

青海尕斯库勒卡岩铁矿富Cl角闪石矿物 地球化学特征与其成矿意义

于淼^{1,2}, 丰成友¹, 刘洪川³, 李定武³, 赵一鸣¹, 李大新¹, 刘建楠¹, 王辉¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 青海省有色地质矿产勘查局地质矿产勘查院, 青海 西宁 810007)

摘要: 本文通过研究青海尕斯库勒卡岩型铁矿床内成矿阶段富Cl角闪石的矿物学特征, 来反演岩浆-流体-矿物三者间的演化关系。尕斯库勒富Cl角闪石应属于镁绿钙闪石亚族, 化学成分特征显示: $0.3 < \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) < 0.69$, $\text{Si} < 6.25 \text{ apfu}$, $0.681\% < \text{Cl} < 3.161\%$ 。X_{Cl}与X_{Mg}显示具有很好的负相关性, 而X_K和X_{Fe}则与X_{Cl}显示具有正相关性。这些阴阳离子间的线性关系与角闪石的晶体结构特征密切相关。对于Cl⁻交代OH⁻进入角闪石分子结构可以用经验公式表示为 $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})_{\text{amp}} = \ln(f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}})_{\text{fluid}} + A \cdot [\text{Al} \cdot \text{Fe}^{2+}/RT + B/RT]$, 其中A和B为常数。因此, 当所有富Cl角闪石的成分与流体在同一温度和相对不变 $f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}}$ 下平衡时, 则角闪石中的 $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})$ 对其成分 $[\text{Al} \cdot \text{Fe}^{2+}]$ 投影应为线性关系, 这一特点可理解为阳离子成分对Cl的加入的影响随流体成分的改变而改变。尕斯库勒富Cl角闪石环带成分从核部到边部具有X_{Cl}先降低后升高的特点, 这与OH⁻比Cl⁻更易交代进入分子结构有关。当角闪石和与之平衡的流体进入相对封闭环境时, 随着角闪石的结晶, 流体中Cl的含量逐渐增加导致角闪石环带边缘X_{Cl}明显比核部高。晶体和液体间的微量元素分异不仅受到晶体结构的控制, 而且流体中的挥发分也是控制微量元素分异的主要因素。富Cl角闪石中Cl的含量对REE的分异同样也有影响, REE元素的分配系数随着流体中Cl含量的降低而升高。通常认为硅酸盐岩浆早期结晶分异出来的高温高盐度流体是重要的载矿流体, 因其含有大量的Cl⁻并且pH值较低, 有利于Fe的Cl络合物进行长期迁移。当流体遇到偏碱性的碳酸盐地层导致流体pH值升高, 或与天水混合形成低温低盐度流体时, Fe的Cl络合物就会发生解离沉淀。而此时流体中 f_{OH} 升高, 从而导致OH⁻交代进入早期矽卡岩矿物中形成角闪石等退化蚀变矿物。

关键词: 东昆仑; 祁漫塔格; 尕斯库勒; 富Cl角闪石; 微量元素; 热液流体; 成矿作用

中图分类号: P578.955

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)05-0721-20

The significance of mineralization and geochemistry of the Cl-rich amphiboles from the Galinge skarn iron deposit in Qinghai Province

YU Miao^{1,2}, FENG Cheng-you¹, LIU Hong-chuan³, LI Ding-wu³, ZHAO Yi-ming¹, LI Da-xin¹,
LIU Jian-nan¹ and WANG Hui¹

(1. Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2. Peking University, Beijing 100871, China; 3. Qinghai Institute of Nonferrous Metal and Geological Exploration, Xining 810007, China)

Abstract: The Galinge skarn iron deposit, one of the large skarn deposits in the west of China, is located in the middle of the contact zone between the Qimantag orogen and the Qaidam basin, and possesses abundant potential

收稿日期: 2014-12-20; 修订日期: 2015-08-03

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201411025); 青海省地质勘查基金项目(201304); 中国地质调查局地质调查项目(1212011085528); 中国地质调查局高层次地质人才培养计划(201309); 青年地质英才计划(201112)

作者简介: 于淼(1987-), 男, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: 540052547@qq.com; 通讯作者: 丰成友(1971-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事矿床地质、地球化学研究, E-mail: fengchy@cags.ac.cn。

values. This paper aimed to make specific research on the mineralogy of the Cl-rich amphiboles from the Galinge deposit so as to investigate the association of melt, fluid and minerals. The Cl-rich amphibole belongs to the magnesian hastingsitic subgroup, and its geochemical characteristics are $0.3 < \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) < 0.69$; $\text{Si} < 6.25 \text{ apfu}$; and $0.681\% < \text{Cl} < 3.161\%$. The content of X_{Cl} shows the positive linear relation with the X_{Mg} , and the X_{K} and X_{Fe}^{2+} show the strong inverse relation with the X_{Cl} . The linear relation between the cation and the chlorine can be interpreted by the crystal structure consideration of Cl-rich amphiboles. In respect of the substitution between the Cl^- and OH^- , the Cl incorporation is expressed empirically by the function of $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})_{\text{amp}} = \ln(f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}})_{\text{fluid}} + A \cdot [^4\text{Al} \cdot \text{Fe}^{2+}/RT + B/RT]$, where A and B are constant. Therefore, if all Cl-rich amphiboles are in equilibrium with the coexisting fluid at the same temperature and if each amphibole is in equilibrium with a fluid of relatively constant $f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}}$, the $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})_{\text{amp}}$ versus $[^4\text{Al} \cdot \text{Fe}^{2+}]$ should show a linear correlation, and the effect of the cation substitution is contributed by the structure constraints for $[^4\text{Al}]$ and by a chemical constraints for Fe^{2+} . The existence of amphibole zones implies that the X_{Cl} values decrease first and then increase from the core to the edge, since OH is preferentially incorporated relative to Cl. Therefore, when the free fluid phase is gradually consumed as a consequence of continued hydration/chloridisation reactions, the Cl^- content of the fluid should be increased. The crystal/liquid partitioning behavior of the trace elements is controlled by the framework of the lattice, and the volatile concentration in the fluid is also a key factor. The decrease of the Cl concentration in the fluid is attributed to the increase of the REE partition coefficients. Generally, the high saline hydrothermal fluid exsolved from the magma in the early crystallization stage is the dominated reservoir of metals because of the high Cl^- content and low pH value. The Cl^- plays an important role in the transportation of metals. When the ore fluid is reacted with an alkaline carbonate wall rocks, or mixed with meteoric water, the chlorine complex of iron would decompose and precipitate. Meanwhile, the increased pH value makes the f_{OH} of fluid ascend, which is beneficial for the incorporation of OH into the amphibole.

Key words: East Kunlun; Qimantag; Galinge; Cl-rich amphiboles; trace elements; hydrothermal liquid; mineralization

岩浆中的挥发分(F、Cl)和岩浆期后流体在岩浆的脱挥发分作用、热液蚀变和成矿等方面发挥重要作用(Burnham, 1980)。特别是在矿床研究领域(Munoz, 1984; Molling, 1989; Pal *et al.*, 2010), 由于挥发分(F、Cl)极易进入流体相(相对于共存的熔体相和固体相), 并可以配位体形式形成金属络合物, 因此在运移 Fe、Cu、Au 和其它金属物质上扮演着重要角色(Crerar and Barnes, 1976; Boudreau *et al.*, 1986; Candela and Piccoli, 1995; Webster, 1997; Simon *et al.*, 2006)。关于岩浆流体的起源与演化一直是争论的焦点, 一种是岩浆挥发分从深部岩浆房分离(Hedenquist *et al.*, 1998); 另一种则是岩浆流体在源区或上升过程中分离成两种相态, 仅低粘性、高浮力的气相可以进入到浅成热液环境中(Henley and McNabb, 1978; Heinrich *et al.*, 1999)。然而, 岩浆中流体通常不能直接取样, 大部分有价值的关于流体的证据都是来自于矿物中流体

包裹体的研究, 而这部分研究分析得出的流体性质也是有限的。作为一种补充方法, 富含挥发分矿物可以反映出共存平衡流体中挥发分的化学性质(Sverjensky, 1987; Sverjensky *et al.*, 1991; Zhu and Sverjensky, 1991)。

自然条件下富含 Cl 的角闪石是很稀少的, 它们大多属于绿钙闪石族。这些角闪石当中的氯钾绿钙闪石(氯闪石)自第一次被介绍(Krutov, 1936), 之后更多同种类型的富氯角闪石在矽卡岩中被发现(Jacobson, 1975; Dick and Robinson, 1979)。前人对富 Cl 角闪石中 Cl 的加入做了详细的研究, 发现除了温度和流体成分在控制 F-Cl 的交换上扮演重要角色外, 矿物中阳离子成分的变化也起着重要作用(Morrison, 1991)。Cl 的含量总是随着 X_{Mg} 的增加而减少, 随着 X_{Fe} 的增加而增加, 而 F 的含量变化恰巧与 Cl 相反(Ramberg, 1952)。但这也不是绝对的, Morrison(1991)在研究两组不同含氯角闪石(Cl-

poor 和 Cl-rich) 时发现, 在相对贫 Cl 环境中, X_{Mg} 是控制 Cl 的含量的主要因素, 而在富 Cl 环境中, X_{Si} 和 A 位置占位情况对控制 Cl 的含量则要比 X_{Mg} 更加明显。Makino 等(1993)和 Oberti 等(1993)揭示了富 Cl 角闪石的晶体结构在阳离子交代和 Cl^- 加入之间的重要影响。

作为参比元素, 那些在热液流体中相对稳定不变的元素在成岩成矿过程中可提供重要的视角, 如轻稀土元素 (LREE: La、Ce、Nd) 和高场强元素 (HFSE: Nb、Ta、Zr、Hf、Ti)。角闪石被认为是 HREE 和 LREE 分异的重要矿物, 也因此成为很有效的地质过程指示剂。如在岩浆体系中, 角闪石在玄武岩中微量元素的研究可以更好的帮助了解地幔部分熔融过程 (Ionov and Hofmann, 1995); 在变质岩体系中, 角闪石微量元素的变化有助于进一步理解水岩反应过程 (Xiao *et al.*, 2005); 而在矽卡岩体系中, 前人更多的是关注石榴子石中微量元素的变化 (Gaspar *et al.*, 2008; Peng *et al.*, 2014), 却很少有学者对角闪石的微量元素进行详细分析, 特别是探讨挥发分在元素分异过程中的重要性。

在尕斯林格砂卡岩矿床中, F、Cl 在云母、角闪石等矿物中相当普遍。通常角闪石在矽卡岩矿床中为退

化蚀变阶段产物, 同时也是成矿阶段的主要产物。本文的一个主要目的就是采用微区原位分析技术对富 Cl 角闪石进行主微量元素化学成分分析, 查清 REE 进入角闪石的控制因素; 理解岩石成因启示; 研究挥发分在尕斯林格矿床的富集机理, 从而解读挥发分在流体中作为反应剂、催化剂以及运输媒介的化学背景。

1 地质背景及样品特征

1.1 地质背景

尕斯林格矿床位于东昆仑祁漫塔格造山带与柴达木盆地的盆山结合带内(图 1)。祁漫塔格是东昆仑造山带的分枝, NWW 向延伸至阿尔金走滑断裂, 并转向 EW 平行于阿尔金断裂。带内构造复杂, 发育多级次级构造; 岩浆活动强烈, 从加里东期至海西期均有不同程度发育。多期次、多旋回的构造岩浆运动为祁漫塔格提供了极有利的成矿条件。祁漫塔格成矿带是近几年查明的较有远景的斑岩-矽卡岩型铁、铜多金属资源接替地(丰成友等, 2011)。通过近些年的找矿勘查工作, 实现了历史性突破, 发现了一批大中型斑岩-矽卡岩矿床, 引起国内地学界的广泛

