

斑岩型铜矿床成矿斑岩岩浆氧化状态研究方法综述^{*}

张京渤, 安 芳^{**}

(大陆动力学国家重点实验室 西北大学地质学系, 陕西 西安 710069)

摘 要 近年来,成矿斑岩岩浆的氧化状态对斑岩铜矿床成矿潜力和成矿规模的控制作用受到了矿床学家的广泛关注。文章总结了斑岩型铜矿床成矿斑岩岩浆氧化状态的主要研究方法及其各自的适用条件:① 钛铁氧化物(钛铁矿-磁铁矿)固熔体的组成,适用于含共生岩浆成因钛铁矿-磁铁矿的斑岩体;② 岩石中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 含量比值,适用于新鲜的熔融包裹体或未发生热液蚀变和地表风化作用的新鲜岩石;③ 黑云母中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mg 含量,适用于黑云母与磁铁矿和钾长石共生的岩体;④ 角闪石主量元素含量,适用于温度为 $550\sim 1120^{\circ}\text{C}$ 、压力 $< 1200\text{ MPa}$ 、氧逸度($f(\text{O}_2)$)为 $-1\leq \Delta\text{NNO}\leq +5$ 的钙碱性喷出岩或浅成侵入岩;⑤ 锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值;⑥ 锆石 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值,斑岩铜矿成矿斑岩为中性岩体,其中锆石普遍发育,因此被广泛用于确定岩浆氧化状态。文章还通过收集中国冈底斯成矿带、金沙江-红河成矿带、中甸岛弧成矿带、环太平洋成矿带和中亚成矿带主要斑岩铜矿床成矿斑岩岩浆氧逸度资料,讨论岩浆演化状态对斑岩型铜矿床成矿作用和成矿规模的控制作用,发现同一成矿带内含矿斑岩的氧化状态明显高于不含矿斑岩,且含矿斑岩的氧化状态与斑岩铜矿床的成矿规模具有正相关性。

关键词 地质学;斑岩铜矿床;岩浆氧化状态;研究方法;综述

中图分类号: P618.42

文献标志码: A

Methods for estimating magma oxidation state of porphyry copper deposits: A review

ZHANG JingBo and AN Fang

(State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract

In recent years, the constraint of magma oxidation state on mineralization potential and scale of porphyry copper deposits has attracted lots of earth scientists' attentions. This paper summarized main methods for estimating magma oxidation state of porphyry copper deposits and their applied conditions. These methods are: ① Ilmenite-magnetite oxygen barometer, which is used in the conditions that ilmenite coexists with magnetite and Fe-Ti oxides have homogeneous chemical compositions; ② Whole-rock $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio, it can only be used on fresh melt inclusions or igneous rocks devoid of hydrothermal alteration or surficial weathering; ③ Biotite component, which coexists with magnetite and potassium feldspar; ④ Amphibole oxygen barometer, which is used with calcalkaline volcanic or hypabyssal intrusive rocks with temperatures of $550\sim 1120^{\circ}\text{C}$, pressure of 1200 MPa , and oxygen fugacity of $-1\leq \Delta\text{NNO}\leq +5$; ⑤ Zircon $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ratios, and ⑥ Zircon $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ ratios, which are recently popularly used, because zircon is a common accessory mineral in intrusions related to porphyry deposits. On these bases, the magma oxidation state data of porphyry deposits in Gangdese, Jinsha river-Red river, Zhongdian

^{*} 本文得到陕西省教育厅科技计划项目(批准号:14KJ1761)和国家自然科学基金项目(批准号:41403033)的联合资助

第一作者简介 张京渤,男,1994年生,硕士研究生,岩石学、矿物学、矿床学专业。Email: zhangjingbo1994@yeah.net

^{**} 通讯作者 安 芳,女,1984年生,博士生导师,副教授,矿床学、矿床地球化学专业。Email: anfang_china@163.com

收稿日期 2017-07-20;改回日期 2018-06-04。秦思婷编辑。

island arc, Circum-Pacific and Central Asian metallogenic belts are collected to discuss the constraint of magma oxidation state on mineralization potential and scale of porphyry deposits. In most metallogenic belts, the ore-bearing intrusions have higher oxidation state than barren intrusions, and the higher oxidation state is also favorable to the formation of large scale porphyry copper deposit.

Key words: geology, porphyry copper deposit, magma oxidation state, methods, review

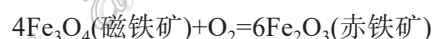
斑岩矿床提供了世界上近 75% 的铜、50% 的钼和 20% 的金以及绝大多数的铼(Sillitoe, 2010; Sun et al., 2015), 因此, 对于斑岩矿床成矿作用的研究一直受到矿床学家的高度关注, 成为矿床学界经久不衰的研究热点(Oyarzun et al., 2001; Richards et al., 2007; 2013; Sun et al., 2013; 2015; 2016; Wilkinson, 2013; Asadi et al., 2014; Chiaradia, 2014; Blundy et al., 2015; Hou et al., 2015)。一般认为, 成矿斑岩岩浆的氧化状态是斑岩型铜矿床成矿的关键控制因素之一, 这是因为氧化性岩浆能将金属元素和硫从地幔携带到地壳浅部(Hattori et al., 2001; Sillitoe, 2010), 而岩浆氧逸度是表征岩浆结晶分异时氧化还原状态的一个重要参数(Streck et al., 1998)。研究表明, 岩浆的氧逸度对多种金属的成矿起明显的制约作用, 尤其体现在与岩浆活动具有成因联系的铜、金等亲硫元素矿床的形成过程中, 在相对较低的氧逸度条件下, 岩浆中硫元素主要以 S^2 形式存在, 岩浆结晶分异过程中, Cu 等亲硫元素优先与 S^2 结合形成硫化物, 硫化物的大量形成会使其达到过饱和, 继而发生沉淀并残留在岩浆房中; 而在较高氧逸度条件下, S^2 易被氧化为 SO_4^{2-} 或者 SO_2 , 并溶解于硅酸盐熔体中, 有利于 Cu 等成矿元素进入岩浆, 形成具有成矿潜力的含矿岩浆(Carroll et al., 1987; Streck et al., 1998; Mungall, 2002; Richards, 2003; Sun et al., 2015)。同时, 岩浆氧逸度与斑岩铜矿床成矿规模之间的密切联系也被矿床学家所注意到(Shen et al., 2015)。基于以上研究背景, 斑岩型铜矿床含矿斑岩的岩浆氧化状态对成矿作用的影响逐渐被关注(Blevin et al., 2011; Sun et al., 2015), 本文综述了确定斑岩铜矿床成矿斑岩岩浆氧化状态的主要方法和各方法的适用条件, 并收集了几个重要斑岩铜矿床成矿带的氧逸度资料, 讨论了岩浆氧逸度与斑岩成矿潜力和成矿规模之间的关系。

1 氧逸度的基本概念

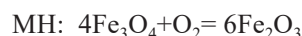
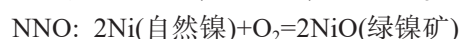
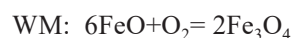
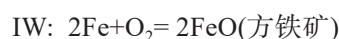
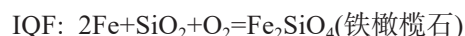
氧逸度 $f(O_2)$ 就是有效氧分压。氧分压是指混合气体总压力中氧气所占的分压力, 以 $P(O_2)$ 表示。

对于理想气体, 氧逸度即为氧分压; 而对于实际气体, 氧逸度则是校正后的有效氧分压, 即 $f(O_2) = \gamma P(O_2)$, γ 为校正系数, 其大小与压力、温度以及气体性质有关。

氧逸度可通过体系中的变价元素价态来确定, 如 Fe、Ni、Eu、Ce 等, 其中 Fe 最常用, 从自然铁(Fe)、方铁矿(FeO)、磁铁矿(Fe_3O_4)到赤铁矿(Fe_2O_3), 反映的氧逸度逐渐升高。在一定的温度、压力条件下, 熔体-流体的氧逸度可以通过岩石或矿物中变价元素的价态来确定(周珣若, 1981; 凌洪飞, 2011), 如体系中有磁铁矿-赤铁矿形成时, 会存在如下平衡反应:



当氧逸度升高时, 反应向右进行; 反之, 向左进行。所以, 在一定的温压条件下, 只要体系中有磁铁矿-赤铁矿同时存在, 氧逸度就会保持不变, 即这 2 种矿物可以作为体系氧逸度的缓冲剂, 不同的共生矿物组合具有不同的平衡氧逸度值, 常用的氧逸度缓冲剂如下(缓冲剂名称由共存矿物英文名称首字母组合表示):



