俯冲带斑岩铜矿系统成矿机理与主要挑战

陈华勇^{*†}, 吴超[†]

中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

* 通讯作者, E-mail: huayongchen@gig.ac.cn

† 共同第一作者

收稿日期: 2019-06-10; 收修改稿日期: 2020-02-05; 接受日期: 2020-02-24; 网络版发表日期: 2020-03-31

摘要 斑岩型铜(钼-金)矿床作为一种典型岩浆热液成矿系统, 是板块俯冲带之上最具代表性的成矿类型, 具有极其重要的经济价值, 长期以来是学术界和工业界的重点关注对象. 已有研究揭示了大型斑岩矿床一般起源于俯冲作用诱发地幔楔部分熔融而形成的初始弧岩浆, 在经历一系列复杂的演化之后, 最终上升至近地表(3~5km)成矿. 这其中涵盖了下列步骤: (1) 俯冲板片的脱水或部分熔融并交代地幔楔诱发橄榄岩部分熔融; (2) 地幔岩浆上升至下地壳底部并经历熔融-同化-滞留和均一(MASH)以及初期分离结晶; (3) 初始母岩浆自下地壳底部上升至中上地壳底部形成岩浆房; (4) 岩株或岩枝的最终就位与挥发分出溶; (5) 成矿流体汇集和金属沉淀等众多关键地质过程. 虽然对这些过程的研究已经产生了丰富的成果, 极大促进和加强了对不同构造背景之下斑岩型铜矿形成机制的认识, 但斑岩成矿机理研究目前仍存在较多问题亟待解决, 如不同构造动力学背景对成矿岩浆地球化学特征的控制、岩浆弧演化的长期性与成矿作用瞬时性的不协调、成矿物质来源、岩浆源区和演化过程金属预富集作用对成矿的贡献、Cu和Au在预富集过程中的解耦机制等. 这些尚未解决的科学问题对斑岩成矿机理的进一步研究提出了挑战, 而解决这些问题也必将深化对俯冲板块边缘成矿作用的认知.

关键词 俯冲带, 斑岩铜矿, 成矿机制

1 引言

斑岩铜矿具有重要的经济价值, 近百年来供应了全球近3/4的铜、1/2的钼和1/5金元素需求量, 以及大量的银、锌、锡和钨等金属(Sillitoe, 2010; Sun等, 2015). 斑岩铜矿系统主要包括斑岩铜钼矿床和斑岩铜金矿床两大系列, 是一种典型的岩浆热液矿床类型(Sillitoe, 1997; 侯增谦等, 2004; 侯增谦和杨志明, 2009; Sillitoe, 2010). 斑岩型铜矿床多与中酸性、具斑状结构的浅成侵入体有时空和成因上的联系(翟裕生

等, 2011), 兼具储量大、埋藏浅和易开采等特点, 一直是工业界重点关注的矿床类型. 因此, 斑岩铜矿的成因机理及其背景一直是矿床学研究的前沿和热点领域.

目前斑岩铜矿的成矿机理研究包括: (1) 俯冲洋壳经地幔楔到下地壳底部的成矿岩浆起源; (2) 从下地壳底部到中上地壳岩浆房的岩浆演化; (3) 上地壳岩体侵位出溶分异出流体相的岩浆热液过程; (4) 成矿流体形成、运移与成矿金属沉淀等关键过程(Mungall, 2002; Richards, 2003; Candela和Piccoli, 2005; Sillitoe, 2010; Wilkinson, 2013; Blundy等, 2015; Sun

中文引用格式: 陈华勇, 吴超. 2020. 俯冲带斑岩铜矿系统成矿机理与主要挑战. 中国科学: 地球科学, 50: 865–886, doi: 10.1360/SSTe-2019-0130

英文引用格式: Chen H, Wu C. 2020. Metallogenesis and major challenges of porphyry copper systems above subduction zones. Science China Earth Sciences, 63: 899–918, <https://doi.org/10.1007/s11430-019-9595-8>

等, 2015; Zhang和Audétat, 2017). 前人已经在上述四个方面取得了丰富的研究成果并积累了深入的认识. 在此基础上, 本文系统梳理和总结斑岩铜矿从深部岩浆起源到浅部热液成矿过程的机理认识, 发现和明确仍待解决的关键科学问题和斑岩铜矿未来研究方向, 以期进一步深化和完善俯冲边缘斑岩铜矿的成矿理论模型.

2 俯冲带斑岩铜矿系统成矿机理研究概况与进展

2.1 板片俯冲与地幔楔部分熔融

全球大型斑岩铜矿床多分布于岛弧和大陆边缘等俯冲边界. 成矿母岩浆与俯冲作用密切相关, 尤其是与板片部分熔融形成的熔体, 或俯冲板片脱水触发地幔部分熔融形成的产物有成因联系(Mungall, 2002; Richards, 2003; Cooke等, 2005; Sillitoe, 2010; Sun等, 2011; Sillitoe, 2018; 图1). 传统弧岩浆形成模型认为, 板片在俯冲100km深度时(即蓝片岩相和榴辉岩相过渡带)发生脱水作用, 这一过程中易溶于水的大离子亲石元素(LILE: Rb、K、Cs和Ba等)加入到软流圈地幔楔, 而高场强元素(HFSE)则保留在俯冲板片的金红石相中, 软流圈地幔橄榄岩随后发生部分熔融形成原始岛弧岩浆(Tatsumi等, 1986; Davidson, 1996). 此外, 大量研究发现弧岩浆(特别是与斑岩铜矿密切相关的)也可能源自俯冲板片(包含上覆沉积物)直接部分熔融, 常出现于高浮力、较热的年轻(<25Ma)板片中, 以形成埃达克质岩为典型特征, 产物多具有Nb、Ta和Ti等高场强元素的负异常和高Sr/Y比值(Defant和Drummond, 1990). 值得指出的是, 年轻洋壳部分熔融并非形成埃达克质岩石的唯一机制, 大量研究表明南美中安第斯地区的埃达克岩和相关斑岩铜矿源自加厚下地壳的部分熔融(Kay和Mpodozis, 2001; Bissig等, 2003; Kay等, 2005; Sillitoe和Perelló, 2005). 俯冲板片脱水和熔融这两种机制近似反映了洋壳随着俯冲深度的行为变化. 在浅部, 俯冲洋壳及沉积物脱水作用占主导; 随着深度增加, 洋壳经历榴辉岩相变质并发生熔融作用(Wilkinson, 2013). 洋壳及沉积物在浅部(<90km)的脱水流体主要进入岛弧前缘, 只有俯冲带深部的洋壳大量脱水及熔融, 才会形成岛弧主体和弧后岩浆活动(Marschall和Schumacher, 2012; 郑永飞等, 2016). 脱水

和熔融两种机制并非截然对立, 研究发现板片产生的硅酸盐熔体相和脱水形成的流体相之间存在一种超临界流体的过渡态(>180km), 兼具富水流体相和富水熔体相的特征. 这一理论解释了在金刚石和地幔包体中硅酸盐相和气相包裹体共存的现象(Schiano和Clocchiatti, 1994; Kessel等, 2005), 以及一些岛弧玄武岩中出现的Nd/Ta比值显著波动(Chen等, 2018), 这种超临界流体也可能会萃取地幔楔中的Cu和Au, 使其加入到岛弧岩浆中形成斑岩铜矿(Mungall, 2002).

俯冲带中洋壳脱水是比板片熔融更普遍的地质过程(Pearce等, 2005). 俯冲板片中蛇纹石和水镁石脱水产生的流体进入上覆软流圈地幔楔并交代地幔橄榄岩(Grove等, 2002; Hattori和Guillot, 2003), 生成角闪石和云母等矿物相, 从而降低地幔固相线温度, 使之发生部分熔融(Tatsumi等, 1986). 在软流圈地幔部分熔融过程中, 如果出现了金红石相残留, 那么将主要生成亏损高场强元素、富集大离子亲石元素和水的高铝玄武质熔体($Al_2O_3 > 16\text{wt.}\%$), 从而继承了被俯冲流体交代的软流圈地幔特征(Richards, 2003; Candela和Piccoli, 2005). 在洋壳俯冲过程中板片脱水流体的成分会随深度加大而变化. 研究认为, 当洋壳俯冲至数公里深度时, 海水中的Cl、S和B等元素通过强烈的热液蚀变加入到洋壳蛇纹石中暂存(Kerrick和Connolly, 2001; Pagé等, 2018), 进而在洋壳脱水反应早期形成富含Cl等挥发分的流体(Kent等, 2002). 然而, 随着脱水深度的增加, 脱水流体的盐度在达到峰值后逐渐降低. 比如中美洲火山弧橄榄石中熔体包裹体的Cl/H₂O比值从火山前缘到弧后呈现出先升至最高后逐步降低的现象(Walker等, 2003; Candela和Piccoli, 2005). 此外, 类似的分析还发现B/La、As/Ce、Pb/Ce和Sb/Ce比值从火山前缘向弧后盆地急剧减小, 暗示Pb、As、Sb和B等亲石元素与流体中阴离子(HS⁻和Cl⁻等)络合而发生迁移. 控制上述流体活动性元素空间分布变化的关键因素在于俯冲带递进变质和升温作用, 即板片携带的元素在俯冲过程中逐步释放和耗散(Leeman, 2001). 尽管模拟研究认为板片流体加入地幔过程伴随着pH剧烈波动从而提高金属的溶解度、促进金属的迁移(Galvez等, 2016), 但是火山弧的W/Th、Sn/Sm和Mo/Ce比值以及Cu、Zn浓度未见系统性变化, 表明Cu、Zn、W、Sn和Mo等元素未随脱水流体发生早期的迁移富集(Noll等, 1996). 流体与熔体两种交代形式均可以在地幔楔

图1 俯冲带斑岩型矿床成矿模式图

据Wilkinson(2013)修改

形成金云母、角闪石等含水矿物和单斜辉石和磷灰石等矿物, 区别在于流体交代引入较多易溶于水的大离子亲石元素(Wilkinson, 2013), 而熔体交代则会使地幔相对富集高场强元素等不相容元素(Bodinier等, 2004). 研究认为洋壳部分熔融产生的熔体将Be和Th迁移至地幔外, 而将大量的 Fe^{3+} 和轻稀土元素输入地幔(Kessel等, 2005).

板片俯冲过程对地幔楔氧逸度的影响有两种观点: 一种认为俯冲板片的流体或熔体将 CO_2 、 H_2O 和 Fe^{3+} 等氧化组分加入地幔, 从而提高了被交代地幔的氧化性(Mungall, 2002; Kelley和Cottrell, 2009). 高氧逸度下地幔楔部分熔融产物以富水的高铝玄武岩为代表, 其中的硫元素主要以硫酸盐的形态存在, 使得铜和金等亲硫元素能随岩浆演化富集于岩浆熔体相(Richards, 2003). 正常地幔需要25wt.%的部分熔融才可以萃取出全部的硫化物相, 但若地幔经过俯冲板片挥发分的水解和氧化过程, 可能只需6wt.%的地幔部分熔

融即可萃取全部硫化物(Jugo, 2009). 而且, Fe^{3+} 在熔体中的溶解度是流体的400倍, 因此熔体的加入相较于流体能更加显著提高地幔的氧逸度, 增加地幔中硫化物的溶解度从而有利于斑岩成矿(Mungall, 2002). 另一种观点则提出, 岛弧原始地幔并未因为俯冲改造而更加氧化(Dauphas等, 2009; Jenner等, 2010). 这些研究发现, Cu作为对于原岩氧化还原环境敏感的元素, 在原始的弧岩浆含量(50~90ppm)和洋中脊玄武岩中(60~70ppm)几乎一致(1ppm=1 $\mu\text{g/g}$), 暗示两种地幔源区的氧逸度接近($\Delta\text{FMQ}=-1\sim 0$; Lee等, 2012). 弧岩浆的高氧逸度则可能是由于地壳范围内岩浆作用(比如MASH过程)导致的(Lee等, 2012).

