



鄂东南铜山口铜(钼)矿床黑云母矿物化学特征及其对岩石成因与成矿的指示

刘彬¹, 马昌前^{1,2}, 刘园园¹, 熊富浩¹

(1. 中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在鄂东南铜山口铜(钼)矿床存在着 3 种产状的黑云母, 分别是赋存于花岗闪长斑岩矿物颗粒间的黑云母、钾长石斑晶内的黑云母以及蚀变带内的黑云母。本文运用电子探针(EMPMA)和激光剥蚀-等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术, 对这 3 种不同产状的黑云母进行了原位成分分析。结果表明, 3 种产状的黑云母 Ti 的含量介于 0.38~0.45 之间, 且 $Mg/(Mg+Fe)$ 介于 0.53~0.72 之间, 类似于岩浆成因黑云母的成分特征。3 种产状的黑云母 MgO 和 FeO^T 值差别较大, 但 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 和 K_2O 值差别不明显。作为花岗闪长斑岩质熔体中 Rb、Ba、Nb、Ta 等不相容元素及 Sc、V、Co、Ni、Cr 等相容元素的主要载体, 黑云母的 U、Th、Pb、Sr、Zr、Hf、Y 等元素含量显著低于主岩, 而且高场强元素 Nb、Ta 受后期岩浆热液作用的影响较弱。黑云母并不是影响全岩稀土特征的主要矿物相。铜山口花岗闪长斑岩的形成与幔源岩浆作用关系密切, 并可能与板块俯冲作用相关。黑云母含 Cu 量的高低并不是衡量侵入体是否成矿的有效指标, 但体系中高的氧逸度($\log f_{O_2} > Ni/NiO + 1$), 有利于斑岩铜矿的形成。与 Cu 成矿有关的黑云母具有高镁低铁的特征, 与 Sn 成矿有关的黑云母则具有高铁低镁的特征。

关键词: 黑云母; 微量元素; 花岗闪长斑岩; 岩石成因; 成矿

中图分类号: P578.959; P581

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)02-0151-15

Mineral chemistry of biotites from the Tongshankou Cu-Mo deposit: Implications for petrogenesis and mineralization

LIU Bin¹, MA Chang-qian^{1,2}, LIU Yuan-yuan¹ and XIONG Fu-hao¹

(1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Major, rare earth and trace element composition of biotites from the matrix and the intra-K-feldspar phenocrysts of granodiorite porphyry and the alteration zone in the Tongshankou Cu-Mo deposit was measured by the electron probe micro-analyzer (EPMA) and the laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). EPMA analyses of major elements suggest that biotites of different modes of occurrence differ greatly in MgO and FeO^T content; however, their Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Na_2O and K_2O values do not show remarkable differences. LA-ICP-MS analyses of trace elements demonstrate that biotite is an important carrier of Rb, Ba, Nb, Ta, Sc, V, Co, Ni and Cr in granodioritic melts but has less capability in hosting U, Th, Pb, Sr, Zr, Hf and Y, and thus the concentrations of these elements in biotite are much lower than those in host

收稿日期: 2009-10-29; 修订日期: 2009-11-23

基金项目: 2009 年湖北省高等学校省级教学研究资助项目(2009108); 国家科学技术部国际科技合作项目(2007DFA21230); 国家自然科学基金重点资助项目(40334037); 教育部和国家外国专家局高等学校学科创新引智计划资助项目(B07039)

作者简介: 刘彬(1987-), 男, 硕士研究生, 岩石学矿物学矿床学专业, E-mail: liubincug@126.com; 通讯作者: 马昌前, 男, 教授, 岩石学与地球化学专业, E-mail: cqma@cug.edu.cn

rocks. Post-magmatic hydrothermal process has insignificant effects on the high field strength elements such as Nb and Ta. LA-ICP-MS analyses of rare earth elements (REE) suggest that the biotites display quite low REE concentrations ($\sum \text{REE} = 0.150 \times 10^{-6} \sim 3.691 \times 10^{-6}$), and many of the values are even lower than the detection limits. Although there are still some differences between the three types of biotites, these differences fail to accurately reflect the differentiation degree of REE during the post-magmatic hydrothermal process. So biotite is not the main mineral phase affecting the REE features of the host rocks. Geochemical features of the three types of biotites from the Tongshankou Cu-Mo deposit are similar to those of magmatic biotites: $\text{Ti} = 0.38 \sim 0.45$ and $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) = 0.53 \sim 0.72$. Based on the geochemical features, it is suggested that the formation of Tongshankou granodiorite porphyry was related to mantle-derived magmatism and slab subduction. LA-ICP-MS analytical results of Cu in biotites from Tongshankou granodiorite porphyry are low: the highest value is only 8.442×10^{-6} , and many of the Cu values are lower than 2.121×10^{-6} . So the Cu content of biotites from the intrusive rocks is not an effective indicator of mineralization. High oxygen fugacity ($\log f_{\text{O}_2} > \text{NiNiO} + 1$) in the ore-forming system seems to be favorable for mineralization of porphyry copper deposits. Based on a comparison of MgO and FeO values of biotites from different types of mineralized porphyry, it is evident that biotites associated with Cu mineralization are characterized by high content of MgO and low content of FeO. On the contrary, biotites associated with Sn mineralization are characterized by high content of FeO and low content of MgO.

Key words: biotite; trace elements; granodiorite porphyry; petrogenesis; mineralization

黑云母结晶化学式为 $\text{A}_2\text{M}_6\text{T}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, 其中 $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{V}$; $\text{A} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ba}$; $\text{OH} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ 是花岗岩类岩石中分布最广泛的镁铁矿物, 其化学成分特征能提供有关岩浆起源、岩石成因、构造环境、成岩成矿物理化学条件、后期热液作用及成矿元素富集的重要信息 (Kesler *et al.*, 1975; 周作侠, 1991; 舒全安等, 1992; Abdel-Rahman, 1994; Feeley and Sharp, 1996; Selby and Nesbitt, 2000; 熊小林等, 2001)。

前人研究主要是建立在黑云母主量元素分析的基础上开展的, 黑云母微量元素的研究还很罕见 (Bea *et al.*, 1994; Neves, 1997; 胡建等, 2006)。在花岗岩类中, 除副矿物外, 石英的微量元素含量极少, 长石仅含有较多的 Ga、Rb、Sr、Ba、Eu 和 Pb 等微量元素 (Nevia, 1995), 三八面体云母中有很高含量的微量元素 (Tischendorf *et al.*, 2001)。黑云母的内部常常包裹独居石、磷灰石、锆石等副矿物 (Bea *et al.*, 1994; 胡建等, 2006)。这些副矿物 (特别是独居石和锆石) 多富集微量元素。例如, 邱检生等 (2005) 对白石岗岩体稀土元素的模拟计算表明, 全岩稀土元素的变异主要受控于独居石等副矿物的分离结晶。因此采用传统的单矿物分离方法来测试黑云母的化学成分 (特别是微量元素) 难以获得准确的成分数据。运用激光剥蚀-等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 联机技术, 可以对黑云母进行原位微区成分测定, 有

效地避开了黑云母中独居石、磷灰石、锆石等副矿物的影响, 从而能获得高精度的微量元素含量。

在铜山口铜(钼)矿床中, 至少可以识别出 3 种不同产状的黑云母, 分别是赋存于花岗闪长斑岩矿物颗粒间的黑云母、分布于花岗闪长斑岩的钾长石斑晶中的黑云母以及蚀变带黑云母。本文以这 3 种不同产状黑云母为对象, 运用 EMPA 和 LA-ICP-MS 技术, 系统测定黑云母主量元素和微量元素的组成, 并据此探讨黑云母成分对成岩成矿作用的指示意义, 反演从岩浆体系向热液体系演化的物理化学过程。

1 地质概况

铜山口铜(钼)矿床为鄂东南矿集区一典型的斑岩-矽卡岩复合型矿床, 是长江中下游成矿带的重要组成部分。所在区域位于扬子板块北缘, 毗邻大别山造山带, 区内深断裂及次级断裂构造发育, 东侧发育有郟庐大断裂 (图 1)。矿区及其外围出露的地层有石炭系、二叠系等, 矿区范围内主要为下三叠统大冶组第 4~7 段 ($\text{T}_1\text{dy}^{4-7}$), 其中大冶组第 4、5、6 段常与岩体接触, 遭受热变质作用变成大理岩或细晶白云岩等, 是重要的赋矿层。

矿区内出露石英闪长岩岩枝、花岗闪长斑岩岩株、花岗闪长斑岩岩脉和石英二长斑岩岩筒, 为多期

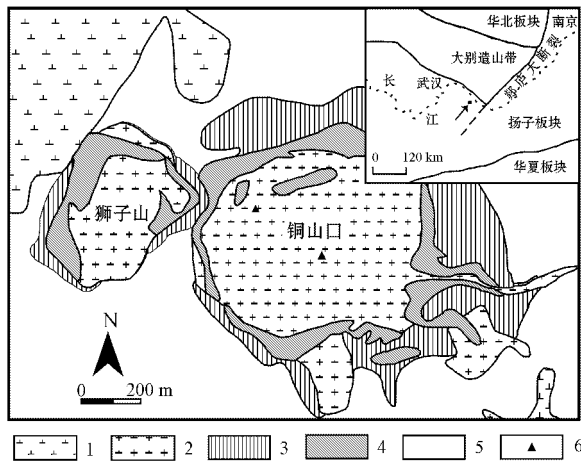


图 1 铜山口岩体地质略图 [原图据 Li 等(2008)修改]
Fig. 1 Sketch geological map of Tongshankou plutons
(after Li *et al.*, 2008)