这些氧逸度缓冲剂的 $f(O_2)$ 与温度之间的关系如图 1 所示(Eugster et al., 1962), 由于缓冲剂在一定温压条件下的氧逸度是确定的, 所以通常采用相对于某个缓冲剂的氧逸度来表达地质体系的氧逸度, 如 $\log f(O_2) = \log(f(O_2)_{FMQ}) + 1$, 或 FMQ+1, 表示该地质体的氧逸度比 FMQ 缓冲剂高 1 个对数单位。

2 成矿斑岩岩浆氧逸度的确定方法

岩浆氧逸度可以通过直接测定和间接估算的方法来确定。直接测定氧逸度的方法, 前人已有大量

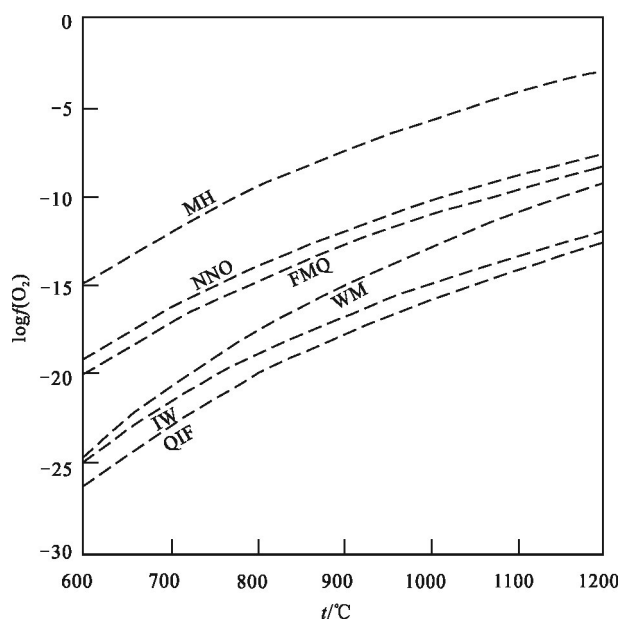


图1 常用氧逸度缓冲剂的 $\log f(\text{O}_2)$ -温度(t)图

(据 Eugster et al., 1962)

MH—磁铁矿-赤铁矿缓冲剂; NNO—镍-镍氧化物缓冲剂;
FMQ—铁橄榄石-磁铁矿-石英缓冲剂; WM—方铁矿-磁铁矿缓冲剂;
IW—铁-方铁矿缓冲剂; QIF—铁-石英-铁橄榄石缓冲剂

Fig. 1 $\log f(\text{O}_2)$ values of oxygen fugacity buffers as functions of temperature (t) (after Eugster et al., 1962)

MH—Magnetite-hematite buffer; NNO—Ni-Ni oxide buffer;
FMQ—Fayalite-magnetite-quartz buffer; WM—Wustite-magnetite buffer; IW—Fe-wustite buffer; QIF—Fe-quartz-fayalite buffer

研究,如利用混合气体法测定氧逸度(Darken et al., 1945)、氧探针(Oxygen Probe)法,Sato等(1966)采用该方法对夏威夷基性熔岩的氧逸度进行直接测定;对于二辉橄榄岩或地幔衍生相的氧逸度还可通过测定氧化物或硅酸盐相本身固有的氧逸度来评价,即EMF技术(Arculus et al., 1981; Virgo et al., 1988),但利用EMF技术评价氧逸度时,如果被测样品中存在微量碳,测试结果将出现很大的偏差。以上方法多适用于基性-超基性岩浆,而斑岩矿床成矿斑岩为中酸性岩浆,因此,直接测定斑岩矿床岩浆氧逸度有很大的局限性,间接估算的方法更为常用。

针对斑岩型矿床,岩浆氧化状态的几种常用估算方法如下:①根据岩石中钛铁氧化物固熔体的组成(Buddington et al., 1964);②根据岩石中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 含量比值(Sack et al., 1981);③根据岩石中黑云母Fe、Mg含量(Wones et al., 1965);④根据岩石中角闪石的主量元素成分(Ridolfi et al., 2010);⑤根据锆石的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值(Ballard et al., 2002);⑥根

据锆石的 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值(Trail et al., 2012)。

2.1 利用岩石中钛铁氧化物固熔体的组成求氧逸度

斑岩型铜矿床的含矿斑岩中,常见磁铁矿-钛铁矿矿物对,并共生产出。Buddington等(1964)提出了钛铁氧化物温度计,利用固-气平衡反应不仅可以求温度而且还可以利用岩体中钛铁氧化物固熔体的组成求氧逸度。由于钛铁尖晶石(Usp)-磁铁矿(Mt)固溶体和钛铁矿(Ilm)-赤铁矿(Hem)固溶体常呈显微连晶,因此,利用反应式

$x\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (钛铁尖晶石)+ $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (磁铁矿)+ $0.25\text{O}_2=x\text{FeTiO}_3$ (钛铁矿)+ $(1.5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)和化学平衡常数 K_p ,可求得该反应的 $\Delta G^0=-RT\ln K_p=-RT\ln f(\text{O}_2)^{1/4}$ (R 为气体常数),其中, x 、 $1-x$ 、 x 、 $1.5-x$ 分别是钛铁尖晶石(Usp)、磁铁矿(Mt)、钛铁矿(Ilm)和赤铁矿(Hem)的端员组分(摩尔分数),可以通过电子探针数据进行计算(如钛铁尖晶石Usp、钛铁矿Ilm分别以 $2\text{RO}\cdot\text{RO}_2$ 、 $\text{RO}\cdot\text{RO}_2$ 的比例配成, R 为Fe、Ti、Si等)获得,在此基础上,通过Usp(Fe_2TiO_4)、Mt(Fe_3O_4)、Ilm(FeTiO_3)、Hem(Fe_2O_3)的生成自由能计算获得 ΔG^0 ,即可求得不同温度下的氧逸度(周珣若, 1981)。同时,Ghiorso等(2008)对前人的方法进行了校正,并发现对于氧化状态较高($\Delta\text{NNO}>1$)的钛铁氧化物矿物对,采用校正方法获得的温度较采用前人方法获得的低。

需要注意的是,此方法以Ti-Fe氧化物平衡为前提,而岩浆冷却过程中较低的温度和后期热液蚀变会使磁铁矿、钛铁矿等矿物中的平衡被破坏,因此在深成岩或发生热液蚀变的岩石中,Ti-Fe氧化物很难保持成分的稳定(Wang et al., 2014)。而且,在火成岩中钛铁矿和磁铁矿不经常同时出现,即使同时出现也可能不会平衡共生,故在选择样品时要格外注意。在高温($t>1000^\circ\text{C}$)情况下,公式的使用也需要更多的校正(Sauerzapf et al., 2008)。

目前,通常采用Lepage(2003)发表的ILMAT软件计算岩浆温度和氧逸度。Wang等(2014)用该软件对西藏东冈底斯成矿带的共生钛铁矿和磁铁矿进行研究,计算出古新世—始新世的岩浆氧逸度 ΔFMQ 为 -0.2 ± 0.8 ,中新世的岩浆氧逸度 ΔFMQ 为 2.2 ± 0.7 。

2.2 根据岩石中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 含量比值求氧逸度

岩浆氧逸度还可以根据岩浆中变价元素Fe的氧化还原反应来确定:





Kennedy(1948)和Fudali(1965)根据反应(1)的化学计量系数及热力学方程提出了一个氧逸度和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (摩尔比)的简单关系式:

$$\ln(X_{\text{FeO}1.5}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) = 0.25\ln f(\text{O}_2) + \ln K \quad (3)$$

但是, Fudali(1965)发现在 1200℃ 时, $\ln(X_{\text{FeO}1.5}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}})$ 对 $\ln f(\text{O}_2)$ 的斜率在 0.16~0.27 之间变化, 而不是假定 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 呈理想混合时的 0.25。在前人研究的基础上, 基于反应(2), Sack 等(1981)根据其实验研究结果, 修正了该氧逸度计算公式:

$$\ln(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) = a\ln f(\text{O}_2) + b/T + c + \sum d_i X_i \quad (4)$$