以上板片俯冲和地幔楔部分熔融这一过程可以用俯冲、脱水或熔融、反应、储存和加热模型总结概括如下(郑永飞等, 2015). (1) 俯冲: 洋壳及上覆沉积物俯冲到岩石圈之下的地幔. (2) 脱水或熔融: 大洋地壳在弧下地幔深度的榴辉岩化过程中受上覆地幔楔加热,

发生显著变质脱水甚至熔融, 形成富集LILE、LREE和Pb、亏损HFSE和HREE的富水流体, 而当俯冲洋壳在深部发生部分熔融, 其中的金红石相分解而石榴石相稳定, 形成相对富集LILE和LREE、不亏损甚至局部富集HFSE、亏损HREE和Pb的长英质熔体. (3) 反应: 在大洋俯冲隧道中, 流体或长英质熔体与上覆地幔楔橄榄岩发生化学反应, 局部形成具有富集地球化学特征的地幔源区. (4) 储存: 上述被交代地幔岩石形成之后可能并不立即发生部分熔融, 而是在地幔楔中储存一段时间, 时间跨度从几年到上亿年不等. (5) 加热: 地幔楔受到对流加热, 引起上述被交代地幔岩部分熔融, 产生碱性到钙碱性玄武岩质熔体进一步上升演化.

2.2 下地壳的壳幔岩浆混合作用

地幔部分熔融产生的原始玄武质弧岩浆除在一些不成熟的、较薄的岛弧环境下以拉斑质火山喷发形式排放外, 一般都难以直接上升至地表, 而是由岩浆在地幔中的浮力效应上升底侵至加厚下地壳的底部, 又因周围岩石的低密度而在下地壳底部高热区(Hot Zone)滞留并发生一系列复杂的壳幔相互作用(DePaolo, 1981; Hildreth和Moorbath, 1988), 包括熔融、同化、

贮存和均一化(Melting Assimilation Storage and Homogenization, MASH; 图2). 在热区内地幔岩浆侵位及结晶释放热量诱发下地壳发生部分熔融, 地幔岩浆同化地壳熔体并经历贮存和均一化形成了安山质-英安质、低密度、中性或酸性的岩浆熔体(DePaolo, 1981; Hildreth和Moorbath, 1988; Schilling和Partzsch, 2001; Annen等, 2005). 这种熔体作为浅部斑岩在下地壳的母岩浆, 会在进一步上升过程中因同化混染围岩和分离结晶作用(AFC)改变成分(Hildreth和Moorbath, 1988; Annen等, 2005), 但这并未改变MASH过程形成的重要化学特征, 比如高Sr含量、高LREE/HREE比值、高HFSE以及富集的Sr-Nd同位素特征等(Hildreth和Moorbath, 1988).

下地壳MASH带在演化过程中伴随有富水地幔玄武岩的周期性注入, 从而积累丰富的挥发分和较高含量的金属(Wilkinson, 2013). 原始弧岩浆熔体(高铝玄武岩)水含量范围是1.2~2.5wt.%(Sobolev和Chaussidon, 1996), 而中性岩浆中角闪石相稳定域需要满足高水含量和低温条件(Müntener等, 2001), 显然原始弧岩浆水含量无法支持角闪石相的稳定存在, 落于斜长石相的稳定域(图3), 因此形成不具埃达克质特征的普通岛弧

图2 下地壳MASH带演化示意图

据Richards(2003)修改

图3 不同含水量(5、7和10wt.%)中性岩浆熔体在地壳温度-压力条件下的结晶矿物相图
据Annen等(2005)修改

岩浆。然而当弧岩浆中水含量积累到大于10wt.%时,即进入角闪石的稳定相和斜长石的分解域,导致斜长石结晶被抑制,而角闪石大量结晶(图3)。由于La在角闪石和熔体之间的分配系数低于Yb, Sr在斜长石和熔体之间分配系数较大,因此形成与埃达克质岩浆类似的地球化学特征,即高Sr/Y、La/Yb比值、高Sr($\geq 400\text{ppm}$)、低Y($\leq 18\text{ppm}$)和Yb($\leq 1.9\text{ppm}$)含量等特征(Kay, 1978; Defant和Drummond, 1990; Castillo等, 1999)。

下地壳MASH带内熔体高的水含量还会促进橄榄石、辉石和尖晶石等较重的基性矿物大量结晶,在下地壳的底部形成一层超镁铁质的堆晶层,这种化学成分不连续面可能形成了地震波速不连续的莫霍面(Hildreth, 1981; Richards, 2003; Ducea等, 2015)。有研究估算,含有50wt.%角闪石的中下地壳堆晶层如“海绵”一般,可以贮存弧岩浆20wt.%的水含量(Davidson等, 2007)。不断有研究发现,下地壳堆晶体中出现了含Fe-Ni硫化物熔体或结晶相(Jagoutz等, 2007; Hou等, 2017)。这种因高密度而被捕获的硫化物液滴通常具有较高的Au、Cu含量以及Au/Cu比值,因而被视为岛弧演化成熟期的富金斑岩系统(Davidson等, 2007)以及俯冲后背景下富碱性岩浆活动形成的斑岩型铜-金矿

和浅成低温型金矿床的金属来源(Richards, 2009; Hou等, 2017)。

2.3 岩浆在地壳内的运移和上地壳岩浆房形成与演化

斑岩成矿母岩浆在下地壳MASH区形成后将上升至上地壳底部岩浆房就位,该过程中经历进一步的演化作用(Petford等, 2000; Richards, 2003; Seedorff等, 2005)。一般认为岩浆在深部中、下地壳韧性的围岩条件下藉由浮力以底辟或顶蚀作用缓慢上升,跨越中地壳的脆韧性转换界面后在脆性围岩中多以岩墙的形式沿先存断裂、通道上升(Petford等, 1993; Weinberg和Podladchikov, 1994)。部分研究认为,延伸至下地壳深度的大断裂是岩浆上升的重要通道(Glazner, 1991),有利于岩墙形成。而地球物理的观测揭示安第斯带陆缘弧内存在着网脉状裂隙沟通的岩浆通道,暗示MASH带产生的富水、低黏度的安山质-英安质岩浆倾向于沿俯冲走滑作用形成的垂向张性断裂这一有利的上升通道以岩墙形式上升(Glazner, 1991; Schilling和Partzsch, 2001)。一般挤压的构造背景会导致地壳加厚,从而有利于下地壳内MASH过程的发生,但是过强挤压应力会关闭断裂通道而不利于岩浆随后在中、上地壳的上升(Richards, 2003);另一方面,单一伸展背景会导致基性岩浆直接沿裂隙上升至地表,形成基性火山喷发,不利于成矿(Luhr, 1997)。因此,俯冲带经历长期挤压后的应力松弛,或挤压向伸展拉张的转换可能最有利于下地壳MASH带成矿母岩浆的形成和上升就位(Richards, 2003)。

初始的中酸性岩浆一般不会直接上升至地表,而是到达上地壳的中性浮力界面处经历分离结晶、注入补充以及流体(熔体)出溶等过程,逐渐积累形成岩浆房,而岩浆房的体积将决定最终形成矿床的规模(Richards, 2003; Candela和Piccoli, 2005; Sillitoe, 2010)。形成大型矿床需要从大规模的上地壳岩浆房中获取成矿物质补给,例如,地球物理观测模拟发现Bingham矿床下5~15km深度存在近2000km³规模的岩浆房(Steinberger等, 2013)。上地壳岩浆房是一个开放系统(图4),可以从底部获得岩浆补给,再以岩枝、岩株和岩墙等侵入式岩浆活动出现,或是火山喷发的形式排放(Candela和Piccoli, 2005)。其中侵入式岩浆活动取决于岩浆房内补充速率、上地壳的应变速率和岩浆的密度、黏度等物理性质(Petford等, 2000)。目前多认为当新岩浆

流从底部脉冲式注入岩浆房时, 减压作用使其分异出流体相形成包含气泡的岩浆熔体, 随后因密度低而上升至岩浆房顶部, 在顶部因压力下降使富挥发分气泡脱离熔体, 导致较重的熔体相在不断上涌的新岩浆流挤压下向旁侧和底部对流, 最终形成包含不同岩相带的岩基(Shinohara等, 1995; Lowenstern, 2001; Candela和Piccoli, 2005).

岩浆房中的对流作用将成矿物质源源不断地汲取到岩浆房的顶部, 期间大量挥发分的出溶对于岩浆中富集成矿物质具有重要意义(Shinohara等, 1995; Candela和Piccoli, 2005). 这种去气作用大量出现在岩浆从底部注入岩浆房时刻, 其中挥发分最初富集 CO_2 和 SO_2 , 继续上升过程由于压力降低而转变为富集 H_2O (Lowenstern, 2001; Annen等, 2005), 于是熔体中Au和Cu等成矿元素倾向于与挥发相中S元素结合成络合物形式迁移(Pokrovski等, 2008). 当这些挥发分被岩浆房顶部的大型断裂引入浅部地表时, 可能于斑岩矿床就位之前在围岩中预富集成矿元素, 甚至形成中温型或者浅成低温型热液金矿(Chiaradia等, 2012); 还可能与地下水混合, 形成空间上与斑岩和浅成低温系统密切相关的酸化蚀变(Wilkinson, 2013). 除去气作用之外, 岩浆房中硫化物的饱和对于斑岩成矿也有着重要影响, 岩浆中硫化物的饱和体现在较低温度下会结晶出硫化物晶体, 在较高温度下则会产生不混溶的硫化物熔体相(Wilkinson, 2013), 而且二者对岩浆熔体中Fe和Au的富集较

Cu、Pb、Zn和Ag更加显著(Peach等, 1990).

目前关于硫化物饱和的诱发机制尚无定论, 除磁铁矿的结晶或者同化还原性的地壳物质可能导致岩浆具有还原性而引起硫化物沉淀之外(Ishihara和Matsuhisa, 1999; Jenner等, 2010; Smith等, 2012; Sun等, 2015), 岩浆混合是另一种普遍接受的观点(Keith等, 1997; Halter等, 2005; Wilkinson, 2013; Large等, 2018). 根据上地壳岩浆房演化模型, 岩浆房活动时限从十万年延续到五百万年不等(Petford等, 2000; Schoene等, 2012), 期间存在镁铁质岩浆批次注入的现象(Glazner等, 2004). 这种脉动式的岩浆注入不仅可能诱发岩浆房顶部的斑岩体侵位和地表的火山喷发(Sparks和Marshall, 1986), 而且会使其与岩浆房内英安质岩浆混合产生的安山质岩浆中的硫元素过饱和(O'Neill和Mavrogenes, 2002; Halter等, 2005), 从而在局部形成独立硫化物相. 值得指出的是, 除了直接混合之外, 镁铁质岩浆还可能间接地通过挥发分注入岩浆房的形式(图5), 改造岩浆房内先期结晶的矿物结构(Blundy等, 2015). 例如, 阿根廷Alumbrera富Au斑岩铜矿床中具有暗色CL环带的锆石表明其源于基性岩浆灌入岩浆房, 释放的挥发分使正在生长的锆石产生不平衡结晶(Buret等, 2016), 而这种由基性岩浆补充带来的高温、富 CO_2 、贫 H_2O 的挥发分还能溶蚀岩浆房内早期(在较低温度下)形成的、酸性岩浆中结晶的石英(Wark等, 2007).

图4 上地壳岩浆房演化示意图

据Sillitoe(2010)修改

图5 镁铁质组分加入上地壳岩浆房示意图
据Blundy等(2015)修改

2.4 成矿斑岩体就位与挥发分出溶

岩浆从上地壳底部的岩浆房以岩株或岩枝上升就位位于上地壳中上部, 形成各种成矿相关的斑岩体. 成矿岩体从5~15km深的岩浆房顶部快速上升到3~5km深度, 在就位过程中因快速减压作用形成隐晶质的基质, 这种基质与较深部位结晶的斑晶构成典型的斑状结构 (Candela和Piccoli, 2005; Sillitoe, 2010). 尽管容矿岩体在平面空间上可能延伸数公里, 但是致矿斑岩展布规模有限(常小于1km), 而且矿区同一矿化期斑岩体可能包含多种岩相(Sillitoe, 2010). 值得指出的是, 矿床的规模和致矿岩体的大小以及岩浆持续时间长短都没有必然联系(Sillitoe, 2010). 当岩株甚至下伏的岩浆房内压大于围岩提供的总压力时, 发生挥发分出溶, 又称为“初次沸腾”(Robb, 2009). 内外压力失衡的诱发原因可能包括上部火山机构的垮塌(Sillitoe, 1994)、大地震 (Davis等, 2007)、快速的抬升与围岩剥蚀(Sillitoe, 1994)、脆韧性压力转换界面(Fournier, 1999; Ingebritsen, 2012; Weis等, 2012)和基性岩浆补充(Caricchi等, 2014)等假说. 这种斑岩体侵位早期的压力快速释放还能形成角砾岩筒, 尤其当成矿物质未随着爆发作用散失到地表时, 可在岩筒内产生矿化, 例如世界最大的斑岩铜矿El Teniente矿床矿化赋存在包含黑云母、硬石膏和电气石的岩浆热液角砾岩筒中(Candela和Piccoli, 2005).

