Au, Mo, Zn, Pb, Ag deposits[J]. Ore Geology Reviews, 15:177 ~ 242.

Parry W T. 1972. Chlorine in biotite from Basin and Range plutons[J]. Econ. Geol., 67: 972 ~ 975.

Parry W T and Jacons D C. 1975. Fluorine and chlorine in biotite from Basin and Range[J]. Econ. Geol., 70:554 ~ 558.

Rui Z Y, Huang C K, Qi G M, et al. 1984. Porphyry copper (molybdenum) deposits of China[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 350p (in Chinese).

Rui Z Y, Li Y Q, Wang L S, et al. 2002a. Preliminary discussion on ore-forming fluids and enrichment system of metallic minerals[J]. Mineral Deposits, 21(1): 83 - 90 (in Chinese with English abstract).

Rui Z Y, Liu Y L and Wang L S. 2002b. The Eastern Tianshan porphyry copper belt in Xinjiang and its tectonic framework[J]. Acta Geologica Sinica, 76(1): 83 ~ 99 (in Chinese with English abstract).

Wang Y R, Lu J L and Fan W L. 1979. Preliminary experimental studies on migration form of iron element in high-temperature pneumatogenic hydrothermal solution [A]. Petrogenic and Metallogenic Experimental Studies [C]. Beijing: Science Press. 175 ~ 136(in Chinese).

Zhao Y M, Bi C S, and Li D X. 1983. The characteristics of volatile components and alkaline metasomatism in main skarn-type iron deposits of China and their role in ore deposit formation[J]. Geological Review, 29(1):66 ~ 74 (in Chinese with English abtract).

Zhao Y M, Lin W W, Bi C S et al. 1990. Skarn deposits of China[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 354p(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

李九玲, 刘玉山, 缪婉平, 等. 1979. 闪长玢岩钠长石化的实验研究[J]. 地质学报, 53(1):60 ~ 73.

芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 等. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京:地质出版社. 350 页.

芮宗瑶, 李荫清, 王龙生, 等. 2002a. 初论成矿流体及金属矿物富集系统[J]. 矿床地质, 21(1): 83 ~ 90.

芮宗瑶, 刘玉琳, 王龙生, 等. 2002b. 新疆东天山斑岩型铜矿带及其地构造格局. 地质学报, 76(1): 83 ~ 99.

王玉荣, 卢家烂, 樊文岭. 1979. 高温气热溶液中铁元素迁移形式的初步实验研究[A]成岩成矿实验研究[C]. 北京: 科学出版社. 135 ~ 136.

赵一鸣, 毕承思, 李大新. 1983. 中国主要夕卡岩铁矿床的挥发组分和碱质交代特征及其在成矿中的作用[J]. 地质论评, 29(1): 66 ~ 74.

赵一鸣, 林文蔚, 毕承恩, 等. 1990. 中国夕卡岩卡岩矿床[M]. 北京: 地质出版社. 354 页.

Role of Volatile Components in Formation of Skarn and Porphyry Deposits

Rui Zongyao, ZhaoYiming, Wang Longsheng and Wang Yitian

(Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

http://www.kcdz.ac.cn/

Abstract

The present paper deals with formation, composition, space-time evolution of volatile components and their incompatibility with silicate magma. In addition, evidence is provided for the presence of volatile phase in skarn and porphyry deposits. Volatile components are very important in such ore - forming processes of skarn and porphyry deposits as the development of fine fractures on the top of granite rock body and in the wall rocks, the formation of explosion-breccia, skarn, alkaline silicate altered rocks and volatile-rich minerals, and the migration and deposition of ore materials. The skarn and porphyry deposits are dominantly related to the high emplacement granitic bodies enriched in volatile components. The volatile components are sometimes separated from the silicate molten mass due to the retrograde boiling, resulting in the formation of the independent volatile phase. The thermal system takes shape in the Late evolution stage of the granitic magma, and the chemical differences between the thermal system and the silicate crystalline phase cause the replacement and ore deposition.

Key words: geochemistry, volatile component, transitional process of granitic magma, skarn deposit; porphyry deposit