1—石英二长斑岩；2—花岗闪长斑岩；3—砂卡岩；4—矿体；5—下三叠统大冶组第 4~7 段 (T₁dy⁴⁻⁷)；6—采样位置；内插图表示了铜山口岩体所在位置

1—quartz monzonite porphyry；2—granodiorite porphyry；3—skarn；4—ore body；5—4th~7th Member of Lower Triassic Daye Formation；6—sampling location

岩浆活动形成的复式岩体。其中花岗闪长斑岩为矿区岩浆岩的主体，与铜成矿关系密切。花岗闪长斑岩出露形态似一上大下小的蘑菇状，中心直径约 500~600 m，面积为 0.33 km²，岩体形成年龄为 140.6 ± 2.4 Ma (锆石 SHRIMP 法，Li *et al.*, 2008)。

岩石新鲜面呈灰绿色，风化后呈黄色，斑状结构，基质具微粒-隐晶质结构。斑晶含量约 50%~55%，大小为 0.2 mm × 0.8 mm ~ 3 mm × 6.5 mm，斑晶主要为斜长石、石英、黑云母、钾长石、角闪石等。钾长石斑晶粗大，可达 2~3 cm，部分粗大斑晶中包裹着细小的黑云母。基质含量约 45%~50%，粒度为 0.01~0.05 mm，主要由长英质矿物组成，可形成花岗结构或嵌晶结构。在地球化学组成上，该岩石 SiO₂ 含量为 61.68%~64.43%，A/NCK 为 0.70~1.04 (平均值为 0.84)，K₂O/Na₂O = 1.14~2.71 (平均值为 1.59)，LREE 富集，HREE 亏损，低 Sr/Y (< 10 × 10⁻⁶)，Y (< 13.3 × 10⁻⁶)，高的 Sr/Y (60~92) 和 La/Yb (26~75) 比值，极弱负 Eu 异常等，与埃达克质岩的地球化学特征相似 (Li *et al.*, 2008)。

2 样品的采集与测试

黑云母样品主要产自铜山口铜(钼)矿床花岗闪长斑岩(赋存于矿物颗粒间和钾长石斑晶内)和蚀变带中，其显微镜下特征如图 2 所示。

样品前期处理主要是在中国地质大学(武汉)磨片室完成，直接选取相应的样品，并磨制探针片共 12 片(其厚度要略大于普通的探针片)，镜下观察并挑选特征鲜明的样品以待测试。

黑云母主量元素采用日本岛津公司生产的 EP-MA-1600 型电子探针分析，在中国科学院地球化学

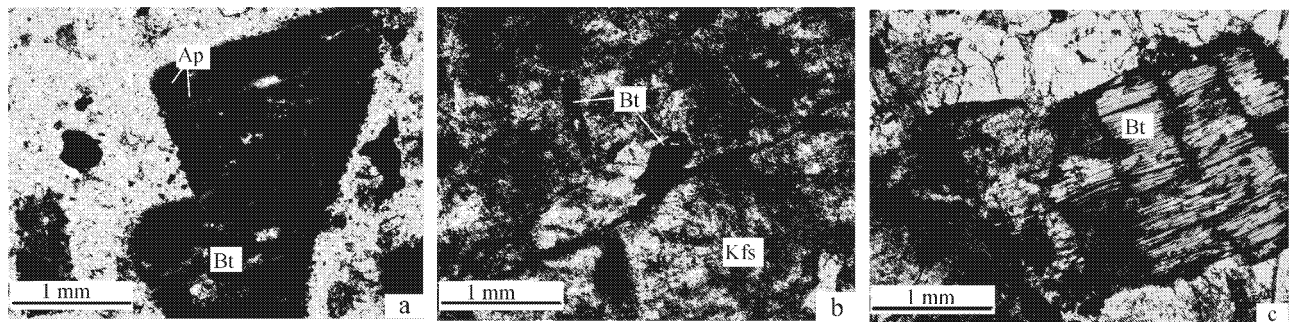


图 2 3 种不同产状黑云母的显微镜图像

Fig. 2 Microphotographs of biotites

a—产于花岗闪长斑岩矿物颗粒间的黑云母 Bt (内部包裹有细小针状的磷灰石 Ap 等副矿物)；b—产于花岗闪长斑岩钾长石 Kfs 斑晶内的黑云母 (呈纤维状或细条状集合体分布，多呈他形)；c—产于蚀变带的黑云母 Bt (呈脉状产出，云母发生轻微变形，边部蚀变较强，蚀变矿物主要包括绿泥石、黄铁矿等)

a—biotite from matrix of granodiorite porphyry (with some accessory minerals in the interior, e.g., apatite, whose grains are small and needle-like); b—biotite from K-feldspar porphyroblast of granodiorite porphyry (aggregates that show fibrous or thin stripes and assume anhedral crystals); c—biotite from alteration zone (in the veinlike form, showing slight deformation and strong alteration at the edge, with the alteration mineral assemblage comprising chlorite, pyrite, etc.)

研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。实验中加速电压为 25 kV,束流为 10 nA,束斑大小为 10 μm ,检出限为 0.002%。分析测试中所用的标样为黑云母、角闪石、磷灰石、铍钠方石。Mg、Al、K 元素含量用黑云母标样测试, Si、Ca、Ti、Mn、Fe、Na 元素含量用角闪石标样测试, F 元素含量用磷灰石标样测试, Cl 元素含量用铍钠方石标样测试。

黑云母微量元素分析在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室采用激光剥蚀-等离子体质谱(LA-ICP-MS)联机技术分析。激光剥蚀系统是配备有 193 nm ArF 准分子激光器的 GeoLas 2005 激光束斑直径大小为 32 μm ,采用 He 作为剥蚀物质的载气。ICP-MS 是配备屏蔽炬管的 Agilent 7500a,分析精度优于 5%。黑云母微量元素含量测定采用 GSE-1G 作外标,以探针分析获得的 Si 含量作内标对相应样品的激光测试分析值进行校正。

3 黑云母矿物化学特征

3.1 主量元素

表 1 中列出 3 种不同产状黑云母的主量元素电子探针分析结果。黑云母的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 值采用林文蔚等(1994)的计算方法获得,并以 22 个氧原子为单位计算黑云母的阳离子数及相关参数。在 $\text{Mg}-(\text{Al}^{\text{VI}}+\text{Fe}^{3+}+\text{Ti})-(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})$ 图解(图 3)中,3 种不同产状的黑云母的成分投点都落在 B 区域内,属于镁质黑云母的范围,并且在 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})-\text{Si}$ 原子数(图 4)图解中,均靠近金云母和羟铁云母端员。

由黑云母主量元素数据分析(表 1)可知,花岗闪长斑岩中赋存于矿物颗粒间的黑云母 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比值为 0.41~0.43,钾长石斑晶内黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比值为 0.24~0.25,蚀变带中的黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比值为 0.30~0.32。3 种不同产状黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比值均一,表明其未遭受后期流体的改造(Stone, 2000; 李鸿莉等 2007a)。据此以 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比值为横坐标,作出黑云母化学成分对比图(图 5)。

综合对比 3 种不同产状的黑云母,其化学成分特征为:

(1) 花岗闪长斑岩中赋存于矿物颗粒间的黑云母具有相对富铁贫镁的特征,钾长石斑晶内黑云母具相对富镁贫铁的特征,蚀变带黑云母则位于两

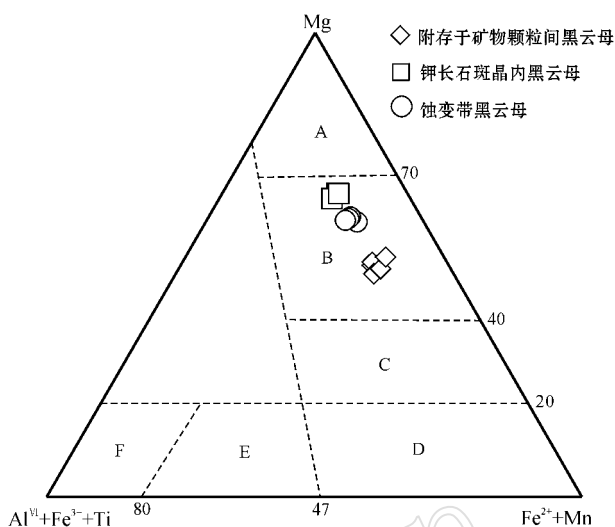


图 3 云母分类图(原图据 Foster, 1960 修改)

Fig. 3 Classification of micas (modified after Foster, 1960)

A—金云母; B—镁质黑云母; C—铁质黑云母; D—铁叶云母;

E—铁白云母; F—白云母

A—phlogopite; B—magnesian biotite; C—ferrobiotite; D—siderophyllite; E—ferro-muscovite; F—muscovite

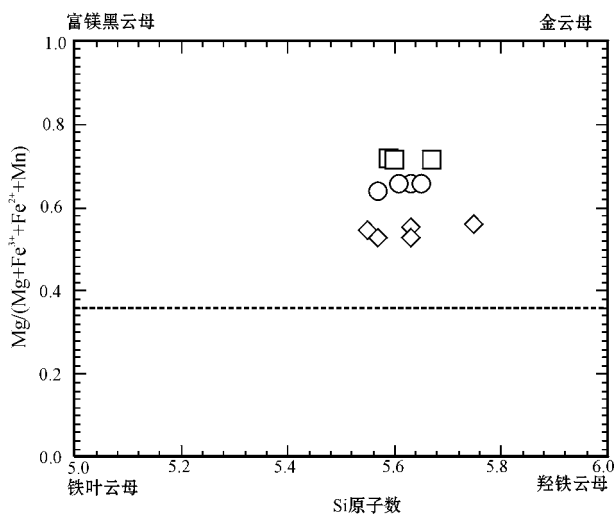


图 4 黑云母 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})-\text{Si}$ 图解

[原图据 Kanisawa (1977) 修改; 图例同图 3]

