

## 岩浆热液的软硬酸碱性质与金属 成矿专属性关系

焦永玲, 汪 洋

(中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

**摘 要:**根据软硬酸碱理论的最大硬度原理和最小亲电性原理, 基于复杂化合物体系的硬度和亲电性计算方法, 对国内外多个典型岩浆热液矿床的成矿岩体以及成矿热液的硬度和亲电性进行估算, 进而探讨岩浆热液矿床成矿专属性。结果表明: 热液具有比岩浆更高的硬度和亲电性, 可以从熔体中萃取金属元素, 从而形成岩浆热液矿床; 与碰撞造山作用相关的长英质岩浆流体富含 F, 而 F 具有高硬度和亲电性, 导致具有硬酸性质的 W、Sn 从熔体进入流体成矿; 由于软碱 S 具有低硬度和亲电性, 弧岩浆作用形成的富 S 基性岩浆有利于吸引低硬度的成矿元素, 形成斑岩型铜(金)矿床; 与板内伸展环境下岩浆底侵作用相关的碱性岩浆释放富 Cl 或 CO<sub>2</sub> 的流体, Cl 的硬度较低而电负性高, 热液主要吸引 Fe、REE、Au 等, 从而形成 IOCG 型矿床。

**关键词:** 岩浆; 热液; 软硬酸碱理论; 矿床成因; 电负性; 硬度; 亲电性; 成矿专属性

中图分类号: P588.1

文献标志码: A

## Relationship Between the Hard-soft Acid-base Properties of Magmatic Hydrothermal and the Metal Metallogenic Specificity

JIAO Yong-ling, WANG Yang

(School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** According to the maximum hardness principle and the minimum electrophilicity principle of hard-soft acid-base theory, based on the calculation method for hardness and electrophilicity of the complex compound system, the hardness and electrophilicity of metallogenic rock body and hydrothermal of some typical magmatic hydrothermal deposits around the world were estimated, and then the metallogenic specificity of magmatic hydrothermal was discussed. The results show that hardness and electrophilicity of hydrothermal are higher than that of magma, the hydrothermal can extract metal element from melt, and then the magmatic hydrothermal deposit is formed; the fluid from felsic magmatic rock related to collisional orogeny is richen in F, and the hardness and electrophilicity of F are higher, so that the hard acid W and Sn flow from melt to fluid for mineralization; the hardness and electrophilicity of soft base S are lower, and the basic magma rich in S and formed by arc magmatism is favourable to attracting the metallogenic element with lower hardness, so that the porphyry Cu (Au) deposit is formed; alkaline magma related to magmatic underplating in the intraplate extensional environment releases the fluid rich in Cl or CO<sub>2</sub>; the hardness of Cl is lower, but the electrophilicity is higher,

收稿日期: 2013-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572128, 40376013, 40104003); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2652013021)

作者简介: 焦永玲(1988-), 女, 云南洱源人, 工学硕士研究生, E-mail: jiaoyongling@sina.cn。

通讯作者: 汪 洋(1969-), 男, 江苏南京人, 副教授, 理学博士, E-mail: epidote@sina.com。

so that the hydrothermal mainly attracts Fe, REE and Au to form IOCG deposit.

**Key words:** magma; hydrothermal; hard-soft acid-base theory; ore genesis; electronegativity; hardness; electrophilicity; metallogenic specificity

## 0 引言

对于岩浆热液矿床而言,不同成矿母岩类型与特定金属矿种有一定关联,即具有一定成矿规律,但是对其本质的探讨一直存在局限性。无论岩浆本身还是相关的金属矿床,从本质上来说都是元素聚集和分异的结果,如果从元素/离子化学性质的角度出发,有助于解释一些岩浆演化的方向和成矿规律特点<sup>[1-2]</sup>。

在无机化学原理中,软硬酸碱理论是一项应用广泛的基础理论体系。软硬酸碱理论由 Lewis 提出<sup>[3]</sup>,经不断发展完善后,被广泛应用于无机化学和有机化学领域。软硬酸碱理论与地球化学相结合,开辟了一条探索岩浆演化和成矿的新途径。软硬酸碱理论将离子分为酸、碱两大类,绝大多数化合物可以看作是酸、碱的加合物。据此,所有化学反应(除氧化还原反应外)都可以看作是酸碱反应。软硬酸碱理论将酸、碱分为:硬、软和交界三类,且离子间的反应遵循最大硬度原理、最小亲电性原理,将这些原理应用于岩浆热液矿床领域,有助于合理解释许多地质现象<sup>[4-5]</sup>。

岩浆性质受到元素化学性质的影响。在最大硬度原理和最小亲电性原理的指导下,岩浆硬度和亲电性按照一定规律变化。在岩浆演化后期,流体作用表现得更为明显;地质证据和室内元素分配系数等大量试验证明岩浆热液是金属元素萃取、迁移和沉淀富集的主要介质<sup>[2]</sup>。岩浆上侵过程中,流体吸引金属,以较强的流动性使金属运移,并富集形成金属矿床,这一吸引金属的过程便是最大硬度原理指导下的认识;同时,由于流体的成分和性质各不相同,其对金属的选择性萃取造就了许多金属矿床的成矿专属性现象。

笔者基于复杂化合物体系的化学硬度和亲电性计算方法,对国内外多个典型岩浆热液矿床的成矿岩体以及成矿热液的硬度和亲电性进行估算,进而对岩浆热液矿床的成矿专属性进行半定量解释和探讨。

## 1 软硬酸碱理论

### 1.1 软硬酸碱的定义

电子结构和电荷决定了元素/离子的性质,离子之间的反应通过电荷的迁移来进行。因此,定性和

定量地度量离子和电子的物理化学参数,可以精确描述离子间反应和反应体系的状态。运用软硬酸碱理论可以实现这种度量。软硬酸碱(Hard-soft Acid-base, HSAB)理论将元素分为酸、碱两大类:带正电的离子称作酸,是电子的受体;带负电的离子称作碱,是电子的供体;介于酸、碱之间的元素称之为交界酸碱。元素/离子的电负性、硬度、亲电性等参数可以用来度量一个酸碱反应体系的状态,达到定量/半定量分析的目的<sup>[6-9]</sup>。

元素/离子的化学活动性可以用电负性(Electronegativity)、硬度(Hardness)、亲电性(Electrophilicity)来表征<sup>[8]</sup>。这些参数是软硬酸碱概念的基础。电负性代表分子中一个原子吸引电子的能力。电负性越高,其吸引电子的能力越强,在发生化学反应时,其得到电子的能力越强。硬度是元素/离子化学活动性的另一种度量,代表了原子抵抗电子转移的能力。硬度越高,化学活动性越低;较硬的酸碱正电荷高,极化性低,体积小,氧化难,不易变形。如果参与反应的两个原子之间存在较大的电负性差异,反应后通常形成离子键;相反地,较小的电负性差异则形成共价键。当电负性和硬度确定时,亲电性则可以计算得到。亲电性度量的是离子形成共价键的能力。对于简单的离子体系,电负性、硬度以及亲电性可以运用密度函数理论(Density Functional Theory)<sup>[10-12]</sup>来计算(表1)。

在软硬酸碱理论中,酸是带正电的离子,如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 。由于金属可以呈现多种氧化价态,从一价、二价、三价到四价,硬度和电负性依次升高(图1)。大多数一价金属离子的电负性为 10~20 eV,硬度也较低,如  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  等均为软酸。二价金属离子的电负性比一价离子更高,为 20~30 eV,而三价金属离子则超过 30 eV,他们同时具有较高的硬度,属于硬酸。软硬酸碱理论中的碱是带负电的离子。 $\text{F}^-$  是电负性和硬度最高的卤素,具有 10.4 eV 的高电负性和 7 eV 的硬度,属于硬碱; $\text{Cl}^-$  具有较高的电负性(8.3 eV),但硬度相对较低(4.7 eV);而 S 具有不同的化合物形式,其电负性和硬度分别为 5.5~7.2 eV 和 3.9~5.5 eV,总体上电负性和硬度都较低,属于软碱(图2)。