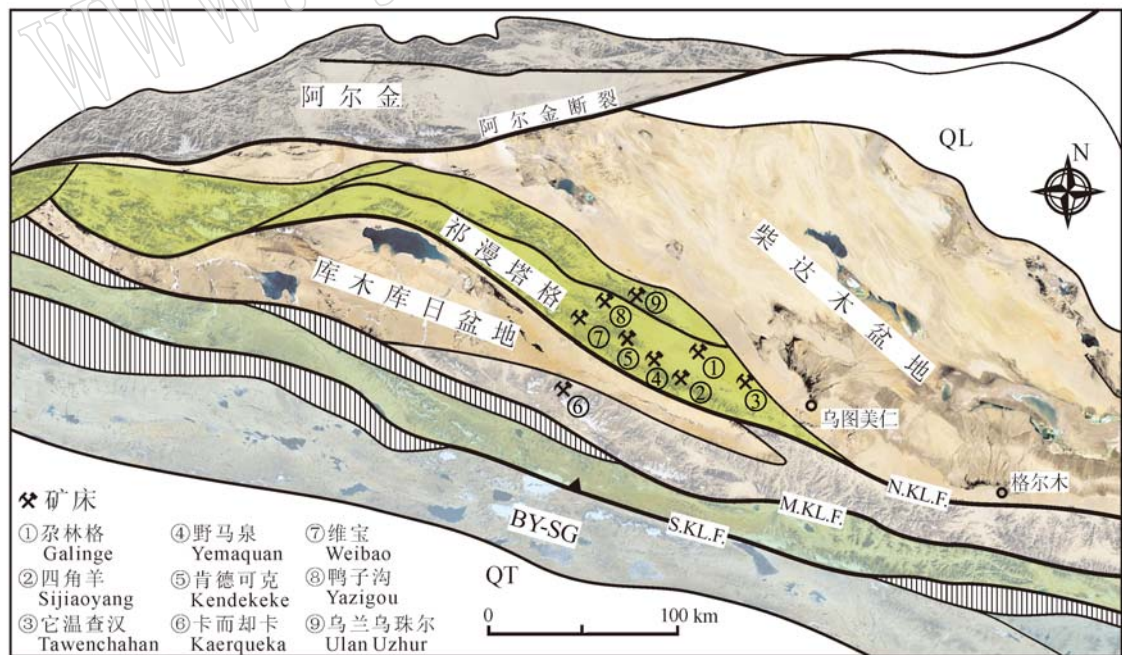


图 1 祁漫塔格造山带区域构造地质背景卫星略图

Fig. 1 Satellite image of the regional geological tectonic setting in the Qimantag orogeny
N. KL. F—昆北断裂; M. KL. F—昆中断裂; S. KL. F—昆南断裂; QL—祁连山地体; BY-SG—巴颜喀拉-松潘甘孜地体; QT—羌塘地体
N. KL. F—north Kunlun fault; M. KL. F—middle Kunlun fault; S. KL. F—south Kunlun fault; QL—Qilian terrane; BY-SG—Bayan Har-Songpan Garze terrane; QT—Qiangtang terrane

关注(谭文娟等,2011)。其中包括虎头崖铜铅锌多金属矿、肯德可克铁矿、野马泉铁锌多金属矿、它温查汉铁多金属矿、卡而却卡铜钼多金属矿、四角羊铅锌多金属矿、长山铁矿等(图1)(毛景文等,2012; 赵一鸣等,2013)。

尕林格铁矿自西向东划分为6个主要矿群,其中I、III矿群主要产于花岗闪长岩捕虏体内;II矿群产于花岗闪长岩与白云质大理岩接触带内;而IV、V、VI矿群产于外接触带滩间山群大理岩和火山岩中(图2)。成矿岩体主要为中酸性的花岗闪长岩,年代学显示为三叠纪晚期侵位,锆石 LA-ICP MS 年龄为229 Ma(于淼,2013)。控矿地层主要为一套由硅质岩、中基性火山岩和大理岩组成的海相沉积建造,由于后期区域变质作用和热液蚀变作用,岩相变得较为复杂,应归属于奥陶纪滩间山群下岩组。磁铁矿矿体多呈层状、似层状和透镜状,铁矿石品位最高可达46.67%。方铅矿矿体多产出于VI矿群,Pb平均品位2.32%,Zn平均品位1.48%。此外,还可见少量的Cu、Au、Co矿体产于II矿群和IV矿群,平均品位(质量分数)分别为Au 3.04~8.01 g/t、Cu

0.1%~0.12%、Co 0.022~0.125 g/t。矿区内常见的矽卡岩矿物有镁橄榄石、粒硅镁石、尖晶石、金云母、硅灰石、石榴子石、透辉石、钙铁辉石、锰钙铁辉石、斧石、电气石、透闪石、绿钙闪石、蛇纹石、绿帘石、绿泥石等。其中,金云母、电气石、斧石、绿钙闪石等富含F、B和Cl等挥发分矿物的发现,充分说明在成矿流体中挥发分对金属运移的重要性。由于围岩性质不同,以及与成矿岩体距离不等,形成了不同的岩石矿物组合,大致可分为3种类型:含Fe的镁质矽卡岩(Mg-SK)、含Fe(磁铁矿和磁黄铁矿)-Cu的钙质矽卡岩(Ca-SK)、含Pb-Zn的锰钙质矽卡岩(Mn-Ca-SK)(图2)(于淼等,2013)。

1.2 样品特征

富Cl角闪石在尕林格矿区内广泛发育,II、IV、V和VI矿群均有见到(于淼等,2013),为退化蚀变阶段产物。在国内,如新疆磁海、福建马坑和挂山等铁矿床中,都发现含有绿钙闪石,其化学特征和镜下特征与国外发现的绿钙闪石很相似(Dick and Robinson, 1979)。薄片呈暗绿、绿、蓝绿或褐色,多色性明显,常呈暗绿、蓝绿等颜色(图3)。同轴生长环带

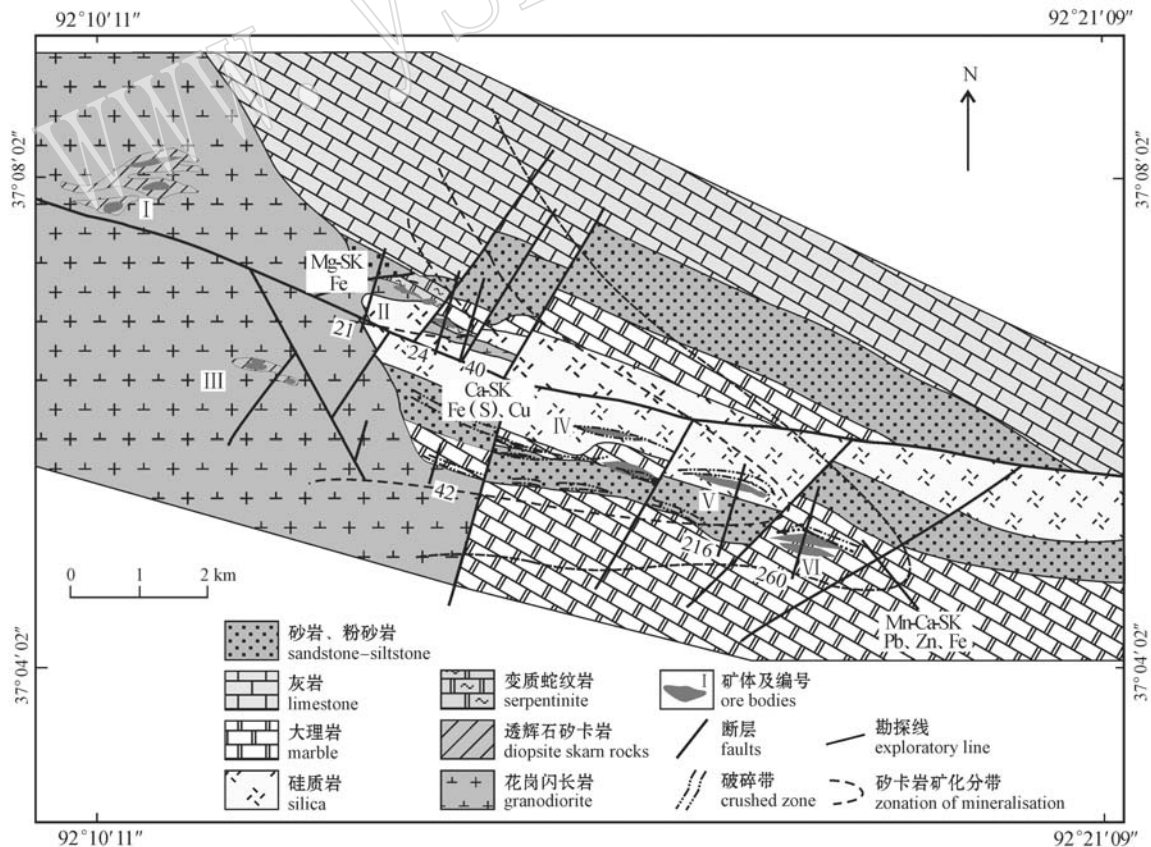


图2 尕林格矽卡岩矿床基岩地质图

Fig. 2 Geological sketch map of the base rocks in the Galinge skarn deposit

在个别富 Cl 角闪石矿物中发育明显,从中心核部向边缘颜色交替变化(图 3a)。富 Cl 角闪石被认为是富挥发分流体交代基性火山岩的产物(图 3b)。火山岩被淋滤呈灰绿色,可见残留基性斜长石斑晶被暗绿色富 Cl 角闪石包围(图 3b)。当斜长石全部被流体交代时,斜长石中的 Ca 释放出来形成石榴子石 + 绿钙闪石组合(图 3b、3c)。在变质火山岩中,可见富 Cl 角闪石交代原生角闪石呈交代残余结构(图 3d、3f),原岩火山岩的结构构造已经无法辨别。富 Cl 角闪石与矿化关系密切,可见稠密浸染状磁铁矿、星点状黄铜矿分布在富 Cl 角闪石砂卡岩中(图 3e、3f、3g、3h)。磁铁矿通常不早于富 Cl 角闪石结晶,可见交代富 Cl 角闪石呈港湾状结构(图 3e、3g)。镜下常观察到磁铁矿出溶乳滴状钛铁矿(图 3g),这与流体淋滤交代基性火山岩有关。流体淋滤出的 Ti 除形成钛铁矿外,样品中还可观察到大量榍石,与磁铁矿为同期产物(图 3e)。黄铜矿的形成也与富挥发分流体交代火山岩密不可分,可见黄铜矿沿原生普通角闪石解理进行交代(图 3f、3h),其沉淀不早于富 Cl 角闪石结晶。

2 研究方法

2.1 电子探针分析

尕斯林格富 Cl 角闪石主量元素化学成分分析在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,分析工作测试仪器为日本产 JXA-8230 电子探针仪,激光尺寸为 5 μm 。在似层状、透镜状砂卡岩矿石中的部分富 Cl 角闪石具有明显的化学韵律环带(图 3c、3d)。针对有环带的电气石,从核部到边部进行了电子探针分析,化学成分显示具有明显的化学分带特征。电子探针分析元素为 Si、Al、Na、Ca、Fe (Total)、K、Mg、Mn、Cr、Ti 和 F。硬玉作为 Na 标准化;透长石作为 K、Al、Si 标准化;软锰矿作为 Mn 标准化;石榴子石作为 Fe 的标准化;钛闪石作为 Ca、Mg、Ti 的标准化;纯金属用来作为 Cr 的标准化;B 无法检测。

富 Cl 角闪石的结构分子式计算基于 22 个氧原子($x_{\text{OH}}, y_{\text{Cl}}, F=0, x+y=2$)和总的阳离子电价为 46($\sum \text{O}=22; \sum \text{OH}, \text{Cl}=2$)(Leake, 1978; Dick and Robinson, 1979)。这就限定了角闪石的成分满足以下关系式:

$$\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Na}^{\text{VI}} + 2\text{□}^{\text{VI}} = \text{Al}^{\text{VI}} + 2\text{Ti}^{\text{VI}} + (\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}} + \text{Na}^{\text{A}} +$$

$$\text{K}^{\text{A}} + 2\text{Ba}^{\text{A}}$$

根据电子探针数据计算矿物分子式中 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ 的方法很多,但由于角闪石没有固定的阳离子数,因此按理想配比阳离子方法是目前最有效的方法(郑巧荣, 1983; 林文蔚等, 1994)。本次实验角闪石中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 比值计算根据 15 eNK($\text{Si} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} = 15; \text{Si} + \text{Al}^{\text{IV}} = 8; \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ti} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} = 7$)方法(Stout, 1972; Robinson, 1982)。我们还尝试用了 13eCNK($\sum \text{阳离子} - \text{Ca} + \text{Na} + \text{K} = 13$)的方法,但 13eCNK 方法只是对于具有低镁铁闪石成分的角闪石能够给出正确的 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ 比值(Yamaguchi, 1985),这也侧面反映出尕斯林格绿钙闪石中 Mg 和 Fe 成分较高。

