

# 钼在岩浆-热液过程中的地球化学行为

和成忠<sup>1,2</sup>, 王斌<sup>1</sup>, 赵博<sup>1</sup>, 张德会<sup>1\*</sup>, 王新彦<sup>1</sup>, 黄诚<sup>1,3</sup>, 俞晓<sup>1</sup>

1. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083;  
2. 武警黄金第十支队, 昆明 650111; 3. 武警黄金第九支队, 海口 570100

**摘要:**总结了在岩浆-热液体系中:不同条件下,Mo在矿物、熔体、卤水溶液、蒸汽这些相之间的分配行为,以及影响因素;Mo主要以+6价迁移,无论是在热液还是硅酸盐岩浆中,钼酸根离子及其化合物都是其主要的迁移形式,而在高盐度热液中,Mo可大量的以 $\text{MoO}_2\text{Cl}_n^{2-n}(1 \leq n \leq 2)$ 的形式迁移;气相迁移对于Mo成矿十分重要,可在低 $\lg f_{\text{HCl}}(<-1)$ 和高 $\lg f_{\text{HCl}}(>-1)$ 的条件下分别以 $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 2种气态方式来迁移,这为斑岩型Mo矿中,钼矿化赋存部位分布在绢云母化带或钾化带的差异提供了一种新的解释;盐度、温度和压力下降,pH值升高, $f_{\text{O}_2}$ 下降而 $f_{\text{S}_2}$ 上升,都可以导致Mo迁移的络合物分解,与S结合形成 $\text{MoS}_2$ 并沉淀下来,围岩蚀变、流体沸腾和混合作用,能高效地富集金属,是Mo沉淀的重要机制。

**关键词:**钼;地球化学;分配系数;迁移形式;气相迁移;沉淀机理

中图分类号:P595 文章编号:1007-2802(2015)01-0208-08 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2015.01.024

## Geochemical Behaviors of Molybdenum in the Magmatic-Hydrothermal Process

HE Cheng-zhong<sup>1,2</sup>, WANG Bin<sup>2</sup>, ZHAO Bo<sup>1</sup>, ZHANG De-hui<sup>1</sup>,  
WANG Xin-yan<sup>1</sup>, HUANG Cheng<sup>1,3</sup>, YU Xiao<sup>1</sup>

1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;  
2. No. 10 Gold Geological Party of CAPF, Kunming 650111, China; 3. No. 9 Gold  
Geological Party of CAPF, Haikou 570100, China

**Abstract:** Summarizing that in the magmatic-hydrothermal system: The partition behaviors of Mo among minerals, melts, solution and vapour phases under different conditions and its influenced factors; Mo migrates mainly in the form of complex ion with valence of +6. Molybdate ion and related compounds are the main migrating forms no matter in silicate melt or hydrotherm. While Mo can heavily transport in  $\text{MoO}_2\text{Cl}_n^{2-n}(1 \leq n \leq 2)$  in high salinity hydrotherm; vapour-phase transport of Mo is important for formation of molybdenum deposits, Mo may transport in the gaseous form of  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  and  $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{g})$  in low ( $<-1$ ) and high ( $>-1$ ) value of  $\lg f$  conditions respectively. Which provide a new explanation for the differences of distribution of molybdenite in sericitic or potassic alteration assemblages in porphyry Mo deposits; The Mo complexes in migration will decompose resulting in the precipitation of  $\text{MoS}_2$  when Salinity, temperature and pressure decreased, pH value elevated,  $f_{\text{O}_2}$  value decreased and  $f_{\text{S}_2}$  value increased. Wall rock alteration, fluid boiling and mixing are the important mechanisms for precipitation of Mo and can enrich metals efficiently.

**Key words:** Molybdenum; geochemistry; partition coefficient; migration; vapour migration; enrichment mechanism

据统计,Mo矿床在全球分布广泛且储量较大,根据Laznik(1999)对超大型矿床的定义:某种金属在矿床中的储量与该金属的克拉克值之比大于 $1 \times 10^{11}$ ,全球超大型以上的Mo矿床有41个,仅次于

Cu、Au和Pb,位列第四。中国的Mo资源也十分丰富,其中储量在 $10 \times 10^4$ 吨以上的Mo矿床就有16个(施俊法等,2006)。Mo在地壳中的丰度为 $0.8 \times 10^{-6}$ (Rudnick and Gao, 2004),在地幔中的含量更

收稿日期:2013-12-02收到,2014-01-20改回

基金项目:国家自然科学基金项目(41373048);国土资源部公益性行业科研专项(201411024)

第一作者简介:和成忠(1988-),男,硕士研究生,研究方向:地球化学. E-mail: hechengzhong8846@sina.com.

\* 通讯作者简介:张德会(1955-),男,教授,博士生导师,研究方向:地球化学和应用地球化学. E-mail: zhdehui@cugb.edu.cn.

低,其工业最低可采指标(辉钼矿)为 0.03wt% (中华人民共和国国土资源部,2002),浓集系数为 375,研究表明,经过广泛的岩浆分异结晶之后,Mo 的浓集程度较之于工业要求仍然相差若干个数量级 (Štemprok, 1990),这一差距往往通过岩浆-热液过程来弥补。据统计全球 95% 以上的 Mo 产于斑岩型矿床中 (Arndt and Ganino, 2012),可见,研究 Mo 在岩浆-热液演化过程中的地球化学特征,对于探究 Mo 矿床成因、与蚀变关系以及找钼矿均具有十分重要的理论和实践意义。

目前,与 Mo 有关的矿床地球化学研究已经积累了大量文献和数据,但对于 Mo 在岩浆-热液活动中的元素地球化学特征却缺乏系统性总结,且时效性有限,比较经典的论述如刘英俊等 (1984) 的《元素地球化学》距今已近 30 年,随着近年来国内外有关研究的深入,许多知识和理论亟待更新。本文探讨了 Mo 在矿物-熔体、热液-熔体、蒸汽-溶液之间的分配行为,内生环境中的迁移形式及沉淀机理等,总结了一些新的观点和实验成果,希望对进一步了解 Mo 矿床的形成和演化过程有所帮助。

