

黑云母地球化学特征对武山铜矿和竹溪岭钨矿 成矿岩浆体系差异的指示

张 振¹, 段晓侠¹, 陈 斌², 王志强¹, 孙克克³, 严 翔¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 南方科技大学, 广东 深圳 518055;
3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 黑云母化学成分差异可反映出岩浆岩的性质(全岩铝饱和指数、I/S型花岗岩)、氧逸度、挥发分特征并指示岩浆源区。为了探究不同岩浆体系的性质对成矿差异性的影响,本文选择与长江中下游成矿带的武山铜矿和江南造山带的竹溪岭钨(钼)矿相关的花岗闪长斑岩中的黑云母作为研究对象,对其开展了岩相学、主量元素和原位微量元素分析。结果表明,两地黑云母均富镁贫铁,竹溪岭岩体中的黑云母相对富集Li、Nb等不相容元素,而武山岩体的黑云母富集Ni、V等相容元素。基于黑云母地球化学特征建立了成岩体系与成矿体系的联系:武山铜矿与黑云母相平衡的岩浆体系具有高Cl、高氧逸度特征,有利于Cu富集成矿;而竹溪岭钨(钼)矿的岩浆体系具高F、低氧逸度特征,有利于W富集成矿。

关键词: 黑云母地球化学;挥发分;氧逸度;武山铜矿;竹溪岭钨(钼)矿

中图分类号: P578.959; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)05-0673-20

Implications of biotite geochemical characteristics for difference of ore-related magmatic system between Wushan copper deposit and Zhuxiling tungsten deposit

ZHANG Zhen¹, DUAN Xiao-xia¹, CHEN Bin², WANG Zhi-qiang¹, SUN Ke-ke³ and YAN Xiang¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China; 3. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the impact of different magmatic systems on metallogenic type, the authors studied the petrological and geochemical characteristics of biotite of the granodiorite porphyry from the Wushan Cu deposit in the Middle-Lower Yangtze metallogenic belt and the Zhuxiling W-Mo deposit in Jiangnan orogenic belt. The results show that the biotite of Wushan and Zhuxiling granitoids is magnesium-rich and iron-poor one. Zhuxiling biotite shows relative enrichment of incompatible elements such as Li and Nb, whereas that of Wushan displays high abundances of compatible elements such as Ni and V. Biotite geochemistry shows that these indexes are capable of reflecting A-type, I-type or S-type, oxygen fugacity, and volatile composition of host magma and thus can be used to distinguish different magma sources. Based on biotite geochemistry, the authors established the connection of different petrogenetic and metallogenic systems: the magmatic system in equilibrium with biotite of Wushan Cu deposit shows high Cl, and high oxygen fugacity, which is favorable for Cu mineralization, while the magmatic system of Zhuxiling exhibits higher F and lower oxygen fugacity, which is favorable for W mineralization.

收稿日期: 2019-03-01; 接受日期: 2019-07-12; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41530206); 中国地质调查项目(DD20160123)

作者简介: 张 振(1995-), 男, 汉族, 研究生, 主要从事岩浆岩与成矿的学习与研究, E-mail: 2071247093@qq.com; 通讯作者: 段晓侠(1988-), 女, 讲师, 主要从事矿床及岩石地球化学等方面的教学与科研工作, E-mail: winneduan@126.com。

Key words: geochemistry of biotite; volatile composition; oxygen fugacity; Wushan copper deposit; Zhuxiling tungsten molybdenum deposit

Fund support: National Science Foundation of China Grant (41530206); China Geological Survey Program (DD20160123)

不同矿床类型与不同岩浆体系之间的内在联系是矿床学研究的热点之一,例如与铜矿和钨矿相关的岩浆体系在挥发分特征、氧逸度和岩浆性质及演化程度等方面存在显著差别(Blevin and Chappell, 1992; Sun *et al.*, 2015)。近年来成岩矿物的精细研究表明,单矿物成分可以反映寄主岩石的地球化学特征并指示岩石成因及热液过程。例如,黑云母矿物化学特征对岩浆性质、热液蚀变以及成矿过程具有重要的指示意义(Rasmussen and Mortensen, 2013; Zhang *et al.*, 2016)。黑云母是花岗质岩石中普遍存在的成岩矿物,主要由Si、Fe、Mg、Ti、F、Cl等元素组成。岩浆成因黑云母的化学成分对早期岩浆及其随后的热液阶段的物理化学条件十分敏感,其Al、Mg、Fe、Ti等元素的配分行为可以反映岩浆结晶过程中的 $p-t-X$ 条件以及岩浆氧逸度(Munoz, 1992; Abdel-Rahman, 1994, 1996; Fleet, 2003)。花岗质岩浆中的黑云母是岩浆氧逸度的良好指示因子(Wones and Eugster, 1965; Munoz, 1984),岩浆的氧逸度进而可以反映岩浆的源区和形成时的构造环境,氧化性岩浆(如I型花岗岩)通常与地幔物质或者板片俯冲过程有关,而S型花岗岩则与地壳物质熔融相关(Blevin and Chappell, 1992)。另外,黑云母晶体结构中OH位置可容纳F和Cl元素,能够记录岩浆及流体中F和Cl等卤素的化学行为,并广泛用于示踪岩浆挥发分特征及岩浆热液的成分变化(Boomeri *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2016)。

为了揭示不同成矿岩浆体系的差异,本文以黑云母矿物地球化学特征为切入点,选择武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿为对象对比研究铜矿和钨矿成矿岩浆体系的差异。武山铜矿为长江中下游成矿带九瑞铜金矿集区的典型矿床,而竹溪岭钨(钼)矿是江南造山带东北端的皖南钨矿集区的典型矿床,两者空间上相邻,时间上相近,与成矿相关的岩浆岩均为花岗闪长斑岩,具有可比性。前人对武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿与成矿相关的岩浆岩研究多基于全岩分析(蒋少涌等, 2008; 陈雪霏等, 2013; Xu *et al.*, 2014; 黄马, 2017),缺乏单矿物的研究。本文通过EMPA和LA-ICP MS等分析手段对武山铜矿和竹溪

岭钨矿的黑云母进行矿物学研究,分析其与成矿相关的岩浆岩的性质和特征,旨在揭示与黑云母相平衡的侵入岩的岩浆性质、挥发分、氧逸度等特征差异,并探讨其对成矿差异性的影响。

1 区域地质背景

长江中下游成矿带位于扬子板块北缘的长江断裂带内,是从湖北省东南部到江苏省南部并沿着长江分布的一个狭长地带,北侧和西侧由襄樊-广济断裂带、郟城-庐江断裂带限定,南侧至阳新-常州断裂带(周涛发等, 2008)。该区自晋宁期以来,经历了古生代盖层沉积阶段和中生代板内变形阶段,受特提斯构造域、古太平洋构造域和深部壳幔作用过程复合形成的中生代转换构造背景控制,形成了以铜、金、铁、钼等特色的重要多金属成矿带,富集了超过200处的金属矿床(点)(周涛发等, 2008)。该成矿带自西向东由鄂东、九瑞、安庆、庐纵、铜陵、宁芜和宁镇7个矿集区组成(图1),主要地层组合为新元古界低级变沉积岩及变火山岩夹层、新元古界到中三叠统海相碎屑沉积岩和碳酸盐岩、上三叠统到侏罗系湖相-沼泽相沉积岩及含煤夹层、白垩系蒸发岩、红层及陆源火山岩组成。长江中下游地区发育多期岩浆活动及相关的成矿事件:①148~135 Ma(锆石U-Pb年龄, Li *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2011; Xie *et al.*, 2011)中酸性钙碱性侵入岩浆活动,主要由辉长岩、闪长岩、石英闪长岩、花岗闪长岩以及对应的斑岩组成,相关的成矿作用主要集中在九瑞、鄂东、铜陵等矿集区斑岩型Cu-Au-Mo多金属矿床;②135~127 Ma(锆石U-Pb年龄, Wang *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2008, 2011)富Na钙碱性侵入岩系列,主要由辉石闪长斑岩、闪长斑岩以及相应的喷出岩(如橄榄玄粗岩和次火山岩)组成,相关的成矿作用以宁芜、宁镇、庐纵矿集区的磁铁矿-磷灰石矿床为主;③127~123 Ma(锆石U-Pb年龄, 范裕等, 2008; 周涛发等, 2008)A型花岗岩系列,主要由石英正长岩、正长岩、石英二长岩、碱性花岗岩以及相应的响岩,与Au、U和Pb-Zn矿化密切相关;

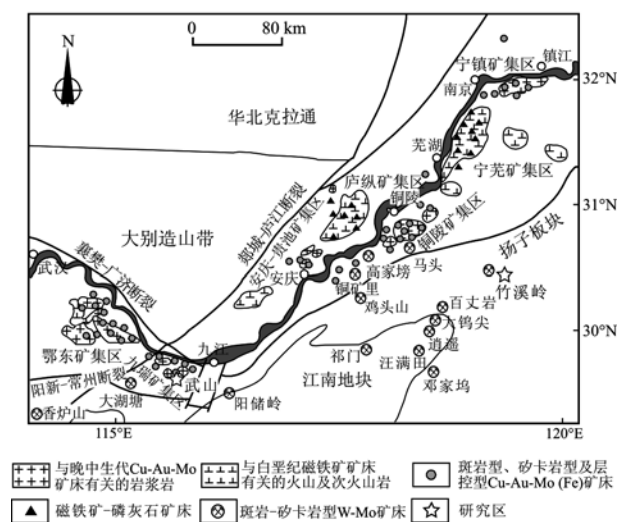


图1 长江中下游成矿带和江南造山带示意图及研究区位置(修改自 Xu *et al.*, 2014)

Fig. 1 Schematic illustration of Middle-Lower Yangtze Metallogenic belt and Jiangnan orogenic belt and the location of study areas (modified after Xu *et al.*, 2014)