Fig. 4 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})-\text{Si}$ diagram of biotites (after Kanisawa, 1977; symbols as for Fig. 3)

者之间。其 FeO^{T} (全铁) 的含量分别为 18.49%~20.05%、11.83%~12.07% 和 14.17%~15.27%; MgO 的含量依次为 12.67%~12.98%、17.02%~17.24% 和 15.38%~15.70%。3 种产状黑云母的铁镁值都较高。从钾长石斑晶内→蚀变带→赋存于矿

表 1 3 种不同产状黑云母电子探针成分

$\omega_B/\%$

Table 1 Electron microprobe analyses of biotites of three different modes of occurrence

产状 样品 点号	赋存于矿物颗粒间的黑云母				钾长石斑晶内的黑云母				蚀变带的黑云母			
	TBt-1 1	TBt-1 2	TBt-1 3	TBt-1 4	TBt-2 1	TBt-2 2	TBt-2 3	TBt-2 4	TBt-3 1	TBt-3 2	TBt-3 3	TBt-3 4
SiO ₂	37.37	38.88	37.36	37.24	38.40	38.20	39.28	37.94	37.55	38.38	38.15	38.47
TiO ₂	3.79	3.86	3.57	3.79	3.67	3.48	3.53	3.69	3.60	3.42	3.55	4.08
Al ₂ O ₃	14.33	14.26	13.93	11.53	14.43	14.73	14.68	13.82	14.10	14.21	14.36	14.02
FeO ^T	18.88	20.05	19.93	18.60	12.07	11.83	12.00	18.49	15.27	14.62	14.37	14.17
FeO	16.22	17.03	17.28	16.03	10.01	9.84	9.80	15.82	13.03	12.30	12.11	11.76
Fe ₂ O ₃	2.96	3.36	2.94	2.85	2.29	2.22	2.44	2.97	2.48	2.58	2.51	2.67
MnO	0.34	0.33	0.33	0.35	0.21	0.19	0.24	0.28	0.17	0.18	0.13	0.13
MgO	12.87	12.67	12.70	12.70	17.24	17.02	17.11	12.98	15.44	15.70	15.65	15.38
Na ₂ O	0.24	0.18	0.25	0.21	0.18	0.21	0	0.17	0.17	0.14	0.18	0.13
K ₂ O	9.05	9.02	8.89	9.00	9.37	9.53	9.38	9.32	9.31	9.36	9.49	9.44
F	0	0	0	0	0.04	0.06	0.11	0	0	0.02	0.06	0
Cl	0.11	0.10	0.12	0.11	0.04	0.06	0.05	0.13	0.04	0.04	0.04	0.05
CuO	0.01	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0.03	0	0
MoO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	96.99	99.35	97.08	93.53	95.66	95.31	96.39	96.82	95.65	96.1	95.98	95.87
H ₂ O _{cal}	3.99	4.04	3.98	3.91	4.03	4.00	4.01	3.99	4.01	4.02	4.00	4.03
O-F-CL	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.06	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01
C _{Total}	100.96	103.37	101.03	97.42	99.66	99.27	100.35	100.78	99.65	100.11	99.95	99.89
Si ⁴⁺	5.55	5.63	5.57	5.75	5.60	5.59	5.67	5.63	5.57	5.63	5.61	5.65
Al ^{IV}	2.45	2.37	2.43	2.10	2.40	2.41	2.33	2.37	2.43	2.37	2.39	2.35
Fe ³⁺	0	0	0	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0
T-site	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Al ^{VI}	0.06	0.06	0.02	0	0.08	0.13	0.17	0.05	0.03	0.09	0.10	0.07
Ti ⁴⁺	0.42	0.42	0.40	0.44	0.40	0.38	0.38	0.41	0.40	0.38	0.39	0.45
Fe ³⁺	0.33	0.37	0.33	0.18	0.25	0.24	0.27	0.33	0.28	0.28	0.28	0.30
Fe ²⁺	2.01	2.06	2.15	2.07	1.22	1.20	1.18	1.96	1.62	1.51	1.49	1.44
Mn ⁴⁺	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg ²⁺	2.85	2.74	2.82	2.93	3.75	3.72	3.68	2.87	3.41	3.44	3.43	3.37
M-site	5.72	5.68	5.77	5.67	5.73	5.70	5.71	5.67	5.76	5.72	5.70	5.64
Na ²⁺	0.07	0.05	0.07	0.06	0.05	0.06	0	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04
K ⁺	1.71	1.67	1.69	1.77	1.74	1.78	1.73	1.77	1.76	1.75	1.78	1.77
A-site	1.78	1.72	1.76	1.84	1.79	1.84	1.73	1.81	1.81	1.79	1.83	1.80
OH ⁻	3.97	3.98	3.97	3.97	3.97	3.96	3.94	3.97	3.99	3.98	3.96	3.99
F ⁻	0	0	0	0	0.02	0.03	0.05	0	0	0.01	0.03	0
Cl ⁻	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
OH-site	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Mg [#]	0.58	0.57	0.56	0.58	0.75	0.75	0.75	0.59	0.68	0.69	0.70	0.70
Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Mg ²⁺)	0.41	0.43	0.43	0.41	0.25	0.24	0.24	0.41	0.32	0.31	0.30	0.30
Mg/(Mg+Fe)	0.55	0.53	0.53	0.55	0.72	0.72	0.72	0.56	0.64	0.66	0.66	0.66

注 分析单位 :中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室 ;TBt-2-4 为钾长石斑晶外的黑云母 ;Mg[#] = Mg/(Mg + Mn + Fe²⁺) ;H₂O_{cal} 表示理论计算得到的 H₂O 含量 ;O-F-CL 表示 F、Cl 的氧当量 ;C_{Total} 表示理论计算后得到的黑云母成分总量 ;C_{Total} = Total + H₂O_{cal}(O-F-CL)。

物颗粒间的黑云母 ,其 FeO^T 和 MgO 值与 Fe²⁺ / (Fe²⁺ + Mg) 分别呈正相关或者负相关。从钾长石斑晶内→赋存于矿物颗粒间的黑云母 MgO 和 FeO^T 的变化 ,反映了在岩浆演化的过程中 ,随着酸度的升

高 ,岩浆含水量和氧逸度增加 ,岩浆向富铁贫镁的方向演化。在热液蚀变过程中 ,Na、Si 等元素析出 ,导致蚀变带黑云母 MgO 和 FeO^T 质量分数增大。

(2) 3 种产状 赋存于矿物颗粒间、钾长石斑晶内

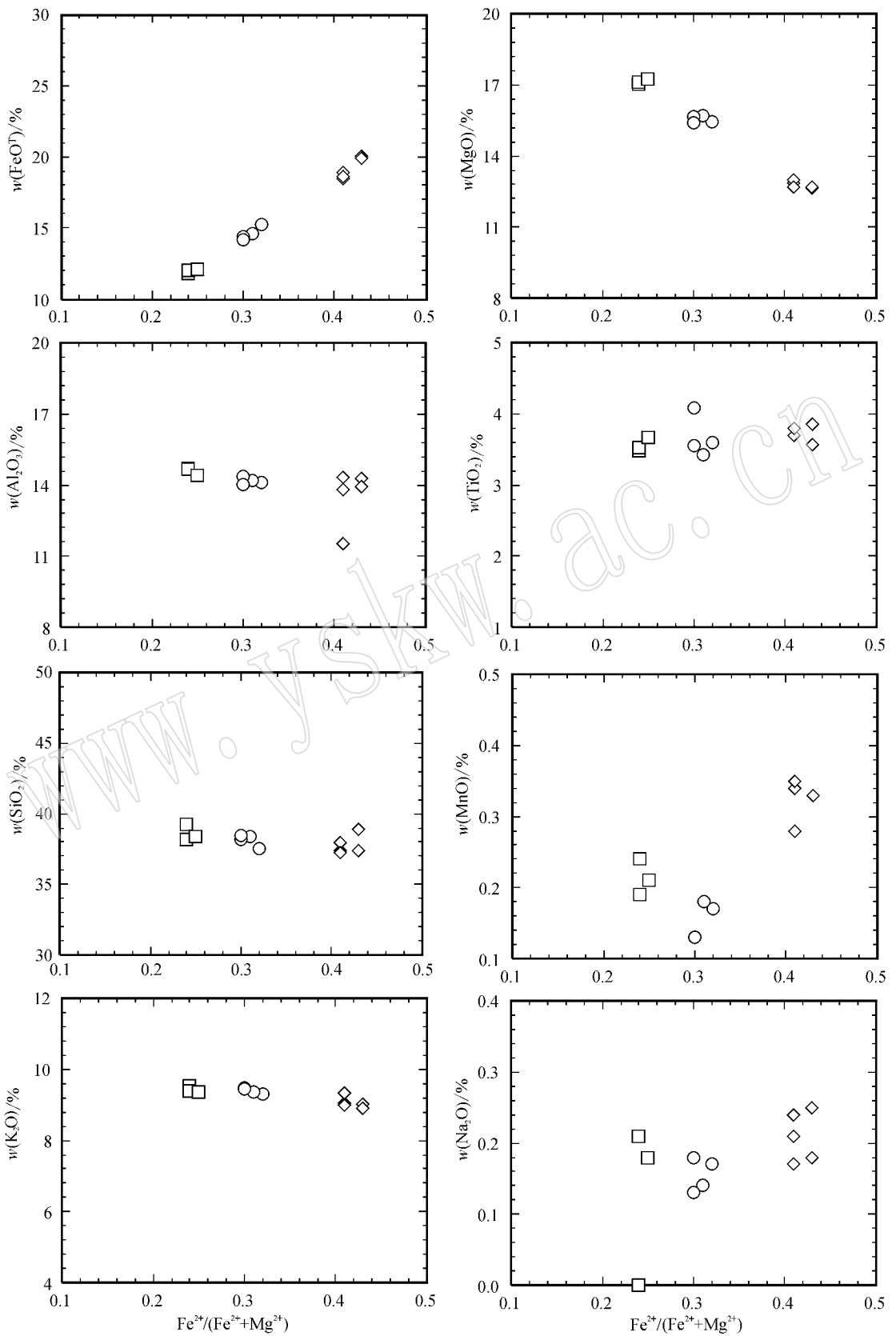


图 5 黑云母化学成分对比图(图例同图 3)