表 1 不同离子的电负性、硬度和亲电性

Tab. 1 Electronegativity, Hardness and Electrophilicity of the Ions						
离子	电负性/ eV	硬度/ eV	亲电性/ eV	离子	电负性/ eV	硬度/ eV
OH <sup>-</sup>	7.5	5.7	4.93	Mo <sup>3+</sup>	36.8	9.6
CO <sup>-</sup>	6.1	7.9	2.35	Mo <sup>4+</sup>	53.8	7.3
Cl <sup>-</sup>	8.3	4.7	7.33	W <sup>3+</sup>	32.4	9.6
F <sup>-</sup>	10.4	7.0	7.73	W <sup>4+</sup>	41.4	6.2
S 零价态	5.5	3.9	3.88	Sn <sup>2+</sup>	22.5	7.9
HS <sup>-</sup>	6.4	4.1	5.00	Sn <sup>4+</sup>	56.5	15.7
SO <sub>2</sub>	6.7	5.6	4.00	Fe <sup>2+</sup>	23.4	7.2
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.2	5.5	4.71	Fe <sup>3+</sup>	42.7	12.1
Cu <sup>+</sup>	14.1	6.8	14.62	Cu <sup>2+</sup>	28.5	8.3
Me <sup>2+</sup>	20~30	4~10	80~200	Me <sup>3+</sup>	30~45	8~24

注:数据引自文献[7]和[8];流体相的电负性、硬度和亲电性分别为6.0~8.5、5.0~6.0、4.5~6.0 eV。

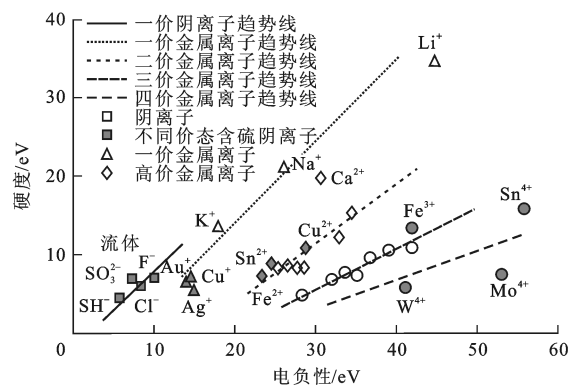


图 1 离子的电负性-硬度图解

Fig. 1 Diagram of Hardness-electronegativity for Ions

金属的亲电性与价态成正相关关系。一价金属离子亲电性约为 10 eV,二价金属离子增加到 25~60 eV 的范围内,而三价金属离子则为 50~110 eV;离子价态越高,亲电性则越高,越易于形成离子键。相反地,无论价态如何,大多数金属的硬度为 5~15 eV,金属离子形成矿物时通常以配位体形式存在,导致亲电性较低。有些低价态的金属离子虽然亲电性较低,但有较大的硬度。

1.2 最大硬度原理和最小亲电性原理

软硬酸碱理论中,离子间结合有一项原则:多种离子反应趋向于形成大硬度离子之间或小硬度离子之间的结合<sup>[13-15]</sup>,也就是说,硬度高的酸易与硬度高的碱结合,而硬度低的酸优先与硬度低的碱结合。在这种结合下,离子体系可以达到最稳定状态。这就是最大硬度原理(Maximum Hardness Principle)。

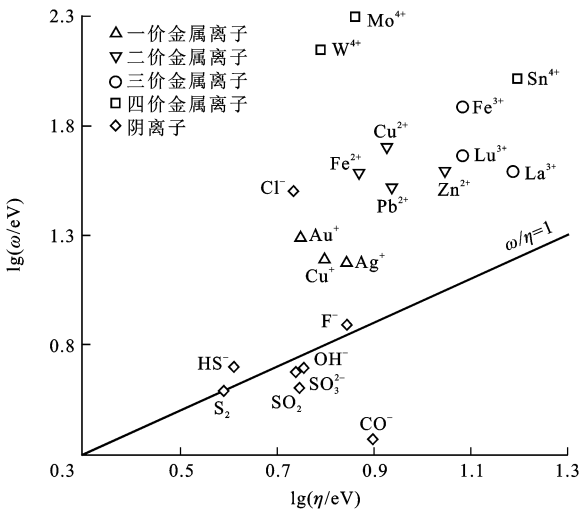


图 2 离子的亲电性-硬度图解

Fig. 2 Diagram of Electrophilicity-hardness for Ions

最小亲电性原理(Minimum Electrophilicity Principle)源于最小电子能原理,是最大硬度原理进一步衍生的成果。最小亲电性原理认为,具有高亲电性的离子(多电子)将优先结合较低亲电性的离子(原子核)<sup>[16]</sup>。在电负性相同或相近时,反应体系要达到最大硬度,就得要求体系具有较低的亲电性。

1.3 复杂体系的电负性、硬度和亲电性计算

由多种离子组成的复杂反应体系、配合物的数目和涉及不同构型的电子数目等不允许通过密度函数理论直接计算其电负性和硬度。根据 Sanderson 提出的几何平均算法<sup>[17]</sup>,复杂体系的电负性( $\chi$ )、硬度( $\eta$ )和亲电性( $\omega$ )可以用其组分的加权平均电负性、硬度和亲电性表示<sup>[5]</sup>。计算公式为

$$\chi = (\chi_A^x \chi_B^y \chi_C^z)^{1/(x+y+z)} \tag{1}$$

$$\eta = \chi(x\eta_A/\chi_A + y\eta_B/\chi_B + z\eta_C/\chi_C)/(x+y+z) \tag{2}$$

$$\omega = 0.5\chi^2/\eta \tag{3}$$

式中:A、B、C表示不同类型离子; $\chi_A$ 、 $\chi_B$ 、 $\chi_C$ 表示离子A、B、C的电负性; $\eta_A$ 、 $\eta_B$ 、 $\eta_C$ 分别表示离子A、B、C的硬度; $x$ 、 $y$ 、 $z$ 分别表示离子A、B、C在反应体系中的摩尔分数。

根据式(1)~(3),可以按照流体中不同离子的摩尔比例计算流体整体的电负性、硬度和亲电性,判断流体对金属离子的亲和力,从而半定量地解释不同岩浆热液矿床的金属成矿专属性<sup>[18]</sup>。

2 岩浆热液矿床成矿专属性的理论解释

2.1 岩浆的电负性、硬度和亲电性

岩浆主要由 10 种氧化物组成,它们代表了不同岩浆组分的变化范围。Vigneresse 等根据密度函数

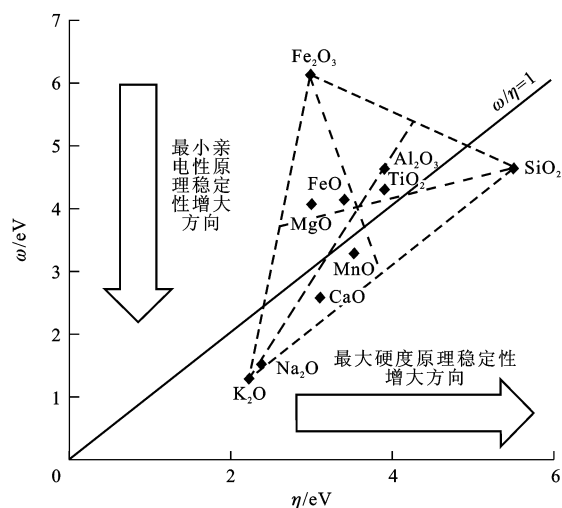
理论计算了硅酸盐氧化物的电负性、硬度和亲电性(表2、图3)<sup>[19]</sup>。根据岩浆的氧化物组成比例,可以计算出岩浆的电负性、硬度和亲电性。