“初次沸腾”过程中出溶的挥发分对于热液成矿过程至关重要. 最初产生的流体是单相、低盐度富水流体, 在上升过程中分异为大量的低密度气相和少量的

高盐度卤水相(Rusk等, 2004; Sillitoe, 2010). 早期出溶的单相挥发分具有超临界流体的性质(Candela和Piccoli, 2005), 富含成矿元素. 随后, 由超临界流体分异或者直接由岩浆出溶形成的高盐度卤水相(盐度高达35~70wt.%)倾向富集Fe、Zn、Pb、Mn和Mo等元素, 而低密度的气相更易富集Cu、Au、Ag和S等元素(Heinrich等, 1999; Pokrovski等, 2008). 然而陆续有研究对于成矿物质随气相搬运的观点提出质疑, 一方面Cu等元素会沿着石英晶体C轴扩散至气相包裹体内, 造成气相分析结果偏高(Li等, 2009; Zajacz等, 2009; Seo和Heinrich, 2013); 另一方面人工合成包裹体实验分析发现Cu和Au等在卤水相包裹体中含量高于气相包裹体(Simon等, 2005; Lerchbaumer和Audétat, 2012). 不过实际情况可能更为复杂, 由于卤水相中成矿元素含量虽然高但是液相的总体质量低于气相, 因而成矿物质在两相中相对质量比较难限定. 一般认为主体的Mo元素通过卤水相搬运, 半数的Cu以及主体的Au金属量通过大量的气相搬运(Zajacz等, 2017), 这表明Au倾向于随气相运移形成浅成低温矿化(Heinrich等, 2004).

传统元素在热液流体中迁移行为的研究发现Cu和Au通常以CuCl和AuCl等氯的络合物形式搬运(Holland, 1972; Candela和Holland, 1986), 而Mo在低盐度下以 H_2MoO_4 形式存在, 在高盐度下却以 MoO_2Cl^+ 络合物形式迁移(Yokoi等, 1993; Ulrich和Mavrogenes, 2008). 然而, 也有研究揭示Cu和Au还可能以CuHS和AuHS等硫的络合物形式搬运(Nagaseki和Hayashi, 2008; Pokrovski等, 2008). 进一步地模拟计算发现, Cu在低温条件易于与Cl结合成络合物迁移, 在较高温下(>300℃)随着黄铁矿和磁黄铁矿不稳定分解导致系统S含量升高, 此时Cu则与 HS^- 结合成络合物迁移(Zhong等, 2015). 温度之外, 盐度(Cl/ H_2O)可能是影响金属迁移形式的另一因素, 高Cl/ H_2O 条件下, $D_{\text{fluid/melt}}^{\text{Au}}$ 与Cl/ H_2O 值正相关, 表明Au与Cl结合成络合物形式迁移; 低Cl/ H_2O 条件下, $D_{\text{fluid/melt}}^{\text{Au}}$ 稳定并接近40, 暗示Au可能以AuOH形式迁移(Frank等, 2002; Simon等, 2005).

2.5 热液蚀变与矿化过程

虽然斑岩体一般出露面积较小, 但是斑岩铜矿围绕着矿化中心向外通常发育延伸数公里的热液蚀变带

(图6a). 因此, 准确识别热液蚀变分带也能极大提高斑岩铜矿勘查工作效果(Sillitoe, 1997, 2010). Lowell和Guilbert(1970)最早提出了围绕矿化中心向外延伸的“钟罩”状的蚀变分带, 核部的钾硅酸盐化蚀变带及中部围绕其分布的黄铁绢英岩化带, 再到外围的青磐岩化带和顶部的泥化带. 作为主要含矿带, 钾化带是斑岩铜矿中最早形成的蚀变带, 一般产于岩体顶部, 主要蚀变矿物组合为钾长石、石英、黑云母和磁铁矿等. 与钾硅酸盐化蚀变同时形成的青磐岩化蚀变一般能延伸至距离矿化中心数公里外, 代表性蚀变矿物组合包含绿泥石、绿帘石、方解石、钠长石、阳起石和黄铁矿等, 且空间上远离矿化中心依次发育有阳起石化、绿帘石化和绿泥石化三个亚带(Cooke等, 2014). 绢英岩化蚀变包含绢云母、石英、绿泥石和黄铁矿等矿物组合. 值得注意的是, 不同于早期的斑岩矿床蚀变空间分带模型中认为绢英岩化呈环状分布于钾硅酸盐化带和青磐岩化带之间的模式(Lowell和Guilbert, 1970), 更多研究发现绢英岩化空间上常受构造控制叠加于早期的钾硅酸盐化和青磐岩化蚀变带上(Sillitoe, 2010). 泥化带一般分布在蚀变带的顶部, 发育石英、高岭石、伊利石、叶腊石和明矾石等蚀变矿物组合, 常受构造控制叠加于早期的蚀变带之上, 空间上以石英-叶腊石带与深部的绢英岩化带过渡(Sillitoe, 2010).

形成不同蚀变带的热液流体物化特征也有差异, 钾化阶段最初是高温单相流体, 随着上升而分异出高密度的卤水相和低密度的气相(Rusk等, 2004); 绢英岩化阶段的挥发分是岩浆直接分异出的低温液相(Sillitoe, 2010); 青磐岩化蚀变阶段流体则是由岩浆卤水和侵入体加热的循环地下水混合形成(Cooke等, 2014). 值得注意的是, 泥化蚀变存在两阶段, 早阶段与钾化阶段同期, 源自于钾化阶段分异的低密度气相上升就位于蚀变带顶部; 晚阶段源自于绢英岩化期低温液相成矿流体上升至系统顶部形成(Sillitoe, 2010). 综上, 钾化阶段和同期的泥化蚀变热液全部来自岩浆热液流体, 而青磐岩化蚀变源自岩浆流体和不同比例循环大气降水的混合, 因而尽管和钾化阶段同期, 仍然可能因岩浆热液系统坍塌而随着大气降水“倒灌”侵入先期形成热液蚀变带, 局部叠加于钾化阶段上(Sheppard, 1977; Richards, 2018); 绢英岩化蚀变和同期的泥化蚀变仍然以低温岩浆热液为主(Hedenquist等, 1998), 可能在边缘有大气降水加入(Fekete等, 2016), 不过有研究揭示大气降

水加入并非必要条件(Harris和Golding, 2002).

斑岩型蚀变的热液活动记录除了有空间上的热液蚀变分带之外, 还发育有与之对应的脉体(图6b), 在不同矿床具有一致的共生和穿插关系(Gustafson和Hunt, 1975; Sillitoe, 2010; Richards, 2018). 最早期的脉体包括EDM细脉(矿物组合为石英+钾长石+黑云母+黄铜矿±斑铜矿, 且发育明显蚀变晕)和含有扭曲变形石英的A脉(矿物组合为石英+钾长石+硬石膏+硫化物, 缺失蚀变晕), 以及缺乏石英和硫化物的角闪石脉或者磁铁矿脉(M脉)、早期黑云母(EB脉)或钾长石脉. 这些早期脉体由钾化蚀变的高温流体形成, 通常矿化微弱, 其中EDM脉可能代表了最早出溶的单相挥发分, 而A脉代表气相和液相两相挥发分(Rusk等, 2008). 紧随早期脉体之后的线性、平直的B脉(矿物组合为石英+无水石膏+黄铜矿+辉钼矿, 缺失蚀变晕)一般切割早期脉体, 与钾化蚀变相对低温阶段(450~350℃)的气相和液相挥发分有关(Roedder, 1984), 和浸染状的硫化物一起贡献大多数矿床中主要矿石(Sillitoe, 2010). 晚期的D脉(主体为黄铁矿或者黄铜矿, 含有少量石英和硬石膏, 发育长石分解产生的绢云母蚀变晕)切割A、B脉(Pollard和Taylor, 2002), 形成于绢英岩化低温(350~250℃)环境中, 随着热液系统逐步冷却而叠加于早期蚀变矿物组合之上(Sillitoe, 2010), 可分解钾化阶段的含Cu硫化物并沉淀辉钼矿(Landtwing等, 2005; Richards, 2018).

热液流体中成矿物质的沉淀具有多方面原因, 其中温度降低、压力下降和与围岩的反应等因素都有可能降低成矿物质在流体(液相和气相)中的溶解度(Ulrich和Heinrich, 2002; Landtwing等, 2005; Williams-Jones和Heinrich, 2005; Rusk等, 2008; Sillitoe, 2010). 尽管成矿元素溶解度随着温度降低而下降是一种普遍趋势, 例如, 黄铜矿溶解度在400~250℃温度区间剧烈降低(Crerar和Barnes, 1976), 与斑岩矿床主要热液成矿温度区间一致. 然而考虑到上地壳岩浆房一般能持续活动十万年, 而成矿作用在极短时间内完成(火山喷发中高通量的硫元素在数十年内足够供应斑岩矿床所需要的巨量硫元素), 暗示了仅仅依靠单一岩浆流体的自发热传导冷却无法满足高效率的金属和硫沉淀(Fournier, 1999). 于是有研究提出了大气降水对流混合(Henley和McNabb, 1978; Dilles, 1987)和岩浆蒸汽混合模型(Blundy等, 2015). 原始岩浆来源的高温卤水在循环过

图 6 典型斑岩铜矿系统蚀变分带、矿物组合斑岩(a)和岩浆热液流体演化(b)示意图
据Sillitoe(2010)修改

程中与大气降水混合导致能同时降低温度和盐度, 从而降低成矿元素溶解度(Henley和McNabb, 1978; He-

denquist和Lowenstern, 1994; Fekete等, 2016). 而岩浆蒸汽混合模型认为, 铜的迁移与硫化物沉淀非单一岩

浆系统连续演化结果——中酸性岩浆出溶形成的贫硫、富氯的卤水搬运成矿元素, 随后岩浆房底部的镁铁质岩浆去气形成富 H_2S 蒸汽与搬运金属的卤水相互作用沉淀硫化物(Blundy等, 2015).

硫化物作为斑岩矿床中主要的矿石矿物, 代表了巨量的金属(Fe、Cu、Mo和Au)和硫元素堆积, 例如世界最大的斑岩铜矿El Teniente包含高达1Gt的S、200Mt的Cu、2.5Mt的Mo和2600t的Au(Wilkinson, 2013; Blundy等, 2015; Zhang和Audétat, 2017). 硫化物沉淀需要大量的还原态硫元素, 主要有同源氧化态的硫(SO_2 或 SO_4^{2-})被还原或者额外还原态S元素的加入两类机制(Zhong等, 2015). 同源氧化态硫被还原的可能机制包括磁铁矿的结晶或者与围岩中还原性物质反应, 其中前者与斑岩铜矿中大量磁铁矿的出现相吻合(Sun等, 2015), 后者常被认为与Bingham和Grasberg等大型斑岩Cu-Au矿床形成有关(Wilkinson, 2013). 当成矿金属元素在流体中以 HS^- 络合物的形式迁移时, 金属和S在同一岩浆热液系统中供应充足, 不必要有额外S来源. 金属沉淀可通过 H_2S 减压去气作用或者围岩与 HS^- 反应导致 HS^- 分离致使络合物分解过程实现(Qian等, 2010; Zhong等, 2015).

2.6 洋-洋和洋-陆俯冲下斑岩铜矿构造岩浆成矿作用对比

虽然俯冲带斑岩铜矿形成具有一定的共性(如前所述), 但总体存在岛弧和陆缘弧两种不同的形成环境(Sillitoe, 2018). 岛弧环境指一个大洋板片俯冲到另一个大洋板片之下, 产生大洋弧岩浆活动, 以西南太平洋的群岛为代表(Uyeda和Kanamori, 1979; Harrison等, 2018; Maryono等, 2018), 典型矿床包括菲律宾的Far South East和Atlas铜金矿床、印度尼西亚的Batu Hijau和Tumpanpitu铜金矿床, 以及巴布亚新几内亚的Lihir斑岩浅成低温Au矿床. 陆缘弧指大洋板片俯冲到大陆之下形成大陆弧岩浆活动, 以南美安第斯山脉为代表(Uyeda和Kanamori, 1979), 典型矿床包括阿根廷Bajo de la Alumbrera铜金矿床和智利El Teniente铜钼矿床.