2.2 微量元素微区原位分析

微量元素微区原位测试分析工作在中国地质科学院国家测试中心内完成,测试仪器采用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)。测试结果列于表 2,测试元素为 Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Th 和 U。使用仪器为 Thermo Element II 等离子质谱仪,激光剥蚀系统为 New Wave UP-213。实验采用 H 作为剥蚀物质的载气,激光波长 213 nm、束斑 40 μm 、脉冲频率 10 Hz、能量 0.176 mJ、密度 23~25 J/cm²,测试过程中首先遮挡激光束进行空白背景采集 15 s,然后进行样品连续剥蚀采集 45 s,停止剥蚀后继续吹扫 15 s 清洗进样系统,单点测试分析时间 75 s。等离子质谱测试参数为冷却气流速(Ar) 15.55 L/min;辅助气流速(Ar) 0.67 L/min;载气流速(He) 0.58 L/min;样品气流速 0.819 L/min,射频发生器功率 1 205 W。测试数据采用内标和外标相结合的方法,内标选择为 Si(以单个样品电子探针 SiO_2 平均值作参考),外标使用 NIST-612(数据来自 Pearce *et al.*, 1997)。

3 研究结果

3.1 富 Cl 角闪石主量元素分析

尕斯林格富 Cl 角闪石的电子探针成分列于表 1。尕斯林格富 Cl 角闪石应属于镁绿钙闪石亚族(图 4),其化学成分的主要特征为 $0.3 < \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) < 0.69, \text{Si} < 6.25$ (Leake *et al.*, 1997)。通过计算得到的尕斯林格富 Cl 角闪石的结构分子式为:

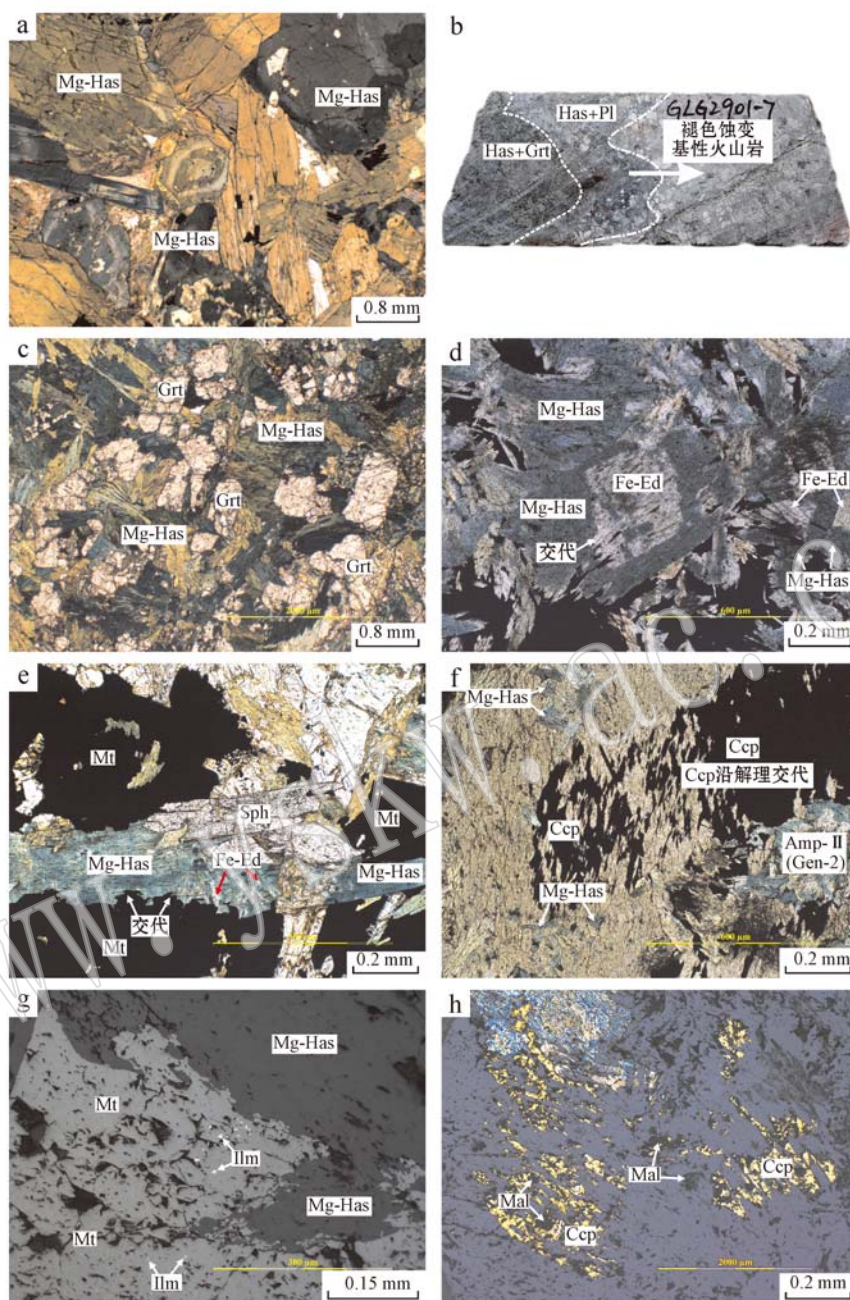


图 3 杂林格富 Cl 角闪石显微镜下图片

Fig. 3 Microphotograph of the Cl-rich amphiboles from the Galinge deposit

a—单偏光下富 Cl 角闪石砂卡岩, 局部可见同轴生长环带; b—流体交代中基性火山岩, 形成明显化学成分分带, 流体交代前锋形成富 Cl 角闪石, 可见斜长石交代残余, 而前锋过后形成富 Cl 角闪石 + 石榴子石组合, 斜长石完全分解; c—单偏光下富 Cl 角闪石 + 石榴子石共生组合; d—单偏光下富 Cl 角闪石交代原生铁浅闪石形成交代残余结构; e—单偏光下绿钙闪石 + 榍石 + 磁铁矿共生组合, 富 Cl 角闪石和磁铁矿交代原生铁浅闪石, 与榍石接触接线性清晰, 为同期产物; f—富 Cl 角闪石交代铁浅闪石, 黄铜矿沿浅闪石解理进行交代; g—反射光下磁铁矿出溶钛铁矿; h—反射光下黄铜矿沿角闪石解理交代; Mg—Has—镁绿钙闪石; Spn—榍石; Grt—石榴子石; Fe—Ed—铁浅闪石; Mag—磁铁矿

a—Cl-rich amphibole skarn rocks, plainlight, oscillatory growth zoning partially observed; b—mafic igneous rocks replaced by hydrothermal fluid; consequently the chemical zoning formed with different mineral assemblages; c—mineral intergrowth assemblages of Cl-rich amphiboles and garnets, plainlight; d—Cl-rich amphiboles replacing protogenetic amphiboles, forming metasomatic relict textures; e—intergrowth mineral assemblage of Cl-rich amphibole, sphene and magnetite; f—Cl-rich amphiboles and chalcopyrites replacing protogenetic ferroedenites; g—magnetites exsolute ilmenites, reflected light; h—chalcopyrites replacing protogenetic ferroedenites along the amphibole cleavage, reflected light; Mg—Has—magnesian-hastingsite; Spn—sphene; Grt—garnet; Fe—Ed—ferro-edenite; Mag—magnetite

$\omega_{\text{Pb}}/10^{-6}$

表 2 杂林格富 Cl 角闪石微量元素分析

Table 2 Trace elements analyses of the Cl-rich amphibole from the Galinge deposit

编号	21605-87-1-1	21605-87-1-2	21605-87-1-3	21605-87-1-4	21605-87-2-1	21605-87-2-2	21605-87-2-3	21605-87-2-4	21605-87-2-5	2901-11-1
Rb	18.67	19.54	13.49	16.28	14.53	17.57	19.31	20.03	17.54	21.25
Ba	375	249.1	140.2	353.1	294.2	317.1	304.2	463.6	331.7	27
Nb	11.45	19.53	4.295	3.273	11.12	5.643	5.628	9.904	4.166	3.617
Ta	0.989 7	1.328	0.581 5	0.260 8	1.282	0.759 4	0.468 4	0.991	0.465 5	0.431 4
Sr	59.39	19.66	36.44	55.7	50.87	57.24	72.3	85.3	61.72	3.322
Y	60.58	57.64	30.87	45.28	43.47	50.1	63.83	64.19	53.37	12.68
La	0.403 6	0.601 2	0.301 7	0.566 4	0.857	0.615 9	0.952 5	1.042	1.201	0.056 8
Ce	3.192	2.337	2.489	3.944	4.831	3.176	4.329	6.536	7.254	0.123 9
Pr	0.742 5	0.557 8	0.576 5	0.709 1	1.046	0.730 9	1.183	1.438	1.58	0.027
Nd	5.771	5.249	4.534	6.397	7.78	5.453	8.375	10.07	9.654	0.438 3
Sm	5.593	2.998	2.94	2.428	5.05	3.812	2.566	3.83	4.258	0.639
Eu	1.43	0.998	0.636 7	0.78	1.12	0.928 3	0.858 9	1.08	0.985	0.206 2
Gd	7.331	5.715	4.304	4.806	6.342	6.426	5.27	5.561	5.352	0.876 6
Tb	1.513	1.181	1.039 6	0.910 5	1.079	1.057	0.769 5	1.005	1.066	0.218 9
Dy	10.8	10.03	4.526	6.074	11	8.975	5.573	7.099	8.875	1.774
Ho	2.233	1.985	1.147	0.946 2	2.741	2.161	1.354	1.68	2.125	0.240 8
Er	6.185	5.634	2.928	2.56	7.763	6.76	3.814	4.395	6.011	0.861 7
Tm	0.871 3	0.807	0.587 6	0.400 5	1.097	0.811	0.4741	0.726 2	0.869	0.12
Yb	5.465	6.375	3.968	6.032	8.307	7.391	3.566	4.193	6.54	0.913 9
Lu	1.660 9	1.109	0.805 9	0.852 5	1.524	1.245	0.861 7	0.912	1.164	0.087 2
Th	0.243 4	0.071 9	0.046 9	0.008 3	0.083 6	<	0.047 3	0.062 3	0.007 5	<
U	0.304 4	0.085 8	0.013 5	0.029	0.012 8	0.132 6	0.055	0.167 8	0.034 4	0.026 2
Zr	50.77	38.65	13.99	20.67	107.3	62.85	73.57	146.9	80.19	39.74
Hf	0.874	0.557 6	0.263 9	0.361 9	1.47	0.973	1.01	2.021	1.176 9	0.822
Pb	1.564	4.192	0.630 7	1.165	0.940 2	1.193	1.41	1.939	1.21	0.466 1

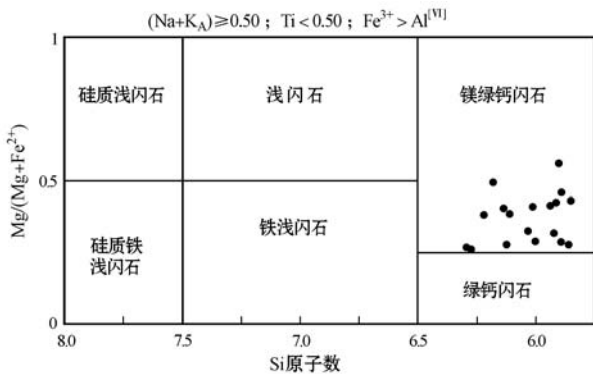
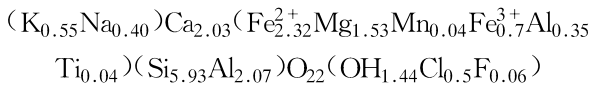


图 4 尕林格矿床角闪石种属划分(Leake, 1978)

Fig. 4 The subdivision of amphibole group from the Galinge deposit (after Leake, 1978)



尕林格富 Cl 角闪石中 Cl 的含量主要集中于 0.681%~3.161% 之间, 其中部分角闪石中 F 的含量分布在 0.017%~0.245% 之间。角闪石的化学成