表2 氧化物的电负性、硬度和亲电性

Tab. 2 Electronegativity, Hardness and Electrophilicity of Oxides

氧化物类型	电负性/eV	硬度/eV	亲电性/eV
SiO <sub>2</sub>	7.12	5.46	4.64
TiO <sub>2</sub>	5.76	3.86	4.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.98	3.85	4.64
FeO	5.28	3.37	4.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01	2.95	6.12
MnO	4.79	3.49	3.29
MgO	4.90	2.95	4.07
CaO	3.97	3.06	2.58
Na <sub>2</sub> O	2.69	2.33	1.53
K <sub>2</sub> O	2.37	2.20	1.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.13	5.25	4.84
H <sub>2</sub> O	5.05	7.56	1.69

注:数据引自文献[19]



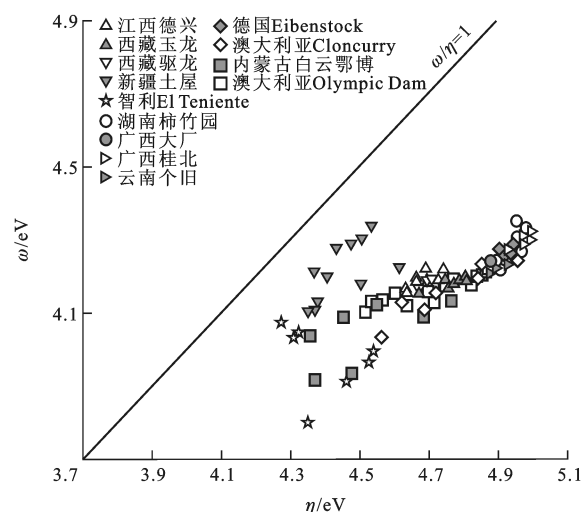
数据引自文献[19]

图3 氧化物的亲电性-硬度图解

Fig. 3 Diagram of Electrophilicity-hardness for Oxides

从图3可以看出,硅酸盐岩浆主要氧化物的硬度和亲电性位于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub> 三个端元之间,FeO 靠近 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 三角形中心(图3)。由于 SiO<sub>2</sub> 是硬度最高的氧化物端元,对于 SiO<sub>2</sub> 含量高的酸性岩,其特点是硬度高、亲电性与硬度比值  $\omega/\eta < 1$ (图3);MgO、FeO、TiO<sub>2</sub> 均位于  $\omega/\eta > 1$  的区域,超镁铁质岩和基性岩的硬度较低,而亲电性较高(图3);K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 位于  $\omega/\eta < 1$  的区域,但硬度低,因此,碱性岩的硬度和亲电性受制于岩浆硅质、碱质的比例关系,碱性岩的硬度和亲电性数据点分

布在 SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 两端元的连线周围,该连线平行于直线  $\omega/\eta = 1$ ,但  $\omega/\eta$  值整体略小于 1(图3)。



江西德兴斑岩铜矿数据引自文献[20];西藏玉龙铜矿数据引自文献[21];西藏驱龙铜矿数据引自文献[22];新疆土屋铜矿数据引自文献[23];智利 El Teniente 斑岩铜矿数据引自文献[24];湖南柿竹园钨锡矿数据引自文献[25];广西大厂锡矿数据引自文献[26];广西桂北锡矿数据引自文献[27];云南个旧锡矿数据引自文献[28];德国 Eibenstock 锡矿数据引自文献[29];澳大利亚 Cloncurry 矿床数据引自文献[30];内蒙古白云鄂博矿床数据引自文献[31];澳大利亚 Olympic Dam 矿床数据引自文献[32]

图4 典型矿床成矿母岩的亲电性-硬度图解

Fig. 4 Diagram of Electrophilicity-hardness for the Host Rocks of Typical Deposits

岩浆对挥发分以及成矿金属离子的亲和力首先受制于最大硬度原理,  $\omega/\eta > 1$  的区域还受最小亲电性原理的制约<sup>[19]</sup>。最小亲电性原理是最大硬度原理的延伸。当两种离子同时具有最大硬度时,要求反应体系的亲电性最小,也就是说,当其中一种离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $HS^-$ 等)的亲电性明显低于另一类离子(如成矿金属元素)时,易与之发生反应的后一类离子的亲电性应该与前一种离子接近。酸性岩浆的硬度大,易吸引硬度大的  $F^-$ 、 $W^{3+}$ 、 $W^{4+}$ 、 $Sn^{2+}$  和  $Sn^{4+}$ ;与之相反,基性岩浆的硬度小,而亲电性较高,主要吸引硬度较低的  $HS^-$ ,但是  $Cu^+$ 、 $Au^+$ 、 $Ag^+$  由于硬度小且亲电性与基性岩浆相近,也趋于进入基性岩浆。碱性岩浆的情况比较复杂:SiO<sub>2</sub> 含量高的碱性岩浆硬度较大,可以吸引硬度大的离子,如  $F^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、稀土元素(REE)离子;SiO<sub>2</sub> 含量低、碱质(K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O)含量相对较高的碱性岩浆硬度小,亲电性低,主要吸引硬度较小而亲电性与之相近的  $Cl^-$ 、 $Cu^{2+}$ 。

国内外多个典型岩浆热液矿床成矿母岩的硬度和亲电性计算结果见图4。



整体来说,W、Sn矿床成矿母岩一般为高Si的狭义花岗岩( $\text{SiO}_2$ 含量(质量分数,下同)为72.8%~76.9%),包括黑云母花岗岩、锂云母花岗岩、花岗斑岩、石英斑岩等,其硬度(4.85~5.05 eV)和亲电性(4.20~4.35 eV)均较高;由于 $\text{SiO}_2$ 硬度较高,这些花岗质岩浆硬度的优势较为明显, $\omega/\eta$ 值低于中基性岩,所以位于 $\omega/\eta < 1$ 的区域且远离直线 $\omega/\eta = 1$ 。

斑岩铜矿的成矿母岩多为中基性岩到偏基性酸性岩( $\text{SiO}_2$ 含量为46.9%~67.6%),包括闪长岩、安山岩、花岗闪长岩、花岗闪长斑岩,其硬度较低(4.30~4.80 eV),同时由于亲电性很大程度上受控于铁、镁氧化物的含量,所以其范围变化很大(3.78~4.34 eV);由于偏基性岩石相对狭义花岗岩具有较高的Fe含量,所以其亲电性也相对较高,处于略低于且靠近直线 $\omega/\eta = 1$ 的区域, $\omega/\eta$ 值大于狭义花岗岩。新疆土屋铜矿的斑岩由于Fe含量略高,显示出相对于其他斑岩铜矿更高的亲电性;智利El Teniente超大型斑岩铜矿的成矿母岩岩性多为基性岩到中性岩,其硬度和亲电性明显低于其他斑岩铜矿;西藏玉龙、驱龙铜矿和德兴斑岩铜矿的成矿母岩为中性岩至 $\text{SiO}_2$ 含量不高的酸性岩,其岩浆的硬度略高,亲电性中等。整体而言,斑岩铜矿成矿母岩的硬度低于W、Sn矿床的成矿母岩,而且偏基性成矿母岩的硬度和亲电性更低,矿床规模更大。

与狭义IOCG型矿床成矿作用有关的岩浆岩多为碱性岩或相对富碱的火成岩,其硬度和亲电性受岩浆中碱金属元素含量的影响。由于 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 相对于 $\text{SiO}_2$ 和FeO具有较低的硬度和亲电性(图3),所以这类岩石的硬度和亲电性整体低于狭义花岗岩,其亲电性整体略低于偏基性的斑岩铜矿成矿母岩。该岩浆的硬度和电负性很大程度上受控于 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 端元和 $\text{SiO}_2$ 端元的比例,因此,这类岩浆的硬度和亲电性近似沿这两个端元的连线分布。