洋洋俯冲带因俯冲角度较陡而产生张性弧, 以广泛发育弧后盆地为代表, 通过在大洋基底上大量堆积玄武质弧火山岩而形成岛弧, 弧前地带明显下沉, 形成较深的海沟; 洋陆俯冲带因板片低角度俯冲产生的

强烈挤压作用而广泛发育海岸山脉以及层状安山岩, 弧前地带隆升同时发育透镜状增生楔(Uyeda和Kanamori, 1979). 根据俯冲带结构, 大洋岩石圈厚度一般是80~120km, 大陆岩石圈的厚度一般大于100km, 因此俯冲的大洋板片在100km的弧下深度就会遇到软流圈地幔(郑永飞等, 2016). 俯冲板片产生的流体或熔体上升过程中依次经过软流圈地幔, 岩石圈地幔, 最终进入上覆岛弧或者陆缘弧地壳. 岛弧环境下的矿化岩体偏闪长质, 而陆缘弧中斑岩偏花岗质, 反映穿过厚陆壳的长英质岩浆经历更充分的结晶分异作用; 岛弧环境的含矿斑岩通常是钙碱性的, 而大陆环境的含矿斑岩多为高钾钙碱性, 部分为钾玄质, 这种规律性反映加厚陆壳对原始岩浆成分产生混染(侯增谦, 2004).

作为典型的岛弧构造背景, 菲律宾吕宋岛的Baguio地区是世界上重要的铜金产区, 其中两类年轻的(3.5Ma)长英质和镁铁质岩体与成矿作用密切(Hollings等, 2011), 长英质岩体为低至中钾质, 并具有埃达克质特征, 受到年轻弧壳的混染, 暗示在浅部地壳岩浆房内发生了堆积、分异作用. 镁铁质岩脉的地球化学和同位素特征与原始幔源熔体相一致, 表明其穿过弧地壳上升时受到了极少的地壳混染(图7). 镁铁质岩墙的形成与黄岩洋脊(Scarborough Ridge)俯冲角度变缓大致同期, 而且黄岩洋脊比俯冲洋壳更年轻, 因此更易熔融. 洋脊熔融产生的熔体一方面形成Baguio地区埃达克质岩石, 另一方面则诱导地幔楔熔融形成原始的镁铁质岩浆. 进一步的矿物学研究揭示了原始镁铁质熔体与长英质熔体在上覆岛弧地壳广泛的岩浆混合作用(Cao等, 2018b), 其中更加富集铜(约600ppm)的原始镁铁质熔体与长英质岩浆混合形成的混合岩浆(约300ppm Cu), 为斑岩铜矿化提供了丰富的成矿物质(Cao等, 2018a; 图7).

智利和阿根廷交界的中安第斯地区陆缘弧发育Los Pelambres、Río Blanco-Los Bronces和El Teniente一系列世界级的斑岩铜矿(Cooke等, 2005). 区域最初(早渐新世到早中新世)为高角度洋壳俯冲, 在Coastal Range和Cordillera块体之间发育Abanico盆地, 期间盆地内发育大量的火山岩; 随后(中-晚中新世)由于Juan Fernández洋脊俯冲和/或弧岩石圈向增生楔方向迁移, 导致板片俯冲角度变缓, 陆缘弧经历强烈挤压变形, 火山活动停止, Abanico弧间盆地闭合, 期间下地壳部分熔融形成少量同构造岩浆岩; 最终(晚中新世到上新

图7 菲律宾Baguio地区斑岩铜矿构造岩浆演化模型

根据Hollings等(2011)和Cao等(2018a)修改

世)持续的大规模挤压作用使陆缘弧地壳逐渐增厚, 地幔岩浆上升进入下地壳的MASH带并进一步形成成矿母岩浆, 最终沿发生强烈变形的Abanico盆地中逆冲断层上升侵位成矿(Mpodozis和Cornejo, 2012; 图8)。

这一地区斑岩矿化与长期活跃(持续活动超过10Ma)的岩浆系统产生的多阶段、含角闪石的中性侵入体密切相关(Perelló等, 2012)。该地区埃达克质特征的富水、氧化岩浆成因机制包括: (1) MASH带岩浆演化至高水含量条件下, 出现角闪石结晶分异而形成埃达克特征(Davidson等, 2007); (2) 下地壳加厚至临界值(45km)而在高压下发生榴辉岩化, 即角闪石相不稳定转化为石榴石, 从而释放水等挥发分(Kay和Mpodozis, 2001)。值得指出的是, 板片平缓俯冲还会导致强烈的陆缘弧前缘侵蚀, 这一过程也可能将水带到地幔岩浆(Stern等, 2010)。因此上述三种机制都会导致岩浆愈加富水, 从而有利于成矿。

通过对比典型岛弧和陆缘弧环境下的斑岩铜矿模型, 早期研究倾向于认为两种构造背景下形成的埃达克岩具有不同的源区(张旗等, 2001; 刘红涛等, 2004), 岛弧背景下的埃达克岩源于俯冲的年轻、热洋壳的部分熔融, 或者是俯冲洋脊撕裂诱发软流圈上涌, 加热洋壳部分熔融形成埃达克岩; 陆缘弧背景下的加厚下地壳部分熔融形成埃达克岩。然而, 根据Sr/Y vs. (La/Yb)_N图解, 环太平洋的埃达克岩主要落于洋壳熔融成因的区域, 与加厚下地壳熔融成因的埃达克岩不同(Ling

等, 2011), 暗示了俯冲洋壳, 尤其是洋脊, 在形成岛弧和陆缘弧环境下埃达克岩的共同贡献。另一方面, 尽管岛弧通常比陆缘弧地壳更薄, 但是成熟岛弧仍发育类似于陆缘弧的下地壳MASH带和堆晶过程。例如有研究认为, 产于菲律宾的弧前埃达克岩源自岛弧洋壳底部(深约30km)的MASH作用(Ribeiro等, 2016)。

3 斑岩铜矿系统关键科学问题与研究方向

以上通过梳理从洋壳俯冲产生成矿母岩浆, 经地幔和下地壳的岩浆演化, 至上地壳的岩浆热液与成矿过程, 初步概括了目前已积累的关于俯冲带斑岩铜矿成矿机理研究进展。然而斑岩型铜矿床作为地壳内一种具有重要经济价值的特殊地质体, 在成矿构造环境、成矿物质来源以及富集过程等研究领域仍然存在诸多尚未解决的关键科学问题, 通过以上研究进展的分析, 可以将这些问题概括为以下3个方面: (1) 斑岩铜矿岩浆演化的构造动力学背景; (2) 巨量的Cu、Au和Mo等成矿物质来源; (3) 岩浆源区和地壳内成矿物质高效预富集过程的机制与过程识别。这些关键科学问题的提出也为斑岩铜矿进一步研究指明了方向, 具体分析如下。

3.1 成矿构造动力学背景

成矿斑岩作为斑岩铜矿赋存的物质载体, 是研究

图8 中安第斯地区斑岩铜矿构造岩浆演化模型

根据Mpodozis和Cornejo(2012)

成矿动力学背景的直接对象,而统计发现大量成矿斑岩在成分上都具有埃达克岩特征(Oyarzun等, 2001; Reich等, 2003; Richards, 2003; Cooke等, 2005; Chiaradia等, 2012; Sun等, 2015). 埃达克岩的洋壳熔融成因打破了传统上认为俯冲板片部分熔融产生的岩浆受到地幔楔和地壳的阻隔难以到达地表的认识,暗示存在沟通岩石圈甚至软流圈地幔的深断裂通道(Defant和Drummond, 1990; Oyarzun等, 2001; Reich等, 2003). 但随着进一步研究发现其他的深部地质过程,包括下地壳(Wang等, 2004)、新生地壳岩石圈部分熔融(Hou等, 2009; Sun等, 2018)或者普通岛弧岩浆的结晶分异作用(Castillo, 2006),它们都有可能形成埃达克质地球化学特征. 实验岩石学研究也揭示了经历榴辉岩相变质的俯冲洋壳在存在石榴子石、无斜长石条件下发生部分

熔融(Defant和Drummond, 1990)并非产生典型埃达克质微量元素地球化学特征的唯一途径,在下地壳MASH带的富水岩浆能直接进入角闪石稳定区和斜长石分解区,从而产生埃达克质微量元素特征(Richards等, 2012). 有研究对比了中国东部洋壳熔融形成的长江中下游埃达克岩(LYRB)和大陆下地壳部分熔融形成的大别山埃达克岩(Liu等, 2010; Ling等, 2011),发现LYRB埃达克岩具有更低的La/Yb(14~49 vs. 21~402)、Th/U(0.3~8 vs. 2.3~51)和Nb/Ta比值(7.5~23 vs. 5~65). 由此可见,埃达克质岩概念已经脱离了洋壳部分熔融的成因约束,成为一种缺乏特定岩石学和矿物学特征制约的地球化学分类.

埃达克质岩的地质成因的多元化不可避免的带来了斑岩成矿构造背景认识的复杂化. 斑岩铜矿既分布

于岛弧, 例如西太平洋地区的Atlas、Grasberg和Batu Hijau Cu-Au矿床(Cooke等, 2005), 以及陆缘弧环境, 例如安第斯地区的El Teniente Cu-Mo和Alumbra Cu-Au矿床(Cannell等, 2005), 又能产出于碰撞造山带中, 如青藏高原的驱龙铜钼矿床(侯增谦和杨志明, 2009). 伴随埃达克质源区从榴辉岩化洋壳转向下地壳或者大陆地壳下岩石圈地幔(subcontinental lithospheric mantle, SCLM; Richards等, 2012; Griffin等, 2013), 下地壳MASH带岩浆源区的富水属性对于斑岩成矿的控制作用愈发凸显. 然而MASH模式最早是用来解释普通弧岩浆形成机制的(Hildreth和Moorbath, 1988), 而且MASH带内岩浆自然演化趋势是逐渐富水, 这难以解释斑岩铜矿在普遍分布的弧岩浆中的偶发性和稀缺性, 以及同一构造背景下常见的成矿和不成矿岩浆活动共存现象. 此外, MASH过程是基于地壳显著加厚的安第斯陆缘弧研究得出, 那么具有较薄地壳的大洋岛弧中MASH过程与陆缘弧有无区别? 是否需要俯冲作用直接提供富含成矿物质的岩浆(源自地幔的富铜基性岩浆或者富铜金的埃达克岩浆)直接补充, 或是岩浆在地壳上升过程中逐渐演化富铜? 如何建立示踪MASH作用随岛弧地壳的增厚而启动, 逐渐增强并最终成矿这种地质过程的地球化学指标?

岩浆弧演化的长期性与成矿作用的瞬时性是斑岩成矿构造动力学背景研究中另一关键问题. 岩浆弧的演化是长期地质事件, 譬如北美西北部的海岸山岩基活动时间从210百万年持续到50百万年(Ducea等, 2015). 在岩浆弧中建立一个沟通下地壳和上地壳的有效岩浆运输通道可能需要长达千万年(Whattam和Stern, 2016), 而在中上地壳形成大型岩基规模的岩浆房需1~100万年(Ardill等, 2018). 精确的地质年代学研究揭示秘鲁的Haquira East斑岩Cu-Mo-Au矿床形成于3.5万年内(Cernuschi等, 2018), 表明斑岩系统热液矿化时间大多短于10万年. 就单独的热液蚀变阶段或脉体形成时代而言, 美国Butte矿床绢英岩化带的脉体形成于100年内而钾化阶段形成时限是900年(Geiger等, 2002). 模拟计算揭示阿根廷Alumbra矿床的钾化阶段脉体蚀变晕生长时限是20年(Cathles和Shannon, 2007), 这表明单期蚀变活动时限是百年尺度.