Fig. 5 Chemical composition of biotites (symbols as for Fig. 3)

和蚀变带)的黑云母的 Al_2O_3 的含量依次为 11.53% ~ 14.33%、14.10% ~ 14.73% 和 14.02% ~ 14.36% , TiO_2 的含量为 3.57% ~ 3.86%、3.48% ~ 3.67% 和 3.42% ~ 4.08%。可见 3 种产状黑云母的 Al_2O_3 与 TiO_2 值差别不大。这一特征与 Ford(1978)研究的 Panguna 斑岩铜矿(Bougainville, Papua New Guinea)岩浆原生黑云母和热液黑云母的特征相似。可见,利用 TiO_2 和 Al_2O_3 含量来区分岩浆黑云母与热液黑云母的方法(Nachit *et al.*, 2005)的方法并不适用于斑岩铜矿中的黑云母。

(3) 3 种产状黑云母的 SiO_2 依次为 37.24% ~ 38.88%、38.40% ~ 39.28% 和 37.55% ~ 38.47%。3 种产状黑云母的 SiO_2 值差别也不大。其 MnO 的含量依次为 0.28% ~ 0.35%、0.19% ~ 0.24% 和 0.13% ~ 0.18%。在岩浆演化的过程中, Mn 的浓度一般不足以形成矿物, Mn^{2+} 主要以类质同像替代 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等进入造岩矿物中(刘英俊等, 1984)。钾长石斑晶和赋存于矿物颗粒间黑云母的 MnO 值与 Fe^{2+} / ($Fe^{2+} + Mg$) 呈现的正相关性可以说明这一点。而蚀变带中 MnO 含量的降低可能与热液蚀变作用导致 Mn 迁移有关。

(4) 3 种不同产状的黑云母 K_2O 含量相差不多, 但是蚀变带黑云母 Na_2O 的含量明显低于其他两种产状的黑云母, 反映在热液蚀变过程中 Na 元素的迁移能力要更强些。

3.2 稀土和微量元素

共测定 26 组黑云母稀土元素和微量元素的数据, 包括花岗闪长斑岩中赋存于矿物颗粒间的黑云母 9 组, 钾长石斑晶内的黑云母(包括斑晶内 6 组, 斑晶外 3 组), 蚀变带中的黑云母 8 组。本文选取具有代表性的 18 组数据如表 2 所示。

由表 2 中数据可以看出, 3 种产状黑云母的稀土元素的含量均较低, 多数元素低于检测限, ΣREE 仅为 $0.150 \times 10^{-6} \sim 3.691 \times 10^{-6}$ 。以往的研究也显示黑云母的稀土元素含量极低, 例如, Bea 等(1994)利用 LA-ICP-MS 测试西班牙中部 Pena Negra 杂岩黑云母的 ΣREE 仅为 $0.28 \times 10^{-6} \sim 1.44 \times 10^{-6}$; 胡建等(2006)利用 LA-ICP-MS 测试南岭地区龙窝和白石岗岩体黑云母的 ΣREE 的最高值仅为 1.87×10^{-6} , 而且大部分在 0.10×10^{-6} 以下。另外, 前人的研究表明火成岩中黑云母稀土元素的分配系数很低(据 EarthRef.org 矿物/熔体分配系数数据库), 因此可以判断本次激光探针结果应具有较高的可信

度, 能够反映黑云母真实的稀土元素特征。

3 种产状黑云母的稀土含量值虽然较低, 但其 ΣREE 和 $LREE/HREE$ 仍存在着一定的差异: ① ΣREE : 蚀变带黑云母最高, 钾长石斑晶内的黑云母略高于赋存于矿物颗粒间的黑云母。其含量分别为 $0.302 \times 10^{-6} \sim 3.691 \times 10^{-6}$ (平均值为 1.607×10^{-6}), $0.150 \times 10^{-6} \sim 1.429 \times 10^{-6}$ (平均值为 0.652×10^{-6}), $0.195 \times 10^{-6} \sim 1.021 \times 10^{-6}$ (平均值为 0.559×10^{-6}); ② $LREE/HREE$: 钾长石斑晶内的黑云母最高, 蚀变带中的黑云母略高于赋存于矿物颗粒间中的黑云母。其比值分别为 0.264 ~ 5.890 (平均值为 2.277), 0.718 ~ 1.974 (平均值为 1.384), 0.247 ~ 3.391 (平均值为 1.261)。 $LREE/HREE$ 值的这一特征变化可能与不同产状黑云母中 ΣREE 有关, 加之其 ΣREE 均偏低 ($0.150 \times 10^{-6} \sim 3.691 \times 10^{-6}$), 故不能准确地反映岩浆-热液过程中 REE 的分异程度。

与全岩微量元素成分相比(图 6), 除钾长石斑晶内的黑云母明显亏损 Co 外, 赋存于矿物颗粒间和蚀变带的黑云母均显著地富集 Rb 、 Ba 、 Nb 及过渡元素 Sc 、 V 、 Co 、 Ni 、 Cr , 而贫 U 、 Th 、 Pb 、 Sr 、 Zr 、 Hf 、 Y , 并且 Ta 略低于全岩。这一结果与 Bea 等(1994)和胡建等(2006)的研究结果十分相似, 说明黑云母是花岗闪长斑岩质熔体中 Rb 、 Ba 、 Nb 、 Ta 及过渡元素 Sc 、 V 、 Co 、 Ni 、 Cr 等元素的主要载体。

由表 2 中数据可以看出, 从钾长石斑晶 → 蚀变带 → 赋存于矿物颗粒间的黑云母, 其 Co 值明显增大, 依次为 $2.456 \times 10^{-6} \sim 3.639 \times 10^{-6}$, $35.521 \times 10^{-6} \sim 45.292 \times 10^{-6}$ 和 $44.848 \times 10^{-6} \sim 75.739 \times 10^{-6}$ 。据此以 Co 值为横坐标, Ba 、 Rb 、 $Nb + Ta$ 、 Ni 、 Sc 和 V 值为横坐标作图如图 6 所示。

由图 7 及表 2 可以看出, 从钾长石斑晶 → 蚀变带 → 赋存于矿物颗粒间黑云母: ① 大离子亲石元素 Ba 和 Rb 值分别与 Co 值显示出较弱的正相关和负相关性, 其中 Ba 值依次为 $2036.937 \times 10^{-6} \sim 2859.129 \times 10^{-6}$, $1977.583 \times 10^{-6} \sim 2863.153 \times 10^{-6}$, $2454.340 \times 10^{-6} \sim 4813.162 \times 10^{-6}$; Rb 值依次为 $548.686 \times 10^{-6} \sim 625.992 \times 10^{-6}$, $553.449 \times 10^{-6} \sim 626.723 \times 10^{-6}$, $412.885 \times 10^{-6} \sim 580.303 \times 10^{-6}$; ② 高场强元素 Nb 、 Ta 的总和($Nb + Ta$)变化不明显, 与 Co 值无相关性。蚀变带黑云母与赋存于矿物颗粒间和钾长石斑晶内的黑云母 Nb 、 Ta 值相似, 反映了热液蚀变作用对高场强元素 Nb 和 Ta 的影响较