## 1 Mo 基本地球化学参数

Mo 位于周期表的第 5 周期第 VI 副族,实验条件下可呈 2+, 3+, 4+, 5+, 6+, 但地球化学价态仅为 4+, 6+ 价 (刘英俊等, 1984)。Mo 有 7 种同位素,它们的原子量 (丰度%) 分别为: 92 (14.84)、94 (9.25)、95 (15.92)、96 (16.68)、97 (9.55)、98 (24.13)、100 (9.63) (常用化学手册编写组, 1997), 对 Mo 同位素分馏的研究 ( $^{98/95}\text{Mo}$ ) 是反演古海洋氧化-还原环境和约束矿床成因等的重要手段之一, 在近几年的研究中应用广泛 (Mcmanus *et al.*, 2002; Siebert *et al.*, 2006; 徐林刚和 Lehmann, 2011)。

根据硬软酸碱 (HSAB) 原理 (Pearson, 1988), 软酸易与软碱结合, 硬酸易与硬碱结合, 由于硬度上  $\text{Mo}^{6+} > \text{Mo}^{4+}$  (戴安邦, 1978; Pearson, 1988; 张津, 1991), 故硬酸  $\text{Mo}^{6+}$  常与硬碱  $\text{O}^{2-}$  结合形成  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 而  $\text{Mo}^{4+}$  常与软碱  $\text{S}^{2-}$  结合形成辉钼矿 ( $\text{MoS}_2$ ) (Pearson, 2005; Vigneresse, 2006; Vigneresse, 2012), 其次, 对 Mo 的迁移交界碱  $\text{Cl}^-$  作用大, 而对 W 的迁移  $\text{F}^-$  的作用大 (张德会, 1994)。

在地球各圈层中, Mo 在地核中丰度为  $14 \times 10^{-6}$ , 下地幔中为  $0.2 \times 10^{-6}$  (黎彤和倪守斌, 1990), 表明在核幔分异过程中, Mo 优先进入地核。Palme 和 O'Neill (2003) 指出, Mo 在地壳与原始地幔间的

丰度比亦高达 25.6, 表明在壳幔分异过程中, Mo 优先进入地壳。另据 Rudnick 和 Gao (2004), Mo 的克拉克值为  $0.8 \times 10^{-6}$ , 其在上地壳丰度为  $1.1 \times 10^{-6}$ , 中、下地壳丰度均为  $0.6 \times 10^{-6}$ , 表明 Mo 进一步富集于上地壳。

## 2 对 Mo 在岩浆-热液演化过程中分配行为的新认识

岩浆-热液演化过程中, 元素在矿物、熔体、卤水、蒸汽这些相之间的分配行为一直是研究的热点, 是成矿的关键环节之一 (张德会, 1997)。实验和矿床实例的研究为该过程中的元素分配行为提供了重要的理论支持。

### 2.1 Mo 在矿物与熔体间的分配

Adam 和 Green (2006) 实验 ( $1 \sim 3.5 \text{ GPa}$ ,  $1050 \sim 1190 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ wt}\% \sim 10 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{O}$ ) 测定了 Mo 在矿物 (单斜辉石、斜方辉石、角闪石、云母、石榴子石、橄榄石) 与玄武质熔体之间的分配系数  $D_{\text{M}/\text{MT}}$  为  $0.0007 \sim 0.06$ , 一定程度上可以反映壳幔分异时元素的行为, 可看出 Mo 偏向进入残余熔体中, 表现出不相容性, 实验中  $D_{\text{M}/\text{MT}}$  与温度、压力正相关, 亦受其自身离子半径、化合价态、矿物晶格应变模型等因素影响。Bali 等 (2012) 在  $2.61 \text{ GPa}$ ,  $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 氧逸度缓冲范围为 Co-CoO 到 Re-ReO<sub>2</sub> 条件下模拟了俯冲带环境中  $\text{MoO}_3$  在水溶液中的溶解度, 结果发现 Mo 强烈不相容于石榴子石 ( $D_{\text{溶液}/\text{矿物}}$  为  $111 \sim 25040$ )、斜方辉石 ( $D_{\text{溶液}/\text{矿物}}$  为  $35 \sim 7510$ ), 但与金红石相容 ( $D_{\text{溶液}/\text{矿物}} = 0.0375$ ), 这当中, Mo 溶解度与氧逸度 ( $f_{\text{O}_2}$ )、盐度 ( $w_{\text{NaCl}}$ )、温度 ( $T$ ) 满足以下线性关系:  $\log \text{Mo} = 0.44 \log f_{\text{O}_2} + 0.42 \log w_{\text{NaCl}} - 1.8 \times 1000/T + 4.80$ 。在  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ GPa}$  条件下, Klemme 等 (2006) 测得 Mo 在钛铁矿与玄武质熔体之间分配系数平均为 0.026。而在近地表条件下 ( $0.5 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $1042 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Ni-NiO 氧逸度缓冲), Mengason 等 (2011) 实验测得 Mo 在磁黄铁矿与流纹岩熔体之间分配系数为  $35 \pm 3$ , 在不混溶的 Fe-S-O 熔体与流纹岩熔体之间分配系数则高达  $90 \pm 10$ 。

### 2.2 Mo 在热液与熔体之间的分配

前人实验 ( $750 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8 \text{ Pa}$ ) 研究得到 Mo 的  $D_{\text{F}/\text{M}}$  (岩浆热液与熔体之间的分配系数) 最小 0.012 (赵斌, 1995), 最大到 22.6, 但大部分大于 1 (Zajacz *et al.*, 2008), 说明 Mo 多数情况下偏向进入溶液, 并受熔体组分、挥发分、压力、温度等条件的影响。在 Cheychelev 和 Cheycheleva

(1997)的试验中,  $1 \times 10^8$  Pa 的压力条件下, Mo 在花岗质岩浆和白花岗质岩浆中的  $D_{F/M}$  (0.2~0.3) 比花岗闪长质岩浆中的  $D_{F/M}$  (0.6~0.7) 提高了 2~3 倍, 这与熔体中的  $\text{SiO}_2$  与 Ca 等的组分含量有关。而在同组分条件下压力由  $1 \times 10^8$  Pa 上升至  $5 \times 10^8$  Pa 时,  $D_{F/M}$  由小于 1 (0.2~0.3) 变为大于 1 (1.4~1.5), 升高了 2.7~7 倍, 说明  $D_{F/M}$  对压力变化敏感并成正相关, 这点与赵斌 (1995)、Bai 和 Groos (1999) 所得结论一致, 且实验升温有利于  $D_{F/M}$  的增大 (赵斌, 1995)。