④ 110 ~ 100 Ma (锆石 U-Pb 年龄, 王小龙等, 2014) 中酸性钙碱性侵入岩, 与宁镇地区的铜-多金属成矿相关。

近年来皖南地区发现了 50 余处钨和钨钼矿床, 形成一个 WO_3 储量达到 30 万吨以上的新兴的大型钨矿集区(丁宁, 2012), 富集有东源 W-Mo 矿、竹溪岭 W-Mo 矿、百丈岩 W-Mo 矿、高家榜 W-Mo 矿等矿床(Zhang *et al.*, 2017)。这些矿床的 Re-Os 等时线或 Os 模式年龄显示钨钼矿化集中在 152 ~ 143 Ma (周翔等, 2011; 李双等, 2012; 陈子薇等, 2013), 与同期的侏罗纪岩浆活动(152 ~ 139 Ma)存在成因联系。皖南钨矿集区位于江南造山带的东北端。江南造山带代表扬子板块和华夏地块俯冲碰撞区域, 北以 NE 向江南断裂为界与长江中下游南缘相邻(图 1), 南以江山-绍兴缝合带与华夏板块相连。该区经历了不同构造层次多期叠加变形, 地质构造较为复杂, 各期运动形成了一系列不同规模的褶皱、断裂。区内出露的地层由前寒武纪基底和显生宙岩石组成。前寒武纪基底主要由中元古界片岩、晚元古界火山碎屑岩系列、中晚元古界沉积岩以及江南造山带东部的蛇绿岩套组成。上覆的显生宙地层包括志留系到早三叠统的海相碎屑岩和碳酸盐岩、中三叠统到早侏罗统的浅海碎屑岩、中晚侏罗统的沉积岩及火山岩以及一系列陆源裂谷盆地中发育的白垩系

红层砂岩。江南造山带岩浆活动事件以晋宁期和燕山期花岗岩侵入为特征。晋宁期 (~821 Ma) 侵入岩主要是黑云母花岗闪长岩和细粒花岗岩, 如晚元古代的九岭、徐村、歙县和休宁岩体。燕山期侵入岩分为 2 期: ① 149 ~ 136 Ma 与 W 矿相关的花岗类岩石, 包括二长花岗岩和一些花岗闪长岩及碱性花岗岩; ② 129 ~ 102 Ma 与 W-Sn 矿相关的花岗类岩石, 主要由二长花岗岩组成(Wu *et al.*, 2006)。

2 矿床地质特征

2.1 武山铜矿床

武山铜矿位于九瑞矿集区, 构造位置处于长江中下游“弓形构造”转换部位(图 2)。九瑞矿集区发育有武山、城门山、东雷湾等多个大型 Cu-Au 矿床, 武山铜矿是其中最大的一个, 铜储量 137 万吨, 平均品位 1.17%。该地区出露的地层是奥陶系碳酸盐岩、志留系-泥盆系碎屑沉积岩和石炭系-三叠系碳酸盐岩。锆石 U-Pb 测年显示九瑞地区的岩浆活动集中在早白垩世, 活动峰期在 148 ~ 142 Ma (Yang *et al.*, 2011)。岩浆岩组成主要为花岗闪长斑岩和石英闪长斑岩, 并含有少量的闪长岩、煌斑岩、花岗斑岩、二长花岗岩和石英斑岩, 多呈小的岩株和岩墙 (<1.5 km²) 的形式沿着断层或者在断层与断层、褶皱与褶皱的交叉部位分布。前人锆石 U-Pb 年代学分析显示武山矿区的花岗闪长岩年龄为 148.0 ~ 145.4 Ma, 基性岩脉及煌斑岩年龄为 144.5 ~ 143.6 Ma, 酸性岩脉年龄为 142.6 Ma, 该地区岩浆岩年龄均集中在 145 Ma 左右(Yang *et al.*, 2011)。

武山铜矿发育矽卡岩型、斑岩型和层控型 3 种矿化类型, 分别形成不同矿石结构构造、矿物组合和蚀变类型的矿体。矿化在空间上分为南北两个矿带。北部矿带以层控型矿体为特征, 矿体赋存于硅质碎屑岩和上覆的中石炭统黄龙组之间或黄龙组碳酸盐岩中的断裂内。矿体受层间挤压断裂带控制, 呈似层状产出, 与围岩地层产状基本一致。其中矿石矿物以黄铁矿、黄铜矿、胶黄铁矿为主, 还含有少量方铅矿、闪锌矿等, 脉石矿物以石英、白云石、方解石为主, Cu 品位平均为 1.69%。南部矿带主要是矽卡岩型和斑岩型矿体, 矿体沿着二叠系-石炭系碳酸盐岩地层和斑岩体的接触带展布或赋存于花岗闪长斑岩的外部。矿石矿物组成比较复杂, 其中金属矿物以黄铁矿为主, 其次为少量的黄铜矿、磁铁矿、

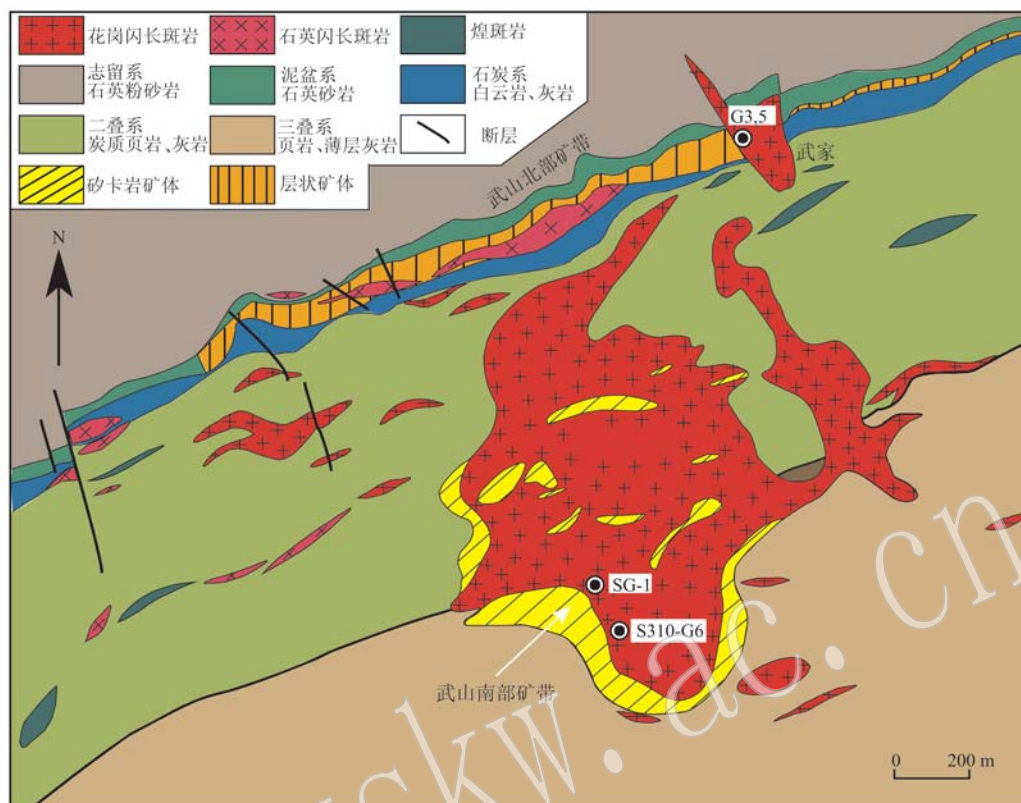


图2 江西武山铜矿床地质图及采样点位置(据江西省地质矿产勘查开发局, 2006)^①

Fig. 2 Geological map of the Wushan Cu-Au deposit, Jiangxi, and sampling locations(modified after BEDGMR, 2006)^①

方铅矿、闪锌矿等,脉石矿物主要有石英、方解石和石榴子石等,Cu品位平均为1.04%。前人积累了大量与成矿年代、成矿流体及矿床地球化学等矿床成因相关的成果(李进文等, 2007; 孔凡斌等, 2012; Xu *et al.*, 2015)。在岩石成因方面,基于年代学、地球化学、同位素等数据,多认为该区花岗闪长斑岩是强烈壳幔相互作用的产物,很有可能是由拆沉的加厚下地壳发生部分熔融并在其上升过程中与地幔物质发生强烈相互作用而形成的(蒋少涌等, 2008; Xu *et al.*, 2014)。李进文等(2007)Re-Os等时线定年显示成矿年龄为 146.4 ± 2.6 Ma,与花岗闪长斑岩年龄 145 ± 3.9 Ma一致,说明花岗闪长岩是与矽卡岩型铜成矿密切相关的岩体。

2.2 竹溪岭钨(钼)矿床

竹溪岭钨(钼)矿位于江南造山带的东北端,该地区出露的地层自新至老分别为奥陶系钙质泥岩

(印渚埠组 O_1y);寒武系泥灰岩、条带状灰岩、白云质灰岩,细分为西阳山组(ϵ_4x)、华严寺组(ϵ_3h)、杨柳组(ϵ_2y)、大陈岭组(ϵ_1d)、荷塘组($\epsilon_{1-2}ht$);下元古界震旦系条带状硅质岩、碳质板岩夹白云质灰岩、泥晶灰岩,分为兰田组(Z_1l)和皮园村组(Z_2p);南沱组(Nh_2n)含砾粉砂岩及粉砂质泥岩(图3)。矿区被绩溪和虎岭关-岳滩断层所切割,并形成一个NE-SW向构造格局,断裂构造方向主要为NE、NW和近EW向,与区域构造线基本一致。竹溪岭矿区出露的岩浆岩主要有花岗闪长岩、花岗闪长斑岩和花岗斑岩岩脉,锆石U-Pb年龄分别为139.8 Ma、141~140 Ma、143.3 Ma(黄马, 2017)。竹溪岭矿区主矿种为钨、银、钼3元素,以钨元素为主。成矿作用发育在花岗闪长斑岩体内部(斑岩型和脉型)以及斑岩和兰田组泥质白云质灰岩的接触部位(矽卡岩型)。矽卡岩型白钨矿体分布于竹溪岭岩体的北、西北部接触

① 江西省地质矿产勘查开发局. 2006. 江西省瑞昌县武山铜矿地形及地质图(内部报告).