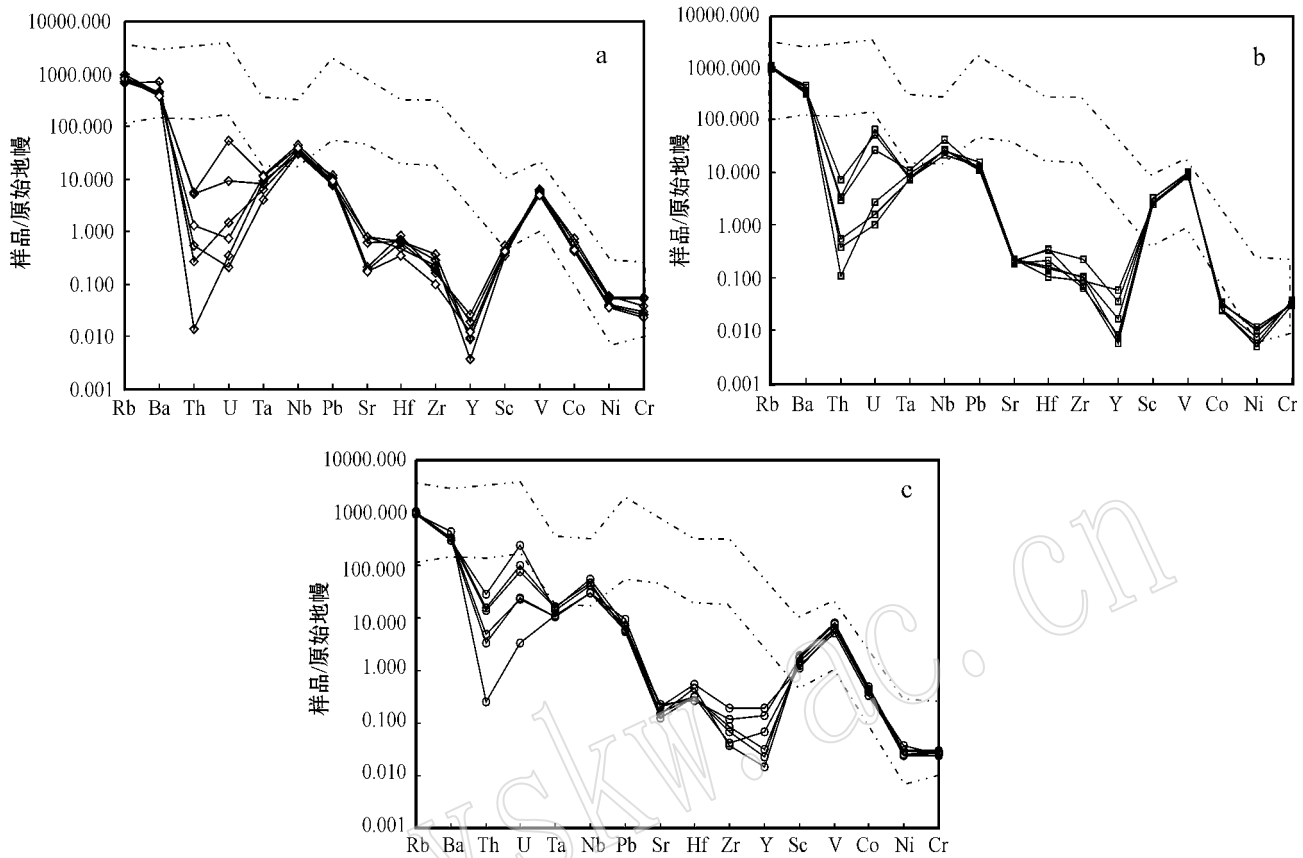


图 6 3 种不同产状黑云母微量元素相对于原始地幔标准化蛛网图(原始地幔值据 McDonough & Sun, 1995)

Fig. 6 Primitive mantle-normalized spidergrams for trace elements in three different kinds of biotites (primitive mantle values from McDonough & Sun, 1995)

a—赋存于花岗闪长斑岩矿物颗粒间的黑云母；b—钾长石斑晶中的黑云母；c—蚀变带中的黑云母；图中虚线包围部分对应铜山口花岗闪长斑岩，全岩资料引自 Li 等(2008)和王强等(2004)

a—biotite from matrix of granodiorite porphyry；b—biotite from K-feldspar porphyroblast of granodiorite porphyry；c—biotite from the alteration zone, with the part surrounded by the dotted lines representing Tongshankou granodiorite porphyry (Li et al., 2008; Wang Qiang et al., 2004)

致 Jiang et al., 2005; 朱碧等, 2008); ③ 相容元素 Ni、Sc、V 与 Co 值显示出较好的相关性。其中 Ni 与 Co 值正相关, 其值依次为 $9.568 \times 10^{-6} \sim 22.991 \times 10^{-6}$ 、 $47.600 \times 10^{-6} \sim 74.032 \times 10^{-6}$ 、 $77.320 \times 10^{-6} \sim 118.411 \times 10^{-6}$, 然而 Sc、V 与 Co 值负相关, 其中 Sc 值依次为 $39.840 \times 10^{-6} \sim 52.650 \times 10^{-6}$ 、 $18.358 \times 10^{-6} \sim 31.597 \times 10^{-6}$ 、 $5.722 \times 10^{-6} \sim 8.682 \times 10^{-6}$; V 值依次为 $692.167 \times 10^{-6} \sim 795.203 \times 10^{-6}$ 、 $425.154 \times 10^{-6} \sim 651.280 \times 10^{-6}$ 、 $408.791 \times 10^{-6} \sim 507.936 \times 10^{-6}$ 。

4 讨论

4.1 不同产状黑云母成因及其形成体系的物理化学条件

马昌前等(1994)通过统计国内外文献中 120 个

不同产状的黑云母成分特征后提出, 退变质和固相线下交代作用成因的黑云母具有低 Ti 的特征 ($Ti < 0.20$) 进变质成因的黑云母 Ti 的变化范围较大, 且 $Mg/(Mg + Fe)$ 的比值多大于 0.55; 而岩浆成因的黑云母具有中等的 Ti 含量 ($0.20 < Ti < 0.55$), 且 $Mg/(Mg + Fe)$ 的比值介于 0.30~0.55 之间。铜山口 3 种产状的黑云母其 Ti 的含量介于 0.38~0.45 之间, 且 $Mg/(Mg + Fe)$ 介于 0.53~0.72 之间, 类似于岩浆成因黑云母的成分特征。另外通过统计国内外对斑岩及其蚀变带黑云母研究的数据(吕志成等, 2003; 李鸿莉等, 2007b; Ayati et al., 2008) 并投点于 Bean(1974) 的 $Fe^{3+} + Al^{3+} + Ti^{4+} - Fe^{2+} + Mn^{2+} - Mg^{2+}$ 图解(图 8) 可以发现, 岩浆黑云母主要集中在 A 区及其左上方, 而蚀变黑云母主要集中在 B 区域及其上方, 两者在该图解中具有较显著的区别。将铜山口 3 种不同产状的黑云母化学成分投点于该图,

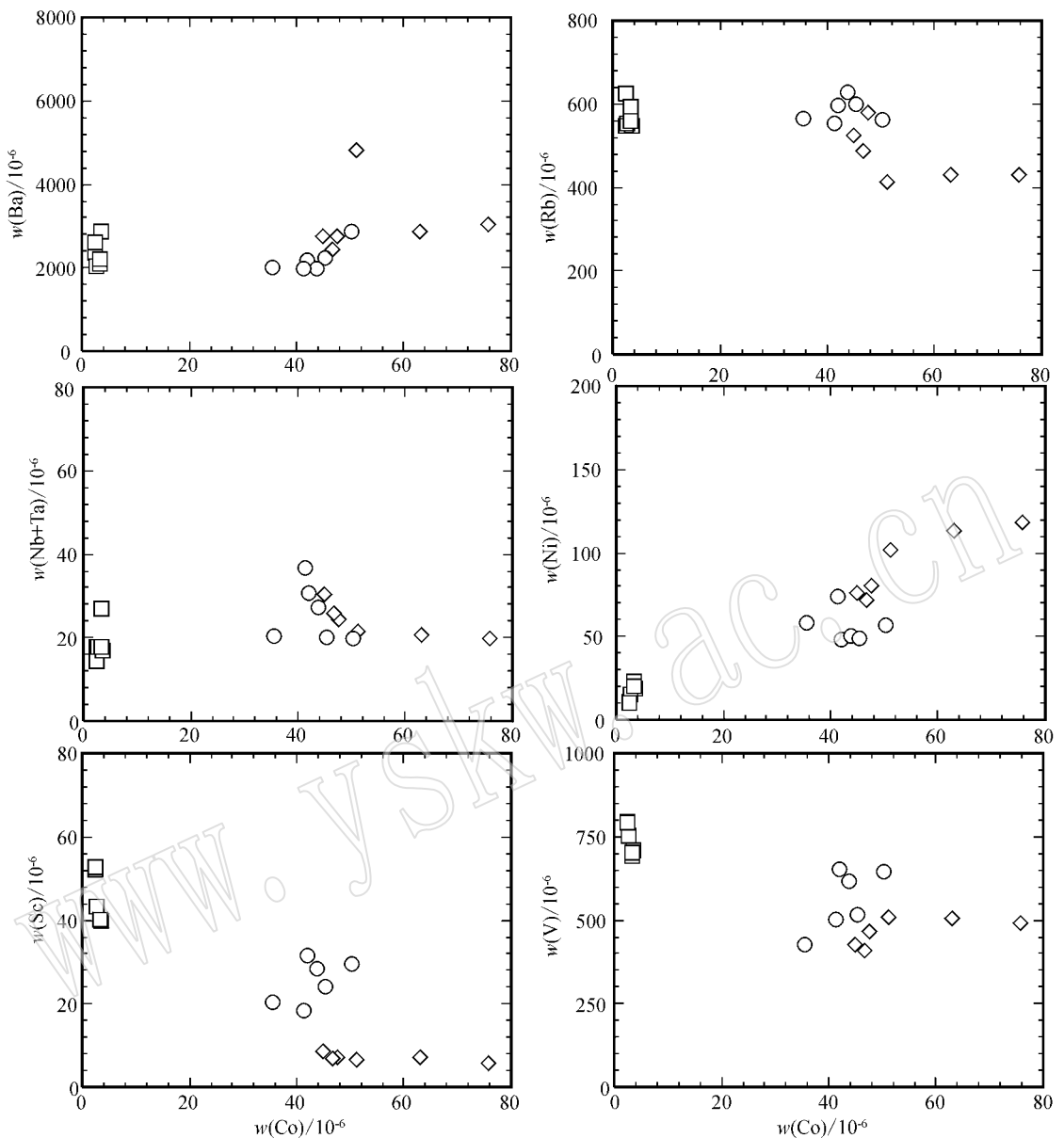


图 7 3 种不同产状黑云母 Ba、Rb、Nb+Ta、Ni、Sc 和 V 对 Co 的图解(图例同图 3)

Fig. 7 Ba, Rb, Nb+Ta, Ni, Sc and V versus Co diagram of biotites of three different modes of occurrence (symbols as for Fig. 3)

花岗闪长斑岩中赋存于矿物颗粒间的黑云母位于岩浆黑云母的区域,而其钾长石斑晶内黑云母和蚀变带黑云母则位于岩浆黑云母与热液黑云母两区域交界处。说明这 3 种产状黑云母均为岩浆成因,蚀变带黑云母后期受到热液蚀变作用的改造。钾长石斑晶内黑云母虽然位于两区域的交界处,但是其并未受到热液作用的改造,根据其产出及高镁低铁的特征,可以判断钾长石斑晶内黑云母为岩浆成因,并且形成时间要早。