## 2.2 岩浆热液成分组成与成矿专属性的关系

在岩浆上侵过程中,由于压力降低导致岩浆中的挥发分从熔体中分离出来,即一次沸腾(First Boiling);岩浆结晶过程中,挥发分再次分离,即二次沸腾(Second Boiling)。这些挥发分即为岩浆热液,其成分与含量对金属的萃取和成矿有至关重要的影响。由于岩浆热液具有比硅酸盐熔体更高的硬度,同时成矿金属元素具有比岩浆热液和熔体更高的硬度<sup>[33]</sup>,所以基于最大硬度原理,在岩浆挥发分的沸腾阶段,成矿金属元素必然从熔体中分离出来,进入岩浆热液。

岩浆中的挥发分主要为 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、S、F和Cl,岩浆热液的整体化学性质取决于这些组分的比例,即热液的电负性、硬度以及亲电性是 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、S、F、Cl等组分含量的加权平均值。通过计算岩浆热液中 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、S、F、Cl比例不同时的电负性、硬度和亲电性,可以半定量地讨论热液与成矿金属之间的亲和性<sup>[5,33]</sup>。岩浆中的 $\text{H}_2\text{O}$ 含量为1%~10%<sup>[33]</sup>;假定热液体系中 $\text{OH}^-$ 含量为1%, $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 中任意三者含量为0.01%,剩下一种离子的含量为0.001%~1%。运用软硬酸碱理论进行半定量模拟计算(图5),结果表明:挥发分的含量每增加一个数量级,热液的硬度和亲电性变化越明显;随着 $\text{F}^-$ 含量的增加,热液的硬度和亲电性均显著升高;随着 $\text{HS}^-$ 含量的增加,热液的硬度均呈下降趋势,而亲电性变化不明显; $\text{Cl}^-$ 对热液硬度和亲电性的影响介于 $\text{F}^-$ 和 $\text{HS}^-$ 之间,随着 $\text{Cl}^-$ 含量的增加,热液硬度降低,而亲电性明显升高;与 $\text{Cl}^-$ 的作用相反, $\text{CO}_3^{2-}$ 对热液硬度有明显的提升作用,并可以显著降低热液的亲电性。

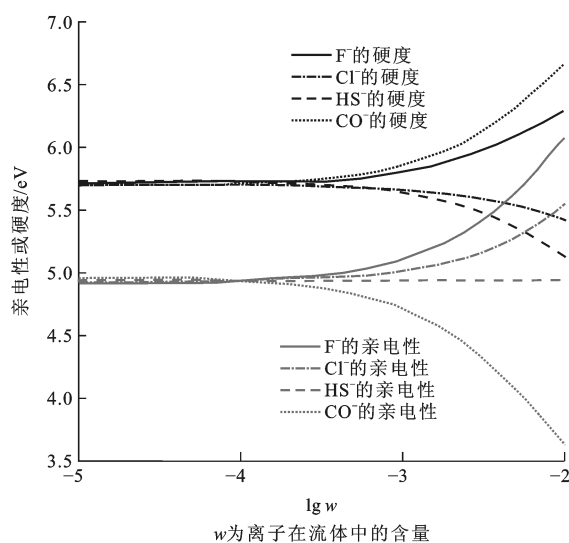


图5 不同挥发分含量对流体亲电性和硬度的影响

Fig. 5 Effect of Contents of Different Volatiles on Electrophilicity and Hardness of Fluid

中一基性岩浆的挥发分含S比例大,释放的岩浆热液硬度和亲电性均较低,相当于软碱,可以吸引Cu、Ag、Au等软酸。对于挥发分含F比例大的酸性岩浆,其热液的硬度和亲电性均较高,吸引W、Sn等硬酸。对于挥发分含Cl比例大的岩浆,其热液的硬度低,亲电性较高,位于或接近 $\omega/\eta > 1$ 的区域;此时,热液性质受最小亲电性原理的制约比较明显,其可以吸引硬度较低且亲电性与之接近的金属离子,如 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 。对于富含 $\text{CO}_2$ 的岩浆,

其热液的高  $\text{CO}_3^{2-}$  含量导致流体的硬度升高而亲电性降低,即热液位于  $\omega/\eta < 1$  的区域;此时,热液性质主要受最大硬度原理制约,其可以吸引硬度较高的金属离子,如稀土元素离子。

挥发分组成的不同导致热液硬度和亲电性变化,从而导致热液吸引不同金属离子能力的差异。至于金属离子在热液中趋向于与哪种配位体结合而被搬运,有待进一步研究。

国内外多个岩浆热液矿床的热液硬度和亲电性计算结果显示(图6):W、Sn 矿床由于岩浆热液具有高 F 含量,其硬度和亲电性均在纯水流体(硬度和亲电性分别为 5.72、4.91 eV)之上。云南个旧锡矿老厂岩体粒状黑云母花岗岩 F 含量高达  $4\,250 \times 10^{-6}$ ,硬度和亲电性分别为 6.05、5.55 eV,斑状黑云母花岗岩 F 含量也高达  $3\,320 \times 10^{-6}$ [28],硬度和亲电性分别为 6.00、5.43 eV;湖南柿竹园钨多金属矿床千里山花岗岩岩体富含黄玉、萤石等富 F 矿物, F 含量为 0.26%~1.05%[25],硬度和亲电性分别为 5.31~6.20、4.93~5.90 eV;德国 Eibenstock 锡矿富 W、Sn 矿体为锂云母花岗岩,属于后碰撞(Late-collisional)型花岗岩,也以高 F 含量为特征[29],矿

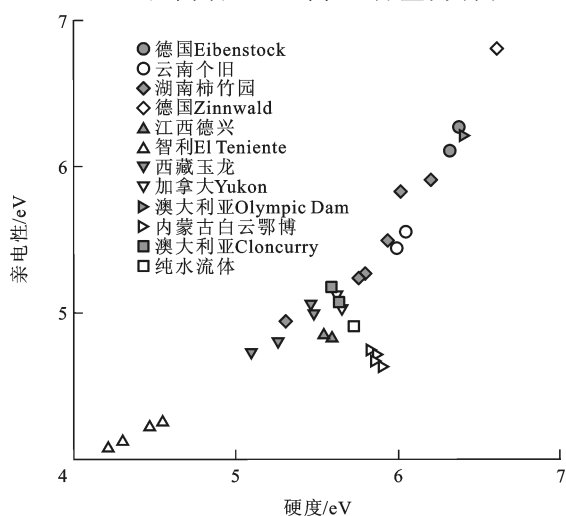
化岩体 F 含量为 1.05%~1.33%,硬度和亲电性分别为 6.31~6.39、6.09~6.26 eV;德国 Zinnwald 锡矿同样显示很高的 F 含量(2.92%)[38],流体的硬度和亲电性分别高达 6.61、6.80 eV。

斑岩铜矿的岩浆热液位于硬度和亲电性都较低的区域(图6),这是流体富 S 的结果。智利斑岩铜矿是世界上最大的斑岩铜矿;在智利 El Teniente 矿区,与 Cu 矿化相关的基性侵入岩  $\text{SiO}_2$  含量为 46.9%~56.3%[38-39];在 Cu 含量高的矿化岩石中, S 含量为 2.85%~7.10%, Cu 含量为  $(2\,380 \sim 6\,640) \times 10^{-6}$ [39],热液的硬度与 S 含量之间的相关性很好,随着 S 含量的增加,其硬度从 4.55 eV 降低至 4.23 eV,同时亲电性从 4.26 eV 降至 4.07 eV。江西德兴斑岩铜矿富家坞花岗闪长斑岩 S 含量达  $2\,000 \times 10^{-6}$ ,而 F 含量只有  $300 \times 10^{-6}$ ;江西德兴铜厂花岗闪长斑岩的 S 含量为  $1\,200 \times 10^{-6}$ [20],相应的硬度和亲电性为 5.58、4.83 eV。西藏玉龙斑岩铜矿同样具有富 S 的特征, Cu 含量为  $(3\,000 \sim 7\,000) \times 10^{-6}$ ,相应的 S 含量为 0.78%~1.2%[21],相应的硬度和亲电性较低,分别为 5.09~5.48、4.72~5.05 eV。