无论是百年尺度的单期脉体形成还是万年尺度的系统岩浆热液成矿事件, 相对于百万年以上的岩浆房建立和岛弧建造等构造演化事件都是瞬时性事件. 因

此, 成矿作用不太可能是岩浆挥发分连续、缓慢的出溶过程, 因为这种缓慢的、伴随岩浆逐渐冷却结晶释放的热液挥发分逃逸到地表的行为, 是岩浆房在百万年尺度上连续发生的过程(Sparks和Cashman, 2017), 无法与时间轴上偶发的成矿事件相协调. 而且, 这种去气的岩浆热液可能和地下水混合冷却, 形成较弱的青磐岩化蚀变, 罕见显著矿化(Richards, 2018). 另一方面, 岩浆弧的大规模火山喷发活动作为漫长构造背景演化过程中的偶发事件, 可能是大型斑岩铜矿形成的诱发机制. 譬如印尼的Merapi火山在喷发期间排放的蒸汽中金属含量比间歇期排放的火山蒸汽中含量高出数个量级(Nadeau等, 2010), 火山蒸汽与喷发出的硫化物熔体中金属的比值接近, 暗示喷发作用促进岩浆蒸汽分解硫化物, 提取成矿物质从而有利于短期内形成斑岩矿化. 有研究认为, 大于九级的地震及其引发的火山机构垮塌可能是形成“瞬时”斑岩矿化的触发器(Nadeau等, 2010; Richards, 2018). 倘若偶发性事件是触发成矿的必要条件, 无疑将极大改变我们对于斑岩矿床岩浆热液过程的认识. 然而, Merapi火山蒸汽中高金属浓度仅仅出现在爆发当年(Nadeau等, 2010), 持续时间远低于形成斑岩矿床单期蚀变的百年时限和完整岩浆热液事件的万年尺度, 因此我们认为短暂的火山喷发甚至更短的大地震活动能否对于相对长期的斑岩成矿施以显著影响仍有待进一步的探索.

3.2 斑岩铜矿系统物质来源

斑岩铜矿系统成矿物质(包括Cu、Mo和Au等成矿金属, 以及S、Cl和水等挥发分)的最终来源包括三种地质端元: 俯冲洋壳、上部地幔以及地壳. 传统研究普遍认为Cu、Au和铂族元素源自于地幔, Mo和Pb等则来自俯冲板片或者是地壳, S则源于俯冲板片(Seedorff等, 2005). 然而, 基于洋壳(MORB)的平均铜含量(74ppm)高于原始地幔(30ppm)和陆壳(27ppm), 有研究模拟俯冲洋壳、地幔橄榄岩和下地壳在不同氧逸度下的熔融模型, 提出高氧逸度下(FMQ+1.5)洋壳熔体中Cu含量高达400ppm, 超过地幔橄榄岩和下地壳熔体, 暗示洋壳部分熔融产生的埃达克质熔体更具成矿潜力(Sun等, 2015; Zhang等, 2017; 图9). 然而, 俯冲带的Os和O同位素研究揭示俯冲洋壳对于亲铜元素的贡献比例低于10%, 指示Cu和Au可能源自于地幔而非俯冲洋壳的熔体, 即俯冲作用可能仅提供流体萃取、汇

聚地幔中成矿物质, 而非额外加入成矿元素(McInnes等, 1999). 此外, 熔融模拟表明地幔在高氧逸度下, 以低于20%的低程度部分熔融产物中, Cu含量已达到成矿作用所需的含量下限, 尤其地幔3%部分熔融产生Cu含量高达300ppm, 接近洋壳部分熔融产生的埃达克质岩中Cu含量峰值(400ppm), 我们认为这可能暗示地幔低程度部分熔融产生的富K岩浆与斑岩铜矿化的成因联系(Zhang等, 2017).

由于斑岩型铜钼矿床多分布于东太平洋边缘的新生代斑岩中, 而西太平洋基本上没有大型富钼斑岩矿床, 因此有研究提出“大洋缺氧事件”和东、西太平洋边缘不同的俯冲体制造成这种分布现象(Sun等, 2016). “大洋缺氧事件”之前的高氧化异常导致表层水中Mo浓度升高, 从而在“大洋缺氧事件”期间积累的有机质沉淀中富集Mo, 有利于东太平洋陆缘弧背景下的富钼沉积物通过俯冲板片输入地幔楔; 相比之下, 西太平洋岛弧环境中有限的洋盆面积制约了陆源物质输入, 导致沉积物中的钼较少, 加之成矿事件明显晚于最新的“大洋缺氧事件”, 因此较少形成斑岩铜钼矿床. 然而, 鉴于最近的“大洋缺氧事件”出现于56Ma, 那么这种富含Mo的还原性有机沉积物通过部分熔融而加入原始弧岩浆的观点, 难以解释南美新第三纪(主体<35Ma)大量斑岩铜钼矿床的集中出现, 这意味着陆缘弧岩石圈需具有“储存”钼的特殊机制, 方能将多次“大洋缺氧事件”注入的丰富Mo金属保留并在之后集中释放成矿.

硫的来源是斑岩系统成矿物质来源研究的重要问题. 针对印尼Java岛弧的Galunggung高镁玄武岩中镁铁质熔融包裹体分析表明岛弧地幔相对于亏损地幔显著富集硫, 暗示硫在板片脱水过程中大量进入地幔楔(de Hoog等, 2001; Li和Audétat, 2012). 但有研究质疑特定矿物中熔体包裹体的局部成分难以反映地幔楔整体含量, 认为原始的岛弧岩浆(高铝玄武岩)和MORB氧逸度接近, 并未特别富集硫(Lee等, 2012). 另一方面, 岩浆在地壳演化过程中富集硫的机制仍存争议, 第一种观点认为成矿所需的大量硫源自富硫的岩浆直接与成矿岩浆混合, 或者以挥发分形式直接注入上地壳岩浆房(Blundy等, 2015). Bingham斑岩矿床的熔体包裹体分析表明存在富硫的外部岩浆混合(Zhang和Audétat, 2017). 第二种观点提出, 岩浆在地壳中演化时逐渐富集硫, 代表性证据为成矿岩体中普遍出现大量

图9 洋壳、地幔橄榄岩和下地壳在不同氧逸度下部分熔融产物中Cu的含量
根据Zhang等(2017)

岩浆硬石膏(Loucks, 2014; Hutchinson和Dilles, 2019). 由此可见, 俯冲作用是否导致原始弧岩浆中硫的富集, 以及地壳中连续演化的单一岩浆系统能否提供成矿所需的巨量硫等问题仍待解决.

3.3 岩浆源区和演化过程金属富集作用对成矿的贡献

根据汇聚板块边缘地球化学传输和构造岩浆演化过程(Zheng, 2019; Zheng等, 2020), Zheng等(2019b)提出俯冲带之上斑岩成矿作用经历了三个阶段金属富集过程, 第一阶段, 俯冲洋壳变质脱水 and/或 部分熔融作用, 使包括成矿元素在内的不相容元素在流体/熔体中初步富集; 第二阶段, 被流体交代的地幔楔发生部分熔融, 使镁铁质熔体中的成矿元素进一步富集; 第三阶段, 原始弧岩浆在地壳内演化过程中通过分离结晶或部分熔融作用最终富集成矿物质. 但是, 对于成矿元素是否在俯冲地壳衍生的流体中得到预富集以及在地幔楔中的富集部位, 尚未形成统一的认识. 此外, 富水的下地壳角闪石堆晶可能是一种有利的富集源区, 但大陆地壳下岩石圈地幔(SCLM)也是可能的源区(Core等, 2006; Richards, 2009; Griffin等, 2013; Holwell等, 2019).

普通的SCLM常因上部地幔高度部分熔融作用或者地壳深部变质流体的强烈汲取而亏损Au和Cu(Hou等, 2017), 但是第一阶段中俯冲板片衍生的流体或熔体可能改造富集地幔楔或SCLM, 之后的“再活化”作

用能通过低程度的部分熔融“激活”第一阶段预富集的 SCLM, 从而形成与碱性岩相关的成矿作用(Griffin等, 2013). 例如, 美国西部始新世巨型富Au斑岩铜矿、侵入体相关的造山型Au矿床在空间分布上与低速地震波圈定的经历改造富集作用的SCLM重合(Schmandt和Humphreys, 2010). “再活化”作用并不需要大规模岩浆活动, 造山后伸展背景下的局部岩浆活动也能作为“再活化”的关键机制(Griffin等, 2013; Zheng等, 2019b), 譬如Grasberg和Ok Tedi富金斑岩矿床仅通过深大断裂同澳大利亚板块的SCLM相沟通, 而未有同期大规模岩浆弧伴生(Hill等, 2002).

然而, 近年来的研究表明斑岩成矿岩浆可能不需要经历第一阶段、第二阶段的成矿物质预富集作用(Richards, 2003; Audétat, 2015; Hou等, 2015; Zhang和Audétat, 2017; Zheng等, 2019a), 这些研究总结了斑岩矿床岩浆形成及演化过程, 提出其成矿岩浆与普通岛弧岩浆的成因并无显著不同, 指出第三阶段, 即发生在地壳内、较短时间尺度的因素更具有决定意义(Wilkinson, 2013). 解决这一争议的关键在于是否能获得代表地壳深部源区原始物质组成的样品, 譬如与成矿作用有关的下地壳堆晶捕虏体、或者代表上地壳岩浆房硫化物饱和之前原始组分的熔体包裹体. 近年来对于斑岩成矿系统捕虏体和熔体包裹体的研究取得了卓有成效的进展: 针对北衙斑岩Cu-Au矿床的研究表明, 下地壳堆晶中局部Au和Cu含量明显高于普通弧岩浆, 指示富集的下地壳堆晶在后期活化过程中释放成矿物质进入母岩浆. 然而对华北木吉村斑岩铜矿的中下地壳源区角闪岩相捕虏体分析发现, 源区Cu含量与原始弧岩浆平均含量一致, 并无富集现象, 反而在矿区内上地壳辉长苏长岩中观测到硫化物的溶蚀结构, 暗示岩浆在上地壳岩浆房演化阶段开始富集成矿物质(Hou等, 2015).

斑岩成矿岩浆在地壳内演化过程中成矿物质的富集机制, 即第三阶段富集作用包括下地壳堆晶和上地壳底部岩浆房内硫化物分离两种模型. 下地壳堆晶模式中, 富水岩浆堆晶过程中发生局部硫化物饱和, 析出的硫化物被捕获于角闪石等结晶矿物颗粒之间, 从而萃取部分成矿物质在下地壳储存和滞留. 后续的演化过程中, 岩浆弧的地温梯度升高效应(Davidson等, 2007)以及地幔岩浆的灌入(Hou等, 2017), 促进角闪石堆晶加热分解从而获得丰富的挥发份和成矿物质. 有

研究对全球已发表的弧岩浆岩统计发现, 弧岩浆的含铜量与地壳厚度成反比关系(Chiaradia, 2014), 厚地壳(>30km)的岩浆的含铜量低于薄地壳(<20km)的岩浆; 并结合铁、铜含量同步变化提出磁铁矿结晶引起硫化物沉淀, 从而将岩浆中的铜剥离而在地壳底部形成硫化物堆积. 然而该研究一方面忽视了岛弧和陆缘弧随时间的演化, 有可能将弧加厚之前和之后的岩浆岩数据混杂, 无法准确代表地壳加厚事件对于成矿岩浆地球化学成分的影响; 另一方面, 岩浆岩可能经历浅部去气甚至成矿作用萃取, 无法代表原始成分组成. 第二种模型认为, 镁铁质与长英质岩浆的混合导致岩浆房局部硫化物饱和, 而分离出独立的硫化物相(Halter等, 2005). 然而这一过程并不一定会导致岩浆系统成矿元素的贫化, 因为后续的挥发分相可以分解富含成矿元素的硫化物相, 从而形成岩浆热液矿化(Zhang和Audétat, 2017). 有研究由此推断弧岩浆难以形成岩浆铜镍硫化物矿床, 却能孕育丰富的斑岩铜矿的原因在于, 弧岩浆相对于板内岩浆富含挥发分, 能分解镁铁质岩浆中的硫化物相而形成富含成矿元素的岩浆热液(Nadeau等, 2010; Edmonds等, 2018).

上述两种预富集模型同样有助于解释斑岩铜矿化过程中Au和Cu的解耦和富金斑岩铜矿床的形成. 有研究指出, 硫化物相能从岩浆中摄取更多的Au($D^{Au} > D^{Cu}$), 进而在下地壳内被构造岩浆事件“活化”形成富Au母岩浆成矿(Richards, 2009; Griffin等, 2013), 或者在上地壳岩浆房内被挥发分完全分解, 形成了高Au/Cu比值的热液流体进而成矿(Halter等, 2002; Halter等, 2005). 值得注意的是, 在Alumbra矿床的熔体包裹体中, 硫化物相发生不混溶形成富Fe和富Cu两相(Halter等, 2002), 而Au倾向于进入富Fe硫化物相. 另一方面, 尽管上地壳岩浆房中硫化物被认为完全分解进入挥发分相(Halter等, 2002, 2005), 但是在Bingham矿床中, 代表岩浆挥发分成分的流体包裹体中Au/Cu比值高于硫化物熔体包裹体(Zhang和Audétat, 2017), 表明Au和Cu在挥发分相和硫化物熔体相之间分配行为更为复杂. 因此, 我们认为堆晶硫化物的矿物相组成, 以及其在后期热液过程中的活动性是控制Au与Cu分异的关键因素. 显然, Cu和Au在硫化物相之间的分配行为及在热液系统中迁移机制仍待进一步明晰.