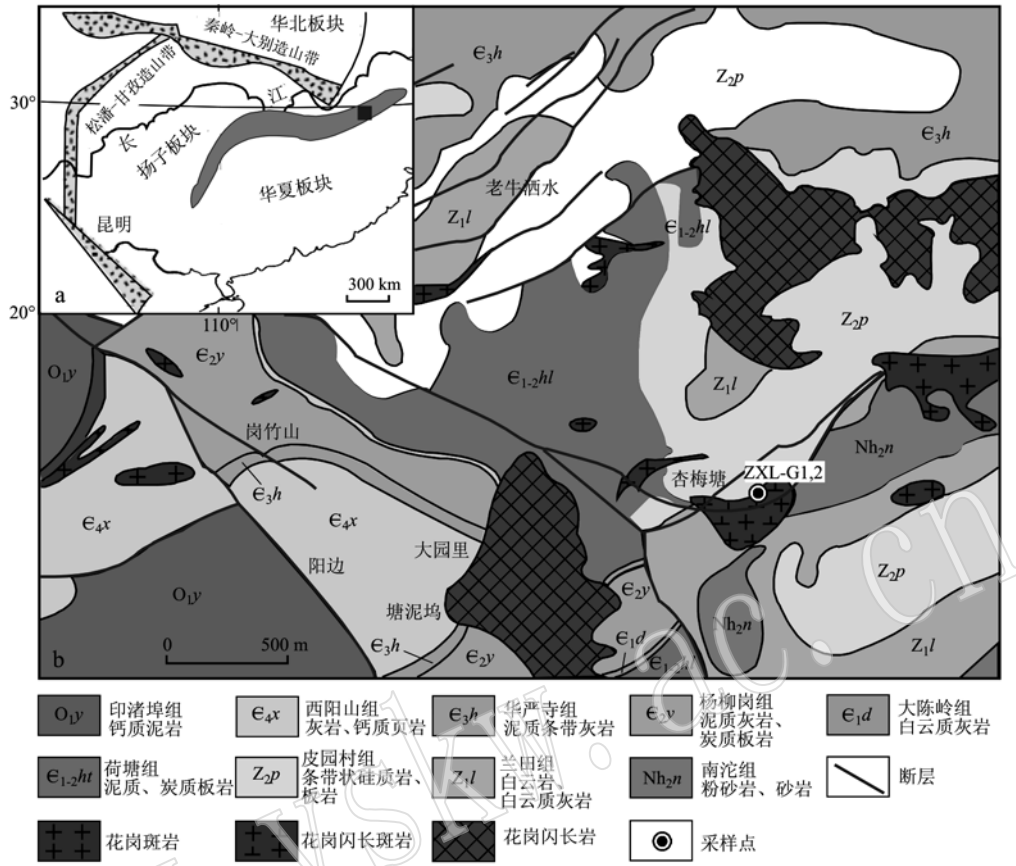


图 3 皖南竹溪岭 W-Mo 矿床大地构造简图(a)和矿区地质图(b)[据安徽省地质调查局 332 地质队(2003)^①]

Fig. 3 Tectonic sketch map (a) and geological map (b) of the Zhuxiling W-Mo deposit, southern Anhui Province (after No. 332 Geological Party of BGMEAHP, 2003^①)

带外侧。前人资料相对有限,主要涉及成岩年代学、岩石学和地球化学、成矿流体等方面(陈雪霏等, 2013; 黄马, 2017; Wang *et al.*, 2017)。已有研究指示竹溪岭钨(钼)矿的花岗质岩浆岩源区主要为壳源物质(陈雪霏等, 2013)。竹溪岭钨(钼)矿体赋存在花岗闪长斑岩及接触带,花岗闪长斑岩是钨(钼)成矿相关的岩体(黄马, 2017)。

3 样品及分析方法

3.1 样品及特征

根据矿床地质特征和矿物组合情况,选择 2 组武山与铜成矿相关的花岗闪长斑岩体样品开展测试:第 1 组(记为 WS-I 组)样品 G3 和 G5 采自北部矿带的工程钻孔 N410-E71,第 2 组(WS-II 组)样品

SG-1 和 S310-G6 分别取自南部矿带井下 410 m 中段及钻孔 S310-S2。竹溪岭矿床与成矿相关的花岗闪长斑岩在钻孔及地表中采取的多组样品矿物组成及成分基本无差异,故选取地表新鲜露头 ZXL-G2、ZXL-G1(记为 ZXL 组)开展测试,采样位置见图 2 和图 3。样品岩相学特征如下。

武山铜矿 WS-I 组为北部矿带样品,岩性为花岗闪长斑岩,斑状结构,斑晶主要是斜长石、石英和少量的黑云母、钾长石,含量为 30% ~ 40%,基质主要由石英、钾长石和少量的角闪石、黑云母组成,含量为 40% ~ 50%。副矿物有榍石、锆石、磁铁矿和磷灰石等。斑晶中的黑云母,多呈自形到半自形细粒状(长 0.1 ~ 0.6 mm),内部多包裹有磁铁矿和磷灰石晶体,部分黑云母蚀变严重,其边缘及解理缝多发生绿泥石化及不规则的白云母化(图 4a)。基质中的

① 安徽省地质调查局 332 地质队. 2003. 竹溪岭钨(钼)矿勘查报告(内部报告).

黑云母多呈半自形到它形,均发生绿泥石化,正交偏光下呈现异常的靛蓝到丁香紫干涉色。斜长石斑晶多呈自形到半自形,绢云母化强烈,仅保留长石的外形,粒径为1~3 mm。发育有黄铁矿等硫化物,多分布在黑云母和斜长石斑晶之间,少量在黑云母斑晶裂隙中。武山 WS-II 组为南部矿带样品,与 WS-I 组

结构和矿物组成相似,但整体较新鲜,发育轻微的硅化。黑云母斑晶呈自形到半自形,粒径为1~2 mm,内部多包含磷灰石斑晶和石英晶体(图4b、4c)。斜长石晶体呈自形,具明显的环带结构,少量的绢云母化(图4d)。

竹溪岭样品(ZXL)岩性为花岗闪长斑岩,具有

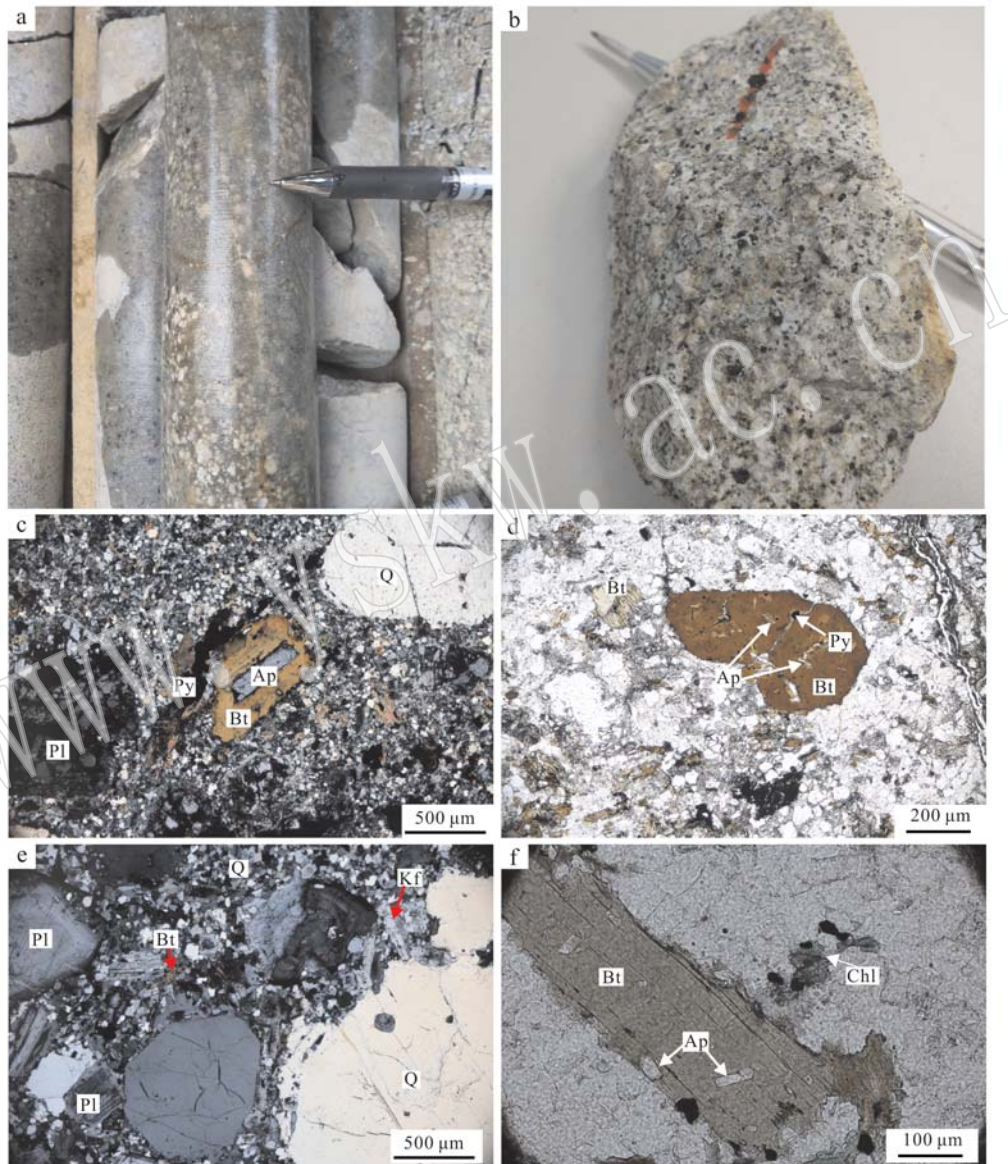


图4 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿岩浆岩手标本及显微照片

Fig. 4 Representative hand specimens and photomicrographs of texture and mineralogy of the Wushan and Zhuxiling granitoid a—granodiorite porphyry sample of Wushan Cu deposit from drill hole; b—granodiorite porphyry of Zhuxiling W(Mo) deposit from outcrops; c—sample SG-1 from WS-II group demonstrates fresh magmatic biotite containing mineral inclusions of euhedral apatite(+); d—sample S310-G6 from WS-II showing euhedral apatite inclusion in biotite and minor pyrite(-); e—granodiorite porphyry sample ZXL-G1 of Zhuxiling deposit displaying porphyritic texture with plagioclase, quartz, biotite as the phenocrysts(+); f—granodiorite porphyry sample ZXL-G1 from Zhuxiling deposit showing biotite containing hexagonal prismatic apatite crystals inclusions and partially showing chlorite alteration(-)