挥发份对金属分配行为的影响对于成矿作用具有重要的控制意义 (张德会等, 2011)。Cl 强烈地偏向进入溶液相, 相反, F 在花岗质和伟晶岩熔体中是高度可溶的, 其在溶液与 F 不饱和熔体之间的分配系数通常小于 1 (Webster and Holloway, 1990; Carroll and Webster, 1994; Webster *et al.*, 1999)。在 Candela 和 Holland (1984) 的实验 (花岗质熔体、750 °C、 $1.4 \times 10^8$  Pa、NNO 和 FMQ 缓冲)、Bai 和 Groos (1999) 的实验 (花岗质熔体、750~800 °C、 $1 \sim 4 \times 10^8$  Pa) 和赵斌 (1995) 的实验 (花岗岩类熔体、750~1000 °C、 $1 \sim 4 \times 10^8$  Pa) 中, Mo 的  $D_{F/M}$  (溶液/熔体分配系数) 与体系  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  浓度之间关系不大; 而 Keppler 和 Wyllie (1991) 的实验 (细晶花岗质熔体、750 °C、 $2 \times 10^8$  Pa) 和 Zajacz 等 (2008) 的研究 (天然花岗岩共存的流体-熔体包裹体) 中,  $D_{F/M}$  与体系  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  浓度则呈反相关; 上述实验中  $D_{F/M}$  主要与  $\text{H}_2\text{O}$  含量呈正相关, 这是因为  $\text{Mo}^{6+}$  与  $\text{O}^{2-}$  形成的络合物占主导地位, 而  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  的加入并没有影响或破坏了这种络合物的稳定 (Keppler and Wyllie, 1991)。与 Mo 不同, 偏向与  $\text{Cl}^-$  结合迁移的 Pb、Zn、Ag、Fe 等, 尤其是 Cu, 在  $\text{Cl}^-$  的作用下能大量的分配进入岩浆热液中 (Keppler and Wyllie, 1991; Bai and Groos, 1999; Zajacz *et al.*, 2008);  $\text{F}^-$  对 Cu 的分配系数与 Mo 类似 (Bai and Groos, 1999)。Cl 对 Cu、Mo 在流体-熔体之间分配影响的差异是造成斑岩型 Cu (Mo) 与 Mo (Cu) 矿床区别的重要因素之一 (Robb, 2005)。

在 200~400 °C、200 MPa 和近中性的成矿流体中,  $\text{CO}_2$  对成矿热液 pH 值的缓冲作用可能是含  $\text{CO}_2$  流体更有可能产生金矿床的根本原因 (Phillips and Evans, 2004)。对于 Mo, 在赵斌 (1995) 的实验中  $\text{CO}_3^{2-}$  的加入有利于  $D_{F/M}$  的升高, Bai 和 Groos (1999) 的实验中  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度的增加使得  $D_{F/M}$  更离散并且相对较高, 这表明 Mo 偏向进入碱性溶液中, 暗示可形

成  $\text{Mo}(\text{HCO}_3)_6^-$  这样的络合物。

Tingle 和 Fenn (1984) 认为 (1000 °C、100 MPa、6wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ) S 对 Mo 热液与熔体之间的分配没有影响, 但另有研究发现 S 能促进 Cu 进入流体相中 (Simon *et al.*, 2006; Frank *et al.*, 2011)。

Candela 和 Holland (1984) 指出, Mo 在蒸汽相和熔体之间的分配系数为  $2.5 \pm 1.6$ , 表明 Mo 倾向分配进入气相中, 且不受体系中 Cl、F 和 S 含量变化的影响 (Candela and Holland, 1984; Tingle and Fenn, 1984; 赵斌, 1995; Zajacz *et al.*, 2008)。

### 2.3 Mo 在卤水与蒸汽之间的分配

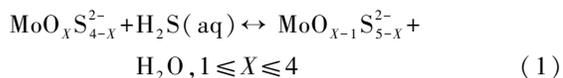
二次沸腾 (气-液相分离) 是浅部地壳矿石沉淀非常有效的机理, 它能高效地改变 pH 值, 流体组分, 矿物溶解度等理化条件 (André-Mayer *et al.*, 2002; Caneta *et al.*, 2011)。Mo 矿床流体包裹体的研究表明, 沸腾现象是十分普遍的 (白凤军等, 2010; Seo *et al.*, 2012; 王磊等, 2012), Rempel 等 (2009) 实验测定了 300~370 °C、饱和蒸汽压、pH 值 4~4.72 以下,  $\text{MoO}_3$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系的亨利系数为 2.23~3.83, 表明, 当体系 pH 低于白云母-微斜长石反应缓冲条件时 (如加拿大魁北克省 Preissac-Lacorne 斑岩型 Mo 矿床), Mo 明显分配进入蒸汽相中。

## 3 对 Mo 的迁移形式的新认识

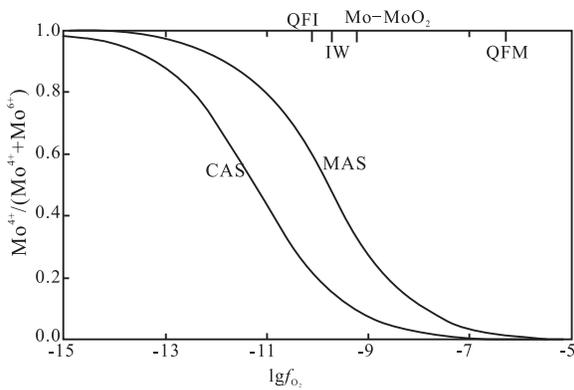
在自然界中, 钼的迁移以 +6 价的形式为主, 但一些实验也证实了强还原条件下迁移离子 +4 价态的存在 (Kudrin, 1989), 如图 1, 对于大多数硅酸盐岩浆 ( $\log f_{\text{O}_2} > \text{QFM}-2$ ), Mo 完全以 +6 价形式络合迁移 (O'Neill and Eggins, 2002)。