硫化物对成矿元素的富集模式不可避免地挑战了岩浆高氧化特征在斑岩成矿过程中的重要性. 传统成

矿模型认为岩浆从下地壳底部形成后, 必须保持高氧化性状态, 以防止硫化物相的饱和析出而导致的成矿元素贫化。然而, 下地壳堆晶相的捕虏体中常见有独立的硫化物(Richards, 2009; Hou等, 2017), 代表上地壳岩浆房组份的熔体包裹体中也出现了液滴状硫化物(Nadeau等, 2010), 暗示低氧逸度的硫化物饱和可能是一种常态。此外, 有观测和模拟计算表明, 挥发分在岩浆中上升过程发生绝热膨胀而更加氧化, 从而与伴生熔体的氧逸度解耦(Oppenheimer等, 2018), 暗示岩浆能产生比熔体氧逸度更高的挥发分相。这种高氧逸度挥发分可能分解堆晶的硫化物, 具有成矿潜力。另一方面, 有别于截然分离的下地壳或者上地壳堆晶模型, 我们认为存在一种连续预富集模型: 在俯冲带MASH区域底部延伸到上地壳的空间岩浆处于一种类似“晶粥”的环境(Magee等, 2018), 不断发生着矿物的结晶和岩浆滞留与上升, 而在岩浆滞留过程可能伴随硫化物的连续预富集。这种极端的预富集模型可能解释大型斑岩铜矿成矿事件往往是岩浆弧演化晚期产物的地质事实, 即晚期岩浆弧内积累了丰富的堆晶硫化物因而更具成矿潜力。总之, 第一和第二阶段的富集作用是否是第三阶段的前提, 即普通弧岩浆与成矿岩浆在原始物质组成上有无差别; 第三阶段预富集过程对Au和Cu分异的影响; 成矿物质在地壳内富集过程的识别与评估; 预富集硫化物的“活化”机制和精细过程等关键问题需在今后的研究中进一步厘清。

4 结束语

综合以上研究进展与问题剖析, 我们将俯冲带斑岩铜矿系统的构造岩浆成矿模型总结如下。

斑岩铜矿的岩浆起源可以追溯到俯冲板片的脱水或者部分熔融, 这一过程伴随着流体或熔体携带大量洋壳物质交代地幔楔, 导致后者部分熔融形成高铝玄武岩岩浆, 代表原始的弧岩浆; 另一方面, 年轻热洋壳熔融或者是俯冲洋脊撕裂诱发软流圈上涌加热洋壳部分熔融形成的埃达克质熔体, 在地幔楔上升过程中与地幔橄榄岩相互作用, 形成具有地幔特征的埃达克质成矿母岩浆。

在成熟岛弧或者是陆缘弧背景下, 地幔部分熔融产生的岩浆底侵至壳幔边界, 在下地壳底部高温区发生一系列复杂的壳幔相互作用(MASH)形成了安山质-

英安质、低密度的熔体。当弧岩浆中水含量积累到进入角闪石的稳定域, 大量结晶的角闪石等基性矿物在下地壳底部形成堆晶层, 并捕获硫化物相作为成矿物质重要来源。无论是角闪石分离结晶、加厚下地壳的榴辉岩化还是岩浆弧前缘的俯冲侵蚀, 都能提高MASH带内岩浆的水含量, 形成埃达克质特征。

俯冲带由挤压向伸展的转换有利于成矿母岩浆的上升。初始的中酸性岩浆一般到达上地壳的中性浮力界面处, 经历分离结晶、注入补充以及流体(熔体)出溶等过程, 逐渐积累形成岩浆房。局部硫化物饱和形成独立硫化物相, 从而更加高效富集成矿元素, 而基性岩浆直接混合或者间接地通过挥发分注入岩浆房, 也能提供丰富的Cu、Au、Mo和S等成矿元素。

岩浆从上地壳底部的岩浆房以岩株或岩枝就位于上地壳中上部, 形成各种成矿相关的斑岩体。在上部火山机构的垮塌、大地震、快速的抬升剥蚀、脆韧性压力界面转换和基性岩浆补充等情况下发生“初次沸腾”。早期出溶的超临界流体富含成矿元素, 随后形成卤水相和气相。一般认为主体的Mo元素通过卤水相搬运, 半数的Cu以及主体的Au则通过更大量的气相搬运。此外, 单相挥发分或者液相卤水从岩浆房中饱和和分异的时机、盐度(Cl/H₂O)和氧逸度等因素是决定后续热液成矿作用的一级控制因素。

斑岩铜矿钾化阶段最初由岩浆直接分异出的高温单相流体形成, 进而上升分异出高密度的卤水相和低密度的气相, 其中部分低密度气相上升至顶部形成同期的泥化蚀变; 绢英岩化蚀变主要由岩浆直接分异出的低温液相形成, 可能在边缘有大气降水加入, 且有部分流体上升至系统顶部形成同期泥化蚀变; 青磐岩化蚀变则是由岩浆卤水和地下水混合形成, 晚期可能局部叠加于钾化带。富含成矿元素的硫化物沉淀则需要大量同源氧化态的硫(SO₂或SO₄²⁻)被还原或者额外还原态硫元素的加入。此外, 还可通过H₂S减压去气作用或者水岩反应致使络合物分解等过程实现。

尽管目前对斑岩矿化机制已取得以上共识, 然而在斑岩铜矿岩浆演化的构造动力学背景、成矿物质来源以及富集过程等研究领域仍然存在诸多未解决的问题, 需要我们在后续的工作中进一步深入。

致谢 感谢郑永飞主编和三位匿名审稿人对本文提出的建设性修改意见。

参考文献

- Castillo P R. 2006. 埃达克岩成因回顾. 科学通报, 51: 617–627
- 侯增谦. 2004. 斑岩Cu-Mo-Au 矿床: 新认识与新进展. 地学前缘, 11: 131–144
- 侯增谦, 高永丰, 孟祥金, 曲晓明, 黄卫. 2004. 西藏冈底斯中新世斑岩铜矿带: 埃达克质斑岩成因与构造控制. 岩石学报, 20: 239–248
- 侯增谦, 杨志明. 2009. 中国大陆环境斑岩型矿床: 基本地质特征, 岩浆热液系统和成矿概念模型. 地质学报, 83: 1779–1817
- 刘红涛, 张旗, 刘建明, 叶杰, 曾庆栋, 于昌明. 2004. 埃达克岩与 Cu-Au 成矿作用: 有待深入研究的岩浆成矿关系. 岩石学报, 2: 205–218
- 张旗, 王焰, 钱青, 杨进辉, 王元龙, 赵太平, 郭光军. 2001. 中国东部燕山期埃达克岩的特征及其构造-成矿意义. 岩石学报, 17: 236–244
- 翟裕生, 姚书振, 蔡克勤. 2011. 矿床学. 第3版. 北京: 地质出版社
- 郑永飞, 陈伊翔, 戴立群, 赵子福. 2015. 发展板块构造理论: 从洋壳俯冲带到碰撞造山带. 中国科学: 地球科学, 45: 711–735
- 郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 张少兵. 2016. 俯冲带中的水迁移. 中国科学: 地球科学, 46: 253–286
- Annen C, Blundy J D, Sparks R S J. 2005. The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones. *J Petrol*, 47: 505–539
- Ardill K, Paterson S, Memeti V. 2018. Spatiotemporal magmatic focusing in upper-mid crustal plutons of the Sierra Nevada arc. *Earth Planet Sci Lett*, 498: 88–100
- Audétat A. 2015. Compositional evolution and formation conditions of magmas and fluids related to porphyry Mo mineralization at Climax, Colorado. *J Petrol*, 56: 1519–1546
- Bissig T, Clark A H, Lee J K W, von Quadt A. 2003. Petrogenetic and metallogenetic responses to Miocene slab flattening: New constraints from the El Indio-Pascua Au-Ag-Cu belt, Chile/Argentina. *Miner Depos*, 38: 844–862
- Blundy J, Mavrogenes J, Tattitch B, Sparks S, Gilmer A. 2015. Generation of porphyry copper deposits by gas-brine reaction in volcanic arcs. *Nat Geosci*, 8: 235–240
- Bodinier J L, Menzies M A, Shimizu N, Frey F A, McPherson E. 2004. Silicate, hydrous and carbonate metasomatism at Lherz, France: Contemporaneous derivatives of silicate melt-harzburgite reaction. *J Petrol*, 45: 299–320
- Buret Y, von Quadt A, Heinrich C, Selby D, Wälle M, Peytcheva I. 2016. From a long-lived upper-crustal magma chamber to rapid porphyry copper emplacement: Reading the geochemistry of zircon crystals at Bajo de la Alumbrera (NW Argentina). *Earth Planet Sci Lett*, 450: 120–131
- Candela P A, Holland H D. 1986. A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems; The origin of porphyry-type ore deposits. *Econ Geol*, 81: 1–19
- Candela P A, Piccoli P M. 2005. Magmatic processes in the development of porphyry-type ore systems. *Econ Geol*, 100: 25–38
- Cannell J, Cooke D R, Walshe J L, Stein H. 2005. Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit. *Econ Geol*, 100: 979–1003
- Cao M J, Evans N J, Hollings P, Cooke D R, McInnes B I A, Qin K Z, Li G M. 2018a. Phenocryst zonation in porphyry-related rocks of the Baguio district, Philippines: Evidence for magmatic and metallogenic processes. *J Petrol*, 59: 825–848
- Cao M J, Hollings P, Cooke D R, Evans N J, McInnes B I A, Qin K Z, Li G M, Sweet G, Baker M. 2018b. Physicochemical processes in the magma chamber under the Black Mountain porphyry Cu-Au deposit, Philippines: Insights from mineral chemistry and implications for mineralization. *Econ Geol*, 113: 63–82
- Caricchi L, Annen C, Blundy J, Simpson G, Pinel V. 2014. Frequency and magnitude of volcanic eruptions controlled by magma injection and buoyancy. *Nat Geosci*, 7: 126–130
- Castillo P R, Janney P E, Solidum R U. 1999. Petrology and geochemistry of Camiguin Island, southern Philippines: Insights to the source of adakites and other lavas in a complex arc setting. *Contrib Mineral Petrol*, 134: 33–51
- Cathles L M, Shannon R. 2007. How potassium silicate alteration suggests the formation of porphyry ore deposits begins with the nearly explosive but barren expulsion of large volumes of magmatic water. *Earth Planet Sci Lett*, 262: 92–108
- Cernuschi F, Dilles J H, Grocke S B, Valley J W, Kitajima K, Tepley Frank J. I. 2018. Rapid formation of porphyry copper deposits evidenced by diffusion of oxygen and titanium in quartz. *Geology*, 46: 611–614
- Chen W, Xiong X L, Wang J T, Xue S, Li L, Liu X C, Ding X, Song M S. 2018. TiO₂ solubility and Nb and Ta partitioning in rutile-silica-rich supercritical fluid systems: Implications for subduction zone processes. *J Geophys Res-Solid Earth*, 123: 4765–4782
- Chiaradia M. 2014. Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness. *Nat Geosci*, 7: 43–46
- Chiaradia M, Ulianov A, Kouzmanov K, Beate B. 2012. Why large porphyry Cu deposits like high Sr/Y magmas? *Sci Rep*, 2: 685
- Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Econ Geol*, 100: 801–818
- Cooke D R, Baker M, Hollings P, Sweet G, Chang Z, Danyushevsky L, Gilbert S, Zhou T, White N C, Gemmell J B. 2014. New advances in detecting the distal geochemical footprints of porphyry systems—Epidote mineral chemistry as a tool for vectoring and fertility