式中, $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ 为岩石中 Fe_2O_3 与 FeO 成分的摩尔比, X_i 为主量元素成分的摩尔分数, a 、 b 、 c 、 d_i 均为实验结果获得的常数。此后, 又有多个版本的经验公式出现, 这些公式大多建立在公式(4)的基础上, 添加了一些对氧逸度产生影响的因素, 如 Kress 等(1991)提出的公式加入了压力修正项; Borisov 等(1990)对公式(4)中的 b 项加入了成分修正等。但是, 后来的这些修正公式由于应用复杂, 没有得到推广。

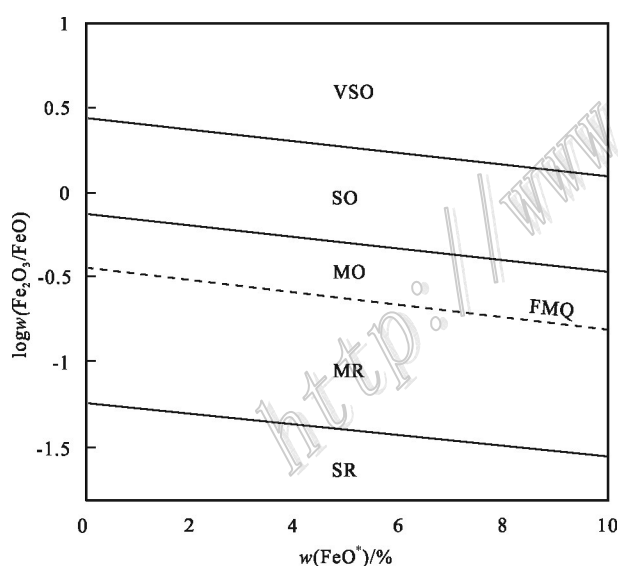


图2 全岩 $\log w(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO})$ - $w(\text{FeO}^*)$ 图 (据 Blevin, 2004)

VSO—极强氧化; SO—强氧化; MO—中等氧化;

MR—中等还原; SR—强还原

注释见图 1

Fig.2 Whole-rock $\log w(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO})$ vs. $w(\text{FeO}^*)$ diagram (after Blevin, 2004)

VSO—Very strongly oxidized; SO—Strongly oxidized;

MO—Moderately oxidized; MR—Moderately reduced;

SR—Strongly reduced

Abbreviations are Shown in Fig. 1

Blevin(2004)提出用全岩 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比值和全岩 $w(\text{FeO}^*)$ 确定岩浆氧化状态的方法, 图表被分为氧化态(O)与还原态(R)两部分, 又细分为极强氧化(VSO)、强氧化(SO)、中等氧化(MO)、中等还原(MR)、强还原(SR)等亚区域来更好地判断岩浆的氧化还原状态(图2)。

需要特别指出的是, 上述方法只能应用于新鲜的熔融包裹体或未发生热液蚀变和地表风化作用的新鲜岩石, 即岩体固结后 Fe_2O_3 、 FeO 含量未发生变化。

前人在许多研究中采用了该方法, 如 Yang 等(2017)计算了金沙江-红河成矿带中 4 个典型斑岩矿床的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值, 其中, 铜厂斑岩铜矿的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值为 0.5~0.9, 在图 2 中介于 MO-SO 之间, 高于 FMQ 线; 长安冲斑岩铜矿为 0.3~1.0, 2 件样品介于 MO-SO 之间, 1 件样品位于 MR 区域; 哈播斑岩铜矿约为 0.9, 介于 MO-SO 之间; 长安斑岩铜矿为 0.7~0.9, 同样介于 MO-SO 之间。Wang 等(2014)对西藏东冈底斯成矿带的古新世—始新世、渐新世和中新世岩石样品进行全岩主量元素分析, 计算出古新世—始新世的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平均比值为 0.36 ± 0.06 , 介于 MR-MO 之间, 靠近 FMQ 线, 而渐新世和中新世岩石的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值分别为 0.68 和 0.86, 明显高于古新世—始新世的岩石。

2.3 利用岩石中黑云母成分求氧逸度

黑云母化学成分与岩石成分和构造环境有关,

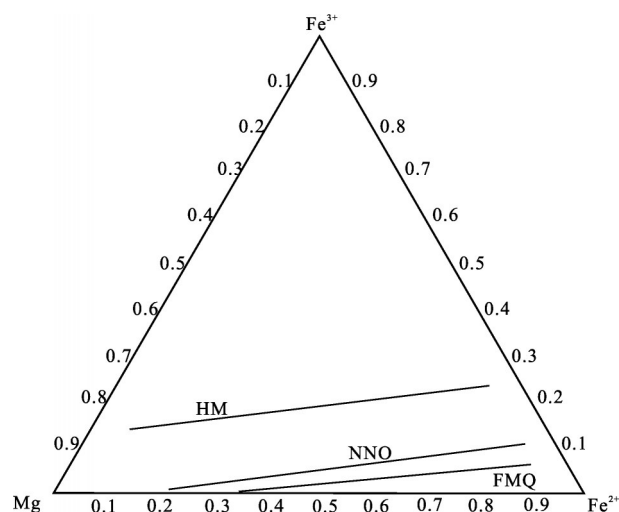


图3 黑云母 Fe^{3+} - Fe^{2+} -Mg 图解 (据 Wones et al., 1965)

注释见图 1

Fig.3 Fe^{3+} - Fe^{2+} -Mg diagram of biotite (after Wones et al., 1965)

Abbreviations are Shown in Fig. 1

可以反映寄主岩石的成因类型和形成环境;同时,作为一种有效指示剂,也可以反映岩浆冷却结晶时的物理化学条件(氧逸度、温度、压力等, Sheshtawi et al., 1993)。与斑岩型矿化有关的岩体通常为中性斑岩,其中,常见黑云母以斑晶或基质矿物的产出,如西藏甲玛斑岩铜矿含矿斑岩中,原生黑云母呈斑晶、斑点状、条带状分布(唐攀等, 2016)。黑云母分子式为 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, 其中, Fe^{3+} 的含量随岩浆氧逸度的上升而升高,利用与磁铁矿、钾长石共生的黑云母中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 的原子分数可以估算黑云母结晶时的岩浆氧逸度(图3, Wones et al., 1965; 岳紫龙等, 2016)。

基于此,唐攀等(2017)对西藏拉抗俄斑岩铜钼矿床中的岩浆黑云母、钾化带和绢英岩化热液黑云母进行电子探针成分分析,测得钾化带热液黑云母的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值为0.19~0.24,绢英岩化带热液黑云母为0.15~0.22,岩浆黑云母为0.13~0.21,在黑云母 Fe^{3+} - Fe^{2+} -Mg图中,均位于NNO线之上,表明含矿岩浆和成矿热液均具有较高的氧逸度。

2.4 利用角闪石主量元素成分求氧逸度

角闪石是斑岩铜矿含矿斑岩中较常见的造岩矿物之一,其晶体化学组成可用通式:

$\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_3[\text{T}_4\text{O}_{11}]_2(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ 来表征,其中,A组元素为Na、Ca、K、 H_3O^+ 等;B组元素为Na、Ca、Mn、 Fe^{2+} 、Mg、Li、K等;C组元素为Mn、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、Mg、Cr、Al、Ti等;T组元素为Si、Al、 Fe^{3+} 、Cr、Ti等。Ridolfi等(2008)通过对厄瓜多尔安第斯地区El Reventador火山岩的研究总结出了角闪石主量元素成分确定岩浆氧逸度的经验公式,并对公式进行了校正(Ridolfi et al., 2010),其经验公式为:

$$\Delta\text{NNO}=1.644\text{Mg}^*-4.01 \quad (R^2=0.89)$$

其中, $\text{Mg}^*=\text{Mg}/\text{Si}/47-[^6\text{Al}]/9-1.3[^6\text{Ti}]/\text{Fe}^{3+}/3.7+\text{Fe}^{2+}/5.2-^{\text{B}}\text{Ca}/20-^{\text{A}}\text{Na}/2.8+^{\text{A}}[\text{F}]/9.5$ 。式中,Mg表示Mg原子数,Si表示Si原子数, $^{\text{B}}\text{Al}$ 、 $^{\text{B}}\text{Ti}$ 分别表示六次配位的Al和Ti的原子数; $^{\text{B}}\text{Ca}$ 、 $^{\text{A}}\text{Na}$ 、 $^{\text{A}}[\text{F}]$ 分别表示B组中的Ca、A组中的Na和A组中除Na外的剩余元素的原子数。