分说明氯元素可能是砂卡岩形成时变质流体的重要成分(Dick and Robinson, 1979)。

富 Cl 角闪石的另一特点就是含有较高的 K。A 位置占位(特别是 X_K)和 Cl 的百分含量之间的正相关性表明 A 位置上的原子会影响到 Cl 进入 OH 位置。 X_{Cl} 和 X_K 之间的关系可表示为(图 5b): $X_K = 0.2489X_{Cl} + 0.5127$ 。这种正相关性并不是巧合的, 而是因为 A 位置落在 OH 位置之上, 从能量角度来讲, K^+ 与 Cl^- 靠近要比 K^+ 与 $H^+ \cdot O^{2-}$ 靠近更容易(Morrison, 1991)。

这些富 Cl 角闪石的另一主要特点就是 Fe 的含量很高。氯原子分数 X_{Cl} [$X_{Cl} = Cl/(Cl + OH)$] 和 X_{Fe} 之间显示明显的正相关性, 这种正相关性在斜方辉石退变质形成的阳起石中亦可反映(Vielzeuf, 1982)。 X_{Cl} 和 X_{Fe} 之间的关系可表示为(图 5c): $X_{Fe} = 0.7683X_{Cl} + 0.4051$ 。这个关系式意味着角闪石中 Cl 的百分含量依从铁的含量(X_{Fe})。当 $X_{Fe} = 0.4051$ 时, 对应着角闪石(OH, Cl)位置打开给了 Cl

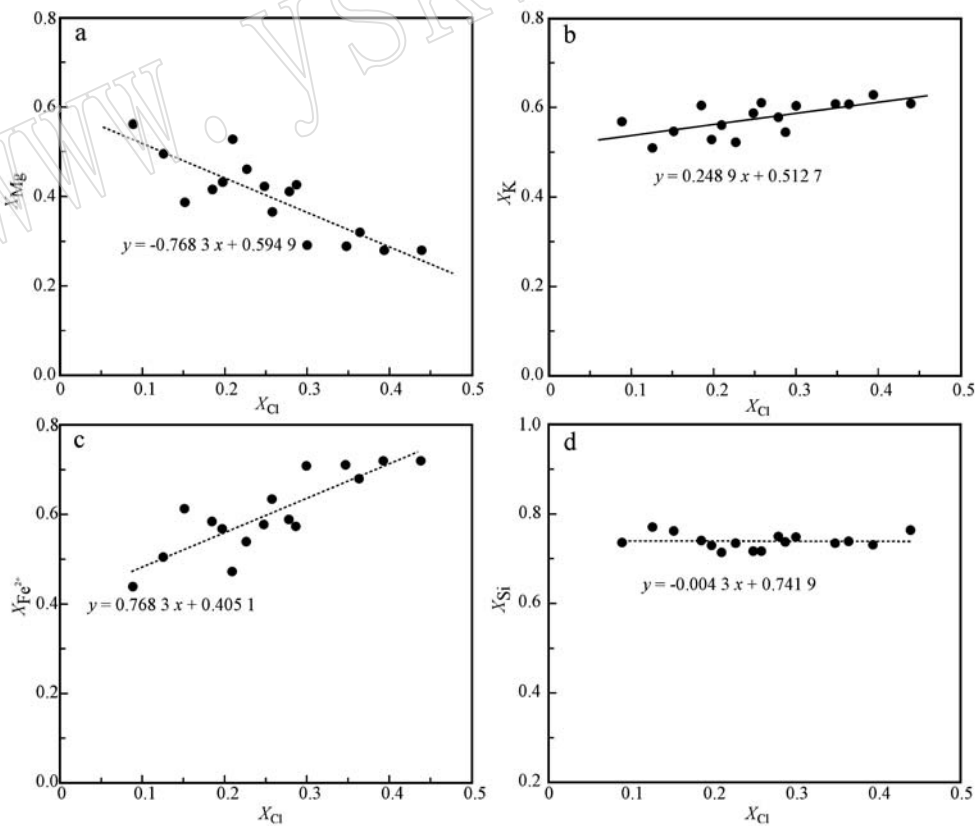


图 5 富 Cl 角闪石中化学成分投影图

Fig. 5 Compositional plots of the Galinge Cl-rich amphiboles

原子。

X_{Si} 和 Cl 的百分含量之间的负相关性显示富 Cl 角闪石中四面体占位对于 Cl 的合并有重要的控制性(Morrison, 1991)。 X_{Cl} 和 X_{Si} 之间的关系可表示为(图 5d): $X_{\text{Si}} = -0.0043 X_{\text{Cl}} + 0.7419$ 。

此次实验对角闪石的环带成分进行了电子探针分析。含氯角闪石的环带成分反映出流体与矿物结

晶时的化学平衡,即就在矿物颗粒边界流体不饱和之前的流体化学成分(Kullerud, 1996)。从图 6 中可以看出,在角闪石结晶晚期, X_{Cl} 的含量升高, X_{Mg} 的含量降低,而 X_{Si} 和 X_{K} 的含量几乎保持不变。在封闭体系中,流体中 Cl 的含量 $[(a_{\text{HCl}}/a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{fluid}}$ 的比值]会随着水岩反应的进行而逐渐增加(Kullerud, 1996)。这一结果导致和含 Cl 流体保持平衡的最后

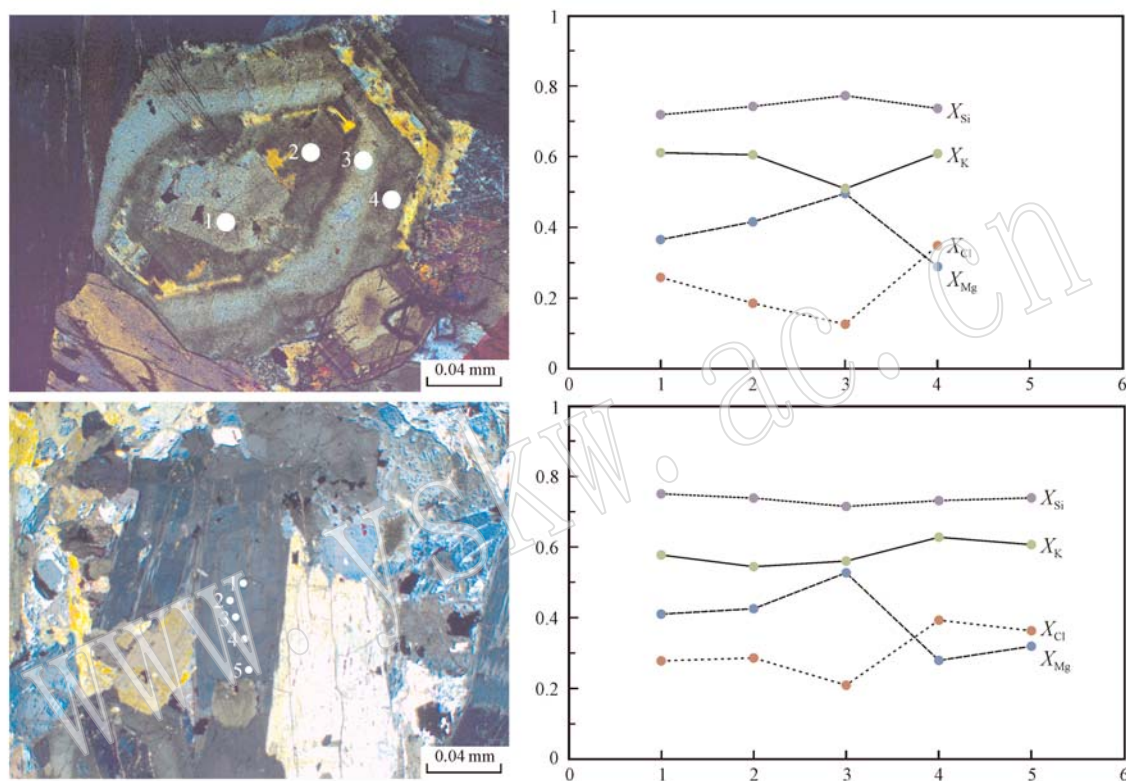


图 6 环带角闪石化学成分剖面图(左图注明了分析点位,右图对应点的成分)

Fig. 6 Compositional profiles of the zoned Cl -rich amphiboles (the analytical points are shown in the left pictures, and the matched composition are shown in the right figures)

形成的矿物将最富 Cl 。

3.2 富 Cl 角闪石微量元素分析

微量元素分析采用 LA-ICP-MS 微区原位测试分析技术,测试结果根据主量元素的含量校正。测试点位尽量避免包裹体,以及震荡环带宽度小于激光直径($10\ \mu\text{m}$)。测得结果列于表 2,结果显示所有的富 Cl 角闪石都显示出富集大离子亲石元素(LILE), Rb 、 Ba 、 Pb 含量明显高于原始地幔值(图 7、表 2)。高场强元素(HFSE) Nb 、 Ta 、 Zr 相对富集,而 Ce 、 U 、 Hf 却明显具有负异常。 Ba 的含量与主量元素 K 的含量具有正相关性(图 8a),反映出主量元素对微量元素分配的影响。同样, Ca 和 Sr 的含量也显示出明显的正相关性(图 8b)。REE 球粒陨石标准

配分曲线显示 LREE 左倾,而 HREE 曲线平缓,具有弱的负 Eu 异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.30 \sim 0.71$)(图 9)。 Eu^* 与八面体位置上的三价阳离子间的比值 $[\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + [^6]\text{Al}^{3+})]$ 呈正相关性。

4 讨论

4.1 富 Cl 角闪石离子交代对 Cl^- 加入的影响

角闪石的一般公式可以写成 $\text{W}_{0-1}\text{X}_2\text{Y}_5\text{Z}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{O}, \text{F}, \text{Cl})_2$, 其中 W 代表阳离子占据 A 位置; X 和 Y 分别代表占据 M4 和 M1-M3 位置上的八面体配位阳离子; Z 代表四面体配位阳离子(Ernst, 1962)。在之前的富 Cl 角闪石的研究中, $^{[4]}\text{Al}$ 和 ΣA

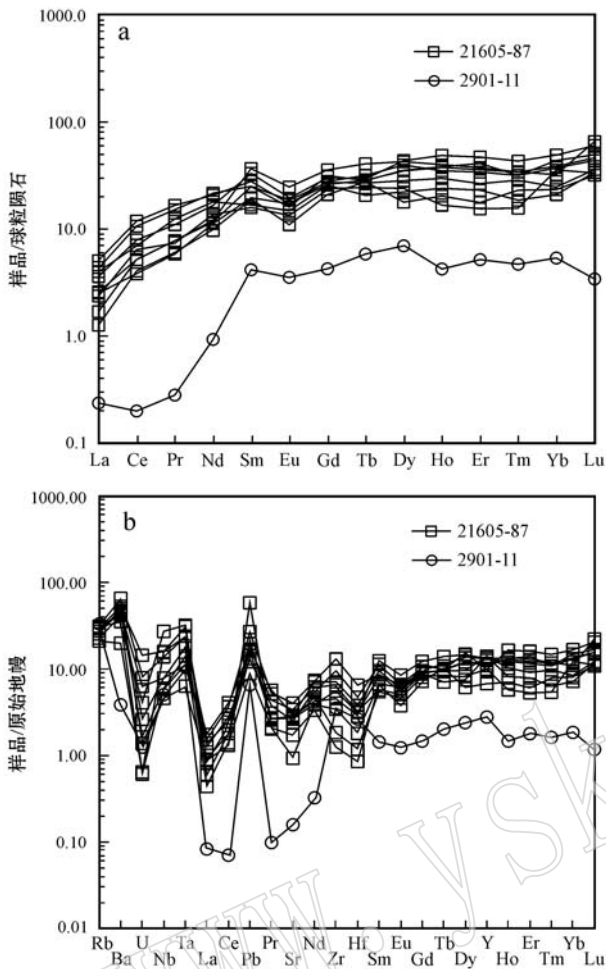


图 7 尕林格富 Cl 角闪石微量元素标准化配分模式图(球粒陨石和原始地幔标准化数据据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 7 Normalized trace element patterns of the Galinge Cl-rich amphibole (samples were normalized with the values of Sun and McDonough, 1989)

与 Cl 的含量呈正相关性已经得到证实(Vanko, 1986; Suwa *et al.*, 1987; Morrison, 1991)。实质上 A 位置是满的, 且大部分被 K^+ 所占据。A 位置上的 K^+ 与 Cl^- 存在着正相关性, K^+ 的交代会影响到 Cl^- 的加入(Morrison, 1991)。

