

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.285>



实验矿床学的发展现状和前景展望

熊小林¹, 侯通², 王小林³

1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640
2. 中国地质大学地质过程与矿床资源国家重点实验室, 北京 100083
3. 南京大学地球科学与工程学院内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏南京 210023

摘要: 实验矿床学是通过高温高压实验手段对成矿元素在矿物-熔体-流体体系的地球化学行为开展研究. 在揭示成矿的“源-运-聚-储”复杂过程中, 它是反演和追踪成矿元素“运-聚”机制的重要手段, 因而在精细刻画成矿过程, 揭示关键控矿因素方面具有不可替代的优势. 实验矿床学是随着实验技术的发展而发展的, 为矿床学的发展提供了重要的基础数据, 弥补了通过天然样品研究复杂成矿过程的不足, 极大地推动了成矿理论的发展. 回顾了实验矿床学的发展历史、研究现状, 讨论了相关的科学问题, 提出未来应当重点关注两个方面: (1) 加强实验平台建设, 发展可视化在线观测实验技术; (2) 聚焦以国家目标(如关键金属成矿)为导向的科学前沿研究.

关键词: 成矿实验; 高温高压; 研究现状; 发展前景; 矿床学.

中图分类号: P617.9

文章编号: 1000-2383(2022)08-2701-13

收稿日期: 2022-02-05

Advances and Perspectives of Experimental Metallogeny

Xiong Xiaolin¹, Hou Tong², Wang Xiaolin³

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, 100083 Beijing, China.
3. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract: Experimental metallogeny, using high temperature and high pressure experimental apparatus, investigates the geochemical behavior of ore-forming elements in mineral-melt-fluid systems. In the investigation on the metallogenic “source-transport-enrichment-storage” process, high-*P-T* experiments play a key role in tracking the “transport-enrichment” mechanism of ore-forming elements, and thus experimental metallogeny has irreplaceable advantages in revealing ore-forming process and key ore-forming controlling factors. Experimental metallogeny has been developed with the development of high-*P-T* experimental techniques. Experimental metallogeny provides important basic data for the development of metallogeny, making up for the limits of natural samples in studying complex metallogenic process, and thus greatly promotes the development of metallogenic theory. This paper reviews the development history and research status of experimental metallogeny, and points out that the development of experimental metallogeny should focus on two aspects in the future: (1) strengthening the construction of experimental platform, especially the visualization-online techniques, and (2) focusing on frontier studies oriented by national goals (e.g., critical metal

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41725008, 92062222, 41921003).

作者简介: 熊小林 (1963-), 男, 研究员, 主要从事实验地球化学、元素地球化学行为与成矿实验研究. ORCID: 0000-0003-2054-3339. E-mail: xiongx@ig.gig.ac.cn

引用格式: 熊小林, 侯通, 王小林, 2022. 实验矿床学的发展现状和前景展望. 地球科学, 47(8): 2701-2713.

Citation: Xiong Xiaolin, Hou Tong, Wang Xiaolin, 2022. Advances and Perspectives of Experimental Metallogeny. *Earth Science*, 47(8): 2701-2713.

mineralization).

Key words: experimental metallogeny; high temperature and high pressure; research history; research prospectives; ore deposit.

0 引言

实验矿床学更多情况下称为成矿实验或成矿过程与机制模拟。矿床是工业的粮食,是人类社会发展必不可少的资源。在人类生存的地球上,工业矿床的形成是元素或元素组合在地球表层或近地表的聚集,包括“源—运—聚—储”等复杂地质过程。地球的形成和演化导致圈层形成,不同的构造背景下壳幔相互作用、地壳演化、岩浆作用和流体活动等导致了元素的迁移、聚集和成矿。大部分矿床(特别是金属矿床)的形成经历了成矿元素从深部(地幔和深部地壳)迁移到浅部地壳的过程,其组成物质长期处在复杂的高温高压物理化学反应中,一定组成体系中元素在这个过程中是“聚还是散”由物理化学条件(温度、压力和氧逸度等)控制。实验矿床学是通过高温高压实验模拟来研究和解决成矿作用相关的科学问题,聚焦成矿元素在地质过程中的富集过程和机制,因而与实验地球化学、实验岩石学和实验矿物学密不可分。自然系统的演化是复杂的,天然样品往往只保留了其最终演化阶段的一些信息,使得从天然样品(矿床本身)来反演和追踪成矿的过程和机制成为一大难题。高温高压实验能够通过控制组成(包括挥发分)、温度、压力和氧逸度等变量来研究和寻找矿床形成的关键控制因素,因而高温高压实验已经成为矿床学学科发展的利器,特别在“运和聚”两个关键成矿环节有着不可替代的优势,是研究成矿过程和机制不可或缺的手段(如 Lledo and Jenkins, 2007; Lukkari and Holtz, 2007; Webster *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2016; Derrey *et al.*, 2017; Hou *et al.*, 2017, 2018 等),对建立成矿模式,揭示成矿规律,提高找矿效率有重要意义。

1 研究历史简述

实验矿床学或成矿实验模拟的诞生和发展,与矿床学、岩石学、地球化学等学科发展息息相关,也与实验技术的进步和分析测试技术的发展密不可分。19世纪末,荷兰化学家 Vant's Hoff 将物理化学的理论和实验方法引入到蒸发岩矿床研究领域,查

明了 0~200 °C 温度范围内一系列蒸发岩矿物的平衡关系,为一些海相盐矿床和蒸发岩矿床的成因提供了实验和理论依据,被誉为 20 世纪十大著名地球化学家之一的 Eugster 教授将 Vant's Hoff 的工作称为实验岩石学的开端(Eugster, 1971; Yee and Koretsky, 2004)。从这个意义上讲,Vant's Hoff 关于蒸发岩矿床成因的实验研究可以作为成矿实验研究的开端。成矿实验在研究成矿过程的深部控制以及精细刻画和定量研究熔/流体对成矿元素迁移和富集等方面具有不可替代的优势和特色,并且随着高温高压实验技术的发展而发展。早期(~30年前)主要使用活塞圆筒、冷封式高压釜和内加热高压釜开展成岩成矿实验,这些设备能够实现岩浆作用和流体出溶过程的温压条件全覆盖,结合氧逸度控制技术,使用 EMPA、LA-ICPMS、SIMS 等原位分析手段对淬火产物中矿物和熔体(淬火玻璃)的成分精准测定,至今仍然是研究壳幔岩石部分熔融和岩浆分异过程中元素分配行为和富集成矿的最佳高温高压实验设备(Chebotarev *et al.*, 2018; Veksler and Hou, 2020; 熊小林等, 2020)。但活塞圆筒、冷封式高压釜和内加热高压釜在研究流体中元素行为方面,淬火方法缺陷明显:淬火过程中流体成分将发生变化,无法准确限定岩浆流体出溶过程中及后续流体迁移过程中成矿元素的行为。近年来,我国学者开拓了高温高压流体和反应动力学研究新领域,发明了多种新的高温高压化学传感器和有高温高压窗口的反应装置,实现了高温高压条件下热液物理化学参数(流体酸度、氢浓度、硫化氢、氧化还原电位)的原位测量,例如使用透明高压腔(金刚石压腔或熔融毛细硅管)结合激光拉曼光谱原位分析,发展了热液条件下可视化在线观测实验技术(如周义明研究团队; Li and Chou, 2015, 2017, 2018; Wang *et al.*, 2020a)。这种可视化在线技术对研究“相对低温热液流体中金属元素的存在形式、迁移和沉淀机制”有着十分重要的应用,如 W 在热液流体中的存在形式和迁移行为(Wang *et al.*, 2020a)。但该技术也存在两个限制:(1)熔融毛细硅管实验通常 < 500 °C,能够达到的温度有限;(2)热液金刚石压腔实验难以准确测定多相(矿物+熔体+流体)共存体系中各相的元素含量,因而透明

高压腔技术在“岩浆分异和流体出溶过程($>600^{\circ}\text{C}$)中成矿元素分配行为”研究方面的应用目前仍然受到限制.使用活塞圆筒、冷封式高压釜和内加热高压釜研究部分熔融、岩浆结晶分异和流体出溶过程中金属元素的地球化学行为,结合使用可视化在线观测实验技术研究热液流体中金属元素的存在形式、迁移和沉淀机制是当前成矿实验模拟的重要途径和趋势.近30年来,实验矿床学的研究范畴、研究对象和研究内容不断拓展,深入探讨了岩浆矿床(如铜镍硫化物矿床、钒钛磁铁矿矿床)和岩浆—热液矿床(如斑岩型矿床、花岗岩和伟晶岩稀有金属矿床、矽卡岩型矿床、铁氧化物铜金矿床、玢岩型铁矿床)等重要矿床类型的成矿过程,揭示了很多金属元素迁移—富集—沉淀的成矿机理,更加准确和定量地刻画了成矿过程,解决了一些长期存在的矿床成因争论,为阐明矿床成因提供了重要支撑.