### 3.1 Mo 以含 S 络合物的形式迁移

从前人研究来看, Mo 主要以络合物的形式迁移为主。科伦贝姆 (刘英俊等, 1984) 指出, 当  $f_{\text{S}_2}$  较高时,  $\text{MoS}_4^{2-}$  为主要的迁移形式, pH 值较低, Eh 值较高时以  $\text{H}_2\text{MoS}_4$  形式搬运。但实验研究表明 Mo 的含 S 络合物溶解度较低 ( $< 1 \times 10^{-6}$ ) (Wood *et al.*, 1987; Cao, 1989)。Erickson 和 Helz (2000) 研究了常温常压下在硫化物溶液中,  $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $\text{MoS}_4^{2-}$  之间的转换如反应式 (1):



反应中间产物  $\text{MoOS}_3^{2-}$ 、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  是可忽略的, 在该反应中由于硬碱离子  $\text{MoO}_4^{2-}$  转换为软碱离子  $\text{MoS}_4^{2-}$ , 从而使 Mo 更容易形成  $\text{MoS}_2$  沉淀下



CAS 成分为 47.4%CaO、11.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、41.2%SiO<sub>2</sub>;  
 MAS 成分为 25.2%MgO、22.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、52.1% SiO<sub>2</sub>  
 图 1 2 组硅酸盐熔体中 Mo<sup>4+</sup>/(Mo<sup>4+</sup>+Mo<sup>6+</sup>)  
 与 log f<sub>O<sub>2</sub></sub> 关系图(据 O'Neill and Eggins, 2002)

Fig.1 Proportion of Mo as Mo<sup>4+</sup> as a function of log f<sub>O<sub>2</sub></sub>  
 for two silicate melts(data from O'Neill and Eggins, 2002)

来,这不利于 Mo 的稳定迁移。Audéat 等(2011)对硅酸盐岩浆中辉钼矿饱和度的研究也反映了 Mo 在硅酸盐岩浆中的浓度与 f<sub>S<sub>2</sub></sub> 成反比,而与 f<sub>O<sub>2</sub></sub> 成正比,所以 Mo 以含 S 络合物在内生作用中迁移并不广泛。

### 3.2 Mo 以钼酸根离子及其化合物的形式迁移

在内生和表生环境中,钼以钼酸根离子及其化合物的形式迁移越来越得到肯定,Kudrin (1989)提出,钼酸(H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub><sup>0</sup>)及其分解产物(MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>)所形成的化合物如NaHMoO<sub>4</sub><sup>0</sup>和KHMoO<sub>4</sub><sup>0</sup>等也许是 Mo 在高温(300~450 °C)热液体系中迁移的主要形式。Minubayeva 和 Seward (2010)通过实验得到了 50~300 °C, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub><sup>0</sup>/HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>/MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 体系中,在不同温度下各组分随着 pH 变化而变化的规律,指出在地壳中的低硫热液中(>250 °C), Mo 更多的以 HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式进行迁移。

在硅酸盐岩浆(SiO<sub>2</sub> 含量 40%~70%)中,O'Neill 和 Eggins(2002)根据 Mo 含量与 CaO 含量的密切关系提出 CaMoO<sub>4</sub> 为 Mo 在岩浆中存在的主要分子形式。

### 3.3 Mo 以含 Cl 络合物形式迁移

内生环境中 Mo 以含 Cl 络合物形式迁移,Ulrich 和 Mavrogenes(2008)研究发现,在高盐度时(KCl>20 wt%),出现了“Mo-O-Cl”类型,如 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>n</sub><sup>2-n</sup>(1 ≤ n ≤ 2),而在低盐度时(KCl<11 wt%)为 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,而实验中高盐度情况在 Mo 成矿过程中是常常出现的(徐兆文等,2000;Gu *et al.*, 2003;邓小华等,2008;陈伟军等,2010;褚少雄等,2010),这为内生环境中

Mo 以含 Cl 的络合物形式迁移这一说法提供了有力支持。

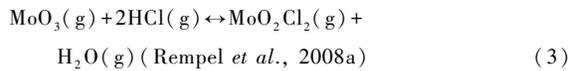
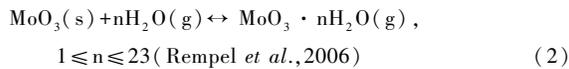
Mo 呈氧氟络合物形式存在和迁移的可能性很小,一方面是由于 F 偏向进入残余岩浆中,另一方面在高温条件下(>300 °C),S 的存在阻止了它们的形成,K<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 溶液在通过 H<sub>2</sub>S 时发生分解并生成硫化钼(MoS<sub>3</sub>)沉淀(科萨尔斯,1976)。