此方法的优点为角闪石在斑岩型矿床成矿斑岩中普遍存在,氧逸度可以通过研究单一矿物相获得,而且温压条件同样可以根据角闪石主量元素成分数据计算获得,具体方法见Ridolfi等(2010)。但需要注意的是,此方法是在钙碱性喷出岩或浅成侵入岩的研究基础上建立的,因此,只适用于钙碱性浅成-

喷出岩。同时,该方法适用的温压和氧逸度范围为550~1120℃、<1200 MPa和 $-1\leq\Delta\text{NNO}\leq+5$ (Ridolfi et al., 2010)。

在满足上述条件的情况下,安芳等(2015)应用该方法对中亚萨亚克铜矿田的石英闪长岩进行了岩浆氧化状态的研究,根据角闪石电子探针成分分析结果,计算获得萨亚克石英闪长岩早期岩浆体系相对岩浆氧逸度 $\Delta\text{NNO}=1.2\sim2.0$ 。

2.5 利用锆石中的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值求氧逸度

近些年来,随着副矿物锆石在实验测试中的流行,利用锆石微量元素和稀土元素计算氧逸度的方法逐渐被广泛接受。锆石是中酸性岩浆中广泛存在的副矿物,具有良好的抗风化和抗热液蚀变的能力,其中变价元素Ce对氧化还原环境非常敏感,可用于探讨岩浆的氧逸度。主要方法有:①利用锆石中的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值确定岩浆的相对氧逸度(Ballard et al., 2002);②通过锆石中的Ce异常以及锆钛温度计算岩浆的绝对氧逸度(Trail et al., 2012)。

Ballard等(2002)通过对智利北部Chuquicamata-El Abra超大型斑岩铜矿成矿带的研究,发现中酸性岩石中的锆石不但能指示成岩年龄,还能根据其 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值确定锆石形成时的岩浆氧逸度,因为锆石中的锆通常以正四价(Zr^{4+})形式存在,使得离子半径与 Zr^{4+} 相当的三价重稀土元素容易取代 Zr^{4+} 而进入锆石,而三价轻稀土元素由于价态和离子半径与 Zr^{4+} 有较大差别,不易进入锆石,因此,锆石呈左倾型稀土元素配分模式。然而,Ce是轻稀土元素中的特殊存在,既可以呈正三价(Ce^{3+}),也可以呈正四价(Ce^{4+}),在相对氧化的状态下,以 Ce^{4+} 的形式存在(Hanchar et al., 2001)。 Ce^{4+} 具有与 Zr^{4+} 相同的价态和相似的离子半径,非常容易取代 Zr^{4+} 进入锆石,使得锆石中的Ce表现为正异常(辛洪波等, 2008)。

基于以上原理,Ballard等(2002)提出可根据锆石的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值表示岩浆的相对氧化状态,但是当前测试技术很难直接测得不同化合价的Ce含量,通常采用如下方法间接计算锆石的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值。

将岩浆看做2个平衡的相,分别为熔体相和锆石相,各相都有如下表达式:

$$\text{Ce}_{\text{锆石}} = \text{Ce}_{\text{锆石}}^{3+} + \text{Ce}_{\text{锆石}}^{4+} \quad (1)$$

$$\text{Ce}_{\text{熔体}} = \text{Ce}_{\text{熔体}}^{3+} + \text{Ce}_{\text{熔体}}^{4+} \quad (2)$$

这里引入2个分配系数, Ce^{4+} 的分配系数 $D_{\text{锆石/熔体}}^{\text{Ce}^{4+}}$

和 Ce^{3+} 的分配系数 $D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}$:

$$D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}} = \text{Ce}_{\text{锆石}}^{4+} / \text{Ce}_{\text{熔体}}^{4+}$$

$$D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}} = \text{Ce}_{\text{锆石}}^{3+} / \text{Ce}_{\text{熔体}}^{3+}$$

将(1)、(2)式合并为:

$$\text{Ce}_{\text{熔体}} = \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}} - \text{Ce}_{\text{锆石}}^{4+}}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}} + \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}^{4+}}{D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}} \quad (3)$$

将(3)重新整理得:

$$\text{Ce}_{\text{锆石}}^{4+} = \frac{\text{Ce}_{\text{熔体}} - \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}}}{\frac{1}{D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}} - \frac{1}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}}} \quad (4)$$

将(4)带入(1)可得:

$$\text{Ce}_{\text{锆石}}^{3+} = \text{Ce}_{\text{锆石}} - \frac{\text{Ce}_{\text{熔体}} - \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}}}{\frac{1}{D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}} - \frac{1}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}}} \quad (5)$$

合并(4)、(5)式,整理得到最终估算所需比值式:

$$[\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}]_{\text{锆石}} = \frac{\text{Ce}_{\text{熔体}} - \frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}}}{\frac{\text{Ce}_{\text{锆石}}}{D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}} - \text{Ce}_{\text{熔体}}} \quad (6)$$

根据式(6),求得 $D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}$ 和 $D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}$ 并结合岩石全岩 Ce 含量和锆石 Ce 含量,可以计算锆石中的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值。 $D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}$ 和 $D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}$ 虽不能直接测定但可由晶体化学公式推导得出,据 Blund 等(1994)提出的晶格扭曲模型可整理出下列公式:

$$\ln D_i = \ln D_0 - \frac{4\pi EN_A}{RT} \left(\frac{r_i + r_0}{3} \right) (r_i - r_0)^2$$

其中, D_i 为矿物-熔体间的离子分配系数; D_0 为假定无应变时的离子分配系数; T 为热力学温度; R 为气体常数; N_A 为阿伏伽德罗常数; E 为杨氏模量; r_i 为离子半径; r_0 为最理想离子半径,这里指具有八面体配位的 Zr 离子半径, $r_0 = 0.84 \text{ \AA}$ 。

通过上述公式可知, $\ln D_i$ 是 $\left(\frac{r_i + r_0}{3} \right) (r_i - r_0)^2$ 的线性函数,用 $\ln D_i$ 对微量元素 $\left(\frac{r_i + r_0}{3} \right) (r_i - r_0)^2$ 作图可分辨出 Ce 偏离趋势线的程度,并计算出 $D_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{锆石/熔体}}$ 和 $D_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{锆石/熔体}}$ 。

由于锆石中 Ce 等稀土元素含量较低(Trail et al., 2011),且富集在轻稀土元素中的少量磷灰石也

会对其含量产生较大影响(Ballard et al., 2002),因此,通过锆石的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值只能确定成矿岩体岩浆氧逸度的相对高低,无法获得岩浆氧逸度的绝对值,如辛洪波等(2008)通过对冈底斯成矿带内含矿和不含矿斑岩的研究,提出锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 260$ 的斑岩体具有相对较高的氧逸度;胥磊落等(2012)将 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 200$ 作为金沙江-红河成矿带内含矿斑岩较高氧逸度的划分界限。Trail 等(2012)通过实验研究发现,岩浆的氧逸度、温度与锆石 Ce 异常存在十分明显的相关关系,通过标定锆石的 Ce 异常与氧逸度和温度之间的关系,即可计算出岩浆的绝对氧逸度,并总结出如下经验公式:

$$\ln \left(\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} \right)_D = (0.1156 \pm 0.0050) \times \ln f(\text{O}_2) + \frac{13\,860 \pm 708}{T} - 6.125 \pm 0.484$$

该公式适用于铝饱和指数 ASI ($\text{ASI} = \text{Al}/(\text{Na} + \text{K})$, 以摩尔为单位计算) 大于 1.25 的岩石。其中, $f(\text{O}_2)$ 为岩浆的氧逸度, $\left(\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} \right)_D$ 为锆石的 Ce 异常:

$$\left(\frac{\text{Ce}}{\text{Ce}^*} \right)_D = \frac{D_{\text{Ce}}^{\text{锆石/熔体}}}{\sqrt{D_{\text{La}}^{\text{锆石/熔体}} \times D_{\text{Pr}}^{\text{锆石/熔体}}}}$$

T 为锆石结晶时的绝对温度(K),可通过修正的锆石中的 Ti 温度计求得(Watson et al., 2006),公式为:

$$T = (5030 \pm 30) / [(6.01 \pm 0.03) - \log(\text{Ti})]$$

式中, Ti 为锆石中 Ti 的含量。

也可通过从高温实验(700~1300℃)得出的锆石溶解度模拟公式求得(Watson et al., 1983):

$$\ln D_{\text{Zr}}(496\,000/\text{熔体}) = [-3.80 - 0.85(M-1)] + 12\,900/T \quad (1)$$