- assessments. *Soc Econ Geol Spec Publ*, 18: 1–27
- Core D P, Kesler S E, Essene E J. 2006. Unusually Cu-rich magmas associated with giant porphyry copper deposits: Evidence from Bingham, Utah. *Geology*, 34: 41–44
- Crerar D A, Barnes H L. 1976. Ore solution chemistry; V, Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200°C to 350°C. *Econ Geol*, 71: 772–794
- Dauphas N, Craddock P R, Asimow P D, Bennett V C, Nutman A P, Ohnenstetter D. 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth Planet Sci Lett*, 288: 255–267
- Davidson J P. 1996. Deciphering mantle and crustal signatures in subduction zone magmatism. *Geophys Monogr*, 96: 251–262
- Davidson J, Turner S, Handley H, MacPherson C, Dosseto A. 2007. Amphibole “sponge” in arc crust? *Geology*, 35: 787
- Davis M, Koenders M A, Petford N. 2007. Vibro-agitation of chambered magma. *J Volcanol Geotherm Res*, 167: 24–36
- de Hoog J C M, Mason P R D, van Bergen M J. 2001. Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: Constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung Volcano, Indonesia. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 3147–3164
- Defant M J, Drummond M S. 1990. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, 347: 662–665
- DePaolo D J. 1981. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth Planet Sci Lett*, 53: 189–202
- Dilles J H. 1987. Petrology of the Yerington Batholith, Nevada; Evidence for evolution of porphyry copper ore fluids. *Econ Geol*, 82: 1750–1789
- Ducea M N, Paterson S R, DeCelles P G. 2015. High-volume magmatic events in subduction systems. *Elements*, 11: 99–104
- Edmonds M, Mather T A, Liu E J. 2018. A distinct metal fingerprint in arc volcanic emissions. *Nat Geosci*, 11: 790–794
- Fekete S, Weis P, Driesner T, Bouvier A S, Baumgartner L, Heinrich C A. 2016. Contrasting hydrological processes of meteoric water incursion during magmatic-hydrothermal ore deposition: An oxygen isotope study by ion microprobe. *Earth Planet Sci Lett*, 451: 263–271
- Fournier R O. 1999. Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment. *Econ Geol*, 94: 1193–1211
- Frank M R, Candela P A, Piccoli P M, Glascock M D. 2002. Gold solubility, speciation, and partitioning as a function of HCl in the brine-silicate melt-metallic gold system at 800°C and 100 MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3719–3732
- Galvez M E, Connolly J A D, Manning C E. 2016. Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. *Nature*, 539: 420–424
- Geiger S, Haggerty R, Dilles J H, Reed M H, Matthai S K. 2002. New insights from reactive transport modelling: The formation of the sericitic vein envelopes during early hydrothermal alteration at Butte, Montana. *Geofluids*, 2: 185–201
- Glazner A F. 1991. Plutonism, oblique subduction, and continental growth: An example from the Mesozoic of California. *Geology*, 19: 784–786
- Glazner A F, Bartley J M, Coleman D S, Gray W, Taylor R Z. 2004. Are plutons assembled over millions of years by amalgamation from small magma chambers? *GSA Today*, 14: 4
- Griffin W L, Begg G C, O'Reilly S Y. 2013. Continental-root control on the genesis of magmatic ore deposits. *Nat Geosci*, 6: 905–910
- Grove T L, Parman S W, Bowring S A, Price R C, Baker M B. 2002. The role of an H₂O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N California. *Contrib Mineral Petrol*, 142: 375–396
- Gustafson L B, Hunt J P. 1975. The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Econ Geol*, 70: 857–912
- Halter W E, Pettke T, Heinrich C A. 2002. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. *Science*, 296: 1844–1846
- Halter W E, Heinrich C A, Pettke T. 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: Evidence from silicate and sulfide melt inclusions. *Miner Depos*, 39: 845–863
- Harris A C, Golding S D. 2002. New evidence of magmatic-fluid-related phyllic alteration: Implications for the genesis of porphyry Cu deposits. *Geology*, 30: 335–338
- Harrison R L, Maryono A, Norris M S, Rohrlach B D, Cooke D R, Thompson J M, Creaser R A, Thiede D S. 2018. Geochronology of the Tumpangpitu porphyry Au-Cu-Mo and high-sulfidation epithermal Au-Ag-Cu Deposit: Evidence for pre- and postmineralization diatremes in the Tujuh Bukit district, Southeast Java, Indonesia. *Econ Geol*, 113: 163–192
- Hattori K H, Guillot S. 2003. Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge. *Geology*, 31: 525–528
- Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370: 519–527
- Hedenquist J W, Arribas A, Reynolds T J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ Geol*, 93: 373–404
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A, Ulrich T, Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined

- by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27: 755–758
- Heinrich C A, Driesner T, Stefánsson A, Seward T M. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. *Geology*, 32: 761–764
- Henley R W, McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. *Econ Geol*, 73: 1–20
- Hildreth W. 1981. Gradients in silicic magma chambers: Implications for lithospheric magmatism. *J Geophys Res*, 86: 10153–10192
- Hildreth W, Moorbath S. 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile. *Contrib Mineral Petrol*, 98: 455–489
- Hill K C, Kendrick R D, Crowhurst P V, Gow P A. 2002. Copper-gold mineralisation in New Guinea: Tectonics, lineaments, thermochronology and structure. *Aust J Earth Sci*, 49: 737–752
- Holland H D. 1972. Granites, solutions, and base metal deposits. *Econ Geol*, 67: 281–301
- Hollings P, Cooke D R, Waters P J, Cousens B. 2011. Igneous geochemistry of mineralized rocks of the Baguio District, Philippines: Implications for tectonic evolution and the genesis of porphyry-style mineralization. *Econ Geol*, 106: 1317–1333
- Hou Z Q, Yang Z M, Qu X M, Meng X J, Li Z Q, Beaudoin G, Rui Z Y, Gao Y F, Zaw K. 2009. The Miocene Gangdese porphyry copper belt generated during post-collisional extension in the Tibetan Orogen. *Ore Geol Rev*, 36: 25–51
- Hou Z Q, Li Q Y, Gao Y F, Lu Y J, Yang Z M, Wang R, Shen Z C. 2015. Lower-crustal magmatic hornblende in North China Craton: Insight into the genesis of porphyry Cu deposits. *Econ Geol*, 110: 1879–1904
- Hou Z Q, Zhou Y, Wang R, Zheng Y C, He W Y, Zhao M, Evans N J, Weinberg R F. 2017. Recycling of metal-fertilized lower continental crust: Origin of non-arc Au-rich porphyry deposits at cratonic edges. *Geology*, 45: 563–566
- Holwell D A, Fiorentini M, McDonald I, Lu Y, Giuliani A, Smith D J, Keith M, Locmelis M. 2019. A metasomatized lithospheric mantle control on the metallogenic signature of post-subduction magmatism. *Nat Commun*, 10: 3511
- Hutchinson M C, Dilles J H. 2019. Evidence for magmatic anhydrite in porphyry copper intrusions. *Econ Geol*, 114: 143–152
- Ingebritsen S E. 2012. Modeling the formation of porphyry-copper ores. *Science*, 338: 1551–1552
- Ishihara S, Matsuhisa Y. 1999. Oxygen isotopic constraints on the genesis of the Miocene Outer Zone granitoids in Japan. *Lithos*, 46: 523–534
- Jagoutz O, Müntener O, Ulmer P, Pettke T, Burg J P, Dawood H, Hussain S. 2007. Petrology and mineral chemistry of lower crustal intrusions: The Chilas Complex, Kohistan (NW Pakistan). *J Petrol*, 48: 1895–1953
- Jenner F E, O'Neill H S C, Arculus R J, Mavrogenes J A. 2010. The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *J Petrol*, 51: 2445–2464
- Jugo P J. 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology*, 37: 415–418
- Kay R W. 1978. Aleutian magnesian andesites: Melts from subducted Pacific Ocean crust. *J Volcanol Geotherm Res*, 4: 117–132
- Kay S M, Mpodozis C. 2001. Central Andean ore deposits linked to evolving shallow subduction systems and thickening crust. *Geol Soc Am Today*, 11: 4–9
- Kay S M, Godoy E, Kurtz A. 2005. Episodic arc migration, crustal thickening, subduction erosion, and magmatism in the south-central Andes. *Geol Soc Am Bull*, 117: 67–88
- Keith J D, Whitney J A, Hattori K, Ballantyne G H, Christiansen E H, Barr D L, Cannan T M, Hook C J. 1997. The role of magmatic sulfides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tintic mining districts, Utah. *J Petrol*, 38: 1679–1690
- Kelley K A, Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, 325: 605–607
- Kent A J R, Peate D W, Newman S, Stolper E M, Pearce J A. 2002. Chlorine in submarine glasses from the Lau Basin: Seawater contamination and constraints on the composition of slab-derived fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 202: 361–377
- Kerrick D M, Connolly J A D. 2001. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth Planet Sci Lett*, 189: 19–29
- Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature*, 437: 724–727
- Landtwing M R, Pettke T, Halter W E, Heinrich C A, Redmond P B, Einaudi M T, Kunze K. 2005. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry. *Earth Planet Sci Lett*, 235: 229–243
- Large S J E, Quadt A, Wotzlaw J F, Guillong M, Heinrich C A. 2018. Magma evolution leading to porphyry Au-Cu mineralization at the Ok Tedi deposit, Papua New Guinea: Trace element geochemistry and high-precision geochronology of igneous zircon. *Econ Geol*, 113: 39–61
- Lee C T A, Luffi P, Chin E J, Bouchet R, Dasgupta R, Morton D M, Le Roux V, Yin Q, Jin D. 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation. *Science*, 336: 64–68
- Leeman W P. 2001. The influence of subduction zone thermal structure on arc magma chemistry: B and fluid-mobile elements. AGU Fall Meeting Abstracts
- Lerchbaumer L, Audétat A. 2012. High Cu concentrations in vapor-type

- fluid inclusions: An artifact? *Geochim Cosmochim Acta*, 88: 255–274
- Li Y, Audétat A, Lerchbaumer L, Xiong X L. 2009. Rapid Na, Cu exchange between synthetic fluid inclusions and external aqueous solutions: Evidence from LA-ICP-MS analysis. *Geofluids*, 9: 321–329
- Li Y, Audétat A. 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth Planet Sci Lett*, 355–356: 327–340
- Ling M X, Wang F Y, Ding X, Zhou J B, Sun W. 2011. Different origins of adakites from the Dabie Mountains and the Lower Yangtze River Belt, eastern China: Geochemical constraints. *Int Geol Rev*, 53: 727–740
- Liu S A, Li S, He Y, Huang F. 2010. Geochemical contrasts between early Cretaceous ore-bearing and ore-barren high-Mg adakites in central-eastern China: Implications for petrogenesis and Cu-Au mineralization. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 7160–7178
- Loucks R R. 2014. Distinctive composition of copper-ore-forming arc magmas. *Aust J Earth Sci*, 61: 5–16
- Lowell J D, Guilbert J M. 1970. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Econ Geol*, 65: 373–408
- Lowenstern J. 2001. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. *Miner Depos*, 36: 490–502
- Luhr J F. 1997. Extensional tectonics and the diverse primitive volcanic rocks in the western Mexican Volcanic Belt. *Can Mineral*, 35: 473–500
- Magee C, Stevenson C T E, Ebmeier S K, Keir D, Hammond J O S, Gottsmann J H, Whaler K A, Schofield N, Jackson C A L, Petronis M S, O'Driscoll B, Morgan J, Cruden A, Vollgger S A, Dering G, Micklethwaite S, Jackson M D. 2018. Magma plumbing systems: A geophysical perspective. *J Petrol*, 59: 1217–1251
- Marschall H R, Schumacher J C. 2012. Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. *Nat Geosci*, 5: 862–867
- Maryono A, Harrison R L, Cooke D R, Rompo I, Hoschke T G. 2018. Tectonics and geology of porphyry Cu-Au deposits along the Eastern Sunda magmatic arc, Indonesia. *Econ Geol*, 113: 7–38
- McInnes B I A, McBride J S, Evans N J, Lambert D D, Andrew A S. 1999. Osmium isotope constraints on ore metal recycling in subduction zones. *Science*, 286: 512–516
- Mpodozis C, Cornejo P. 2012. Cenozoic tectonics and porphyry copper systems of the Chilean Andes. *Soc Econ Geol Spec Publ*, 16: 329–360
- Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. *Geology*, 30: 915–918
- Müntener O, Kelemen P B, Grove T L. 2001. The role of H₂O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: An experimental study. *Contrib Mineral Petrol*, 141: 643–658
- Nadeau O, Williams-Jones A E, Stix J. 2010. Sulphide magma as a source of metals in arc-related magmatic hydrothermal ore fluids. *Nat Geosci*, 3: 501–505
- Nagaseki H, Hayashi K I. 2008. Experimental study of the behavior of copper and zinc in a boiling hydrothermal system. *Geology*, 36: 27–30
- Noll Jr P D, Newsom H E, Leeman W P, Ryan J G. 1996. The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 587–611
- O'Neill H S C, Mavrogenes J A. 2002. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar. *J Petrol*, 43: 1049–1087
- Oppenheimer C, Scaillet B, Woods A, Sutton A J, Elias T, Moussallam Y. 2018. Influence of eruptive style on volcanic gas emission chemistry and temperature. *Nat Geosci*, 11: 678–681
- Oyarzun R, Márquez A, Lillo J, López I, Rivera S. 2001. Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: Adakitic versus normal calc-alkaline magmatism. *Min Dep*, 36: 794–798
- Pagé L, Hattori K, Guillot S. 2018. Mantle wedge serpentinites: A transient reservoir of halogens, boron, and nitrogen for the deeper mantle. *Geology*, 46: 883–886
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. 1990. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 3379–3389
- Pearce J A, Stern R J, Bloomer S H, Fryer P. 2005. Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction components. *Geochem Geophys Geosyst*, 6: Q07006
- Perelló J, Sillitoe R, Mpodozis C, Brockway H, Posso H. 2012. Geologic setting and evolution of the porphyry copper-molybdenum and copper-gold deposits at Los Pelambres, central Chile. *Soc Econ Geol*, 16: 79–104
- Petford N, Kerr R C, Lister J R. 1993. Dike transport of granitoid magmas. *Geology*, 21: 845–848
- Petford N, Cruden A R, McCaffrey K J W, Vigneresse J L. 2000. Granite magma formation, transport and emplacement in the Earth's crust. *Nature*, 408: 669–673
- Pokrovski G S, Borisova A Y, Harrichoury J C. 2008. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal

- systems. *Earth Planet Sci Lett*, 266: 345–362
- Pollard P, Taylor R. 2002. Paragenesis of the Grasberg Cu-Au deposit, Irian Jaya, Indonesia: Results from logging section 13. *Miner Depos*, 37: 117–136
- Qian G, Brugger J, Skinner W M, Chen G, Pring A. 2010. An experimental study of the mechanism of the replacement of magnetite by pyrite up to 300°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 5610–5630
- Reich M, Parada M A, Palacios C, Dietrich A, Schultz F, Lehmann B. 2003. Adakite-like signature of Late Miocene intrusions at the Los Pelambres giant porphyry copper deposit in the Andes of central Chile: Metallogenic implications. *Miner Depos*, 38: 876–885
- Ribeiro J M, Maury R C, Grégoire M. 2016. Are adakites slab melts or high-pressure fractionated mantle melts? *J Petrol*, 57: 839–862
- Richards J P. 2018. A shake-up in the porphyry world? *Econ Geol*, 113: 1225–1233
- Richards J P. 2003. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation. *Econ Geol*, 98: 1515–1533
- Richards J P. 2009. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology*, 37: 247–250
- Richards J P, Spell T, Rameh E, Razique A, Fletcher T. 2012. High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry Cu±Mo±Au potential: Examples from the Tethyan arcs of central and eastern Iran and western Pakistan. *Econ Geol*, 107: 295–332
- Robb L. 2009. Introduction to Ore-Forming Processes. Hoboken: John Wiley & Sons
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Mineralogical Society of America
- Rusk B G, Reed M H, Dilles J H, Klemm L M, Heinrich C A. 2004. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT. *Chem Geol*, 210: 173–199
- Rusk B G, Reed M H, Dilles J H. 2008. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana. *Econ Geol*, 103: 307–334
- Schiano P, Clocchiatti R. 1994. Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals. *Nature*, 368: 621–624
- Schilling F R, Partzsch G M. 2001. Quantifying partial melt fraction in the crust beneath the central Andes and the Tibetan Plateau. *Phys Chem Earth Part A-Solid Earth Geod*, 26: 239–246
- Schmandt B, Humphreys E. 2010. Complex subduction and small-scale convection revealed by body-wave tomography of the western United States upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 297: 435–445
- Schoene B, Schaltegger U, Brack P, Latkoczy C, Stracke A, Günther D. 2012. Rates of magma differentiation and emplacement in a ballooning pluton recorded by U-Pb TIMS-TEA, Adamello batholith, Italy. *Earth Planet Sci Lett*, 355–356: 162–173
- Seedorff E, Dilles J, Proffett J, Einaudi M, Zurcher L, Stavast W, Johnson D, Barton M. 2005. Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Econ Geol*, 29: 251–298
- Seo J H, Heinrich C A. 2013. Selective copper diffusion into quartz-hosted vapor inclusions: Evidence from other host minerals, driving forces, and consequences for Cu-Au ore formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 113: 60–69
- Sheppard S M F. 1977. Identification of the origin of oreforming solutions by the use of stable isotopes. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 7: 25–41
- Shinohara H, Kazahaya K, Lowenstern J B. 1995. Volatile transport in a convecting magma column: Implications for porphyry Mo mineralization. *Geology*, 23: 1091–1094
- Sillitoe R H. 1994. Erosion and collapse of volcanoes: Causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits. *Geology*, 22: 945–948
- Sillitoe R H. 1997. Characteristics and controls of the largest porphyry copper-gold and epithermal gold deposits in the circum-Pacific region. *Aust J Earth Sci*, 44: 373–388
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems. *Econ Geol*, 105: 3–41
- Sillitoe R H. 2018. Why no porphyry copper deposits in Japan and South Korea? *Resour Geol*, 68: 107–125
- Sillitoe R H, Perelló J. 2005. Andean copper province: Tectonomagmatic settings, deposit types, metallogeny, exploration, and discovery. *Econ Geol 100th Anniv Volume*. 845–890
- Simon A C, Frank M R, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2005. Gold partitioning in melt-vapor-brine systems. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 3321–3335
- Smith C M, Canil D, Rowins S M, Friedman R. 2012. Reduced granitic magmas in an arc setting: The Catface porphyry Cu-Mo deposit of the Paleogene Cascade Arc. *Lithos*, 154: 361–373
- Sobolev A V, Chaussidon M. 1996. H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 137: 45–55
- Sparks R S J, Marshall L A. 1986. Thermal and mechanical constraints on mixing between mafic and silicic magmas. *J Volcanol Geotherm Res*, 29: 99–124
- Sparks R S J, Cashman K V. 2017. Dynamic magma systems: Implications for forecasting volcanic activity. *Elements*, 13: 35–40
- Steinberger I, Hinks D, Driesner T, Heinrich C A. 2013. Source plutons driving porphyry copper ore formation: Combining geomagnetic data, thermal constraints, and chemical mass balance to quantify the magma chamber beneath the Bingham Canyon deposit. *Econ Geol*,

- 108: 605–624
- Stern C R, Skewes M A, Arevalo A. 2010. Magmatic evolution of the giant El Teniente Cu-Mo deposit, central Chile. *J Petrol*, 52: 1591–1617
- Sun W D, Zhang H, Ling M X, Ding X, Chung S L, Zhou J B, Yang X Y, Fan W M. 2011. The genetic association of adakites and Cu-Au ore deposits. *Int Geol Rev*, 53: 691–703
- Sun W D, Huang R F, Li H, Hu Y B, Zhang C C, Sun S J, Zhang L P, Ding X, Li C Y, Zartman R E. 2015. Porphyry deposits and oxidized magmas. *Org Geol Rev*, 65: 97–131
- Sun W D, Li C Y, Hao X L, Ling M X, Ireland T, Ding X, Fan W M. 2016. Oceanic anoxic events, subduction style and molybdenum mineralization. *Solid Earth Sci*, 1: 64–73
- Sun X, Lu Y J, McCuaig T C, Zheng Y Y, Chang H F, Guo F, Xu L J. 2018. Miocene ultrapotassic, high-Mg dioritic, and adakite-like rocks from Zhunuo in southern Tibet: Implications for mantle metasomatism and porphyry copper mineralization in collisional orogens. *J Petrol*, 59: 341–386
- Tatsumi Y, Hamilton D L, Nesbitt R W. 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *J Volcanol Geotherm Res*, 29: 293–309
- Ulrich T, Heinrich C A. 2002. Geology and alteration geochemistry of the porphyry Cu-Au deposit at Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Econ Geol*, 97: 1865–1888
- Ulrich T, Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O solutions from 500°C to 800°C, and 150 to 300 MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 2316–2330
- Uyeda S, Kanamori H. 1979. Back-arc opening and the mode of subduction. *J Geophys Res*, 84: 1049–1061
- Walker J A, Roggensack K, Patino L C, Cameron B I, Matias O. 2003. The water and trace element contents of melt inclusions across an active subduction zone. *Contrib Mineral Petrol*, 146: 62–77
- Wang Q, Zhao Z H, Bao Z W, Xu J F, Liu W, Li C F, Bai Z H, Xiong X L. 2004. Geochemistry and petrogenesis of the Tongshankou and Yinzu adakitic intrusive rocks and the associated porphyry copper-molybdenum mineralization in southeast Hubei, East China. *Resour Geol*, 54: 137–152
- Wark D A, Hildreth W, Spear F S, Cherniak D J, Watson E B. 2007. Pre-eruption recharge of the Bishop magma system. *Geology*, 35: 235–238
- Weinberg R F, Podladchikov Y. 1994. Diapiric ascent of magmas through power law crust and mantle. *J Geophys Res*, 99: 9543–9559
- Weis P, Driesner T, Heinrich C A. 2012. Porphyry-copper ore shells form at stable pressure-temperature fronts within dynamic fluid plumes. *Science*, 338: 1613–1616
- Whattam S A, Stern R J. 2016. Arc magmatic evolution and the construction of continental crust at the Central American Volcanic Arc system. *Int Geol Rev*, 58: 653–686
- Wilkinson J J. 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nat Geosci*, 6: 917–925
- Williams-Jones A E, Heinrich C A. 2005. 100th Anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Econ Geol*, 100: 1287–1312
- Yokoi K, Matsubayashi N, Miyanaga T, Watanabe I, Ikeda S. 1993. Studies on the structure of molybdenum (VI) in acidic solution by xanes and exafs. *Polyhedron*, 12: 911–914
- Zajacz Z, Hanley J J, Heinrich C A, Halter W E, Guillong M. 2009. Diffusive reequilibration of quartz-hosted silicate melt and fluid inclusions: Are all metal concentrations unmodified? *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 3013–3027
- Zajacz Z, Candela P A, Piccoli P M. 2017. The partitioning of Cu, Au and Mo between liquid and vapor at magmatic temperatures and its implications for the genesis of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Geochim Cosmochim Acta*, 207: 81–101
- Zhang C C, Sun W D, Wang J T, Zhang L P, Sun S J, Wu K. 2017. Oxygen fugacity and porphyry mineralization: A zircon perspective of Dexing porphyry Cu deposit, China. *Geochim Cosmochim Acta*, 206: 343–363
- Zhang D H, Audétat A. 2017. What caused the formation of the giant Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au deposit? Insights from melt inclusions and magmatic sulfides. *Econ Geol*, 112: 221–244
- Zheng Y C, Liu S A, Wu C D, Griffin W L, Li Z Q, Xu B, Yang Z M, Hou Z Q, O'Reilly S Y. 2019a. Cu isotopes reveal initial Cu enrichment in sources of giant porphyry deposits in a collisional setting. *Geology*, 47: 135–138
- Zheng Y F. 2019. Subduction zone geochemistry. *GeoSci Front*, 10: 1223–1254
- Zheng Y F, Mao J W, Chen Y J, Sun W D, Ni P, Yang X Y. 2019b. Hydrothermal ore deposits in collisional orogens. *Chin Sci Bull*, 64: 205–212
- Zheng Y F, Xu Z, Chen L, Dai L Q, Zhao Z F. 2020. Chemical geodynamics of mafic magmatism above subduction zones. *J Asian Earth Sci*, <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2019.104185>
- Zhong R C, Brugger J, Chen Y J, Li W B. 2015. Contrasting regimes of Cu, Zn and Pb transport in ore-forming hydrothermal fluids. *Chem Geol*, 395: 154–164

(责任编辑: 郑永飞)