## 4 Mo 以气相形式迁移

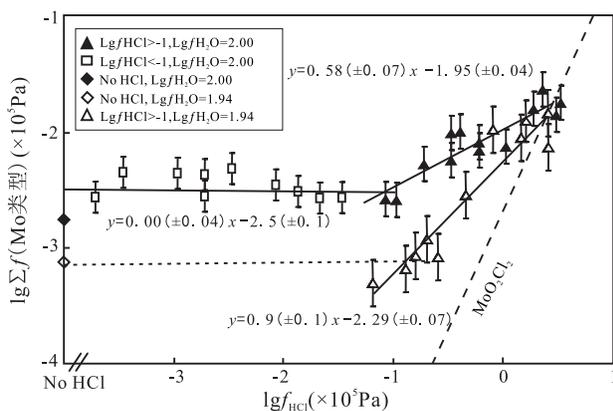
金属以气相迁移对于岩浆热液矿床的形成是十分重要的(Williams-Jones and Heinrich, 2005),首先,火山喷气中很多含有 Mo,火山口常发现火山喷气凝结形成的钼华、辉钼矿(Nitta *et al.*, 2006),喷气中金属流量可高达 0.62 t/a,已满足成矿要求(张生等,2009)。其次,在矿床研究中,发现气相流体包裹体中也有 Mo 的存在(Audéat and Pettke, 2003;Ulrich *et al.*, 1999),Seo 等(2012)在 Bingham Canyon 斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床研究中甚至指出该矿床 Cu 和 Mo 两个成矿阶段流体包裹体气液比都高达 9:1,而且超过 70%的 Mo 和 S 是在气相中沉淀下来的。另一方面在实验研究中,Rempel 等(2006)发现(300~360 °C, 39~154×10<sup>5</sup> Pa),MoO<sub>3</sub> 在水蒸汽中的含量可达到 1~29×10<sup>-6</sup>,同时在 600 °C、500×10<sup>5</sup> Pa 与辉钼矿平衡,以 H<sub>2</sub>O 和 S 作为助熔剂模拟火山喷气活动,f<sub>O<sub>2</sub></sub>和 f<sub>S<sub>2</sub></sub>由 HMP 组合缓冲的条件下,针对 MoO<sub>3</sub> 溶解度的理论计算表明蒸汽可在 11.5 万年的时间里(即地热体系的寿命期)搬运并形成平均品位为 0.087%,总量高达 336Mt 的 Mo 矿床(如加拿大 Endako 斑岩型 Mo 矿床),可见对于斑岩型 Mo 矿床来说,Mo 的气相迁移形式比以前所认识的更为重要。

根据过去热力学实验数据表明,MoCl<sub>4</sub>、MoCl<sub>5</sub>、MoCl<sub>6</sub> 等 Mo 的氯化物,有极端的不稳定性,它们的挥发度在 350 °C、100×10<sup>5</sup> Pa 时可分别达到 17.38×10<sup>5</sup>、0.15×10<sup>5</sup>、0.12×10<sup>5</sup> Pa,而相同条件下 MoO<sub>3</sub> 只有 10<sup>-20</sup>Pa(Rempel *et al.*, 2008a),这为 Mo 以气相卤化物形式迁移提供了热力学上的可能,但由于其不稳定性,只有在卤素元素浓度较高,体系的内压力大于外压力和气成作用为主的岩浆晚期才有可能稳定,遇水或 f<sub>S<sub>2</sub></sub> 较高时沉淀(刘英俊等,1984)。

Rempel 等研究提出 Mo 以 MoO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(g) (Rempel *et al.*, 2006; Rempel *et al.*, 2008a) 和 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g) (Rempel *et al.*, 2008a) 的气态行迁移式来,其反应式可表达为(2)、(3):



特别指出, Rempel 等(2008b)的实验中当  $\lg f_{\text{HCl}} > -1$  时, 体系中由于  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  的出现 Mo 含量随着 HCl 分压上升而快速上升(图 2)。结合 Ulrich and Mavrogenes(2008)的研究, Mo 以  $\text{MoO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$  ( $1 \leq n \leq 2$ ) 的形式在高 Cl 含量的流体中迁移可能是其成矿的重要方式, 这个结论 Rempel 等(2008b)用于解释斑岩型 Mo 矿系统中, 钼矿化赋存部位分布在绢云母化带和钾化带的差异, 这 2 个带通常分别以绢云母和微斜长石作为特征矿物。如在新墨西哥州的 Questa 和科罗拉多的 Henderson 2 个斑岩钼矿床中, 钼矿化与钾化带密切相关, 而在另外一些斑岩型钼矿床如 Endako、Trout Lake、Climax, 钼矿化与绢云母化带共生。绢云母化带 pH 值范围比钾化带要低, 为弱酸性, 因此与绢云母化蚀变类型相关的成矿流体应该具备比钾化蚀变更高的 HCl 组分。所以, 一定程度上, 可以推测与绢云母化相关的成矿流体中 Mo 的迁移形式主要为氯化物, 而 Mo 矿化与钾化密切的矿床, Mo 主要以  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  形式迁移。



实验温度 350 °C, 3 条实线所表示的线性方程在图中已表示出; 粗短画线表示  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$  为  $1.94 \times 10^5 \sim 2.00 \times 10^5$  Pa 时,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  在气相中的溶解度, 反应方程为  $\text{MoO}_3 + 2\text{HCl} \leftrightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; 小棍表示最小均方差

图 2  $\lg \Sigma f_{\text{Mo}} - \lg f_{\text{HCl}}$  关系图(据 Rempel et al., 2008a)

Fig.2  $\lg \Sigma f_{\text{Mo}}$  vs.  $\lg f_{\text{HCl}}$  for experiments conducted at 350 °C (cite from Rempel et al., 2008a)

## 5 对 Mo 沉淀地球化学机理的新认识

### 5.1 盐度、温度、压力、pH 对 Mo 溶解度的影响

Mo 的溶解度与溶液中的盐度是成正比的

(Cao, 1989; Kudrin, 1989; Ulrich and Mavrogenes, 2008), 根据 Ulrich 和 Mavrogenes(2008) 总结前人相关实验数据得到的成果, 总体上在温度一定时溶解度随着盐度的升高而升高, 并计算得拟合曲线方程为  $y = 0.784x + 1.237, R^2 = 0.921$ , ( $y$  为  $\lg[\text{Mo}]$ ,  $x$  为  $\lg[\text{KCl}]$ 、 $\lg[\text{NaCl}]$ , 单位为 mol/kg)。

综上所述, 随着温度升高, Mo 溶解度有序或半有序的升高 (Rempel et al., 2006; Ulrich and Mavrogenes, 2008) 并与其压力呈正相关 (Chevychelov and Chevychelova, 1997; Bai and Groos, 1999)。

pH 值是影响 Mo 迁移沉淀的重要因素之一, 欧阳圻(1990)在解释 Mo 矿床蚀变时提出成矿溶液向弱碱性发展, 有利于破坏 Mo 的络合物, 使之沉淀, 从而形成钼矿化和钼异常带, 这点从 (4) ~ (10) 沉淀反应式中就可看出, pH 值升高有利于反应正向进行, pH 值降低有利于反应逆向进行 (Seo et al., 2012)。