式中, T 为绝对温度(K), D 为分配系数,将(1)式整理并换算为摄氏温度(℃)后:

$$t_{\text{Zr}}(\text{℃}) = \{12\,900 / [\ln D_{\text{Zr}}(496\,000/\text{熔体}) + 0.85M + 2.95]\} - 273.15 \quad (2)$$

令 $\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{K} + \text{P} = 1$ (原子分数),则全岩岩石化学参数 $M = (2\text{Ca} + \text{K} + \text{Na}) / (\text{Si} + \text{Al})$,若不作锆石中 Zr、Hf 的校正,纯锆石中的 $w(\text{Zr})$ 为 $496\,000 \times 10^{-6}$,由于锆石在花岗质岩石中是副矿物,因此可用全岩的 Zr 含量近似代表熔体中的 Zr 含量,由(2)式和全岩 M 、Zr 值可计算出熔体的锆石饱和温度。

由于含矿斑岩中锆石普遍发育,该方法被广泛用于确定含矿斑岩的岩浆氧逸度,如俞一凡等

(2016)根据锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值和 Ti 温度计获得的温度,采用 Trail 等(2012)的方法,计算出中甸岛弧成矿带烂泥塘斑岩铜矿床的岩浆氧逸度为 $MH + 1.2 \sim MH + 2.1$;采用同样的方法,Shen 等(2015)计算获得中国西准噶尔包古图斑岩铜矿的岩浆氧逸度为 $NNO - 1.3 \sim NNO + 4.6$ 。

2.6 利用锆石中的 Eu_N/Eu_N^* 比值求 $f(O_2)$

与 Ce 元素相似, Eu 在自然界中也存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 2 种价态。晶体化学研究表明, Eu^{2+} 在斜长石中表现出很强的相容性,在岩浆结晶分异过程中 Eu^{2+} 大量进入斜长石导致熔体和锆石中 Eu 出现负异常,其程度可用 Eu_N/Eu_N^* ($Eu_N/Eu_N^* = Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$) 表示 (Burnham et al., 2012)。随着岩浆氧逸度升高, Eu^{2+} 被氧化成 Eu^{3+} , 在斜长石中表现为不相容性,熔体和锆石中 Eu 负异常程度降低,因此, Eu_N/Eu_N^* 也可作为判断岩浆相对氧逸度的标准 (Trail et al., 2012),

如 Ballard 等(2002)通过对智利北部 Chuquicamata-El Abra 超大型斑岩铜矿的研究,认为锆石 $Eu_N/Eu_N^* > 0.4$ 可作为岩浆具有相对较高氧逸度的标志,并指示其具有斑岩铜矿成矿潜力。而金沙江-红河成矿带和中甸岛弧成矿带内指示岩浆具有较高氧逸度的 Eu_N/Eu_N^* 比值有明显差异,分别为 $Eu_N/Eu_N^* > 0.42$ (梁华英等, 2004; 胥磊落等, 2012) 和 $Eu_N/Eu_N^* > 0.65$ (俞一凡等, 2015; 2016)。

与此同时,俞一凡等(2016)在对云南中甸岛弧烂泥塘斑岩铜矿床的研究中发现,用 Eu 异常方法确定岩浆氧化状态时,不含石英闪长玢岩和闪长玢岩的 Eu_N/Eu_N^* 值分别为 0.73 和 0.36,同为不含矿岩体但 Eu_N/Eu_N^* 值差别较大,认为采用 Eu 异常确定氧逸度的方法受后期热液蚀变和地表风化作用的影响很大。辛洪波等(2008)在研究中也发现,由于岩浆演化过程中可能同化混染含有斜长石的围岩等原因,

表 1 不同成矿带内典型斑岩铜矿区含矿和不含矿岩体中锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值及 Eu_N/Eu_N^* 比值

Table 1 Zircon Ce^{4+}/Ce^{3+} and Eu_N/Eu_N^* ratios of ore-bearing and barren intrusions in different porphyry metallogenic belts

位置	矿床(矿带)	岩体含矿性	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Eu _N /Eu _N [*]	参考文献
冈底斯成矿带	拉抗俄	含矿	492	0.53	辛洪波等(2008)
	冲江	含矿	264	0.44	辛洪波等(2008)
	南木	含矿	292	0.52	辛洪波等(2008)
	邦铺	含矿	558		罗茂澄等(2011)
	邦铺	不含矿	240		罗茂澄等(2011)
金沙江-红河成矿带	玉龙	含矿	204		Liang 等(2006)
			334		
			201		
			250		
			258		
		不含矿	112		Liang 等(2006)
			93		
			93		
	马厂箐	含矿	264		梁华英等(2004)
		不含矿	102		
铜厂	含矿	265	0.61	胥磊落等(2012)	
	不含矿	61	0.42		
中甸岛弧成矿带	烂泥塘	含矿	289	0.75	俞一凡等(2016)
		不含矿	96	0.54	
	春都	含矿	313		俞一凡等(2015)
		不含矿	102		
环太平洋成矿带	Chuquicamata	含矿	753	0.78	Ballard 等(2002)
			596	0.82	
			892	0.83	
			不含矿	82	0.26

导致锆石 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值的变化不如 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值敏感。因此,与 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值相比,锆石 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值表征岩浆氧化状态的能力较弱,使用时需谨慎。

辛洪波等(2008)对西藏冈底斯斑岩成矿带含矿岩体的氧化状态研究就采用了锆石中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 值和 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 值的方法,选取冈底斯斑岩铜矿带内3个代表性矿床——拉抗俄、冲江、南木矿床内的样品进行全岩微量元素和锆石微量元素分析,求得式(6)中的部分参数,再通过线性拟合作图的方法求得剩余参数,进而求得 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 值和 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 值(表1)。

3 岩浆氧逸度与斑岩成矿的关系

近年来,对许多斑岩型铜矿床成矿斑岩岩浆氧逸度的研究表明,氧逸度与斑岩铜矿成矿潜力和成矿规模有着极其密切的关系(Mungall, 2002; Sun et al., 2013; 2015; Shen et al., 2015)。前人对冈底斯岩浆岩带(Wang et al., 2014; 2015),以及其中的拉抗俄、冲江、南木和邦铺斑岩铜矿(辛洪波等, 2008; 罗

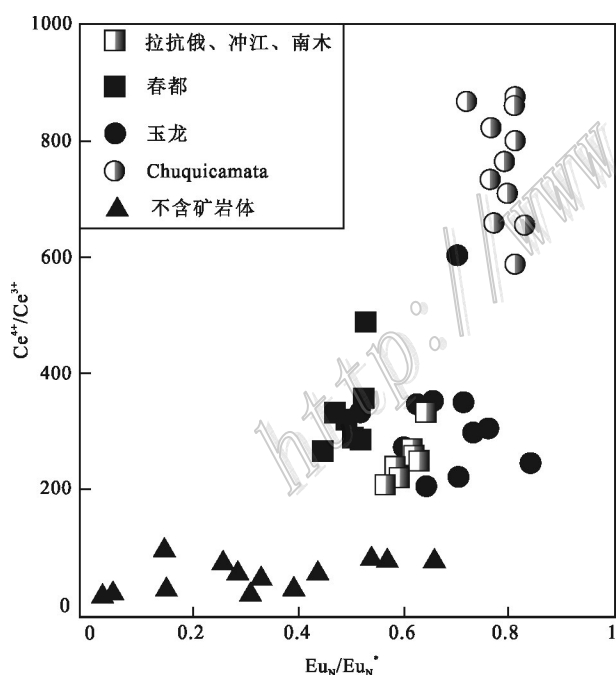


图4 典型斑岩成矿带含矿与不含矿岩体中锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值与 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值关系图(数据来自辛洪波等, 2008; 俞一凡等, 2015; Liang et al., 2006; Ballard et al., 2002)

Fig.4 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ratios vs. $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ ratios diagram of ore-bearing and barren intrusions in typical porphyry metallogenic belts(Data are from Xin et al., 2008; Yu et al., 2015; Liang et al., 2006; Ballard et al., 2002)

茂澄等, 2011),金沙江-红河成矿带中玉龙、马厂箐和铜厂斑岩铜矿(梁华英等, 2004; Liang et al., 2006; 胥磊落等, 2012),云南中甸岛弧成矿带中烂泥塘和春都斑岩铜矿床(俞一凡等, 2015; 2016),以及环太平洋成矿域 Chuquicamata-El Abra 成矿带(Ballard et al., 2002)含矿和不含矿斑岩岩浆氧逸度的研究资料,均显示出岩浆氧逸度对斑岩成矿潜力的控制作用。对这些矿床的研究大都运用了 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值和 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值的方法,各矿床(带)特征对比如表1。