2 研究现状与趋势

矿床的形成是通过成矿物质(元素)的迁移、聚集、沉淀等过程实现的,要阐明矿床的形成的过程和机理就必须揭示成矿元素是如何发生迁移、聚集以及如何发生沉淀成矿的详情细节.长期以来,对成矿作用研究的重点是天然成矿系统的终态特征和成矿规律,对成矿过程的精细刻画和成矿机制的研究相对薄弱.由于阐明成矿过程和机制对精准总结成矿规律和提高找矿效率至关重要,因此利用各种实验模拟手段精细刻画、恢复和重建成矿过程成为矿床学研究的前沿和重要内容之一(Migdisov and Williams-Jones, 2013).对于岩浆矿床和岩浆—热液矿床的形成过程,可以概括为4个阶段:部分熔融及含矿岩浆的形成、岩浆演化导致金属预富集、流体出溶与金属元素的分配、成矿流体的演化与金属元素的富集沉淀.根据成矿元素迁移和富集的载体和温度,又可将成矿实验研究分为岩浆系统、岩浆—热液系统和热液系统3种类型.相关的成矿实验主要涉及3方面的研究内容:(1)测定成矿元素在矿物—熔体体系或矿物—熔体—流体体系中的分配系数;(2)高温高压条件下热液流体的反应过程和成矿元素行为的原位观测;(3)高温高压实验直接模拟特定的成岩成矿过程.

2.1 岩浆系统成矿实验

各类岩浆通过分异作用,使分散在岩浆中的成矿元素得以聚集而形成的矿床,称为岩浆矿床.因

此岩浆矿床形成的时间,主要在岩浆阶段,物质来源也主要是含矿岩浆.主要矿产包括超基性岩铬铁矿床、基性—超基性岩铜镍硫化物(铂族元素)矿床、钒钛磁铁矿矿床、花岗岩型稀有金属矿床,此外,重要的还有与碱性岩浆有成因联系的稀土—铌矿床和与金伯利岩有关的金刚石矿床等(如 Zhou *et al.*, 2005; Ballhaus *et al.*, 2015; Kotzé *et al.*, 2019).有关的成矿实验围绕岩浆过程中成矿元素的超常富集机理开展研究,包括岩浆源区物质的熔融将成矿物质从源区带入岩浆(Hou *et al.*, 2011; Li and Audétat, 2012),岩浆熔离和结晶分异作用直接从岩浆熔体中形成各类矿床.因此厘定成矿岩浆体系的相平衡关系以及金属元素在岩浆熔体(硅酸盐和碳酸盐熔体)中的溶解度、尤其是相关矿石矿物的稳定性及其影响因素是岩浆成矿实验关注的焦点(Botcharnikov *et al.*, 2005; Fiege *et al.*, 2011; Chebotarev *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020a; Piña *et al.*, 2020).以碳酸岩稀土—铌成矿为例,根据坦桑尼亚 Lengai 火山同时喷发霞石岩和碳酸岩的地质事实,以往学术界普遍认为成矿碳酸岩形成于硅酸盐—碳酸盐液态不混溶,但这一模式并不能很好地解释稀土和铌的成矿作用.首先,除 Lengai 火山喷发产物是碱质碳酸岩以外,成矿碳酸岩均为钙质或者镁质.最近 Weidendorfer *et al.* (2020)通过相平衡实验揭示出钙质碳酸岩和碱质碳酸岩之间存在演化关系,前者通过磷灰石和方解石的分离结晶可以产生富碱的碳酸岩,这为解释成矿碳酸岩多为钙质而喷出的火成碳酸岩为碱质的这一现象提供了重要实验证据.其次,不混溶实验获得的碳酸盐熔体都是贫稀土和铌的(Veksler *et al.*, 1998; Martin *et al.*, 2012, 2013),这与地质事实相矛盾.因此,未来的实验仍需进一步查明导致稀土和铌优先进入碳酸岩和钙质碳酸岩成矿的关键控制因素.

值得指出的是,越来越多的实验揭示出随着岩浆演化的进行,岩浆中挥发性组分的种类和数量对岩浆的结晶分异及成矿组分的运移、富集有着重要的影响,因而被称为矿化剂.在岩浆分异的早期,挥发性组分的作用不显著,但随着岩浆冷却结晶,矿化剂在岩浆中的含量相对增加,其作用也逐渐重要起来.例如, Veksler and Hou (2020)通过相平衡实验揭示出层状铬铁矿成矿岩浆中水含量的增加会导致铬尖晶石结晶范围的扩大,以及铬尖晶石固溶体中磁铁矿端元组分的增大,与此同时水含量的增

加会抑制硅酸盐矿物的结晶,增大岩浆中熔体的比例,从而揭示出野外观察到的岩浆期流体活动与成矿作用之间的成因联系.岩浆系统成矿实验进展在很大程度上受制于实验设备和实验技术水平.由于岩浆系统的压力多低于 1.0 GPa,而常用的冷封式高压釜的压力和温度范围无法实现完全覆盖.因此,加快相关设备和实验技术开发进程,尤其是可以提供地壳内温度、压力和氧逸度等条件内加热高压釜的开发是提升岩浆系统成矿实验研究水平的重要保障.

2.2 岩浆-热液系统成矿实验

关键金属如钨、锡、铋、钼、稀土、锂、铍、铷、铯、锆、铪及铜、钨、金等的成矿是典型的岩浆-热液成矿系统,主要与中酸性的花岗岩类有关,如花岗伟晶岩型稀有金属矿床、云英岩型和石英脉型钨锡矿床、矽卡岩型矿床、斑岩型铜钨金矿床、浅成低温热液型金矿床等.总体来说,斑岩型和浅成低温热液型矿床主要形成于板块汇聚的构造背景,而稀有金属矿床主要形成于陆内伸展的构造背景(如华南中生代时期),并且不同元素成矿与源区熔融过程有关.如袁顺达和赵盼捞等人的研究表明,源区组分及熔融过程对钨锡富集成矿有重要控制作用.源区发生以白云母脱水主导的低程度部分熔融过程(较低的熔融温度 $<750^{\circ}\text{C}$)将有利于熔体中钨的富集,源区发生黑云母脱水主导的部分熔融过程(较高的温度 $>800^{\circ}\text{C}$)则有利于熔体中锡的富集(Yuan *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2022a, 2022b).尽管岩浆源区成矿元素的富集程度对成矿有重要的制约作用,但不同的构造构造背景、熔融过程导致岩浆-流体体系不同的物理化学条件以及元素分配行为,这可能是不同构造背景成矿差异的重要原因.

对于花岗有关的稀有金属矿床而言,由于其成矿元素是亲石元素,以往的成矿成矿实验研究主要关注挥发分(H_2O 、F、Cl等)和熔体组成(铝饱和指数ASI)对花岗岩相关系(如固相线温度)、熔体物理化学性质(如粘度和聚合程度)、金属元素矿物(如锡石、黑钨矿、白钨矿、铋铁矿、钼铁矿)溶解度的影响等方面(如 Fiege *et al.*, 2011),这些研究推进了对稀有金属成岩成矿过程的许多认识,包括:(1)挥发分可大幅降低花岗质熔体的固相线温度,从而延长岩浆结晶的过程、导致极端的结晶分异;(2)挥发分及碱性熔体(ASI <1.0)可大幅降低花岗质熔体

的粘度和聚合程度,从而增大成矿元素在花岗质熔体中的溶解度,使得这些元素易于在残余熔体中高度富集,最终导致残余熔体成矿(如 Ta、Nb),或者成矿元素最终分配进入流体相迁移富集成矿(如 W、Sn、Mo).尽管这些共识,但许多成矿过程和机理仍不清楚:如 Sn(Sn^{2+} 、 Sn^{4+})、Mo(Mo^{4+} 、 Mo^{6+})、W(W^{4+} 、 W^{6+})均是变价元素,相关的成矿花岗岩显示还原特征,氧逸度对这些元素在岩浆-热液过程中的分配行为有何影响?又如华南许多锡矿床均富含电气石,除了已知 Cl 对流体抽取 Sn 有重要影响(Zhao *et al.*, 2022),挥发分 B 对 Sn 的流体、熔体分配行为和成矿有何影响,Cl 和 B 哪个影响更大?等等.