a—granodiorite porphyry sample of Wushan Cu deposit from drill hole; b—granodiorite porphyry of Zhuxiling W(Mo) deposit from outcrops; c—sample SG-1 from WS-II group demonstrates fresh magmatic biotite containing mineral inclusions of euhedral apatite(+); d—sample S310-G6 from WS-II showing euhedral apatite inclusion in biotite and minor pyrite(-); e—granodiorite porphyry sample ZXL-G1 of Zhuxiling deposit displaying porphyritic texture with plagioclase, quartz, biotite as the phenocrysts(+); f—granodiorite porphyry sample ZXL-G1 from Zhuxiling deposit showing biotite containing hexagonal prismatic apatite crystals inclusions and partially showing chlorite alteration(-)

典型的斑状结构。斑晶和基质的组成与武山地区相近,但矿物粒径普遍较武山样品粗大。样品较为新鲜,斜长石的绢云母化和黑云母的绿泥石化弱。黑云母斑晶呈自形到半自形,粒径为 0.5 ~ 2 mm(图 4e),少量黑云母在其解理缝和矿物边缘发生绿泥石化和绢云母化现象,黑云母斑晶中见少量自形的磁铁矿、黄铁矿(图 4e)和磷灰石晶体(图 4f)。

3.2 测试及条件

基于上述矿物学和岩相学观察结果,本研究针对不同产状的黑云母开展了 EMPA 主量元素和原位 LA-ICP MS 微量元素分析测试。

黑云母的主量元素分析在合肥工业大学资源与环境工程学院的电子探针实验室完成。测试使用 JEOL JXA-8900R 型号的电子探针,以 TAP、PET 和 LIF 晶体作为标样,空间分辨率为 2 μm ,采用波长色散(WDS)方法。具体的分析测试环境如下:每个岩石薄片样品中每种矿物平均测试 2 ~ 5 个颗粒,单颗粒测试时间大约 120 s,仪器激发电压 15 kV,射束电流 10 nA,电子光斑直径 10 μm 。相关元素峰值及背景计算时间为:F 和 Cl 峰值均为 40 s,背景时间为 20 s,而其他元素的峰值为 20 s,背景时间为 10 s。F 和 Cl 两元素的检测限分别为 0.08% 和 0.01%(质量分数)。

黑云母的原位 LA-ICP MS 微量元素测试在合肥工业大学资源与环境工程学院的激光剥蚀电感耦合等离子质谱分析实验室完成。测试直接在岩石薄片上进行原位分析。仪器型号为安捷伦 7900(四级杆)ICP-MS 系统,配合采用 PhotonMachines Analyte HE(193 nm ArF Excimer)激光系统。激光束斑直径为 30 μm ,频率为 10 Hz,输出能量为每脉冲 0.01 ~ 0.1 mJ,积分通量约为 4 J/cm²。每次分析的结果均由 30 s 的背景值和 60 s 的样品值组成。稀土元素的驻留时间为 3 ms,其他元素的驻留时间均为 5 ms。每分析运行 10 ~ 15 个测试点至少插入两个外部标准分析(NIST610)用于检验 LA-ICP MS 分析结果的精度和准确度,数据的内标采用从 EPMA 数据中获得黑云母的 Si 元素含量。数据处理采用 ICP-MS DataCal 软件。

4 结果与分析

黑云母电子探针分析共获得 69 个有效测试数据,氧化物含量之和介于 92.1% ~ 97.9% 之间,个别测试点总量偏低,可能受强烈蚀变影响,绝大多数

在含“水”矿物黑云母电子探针数据的允许误差范围之内,结果列于表 1。按照黑云母的阳离子总数 8、阴离子负电价 23 的理论值,参考林文蔚等(1994)的计算方法计算了黑云母的 Fe²⁺、Fe³⁺,并以 22 个氧原子为基础计算了黑云母的阳离子数及部分参数(表 1)。

4.1 黑云母主量元素

竹溪岭 ZXL 样品的黑云母 FeO^T 含量介于 19.2% ~ 21.3%,平均值为 20.1%;MgO 含量较低,介于 9.2% ~ 10.7%,平均值为 10.1%, X_{Fe} 值集中在 0.51 ~ 0.56 之间,标准差为 0.01。相比而言,武山 WS-I 组的黑云母中 FeO^T 含量较低,介于 9.6% ~ 15.2%,平均值 11.5%;MgO 含量较高,介于 13.5% ~ 16.7%,平均值为 15.4%, X_{Fe} 值为 0.24 ~ 0.38,标准差为 0.04。WS-II 组的黑云母中 FeO^T 含量为 11.6% ~ 14.9%,平均值为 13.1%;MgO 含量为 14.3% ~ 17.0%,平均值为 15.3%,其 X_{Fe} 值为 0.28 ~ 0.37,标准差为 0.03。竹溪岭 ZXL 样品黑云母 Al₂O₃ 含量为 13.2% ~ 14.5%;武山 WS-I 组黑云母 Al₂O₃ 含量为 13.2% ~ 14.4%,略高于 WS-II 组 12.7% ~ 14.4%;竹溪岭样品黑云母 $\Sigma \text{Al}(\text{apfu})$ 值(均值 2.57)高于武山样品(WS-II 组均值 2.39,WS-I 组均值 2.46),说明其更加富铝。武山和竹溪岭样品均富集 TiO₂ 和 MnO,其中 WS-I 组 TiO₂ 和 MnO 的含量分别为 4.26% ~ 5.05% 和 0.08% ~ 0.33%,略高于 WS-II 组(TiO₂ 和 MnO 的含量分别为 4.02% ~ 4.71% 和 0.09% ~ 0.42%)。竹溪岭样品 TiO₂ 含量略低(4.07% ~ 4.78%)但 MnO 含量高(0.41% ~ 1.30%)(图 5a)。

综合 TiO₂、FeO + MnO 以及 MgO 多组分含量的三角图(图 5a)可有效判别原生、再平衡及热液新生黑云母(Nachit *et al.*, 2005)。竹溪岭样品具有较高的 TiO₂ 值和较低的 MgO 值,投图在原生黑云母区域,表明竹溪岭岩体测试黑云母主要为原生岩浆黑云母(图 5a),而且黑云母 X_{Fe} 值分布非常集中(标准差 0.01),也指示黑云母未遭受后期流体改造(Stone, 2000)。相比而言,武山样品的黑云母数据主要分布在原生黑云母区和再平衡黑云母区之间(图 5a),暗示黑云母成分遭受了少量改造。高温条件下形成的岩浆成因黑云母相比次生热液黑云母通常具有更高的 Ti 的含量,因此 Ti 含量是区别岩浆黑云母和次生热液黑云母的指标之一(Stussi and Cuney, 1996),武山黑云母的 TiO₂ 含量较高(4.02% ~

表1 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿黑云母 EPMA 主量元素数据统计

 $w_B/\%$

Table 1 EPMA major element data of biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits

样品组 数据点数	WS-I (G5, G3)			WS-II (S310-G6, SG-1)			ZXL (ZXL-G1, ZXL-G2)		
	20			17			32		
	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均
SiO ₂	39.4	36.6	38.3	39.7	36.9	37.9	36.4	34.8	35.6
TiO ₂	5.05	4.26	4.74	4.71	4.02	4.50	4.78	4.07	4.43
Al ₂ O ₃	14.4	13.2	14.0	14.4	12.7	13.5	14.5	13.2	14.0
FeO	15.2	9.6	11.5	14.9	11.6	13.1	21.3	19.2	20.1
MnO	0.33	0.08	0.19	0.42	0.09	0.25	1.30	0.41	0.60
MgO	16.7	13.5	15.4	17.0	14.3	15.3	10.7	9.2	10.1
CaO	0.15	0.00	0.03	0.10	0.00	0.03	0.06	0.00	0.01
Na ₂ O	0.13	0.00	0.06	0.12	0.01	0.05	0.26	0.00	0.15
K ₂ O	9.81	9.19	9.52	10.02	8.92	9.47	9.76	8.89	9.33
Cr ₂ O ₃	0.21	0.04	0.11	0.15	0.01	0.08	0.13	0.00	0.05
F	1.28	0.29	0.73	1.13	0.23	0.62	1.23	0.05	0.69
Cl	0.28	0.10	0.17	0.23	0.11	0.18	0.14	0.01	0.07
Total	96.0	93.0	94.8	97.9	92.1	95.1	96.6	92.8	95.1
H ₂ O*	3.85	3.40	3.64	3.81	3.49	3.66	3.86	3.24	3.51
以22个氧原子为基准计算的阳离子数及相关参数									
Si	5.79	5.19	5.68	5.83	5.60	5.68	5.63	5.47	5.55
Al ^{IV}	2.37	2.21	2.29	2.40	2.17	2.32	2.53	2.37	2.45
Al ^{VI}	0.23	0.00	0.16	0.13	0.02	0.07	0.21	0.02	0.12
Ti	1.44	0.49	0.58	0.54	0.46	0.51	0.55	0.48	0.52
Cr	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01
Fe ³⁺	0.99	0.59	0.72	0.82	0.71	0.77	1.05	0.91	0.98
Fe ²⁺	1.05	0.56	0.70	1.10	0.69	0.88	1.77	1.50	1.64
Mn	0.04	0.01	0.02	0.05	0.01	0.03	0.17	0.05	0.08
Mg	3.68	3.11	3.42	3.67	3.24	3.43	2.48	2.14	2.34
Ca	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.04	0.00	0.02	0.03	0.00	0.02	0.08	0.00	0.04
K	1.86	1.66	1.80	1.92	1.72	1.81	1.92	1.78	1.85
OH*	3.83	3.38	3.62	3.84	3.46	3.66	3.96	3.38	3.64
F	0.60	0.14	0.34	0.51	0.11	0.30	0.60	0.02	0.34
Cl	0.07	0.03	0.04	0.06	0.03	0.04	0.04	0.00	0.02
Al ^T	2.54	2.35	2.46	2.52	2.28	2.39	2.67	2.43	2.57
Fe ^T	1.92	1.15	1.41	1.89	1.40	1.65	2.77	2.53	2.63
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	1.14	0.83	1.04	1.05	0.73	0.88	0.69	0.54	0.60
<i>f_O</i>	0.53	0.45	0.51	0.51	0.42	0.47	0.41	0.35	0.37
Mg [#]	0.86	0.75	0.83	0.84	0.74	0.79	0.60	0.55	0.58
X _{Fe}	0.38	0.24	0.29	0.37	0.28	0.32	0.56	0.51	0.53
X _{Mg}	0.76	0.62	0.71	0.72	0.63	0.68	0.49	0.44	0.47
log(F/OH)	-0.75	-1.45	-1.06	-0.83	-1.54	-1.12	-0.75	-2.25	-1.10
log(Cl/OH)	-1.72	-2.12	-1.95	-1.78	-2.09	-1.92	-1.99	-3.13	-2.33
log(F/Cl)	1.37	0.28	0.89	1.27	0.35	0.80	2.21	0.11	1.24
IV(F)	2.51	1.82	2.12	2.55	1.93	2.17	3.06	1.57	1.92
IV(Cl)	-4.00	-4.47	-4.24	-4.08	-4.39	-4.25	-2.69	-3.81	-3.47
IV(F/Cl)	6.97	5.98	6.36	6.90	6.09	6.42	6.50	4.43	5.38
log(<i>f</i> _{H₂O} / <i>f</i> _{HF})	5.27	4.52	4.89	5.50	4.78	5.06	5.85	4.38	4.72
log(<i>f</i> _{H₂O} / <i>f</i> _{HCl})	3.70	3.30	3.54	3.71	3.39	3.55	4.85	3.71	4.06
log(<i>f</i> _{HF} / <i>f</i> _{HCl})	-0.86	-1.94	-1.35	-1.10	-1.96	-1.51	0.30	-1.77	-0.66
黑云母Ti 温度/°C	647	589	622	608	565	592	632	595	612
<i>p</i> /MPa	116	60	91	112	39	1700	155	84	124

注: $f_O = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$; $\text{Mg}^\# = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^{2+})$; $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$; $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg})$; H₂O* 代表基于分子式计算的水含量。

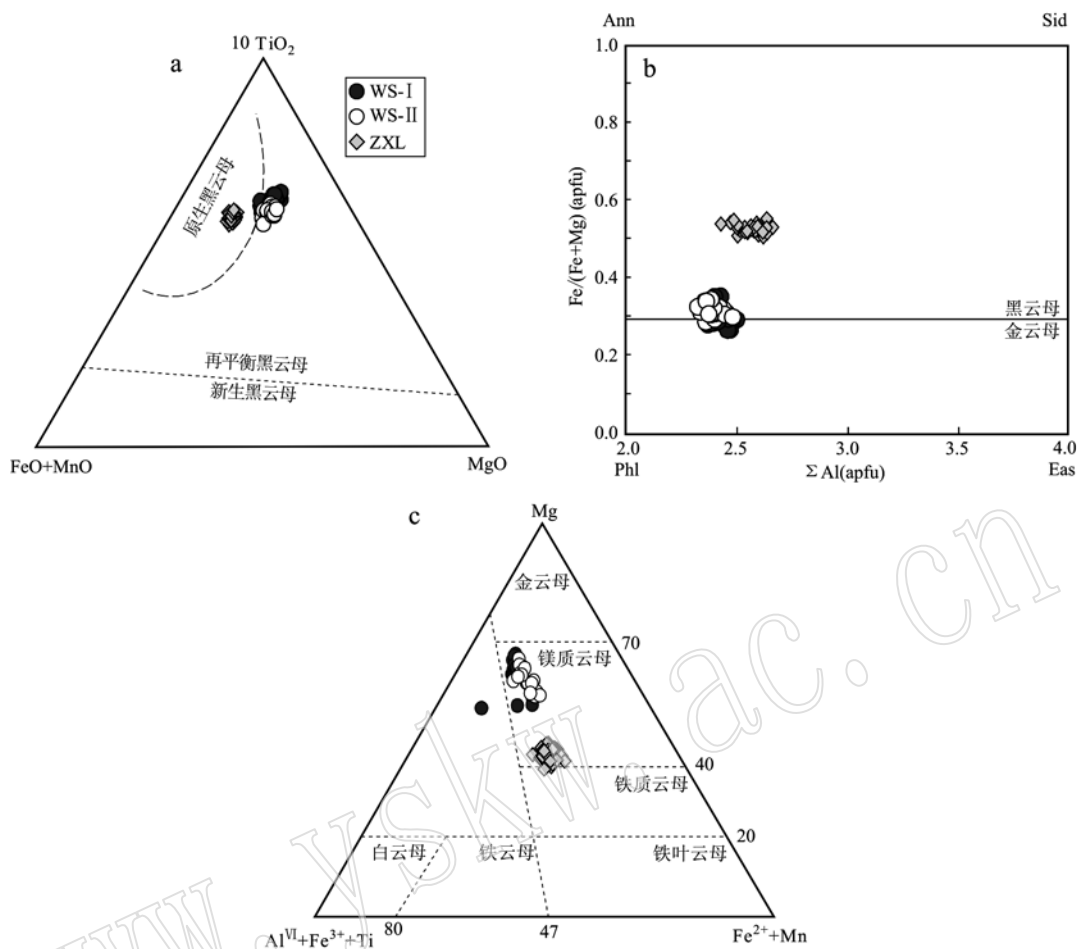


图 5 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿黑云母化学成分图解

Fig. 5 Chemical compositional diagrams of biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits

a— $10 \text{ TiO}_2 - (\text{FeO} + \text{MnO}) - \text{MgO}$ 三角图(底图据 Nachit *et al.*, 2005); b— $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) - \Sigma \text{Al}$ (apfu) 图解(apfu 表示化学分子式中的原子数, 据 Rieder *et al.*, 1998); c— $\text{Mg} - (\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}) - (\text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$ 黑云母分类图(据 Forster, 1980)

a—ternary $10 \text{ TiO}_2 - (\text{FeO} + \text{MnO}) - \text{MgO}$ diagram (after Nachit *et al.*, 2005); b— $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) - \Sigma \text{Al}$ (apfu) diagram (apfu = atoms per formula unit, after Rieder *et al.*, 1998); c— $\text{Mg} - (\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}) - (\text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$ biotite classification diagram (after Forster, 1980)

5.05%)，表现出原生岩浆黑云母特征，另外其黑云母 CaO 含量大多数低于检测限，显示出无钙或贫钙特征，表明其不受或很少受大气流体循环或岩浆期后初生变质引起的绿泥石化和碳酸盐化影响。因此虽然经历了少量的改造，但本文认为武山黑云母依然可以作为岩浆成因黑云母代表。

根据国际矿物协会的分类方法(IMA)(Rieder *et al.*, 1998)，武山样品黑云母多投在黑云母-金云母的过渡线附近(图 5b)，WS-I 组的金云母组分含量较 WS-II 组高，与 WS-I 组相对具有较高的 X_{Mg} 值是一致的。而竹溪岭样品中黑云母多分布在黑云母区域内。 $\text{Mg} - (\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}) - \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}$ 黑云母分类图解中(图 5c)，武山样品的黑云母落在镁质云

母的区域，而竹溪岭样品的黑云母落在镁质云母和铁质云母的界线上，表明两地的黑云母都具有富镁、贫铁的特征，均属于原生镁质云母，但武山黑云母较竹溪岭的黑云母更富镁质成分。

4.2 黑云母挥发组分

基于分子式计算，武山 WS-I 组的黑云母中 H_2O 含量为 3.40% ~ 3.85%，平均值为 3.64%，WS-II 组的 H_2O 含量为 3.49% ~ 3.81%，平均值为 3.66%，两组数据基本无差别。竹溪岭样品 ZXL 黑云母 H_2O 含量略低于武山样品，其 H_2O 含量为 3.24% ~ 3.86%，平均值为 3.51%。所有样品黑云母相对富 F 而 Cl 含量很低，这与 F、Cl 替代 OH 位置的难易有关。由于 Cl 的离子半径(1.81 Å)比 F 离