富 Cl 的 IOCG 型矿床热液亲电性高于纯水流体,而硬度比纯水流体略低(图6)。加拿大 Yukon 矿床流体包裹体的盐度为 24%~42%[35],以全岩含水量(质量分数,下同)为 1%来计算,其亲电性应为 5.02~5.10 eV,而硬度为 5.62~5.66 eV 或更低。澳大利亚 Cloncurry 地区典型的 IOCG 型矿床流体包裹体的盐度为 33%~55%[30],以全岩含水量为 1%来计算,其亲电性为 5.59~5.64 eV,硬度为 5.06~5.16 eV。

澳大利亚 Olympic Dam 矿床不同于其他 IOCG 型矿床的特点,该矿床 U 的富集程度非常高[40],与成矿相关的火成岩为从偏基性的石英二长闪长岩、安粗岩到酸性花岗岩( $\text{SiO}_2$  含量为 56%~71%)[32];其流体包裹体特征表明其成矿作用与高 F 流体(可占成矿岩浆的 1.3%)有密切联系[41]。据此估算出岩浆热液的硬度和亲电性显著高于其他 IOCG 型矿床。这种相对高硬度的流体有利于萃取高硬度的 U,并使之富集成矿。

内蒙古白云鄂博矿床是世界上最大的 REE-Nb-Fe 碳酸岩矿床,赋存在碱性火山岩中,含有大量原生磁铁矿,与碳酸岩岩浆关系密切[41-42]。其矿床特征与 IOCG 型矿床相似;不同的是,该矿床尤其富集稀土元素。该矿床的流体包裹体富含  $\text{CO}_2$ 、Cl[34]。 $\text{CO}_2$  的硬度高,而亲电性低,但 Cl 具有较低的硬度和较高的亲电性,这导致流体的硬度低于富



云南个旧锡矿数据引自文献[28];湖南柿竹园钨锡矿数据引自文献[25];江西德兴斑岩铜矿数据引自文献[20];西藏玉龙铜矿数据引自文献[21];内蒙古白云鄂博矿床数据引自文献[34];加拿大 Yukon 矿床数据引自文献[35];澳大利亚 Cloncurry 矿床数据引自文献[30];智利 El Teniente 斑岩铜矿数据引自文献[24];德国 Eibenstock 锡矿数据引自文献[29];德国 Zinnwald 锡矿数据引自文献[36];澳大利亚 Olympic Dam 矿床数据引自文献[37]

图6 典型矿床岩浆流体的估算亲电性-硬度图解  
Fig. 6 Diagram of Estimated Eletrophilicity-hardness of Magmatic Hydrothermal from Typical Deposits

F的岩浆流体。整体上,白云鄂博矿床成矿流体的硬度高于纯水流体,而亲电性较低。基于最大硬度原理和最小亲电性原理,这种热液易于吸引硬度高的稀土元素。

### 2.3 讨论

岩浆热液成矿作用形成的W、Sn矿床的成矿岩体往往是富F的花岗岩;许多W、Sn矿床后期的成矿脉体常常大量出现萤石等富含F的矿物。对中国华南大地构造与钨矿成因的研究表明,许多钨矿与造山作用的花岗岩演化有密切关系<sup>[43]</sup>。富F的酸性岩浆是造山带地壳物质部分熔融作用的产物。在表生作用下,F主要存在于黏土、伊利石中,经沉积作用后F在细粒度的碎屑岩中进一步富集。变质作用过程中,F比H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、S等的活动性小,在绿片岩相、角闪岩相变质岩中的F含量为 $(1\ 000\sim 1\ 600)\times 10^{-6}$ ;但在麻粒岩相岩石中,由于失去宿主矿物(云母、角闪石),F含量低<sup>[44]</sup>。因此,具有较高F与Cl含量比值、低S含量的砂岩/变砂岩是富F岩浆的源岩。造山碰撞导致地壳加厚,在其后的后碰撞造山阶段由于热松弛效应导致加厚地壳深部升温,使得地壳深部的砂岩/变砂岩发生部分熔融,形成富F的酸性岩浆,并且由于其硬度高,易萃取地壳中的W、Sn元素。这些富F岩浆在后碰撞造山阶段的伸展背景中侵位,在岩浆侵位之后,流体相与熔体的分离形成高F含量的岩浆热液;根据最大硬度原理,W、Sn等成矿元素从熔体中转移到硬度更高的流体相中,最终成矿。

斑岩型铜矿是铜矿的主要矿床类型,其成矿岩体的SiO<sub>2</sub>含量相对较低,具有较高的S含量。近年来对斑岩铜矿的研究表明,其形成与岛弧带俯冲背景下的幔源基性岩浆活动有关<sup>[45-47]</sup>;许多与成矿相关的流体都来源于地幔<sup>[48-49]</sup>。Lee等研究认为,斑岩型铜矿成矿岩浆源于先期基性岩浆分离结晶形成的含铜硫化物堆晶岩的部分熔融<sup>[50]</sup>。对许多铜矿床的研究表明,其硫同位素具有地幔特征,幔源岩浆中的S对铜矿的形成有重要作用<sup>[48-53]</sup>。根据软硬酸碱理论,基性岩浆的硬度低,其所含挥发分中S的比例高;由于S的硬度低,热液易于吸引Cu、Au等低硬度的软酸,使得基性岩浆派生的中酸性岩浆具有高的Cu、Au含量。在岩浆侵位之后,流体相与熔体的分离形成富S的岩浆热液,其硬度与Cu、Au等成矿元素的硬度更为接近,导致这些元素被富S的热液萃取,最终成矿。在一些斑岩型铜矿中,矿床的产出与富F的高分异花岗岩有关,如新疆西天山北

达巴特铜矿。北达巴特铜矿形成于岛弧环境,矿床的形成与石炭纪巴音沟洋壳向南的俯冲导致的中酸性岩浆活动有关,与成矿相关的火成岩实为一套英安岩-流纹斑岩-花岗斑岩构成的中-酸性岩<sup>[54-55]</sup>;同位素研究表明,其岩浆流体来源较深,矿床具有深源浅成的特点<sup>[56]</sup>。成矿的花岗斑岩S含量较高<sup>[55]</sup>,表明其成矿流体在富集其他挥发分的同时也富S。在成矿流体演化过程中,随着金属硫化物的不断析出和分离,铜硫化物和流体的S含量将降低,最终必然导致F等其他挥发分在流体中富集,导致萤石等脉石矿物发育在矿体的顶部或上部<sup>[57]</sup>。