对于形成于板块汇聚的构造背景的斑岩型和浅成低温热液型矿床而言,相关的实验研究是海量的.由于 Cu、Au 等是亲硫元素,以往的实验研究主要研究这些元素在硫化物与硅酸盐熔体之间的分配行为以及挥发分 Cl 对流体抽取成矿元素的影响.共识是 Cu、Au 等易于被硫化物扣留,而流体富挥发分 Cl 是成矿的关键,但氧逸度的重要性是争论的.例如,很多研究者(如 Li *et al.*, 2018)认为高氧逸度导致硫化物不稳定,这样 Cu、Au 等才能在岩浆分异过程中保留在残余熔体,并最终分配进入流体而成矿;也有研究者认为高氧逸度及岩浆是否富 Cu 不是关键,大的岩浆房与流体高度汇聚通道相结合才是成矿的关键,这些研究者认为在流体富 Cl 的条件下,Cu 的流体/熔体分配系数大于 100,从 Cu 含量为 $30 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 的正常中酸性岩浆中仍然可以抽取出含 $3\,000 \times 10^{-6} \sim 5\,000 \times 10^{-6}$ Cu 的成矿流体.关于俯冲带和碰撞带斑岩矿床的形成还有几个重要问题没有解决:(1)矿床形成与地壳厚度有何本质联系;(2)流体出溶深度及时机问题(Cu、Au 如何从深部迁移到浅部);(3)Cu/Au 分异与独立成矿问题.存在上述问题,主要由于以往大部分实验研究者只关注成矿发生场地($<5\text{ km}$)的成矿过程和机制研究,深部岩浆过程,特别是下地壳岩浆-热液过程的研究几乎是空白.中酸性岩浆主要起源于下地壳铁镁质岩浆分异,原始弧岩浆含 2%~6% 的 H_2O ,产生中酸性岩浆要求 $>70\%$ 的结晶分异.成矿是小概率事件(1 000 个勘探目标仅有一个有经济价值),普遍认为岩浆高水含量对成矿是有利的因素.尽管在下地壳压力下 H_2O 溶解度可能高达 15%~20%,但含 6% H_2O 的原始岩浆经历 70% 的

结晶分异完全有可能演化出总水含量高达30%的中酸性岩浆。因此,下地壳条件下中酸性岩浆完全有可能发生流体出溶。下地壳岩浆流体出溶以及流体/熔体和流体/硫化物分配可能是理解Cu、Au如何从深部迁移到浅部成矿及Cu/Au分异的关键所在。未来岩浆—热液铜金成矿机制实验研究,也即矿物—熔体—流体体系中S和Cu、Au地球化学行为研究应当从浅部岩浆—热液体系转向深部岩浆—热液体系。

元素地球化学行为以及成矿机制实验研究的发展在于技术创新。例如Cu和Sn易于与贵金属形成合金使得Cu和Sn分配系数实验测定成为一个难题和挑战。中国地质科学院袁顺达课题组采用在硅酸盐熔体中合成流体包裹体方法,规避了高温高压实验过程中Sn合金导致的不平衡问题,获得了流体/熔体之间逼近平衡的Sn分配系数(Zhao *et al.*, 2022a);中国科学院广州地球化学研究所熊小林研究团队通过发展含Cu贵金属样品管新技术,系统测定了Cu在硅酸盐矿物与铁镁质—中酸性熔体之间Cu的分配系数,他们发现Cu在硅酸盐矿物中是高度不相容的(Liu *et al.*, 2015)。这些成果解决了Cu在硅酸盐矿物中是相容还是不相容的争论,对理解Cu在岩浆过程中的行为和成矿有重要意义,已经收录到最新版《Encyclopedia of Geochemistry》中,成为地球化学和成矿定量研究的重要参数。目前岩浆分异和流体出溶过程中成矿实验存在“合金效应和氧逸度控制等”引起的分配系数有效性问题。因此突破元素(特别是Sn和Cu与贵金属样品窗)合金效应和氧逸度控制等技术瓶颈是推进岩浆—热液系统成矿实验研究,揭示成矿元素地球化学行为的关键。

2.3 热液系统成矿实验

热液是指温度较高的流体($\sim 50 \sim > 500$ °C),其中的溶质组分在时间和空间上随着物理化学条件和流体性质的演化通常会发生沉淀。热液矿床矿化过程中,热液扮演着成矿物质迁移、富集和沉淀的媒介(Pirajno, 2009)。热液中成矿元素的富集程度与矿物和元素的溶解度有关,而后者又受控于一定温度(T)、压力(P)和流体组成(x)条件下元素的赋存形式(络合物)。以Au为例,最近的实验结果表明,在含 S_3^- 的热液中,Au的溶解度将大幅提高,因为 S_3^- 和 Au^+ 能够结合形成稳定络合物(Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Pokrovski *et al.*, 2015)。上述实验结果对Au成矿模式做了一定的修正:一

方面,形成金矿的流体量仅为以往模型的十分之一左右;另一方面,任何导致 S_3^- - Au^+ 络合物失稳(如氧逸度的变化)的地质作用都是Au从热液中卸载成矿的重要机制。因此,明确热液中成矿元素的迁移形式,查明成矿元素溶解度及其随 T - P - x 的变化规律,是深化矿床成因和建立成矿模式的重要依据,也是热液系统成矿实验的主要研究内容。

当前的热液系统成矿实验技术进步趋势是从淬灭实验向在线原位观察实验发展,主要依赖于高压透明腔和原位光谱分析技术的进展。南京大学、中国地质科学院等单位从美国地质调查局引进了熔融毛细硅管和热液金刚石压腔实验技术,开展了一些在线成矿实验研究(Wang *et al.*, 2013a, 2016, 2020b; Wan *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018)。例如,关于含硫酸盐热液体系的高温相变观察和原位拉曼光谱分析显示,液—液不混溶是热液中成矿元素富集的重要机制(Wang *et al.*, 2013a, 2016; Wan *et al.*, 2017);钨酸盐- CO_2 - H_2O 体系的高温拉曼光谱分析表明,热液系统中 CO_2 并不能迁移钨,只能通过改变流体pH间接影响钨的迁移形式。在水岩反应过程中,热力学模拟表明 CO_2 可以缓冲流体pH,提高钨的矿化效率(Wang *et al.*, 2020a)。与传统的高压釜实验相比,在线实验实现了实验过程的连续揭示,能够对流体的相变、组成和结构进行在线表征,是研究热液中元素迁移和富集机制的重要方向。

通过高压釜实验测定矿物溶解度,并结合热力学模拟揭示热液中元素迁移机制,是热液系统成矿实验的传统方向。中国科学院地球化学研究所等单位建立了高压釜实验系统,开展了钨、钼等的热液成矿实验研究。例如,王新松等人发现酸性流体中 $H_3WO_4F_2^-$ 的形成可以将钨的溶解度提高100倍,因而花岗岩富氟并分异出富氟热液是实现钨超常富集的重要机制(Wang *et al.*, 2021a);尚林波等人发现 $NaHMoO_4^0$ 是热液中钼重要的迁移形式,高盐度流体有利于钼的活化迁移(Shang *et al.*, 2020)。与在线实验相比,高压釜实验能够较为精确地控制高温条件下实验体系的氧逸度,并测定成矿元素的溶解度。

热液系统成矿实验进展在某种程度上受制于实验设备和实验技术水平。遗憾的是,国内在实验设备和技术开发方面还较为落后,大量先进的实验设备依赖进口。因此,加快设备和实验技术开发进程,是提升我国热液系统成矿实验研究水平的重要