### 5.2 $f_{\text{O}_2}$ 、 $f_{\text{S}_2}$ 对 Mo 溶解度的影响

溶液中氧逸度与硫逸度对 Mo 的沉淀影响至关重要, 因为  $\text{Mo}^{6+}$  常与氧结合成络离子迁移, 而  $\text{Mo}^{4+}$  常与硫结合形成辉钼矿沉淀下来。根据 Cao(1989) 实验研究, Mo 在溶液中的溶解度与  $f_{\text{O}_2}$  成正相关, 而与  $f_{\text{S}_2}$  成负相关。Audétat 等(2011)通过花岗岩中熔体包裹体研究所得的结果与 Cao 类似, 提出在温度已知的情况下, 熔体中的  $\text{MoS}_2$  溶解度同样与  $f_{\text{O}_2}$  成正比, 与  $f_{\text{S}_2}$  成反比。

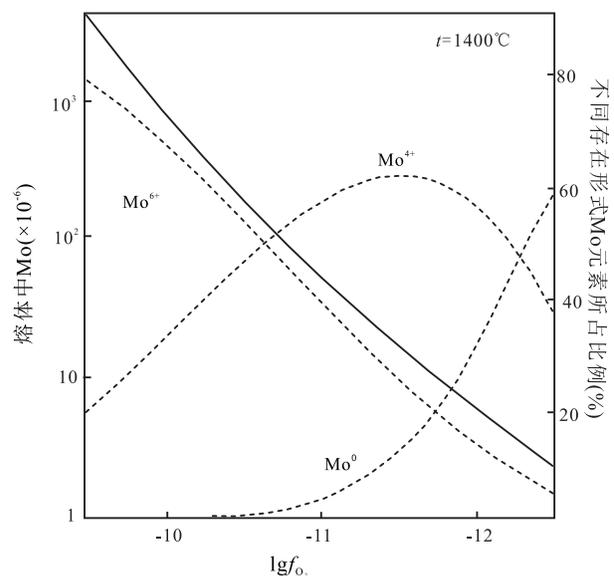
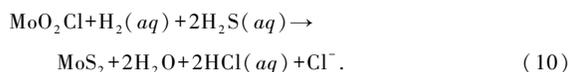
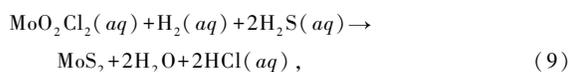
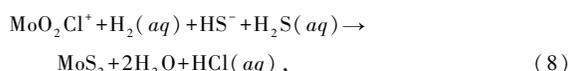
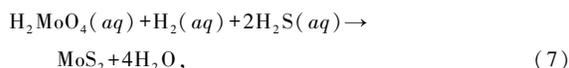
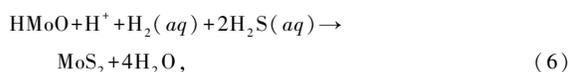
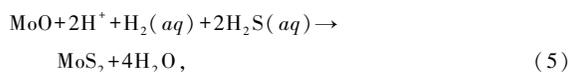
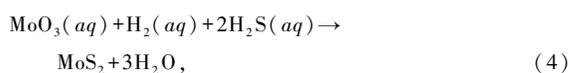


图 3 不同氧逸度条件下花岗质熔体中 Mo 存在形式及含量变化(据徐文刚等, 2011)

Fig.3 Mo solubility and speciation in granitic melt in vary  $f_{\text{O}_2}$  conditions (cite from Xu Wengang et al., 2011)

Mo 在硅酸盐岩浆中溶解度的研究中(Holzheid *et al.*, 1994;徐文刚等,2011)(图 3),  $f_{O_2}$  下降,如果体系中存在较多的还原态 S,那么钼酸盐将逐渐形成硫化钼酸根离子  $[Mo(IV, V, VI)_n S_{4-n}^{2-}]$  形式,其溶解和运移能力将减小,如果  $f_{O_2}$  达到一个很低的水平,并且熔体中还还原态 S 含量足够高,则 Mo 将与 S 形成 Mo=S 双键,最后形成辉钼矿离子  $Mo(IV)S_8^{6-}$ ,并逐步沉淀析出。根据软硬酸碱理论,在岩浆体系中,S 的加入使流体的硬度降低,使得钼离子由硬度较高的+6 价变为硬度较低的+4 价,并进入矿物相(Vignerresse, 2006; Vignerresse *et al.*, 2011; Vignerresse,2012)。

根据以上讨论可总结,当成矿流体盐度、温度、压力下降,pH 值升高, $f_{O_2}$  下降而  $f_{S_2}$  上升时,可导致钼的络合物分解,与 S 结合形成  $MoS_2$ ,沉淀下来,常见的沉淀反应有(Seo *et al.*, 2012):



对于成矿,沸腾作用(André-Mayer *et al.*, 2002;白凤军等,2010;Caneta *et al.*, 2011;王磊等,2012)、流体混合(华仁民,1994;褚少雄等,2010;吴华英等,2010)、围岩蚀变(欧阳圻,1990)等作用,能高效地富集金属,在 Mo 矿床中常常可以观察到。

## 6 结论

(1) 岩浆-热液演化过程中,元素分配行为是成矿过程的关键,Mo 在矿物与玄武岩岩浆熔体之间的分配偏向进入熔体,为不相容元素。在溶液与熔体之间多偏向分配进入溶液,但受到体系组分,温度压力等条件的影响, $D_{F/M}$  与熔体中的  $SiO_2$  与 Ca 等的组分含量有关;与体系压力正相关;与  $Cl^-$  含量成反比或无关,与  $F^-$  含量成反比或无关,而主要与体系中水含量正相关, $CO_3^{2-}$  一定程度上能影响  $D_{F/M}$  的

大小。在蒸汽与溶液之间分配(二次沸腾)时,当 pH 值低于白云母-微斜长石反应缓冲条件,偏向进入蒸汽中。

(2) 在自然界中,Mo 多以+6 价迁移,无论是在热液还是硅酸盐岩浆中,钼酸根离子及其化合物都是 Mo 迁移的主要形式,而在高盐度热液体系中,Mo 可大量的以  $MoO_2Cl_n^{2-n}$  ( $1 \leq n \leq 2$ ) 的形式迁移。