从表1可以看出,各成矿带内含矿斑岩的锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值及 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值均明显高于不含矿岩体(图4),说明含矿岩体相对不含矿岩体具有更高的氧逸度,这与前人提出的相对较高的氧化状态有利于斑岩型铜矿成矿的观点相吻合(Mungall, 2002; Sun et al., 2004; Richards, 2009; Wang et al., 2014),即高氧逸度可以作为岩浆具有斑岩铜矿成矿潜力的地球化学标志之一,如辛洪波等(2008)提出将 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 260$ 、 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* > 0.4$ 作为冈底斯成矿带内斑岩型铜矿床的成矿地球化学标志;梁华英等(2004)和胥磊落等(2012)将 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 200$ 、 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* > 0.42$ 作为金沙江-红河成矿带内斑岩铜矿床的成矿地球化学标志;俞一凡等(2015; 2016)将 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 260$ 、 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* > 0.65$ 作为中甸岛弧成矿带内斑岩型矿床成矿的地球化学标志。这些结果与 Ballard 等(2002)对智利北部 Chuquicamata-El Abra 超大型斑岩铜矿的研究结果($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 300$, $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* > 0.4$)基本一致。同时,也与江西德兴斑岩型铜矿床含矿斑岩中锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值在 300~800、不含矿斑岩 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值小于 250 的特征相符(Zhang et al., 2017)。

从岩浆氧逸度绝对值来看,云南中甸烂泥塘斑岩铜矿床通过锆石 Ce 异常和锆钛温度计确定的含矿石英二长斑岩氧逸度为 $\text{MH}+1.2\sim\text{MH}+2.1$,不含矿石英闪长玢岩和闪长玢岩氧逸度为 $\text{FMQ}+3.8\sim\text{FMQ}+4.1$ (俞一凡等, 2016);西藏冈底斯斑岩铜矿带中拉抗俄、冲江、南木矿床通过岩石中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 含量比值确定的含矿岩体氧逸度分别为 $\text{FMQ}+3.36$ 、 $\text{FMQ}+0.60$ 、 $\text{FMQ}+2.73$ (辛洪波等, 2008);德兴斑岩铜矿的氧逸度为 $\text{FMQ}+0.7\sim\text{FMQ}+1.9$ (Zhang et al., 2017);普朗铜矿床的氧逸度绝对值为 $\text{FMQ}+1.5\sim\text{FMQ}+2.5$ (Kong et al., 2016)。上述矿带含矿岩体的氧逸度明显高于不含矿岩体(图5)。岩浆的氧化状态对硅酸盐熔体中 S 的溶解起重要作用,同时,

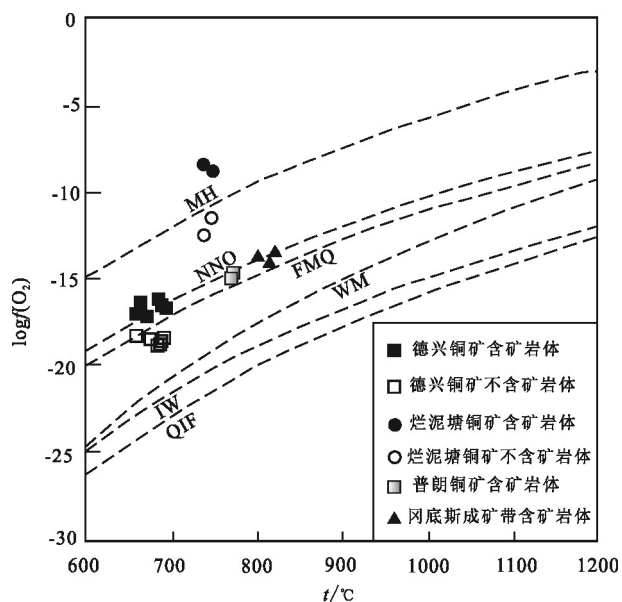


图5 部分典型斑岩矿床含矿与不含矿岩体 $\log f(\text{O}_2)$ -温度 (t) 图(底图据 Eugster et al., 1962)(数据来自 Zhang et al., 2017; 俞一凡等, 2016; Kong et al., 2016; 辛洪波等, 2008) 注释见图1

Fig.5 $\log f(\text{O}_2)$ vs. temperature (t) diagram of ore-bearing rocks and barren rocks from some porphyry copper deposits (after Eugster et al., 1962)(Data are from Zhang et al., 2017; Yu et al., 2016; Kong et al., 2016; Xin et al., 2008)

Abbreviations are Shown in Fig. 1

也对亲铜和亲铁元素的溶解度起重要作用(Hamlyn et al., 1985; Bornhorst et al., 1986; Mungall, 2002; Richards, 2003; 2009; 2011; Jugo et al., 2005a; 2005b; Jugo, 2009; Botcharnikov et al., 2011)。Botcharnikov 等(2011)对玄武质和安山质玻璃的研究表明,氧化程度较高的熔体(高于 $\Delta\text{FMQ}=1$)更有利于形成斑岩型矿床。

4 岩浆氧逸度与斑岩成矿规模的关系

储量是矿床的一项主要指标,与经济效益直接挂钩,而斑岩铜矿提供了世界上75%的铜,因此,矿床学家开始关注成矿斑岩岩浆氧逸度与矿床成矿规模的关系。通过对中亚成矿域内9个不同规模的斑岩型铜矿进行了系统研究(包括哈萨克斯坦的 Bozshakol、Nurkazghan、Kounrad、Borly、Aktogai、Koksai 和蒙古国的 Erdenet 以及中国的土屋-延东和 包古图等),Shen 等(2015)发现岩浆氧逸度与斑岩

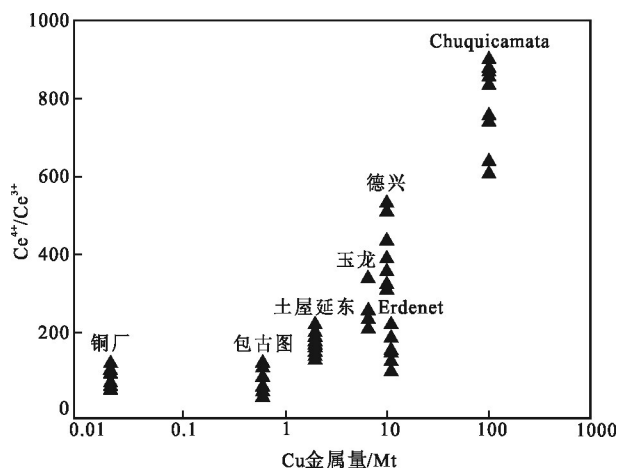


图6 典型斑岩型矿床 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值与铜金属量关系图 (数据来自胥磊落等, 2012; Shen et al., 2015; Liang et al., 2006; Zhang et al., 2017; Ballard et al., 2002)

Fig.6 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ratios vs. Cu metals (Mt) diagram of typical porphyry copper deposits(Data are from Xu et al., 2012; Shen et al., 2015; Liang et al., 2006; Zhang et al., 2017; Ballard et al., 2002)

型矿床的成矿规模有密不可分的关系,并提出含矿岩体的锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} > 120$ 则形成大型斑岩铜矿,反之则形成小型矿床;岩浆氧逸度达 $\text{NNO}+1$ 时可形成斑岩铜矿(小于1 Mt 铜),而氧逸度达到 $\text{NNO}+2$ 时即可形成大型-超大型斑岩型铜矿(大于2 Mt 铜),此项研究提示岩浆氧逸度与斑岩矿床规模之间的关系是值得深入研究的。

通过收集典型斑岩型矿床氧逸度($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)和储量数据(Ballard et al., 2002; 毛景文等, 2014; Shen et al., 2015; Liang et al., 2016; Zhang et al., 2017)可以发现,大型斑岩型铜矿床(如玉龙、德兴、Erdenet、Chuquicamata, $> 5 \text{ Mt Cu}$)的含矿岩体通常具有较高的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值,146~892 不等;中小型斑岩型铜矿床(铜厂、包古图、土屋延东, $< 5 \text{ Mt Cu}$)的含矿岩体通常具有相对较低的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值,54~265 不等,总体来看,成矿斑岩体中锆石的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值与斑岩矿床的规模呈正相关关系(图6),说明较高的氧逸度有利于形成较大规模的斑岩型矿床。