保障。目前,中国科学院深海科学与工程研究所的 I-Ming Chou 研究员带领研究团队在开发低温 ($< 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) 实验氧逸度控制技术,已取得了一定进展 (Chou and Fang, 2021; Chou *et al.*, 2021)。定量分析、检测技术是在线热液实验的短板之一,尽管国内学者在这一领域做了大量的研究工作 (Wang *et al.*, 2011, 2013b; Qiu *et al.*, 2020a, 2020b, 2021), 但仍然需要进一步加强,以拓展在线实验的应用领域。此外,关键金属是当前研究的热点和前沿领域,热液中关键金属元素的迁移和超常富集机制也应是今后重点关注的方向之一。目前,国内学者在稀有 (Wang *et al.*, 2019, 2020b, 2021b)、稀土 (Cui *et al.*, 2020; Wan *et al.*, 2021) 金属成矿机制研究领域进行了有益尝试。

近年来,由于实验模拟技术的进步,可以精细研究各种成矿过程中元素活化、迁移和沉淀的物理化学条件,通过模拟实验研究与热力学、计算地球化学研究的结合,运用高精度的微区微量分析测试技术,可以定量表达各种成矿地球化学过程,也可以定量表达成矿系统的结构特征和与成矿作用有关的各种化学反应的机制和速率,精细地了解成矿流体或成矿过程不同演化结点上的组成和存在形式等特征,从而“精细”刻画成矿过程、建立成矿模式 (如 Helmy *et al.*, 2010; Jégo and Pichavant, 2012; Tropper *et al.*, 2013; Liu and Brenan, 2015; Cafagna and Jugo, 2016 等)。一些成矿元素的稳定性与 f_{O_2} 密切相关 (如 U、Sn 等), f_{O_2} 的变化将对这些元素的迁移和沉淀产生至关重要的影响。以往热液实验氧逸度的控制主要是采用双胶囊 (Eugster, 1957) 和 Shaw 半透膜技术 (Shaw, 1963)。上述技术主要基于高温条件下 H_2 在 Pt 或 Ag-Pb 合金中的有效扩散 ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$)。然而, H_2 在 $\leq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时却难以在 Pt 或 Ag-Pb 合金中扩散,因而使得相当一部分热液实验的 f_{O_2} 难以得到精确控制,影响了氧化还原敏感成矿元素地球化学行为的刻画。Shang *et al.* (2009) 报道了 H_2 在熔融硅中的扩散系数,提出熔融硅是 H_2 良好的半透膜,为热液实验 f_{O_2} 的精确控制提供了可能。基于 H_2 在熔融硅管中较高的扩散速率,Chou *et al.* (2021) 建立了 $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热液体系中 f_{H_2} 的精确控制技术,并研究了氧逸度为 NNO 和 FMQ 条件下 Sn 的迁移机制。因此,运用成矿实验的理论、方法和手段,精细定量地了解成矿作用的历史进程,是成矿作用研究的重要发展趋势之一。总的来说,实验地

球化学经过这些年的发展,取得了可喜的成绩,在地球科学研究中所起的作用也越来越显著。但是其中也显示出了一些问题,主要集中在实验平台建设方面,需要大力发展成矿岩浆-热液实验模拟的原位观测系统和针对具体矿床类型和特定成矿过程的实验装置等。

3 实验矿床学相关的科学问题

从研究历史和发展趋势来看,成矿实验的主要任务和历史使命就是为了定量化研究各种成矿过程中元素活化、迁移和沉淀的物理化学条件。即通过模拟成矿过程的实验研究与热力学、计算地球化学研究的结合,运用高精度的微区微量分析测试技术,定量表达各种成矿地球化学过程,也可以定量表达成矿系统的结构特征和与成矿作用有关的各种化学反应的机制和速率,精细地阐明成矿流体或成矿过程不同演化结点上的组成和存在形式等特征,为“精细”刻画成矿过程和建立相关成矿模式奠定重要的理论基础,丰富和发展成矿理论。从过去几十年的研究历史来看,实验矿床学研究对成矿理论的稳步发展起到了至关重要的作用。然而受制于实验工作中认知体系和技术手段的限制,很多科学问题并没有得到很好地解决,重要的科学问题 (包括但不限于) 如下:

3.1 挥发分与岩浆矿床的成因联系

前已述及,传统的岩浆矿床成矿理论均主要围绕着岩浆过程,如岩浆补充和混合、分离结晶、地壳混染、液态不混溶等过程建立的。例如层状岩体中铬铁矿矿石的形成被解释为岩浆混合和重力分异耦合的结果,而钒钛磁铁矿的形成则与富铁岩浆的补充以及铁钛氧化物分离结晶作用密切相关。由于上述成岩成矿过程均未考虑挥发分 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{F}/\text{Cl}/\text{S}$) 的作用,所以相关成矿理论有一个共同的特点就是认为成矿过程是相对较“干”的,即忽略了岩浆挥发分的重要作用。从而导致现有的成矿理论以及由此建立的成矿模型争议很大,也难以解释相关地质现象,尤其是高品位矿石的成因。例如:(1) 层状岩体中高品位铬铁矿矿石的形成——由于铬在硅酸盐熔体中溶解度很低,岩浆结晶温度范围很小,所以按照现有模式成矿需要大量的岩浆,而这与地质事实是矛盾的 (Veksler and Hou, 2020)。由相平衡实验,水对层状岩体中铬铁矿成矿的控制模式业已初步建立 (图 1; Veksler and Hou, 2020);

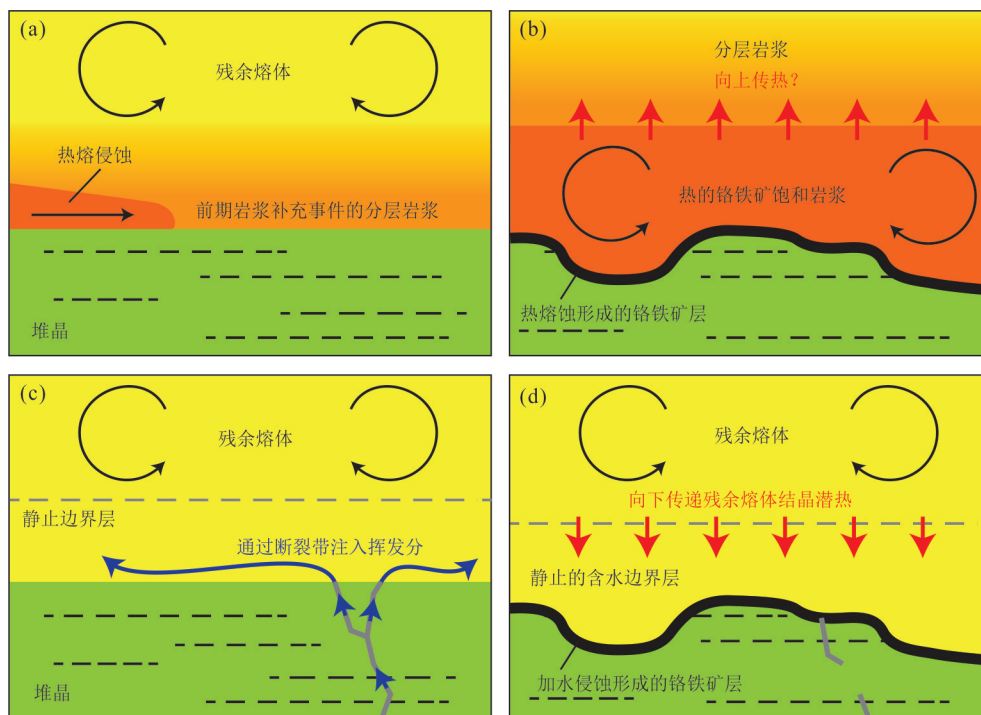


图 1 层状铬铁矿矿床成因模式

Fig.1 Schematic illustrations of chromitite formation from a basal layer of chromite-saturated melt
a, b. 热熔蚀模型(Latypov *et al.*, 2017); c, d. 根据相平衡实验, Veksler and Hou (2020)提出的加水熔融模型

(2) 铁钛磷灰岩矿石(nelsonite), 由于磁铁矿结晶较橄榄石和辉石等硅酸盐矿物较晚, 又与磷灰石密度差较大, 现有的分离结晶模式难以解释只有磁铁矿和磷灰石两种矿物形成的矿石的成因(Chen *et al.*, 2013); (3) 碳酸岩型稀土—铌矿床主要赋存在碳酸岩中, 但是现有碳酸岩—硅酸盐熔体不混溶实验表明稀土和铌是优先进入硅酸盐熔体的, 所以简单的不混溶模式难以解释矿床成因(Martin *et al.*, 2012, 2013; Veksler *et al.*, 2012).