对于八面体位置上的 Fe, Vanko (1986) 认为分子结构在 Cl 的加入和 Fe 的置换之间没有影响。虽然 Mg 和 Fe 的原子大小和带电荷数很相近, 但在化学性质上却有着分歧, 显示出 Fe-Cl 之间以及 Mg-F 之间的较强正相关性。这种 Mg-Cl 规避和 Fe-F 规避的性质按照经典的离子学说是无法解释的(Ramberg, 1952), 只能是一些定性化学键的不同所导致。

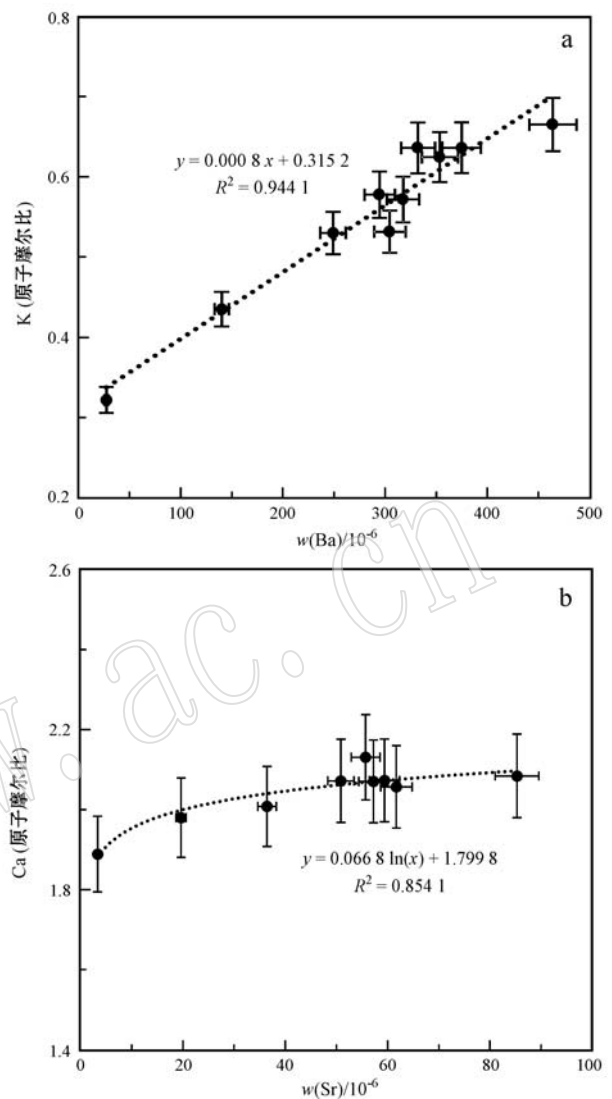


图 8 尕林格富 Cl 角闪石矿物中微量元素与主量元素间的关系

Fig. 8 Trace element content as a function of the major cations of the Galinge Cl-rich amphibole

富 Cl 角闪石的晶体结构揭示了阳离子交代对 Cl^- 加入的重要影响(Makino *et al.*, 1993; Obert *et al.*, 1993): ① Cl^- 交代进入在 O3 位置, 与 M(1)和 M(3)成键, 并且拓宽了 M(1)和 M(3)位置; ② 在富 Cl 角闪石中, Al、 Fe^{3+} 和 Ti 仅占据 M(2)位置; 与 Mg^{2+} 相比, Fe^{2+} 更倾向于 M(1)和 M(3)位置而不是 M(2)位置。晶体内部的 Mg- Fe^{2+} 分布表明了 Mg-Cl 规避在八面体位置上的交换反应是存在的(Makino *et al.*, 1993); ③ O3 位置上的 Cl^- 比 OH^- 更接近于 A 位置上的大的阳离子。含氯角闪石的 A 位置

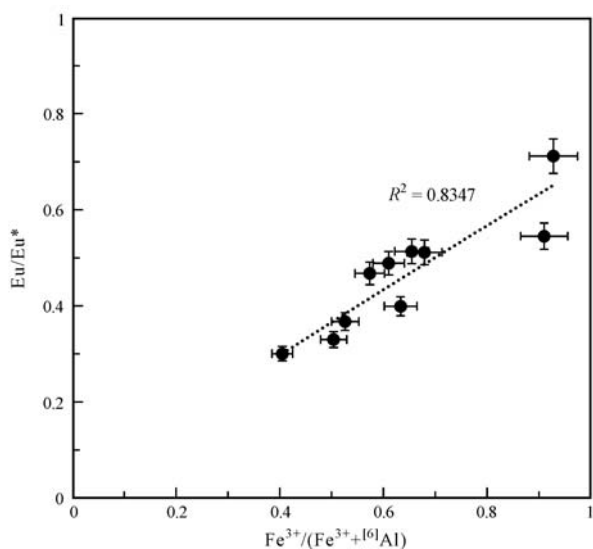


图9 杂林格富Cl角闪石中Eu*异常与 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + [6]\text{Al})$ 间的关系

Fig. 9 Eu anomaly as a function of of $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + [6]\text{Al})$ ratio (in atoms per formula unit) of the Galinge Cl-rich amphibole

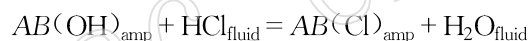
在尺寸上更加适合大的 K^+ 而不是 Na^+ ,并且 K^+ 优先选择A位置。 Cl^- 交代 OH^- 延长了八面体双链,而此时 Mg-Fe^{2+} 交代反应影响是微乎其微的。有证据显示,富Cl绿钙闪石的晶胞体积($946.5 \text{ \AA}^3$: $3.27\% \text{ Cl}$; $943.5 \text{ \AA}^3$: $2.35\% \text{ Cl}$)要明显比贫Cl或不含Cl的绿钙闪石($911.54 \sim 922.60 \text{ \AA}^3$)要大,这也说明绿钙闪石晶体结构的延展与Cl进入到分子结构有密切关系(Suwa *et al.*, 1987)。因此, Fe^{2+} -Cl的短而有序效应不能简单的从几何学角度来理解,但或许是一种化学效应。特别是靠近O(6)和O(7)氧原子的Cl原子超出了有效离子半径计算的最小距离。因此,富Cl角闪石被认为是局部被 Cl^- 交代导致变形的(Makino *et al.*, 1993)。除此之外,晶体结构中阴离子位置也扮演着非常重要的角色(Volfinger *et al.*, 1985)。例如,四面体旋转控制着阴离子(OH^- 、 F^- 和 Cl^-)的空间位置。六个四面体构成环(角闪石双链)的对称性越接近于理想六边形对称, OH^- 越容易被 Cl^- 交代。虽然这种说法可以解释 X_{Cl} 和 X_{K} 之间,以及 X_{Cl} 和 X_{Fe} 之间的正相关性,但无法解释 X_{Cl} 和 Al^{IV} 之间的正相关性。

4.2 富Cl角闪石 Cl^- 和 OH^- 间的交代

在含水硅酸盐矿物的晶体结构中,包括角闪石和黑云母, Cl^- 交代 OH^- 是被广泛认同的(Brehler

and Fuge, 1974; Deer *et al.*, 1992)。然而, Cl^- 和 OH^- 的位置是微妙的,根据傅里叶原理Cl的有效离子半径为 $1.79 \text{ \AA}$,比 OH^- ($1.40 \text{ \AA}$)和 F^- ($1.33 \text{ \AA}$)大30%~35%。如果完整的角闪石链被延展, OH^- 被 Cl^- 交代也就变得更为容易。这种延展可能是由于Si-O四面体和八面体上的阳离子增大的缘故,Al进入四面体位置,而 Fe^{3+} 进入八面体位置。 Al^{3+} 交代进入四面体位置要求一个三价的阳离子(Fe^{3+})进入到八面体位置,或者是单价阳离子(Na^+ 或 K^+)进入到A位置来保持电荷平衡(Ito and Anderson, 1983)。这就解释了绿钙闪石中Cl和 $(\text{Na} + \text{K})$ 之间的正相关性,以及Cl和 X_{Fe} 之间,还有Cl和 $[\text{Al}]^{\text{IV}}$ 之间。

角闪石和共存流体(或熔体)间的Cl-OH交换反应方程式如下:



该反应的平衡常数:

$$K = (a_{\text{Cl}_{\text{amp}}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_{\text{fluid}}}) / (a_{\text{OH}_{\text{amp}}} \cdot a_{\text{HCl}_{\text{fluid}}})$$

则有该反应的平衡关系:

$$-\Delta G^0 = RT \ln(a_{\text{Cl}_{\text{amp}}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_{\text{fluid}}}) / (a_{\text{OH}_{\text{amp}}} \cdot a_{\text{HCl}_{\text{fluid}}})$$

则Cl的分布可以表示为:

$$\ln(a_{\text{Cl}}/a_{\text{OH}})_{\text{amp}} = \ln(a_{\text{HCl}}/a_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{fluid}} - \Delta G^0/RT$$

ΔG^0 随着角闪石中阳离子的含量变化而变化。 ΔG^0 和环带角闪石中 $[\text{Al}]^{\text{IV}}$ 和 Fe^{2+} 的含量有关。因此可以用简单的一级公式作为近似值,公式可写成:

$$\ln(a_{\text{Cl}}/a_{\text{OH}})_{\text{amp}} = \ln(a_{\text{Cl}}/a_{\text{OH}})_{\text{fluid}} + A \cdot [\text{Al}]^{\text{IV}} \cdot \text{Fe}^{2+} / RT + B/RT$$

A和B为常数。假设Cl在OH位置上与OH理想混合,并把流体活性转化成流体逸度,则可写成: $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})_{\text{amp}} = \ln(f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}})_{\text{fluid}} + A \cdot [\text{Al}]^{\text{IV}} \cdot \text{Fe}^{2+} / RT + B/RT$ 。对于给定的温度和 $\ln(f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}})_{\text{fluid}}$ 来说,角闪石中 $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})$ 对 $[\text{Al}]^{\text{IV}} \cdot \text{Fe}^{2+}$ 的投影应具有线性关系。图10中显示杂林格富Cl角闪石中 $[\text{Al}]^{\text{IV}} \cdot \text{Fe}^{2+}$ 对 $\ln(\text{Cl}/\text{OH})$ 显示极好的线性关系($y = 0.6782x - 4.3884$)。因此也反映出杂林格角闪石几乎是在同种岩浆流体作用下形成的,其温度和 $f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}}$ 是一定的。计算显示在硅酸质岩浆演化的过程中,残余岩浆中的 $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 值要么保持不变,要么随着分离结晶的进行而在很小的范围内增加。在部分熔融形成的岩浆中,初始 $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 值对于气相,或者气相加高盐流体相的出溶,或者是对于溶体上升、侵入、分离结晶或喷出过程的晚期阶段的高盐流体的出溶都具有重要意义。熔体

的 $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 值控制着出溶挥发分的类型,而熔体中挥发分的数量则控制着挥发分出溶的相对时间(Webster, 2004)。公式的斜率反映了 $^{[4]}\text{Al}$ 和 Fe^{2+} 对 Cl^- 的带入影响程度。这种线性关系还证实 Cl 交代进入角闪石不仅是受 $^{[4]}\text{Al}$ 的几何学限制,而且还受 Fe^{2+} 的化学限制(Sato *et al.*, 1997)。

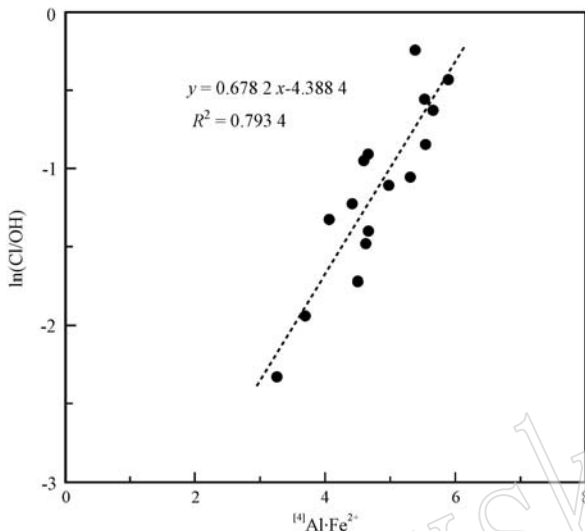


图 10 杂林格富 Cl 角闪石化学成分 $\ln(\text{Cl}/\text{OH})$ 对 $^{[4]}\text{Al}\cdot\text{Fe}^{2+}$ 投影图