5 结 论

(1) 斑岩型铜矿床成矿斑岩岩浆氧化状态的主要研究方法及其各自的适用条件如下:① 钛铁氧化物(钛

铁矿-磁铁矿)固熔体组成法(适用于含共生岩浆成因钛铁矿-磁铁矿的斑岩体);②岩石 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 含量比值法(适用于新鲜的熔融包裹体或未发生热液蚀变和地表风化作用的新鲜岩石);③黑云母 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mg 含量法(适用于黑云母与磁铁矿和钾长石共生的岩体);④角闪石主量元素含量法(适用于温度为 $550\sim 1120^\circ\text{C}$ 、压力 $< 1200\text{ MPa}$ 、氧逸度为 $-1\leq \Delta\text{NNO}\leq +5$ 的钙碱性喷出岩或浅成侵入岩);⑤锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值和 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 比值法(适用于锆石普遍发育的中酸性岩体)。

(2) 岩浆高氧逸度意味着斑岩具有较大的成矿潜力,且在大多数情况下岩浆氧逸度越高越有利于大规模斑岩型 Cu 矿床的形成。

志 谢 匿名审稿专家提出的修改意见对于完善本文具有重要帮助,特此感谢。

References

- An F, Wang J L, Zhu Y F, Wang J Q, Wei S N, Lai S C and Seitmuratova E. 2015. Mineralogy and geochemistry of intrusions related to Sayak large copper deposit, Kazakhstan, Central Asian metallogenic belt: Magma nature and its significance to mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(2): 555-570 (in Chinese with English abstract).
- Arculus R J and Delano J W. 1981. Intrinsic oxygen fugacity measurements: Techniques and results for spinels from upper mantle peridotites and megacryst assemblages[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6): 899-913.
- Asadi S, Moore F and Zarasvandi A. 2014. Discriminating productive and barren porphyry copper deposits in the southeastern part of the Central Iranian volcano-plutonic belt, Kerman region, Iran: A review[J]. *Earth-Science Reviews*, 138: 25-46.
- Ballard J R, Palin M J and Campbell I H. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(3): 347-364.
- Blevin P L. 2004. Redox and compositional parameters for interpreting the granitoid metallogeny of eastern Australia: Implications for gold-rich ore system[J]. *Resource Geology*, 54: 241-252.
- Blevin P L and Chappell B W. 2011. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia[J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83(1-2): 305-316.
- Blundy J and Wood B. 1994. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli[J]. *Nature*, 372: 452-454.
- Blundy J, Mavrogenes J, Tattitch B, Sparks S and Gilmer A. 2015. Generation of porphyry copper deposits by gas-brine reaction in volcanic arcs[J]. *Nature Geoscience*, 8(3): 235-240.
- Borisov A A and Shapkin A I. 1990. A new empirical equation relating the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in natural melts to composition, oxygen fugacity and temperature[J]. *Geochemistry International*, 27: 111-116.
- Bornhorst T J and Rose W I. 1986. Partitioning of gold in young calcalkaline volcanic rocks from Guatemala[J]. *Journal of Geology*, 94: 412-418.
- Botcharnikov R E, Linnen R L, Holtz W M, Jugo P J and Berndt J. 2011. High gold concentrations in sulphide-bearing magma under oxidizing conditions[J]. *Nature Geoscience*, 4: 112-115.
- Buddington A F and Lindsley D H. 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents[J]. *Journal of Petrology*, 5: 310-357.
- Burnham A D and Berry A J. 2012. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 196-212.
- Carroll M R and Rutherford M J. 1987. The stability of igneous anhydrite: Experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 El Chichon trachyandesite and other evolved magmas[J]. *Journal of Petrology*, 28(5): 781-801.
- Chiaradia M. 2014. Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness[J]. *Nature Geoscience*, 7(1): 43-46.
- Darken L S and Gurry R W. 1945. The system iron-oxygen. I. the wustite field and related equilibria[J]. *American Chemical Society*, 67: 1398-1412.
- Eugster H P and Wones D R. 1962. Stability relations of the ferruginous biotite, annite[J]. *Journal of Petrology*, 3: 82-125.
- Fudali R F. 1965. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(9): 1063-1075.
- Ghiorso M S and Evans B W. 2008. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygenbarometer[J]. *American Journal of Science*, 308: 957-1039.
- Hamlyn P R, Keays R R, Cameron W E, Crawford A J and Waldron H M. 1985. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1797-1811.

- Hanchar J M, Finch R J, Hoskin P W O, Watson E B and Cherniak D J. 2001. Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorous doping[J]. *American Mineralogist*, 86(5): 667-680.
- Hattori K H and Keith J D. 2001. Contribution of mafic melt to porphyry copper mineralization: evidence from Mount Pinatubo, Philippines, and Bingham Canyon, Utah, USA[J]. *Mineralium Deposita*, 36: 799-806.
- Hou Z Q, Yang Z, Lu Y, Kemp A, Zheng Y, Li Q and Duan L. 2015. A genetic linkage between subduction- and collision-related porphyry Cu deposits in continental collision zones[J]. *Geology*, 43(3): 247-250.
- Jugo P, Luth R and Richards J. 2005a. An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300°C and 1.0 GPa[J]. *Journal of Petrology*, 46: 783-798.
- Jugo P, Luth R and Richards J. 2005b. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 497-503.
- Jugo P. 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas[J]. *Geology*, 37: 415-418.
- Kennedy G C. 1948. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks[J]. *American Journal of Science*, 246: 529-549.
- Kong D X, Xu J F and Chen J L. 2016. Oxygen isotope and trace element geochemistry of zircons from porphyry copper system: Implications for Late Triassic metallogenesis within the Yidun Terrane, southeastern Tibetan Plateau[J]. *Chemical Geology*, 441: 148-161.
- Kress V C and Carmichael I S E. 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(1-2): 82-92.
- Lepage L D. 2003. ILMAT: An Excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry[J]. *Computers and Geosciences*, 29: 673-678.
- Liang H Y, Xie Y W, Zhang Y Q and Campbell I. 2004. Formation and evolution of alkaline rocks on metallogenic control of copper deposits[J]. *Progress in Natural Science*, 14(1): 118-122(in Chinese).
- Liang H Y, Campbell I H, Allen C, Sun W D, Liu C Q, Yu H X and Zhang Y Q. 2006. Zircon Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratios and ages for Yulong ore-bearing porphyries in eastern Tibet[J]. *Mineralium Deposita*, 41(2): 152-159.
- Ling H F. 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).
- Luo M C, Wang L Q, Leng Q F and Chen W. 2011. Zircon Hf isotope and Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratio of the monzogranite porphyry and biotite monzonitic granite in Bangpu Mo(Cu) deposit, Tibet[J]. *Mineral Deposits*, 30(2): 266-278(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Luo M C, Xie G Q, Liu J and Wu S H. 2014. Basic characteristics and new advances in research and exploration on porphyry copper deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2153-2175(in Chinese with English abstract).
- Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits[J]. *Geology*, 30: 915-918.
- Oyarzun R, Marquez A, Lillo J, Lopez I and Rivera S. 2001. Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: Adakitic versus normal calc-alkaline magmatism[J]. *Mineralium Deposita*, 36: 794-798.
- Richards J P. 2003. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation[J]. *Econ. Geol.*, 98: 1515-1533.
- Richards J P and Kerrich R. 2007. Special paper: Adakite-like rocks: Their diverse origins and questionable role in metallogenesis[J]. *Econ. Geol.*, 102: 537-576.
- Richards J P. 2009. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere[J]. *Geology*, 37: 247-250.
- Richards J P. 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins[J]. *Ore Geology Reviews*, 40(1): 1-26.
- Richards J P. 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes[J]. *Nature Geoscience*, 6(11): 911-916.
- Ridolfi F, Puerini M, Renzulli A, Menna M and Toulkeridis T. 2008. The magmatic feeding system of El Reventador volcano (Sub-Andean zone, Ecuador) constrained by texture, mineralogy and thermobarometry of the 2002 erupted products[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1): 94-106.
- 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.
- Sack R O, Carmichael I S E, Rivers M and Ghiorsio M S. 1981. Ferriferous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75(4): 369-376.