自上世纪末以来, 越来越多的研究发现岩浆矿床中挥发分的作用被严重低估. 有关挥发分参与岩浆矿床成矿的证据越来越多, 包括层状岩体中成铬铁矿和钒钛磁铁矿的层位往往出现大量的富含挥发分的矿物(Schannor *et al.*, 2018), 伴生磷灰石 F/Cl 比值的变化范围较大(Mondal and Mathez, 2007), 磷灰石中熔融包裹体也显示出富水的特征(Wang *et al.*, 2020a, 2021a). 成矿碳酸岩中也常见萤石、方钠石、重晶石和磷灰石等富 F、Cl、S 和 P 等矿物(Smith *et al.*, 2016). 此外岩浆结晶演化实验也表明(Kjarsgaard, 1998), 挥发分的参与, 会极大地影响矿物的 P - T 稳定域和结晶顺序, 熔体的演化路径等. 因此, 为了更好地解释岩浆型矿床的成因

及发展相关的成矿理论, 有必要深入地开展相关实验研究, 进一步阐明挥发分的参与对岩浆型矿床形成的影响.

3.2 岩浆分异和流体出溶过程中成矿元素的分配行为

构造背景和岩浆源区组成决定岩浆体系的物理化学条件, 而矿物—熔体—流体体系的物理化学条件控制元素的地球化学行为. 尽管构造背景和岩浆源区对成矿有重要制约作用, 但花岗岩类岩浆—热液体系成矿的核心科学问题之一是岩浆分异和流体出溶过程中成矿元素的分配行为.

对于俯冲带和碰撞带斑岩型矿床来说, 铜金是典型的亲铜元素, 它们的地球化学行为主要由硫化物和流体控制, 因此硫化物稳定性和流体出溶相对硫化物结晶的时机、流体/硫化物质量比率以及流体/硫化物 Cu、Au 分配系数对理解 Cu、Au 在岩浆—热液过程中的富集行为尤为重要. 越来越多的研究表明, 俯冲带成矿斑岩岩浆是硫化物饱和的. 在硫化物和流体均过饱和的条件, 硫化物与流体就像拔河比赛一样, 争夺 Cu、Au 等亲铜元素. 能否导致形成岩浆—热液矿床(斑岩矿床)取决于哪方胜出. 在岩浆相对贫水并且低 f_{O_2} 条件, 硫化物胜出, 硫化物因密度高而下沉形成硫化物堆晶; 在岩浆富水并且

高 f_{O_2} 条件,流体胜出,流体毁坏和抑制硫化物结晶,流体(+岩浆)因密度低而上浮,形成岩浆-热液矿床(斑岩矿床).流体胜出的关键控制因素包括:(1)岩浆熔体具有高氧逸度,硫化物(S^{2-})不能稳定或者量少,岩浆熔体中硫多呈 S^{6+} ,最后出溶成矿流体;(2)岩浆早期结晶富含亲铜元素的硫化物,岩浆进一步结晶导致流体出溶,硫化物被流体溶解和毁坏,形成富含S和Cu的成矿流体;(3)斑岩矿床下部有一个大岩浆房源源不断地提供成矿流体,岩浆Cu含量无需高度富集,岩浆房提供大量流体并且有流体汇聚通道和高效沉淀机制.当前,斑岩矿床形成的关键制约因素是氧逸度还是流体作用更重要仍然是争论的,此外,下地壳是斑岩岩浆分异的重要场所,富水岩浆分异将不可避免流体饱和,对形成斑岩矿床特别是巨型矿床有何影响仍不清楚,相关的成矿元素分配实验是必要的.

对于岩浆-热液稀有金属矿床而言,花岗岩成矿的潜力取决于其岩浆结晶过程中是否能导致残余熔体中成矿元素的高度富集以及流体出溶是否能萃取足够的金属含量.不同岩浆成分和物理化学条件(P - T - f_{O_2})下矿物/熔体及流体/熔体元素分配行为是理解稀有金属元素地球化学行为及它们如何在高分异熔体及出溶流体中超常富集的关键.花岗岩岩浆分异演化过程中稀有金属元素的主要载体矿物是铁镁质造岩矿物角闪石和云母(黑云母、白云母)以及副矿物如榍石和钛铁矿等,因此这些矿物与熔体之间的元素分配行为控制着稀有金属元素在残余熔体中的富集程度,也是理解岩浆分异导致残余熔体富集成矿的关键;当岩浆结晶分异到晚阶段时,水和其他挥发分在残余熔体中高度富集从而促进流体发生出溶,出溶流体萃取成矿元素,进而促成岩浆后期到热液阶段的成矿作用.因此流体/熔体之间的元素分配行为控制了初始出溶流体中的成矿元素含量,是理解岩浆-热液叠加成矿和热液成矿的关键.目前已有的矿物/熔体和流体/熔体间W、Sn、Mo、Nb、Ta分配系数存在金属元素与贵金属样品容器形成合金及氧逸度控制等实验难题,导致许多以往测定的分配系数有效性问题,这在很大程度上误导了我们对岩浆演化和流体出溶过程中稀有金属元素地球化学行为的理解,引起了关于矿床成因(岩浆或热液交代成因)的争议.比如南岭是稀有金属元素地球化学高背景区,为什么有的花岗岩不成矿,有的成矿,甚至能够达到上千倍

的超常富集?又如W、Sn、Mo、Nb、Ta在地壳部分熔融和岩浆结晶过程中同为不相容元素,为什么有的元素单独成矿,有的为多金属复合成矿?再如什么条件导致岩浆成矿、热液成矿或二者的叠加成矿以及为什么孪生元素“Nb和Ta”能分异到Nb/Ta<5等等.解决这些问题的关键在于系统研究“花岗岩岩浆结晶分异和流体出溶过程中“稀有金属元素矿物/熔体和流体/熔体分配行为”,具体来说必须清楚揭示“不同岩浆成分和物理化学条件下这些元素矿物/熔体和流体/熔体分配行为的差异”.目前的元素分配实验多集中在单个金属体系,多金属复杂体系的实验研究较为匮乏.此外,天然矿床中出现性质不相近的金属复合成矿的特征,如锡铜多金属矿床,对这方面的研究较少.

3.3 热液中成矿物质的迁移和富集机制

查明热液中成矿物质的迁移和富集机制是恢复热液矿床成矿过程和建立相应成矿模式的基础(Pirajno, 2009).长期以来,矿石矿物或成矿元素溶解度在不同 T - P - x 条件下的演化规律是约束成矿作用主控因素的核心依据.例如, S_3^- 和 Au^+ 络合能极大提高Au的溶解度,而 S_3^- 的稳定性受 f_{O_2} 控制显著(Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Pokrovski *et al.*, 2015).因此, f_{O_2} 的变化是控制Au迁移或沉淀成矿的重要机制(Pokrovski *et al.*, 2015).然而,越来越多的研究显示,一些成矿物质在热液中的地球化学行为有悖于传统的热力学模型描述,制约了人们对成矿机理的认识.例如,硫酸盐被认为是热液中稀土迁移的重要配体(Migdisov *et al.*, 2016).传统观点认为,在高温条件下,主要金属硫酸盐溶解度随温度升高而降低(Alpers *et al.*, 2000),因而难以形成富集硫酸盐的高温热液,这与热液REE矿床中常发育富集硫酸盐矿物的包裹体相矛盾(Walter *et al.*, 2021).近年来,实验研究表明一些碱金属、碱土金属、过渡金属等的硫酸盐溶液在高温条件下都会发生液-液相分离,形成富集硫酸盐的高密度液相和贫硫酸盐的低密度液相(图2; Wang *et al.*, 2013a, 2016; Wan *et al.*, 2017),这可能是高温热液中硫酸盐和REE富集的潜在机制.Wan *et al.* (2021)的最新实验研究显示,含稀土硫酸盐热液在高温条件下也会发生液-液不混溶,是导致REE局部富集、成矿的重要机制.在Au成矿研究领域,最新的研究表明,Au在流体中并非全部以金属络合物的形式迁移(McLeish *et al.*, 2021).由于Au的溶解