在一些矿床实例中,出现铜矿与钨锡矿伴生的情况,如江西大湖塘、朱溪的超大型钨-铜共生矿。这种现象也可以用软硬酸碱理论来解释。江西大湖塘地处江南造山带中段,前人对与成矿关系密切的似斑状白云母花岗岩的研究表明,其为壳源成因强过铝质S型花岗岩,具有高F含量的特征<sup>[58]</sup>。江西朱溪及德兴的铜厂、富家坞、朱砂红、永平、枫林和城门山等许多长江中下游热液型铜矿中的金属硫化物硫同位素显示出陨硫硫的特点<sup>[59]</sup>,表明其来源于深部地壳或地幔。同时,陈国华等对与成矿相关的岩浆岩研究表明,与钨矿有关的花岗岩为(变)沉积岩部分熔融形成的强过铝质花岗岩,而与铜矿相关的二长岩和部分花岗闪长岩岩浆源自钙碱性火成岩,并有地幔成分的参与<sup>[60]</sup>。结合矿床的大地构造背景,这些铜矿与钨锡矿伴生的情况往往发生在俯冲或碰撞带幔源岩浆底侵的背景下,幔源岩浆的高S特点不仅为铜矿的形成提供基础,其底侵带来的能量加热地壳,从而引发(变)沉积岩部分熔融形成与钨锡成矿作用有关的花岗质岩浆,最后出现铜矿-钨矿伴生的现象。

IOCG型矿床是非常具有经济价值的Fe、Cu、Au矿床类型,往往富含REE、U等多种金属元素。IOCG型矿床以含有大量磁铁矿和赤铁矿为最大特征,成矿流体交代围岩发生强烈蚀变,矿体呈角砾状、脉状、浸染状产出,其成矿流体富Cl或CO<sub>2</sub>,而S含量低<sup>[61-63]</sup>。同位素研究显示:IOCG型矿床成矿流体主要来源于岩浆热液,同时有大气降水的参与;其中的Cl来自下地壳部分熔融形成的偏碱性岩浆,某些矿床的Cl可能来自沉积地层的高盐分卤水<sup>[64]</sup>;而富CO<sub>2</sub>的成矿流体则与碳酸岩浆有关。Cl是一种硬度较低而亲电性较高的元素。根据软硬酸碱理论,Cl易吸引硬度中等而亲电性较低的金属,如Fe、Cu、Au。在流体运移和交代过程中,富含Cl的流体易萃取围岩中



的金属,直到后期矿物沉淀。 $\text{CO}_2$  的硬度较高,而亲电性较低,因此,富  $\text{CO}_2$  的流体硬度中等,而亲电性较低,易于萃取硬度中等而亲电性较高的金属,如稀土元素。总之,富 Cl 的偏碱性侵入岩或幔源富  $\text{CO}_2$  岩浆在 IOCG 型矿床的形成过程中起到非常关键的作用。这类岩浆形成于板内伸展或弧后拉张环境,与幔源岩浆底侵作用密切相关<sup>[57]</sup>。

综上所述,岩浆热液金属矿床的成矿专属性取决于成矿岩浆的源区成分、挥发分化学组成和地球动力学背景。与大洋板块俯冲相关的弧岩浆作用形成的基性岩浆,其富 S 的岩石地球化学组成导致派生的中酸性岩浆及其热液富集 Cu、Au 等成矿元素,形成斑岩型铜(金)矿床。造山碰撞作用可以导致富 F 的中上地壳部分熔融,富 F 的酸性侵入岩易萃取 W、Sn 等成矿元素。板内伸展或弧后拉张背景下形成的偏碱性岩浆所派生的富 Cl 或  $\text{CO}_2$  流体易萃取 Fe、Cu、Au、REE 等成矿元素,形成 IOCG 型矿床。软硬酸碱理论的最大硬度原理和最小亲电性原理为深刻理解成矿岩体及其热液的成矿专属性提供了化学理论基础。

### 3 结 语

(1)与熔体相比,岩浆热液具有更高的硬度,根据最大硬度原理,成矿金属元素趋向于从熔体向流体富集。岩浆热液的电负性、硬度和亲电性等物理化学性质取决于其所含阴离子的种类和比例。这些物理化学性质是制约岩浆热液矿床成矿专属性的内在因素。软硬酸碱理论为理解岩浆热液矿床成矿专属性提供了化学理论基础。

(2)碰撞造山作用形成的富含高硬度 F 的酸性岩浆有利于形成 W、Sn 矿床;与弧岩浆作用有关的富 S 基性岩浆有利于萃取低硬度的成矿元素,是形成斑岩型铜(金)矿床的必要条件;与板内伸展和底侵作用相关的偏碱性岩浆释放富 Cl 或  $\text{CO}_2$  的流体,是形成 IOCG 型矿床的物质基础。

法国南锡大学 Vigneresse J J 教授对本文进行了指导,在此表示感谢!

#### 参考文献:

#### References:

- [1] PIRAJNO F. Hydrothermal Processes and Mineral Systems[M]. Berlin: Springer, 2009.
- [2] 张德会,金旭东,毛世德,等. 成矿热液分类兼论岩浆热液的成矿效率[J]. 地学前缘, 2011, 18(5): 90-102.  
ZHANG De-hui, JIN Xu-dong, MAO Shi-de, et al.

The Classification of Ore-forming Fluid and the Efficiency of Ore Formation of Magmatic Hydrothermal Solution[J]. Earth Science Frontiers, 2011, 18(5): 90-102.

- [3] LEWIS G N. Valence and the Structure of Atoms and Molecules [M]. New York: The Chemical Catalog Company, 1923.
- [4] 胡受奚. 元素的地球化学分类及其在矿床学中的应用 [M]//刘云从,王俊发,朱上庆,等. 矿床学参考书:上册. 北京:地质出版社, 1985: 30-40.  
HU Shou-xi. The Geochemical Classification of Elements and Its Application to the Ore Geology [M]//LIU Yun-cong, WANG Jun-fa, ZHU Shang-qing, et al. The Reference Book for Ore Geology: Volume 1. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 30-40.
- [5] VIGNERESSE J L. Chemical Reactivity Parameters (HSAB) Applied to Magma Evolution and Ore Formation[J]. Lithos, 2012, 153: 154-164.
- [6] PEARSON R G. Hard and Soft Acids and Bases[J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85 (22): 3533-3539.
- [7] PEARSON R G. Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Inorganic Chemistry [J]. Inorganic Chemistry, 1988, 27(4): 734-740.
- [8] PEARSON R G. Chemical Hardness [M]. New York: Wiley-VCH, 1997.
- [9] 顾均,丁 玮,柯 俊,等. 基于软硬酸碱理论的单分散中重稀土硫化物纳米板的可控合成[J]. 化学学报, 2013, 71(3): 360-366.  
GU Jun, DING Yi, KE Jun, et al. Controllable Synthesis of Monodispersed Middle and Heavy Rare Earth Oxysulfide Nanoplates Based on the Principles of HSAB Theory[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(3): 360-366.
- [10] BECKE A D. Density-functional Thermochemistry: III. The Role of Exact Exchange [J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [11] PEARSON R G. Chemical Hardness and Density Functional Theory[J]. Journal of Chemical Science, 2005, 117 (7): 369-377.
- [12] FUENTEALBA P, PARR R G. Higher-order Derivatives in Density-functional Theory, Especially the Hardness Derivative  $\partial\eta/\partial N$  [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(8): 5559-5564.
- [13] PARR R G, CHATTARAJ P K. Principles of Maximum Hardness [J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(5): 1854-1855.
- [14] PEARSON R G. The Principle of Maximum Hardness [J]. Accounts of Chemical Research, 1993, 26 (5):