子半径(1.31 Å)和 OH 离子半径(1.38 Å)大,黑云母 OH 位置上的 Cl 置换量要明显少于 F(Munoz, 1984)。武山 WS-I 组和 WS-II 组的黑云母 F 含量分别是 0.29% ~ 1.28% 和 0.23% ~ 1.13%, 而 Cl 含量分别为 0.10% ~ 0.28%、0.11% ~ 0.23%。竹溪岭样品黑云母 F 的含量为 0.05% ~ 1.23%, 而 Cl 的含量很低(0.01% ~ 0.14%), 数据多低于检测限, 总体 F 和 Cl 含量呈负相关(图 6a)。

$\log(\text{Cl}/\text{OH}) - X_{\text{Mg}}$ 图(图 6b)显示武山黑云母具有更高的镁而且 $\log(\text{Cl}/\text{OH})$ 值更高, 说明武山黑云母相对竹溪岭黑云母更富 Mg 富 Cl。黑云母 OH 位置上卤族元素置换的程度受 Mg/Fe 值影响, 高 Mg/Fe 值的黑云母倾向于富集 F, 而低的 Mg/Fe 值则更有利于 Cl 元素的富集(Munoz, 1984)。这种相关性是由“Fe-F 规避”和“Mg-Cl 规避”的晶体化学效应导致的。为了校正“Fe-F”和“Mg-Cl”规避效应, 并准确反映黑云母中各挥发组分的相对富集程度, 本文根据 Munoz(1984) 计算了截距值参数 IV(F)、IV(Cl) 和 IV(F/Cl), 公式如下:

$$\text{IV}(\text{F}) = 1.52 X_{\text{phl}} + 0.42 X_{\text{ann}} + 0.20 X_{\text{sid}} - \log(X_{\text{F}}/X_{\text{OH}})$$

$$\text{IV}(\text{Cl}) = -5.01 - 1.93 X_{\text{phl}} - \log(X_{\text{Cl}}/X_{\text{OH}})$$

$$\text{IV}(\text{F}/\text{Cl}) = \text{IV}(\text{F}) - \text{IV}(\text{Cl})$$

其中 $X_{\text{phl}} = \text{Mg}/(\text{八面体位置上阳离子总数})$; $X_{\text{sid}} = [(3 - \text{Si}/\text{Al})/1.75](1 - X_{\text{phl}})$; $X_{\text{ann}} = 1 - (X_{\text{phl}} + X_{\text{sid}})$, 截距值越小代表黑云母中该卤族元素的富集程度越高。武山 WS-I 组的 IV(F)、IV(Cl) 及 IV(F/Cl) 分别为 1.82 ~ 2.51 (均值 2.12)、-4.47 ~ -4.00 (均值 -4.24)、5.98 ~ 6.97 (均值 6.36)。WS-II 组的 IV(F)、IV(Cl) 及 IV(F/Cl) 分别为 1.93 ~ 2.55 (均值 2.17)、-4.39 ~ -4.08 (均值 -4.25)、6.09 ~ 6.90 (均值 6.42), 两者 F 及 Cl 富集程度基本一致。竹溪岭 ZXL 组的 IV(F)、IV(Cl) 及 IV(F/Cl) 分别为 1.57 ~ 3.06 (均值 1.92)、-3.81 ~ -2.69 (均值 -3.47)、4.43 ~ 6.50 (均值 5.38)。竹溪岭黑云母 IV(F) 值低于武山, 而武山黑云母 IV(Cl) 低于竹溪岭(图 6c), 表明竹溪岭黑云母更加富集 F 元素, 而武山黑云母更加富集 Cl 元素。

4.3 黑云母微量元素

黑云母的微量元素测试数据见表 2。总体而言, 黑云母富集 Ba、Rb、Cr、V、Co、Ni 等元素, 稀土元素

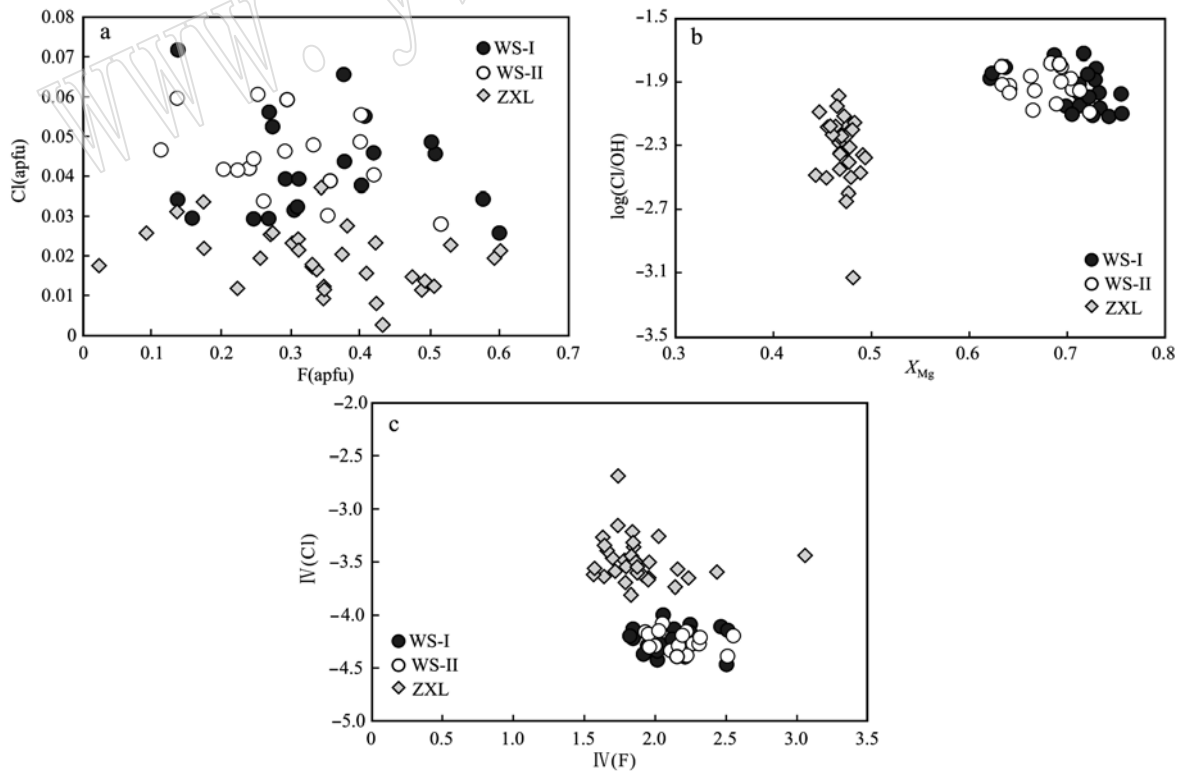


图 6 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿黑云母卤族元素富集特征图(据 Munoz, 1984)

Fig. 6 Diagrams illustrating halogen enrichment of biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits (after Munoz, 1984)

含量很低。WS-Ⅱ组相容元素 Ni、Co 含量(均值分别为 202.7×10^{-6} 、 32.1×10^{-6})较 WS-Ⅰ组高(均值分别为 93.5×10^{-6} 、 6.7×10^{-6}), Ba、Sr 含量较低(WS-Ⅱ组的均值分别为 $3\,572.0 \times 10^{-6}$ 、 7.9×10^{-6} ; WS-Ⅰ组的均值分别为 $3\,884.0 \times 10^{-6}$ 、 13.8×10^{-6}), 而 Ti、Cr、V 等含量基本无差异。除了 Co 外, 竹溪岭黑云母的 Cr、Ni、V 等相容元素普遍低于武山

(图 7a、7b), 竹溪岭样品较武山样品明显富集不相容元素如 Li、Nb、Sn、Sc、Ta 等(图 7c、7d), 例如武山 WS-Ⅰ组的不相容元素 Ta、Li 的平均含量分别为 0.6×10^{-6} 、 77.1×10^{-6} , WS-Ⅱ组分别为 0.6×10^{-6} 、 59.2×10^{-6} 。竹溪岭 ZXL 组的不相容元素 Ta、Li 含量较高, 平均含量分别为 1.2×10^{-6} 、 272.0×10^{-6} 。金属元素含量方面, 竹溪岭样品具有较高的 Zn

表 2 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿黑云母 LA-ICP MS 微量元素数据统计表

$w_B/\%$

Table 2 LA-ICP MS trace element data of biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposit

样品组 数据点数	WS-Ⅰ(G5)			WS-Ⅱ(S310-G6,SG-1)			ZXL(ZXL-G2)		
	23			16			10		
	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均	最大值	最小值	平均
Sc	47.5	11.2	22.7	97.4	7.8	23.0	50.9	27.7	40.7
Li	87.4	65.6	77.1	72.3	51.5	59.2	295.1	258.0	272.0
B	50.0	0.0	9.9	2.2	0.0	0.6	2.5	0.1	0.8
V	571.9	439.5	505.3	623.5	446.4	524.2	333.5	291.5	313.0
Cr	536.9	306.8	367.6	493.5	154.1	378.9	152.7	25.8	50.9
Co	9.7	3.5	6.7	47.1	9.8	32.1	62.0	57.2	59.9
Ni	139.8	38.7	93.5	275.5	117.2	202.7	34.9	28.2	31.7
Cu	63.7	0.4	9.6	3.5	0.1	0.9	2.0	0.0	0.6
Zn	84.4	62.5	75.0	146.2	73.1	95.6	814.4	637.8	712.5
Ga	57.6	47.2	52.4	53.3	41.9	47.5	50.9	36.8	44.4
Rb	475.7	341.8	413.9	444.8	354.5	413.1	419.4	329.7	372.0
Sr	46.2	8.4	13.8	11.7	4.3	7.9	9.8	2.1	6.0
Y	10.6	0.0	0.8	1.9	0.0	0.4	19.1	0.0	2.0
Zr	7.9	1.5	2.7	3.5	0.5	2.0	1.9	0.1	1.0
Nb	38.9	25.3	29.1	44.6	23.9	28.1	54.6	30.9	41.8
Mo	0.3	0.0	0.2	0.6	0.0	0.3	0.4	0.0	0.2
Sn	3.5	2.3	3.0	3.5	2.4	2.9	13.1	8.3	11.1
Sb	0.7	0.0	0.1	0.8	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
Cs	18.8	6.2	9.8	7.9	3.9	5.5	57.2	7.1	24.4
Ba	7 727.2	1 960.1	3 884.0	6 715.9	1 622.6	3 572.0	3 464.1	2 383.3	2 894.8
La	6.8	0.0	0.5	2.0	0.0	0.4	7.1	0.1	1.8
Ce	16.1	0.0	1.1	7.8	0.0	1.2	24.7	0.1	3.1
Pr	1.8	0.0	0.1	1.2	0.0	0.2	4.3	0.0	0.6
Nd	7.8	0.0	0.6	5.1	0.0	0.9	22.8	0.0	2.9
Sm	2.2	0.0	0.2	1.3	0.0	0.3	5.9	0.0	0.9
Eu	1.4	0.1	0.3	0.4	0.1	0.2	1.0	0.1	0.2
Gd	1.9	0.0	0.2	0.9	0.0	0.2	5.1	0.1	0.8
Tb	0.4	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.8	0.0	0.1
Dy	1.9	0.0	0.2	0.4	0.0	0.1	4.0	0.0	0.8
Ho	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.6	0.0	0.1
Er	0.7	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	1.7	0.0	0.2
Tm	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Yb	1.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	1.5	0.0	0.3
Lu	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Hf	0.2	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1
Ta	0.7	0.4	0.5	1.6	0.4	0.6	1.5	0.6	1.2
Th	28.1	0.0	3.5	0.4	0.0	0.1	0.3	0.0	0.1
U	86.4	0.0	7.9	2.7	0.0	0.2	0.5	0.0	0.1

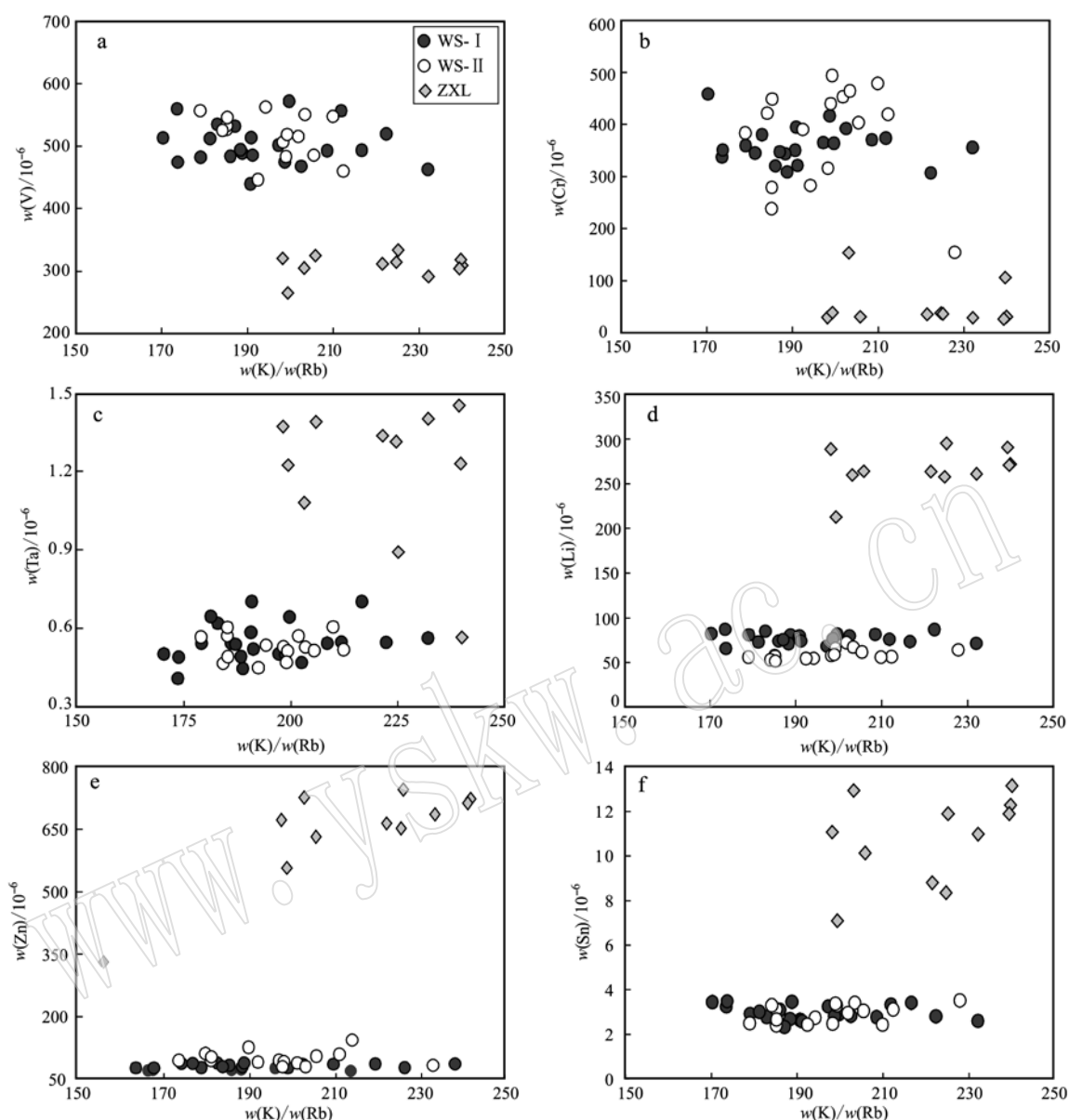


图7 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿黑云母微量元素图解

Fig. 7 The diagrams of trace element compositions of biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits

(均值 712.5×10^{-6}) 和 Sn 含量(均值 11.1×10^{-6}), 高于武山样品的 Zn(均值 85.3×10^{-6}) 和 Sn 含量(均值 2.9×10^{-6}) (图 7e、7f)。两地黑云母中 Cu、Mo 含量很低, 几乎接近检测限。总体而言, 竹溪岭钨(钼)矿床的黑云母相对富集 Li、Nb、Sc、Ta 等不相容元素, 而武山铜矿的黑云母相对 Ni、V、Ti 等相容元素。

5 讨论

5.1 岩石成因的指示

黑云母是各类花岗质岩石中最普遍的镁铁质矿物之一, 前人研究表明黑云母的化学组成能够示踪

岩浆演化的分异程度, 对判别岩石成因类型、寄主岩浆源区及流体作用等都具有很好的指示作用 (Rene *et al.*, 2008)。为了说明黑云母单矿物的成岩指示意义, 本文先从传统上最常用于岩石成因分析的全岩地球化学数据角度解译武山和竹溪岭成矿岩浆体系的性质, 并以此为基础从全岩和单矿物两个角度进行对比。全岩数据显示武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿的成矿花岗闪长岩均为高钾钙碱性系列 (Duan *et al.*, 2019)。武山岩浆岩 A/CNK - A/NK 值大部分落在准铝质花岗岩区, 而竹溪岭样品具有高 A/CNK 值, 显示弱过铝质性质。竹溪岭岩体样品的 P_2O_5 与 SiO_2 显示出明显的负相关性, 这与 I 型花岗岩特征

相符。通常在 I 型花岗岩演化过程中, P_2O_5 含量随着 SiO_2 含量增加而降低, 而在 S 型花岗质岩浆中, 磷灰石一直处于不饱和状态, P_2O_5 含量随着 SiO_2 增加表现为不变或者稍微增加的趋势 (Chappell, 1999)。另外, Th 和 Y 随岩浆结晶分异演化的趋势也可区分 S 和 I 型岩浆, S 型岩浆中 Th、Y 在演化早期就进入独居石等富 Th、Y 的矿物, 因此 S 型花岗岩 Th、Y 含量低, 并随着 Rb 含量增加而降低。相反, 分异的 I 型花岗岩 Th、Y 含量高, 并随结晶分异 Rb 增加而增加。竹溪岭和武山岩体均显示出 Rb 和 Y 的负相关性, 表明两者均为 I 型花岗岩。综上, 虽然竹溪岭岩体显示出弱过铝质特征, 但是并非 S 型花岗岩, 而是与武山岩体一样属于 I 型花岗岩。武山岩体具有很高的 MgO 含量和 $Mg^\#$ 值 ($Mg^\# = 57 \sim 62$), 富集 Co、V、Ni 等相容元素, 指示其岩浆源区具有显著的地幔物质加入。相比而言, 竹溪岭岩体具有低的 MgO 含

量和 $Mg^\#$ 值 ($Mg^\# = 35 \sim 42$), Co、Ni、V 等相容元素含量低, 结合其弱过铝质特征, 指示其岩浆主要是壳源成因。

在不含石榴子石、堇青石和 Al_2SiO_5 同质多像体的花岗类岩石中, 黑云母是过剩 Al 最重要的载体 (Fleet, 2003)。因此, 与硅酸盐熔体相平衡的黑云母的 Al 含量可以反映熔体的铝饱和指数。相比于武山黑云母, 竹溪岭黑云母 ΣAl 值更高 (图 5b), 这与竹溪岭全岩显示的高 ACNK 值及弱过铝性质是一致的。Abdel-Rahman (1994) 研究认为, 非造山碱性组合中的黑云母大部分是富铁的, 过铝质 (包括 S 型) 组合中的黑云母偏铁叶云母成分, 而钙碱性造山组合中的黑云母是富镁的。FeO* - MgO - Al_2O_3 图解 (图 8a) 中, 武山黑云母均落在钙碱性组合区域, 竹溪岭黑云母落在钙碱性与过铝质组合的边界, 这与其弱过铝质全岩地球化学特征相符。