(3) 气相迁移对于 Mo 成矿十分重要,可在低  $lg f_{HCl}$  ( $< -1$ ) 和高  $lg f_{HCl}$  ( $> -1$ ) 的条件下分别以  $MoO_3 \cdot nH_2O(g)$  和  $MoO_2Cl_2(g)$  2 种气态方式来迁移,这为斑岩型 Mo 矿中,钼矿化赋存部位分布在绢云母化带和钾化带的差异提供了一种新的解释。

(4) 成矿流体的盐度、温度、压力下降,pH 值升高, $f_{O_2}$  下降而  $f_{S_2}$  上升,都可以导致 Mo 的络合物分解,与 S 结合形成  $MoS_2$ ,沉淀下来,沸腾作用、流体混合、围岩蚀变等作用,能高效地富集金属,是 Mo 沉淀的重要机制。

**致谢:**感谢叶天竺教授在本文研究过程中的指导和帮助,感谢中国地质大学(北京)王克强、曹雅茹、朱玉娣、吴鸣谦、鲍波等博士、硕士研究生在文章写作过程中给予的无私帮助。

## 参考文献 (References):

- Adam J, Green T. 2006. Trace element partitioning between mica-and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt; 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152: 1-17
- André-Mayer A S, Leroy J, Bailly L, Chauvet A, Marcoux E, Grancea L, Llosa F, Rosas J. 2002. Boiling and vertical mineralization zoning: A case study from the Apacheta low-sulfidation epithermal gold-silver deposit, southern Peru. *Mineralium Deposita*, 37: 452-464
- Arndt N, Ganino C. 2012. *Metals and Society: An Introduction to Economic Geology*. Springer-Verlag: 88-94
- Audétat A, Dolejš D, Lowenstern J B. 2011. Molybdenite Saturation in Silicic Magmas: Occurrence and petrological implications *journal of petrology*. 52: 891-904
- Audétat A, Pettke T. 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico(USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67: 97-121
- Bai T B, Koster Van Groos A F. 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63: 1117-1131
- Bali E, Keppler H, Audetat A. 2012. The mobility of W and Mo in subduction zone fluids and the Mo-W-Th-U systematics of island arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 351-352: 195-207
- Candela P A, Holland H D. 1984. The partitioning of copper and molyb-

- denum silicate melts and aqueous fluids between silicate melts and aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:373–380
- Caneta C, Franco S I, Prol-Ledesmaa R M, González-Partidab E, Villanueva-Estrada R E. 2011. A model of boiling for fluid inclusion studies: Application to the Bolaños Ag-Au-Pb-Zn epithermal deposit, Western Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 110: 118–125
- Cao X. 1989. Solubility of molybdenite and the transport of molybdenum in hydrothermal solutions. *Geological and Atmospheric Sciences*. Iowa State University; USA
- Carroll M R, Webster J D. 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 30:231–279
- Chevychelov V Y, Chevychelova C T K. 1997. Partitioning of Pb, Zn, W, Mo, Cl and major elements between aqueous fluid and melt in the systems grandiorite (granite, leucogranite)-H<sub>2</sub>O-NaCl-HCl. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-abhandlungen*, 172:101–115
- Erickson B E, Helz G R. 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:1149–1158
- Frank M R, Simon A C, Pettker T, Candela P A, Piccoli P M. 2011. Gold and copper partitioning in magmatic-hydrothermal systems at 800 °C and 100 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75:2470–2482
- Gu X X, Tang J X, Wang C S, Chen J P, He B B. 2003. Himalayan magmatism and porphyry copper-molybdenum mineralization in the Yulong ore belt, East Tibet. *Mineralogy and Petrology*, 78:1–20
- Holzheid A, Borisov A, Palme H. 1994. The effect of oxygen fugacity and temperature on solubilities of nickel, cobalt, and molybdenum in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:1975–1981
- Keppler H, J. Wyllie P. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-HF. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 109:139–150
- Klemme S, Günther D, Hametner K, Prowatke S, Zack T. 2006. The partitioning of trace elements between ilmenite, ulvöspinel, armalcolite and silicate melts with implications for the early differentiation of the moon. *Chemical Geology*, 234:251–263
- Kudrin A V. 1989. Behavior of Mo in aqueous NaCl and KCl solutions at 300–450 °C. *Geokhimiya*, 99–112
- Laznick P. 1999. Quantitative Relationship among Giant Deposits of Metals. *Economic Geology*, 94:455–473
- Mcmanus J, Siebert T F N C, Wheat C G, Hammond D E. 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3
- Mengason M, Candela P, Piccoli P. 2011. Molybdenum, tungsten and manganese partitioning in the system pyrrhotite-Fe-S-O melt-rhyolite melt: Impact of sulfide segregation on arc magma evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75:7018–7030
- Minubayeva Z, Seward T M. 2010. Molybdic acid ionisation under hydrothermal conditions to 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74:4365–4374
- Nitta E, Kimata M, Hoshino M, Echigo T, Hamasaki S, Shinohara H, Nishida N, Hatta T, Shimizu M. 2006. High-temperature volcanic sublimates from Iwodake volcano, Satsuma-Iwojima, Kyushu, Southwestern Japan. *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences*, 35:270–281
- O'Neill H S C, Eggins S M. 2002. The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts. *Chemical Geology*, 186:151–181
- Palme H, O'Neill H S C. 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on geochemistry*, 2:1–38
- Pearson R G. 1988. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27:734–740
- Pearson R G. 2005. Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117:369–377
- Phillips G, Evans K. 2004. Role of CO<sub>2</sub> in the formation of gold deposits. *Nature*, 429:860–863
- Rempel K U, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2006. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:687–696
- Rempel K U, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2008a. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:687–696
- Rempel K U, Williams-Jones A E, Migdisov A A. 2008b. The solubility of molybdenum dioxide and trioxide in HCl-bearing water vapour at 350 °C and pressures up to 160 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72:3074–3083
- Rempel K U, Williams-Jones A E, Migdisov A A. 2009. The partitioning of molybdenum(VI) between aqueous liquid and vapour at temperatures up to 370 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73:3381–3392
- Robb L. 2005. Introduction to ore-forming processes. USA: Blackwell Science Ltd
- Rudnick R L, Gao S. 2004. Composition of the Continental Crust. In: Holland HD and Condie K (eds.). *The Crust, treatise on geochemistry*. Amsterdam: Elsevier Pergamon, 1–64
- Seo J H, Guillong M, A. Heinrich C. 2012. Separation of Molybdenum and Copper in Porphyry Deposits: The Roles of Sulfur, Redox, and pH in Ore Mineral Deposition at Bingham Canyon. *Society of Economic Geologists, Economic Geology*, 107:333–356
- Siebert C, Mcmanus J, Bice A, Poulson R, Berelson W M. 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 241:723–733
- Simon A C, Pettker T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:5583–5600
- Štemprok M. 1990. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas. *Mineralium Deposita*, 25:205–212
- Tingle T N, Fenn P M. 1984. Transport and concentration of molybdenum in granite molybdenite systems: Department of Geology Effects of fluorine and sulfur. *Geology*, 12:156–158
- Ulrich T, Guenther D, Heinrich C. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*,