黑云母的化学成分在一定程度可以反映岩浆-

热液体系的物理化学条件(如氧逸度)。Wones 和 Eugster(1965)通过实验来研究与磁铁矿和钾长石共生的黑云母的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 值来估算其结晶时的氧逸度。将黑云母相应的成分在 $Fe^{3+}-Fe^{2+}-Mg^{2+}$ 图解上投点(图 9),3 种不同产状的黑云母均位于 Ni-NiO 缓冲线与 $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ 缓冲线之间,并且靠近 Ni-NiO 缓冲线。说明这 3 种不同产状的黑云母形成时其岩浆-热液体系中氧逸度均较高,且 $\log f_{O_2} > NiNiO + 1$ (Wones, 1989; Carmichael, 1991)。

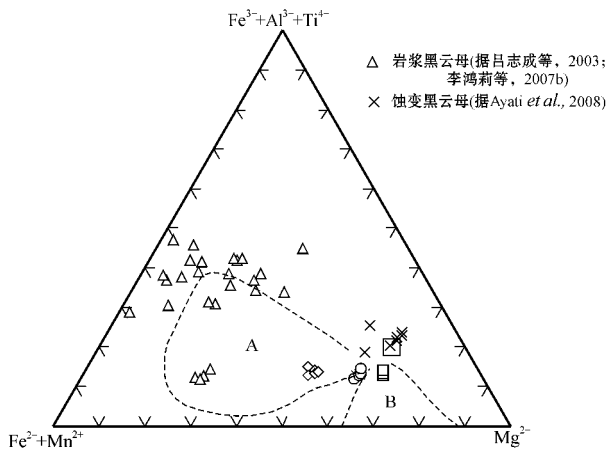


图 8 黑云母 $Fe^{3+} + Al^{3+} + Ti^{4+} - Fe^{2+} + Mn^{2+} - Mg^{2+}$ [图解 A、B 分区据 Beane(1974) 图例同图 3]

Fig. 8 $Fe^{3+} + Al^{3+} + Ti^{4+} - Fe^{2+} + Mn^{2+} - Mg^{2+}$ diagram of biotites (A and B division after Beane, 1974; symbols as for Fig. 3)

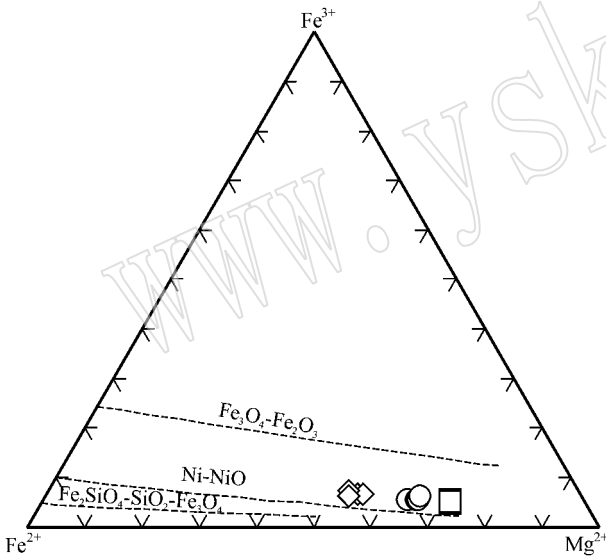


图 9 黑云母 $Fe^{3+} - Fe^{2+} - Mg^{2+}$ 图解 据 Wones 和 Eugster(1965) 图例同图 3]

Fig. 9 $Fe^{3+} - Fe^{2+} - Mg^{2+}$ diagram of biotites from three different outcrops (after Wones and Eugster, 1965; symbols as for Fig. 3)

4.2 岩石成因

黑云母主量元素特征在一定程度上可以指示岩浆的源区性质。岩石中黑云母的镁质率[$Mg^{\#} = Mg / (Mg + Mn + Fe^{2+})$]是区别长江深源系列和南岭浅源系列花岗岩的一个可靠的标志,南岭系列黑云母 $Mg^{\#} < 0.45$,长江深源系列黑云母 $Mg^{\#} > 0.45$

(吕志成等 2003)。在该研究区,这些不同产状的黑云母的镁质率(表 1)均大于 0.45,说明本区的花岗岩应属于长江深源系列,为 I 型花岗岩。将不同产状的黑云母的化学分析结果在 $FeO^T / (MgO + FeO^T) - MgO$ 图上投点,分别投在壳幔混源和幔源区域(图 10)暗示本区花岗岩形成与幔源岩浆作用有关。

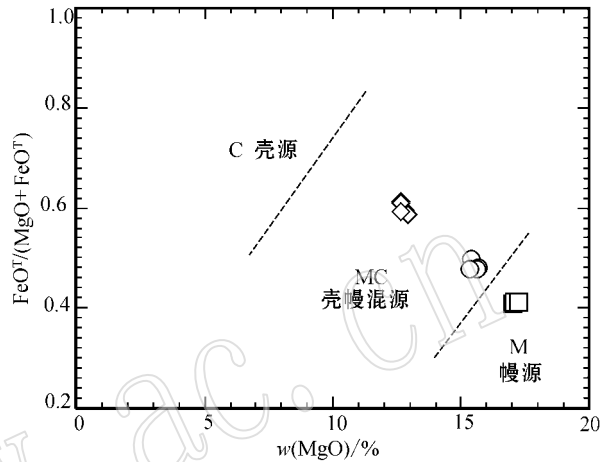


图 10 侵入岩黑云母的 $FeO^T / (MgO + FeO^T) - MgO$ 图 [据周作侠(1986) 图例同图 3]

Fig. 10 $FeO^T / (MgO + FeO^T) - MgO$ diagram of biotites (after Zhou Zuoxia, 1986; symbols as for Fig. 3)

Abdel-Rahmar(1994)通过统计全球将近 325 个黑云母样品的主量元素的结果,系统地总结了非造山的碱性岩系、造山带钙碱性岩系和过铝质岩系的黑云母的特征,并提出了黑云母构造环境 $MgO - FeO^T - Al_2O_3$ 的判别图。将不同产状黑云母相应的成分在该图上投点,均投在 C 区(图 11),即造山带钙碱性区域内。Abdel-Rahmar(1994)指出,造山带钙碱性岩系与俯冲作用关系密切,俯冲过程产生的富水流体利于磁铁矿等矿物的早期晶出,而使得后期结晶出来的黑云母矿物具有富镁、相对富铝和贫钛的特征(张遵忠等,2005)。铜山口花岗岩闪长斑岩成分富集 LILE,亏损 Nb、Ta 和 Ti 等特点也说明其具有典型的俯冲带岩浆特征(Li et al., 2008)。综合这些因素,大致可以推测铜山口花岗岩闪长斑岩属于造山带钙碱性岩系,与板块俯冲关系密切,这也佐证了 Ma C Q 等(2008)对区域岩石学的分析结果。

黑云母微量元素特征对岩石成因有一定的指示作用。杨文金等(1988)认为长江深源系列(即 I 型花岗岩)具有较高的 Cr 、 Co 、 Ni 和较低的 Nb 、 Ta 、 Rb (Li) 等含量。周作侠(1991)对不同类型成矿斑岩的

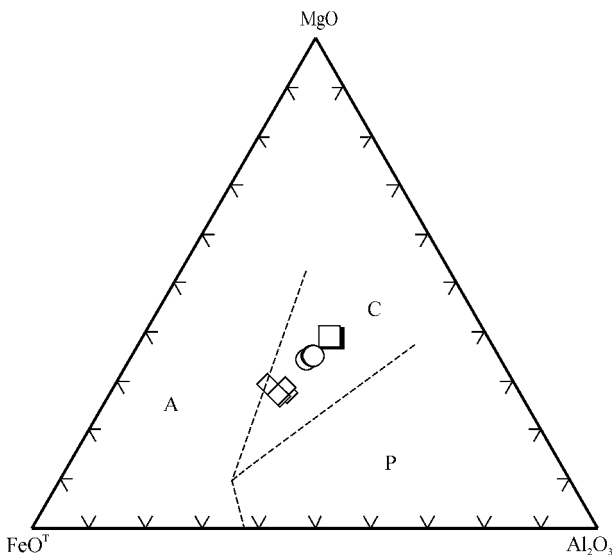


图 11 黑云母构造环境判别图(据 Abdel-Rahman, 1994)

Fig. 11 Discrimination diagram of tectonic settings for biotite (after Abdel-Rahman, 1994)

A—非造山的碱性岩系; C—造山带钙碱性岩系; P—过铝质岩系 图例同图 3

A—anorogenic alkaline suites; C—calc-alkaline orogenic suites; P—peraluminous suites; symbols as for Fig. 3

微量元素进行统计,发现幔壳混源型花岗斑岩类黑云母的 Ni、Co、Cr、V 等微量元素要明显地高于壳源型花岗岩类黑云母。将铜山口不同产状的黑云母与周作侠(1991)研究的结果进行对比(图 12),可以发现铜山口黑云母的 Ni、Co、Cr、V 等微量元素的含量多数要明显地高于壳源型花岗斑岩类黑云母,并且与幔壳混源型花岗斑岩类黑云母类似。这也在一定程度上暗示着铜山口花岗闪长斑岩形成与幔源岩浆作用有关。