Fig. 10 Compositional plots of the Galinge Cl-rich amphiboles: $\ln(\text{Cl}/\text{OH})$ versus $^{[4]}\text{Al}\cdot\text{Fe}^{2+}$

含氯角闪石的环带化学成分可以很好地反映出流体与矿物结晶时的化学平衡,即就在矿物颗粒边界流体不饱和之前的流体化学成分(Kullerud, 1996)。从图 11 中可以看出,角闪石环带成分中 $\ln(\text{Cl}/\text{OH})$ 的比值先降低,后升高,由此可反映出角闪石结晶晚期,流体中挥发分的活性很高。由于 OH^- 相对于 Cl^- 更易合并进入矿物中,因此随着角闪石的结晶导致流体中 Cl 的含量增加(Kullerud, 1996)。当外界流体停止供应而进入相对封闭环境时,自由的流体相被持续的水和氯化反应所消耗。这就导致自由流体不断缺失,而 Cl 含量升高,直到所有流体被消耗。

4.3 富 Cl 角闪石微量元素地球化学

晶体和液体间的元素分异不仅受到晶体结构的控制,而且熔体中的挥发分也是控制微量元素在岩浆-热液体系中分异的主要因素(Nash and Crecraft, 1985)。离子半径对分异系数有强烈影响(Blundy and Wood, 2003),Jensen(1973)总结了角闪石中离

子半径与分异系数间的关系。角闪石中 $\text{M}(1)$ - $\text{M}(3)$ 位置和 $\text{M}(4)$ 位置上的理想尺寸分别为 $0.78 \text{ \AA}$ 和 $1.00 \text{ \AA}$, A 位置上的尺寸为 $1.45 \text{ \AA}$ 。 $0.90 \text{ \AA}$ 代表了 $\text{M}(1)$ - $\text{M}(3)$ 位置上具有较小离子半径的 13 个阳离子和 $\text{M}(4)$ 位置上较大离子半径的 2~3 个阳离子的分界。值得一提的是,决定晶格占位属性的是硅酸盐格架而不是主量元素阳离子。当阳离子位置被不同元素占据时,键长也随之改变,但晶格的基本对称性并没有改变,该位置上的理想阳离子半径也保持不变(Jensen, 1973)。由于 K^+ 半径($1.46 \text{ \AA}$)和 Ba^{2+} 半径($1.44 \text{ \AA}$)很近(Whittaker and Muntus, 1970),并且都占据 A 位置,因此 Ba^{2+} 和 K^+ 具有亲缘性(图 8a)。

Mahood 等(1983)研究认为高硅熔体有很强的聚合性以至于主量元素和挥发分成分很小的改变都会极大地影响流体中适合微量元素位置的数量。角闪石主量元素化学成分的不同同样也会影响到微量元素在晶体-液体间的分配。在 $\text{M}(4)$ 位置上,二价微量元素 Sr 含量的改变与角闪石中 Ca^{2+} 的含量关系密切(图 8b)。通常 Ca^{2+} 的含量越高,二价元素的分异系数越低(Jensen, 1973)。这种角闪石中 Ca^{2+} 的含量与二价离子分异系数间的反向关系直接指明了元素分异受化学控制(Jensen, 1973)。Eu 是 REE 中唯一一个具有正二价的元素,并且 Eu^{2+} 的离子半径要远大于 REE^{3+} 的离子半径,与 Sr 的半径相似,因此会有 Eu^{2+} 交代 Sr^{2+} 从而导致 Eu 异常(Rudnick and Fountain, 1995)。图 9 中显示 Eu/Eu^* 与 M 位置上的三价阳离子关系密切, Eu/Eu^* 随 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + ^{[6]}\text{Al}^{3+})$ 的比值升高而升高,这反映出 Eu 更易进入八面体配位位置。

由于 REE 具有相似电子排布,因此它们可以很好地解释 REE^{3+} 和矿物中阳离子半径的不同对晶体-地球化学的影响(Nash and Crecraft, 1985)。REE 的配分系数是 REE^{3+} 半径的函数,LREE 配分系数随离子半径的降低而升高,HREE 的配分系数随离子半径的降低而降低(Neumann, 1976)。Mahood 等(1983)发现 REE 是以类似于水溶液的方式出现在岩浆中,因此改变溶液中挥发分浓度会影响 REE 的分异。REE 和微量元素的分配模式是一致的。当微量元素与 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 $\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 S^{2-} 和 CO_3^{2-} 等形成配位体,如果这些配位体浓度降低,将会导致微量元素的分配系数增高,从而促进在结晶相态中微量元素浓度的增加。相反,当溶液中配位

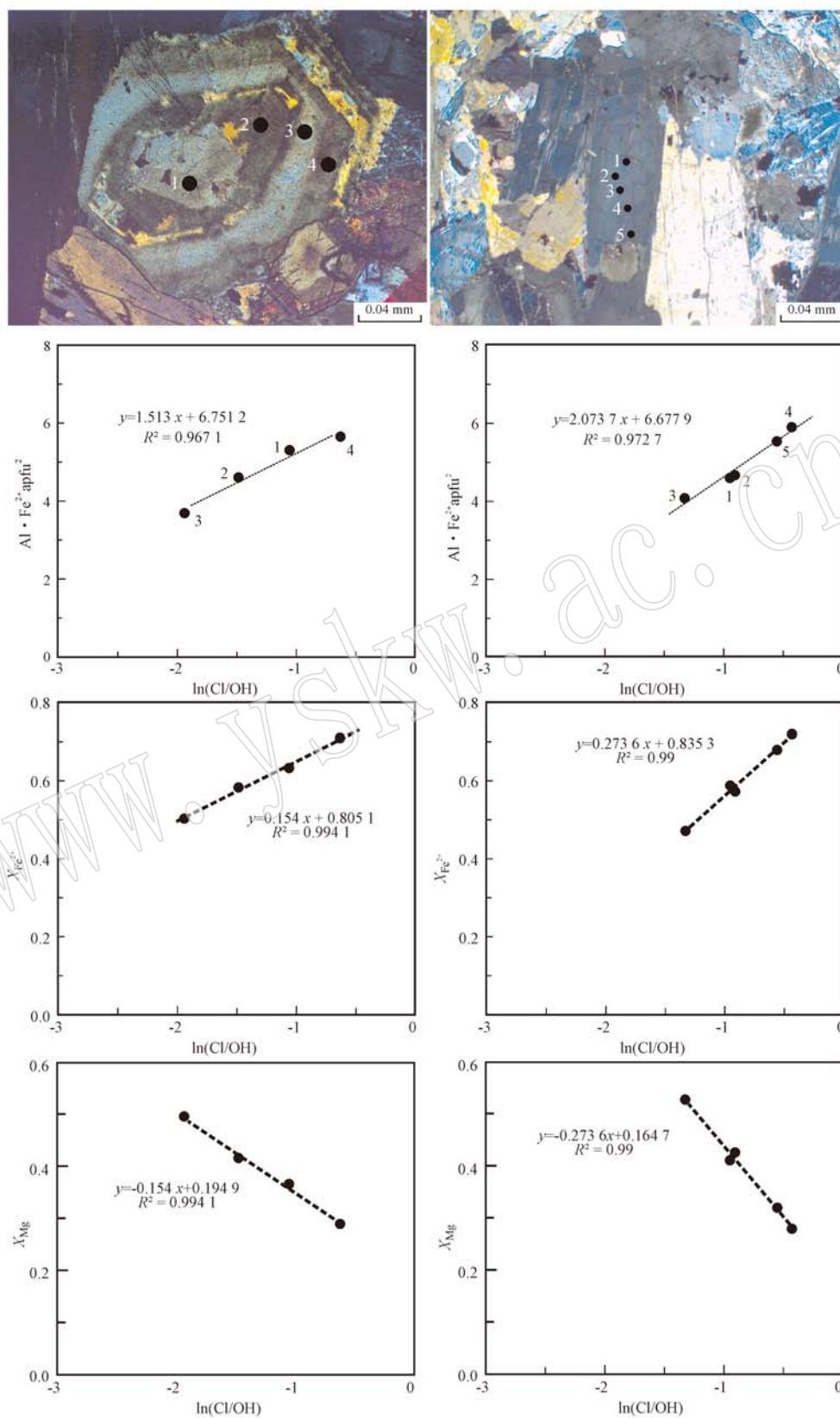


图 11 角闪石环带化学成分投影图

Fig. 11 Compositional profiles of the zoned amphibole

体的浓度足以和大部分微量元素结合时,分配系数则几乎保持不变。在水溶液体系中, OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 $\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 S^{2-} 和 CO_3^{2-} 等更易与 HREE 形成配位体相比 LREE (Martell and Smith, 1974)。在富 Cl 角闪石矿物中,REE 的总量随着矿物中 Cl 含量的增加而增加(图 12),并且 LREE 和 HREE 在矿物中的含量也随着矿物中 Cl 含量的增加而增加(图 13a),这一特征反映出 REE 元素的分配系数随着流体中 Cl 含量的降低而升高,从而导致 REE 大量固结在角闪石矿物中。REE 的分异程度($\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$)也显示出与 X_Cl 具有相关性(图 13b),当降低流体中 Cl 的含量时将会促使 LREE 相对于 HREE 更容易进入矿物中,从而反映出 LREE 的分异系数增加程度要比 HREE 的增加程度要高。

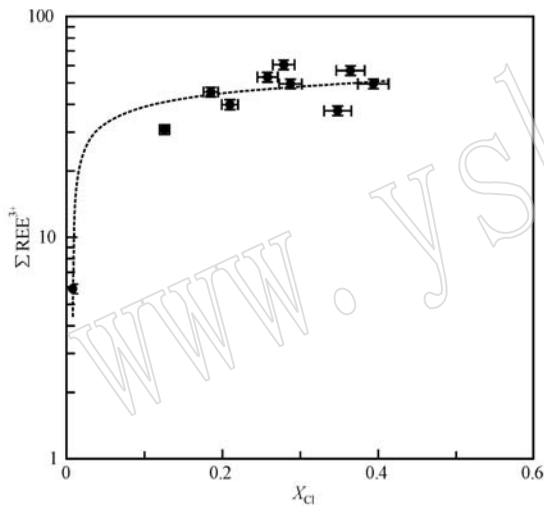


图 12 尕斯格富 Cl 角闪石中 Cl 的含量与 REE 总量间关系图解

Fig. 12 X_Cl as the function of the total REE content of the Galinge Cl-rich amphibole

4.4 挥发分与岩浆流体演化

Ito 等 (1983)总结了在岩浆最后冷凝之前 Cl 的富集过程:① 分离结晶;② 流体不混溶;③ 沸腾作用导致在岩浆房顶部形成气压腔;④ 来自非岩浆源区的 Cl 的混入;⑤ 岩浆上升过程中气体的丢失。其中,分离结晶作用、流体不混溶和沸腾作用是最主要的富集机制。Williams 等 (1995)对气液不混溶作用进行了研究,发现在气液不混溶对应的温度和压力范围内,Cu 的分配系数($D_\text{Cu}^{\text{aqm/mel}}$)随着液相中 Cl^- 浓度的增加而增加,而熔体中的成分的改变并不会影

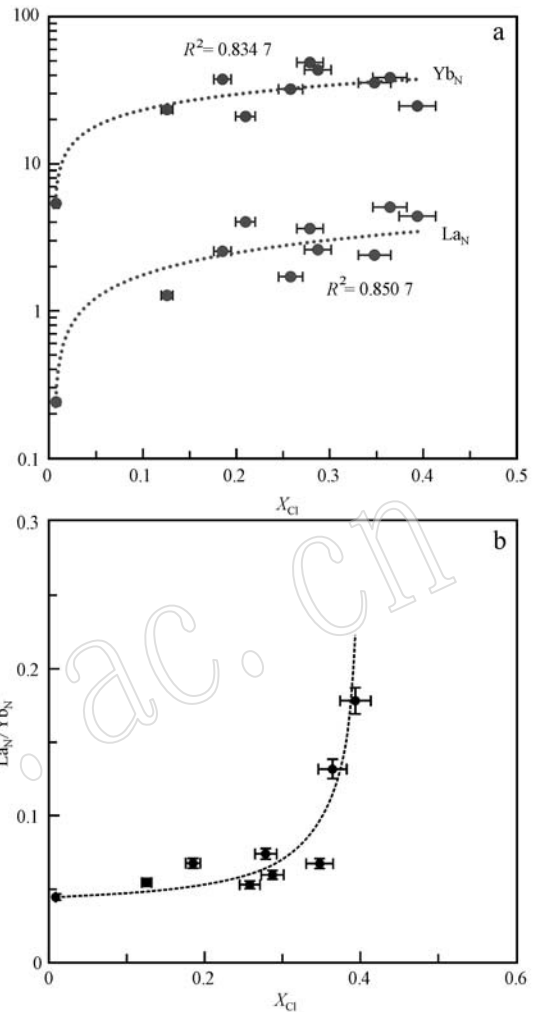


图 13 X_Cl 与 REE 总量(a)和与 LREE/HREE 分馏(b)间的关系图

Fig. 13 X_Cl versus ΣREE (a) and X_Cl versus $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ (b)