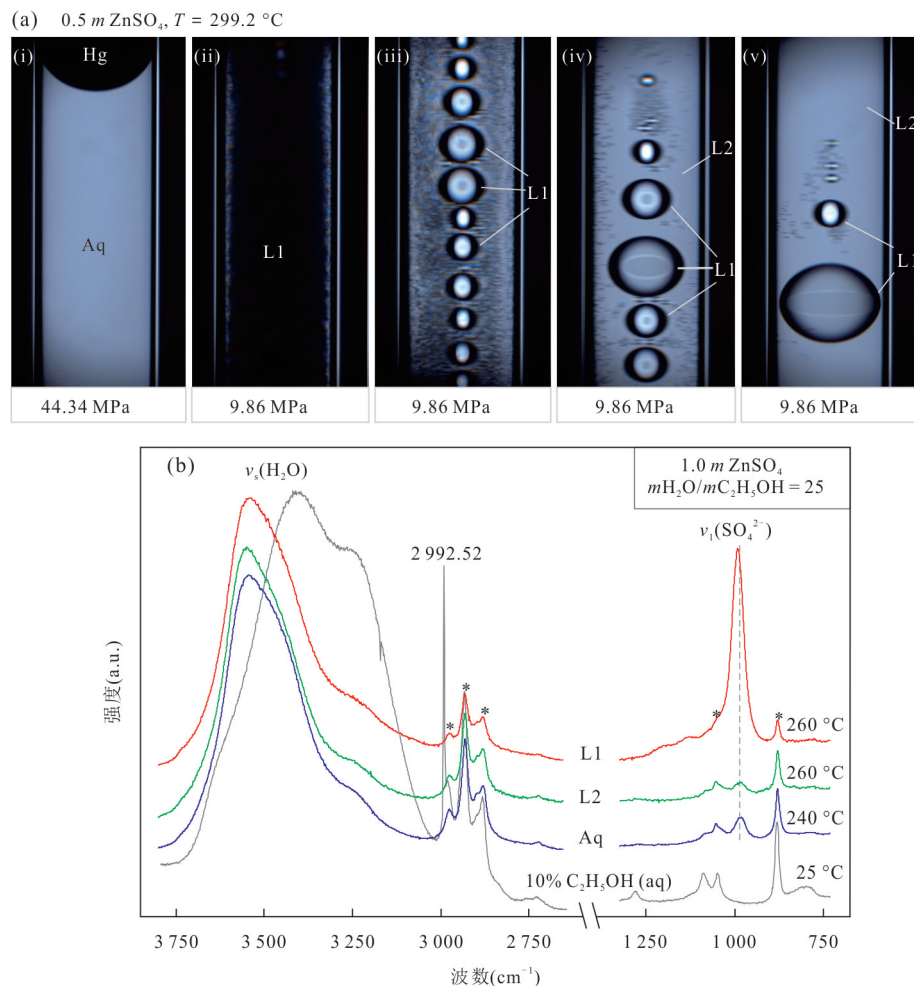


图 2 热液体系中液-液相分离相变在线观察(a)和成分、结构在线分析(b)

Fig. 2 *In situ* observation of the liquid-liquid phase separation (a) and Raman spectroscopic characterization of the fluid composition and structure (b) in hydrothermal systems

修改自 Wang *et al.* (2021a); Aq 为均一溶液相; L1 为富集硫酸盐的高密度液相; L2 为贫硫酸盐的低密度液相; * 为 C_2H_5OH 的特征谱峰

度较低,传统的离子络合态迁移难以解释超高品位的 Au 矿化. McLeish *et al.* (2021) 提出 Au 可以胶体的形式运移,其发生凝絮、聚积后可导致 Au 的超常富集. 上述液-液相分离后产生的高密度液相和胶体可以作为成矿物质迁移的新机制,即“非稳态”迁移,这是今后应重点关注的科学问题之一.

地质条件下流体的成分较为复杂,以往简单体系的实验认识难以外推到复杂地质作用过程. 例如,酸性流体中 F 的存在将极大提高 W 在热液中的溶解度,从而导致 W 在热液中的超常富集 (Wang *et al.*, 2021b). 因此,除了流体冷却、减压、 CO_2 不混溶以及水-岩反应外,流体中氟的卸载也是钨成矿的重要机制. 地壳中流体一般是硅饱和的,而实验研究发现硅质组分的存在有可能提高热液中硫酸盐的溶解度 (Cui *et al.*, 2020), 是形成富硫酸盐高温

热液的潜在机制,对于认识 REE 的迁移和富集机制具有重要意义. 复杂流体体系中成矿元素的溶解度和迁移形式也是今后热液系统成矿实验应重点关注的科学问题之一.

4 小结和前景展望

实验矿床学(成矿实验)为矿床学的发展提供了重要的基础数据,弥补了通过天然样品在研究复杂成矿过程中元素地球化学行为和成矿机制的不足,极大地推动了成矿理论和成矿模式的建立. 因此成矿实验是矿床学发展的利器,特别在成矿过程的“运和聚”两个关键环节有着不可替代的优势. 通过上述研究历史、现状和科学问题的回顾,未来实验矿床学应当重点关注以下两个方面:

(1) 实验平台建设:这是精细刻画成矿过程,揭

示成矿机制的根本前提。在岩浆矿床研究方面,要发展内加热高压釜技术和改进冷封式高压釜技术,以实现岩浆矿床的压力和温度范围完全覆盖;在岩浆-热液成矿过程研究方面,要突破合金效应和氧逸度控制等技术瓶颈,以揭示相关成矿元素地球化学行为;在热液流体成矿方面,要大力发展实验模拟的可视化在线观测实验技术和针对具体矿床类型和特定成矿过程的实验装置。

(2)大力开展以国家目标为导向的科学前沿研究:在当前双碳目标和绿色发展的国家目标背景下,关键金属找矿和成矿机制研究已成为矿床学研究的热点。我们提出岩浆矿床研究的重要科学问题是研究以往被忽视的挥发分作用,这可能是揭示岩浆矿床成矿元素超常富集的关键;在岩浆-热液成矿方面,由于以往大部分实验研究者只关注成矿发生场地(<5 km)的成矿过程和机制研究,深部过程,特别是下地壳岩浆-热液过程以及该过程对成矿的影响研究几乎是空白,因此矿物-熔体-流体体系成矿元素行为研究应当从浅部岩浆-热液体系转向深部岩浆-热液体系;对于热液矿床而言,热液流体中成矿元素形成“过饱和”的微粒(particle),能够较长时间保持稳定而不发生沉淀,这是成矿元素实现超常富集的重要机制。成矿热液“过饱和”的成因和作用条件是今后热液成矿实验的重要研究方向之一。

References

- Alpers, C. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., 2000. Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40: 1–608. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40>
- Ballhaus, C., Fonseca, R. O. C., Münker, C., et al., 2015. Spheroidal Textures in Igneous Rocks: Textural Consequences of H₂O Saturation in Basaltic Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167: 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.029>
- Botcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., et al., 2005. The Effect of Water Activity on the Oxidation and Structural State of Fe in a Ferro-Basaltic Melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21): 5071–5085. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.023>
- Cafagna, F., Jugo, P. J., 2016. An Experimental Study on the Geochemical Behavior of Highly Siderophile Elements (HSE) and Metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a MSS-Iss-Pyrite System at 650 °C: a Possible Magmatic Origin for Co-HSE-Bearing Pyrite and the Role of Metalloid-Rich Phases in the Fractionation of HSE. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178: 233–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.035>
- Chebotaev, D. A., Veksler, I. V., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., et al., 2018. Experimental Study of Trace Element Distribution between Calcite, Fluorite and Carbonatitic Melt in the System CaCO₃+CaF₂+Na₂CO₃±Ca₃(PO₄)₂ at 100MPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(1): 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1530-x>
- Chen, W. T., Zhou, M. F., Zhao, T. P., 2013. Differentiation of Nelsonitic Magmas in the Formation of the ~1.74 Ga Damiao Fe-Ti-P Ore Deposit, North China. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(6): 1341–1362. <https://doi.org/10.1007/s00410-013-0861-x>
- Chou, I. M., Wang, R., Fang, J., 2021. In Situ Redox Control and Raman Spectroscopic Characterisation of Solutions below 300 °C. *Geochemical Perspectives Letters*, 1–5. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2135>
- Cui, H., Zhong, R. C., Xie, Y. L., et al., 2020. Forming Sulfate- and REE-Rich Fluids in the Presence of Quartz. *Geology*, 48(2): 145–148. <https://doi.org/10.1130/g46893.1>
- Derrey, I. T., Albrecht, M., Dupliy, E., et al., 2017. Experimental Tests on Achieving Equilibrium in Synthetic Fluid Inclusions: Results for Scheelite, Molybdenite, and Gold Solubility at 800 °C and 200 MPa. *American Mineralogist*, 102(2): 275–283. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5869>
- Duchesne, J. C., Liégeois, J. P., 2015. The Origin of Nelsonite and High-Zr Ferrodiorite Associated with Proterozoic Anorthosite. *Ore Geology Reviews*, 71: 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.05.005>
- Eugster, H. P., 1971. The Beginnings of Experimental Petrology. *Science*, 173(3996): 481–489. <https://doi.org/10.1126/science.173.3996.481>
- Eugster, H. P., 1957. Heterogeneous Reactions Involving Oxidation and Reduction at High Pressures and Temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 26(6): 1760–1761. <https://doi.org/10.1063/1.1743626>
- Fiege, A., Kirchner, C., Holtz, F., et al., 2011. Influence of Fluorine on the Solubility of Manganotantalite (MnTa₂O₆) and Manganocolumbite (MnNb₂O₆) in Granitic Melts—An Experimental Study. *Lithos*, 122(3/4): 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.12.012>
- Helmy, H. M., Ballhaus, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., et al., 2010. Partitioning of Se, As, Sb, Te and Bi between Monosulfide Solid Solution and Sulfide Melt: Application to Magmatic Sulfide Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(21): 6174–6179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.009>