- 250-255.
- [15] PEARSON R G, CHATTARAJ P K. The Hard-soft Acid-base Principle[J]. *Chemtracts; Inorganic Chemistry*, 2008, 21: 1-7.
- [16] CHAMORRO E, CHATTARAJ P K, FUENTEALBA P. Variation of the Electrophilicity Index Along the Reaction Path[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(36): 7068-7072.
- [17] SANDERSON R T. Partial Charges on Atoms in Organic Compounds[J]. *Science*, 1955, 121: 207-208.
- [18] 焦永玲, 汪 洋. 应用软硬酸碱理论探讨岩浆热液矿床的成矿地球化学专属性[J]. *地球科学进展*, 2012, 27(增): 122-128.
- JIAO Yong-ling, WANG Yang. Discussing the Specificity of Geochemical Character of Fluid Phase in Magmatic Intrusion Through Hard-soft Acid-base Concept with Applications to Ore Generation[J]. *Advances in Earth Science*, 2012, 27(S): 122-128.
- [19] VIGNERESSE J L, DULEY S, CHATTARAJ P K. Describing the Chemical Character of a Magma[J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1/2): 102-113.
- [20] 朱 训, 黄崇轲, 芮宗瑶, 等. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京: 地质出版社, 1983.
- ZHU Xun, HUANG Chong-ke, RUI Zong-yao, et al. Dexing Porphyry Copper Deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1983.
- [21] 马鸿文. 西藏玉龙斑岩铜矿带花岗岩类与成矿[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990.
- MA Hong-wen. The Granitoids and Metallogeny in the Yulong Porphyry Copper Belt of Tibet[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1990.
- [22] 杨志明, 侯增谦, 宋玉财, 等. 西藏驱龙超大型斑岩铜矿床: 地质、蚀变与成矿[J]. *矿床地质*, 2008, 27(3): 279-318.
- YANG Zhi-ming, HOU Zeng-qian, SONG Yu-cai, et al. Qulong Superlarge Porphyry Cu Deposit in Tibet: Geology, Alteration and Mineralization[J]. *Mineral Deposits*, 2008, 27(3): 279-318.
- [23] HAN C M, XIAO W J, ZHAO G C, et al. Geological Characteristics and Genesis of the Tuwu Porphyry Copper Deposit, Hami, Xinjiang, Central Asia[J]. *Ore Geology Reviews*, 2006, 29(1): 77-94.
- [24] STERN C R, FUNK J A, SKEWES M A. Magmatic Anhydrite in Plutonic Rocks at the El Teniente Cu-Mo Deposit, Chile, and the Role of Sulfur- and Copper-rich Magmas in Its Formation[J]. *Economic Geology*, 2007, 102(7): 1335-1344.
- [25] 王昌烈, 罗仕徽, 胥友志, 等. 柿竹园钨多金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- WANG Chang-lie, LUO Shi-hui, XU You-zhi, et al. Geology of the Shizhuyuan Tungsten-polymetallic Deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987.
- [26] 陈毓川, 李光岑. 大厂锡矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- CHEN Yu-chuan, LI Guang-cen. Tin Deposit Geology of Dachang[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993.
- [27] 毛景文, 宋叔和, 陈毓川. 桂北地区火成岩系列和锡多金属矿床成矿系列研究[M]. 北京: 科学技术出版社, 1988.
- MAO Jing-wen, SONG Shu-he, CHEN Yu-chuan. Study on the Igneous Rock Series and Metallogenesis Series of Tin-polymetallic Deposit in the Northern Guangxi Region[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1988.
- [28] 冶金工业部西南冶金地质勘探公司. 个旧锡矿地质[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- The Southwest Metallurgical Geology and Prospecting Company, Ministry of Metallurgical Industry. The Geology of Gejiu Tin Ore Deposit[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [29] FORSTER H J, TISCHENDORF G, TRUMBULL R B, et al. Late-collisional Granites in the Variscan Erzgebirge, Germany [J]. *Journal of Petrology*, 1999, 40(11): 1613-1645.
- [30] PERRING C S, POLLARD P J, DONG G, et al. The Lightning Creek Sill Complex, Cloncurry District, Northwest Queensland: A Source of Fluids for Fe Oxide Cu-Au Mineralization and Sodic-calcic Alteration [J]. *Economic Geology*, 2000, 95(5): 1067-1089.
- [31] 费红彩. 白云鄂博碱性岩系及稀土磁铁矿床成因研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2005.
- FEI Hong-cai. Genesis Study of the Alkali Rock Series, Rare Earth Element and Magnetite Deposit in Bayan Obo, Inner Mongolia[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2005.
- [32] CREASER R A. Petrogenesis of a Mesoproterozoic Quartz Latite-granitoid Suite from the Roxby Downs Area, South Australia[J]. *Precambrian Research*, 1996, 79(3/4): 371-394.
- [33] VIGNERESSE J L. Evaluation of the Chemical Reactivity of the Fluid Phase Through Hard-soft Acid-base Concepts in Magmatic Intrusions with Applications to Ore Generation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 263(1/2/3/4): 69-81.
- [34] SMITH M P, HENDERSON P, CAMPBELL L S.

- Fractionation of the REE During Hydrothermal Processes: Constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb Deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(18): 3141-3160.
- [35] BAKER T, CLEVERLEY J, DAVIDSON G J, et al. Fluid Inclusion and Stable Isotope Constraints on the Origin of Wernecke Breccia and Associated Iron Oxide-copper-gold Mineralization, Yukon[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2011, 48(10): 1425-1445.
- [36] WEBSTER J, THOMAS R, FORSTER H J, et al. Geochemical Evolution of Halogen-enriched Granite Magmas and Mineralizing Fluids of the Zinnwald Tintungsten Mining District, Erzgebirge, Germany[J]. *Mineralium Deposita*, 2004, 39(4): 452-472.
- [37] MCPHIE J, KAMENETSKY V, ALLEN S, et al. The Fluorine Link Between a Supergiant Ore Deposit and a Silicic Large Igneous Province[J]. *Geology*, 2011, 39(11): 1003-1006.
- [38] SKEWES M A, STERN C R. Geology, Mineralization, Alteration, and Structural Evolution of the El Teniente Porphyry Cu-Mo Deposit—A Discussion[J]. *Economic Geology*, 2007, 102(6): 1165-1170.
- [39] CANNEL J, COOKE D R, WALSHE J L, et al. Geology, Mineralization, Alteration, and Structural Evolution of the El Teniente Porphyry Cu-Mo Deposit[J]. *Economic Geology*, 2005, 100(5): 979-1003.
- [40] HITZMAN M W, VALENTA R K. Uranium in Iron Oxide-copper-gold (IOCG) Systems[J]. *Economic Geology*, 2005, 100(8): 1657-1661.
- [41] 郝梓国, 王希斌, 李震, 等. 白云鄂博碳酸岩型 REE-Nb-Fe 矿床: 一个罕见的中元古代破火山机构成岩成矿实例[J]. *地质学报*, 2002, 76(4): 525-540.
- HAO Zi-guo, WANG Xi-bin, LI Zhen, et al. Bayan Obo Carbonatite REE-Nb-Fe Deposit: A Rare Example of Neoproterozoic Lithogeny and Metallogeny of a Damaged Volcanic Edifice[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(4): 525-540.
- [42] 肖荣阁, 费红彩, 王安建, 等. 白云鄂博含矿碱性火山岩建造及其地球化学[J]. *地质学报*, 2012, 86(5): 735-752.
- XIAO Rong-ge, FEI Hong-cai, WANG An-Jian, et al. Formation and Geochemistry of the Ore-bearing Alkaline Volcanic Rocks in the Bayan Obo REE-Nb-Fe Deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(5): 735-752.
- [43] 胡受奚, 徐金芳. 区域成矿规律对华南大地构造属性的联系[J]. *中国地质*, 2008, 35(6): 1045-1053.
- HU Shou-xi, XU Jin-fang. The Metallogeny of South China Closely Relationships to Its Geotectology[J]. *Geology in China*, 2008, 35(6): 1045-1053.
- [44] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, et al. Geochemistry of the Elements[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [45] 吴斌, 方针, 叶震超. Don Javier 斑岩型铜钼矿床地质特征[J]. *矿床地质*, 2013, 32(6): 1159-1170.
- WU Bin, FANG Zhen, YE Zhen-chao. Geological Characteristics of Don Javier Porphyry Copper Molybdenum Deposit[J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(6): 1159-1170.
- [46] 潘鸿迪, 申萍. 新疆包古图斑岩铜矿中性复式岩体的同化混染作用[J]. *地球科学与环境学报*, 2014, 36(1): 80-97.
- PAN Hong-di, SHEN Ping. Contamination and Assimilation of the Intermediate Complex in the Baogutu Porphyry Cu Deposit, Xinjiang[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2014, 36(1): 80-97.
- [47] 刘云飞, 杨志明, 谢玉玲, 等. 西藏弄如日金矿床侵入岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄与地球化学特征[J]. *矿床地质*, 2012, 31(4): 727-744.
- LIU Yun-fei, YANG Zhi-ming, XIE Yu-ling, et al. Zircon SHRIMP U-Pb Age and Geochemistry of Intrusive Rocks from Nongruri Gold Deposit, Gangdese, Tibet[J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(4): 727-744.
- [48] 周云满, 张长青, 王树琼, 等. 滇中小水井金矿床成矿流体地球化学及成因类型探讨[J]. *矿床地质*, 2012, 31(1): 52-64.
- ZHOU Yun-man, ZHANG Chang-qing, WANG Shu-qiong, et al. A Tentative Discussion on Ore-forming Fluid Geochemistry and Genetic Type of Xiaoshuijing Gold Deposit in Central Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(1): 52-64.
- [49] 秦臻, 戴雪灵, 邓湘伟. 东秦岭秋树湾铜钼矿流体包裹体和稳定同位素特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2012, 31(2): 323-336.
- QIN Zhen, DAI Xue-ling, DENG Xiang-wei. Fluid Inclusions and Stable Isotopes of Qiushuwan Copper-molybdenum Deposit in East Qinling Orogenic Belt and Their Geological Implications[J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(2): 323-336.
- [50] LEE C T A, LUFFI P, CHIN E J. Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-mantle Differentiation[J]. *Science*, 2012, 336: 64-68.
- [51] 李德东, 王玉往, 王京彬, 等. 小岩体型铜镍硫化物(铂族)矿床成矿地质体研究进展[J]. *地球科学与环境学报*, 2014, 36(1): 32-47.