响 Cu 的分配。沸腾作用可造成 CO_2 的大量逸失,导致 pH 值升高,而 pH 值得升高是金属 Cl 络合物解离并沉淀的主要机制 (Barnes, 1979; Spycher and Reed, 1989)。Evans (2009)讨论了沸腾作用对方铅矿沉淀的主要贡献,发现沸腾作用可使方铅矿的溶解度从 300℃ 降到 280℃ 时比初始溶液小 100 倍。

值得注意的是,Cl 的溶解性是熔体成分的函数,Cl 在岩熔体中的浓度随着 $(\text{Al} + \text{Na} + \text{Ca} + \text{Mg})/\text{Si}$ 摩尔比的降低而降低,随 H_2O 的活性增加而减小 (Webster, 1997)。因此 Cl 在岩浆中的溶解性随熔体的演化而发生变化 (Webster, 2004)。残余熔体中 Ca、Mg、Fe 含量的减少会导致 Cl 溶解性急剧降低,与此同时熔体中挥发分的含量由于不含挥发分矿物的结晶而逐渐增加 (Webster and De Vivo, 2002)。

挥发分含量的增加,以及同时 Cl 溶解性的降低使得含水氯化物熔体直接从富 Cl 基性岩浆中出溶。这一特性也可能发生在其它富 Cl 岩浆中,因为 Cl 的溶解性要强烈依赖于熔体成分(Webster and De Vivo, 2002)。在贫水、NaCl 和 KCl 饱和硅质溶液中,Cl 的含量很低($\leq 1.3\%$),甚至更低($\approx 0.2\%$),并且随着压力和成分的改变而改变。

总的来说,岩浆基性程度越高,流体的溶解度就越高。因此对于含一定流体总量的熔体来说,随着分离结晶作用的进行,由中基性岩浆演化到酸性岩浆,流体可由不饱和变为饱和(张招崇等, 2014)。从玄武岩演化到花岗岩,Cl 在贫水 H₂O 硅酸盐熔体中的溶解性降低了一个数量级,而 H₂O 在贫 Cl 熔体中的溶解性则在 5%~7% 范围内变化(Webster and Rebbert, 1998; Webster *et al.*, 1999; Webster, 2004)。通常 H₂O 在水蒸气和高盐流体饱和的硅酸盐熔体中的溶解性是随 Cl⁻ 含量相反变化的。当熔体中 Cl⁻ 含量小于 1.9% 时,氯化物对 H₂O 的溶解性的影响是微乎其微的,因为共存的气相中几乎不含 Cl⁻。当熔体中 Cl⁻ 含量较高时,高盐流体溶液几乎是稳定的,此时 H₂O 的溶解性对于 Cl⁻ 含量是极敏感的(Webster *et al.*, 1999)。因此,伴随着基性、H₂O-CO₂ 未饱和岩浆分异演化成偏酸性成分,熔体中 Cl⁻ 在气相或流体相的出溶作用上逐渐增强(Webster *et al.*, 1999),导致 Cl 会大量进入到流体中,从而形成富 Cl 的卤水。

此外,Cl 的溶解性还和压力有关(Webster and Rebbert, 1998; Webster *et al.*, 1999)。挥发相的出溶依赖于所有溶解挥发分的分压,当压力降低时,沸腾作用的释放导致 Cl 在熔体中溶解性降低而大量进入流体相。由于饱和 NaCl 和 KCl 硅质溶液中 Cl 的溶解度很低,这一特点预示着含 Cl 挥发相的出溶可能发生在含 Cl 花岗质岩浆结晶早期,或者是在强烈熔体结晶之前,或者是在相对较低的水饱和度下(Webster, 1997)。铁镁质硅酸盐的强烈热液蚀变和他形石英中含石盐子晶包裹体的大量出现也证实了高盐热液流体是花岗质岩浆在接近固化条件下从半固化岩浆中分异出来的。

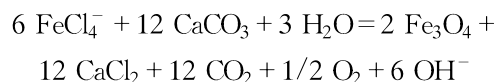
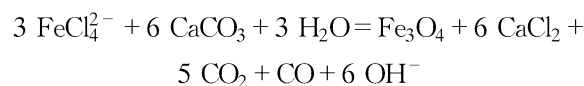
4.5 挥发分与成矿作用

张招崇等(2014)总结了岩浆-热液系统中铁的富集机制,并大致可以划分为 3 个阶段:岩浆阶段、岩浆流体出溶阶段和流体演化阶段。而其中液相分离过程,即岩浆流体出溶阶段,在化学分异导致某些

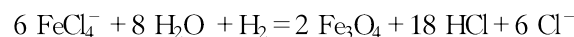
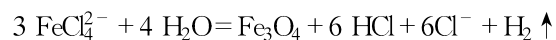
特定元素在岩浆热液系统中富集中可能是最主要的,也是被低估的一个过程(Heinrich *et al.*, 1999)。岩浆的液相分离过程可生成高盐卤水,而高盐卤水是热液体系中最重要金属元素运输渠道(Candela and Piccoli, 1995; Williams *et al.*, 1995),可淋滤并携带大量金属进行长距离运移。Heinrich 等(1999)研究发现在同时捕获的液相卤水和共存的气相当中存在两组具有完全不同地球化学行为的元素。Na、K、Fe、Mn、Zn、Rb、Cs、Ag、Sn、Pb 和 Tl 优先选择进入液相卤水中(以 Cl 络合物形式),而 Cu、As、Au(以 HS 络合物形式)则选择进入气相当中(Simon *et al.*, 2006, 2007)。Keith 等(1997)和 Larocque 等(2000)提出挥发分出溶以及相伴的硫化物扰动是形成 Bingham 斑岩 Cu、Mo 矿的主要驱动力。Hemley 等(1992)对 Fe、Pb、Zn、Cu 硫化物在氯化物溶液中的溶解性做了实验,在 300~700℃、50~200 GPa 范围内,Fe、Pb、Zn、Cu 溶解性随着温度和 Cl⁻ 总量的增加而增加,随着压力的增加而降低。在 300~500℃、50~100 GPa 范围内溶解性急剧上升。由此可证明,挥发相的出溶作用会引起大规模岩浆硫化物的分解和再吸收,从而为不断演化的挥发分提供大量的 Cu、Fe、Mo 等金属元素(Keith *et al.*, 1997)。实验证明,铁在 350℃ 以上时以 Cl 的络合物形式运移,主要为 Na(FeCl₄)或 Na₂(FeCl₄),这两种络合物存在以下平衡(Pirajno, 2008):



很明显,提高 Cl⁻ 和 H⁺ 浓度不仅有利于铁的 Cl 络合物发生长期的迁移,而且极大地提高了流体的淋滤能力。当这种偏酸性铁的氯络合物在迁移过程中遇到偏碱性的碳酸盐地层时,导致流体 pH 值升高,Fe 的 Cl 络合物不稳定发生沉淀:



或者,当早期高盐流体与天水混合形成低温低盐度流体时,也可促使 Fe 的络合物解离沉淀:



在矽卡岩矿床中,退化蚀变阶段是主要的成矿阶段,并伴生一系列的含水硅酸盐矿物,如透闪石、角闪石、绿帘石、阳起石和黑云母等,这些含水矿物

都是在接近临界状态条件时,由于后期流体 pH 值升高,流体中 f_{OH^-} 增强,从而促使 OH^- 交代进入早期的矽卡岩矿物或围岩,形成湿矽卡岩矿物,而同时 Cl^- 也伴随着 OH^- 加入而加入。尕斯格含水矿物富 Cl 角闪石的发现无疑证明了热液流体中挥发分的存在及其对成矿的重要性。

5 结论

(1) 尕斯格富 Cl 角闪石的发现记录了与之平衡流体间的化学性质。角闪石环带中 $\ln(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})$ 对 $[\text{Al} \cdot \text{Fe}^{2+}]$ 的投影显示具有极好的线性关系,这一特点指明在水岩反应过程中流体的 $f_{\text{Cl}}/f_{\text{OH}}$ 几乎保持不变。富 Cl 角闪石环带成分中 X_{Cl} 从核部到边部先降低后升高,这是由于 OH^- 相对于 Cl^- 更易合并进入矿物中,当外界流体停止供应而进入相对封闭环境时,随着角闪石的结晶 OH^- 被持续的水和氯化反应所消耗,而 Cl^- 含量升高。而 X_{Mg} 则与 X_{Cl} 表现相反特征,先升高后降低,这与 Mg-Cl 规避特征相一致。

(2) 富 Cl 角闪石的晶体结构可以很好地解释阴阳离子交代对 Cl 的加入的影响。 Cl^- 可与 A 位置上的大的阳离子结合形成离子键,因此完全被占据的 A 位置比空位时更加稳定。从尺寸上看, K^+ 比 Na^+ 更加适合 A 位置,从而可解释 X_{Cl} 与 X_{K} 的正相关性。 Cl^- 交代进入 O3 位置,与 M(1) 和 M(3) 成键, Fe^{2+} 比起 Mg^{2+} 更倾向于 M(1) 和 M(3) 位置,所以 X_{Fe} 与 X_{Cl} 表现出正相关性。

(3) 决定晶格占位属性的是硅酸盐格架而不是主量元素阳离子。当阳离子位置被不同元素占据时,键长会随之改变,但晶格的基本对称性并没有改变,该位置上的理想阳离子半径也保持不变。高硅流体中主量元素和挥发分成分很小的改变都会极大地影响流体中适合微量元素位置的数量,从而也会影响到水-岩反应过程中微量元素在角闪石矿物中的分配系数。

(4) 岩浆-流体-矿物三者间的关系揭示了高盐热液流体在硅酸质岩浆在上升侵位,到固化出溶分离的过程。早期高盐流体携带大量盐类,有利于 Fe 的 Cl 络合物进行长期迁移,然后遇到偏碱性的碳酸盐地层增加了流体 pH 值,或与天水混合形成低温低盐度流体,从而发生 Fe 的 Cl 络合物解离沉淀。由

于 pH 值得升高,流体中 f_{OH^-} 增强,促进了退化蚀变矿物的形成。

致谢 非常感谢中国地质科学院国家测试中心激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)实验室在本次实验中给予的大力帮助,也非常感谢青海省有色地质矿产勘查局地质矿产勘查院在野外考察中给予的大力支持,最后还要感谢评审老师、瞿泓滢研究员、周建厚博士在论文写作过程中给予的忠恳建议。

References

- Barnes H L. 1979. Solubilities of ore minerals[J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2: 404~460.
- Blundy J and Wood B. 2003. Partitioning of trace elements between crystals and melts[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 210(3): 383~397.
- Boudreau A E, Mathez E A and Mccallum I S. 1986. Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld Complexes: evidence for transport of the platinum-group elements by Cl-rich fluids[J]. *J. Petrol.*, 27(4): 967~986.
- Brehler B and Fuge R. 1974. Chlorine[J]. *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Burnham C W. 1980. Late-stage processes of felsic magmatism[J]. *Soc. Mining Geol. Jpn.*, 8: 1~11.
- Candela P A and Piccoli P M. 1995. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures[J]. *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*, 23: 101~127.
- Crerar D A and Barnes H L. 1976. Ore solution chemistry; V, Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 degrees to 350 degrees[J]. *Economic Geology*, 71(4): 772~794.
- Deer W A, Howie R A and Zussman J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*[M]. Longman Scientific & Technical Hong Kong.
- Dick L A and Robinson G W. 1979. Chlorine-bearing potassian hastingsite from a sphalerite skarn in southern Yukon [J]. *Can. Mineral.*, 17: 25~26.
- Ernst W G. 1962. Synthesis, stability relations, and occurrence of riebeckite and riebeckite-arfvedsonite solid solutions[J]. *The Journal of Geology*, 70: 689~736.