- 399:676-679
- Ulrich T, Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in  $H_2O$  and  $KCl-H_2O$  solutions from 500 °C to 800 °C, and 150 to 300 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72:2316-2330
- Vigneresse J L. 2006. Element Mobility in Melts during Successive Intrusions of Crustal-derived Magmas and Sn-W Mineralization. *Resource Geology*, 56:293-314
- Vigneresse J L. 2012. Chemical reactivity parameters (HSAB) applied to magma evolution and ore formation. *Lithos*, 153:154-164
- Vigneresse J L, Duley S, Chattaraj P K. 2011. Describing the chemical character of a magma. *Chemical Geology*, 287:102-113
- Webster J, Kinzler R, Mathez E. 1999. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:729-738
- Webster J D, Holloway J R. 1990. Partitioning of F and Cl between magmatic hydrothermal fluids and highly evolved granitic magmas. *Geological Society of America Special Papers*, 246:21-34
- Williams-Jones A E, Heinrich A C. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 100:1287-1312
- Wood S A, Crerar D A, Borek M P. 1987 Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in  $H_2O-NaCl-CO_2$  Solutions from 200 °C to 350 °C. *Economic Geology*, 82:1864-1887
- Zajacz Z, Halter E W, Pettke T, Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72:2169-2197.
- Я.А.科萨尔斯. 1976. 花岗岩类熔体和溶液中稀有元素地球化学的主要特征. 北京:地质出版社
- 白凤军, 赵太平, 肖荣阁, 刘国营. 2010. 河南嵩县钾长石石英脉型钼矿成矿流体地球化学. *现代地质*, 24(1):26-33
- 常用化学手册编写组. 1997. 常用化学手册(第1版). 北京:地质出版社, 1-34
- 陈伟军, 刘建明, 刘红涛, 孙兴国, 张瑞斌, 张作伦, 覃锋. 2010. 内蒙古鸡冠山斑岩钼矿床成矿时代和成矿流体研究. *岩石学报*, 26:1423-1436
- 褚少雄, 曾庆栋, 刘建明, 张伟庆, 张作伦, 张松, 汪在聪. 2010. 西拉沐伦钼矿带车户沟斑岩型钼-铜矿床成矿流体特征及其地质意义. *岩石学报*, 26(8):2465-2481
- 戴安邦. 1978. 酸碱的软硬度的势标度及其相亲和络合物的稳定性. *化学通报*, 45(1):25-31
- 邓小华, 陈衍景, 姚军明, 李文博, 李诺, 王运, 糜梅, 张颖. 2008. 河南省洛宁县寨凹钼矿床流体包裹体研究及矿床成因. *中国地质*, 35(6):1250-1266
- 华仁民. 1994. 成矿过程中由流体混合而导致金属沉淀的研究. *地球科学进展*, 9(4):15-22
- 黎彤, 倪守斌. 1990. 地球和地壳的化学元素丰度. 地球化学教学参考丛书(第一版), 北京:地质出版社, 10-28
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京:科学出版社, 264-276
- 欧阳圻. 1990. 典型有色金属矿床地球化学异常模式. 北京:科学出版社, 13-26
- 施俊法, 李友枝, 金庆花, 唐金荣, 姚华军. 2006. 世界矿情 亚洲卷. 北京:地质出版社, 472-473
- 王磊, 孙丰月, 许庆林. 2012. 吉林大黑山钼矿流体包裹体及矿床成因. *世界地质*, 31(1):58-67
- 吴华英, 张连昌, 陈志广, 万博, 相鹏, 张晓静. 2010. 西拉沐伦多金属成矿带鸡冠山斑岩钼矿富氟高盐度同氧逸度流体包裹体研究. *岩石学报*, 26(5):1363-1374
- 徐林刚, Lehmann B. 2011. 钼及钼同位素地球化学——同位素体系、测试技术及在地质中的应用. *矿床地质*, 30(1):103-124
- 徐文刚, 范宏瑞, 胡芳芳, 杨奎锋. 2011. 氧化性和还原性斑岩型矿床流体成矿特征分析. *地学前缘*, 18(5):103-120
- 徐兆文, 陆现彩, 杨荣勇, 解晓军, 任启江. 2000. 河南省栾川县上房斑岩钼矿床地质地球化学特征及成因. *地质与勘探*, 36:14-16
- 张德会. 1994. 热液成矿环境中络合物研究的进展. *地质科技情报*, 13:69-74
- 张德会. 1997. 关于成矿流体地球化学研究的几个问题. *地质地球化学*, 3:49-57
- 张德会, 金旭东, 毛世德, 王丽丽. 2011. 成矿热液分类兼论岩浆热液的成矿效率. *地学前缘*, 18:90-102
- 张津. 1991. 电离势电子亲和势电负性与酸碱软硬度. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 4(4):79-86
- 张生, 熊小林, Seward T M. 2009. 成矿元素的气相迁移与实验研究. *地学前缘*, 16(1):68-75
- 赵斌. 1995. 高温高压实验地球化学. 北京:科学出版社
- 中华人民共和国国土资源部. 2002. 铜、铅、锌、银、镍、钼矿地质勘查规范. 中华人民共和国地质矿产行业标准