- Sato M and Wright T L. 1966. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases[J]. *Science*, 153(3740):1103-1105.
- Sauerzapf U, Lattard D, Burchard M and Engelmann R. 2008. The titanomagnetite-ilmenite equilibrium: New experimental data and thermooxybarometric application to the crystallisation of basic to intermediate rocks[J]. *Journal of Petrology*, 49: 1161-1185.
- Shen P, Hattori K, Pan H D, Jackson S and Seitmuratova E. 2015. Oxidation condition and metal fertility of granitic magmas: Zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt[J]. *Econ. Geol.*, 110: 1861-1878.
- Sheshtawi Y A E, Salem A K A and Aly M M. 1993. The geochemistry of ferrous biotite and petrogenesis of Wadi-El-Sheikh granitoid rocks southwestern Sinai, Egypt[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 16(4): 489-498.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Econ. Geol.*, 105: 3-41.
- Streck M J and Dilles J H. 1998. Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith[J]. *Geology*, 26(6): 523-526.
- Sun W D, Arculus R J, Kamenetsky V S and Binns R A. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization[J]. *Nature*, 431: 975-978.
- Sun W D, Liang H Y, Ling M X, Zhan M Z, Ding X, Zhang H and Fan W M. 2013. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 263-275.
- Sun W D, Huang R F, Li H, Hu Y B, Zhang C C, Sun S J and Ling M X. 2015. Porphyry deposits and oxidized magmas[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 97-131.
- Sun W D, Wang J T, Zhang L P, Zhang C C, Li H, Ling M X and Liang H Y. 2016. The formation of porphyry copper deposits[J]. *Acta Geochimica*, 36(1): 9-15.
- Tang P, Chen Y C, Tang J X, Zheng W B, Leng Q F, Lin B and Fang X. 2016. Characteristics and geological significance of biotites in Jiama porphyry deposit system, Tibet[J]. *Mineral Deposits*, 35(4): 846-866(in Chinese with English abstract).
- Tang P, Tang J X, Zheng W B, Leng Q F, Lin B and Tang X Q. 2017. Mineral chemistry of hydrothermal biotites from the Lakang'e porphyry Cu-Mo deposit, Tibet[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 265-282(in Chinese with English abstract).
- Trail D, Watson E B and Tailby N D. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere[J]. *Nature*, 480: 79-82.
- Trail D, Bruce Watson E B and Tailby N D. 2012. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 70-87.
- Virgo D, Luth R W, Moats M A and Ulmer G C. 1988. Constraints on the oxidation state of the mantle: An electrochemical and ^{57}Fe Mössbauer study of mantle-derived ilmenites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(7): 1781-1794.
- Wang R, Richards J P, Hou Z Q, Yang Z M, Gu Z B and DuFrane S A. 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]. *Econ. Geol.*, 109: 1943-1965.
- Wang R, Richards J P, Zhou L M, Hou Z Q, Stern R A, Creaser R A and Zhu J J. 2015. The role of Indian and Tibetan lithosphere in spatial distribution of Cenozoic magmatism and porphyry Cu-Mo deposits in the Gangdese belt, southern Tibet[J]. *Earth-Science Reviews*, 150: 68-94.
- Watson E B and Harrison T M. 1983. Zircon saturation revisited: Temperature and composition effect in a variety of crustal magmas types[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 64: 295-304.
- Watson E B, Wark D A and Thomas J B. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4): 413-433.
- Wilkinson J J. 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs[J]. *Nature Geoscience*, 6(11): 917-925.
- Wones D R and Eugster H P. 1965. Stability of biotite: Experiment, theory and application[J]. *American Mineralogist*, 50: 1228-1272.
- Xin H B and Qu X M. 2008. Relative oxidation states of ore-bearing porphyries inferred from Ce(IV)/Ce(III) ratio in zircon: Application to the porphyry copper belt at Gangdese, Tibet[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(2): 152-160(in Chinese with English abstract).
- Xu L L, Bi X W, Chen Y W and Qi Y Q. 2012. Zircon $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ratios of Tongchang intrusions in Jinping County, Yunnan Province: Implications and mineralization[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 32(1): 74-82(in Chinese with English abstract).
- Yang Z, Yang L Q, He W Y, Gao X, Liu X D, Bao X S and Lu Y G. 2017. Control of magmatic oxidation state in intracontinental porphyry mineralization: A case from Cu (Mo-Au) deposits in the Jinshajiang-Red River metallogenic belt, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 70: 827-846.
- Yu Y F, Li Y G and Fei G C. 2015. Oxygen fugacity of intrusions in

- Yunnan chundu porphyry copper deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, S1:178(in Chinese).
- Yu Y F, Fei G C, Li Y G, Long X R, Tian E Y, Liu G Q, Lü F M and Hua K Q. 2016. Oxygen fugacity of intrusions from Lannitang porphyry copper deposit in Zhongdian island arc, Yunnan: Implications for mineralization[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 36(1): 28-36(in Chinese with English abstract).
- Yue Z L, Du Y S, Cao Y, Zuo X M and Du J G. 2016. Geological significance and composition characteristics of biotite in Guihuachong grandiorite, Anhui Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 36(2): 27-33(in Chinese with English abstract).
- Zhang C C, Sun W D, Wang J T, Zhang L P, Sun S J and Wu K. 2017. Oxygen fugacity and porphyry mineralization: A zircon perspective of Dexing porphyry Cu deposit, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206: 343-363.
- Zhou X R. 1981. Estimation of oxygen fugacity and applications in rock and mineral[J]. *Geology and Exploration*, 11: 38-46(in Chinese).
- 制约[J]. *地质论评*, 57(2): 193-206.
- 罗茂澄, 王立强, 冷秋锋, 陈伟. 2011. 邦铺钼(铜)矿床二长花岗斑岩、黑云二长花岗岩锆石 Hf 同位素和 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值[J]. *矿床地质*, 30(2): 266-278.
- 毛景文, 罗茂澄, 谢桂青, 刘军, 吴胜华. 2014. 斑岩铜矿床的基本特征和研究勘查新进展[J]. *地质学报*, 88(12): 2153-2175.
- 唐攀, 陈毓川, 唐菊兴, 郑文宝, 冷秋锋, 林彬, 方向. 2016. 西藏甲玛斑岩矿床系统黑云母特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 35(4): 846-866.
- 唐攀, 唐菊兴, 郑文宝, 冷秋锋, 林彬, 唐晓倩. 2017. 西藏拉抗俄斑岩铜钼矿床黑云母矿物化学特征[J]. *地学前缘*, 24(5): 265-282.
- 辛洪波, 曲晓明. 2008. 西藏冈底斯斑岩铜矿带含矿岩体的相对氧化状态: 来自锆石 $Ce(IV)/Ce(III)$ 比值的约束[J]. *矿物学报*, 28(2): 152-160.
- 胥磊落, 毕献武, 陈佑纬, 齐有强. 2012. 云南金平铜厂斑岩铜钼矿区岩体锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值及其对成矿的指示意义[J]. *矿物学报*, 32(1): 74-82.
- 俞一凡, 李佑国, 费光春. 2015. 云南春都斑岩铜矿床岩体氧逸度特征[J]. *矿物学报*, S1: 178.
- 俞一凡, 费光春, 李佑国, 龙训荣, 田恩源, 刘国庆, 吕峰明, 华柯强. 2016. 云南中甸岛弧烂泥塘斑岩铜矿床岩体氧逸度特征及成矿意义[J]. *矿物岩石*, 36(1): 28-36.
- 岳紫龙, 杜杨松, 曹毅, 左晓敏, 杜静国. 2016. 安徽桂花冲花岗闪长斑岩中黑云母成分特征及地质意义[J]. *矿物岩石*, 36(2): 27-33.
- 周珣若. 1981. 氧逸度的估算及其在岩矿方面的应用[J]. *地质与勘探*, 11: 38-46.
- 凌洪飞. 2011. 论花岗岩型铀矿床热液来源-来自氧逸度条件的

附中文参考文献

- 安芳, 王居里, 朱永峰, 王建其, 魏少妮, 赖绍聪, Seitmuratova E. 2015. 中亚萨亚克矿田成矿岩体矿物学和地球化学: 岩浆性质与成矿意义[J]. *岩石学报*, 31(2): 555-570.
- 梁华英, 谢应雯, 张玉泉, Campbell I. 2004. 富钾碱性岩体形成演化对铜矿成矿制约——以马厂箐铜矿为例[J]. *自然科学进展*, 14(1): 118-122.
- 凌洪飞. 2011. 论花岗岩型铀矿床热液来源-来自氧逸度条件的