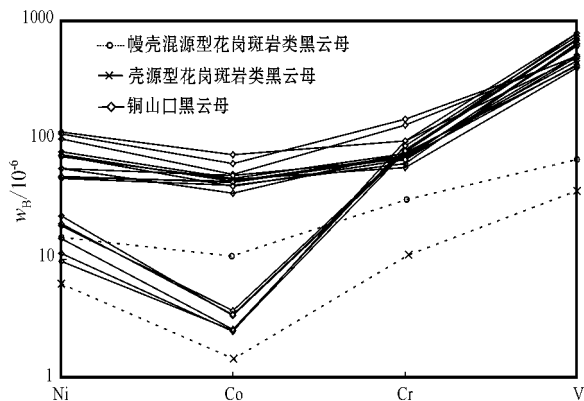


图 12 黑云母微量元素 Ni、Co、Cr、V 含量图解

Fig. 12 Trace elements (Ni, Co, Cr, V) diagram of biotites

4.3 对成矿的指示

由于其自身特殊的层状结构特点,黑云母矿物往往是许多成矿元素(Cu、Au 等)的载体或富集矿物。黑云母含铜性的研究一直是斑岩铜矿研究的重要领域。一些研究表明成矿侵入体中黑云母斑晶的 Cu 含量要高于贫矿侵入体的黑云母。例如, Hendry 等(1981), Pray 和 Nackowski(1963)的研究显示成矿侵入体的 Cu 含量为 $33 \times 10^{-6} \sim 5000 \times 10^{-6}$, 而贫矿侵入体的 Cu 含量为 $6 \times 10^{-6} \sim 85 \times 10^{-6}$, 多数要低于 10×10^{-6} 。然而 Kesler 等(1975)及 Feiss(1978)的研究则表明,成矿岩体的镁铁质矿物的 Cu 含量比无矿岩体的还要低。此次利用 LA-ICP-MS 对铜山口矿床黑云母 Cu 含量的微区原位测定结果(表 2)显示,侵入体黑云母的 Cu 含量很低,最高仅为 8.442×10^{-6} , 多数低于 2.121×10^{-6} , 可见黑云母 Cu 含量的高低并不是衡量侵入体是否成矿的有效指标。3 种产状黑云母中 Cu 的含量差别很大,蚀变带黑云母的 Cu 的含量可达 5182.541×10^{-6} , 而赋存于矿物颗粒间和钾长石斑晶内的黑云母的 Cu 含量很低,最高值分别为 1.398×10^{-6} 和 8.442×10^{-6} (表 2),这说明在热液作用下 Cu 更容易进入黑云母矿物中。铜山口钨(钼)矿床 3 种不同产状黑云母的 Mo 的含量均很低,最高值仅为 0.277×10^{-6} , 说明黑云母不是 Mo 的主要载体,野外观察发现 Mo 主要以辉钼矿的形式与石英脉共生,可见黑云母与铜山口 Mo 矿成矿关系并不密切。

杨文金等(1988)提出将黑云母的 Co、Ni 含量作为成矿演化的指示剂,与 Fe、Cu、Au 矿化有关闪长岩黑云母的 Co、Ni 含量最高($Co > 60 \times 10^{-6}$, $Ni > 120 \times 10^{-6}$);与 REE、Nb 矿化有关的钾长花岗岩的 Co、Ni 含量最低($Co < 40 \times 10^{-6}$, $Ni < 80 \times 10^{-6}$);与 Cu、Mo、Pb、Zn 等矿化有关的花岗闪长斑岩中黑云母的 Co、Ni 含量位于二者之间。本次利用 LA-ICP-MS 测定的铜山口钨(钼)矿床花岗闪长斑岩黑云母 Co、Ni 值范围分别为 $44.848 \times 10^{-6} \sim 75.739 \times 10^{-6}$ (平均为 54.861×10^{-6})、 $72.320 \times 10^{-6} \sim 118.411 \times 10^{-6}$ (平均为 93.674×10^{-6}),这与杨文金等(1988)的结论基本一致。

前人的研究表明,高的 f_{O_2} 是斑岩型及浅层低温热液形成的关键因素之一(熊小林等, 2001; Li et al., 2008; Bi et al., 2009),因为在高的 f_{O_2} 条件下,硫多以 SO_4^{2-} 和 SO_2 形式溶解在硅酸盐熔体中,岩浆中不产生硫化物过饱和,这样,亲硫元素 Cu 在岩浆

演化过程中逐步于熔体相中富集,最终进入流体相,从而有利于成矿的发生。图 9 中黑云母的 $Fe^{3+} - Fe^{2+} - Mg^{2+}$ 图解显示岩浆-热液体系具有高的氧逸度 $\log f_{O_2} > (NiNiO + 1)$,这一条件有利于铜山口斑岩铜矿的形成。另外,通过统计不同类型成矿斑岩黑云母的 MgO 与 FeO 的比值(吕志成等 2003;李鸿莉等 2007b)并进行对比(图 13),可以发现与 Cu 成矿有关的黑云母和与 Sn 成矿有关的黑云母在 MgO-FeO 图上具有明显分界。与 Cu 成矿有关的黑云母具有高镁低铁的特征,与 Sn 成矿有关的黑云母则具有高铁低镁的特征。

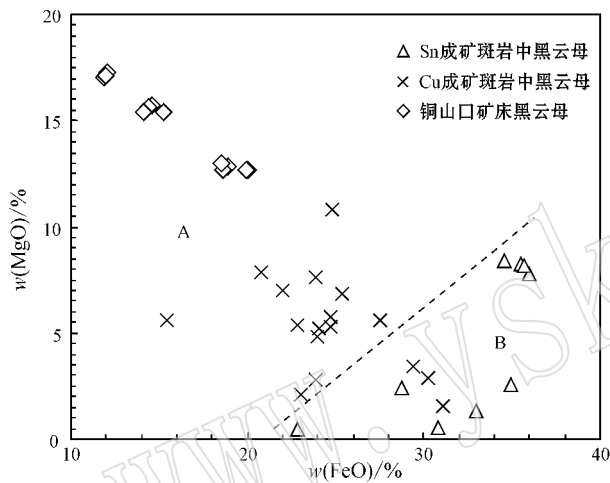


图 13 黑云母 MgO-FeO 图解

Fig. 13 MgO-FeO diagram of biotites

A—与 Cu 成矿有关的黑云母;B—与 Sn 成矿有关的黑云母

A—biotites associated with Cu mineralization; B—biotites associated with Sn mineralization

5 结论

(1) 铜山口铜(钼)矿床 3 种不同产状的黑云母均为镁质黑云母,并靠近金云母和羟铁云母端员。其 Ti 含量均介于 0.38~0.45 之间,且 $Mg/(Mg + Fe)$ 均介于 0.53~0.72 之间,类似于岩浆成因黑云母的成分特征。

(2) 3 种不同产状的黑云母 MgO 和 FeO^T 值差别较大,但 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 和 K_2O 值差别不明显。作为花岗闪长斑岩质熔体中 Rb、Ba、Nb、Ta 等不相容元素及 Sc、V、Co、Ni、Cr 等相容元素的主要载体,黑云母的 U、Th、Pb、Sr、Zr、Hf、Y 等元素含量显著低于主岩,而且高场强元素 Nb、Ta 受后期岩浆

热液作用的影响较弱。

(3) 铜山口花岗闪长斑岩的形成与幔源岩浆作用关系密切,并可能与板块俯冲作用相关。

(4) 黑云母 Cu 含量的高低并不是衡量侵入体是否成矿的有效指标。体系中高的氧逸度($\log f_{O_2} > NiNiO + 1$),有利于斑岩铜矿的形成。与 Cu 成矿有关的黑云母具有高镁低铁的特征,与 Sn 成矿有关的黑云母则具有高铁低镁的特征。

致谢 审稿人宝贵的意见和严谨的治学态度让作者受益匪浅,在实验测试中得到了中国科学院矿床地球化学国家重点实验室刘世荣老师和中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室胡兆初老师的指导和帮助,在文章的编写和修改过程中得到了中国地质大学资源学院张金阳老师和地球科学学院王连训的帮助,在此深表感谢。

References

Abdel-Rahman F M. 1994. Nature of biotites from alkaline, calcalkaline and peraluminous magmas [J]. *Journal of Petrology*, 35(2): 525~541.

Ayati F, Yavuz F, Noghreyan M, et al. 2008. Chemical characteristics and composition of hydrothermal biotite from the Dalli porphyry copper prospect, Arak, central province of Iran [J]. *Miner. Petrol.*, 94 : 107~122.

Bea F, Pereira M D and Stroth A. 1994. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous magmatite (a laser ablation-ICP-MS study) [J]. *Chemical Geology*, 117 : 291~312.

Beane R E. 1974. Biotite Stability in the Porphyry Copper Environment [J]. *Economic Geology*, 69 : 241~256.

Bi X W, Hu R Z, Hanley J J, et al. 2009. Crystallisation conditions (T, P, f_{O_2}) from mineral chemistry of Cu- and Au-mineralised alkaline intrusions in the Red River-Jinshajiang alkaline igneous belt, western Yunnan Province, China [J]. *Miner. Petrol.*, 96 : 43~58.

Carmichael I S E. 1991. The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106 : 129~141.

Feeley T C and Sharp Z D. 1996. Chemical and hydrogen isotope evidence for in situ dehydrogenation of biotite in silicic magma chambers [J]. *Geology*, 24(11): 1 021~1 024.

Feiss P G. 1978. Magmatic sources of copper in copper deposits [J]. *Economic Geology*, 73 : 397~404.

Ford J H. 1978. A Chemical Study of Alteration at the Panguna Porphyry Copper Deposit, Bougainville, Papua New Guinea [J]. *Economic Geology*, 73 : 703~720.

Foster M D. 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral mica [J]. *U.S. Geol. Surv., Prof. Paper*, 354 : 11~49.