- Hou, T., Charlier, B., Holtz, F., et al., 2018. Immiscible Hydrated Fe-Ca-P Melt and the Origin of Iron Oxide-Apatite Ore Deposits. *Nature Communications*, 9: 1415. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03761-4>
- Hou, T., Charlier, B., Namur, O., et al., 2017. Experimental Study of Liquid Immiscibility in the Kiruna - Type Vergenoeg Iron-Fluorine Deposit, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203: 303–322. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.025>
- Hou, T., Zhang, Z. C., Ye, X. R., et al., 2011. Noble Gas Isotopic Systematics of Fe-Ti-V Oxide Ore-Related Mafic-Ultramafic Layered Intrusions in the Panxi Area, China: The Role of Recycled Oceanic Crust in Their Petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 6727–6741. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.003>
- Jégo, S., Pichavant, M., 2012. Gold Solubility in Arc Magmas: Experimental Determination of the Effect of Sulfur at 1000 °C and 0.4 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 560–592. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.027>
- Kjarsgaard, B. A., 1998. Phase Relations of a Carbonated High-CaO Nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa. *Journal of Petrology*, 39(11/12): 2061–2075. <https://doi.org/10.1093/ptro/39.11-12.2061>
- Kotzé, E., Schuth, S., Goldmann, S., et al., 2019. The Mobility of Palladium and Platinum in the Presence of Humic Acids: an Experimental Study. *Chemical Geology*, 514: 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.03.028>
- Latypov, R., Chistyakova, S., Mukherjee, R., 2017. A Novel Hypothesis for Origin of Massive Chromitites in the Bushveld Igneous Complex. *Journal of Petrology*, 58(10): 1899–1940. <https://doi.org/10.1093/ptro/egx077>
- Li, J. K., Liu, Y. C., Zhao, Z., et al., 2018. Roles of Carbonate/CO₂ in the Formation of Quartz-Vein Wolframite Deposits: Insight from the Crystallization Experiments of Huebnerite in Alkali-Carbonate Aqueous Solutions in a Hydrothermal Diamond-Anvil Cell. *Ore Geology Reviews*, 95: 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.024>
- Li, J. K., Chou, I., 2015. Hydrogen in Silicate Melt Inclusions in Quartz from Granite Detected with Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46: 983–986. <https://doi.org/10.1002/JRS.4644>
- Li, J. K., Chou, I. M., 2017. Homogenization Experiments of Crystal-Rich Inclusions in Spodumene from Jiajika Lithium Deposit, China, under Elevated External Pressures in a Hydrothermal Diamond - Anvil Cell. *Geofluids*, 2017: 9252913. <https://doi.org/10.1155/2017/9252913>
- Li, J. K., Liu, Y. C., Zhao, Z., et al., 2018. Roles of Carbonate/CO₂ in the Formation of Quartz-Vein Wolframite Deposits: Insight from the Crystallization Experiments of Huebnerite in Alkali-Carbonate Aqueous Solutions in a Hydrothermal Diamond-Anvil Cell. *Ore Geology Reviews*, 95: 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.024>
- Li, Y., Andreas, A., 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between Sulfide Phases and Hydrated Basanite Melt at Upper Mantle Conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 355/356: 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.08.008>
- Liu, Y. N., Brennan, J., 2015. Partitioning of Platinum-Group Elements (PGE) and Chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between Monosulfide-Solid Solution (MSS), Intermediate Solid Solution (ISS) and Sulfide Liquid at Controlled f_{O_2} - f_{S_2} Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159: 139–161. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.021>
- Lledo, H. L., Jenkins, D. M., 2007. Experimental Investigation of the Upper Thermal Stability of Mg-Rich Actinolite; Implications for Kiruna-Type Iron Deposits. *Journal of Petrology*, 49(2): 225–238. <https://doi.org/10.1093/ptro/egm078>
- Lukkari, S., Holtz, F., 2007. Phase Relations of a F-Enriched Peraluminous Granite: an Experimental Study of the Kymi Topaz Granite Stock, Southern Finland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153(3): 273–288. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0146-8>
- Martin, L. H. J., Schmidt, M. W., Mattsson, H. B., et al., 2012. Element Partitioning between Immiscible Carbonatite-Kamafugite Melts with Application to the Italian Ultrapotassic Suite. *Chemical Geology*, 320/321: 96–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.019>
- Martin, L. H. J., Schmidt, M. W., Mattsson, H. B., et al., 2013. Element Partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-Bearing Systems at 1–3 GPa. *Journal of Petrology*, 54(11): 2301–2338. <https://doi.org/10.1093/ptro/egt048>
- McLeish, D. F., Williams-Jones, A. E., Vasyukova, O. V., et al., 2021. Colloidal Transport and Flocculation are the Cause of the Hyperenrichment of Gold in Nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 118(20): e2100689118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2100689118>
- Migdisov, A., Williams-Jones, A. E., Brugger, J., et al., 2016. Hydrothermal Transport, Deposition, and Fractionation of the REE: Experimental Data and Thermodynamic Calculations. *Chemical Geology*, 439: 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., 2013. A Predictive Model for Metal Transport of Silver Chloride by Aqueous Vapor in Ore-Forming Magmatic-Hydrothermal Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.020>