- LI De-dong, WANG Yu-wang, WANG Jing-bin, et al. Review on Metallogenic Geological Bodies of the Small-intrusion-hosted Ni-Cu (-PGE) Sulfide Deposits [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2014, 36 (1): 32-47.
- [52] 段俊, 钱壮志, 黄喜峰, 等. 青海德尔尼铜(钴)矿床矿石矿物特征及其地质意义[J]. 地球科学与环境学报, 2014, 36(1): 201-209.
- DUAN Jun, QIAN Zhuang-zhi, HUANG Xi-feng, et al. Characteristics of Ore Minerals of De'erni Cu(Co) Deposit in Qinghai and Their Geological Significance [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2014, 36 (1): 201-209.
- [53] 焦建刚, 刘欢, 段俊, 等. 金川铜镍硫化物矿床 Hf 同位素地球化学特征与岩浆源区[J]. 地球科学与环境学报, 2014, 36(1): 58-67.
- JIAO Jian-gang, LIU Huan, DUAN Jun, et al. Hf Isotope Geochemical Characteristics and Magma Sources in Jinchuan Cu-Ni Sulfide Deposit [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2014, 36(1): 58-67.
- [54] 张作衡, 毛景文, 王志良, 等. 新疆西天山达巴特铜矿床地质特征和成矿时代研究[J]. 地质论评, 2006, 52 (5): 683-689.
- ZHANG Zuo-heng, MAO Jing-wen, WANG Zhi-liang, et al. Geology and Metallogenetic Epoch of the Dabate Porphyry Copper Deposit in West Tianshan Mountains, Xinjiang [J]. Geological Review, 2006, 52 (5): 683-689.
- [55] 王玉水. 新疆温泉县北达巴特斑岩铜钼矿地质特征及成因初探[J]. 矿床与地质, 2008, 22(1): 10-14.
- WANG Yu-shui. Geological Characteristics and Genesis Discussion of the Beidabate Porphyry Cu-Mo Deposit in Wenquan County, Xinjiang [J]. Mineral Resources and Geology, 2008, 22(1): 10-14.
- [56] 张作衡, 王志良, 陈伟十, 等. 西天山达巴特斑岩型铜矿床流体地球化学特征和成矿作用[J]. 岩石学报, 2009, 25(6): 1310-1318.
- ZHANG Zuo-heng, WANG Zhi-liang, CHEN Wei-shi, et al. Mineralization and Fluid Geochemistry of Dabate Porphyry Copper Deposit, Western Tianshan in Xinjiang [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(6): 1310-1318.
- [57] 尹意求, 陈维民, 王见唯, 等. 新疆温泉县北达巴特斑岩铜钼矿的蚀变带划分[J]. 新疆地质, 2005, 23(4): 359-363.
- YIN Yi-qiu, CHEN Wei-min, WANG Jian-wei, et al. Classification of Alteration Zones at the Beidabate Porphyry Copper-molybdenum Deposit in Wenquan County, Xinjiang [J]. Xinjiang Geology, 2005, 23(4): 359-363.
- [58] 黄兰椿, 蒋少涌. 江西大湖塘钨矿床似斑状白云母花岗闪长岩 U-Pb 年代学、地球化学及成因研究[J]. 岩石学报, 2012, 28(12): 3887-3900.
- HUANG Lan-chun, JIANG Shao-yong. Zircon U-Pb Geochronology, Geochemistry and Petrogenesis of the Porphyric-like Muscovite Granite in the Dahutang Tungsten Deposit, Jiangxi Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(12): 3887-3900.
- [59] 何细荣, 陈国华, 刘建光, 等. 江西景德镇朱溪地区铜钨多金属矿找矿方向[J]. 中国钨业, 2011, 26(1): 9-14.
- HE Xi-rong, CHEN Guo-hua, LIU Jian-guang, et al. On the Copper-tungsten Prospecting Orientation in Zhuxi Area of Jingdezhen, Jiangxi Province [J]. China Tungsten Industry, 2011, 26(1): 9-14.
- [60] 陈国华, 万浩章, 舒良树, 等. 江西景德镇朱溪铜钨多金属矿床地质特征与控矿条件分析[J]. 岩石学报, 2012, 28(12): 3901-3914.
- CHEN Guo-hua, WAN Hao-zhang, SHU Liang-shu, et al. An Analysis on Ore-controlling Conditions and Geological Features of the Cu-W Polymetallic Ore Deposit in the Zhuxi Area of Jingdezhen, Jiangxi Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(12): 3901-3914.
- [61] WILLIAMS P J, BARTON M D, JOHNSON D A, et al. Iron Oxide Copper-gold Deposits: Geology, Space-time Distribution, and Possible Modes of Origin [J]. Economic Geology, 2005, 100(S): 371-405.
- [62] CORRIVEAU L. Iron Oxide Copper-gold ( $\pm$  Ag  $\pm$  Nb  $\pm$  P  $\pm$  REE  $\pm$  U) Deposits: A Canadian perspective [C] // GOODFELLOW W D. Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces and Exploration Methods. St. John's: Geological Association of Canada, 2007: 307-328.
- [63] GROVES D I, BIERLEIN F P, MEINERT L D, et al. Iron Oxide Copper-gold (IOCG) Deposits Through Earth History: Implications for Origin, Lithospheric Setting, and Distinction from Other Epigenetic Iron Oxide Deposits [J]. Economic Geology, 2010, 105(3): 641-654.
- [64] BARTON M D, JOHNSON D A. Alternative Brine Sources for Fe-oxide (-Cu-Au) Systems: Implications for Hydrothermal Alteration and Metals [C] // PORTER T M. Hydrothermal Iron Oxide, Copper-gold and Related Deposits: A Global Perspective. Adelaide: Australian Mineral Foundation, 2002: 43-60.