- Evans A M. 2009. Ore Geology and Industrial Minerals: An Introduction[M]. John Wiley & Sons.
- Feng Chengyou, Zhao Yiming, Li Daxin, *et al.* 2011. Skarn Types and Mineralogical Characteristics of the Fe-Cu-polymetallic Skarn Deposits in the Qimantag Area, Western Qinghai Province[J]. Acta Geologica Sinica, 85: 1108~1115 (in Chinese with English abstract).
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, *et al.* 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit[J]. Geochim. Cosmochim. Ac., 72(1): 185~205.
- Hedenquist J W, Arribas A and Reynolds T J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines[J]. Economic Geology, 93(4): 373~404.
- Heinrich C A, Günther D and Audétat A, *et al.* 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions[J]. Geology, 27(8): 755~758.
- Hemley J J, Cygan G L, Fein J B, *et al.* 1992. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: I, Iron-copper-zinc-lead sulfide solubility relations[J]. Economic Geology, 87(1): 1~22.
- Henley R W and McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and groundwater interaction in porphyry copper emplacement[J]. Economic Geology, 73(1): 1~20.
- Ionov D A and Hofmann A W. 1995. Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: Implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations[J]. Earth Planet Sci. Lett., 131(3): 341~356.
- Ito E and Anderson Jr A T. 1983. Submarine metamorphism of gabbros from the Mid-Cayman Rise: Petrographic and mineralogic constraints on hydrothermal processes at slow-spreading ridges [J]. Contrib Mineral Petr., 82(4): 371~388.
- Ito E, Harris D M and Anderson Jr A T. 1983. Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and water [J]. Geochim Cosmochim Ac., 47(9): 1613~1624.
- Jacobson S S. 1975. Dashkesanite: high-chlorine amphibole from St. Paul's rocks, Equatorial Atlantic and Transcaucasia, USSR [J]. Smithsonian. Contrib. Earth Sci., 14: 17~20.
- Jensen B B. 1973. Patterns of trace element partitioning[J]. Geochim. Cosmochim. Ac., 37(10): 2227~2242.
- Keith J D, Whitney J A, Hattori K, *et al.* 1997. The role of magmatic sulfides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tintic mining districts, Utah[J]. J. Petrol., 38(12): 1679~1690.
- Krutov G A. 1936. Dashkesanite, a new chlorine amphibole of the hastingsite group[J]. Mineral. Abstr., 6: 438.
- Kullerød K. 1996. Chlorine-rich amphiboles: interplay between amphibole composition and an evolving fluid[J]. Eur. J. Mineral., 8(2): 355~370.
- Larocque A C, Stimac J A, Keith J D, *et al.* 2000. Evidence for open-system behavior in immiscible Fe-S-O liquids in silicate magmas: implications for contributions of metals and sulfur to ore-forming fluids [J]. The Canadian Mineralogist, 38(5): 1233~1249.
- Leake B E. 1978. Nomenclature of amphiboles[J]. The Canadian Mineralogist, 16(4): 501~520.
- Leake B E, Woolley A R, Arps C, *et al.* 1997. Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names[J]. Eur. J. Mineral., 8(2): 623~651.
- Lin Wenwei and Peng Lijun. 1994. The estimation of Fe^{3+} and Fe^{2+} contents in amphibole and biotite from EMPA data[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 24(2): 155~162 (in Chinese with English abstract).
- Mahood G and Hildreth W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites[J]. Geochim. Cosmochim. Ac., 47(1): 11~30.
- Makino K, Tomita K and Suwa K. 1993. Effect of chlorine on the crystal structure of a chlorine-rich hastingsite[J]. Mineral. Mag., 57(389): 677~686.
- Mao Jingwen, Zhou Zhenhua, Feng Chengyou, *et al.* 2012. A preliminary study of the Triassic large-scale mineralization in China and its geodynamic setting[J]. Geol. China, 39: 1437~1471 (in Chinese with English abstract).
- Martell A E and Smith R M. 1974. Critical Stability Constants[M]. Springer.
- Molling P A. 1989. Applications of the Reaction Progress Variable to Hydrothermal Alteration Associated with the Deposition of the Questa Molybdenite Deposit, NM[D]. Johns Hopkins University.
- Morrison J. 1991. Compositional constraints on the incorporation of Cl into amphiboles[J]. Am. Mineral., 76: 1920~1930.
- Munoz J L. 1984. F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 13(1): 469~493.
- Nash W P and Crecraft H R. 1985. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas[J]. Geochim. Cosmochim. Ac., 49(11): 2309~2322.

- Neumann E. 1976. Two refinements for the calculation of structural formulae for pyroxenes and amphiboles[J]. *Nor. Geol. Tidsskr.*, 56(1): 6.
- Oberti R, Ungaretti L, Cannillo E, *et al.* 1993. The mechanism of Cl incorporation in amphibole [J]. *The American Mineralogist*, 78(7~8): 746~752.
- Pal D C, Trumbull R B and Wiedenbeck M. 2010. Chemical and boron isotope compositions of tourmaline from the Jaduguda U(-Cu-Fe) deposit, Singhbhum shear zone, India: Implications for the sources and evolution of mineralizing fluids [J]. *Chem. Geol.*, 277(3): 245~260.
- Pearce N J, Perkins W T, Westgate J A, *et al.* 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials[J]. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 115~144.
- Peng H, Zhang C, Mao J, *et al.* 2014. Garnets in porphyry-skarn systems: A LA-ICP-MS, fluid inclusion, and stable isotope study of garnets from the Hongni-Hongshan copper deposit, Zhongdian area, NW Yunnan Province, China[J]. *J. Asian Earth Sci.*, doi: 10.1016/j.jseas. 2014. 10.020.
- Pirajno F. 2008. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*[M]. Springer.
- Ramberg H. 1952. Chemical bonds and distribution of cations in silicates [J]. *The Journal of Geology*, 60(4): 331~355.
- Robinson P. 1982. Phase relations of metamorphic amphiboles: natural occurrence and theory: Introduction[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 9(1): 1~3.
- Rudnick R L and Fountain D M. 1995. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective[J]. *Rev. Geophys.*, 33(3): 267~309.
- Sato H, Yamaguchi Y and Makino K. 1997. Cl incorporation into successively zoned amphiboles from the Ramnes cauldron, Norway[J]. *Am. Mineral.*, 82(3): 316~324.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, *et al.* 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage [J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 70(22): 5 583~5 600.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, *et al.* 2007. The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblages [J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 71(7): 1 764~1 782.
- Spycher N F and Reed M H. 1989. Evolution of a broadlands-type epithermal ore fluid along alternative PT paths: implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals[J]. *Economic Geology*, 84(2): 328~359.
- Stout J H. 1972. Phase petrology and mineral chemistry of coexisting amphiboles from Telemark, Norway [J]. *J. Petrol.*, 13(1): 99~145.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Suwa K, Enami M and Horiuchi T. 1987. Chlorine-rich potassium hastingsite from West Ongul island, Liitzow-Holm bay, East Antarctica [J]. *Mineral. Mag.*, 51: 709~714.
- Sverjensky D A. 1987. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals in supercritical electrolyte solutions[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 17(1): 177~209.
- Sverjensky D A, Hemley J J and D'Angelo W M. 1991. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria[J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 55(4): 989~1 004.
- Tan Wenjuan, Jiang Hanbing, Yang Hequn, *et al.* 2011. Metallogenic Features and Genesis of Fe Polymetallic Deposits in the Qimantage region[J]. *Geology and Exploration*, 47(2): 244~250(in Chinese with English abstract).
- Vanko D A. 1986. High-chlorine amphiboles from oceanic rocks: product of highly saline hydrothermal fluids [J]. *Am. Mineral.*, 71: 51~59.
- Vielzeuf D. 1982. The retrogressive breakdown of ortho-pyroxene in an intermediate charnockite from Saleix (French Pyrénées) [J]. *Bulletin de Mineralogie*, 105(6): 681~690.
- Volfinger M, Robert J, Vielzeuf D, *et al.* 1985. Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles) [J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 49(1): 37~48.
- Webster J D. 1997. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport[J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 61(5): 1 017~1 029.
- Webster J D. 2004. The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids[J]. *Chem. Geol.*, 210(1): 33~48.
- Webster J D and De Vivo B. 2002. Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts, consequences of magma evolution, and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius[J]. *Am Mineral.*, 87(8~9): 1 046~1 061.
- Webster J D, Kinzler R J and Mathez E A. 1999. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic

- degassing[J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63(5): 729~738.
- Webster J D and Rebbert C R. 1998. Experimental investigation of H_2O and Cl^- solubilities in F-enriched silicate liquids: implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas[J]. *Contrib Mineral Petr.*, 132(2): 198~207.
- Whittaker E and Muntus R. 1970. Ionic radii for use in geochemistry [J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 34(9): 945~956.
- Williams T J, Candela P A and Piccoli P M. 1995. The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids: an experimental investigation at 1 kbar, 800 C and 0.5 kbar, 850°C [J]. *Contrib. Mineral. Petr.*, 121(4): 388~399.
- Xiao Y, Hoefs J and Kronz A. 2005. Compositionally zoned Cl-rich amphiboles from North Dabie Shan, China: monitor of high-pressure metamorphic fluid/rock interaction processes[J]. *Lithos*, 81(1): 279~295.
- Yamaguchi Y. 1985. Hornblende-cummingtonite and hornblende-actinolite intergrowths from the Koyama calc-alkaline intrusion, Susa, southwest Japan[J]. *Am. Mineral.*, 70(9~10): 980~986.
- Yu Miao. 2013. Geochemistry and Zonation Of the Galinge Iron deposit, Qinghai Province[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Yu Miao, Feng Chengyou, Zhao Yiming, *et al.* 2013. Characteristics and zonation of skarn minerals in Galinge iron deposit, Qinghai Province[J]. *Mineral Deposits*, 32(1): 55~76 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhaochong, Hou Tong, Li Houmin, *et al.* 2014. Enrichment mechanism of iron in magmatic-hydrothermal system [J]. *Acta Petrol. Sin.*, 30(5): 1 189~1 204(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yiming, Feng Chengyou, Li Daxin, *et al.* 2013. Metallogenic setting and mineralization-alteration characteristics of major skarn Fe-polymetallic deposits in Qimantag area, western Qinghai Province [J]. *Mineral Deposits*, 32(1): 1~19(in Chinese with English abstract).
- Zheng Qiaorong. 1983. Calculation of the Fe^{3+} and Fe^{2+} contents in silicate and Ti-Fe oxide minerals from epma data[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1: 55~62(in Chinese with English abstract).
- Zhu C and Sverjensky D A. 1991. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids[J]. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 55(7): 1 837~1 858.

附中文参考文献

- 丰成友, 赵一鸣, 李大新, 等. 2011. 青海西部祁漫塔格地区矽卡岩型铁铜多金属矿床的矽卡岩类型和矿物学特征[J]. *地质学报*, 85(7): 1 108~1 115.
- 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]. *长春地质学院学报*, 24(2): 155~162.
- 毛景文, 周振华, 丰成友, 等. 2012. 初论中国三叠纪大规模成矿作用及其动力学背景[J]. *中国地质*, 39(6): 1 437~1 471.
- 谭文娟, 姜寒冰, 杨合群, 等. 2011. 祁漫塔格地区铁多金属矿床成矿特征及成因探讨[J]. *地质与勘探*, 47(2): 244~250.
- 于 淼. 2013. 青海尕斯库勒格铁矽卡岩矿物学及矿化蚀变分带特征研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 于 淼, 丰成友, 赵一鸣, 等. 2013. 青海尕斯库勒格铁矿床矽卡岩矿物学及蚀变分带[J]. *矿床地质*, 32(1): 55~76.
- 张招崇, 侯 通, 李厚民, 等. 2014. 岩浆-热液系统中铁的富集机制探讨[J]. *岩石学报*, 30(5): 1 189~1 204.
- 赵一鸣, 丰成友, 李大新, 等. 2013. 青海西部祁漫塔格地区主要矽卡岩铁多金属矿床成矿地质背景和矿化蚀变特征[J]. *矿床地质*, 32(1): 1~19.
- 郑巧荣. 1983. 由电子探针分析值计算 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} [J]. *矿物学报*, 1: 55~62.