- Mondal, S. K., Mathez, E. A., 2007. Origin of the UG2 Chromitite Layer, Bushveld Complex. *Journal of Petrology*, 48(3): 495–510. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl069>
- Piña, R., Gervilla, F., Helmy, H., et al., 2020. Partition Behavior of Platinum-Group Elements during the Segregation of Arsenide Melts from Sulfide Magma. *American Mineralogist*, 105: 1889–1897. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7477>
- Pirajno, F., 2009. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Springer, Switzerland, 1250.
- Pokrovski, G. S., Dubrovinsky, L. S., 2011. The S_3^- Ion is Stable in Geological Fluids at Elevated Temperatures and Pressures. *Science*, 331(6020): 1052–1054. <https://doi.org/10.1126/science.1199911>
- Pokrovski, G. S., Kokh, M. A., Guillaume, D., et al., 2015. Sulfur Radical Species Form Gold Deposits on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(44): 13484–13489. <https://doi.org/10.1073/pnas.1506378112>
- Qiu, Y., Yang, Y. X., Wang, X. L., et al., 2020a. In Situ Raman Spectroscopic Quantification of Aqueous Sulfate: Experimental Calibration and Application to Natural Fluid Inclusions. *Chemical Geology*, 533: 119447. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119447>
- Qiu, Y., Zhang, R. Q., Chou, I. M., et al., 2021. Boron-Rich Ore-Forming Fluids in Hydrothermal W-Sn Deposits from South China: Insights from in Situ Raman Spectroscopic Characterization of Fluid Inclusions. *Ore Geology Reviews*, 132: 104048. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104048>
- Qiu, Y., Wang, X. L., Liu, X., et al., 2020b. In Situ Raman Spectroscopic Quantification of CH_4 - CO_2 Mixture: Application to Fluid Inclusions Hosted in Quartz Veins from the Longmaxi Formation Shales in Sichuan Basin, Southwestern China. *Petroleum Science*, 17(1): 23–35. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-00395-z>
- Schannon, M., Veksler, I. V., Hecht, L., et al., 2018. Small-Scale Sr and O Isotope Variations through the UG2 in the Eastern Bushveld Complex: The Role of Crustal Fluids. *Chemical Geology*, 485: 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.03.040>
- Shang, L. B., Chou, I. M., Lu, W. J., et al., 2009. Determination of Diffusion Coefficients of Hydrogen in Fused Silica between 296 and 523 K by Raman Spectroscopy and Application of Fused Silica Capillaries in Studying Redox Reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(18): 5435–5443. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.001>
- Shang, L. B., Williams-Jones, A. E., Wang, X. S., et al., 2020. An Experimental Study of the Solubility and Speciation of $MoO_3(s)$ in Hydrothermal Fluids at Temperatures up to 350 °C. *Economic Geology*, 115(3): 661–669. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4715>
- Shaw, H. R., 1963. Hydrogen-Water Vapor Mixtures: Control of Hydrothermal Atmospheres by Hydrogen Osmosis. *Science*, 139(3560): 1220–1222. <https://doi.org/10.1126/science.139.3560.1220>
- Smith, M. P., Moore, K., Kavacsánszki, D., et al., 2016. From Mantle to Critical Zone: a Review of Large and Giant Sized Deposits of the Rare Earth Elements. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 315–334. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.12.006>
- Song, W. L., Xu, C., Veksler, I. V., et al., 2016. Experimental Study of REE, Ba, Sr, Mo and W Partitioning between Carbonatitic Melt and Aqueous Fluid with Implications for Rare Metal Mineralization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(1): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1217-5>
- Tropper, P., Manning, C. E., Harlov, D. E., 2013. Experimental Determination of $CePO_4$ and YPO_4 solubilities in H_2O -NaF at 800 °C and 1 GPa: Implications for Rare Earth Element Transport in High-Grade Metamorphic Fluids. *Geofluids*, 13(3): 372–380. <https://doi.org/10.1111/gfl.12031>
- Veksler, I. V., Hou, T., 2020. Experimental Study on the Effects of H_2O Upon Crystallization in the Lower and Critical Zones of the Bushveld Complex with an Emphasis on Chromitite Formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(9): 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01733-w>
- Veksler, I. V., Dorfman, A. M., Dulski, P., et al., 2012. Partitioning of Elements between Silicate Melt and Immiscible Fluoride, Chloride, Carbonate, Phosphate and Sulfate Melts, with Implications to the Origin of Natrocarbonatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79: 20–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.035>
- Veksler, I. V., Petibon, C., Jenner, G. A., et al., 1998. Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. *Journal of Petrology*, 39(11/12): 2095–2104. <https://doi.org/10.1093/etroj/39.11-12.2095>
- Walter, B. F., Giebel, R. J., Steele-MacInnis, M., et al., 2021. Fluids Associated with Carbonatitic Magmatism: a Critical Review and Implications for Carbonatite Magma Ascent. *Earth-Science Reviews*, 215: 103509. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509>
- Wan, Y., Wang, X. L., Chou, I. M., et al., 2021. Role of Sulfate in the Transport and Enrichment of REE in Hydrothermal Systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 569: 117068. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117068>
- Wan, Y., Wang, X. L., Hu, W. X., et al., 2017. In Situ

- Optical and Raman Spectroscopic Observations of the Effects of Pressure and Fluid Composition on Liquid-Liquid Phase Separation in Aqueous Cadmium Sulfate Solutions ($\leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50 MPa) with Geological and Geochemical Implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 133–152. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.020>
- Wang, J. T., Xiong, X. L., Zhang, L., et al., 2020a. Element loss to Pt Capsule in High Temperature and Pressure Experiments. *American Mineralogist*, 105(10): 1593–1597. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7580>
- Wang, X. L., Wan, Y., Hu, W. X., et al., 2016. In Situ Observations of Liquid-Liquid Phase Separation in Aqueous ZnSO_4 Solutions at Temperatures up to $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: Implications for Zn^{2+} - SO_4^{2-} Association and Evolution of Submarine Hydrothermal Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181: 126–143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.001>
- Wang, X. L., Chou, I. M., Hu, W. X., et al., 2011. Raman Spectroscopic Measurements of CO_2 Density: Experimental Calibration with High-Pressure Optical Cell (HPOC) and Fused Silica Capillary Capsule (FSCC) with Application to Fluid Inclusion Observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(14): 4080–4093. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.028>
- Wang, X. S., Timofeev, A., Williams-Jones, A. E., et al., 2019. An Experimental Study of the Solubility and Speciation of Tungsten in NaCl-Bearing Aqueous Solutions at 250, 300, and $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 265: 313–329. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.013>
- Wang, X. L., Chou, I. M., Hu, W. X., et al., 2013a. In Situ Observations of Liquid-Liquid Phase Separation in Aqueous MgSO_4 Solutions: Geological and Geochemical Implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.044>
- Wang, X. L., Hu, W. X., Chou, I. M., 2013b. Raman Spectroscopic Characterization on the OH Stretching Bands in $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Systems: Implications for the Measurement of Chloride Concentrations in Fluid Inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 132: 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.006>
- Wang, X. L., Qiu, Y., Lu, J. J., et al., 2020b. In Situ Raman Spectroscopic Investigation of the Hydrothermal Speciation of Tungsten: Implications for the Ore-Forming Process. *Chemical Geology*, 532: 119299. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119299>
- Wang, X. L., Wan, Y., Chou, I. M., 2021a. Fate of Sulfate in Seafloor Hydrothermal Systems: Insights from in Situ Observation of the Liquid-Liquid Phase Separation in Hydrothermal Fluids. *Solid Earth Sciences*, 6(1): 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2020.12.001>
- Wang, X. S., Williams-Jones, A. E., Hu, R. Z., et al., 2021b. The Role of Fluorine in Granite-Related Hydrothermal Tungsten Ore Genesis: Results of Experiments and Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292: 170–187. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.09.032>
- Webster, J. D., Sintoni, M. F., de Vivo, B., 2009. The Partitioning Behavior of Cl, S, and H_2O in Aqueous Vapor \pm Saline-Liquid Saturated Phonolitic and Trachytic Melts at 200 MPa. *Chemical Geology*, 263(1/2/3/4): 19–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.017>
- Weidendorfer, D., Manning, C. E., Schmidt, M. W., 2020. Carbonate Melts in the Hydrous Upper Mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(8): 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01708-x>
- Xiong, X. L., Liu, X. C., Li, L., et al., 2020. The Partitioning Behavior of Trace Elements in Subduction Zones: Advances and Prospects. *Scientia Sinica(Terrae)*, 50(12): 1785–1798 (in Chinese with English abstract).
- Yee, N., Koretsky, C., 2004. Who were the Ten Most Notable Geochemists of the 20th Century? *The Geochemical News*, 120: 6–14.
- Yuan, S. D., Williams-Jones, A. E., Romer, et al., 2019. Protolith-Related Thermal Controls on the Decoupling of Sn and W in Sn-W Metallogenic Provinces: Insights from the Nanling Region, China. *Economic Geology*, 114: 1005–1012. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4669>
- Zhao, P. L., Chu, X., Williams-Jones, A. E., et al., 2022a. The Role of Phyllosilicate Partial Melting in Segregating Tungsten and Tin Deposits in W-Sn Metallogenic Provinces. *Geology*, 50(1): 121–125. <https://doi.org/10.1130/g49248.1>
- Zhao, P. L., Zajacz, Z., Tsay, A., et al., 2022b. Magmatic-Hydrothermal Tin Deposits Form in Response to Efficient Tin Extraction Upon Magma Degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 316: 331–346. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.011>
- Zhou, M. F., Robinson, P. T., Leshner, C. M., et al., 2005. Geochemistry, Petrogenesis and Metallogenesis of the Panzihua Gabbroic Layered Intrusion and Associated Fe-Ti-V Oxide Deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology*, 46(11): 2253–2280. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi054>

附中文参考文献

- 熊小林, 刘星成, 李立, 等, 2020. 俯冲带微量元素分配行为研究: 进展和展望. *中国科学: 地球科学*, 50(12): 1785–1798.