- Hendry D A F, Chivas A R, Reed S J B, *et al.* 1981. Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization, Part II, Ion-probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula igneous complex [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78(4): 404~412.
- Hu Jian, Qiu Jiansheng, Wang Rucheng, *et al.* 2006. Zircon U-Pb geochronology, biotite mineral chemistry and their Petrogenetic implications of the Longwo and Baishigang Plutons in Guangdong Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2464~2474 (in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Wang R C, Xu X S, *et al.* 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic- metamorphic- and submarine hydrothermal systems [J]. *Physics and Chemistry of the earth, Parts A/B/C*, 30(17~18): 1020~1029.
- Kanisawa S. 1977. Chemical characteristics of biotite and hornblende of the late Mesozoic to early Tertiary granitic rocks in Japan [J]. *Proc. 7th CPPP Meeting at Toyama*, 194~202.
- Kesler S E, Issgonis M J, Brownlow A H, *et al.* 1975. Geochemistry of biotites from mineralized and barren intrusive systems [J]. *Economic Geology*, 70: 559~567.
- Li J W, Zhao X F, Zhou M F, *et al.* 2008. Origin of the Tongshankou porphyry-skarn Cu-Mo deposit, eastern Yangtze craton, Eastern China: geochronological, geochemical, and Sr-Nd-Hf isotopic constraints [J]. *Miner. Deposita*, 43: 315~336.
- Li Hongli, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, *et al.* 2007a. Mineral chemistry of biotite in the Qitianling granite associated with the Furong tin deposit: Tracing tin mineralization signatures [J]. *Acta Petrologica*, 23(10): 2605~2614 (in Chinese with English abstract).
- Li Hongli, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, *et al.* 2007b. Mineral chemistry of biotite from Yanbei pluton: Implication for Sn-metallogeny [J]. *J. Mineral. Petrol.*, 27(3): 49~54 (in Chinese with English abstract).
- Lin Wenwei and Peng Lijun. 1994. The estimation of Fe³⁺ and Fe²⁺ contents in amphibole and biotite from EMPA data [J]. *Journal of Changchun university of earth sciences*, 24(2): 155~162 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, *et al.* 1984. *Element Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 77~78 (in Chinese).
- Lü Zhicheng, Duan Guozheng and Dong Guanghua. 2003. Mineral chemistry of biotite from granites associated with different mineralization in three stages of yanshanina period in the southern middle parts of the Da Hingganling mountains and its petrogenetic and metallogenic significance [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(2): 177~184 (in Chinese with English abstract).
- Ma C Q, Zhang C, Liu Y Y, *et al.* 2008. Migrating magmatic arc and lithospheric extension: implications for mesozoic large-scale magmatism in the Dabieshan and southeastern China [A]. 2008 Western Pacific Meeting Abstracts, Supplement, *Eos Transactions AGU* [C]. 89(23).
- Ma Changqian, Yang Kunguang, Tang Zhonghua, *et al.* 1994. Magmatic-dynamic of Granitoids-Theory, Method and a Case Study of the Eastern Hubei Granitoids [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 77~78 (in Chinese with English abstract).
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the Earth [J]. *Chemical Geology*, 120: 223~253.
- Nacht H, Ibhi A, Abia E H, *et al.* 2005. Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neoformed biotites [J]. *C. R. Geoscience*, 337: 1415~1420.
- Neiva A M R. 1995. Distribution of trace elements in feldspars of granitic aplites and pegmatites from Alijo-Sanfins, northern Portugal [J]. *Min. Mag.*, 59: 35~45.
- Neves L J P F. 1997. Trace element content and partitioning between biotite and muscovite of granitic rocks: a study in the Viseu region (Central Portugal) [J]. *Eur. J. Mineral*, 9: 849~857.
- Pray W T and Nackowski M P. 1963. Copper, lead and zinc in biotites from Basin and Range quartz monzonites [J]. *Economic Geology*, 58(7): 1126~1144.
- Qiu Jiansheng, Hu Jian, Wang Xiaolei, *et al.* 2005. The Baishigang pluton in Heyuan Guangdong province: A highly fractionated I-type granite [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 79(4): 503~514 (in Chinese with English abstract).
- Shu Quan'an, Chen Peiliang and Chen Jianrong. 1992. *Geology of Fe-Cu Ore Deposits in Eastern Hubei Province* [M]. Beijing: Press of Metallurgical Industry, 1~53 (in Chinese with English abstract).
- Selby D and Nesbitt B E. 2000. Chemical composition of biotite from the Casino porphyry Cu-Au-Mo mineralization, Yukon, Canada: evaluation of magmatic and hydrothermal fluid chemistry [J]. *Chemical Geology*, 171: 77~93.
- Stone D. 2000. Temperature and pressure variations in suites of Archean felsic plutonic rocks, Berens river area, northwest superior province, Ontario, Canada [J]. *The Canadian Mineralogist*, 38: 455~470.
- Tischendorf G, Forster H J and Gottesmann B. 2001. Minor- and trace-element composition of trioctahedral micas: a review [J]. *Mineralogical Magazine*, 65(2): 249~276.
- Wang Qiang, Zhao Zhenhua, Xu Jifeng, *et al.* 2004. The geochemical comparison between the Tongshankou and Yinzuo adakitic intrusive rocks in southeastern Hubei: (delaminated) lower crustal melting and the genesis of porphyry copper deposits [J]. *Acta Petrologica*, 20(2): 351~360 (in Chinese with English abstract).
- Wones D R and Eugster H P. 1965. Stability of biotite: experiment, theory, and application [J]. *American Mineralogist*, 50: 1228~1272.
- Wones D R. 1989. Significance of the assemblage titanite + magnetite + quartz in granitic rocks [J]. *Am. Mineral.* 74: 744~749.
- Xiong Xiaolin, Shi Manquan and Chen Fanrong. 2001. Biotite as a tracer of Cu and Au mineralization in hypogene-subvolcanic plutons [J]. *Mineral Deposits*, 21(2): 107~111 (in Chinese with English abstract).
- Yang Wenjin, Wang Liankui, Zhang Shaoli, *et al.* 1988. On the origin and evolution of granites in south china in terms of trace elements in mica [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 8(2): 127~135 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zunzhong, Gu Lianxing, Wu Changzi, *et al.* 2005. Weiya complex, eastern Tianshan: Single-sourced or diverse-sourced? — Evidence from biotite [J]. *Geochimica*, 34(4): 87~90 (in Chinese with English abstract).

English abstract).

Zhou Zuoxia. 1986. The origin of intrusive mass in Fengshandong, Hubei province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2(1): 59~70 (in Chinese with English abstract).

Zhou Zuoxia. 1991. Application of Mg-Fe mica chemical composition, rare elements, REE, Cu, Cl, F to distinguishing petrogenetic types [A]. Wu Liren and Li Binglun. Two Great Mesozoic Types of Porphyry Ore Deposits in the East of China [C]. Beijing: Science Press, 76~82 (in Chinese with English abstract).

Zhu Bi, Jiang Shaoyong, Ding Xi, et al. 2008. Hydrothermal alteration and petrogenesis of granites in the Yongping copper deposit, Jiangxi Province: Constraints from mineral chemistry, element geochemistry, and Sr-Nd-Hf isotopes [J]. Acta Petrologica Sinica, 24(8): 1900~1916 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 胡建, 邱检生, 王汝成, 等. 2006. 广州龙窝和白石岗岩体锆石 U-Pb 年代学、黑云母矿物化学及其成岩指示意义 [J]. 岩石学报, 22(10): 2464~2474.
- 李鸿莉, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2007a. 芙蓉锡矿骑田岭花岗岩黑云母矿物化学组成及其对锡成矿的指示意义 [J]. 岩石学报, 23(10): 2605~2614.
- 李鸿莉, 毕献武, 涂光炽, 等. 2007b. 岩背花岗岩黑云母矿物化学研究及其对成矿意义的指示 [J]. 矿物岩石, 27(3): 49~54.
- 林文蔚, 彭丽君. 1994. 由电子探针分析数据估算角闪石、黑云母中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} [J]. 长春地质学报, 24(2): 155~162.
- 刘英俊, 曹厉明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 77~78.
- 马昌前, 杨坤光, 唐仲华, 等. 1994. 花岗岩类与岩浆动力学—理论方法及鄂东花岗岩类例析 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 210~212.
- 吕志成, 段国正, 董广华. 2003. 大兴安岭中南段燕山期三类不同成矿花岗岩中黑云母的化学成分特征及其成岩成矿意义 [J]. 矿物学报, 23(2): 177~184.
- 邱检生, 胡建, 王孝磊, 等. 2005. 广东河源白石岗岩体: 一个高分异的 I 型花岗岩 [J]. 地质学报, 79(4): 503~514.
- 舒全安, 陈培良, 程建荣. 1992. 鄂东南铁铜矿产地质 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1~532.
- 王强, 赵振华, 许继峰, 等. 2004. 鄂东南铜山口、殷祖埃达克质 (adakitic) 侵入岩的地球化学特征对比 (折沉) 下地壳熔融与斑岩铜矿的成因 [J]. 岩石学报, 20(2): 351~360.
- 熊小林, 石满全, 陈繁荣. 2001. 浅成-次火山岩黑云母 Cu, Au 成矿示踪意义 [J]. 矿床地质, 21(2): 107~111.
- 杨文金, 王联魁, 张绍立, 等. 1988. 从黑云母微量元素特征探讨华南花岗岩的成因和演化 [J]. 矿物学报, 8(2): 127~135.
- 张遵忠, 顾连兴, 吴昌志, 等. 2005. 东天山尾亚杂岩体: 同源还是异源? ——来自黑云母的证据 [J]. 地球化学, 34(4): 328~338.
- 周作侠. 1986. 湖北丰山洞岩体成因探讨 [J]. 岩石学报, 2(1): 59~70.
- 周作侠. 1991. Mg-Fe 云母的化学成分、微量元素、REE、Cu、Cl、F 等在识别岩石成因类型上的应用 [A]. 吴利仁, 李秉伦. 中国东部中生代两类斑岩型矿床 [C]. 北京: 科学出版社, 76~82.
- 朱碧, 蒋少涌, 丁晰, 等. 2008. 江西永平铜矿区花岗岩热液蚀变与岩石成因: 矿物化学、元素地球化学和 Sr-Nd-Hf 同位素制约 [J]. 岩石学报, 24(8): 1900~1916.