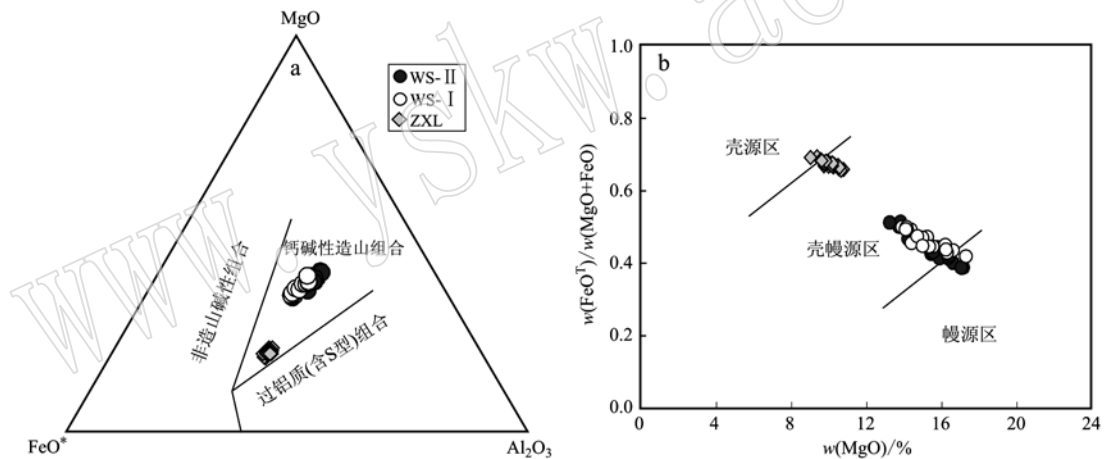


图 8 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿黑云母判别图解(a 据 Abdel-Rahman, 1994; b 据周作侠, 1986)

Fig. 8 The discrimination diagrams of biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits (a after Abdel-Rahman, 1994; b after Zhou Zuoxia, 1986)

黑云母成分可进一步判定岩浆岩性质 (I 型/S 型/A 型): ① 前人研究表明 I 型花岗岩中的黑云母相对富镁, S 型花岗岩中的黑云母相对富铝, 而 A 型花岗岩中的黑云母则明显富铁 (Abdel-Rahman, 1994), 武山和竹溪岭黑云母都具有富镁、贫铁的特征, 初步暗示两地的成矿花岗岩为 I 型花岗岩。② Whalen and Chappell (1988) 认为 I 型花岗岩中的黑云母具有较低的 Al^{VI} 值 (0.144 ~ 0.224), 而 S 型花岗岩中的黑云母具有较高的 Al^{VI} 值 (0.353 ~ 0.561)。武山 WS-I 组黑云母的 Al^{VI} 值为 0 ~ 0.23, WS-II 组 Al^{VI} 值为 0.02 ~ 0.13, 竹溪岭黑云母的 Al^{VI}

值为 0.02 ~ 0.21, 武山和竹溪岭黑云母 Al^{VI} 值都较低, 显示出 I 型花岗岩的性质。③ 黑云母的氧化系数和镁质率 $Mg^\#$ 也可作为划分 I 型与 S 型花岗岩的依据, 前者黑云母具有较高的氧化系数 f_o (0.252 ~ 0.121) 及较高的 $Mg^\#$ (0.384 ~ 0.626), 而后者则较低 (徐克勤等, 1986)。武山和竹溪岭黑云母显示高的氧化系数和 $Mg^\#$: 武山 WS-I 组黑云母的氧化系数 f_o 为 0.45 ~ 0.53 (平均值 0.51), $Mg^\#$ 平均值 0.83; WS-II 组的 f_o 为 0.43 ~ 0.50 (平均值 0.47), $Mg^\#$ 平均值 0.78; 竹溪岭 ZXL 组的 f_o 为 0.35 ~ 0.41 (平均值为 0.37), $Mg^\#$ 平均值 0.58。同样指示两地

的成矿岩体均属于 I 型花岗岩。因此,虽然竹溪岭岩体具有富铝特征,但通过黑云母地球化学显示其为弱过铝质 I 型花岗岩,并非 S 型花岗岩,与全岩地球化学结果相符。另外竹溪岭岩体岩相学观察未见白云母、石榴石等 S 型花岗岩特有的矿物,这也与地球化学分析结果相一致。

研究认为黑云母可以反映岩浆源区性质(周作侠,1986)。 $\text{FeO}^T/(\text{MgO} + \text{FeO}^T) - \text{MgO}$ 判别图解显示(图 8b),武山岩体黑云母更加富 MgO,具有壳幔混合成因的特点,源区存在地幔物质加入,而竹溪岭岩体的源区以壳源物质为主体,这与前人通过全岩地球化学及 Sr-Nd-Hf 同位素示踪的结果相符(蒋少涌等,2008;陈雪霏等,2013;Xu *et al.*, 2014)。另外黑云母微量元素数据显示,武山黑云母相对富集 V、Ti、Cr、Ni 等相容元素,而竹溪岭黑云母明显富集 Li、Nb、Sn、Sc、Ta 等不相容元素,这也符合武山岩浆源区存在幔源组分加入而竹溪岭岩浆主要以壳源为主的源区特征。

对比黑云母和全岩分析结果可知,黑云母反映出的全岩铝饱和指数、L/S 型花岗岩以及岩浆源区性质等均与全岩数据结果一致,说明黑云母成分特征可作为反映岩浆岩岩石成因的良好指示。

5.2 岩浆成矿的指示

5.2.1 岩浆氧逸度

研究显示黑云母的成分可以指示其母岩浆的氧逸度条件(Wones and Eugster, 1965; Zhang *et al.*, 2016)。Wones and Eugster(1965)研究表明在岩浆冷却结晶过程中,黑云母的结晶会因岩浆氧逸度的不同而产生向富铁端员或者富镁端员倾斜的趋势,黑云母 X_{Fe} 值主要受岩浆和热液流体的 $\log f_{\text{O}_2}$ 控制,两者呈负相关,因为氧逸度增加, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值变大,导致更少的 Fe^{2+} 与 Mg^{2+} 竞争进入黑云母晶体结构位置而造成 X_{Fe} 值降低。因此,随着氧逸度增加,黑云母的 X_{Fe} 值降低, X_{Mg} 值增加,不受全岩的 Fe/Mg 值影响(Anderson *et al.*, 2008)。

利用黑云母化学成分进行氧逸度计算或评估的方法主要分为 2 类:一类是基于黑云母中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的相对含量的估算,以 Wones 和 Eugster(1965)提出的 $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Mg}$ 氧逸度图解最具代表性;另一类是基于黑云母中 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 值的估算,以 Anderson 等(2008)的 $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 图解为代表。 $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 图解显示(图 9a),WS-

I 组、WS-II 组及 ZXL 组黑云母均落在 HM 界限附近,表明两地成矿岩体都形成于中高氧逸度环境下。相对而言,武山黑云母的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值为 0.73 ~ 1.05,明显高于竹溪岭(0.53 ~ 0.69),说明武山成矿岩体的氧逸度较竹溪岭岩体高。另外,ZXL 组黑云母 X_{Fe} 值(0.51 ~ 0.56)显著高于武山样品(0.24 ~ 0.38),同样指示武山岩体具有更高的氧逸度。 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}) - \text{Al}^{\text{IV}}$ 图解中(图 9b),竹溪岭样品落在高 f_{O_2} 与中 f_{O_2} 界限处,显示竹溪岭成矿岩体形成在中高氧逸度环境,而武山黑云母均落在高 f_{O_2} 区域,说明武山成矿岩体形成于高氧逸度环境。全岩 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值常用于岩浆氧逸度指示,全岩的 $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}) - \text{FeO}^*$ 氧化分类图指示,武山成矿岩体落在强氧化区,而竹溪岭成矿岩体主要落在中等氧化-强氧化之间(图 9c)。对比发现,黑云母反映的氧化还原状态与全岩地球化学指示的结果高度吻合。

氧逸度对决定岩浆体系的成矿属性至关重要,成矿元素对氧逸度的依赖性从高到低为: Au、Cu、Mo、W、Sn,与 Cu-Au-Mo 成矿相关的花岗岩常形成于氧化性岩浆,而与 W 矿相关的花岗岩既可形成于氧化性岩浆也可形成于还原性岩浆,与 Sn 成矿相关的花岗岩通常是还原性的(Blevin and Chappell, 1992)。氧逸度不仅能控制 W、Mo 在镁铁质矿物与熔体之间的分配行为,而且会影响这些金属元素从岩浆体系出溶进入成矿流体的能力。具有高的 W/Mo 值的成矿体系是相对还原的,而具有低的 W/Mo 值的成矿体系是相对氧化的(Candela and Bouton, 1990)。综上,黑云母成分分析指示武山铜矿的岩浆岩具有高的氧逸度,而竹溪岭岩浆岩氧逸度相对低,这与前人研究长江中下游成矿带斑岩-矽卡岩型铜矿的成矿岩浆岩是氧化性而皖南地区富钨岩浆岩具有相对低的氧逸度一致(Zhang *et al.*, 2017)。

5.2.2 岩浆挥发分

黑云母中 F 和 Cl 的含量可以反映与之相关的岩浆和流体的卤素的逸度(Boomeri *et al.*, 2010; Rasmussen and Mortensen, 2013; Zhang *et al.*, 2016)。硅酸盐熔体中的卤素强烈影响岩浆及岩浆热液体系的演化,F 和 Cl 含量对岩浆体系成矿至关重要:① 岩浆中的挥发组分的活动性和含量增加,将对熔体、矿物、离子的行为产生强烈的影响,主要表现为降低岩浆的固相线温度以及解聚相关熔体并使其释放高价离子。这些效应会增加某些金属元素

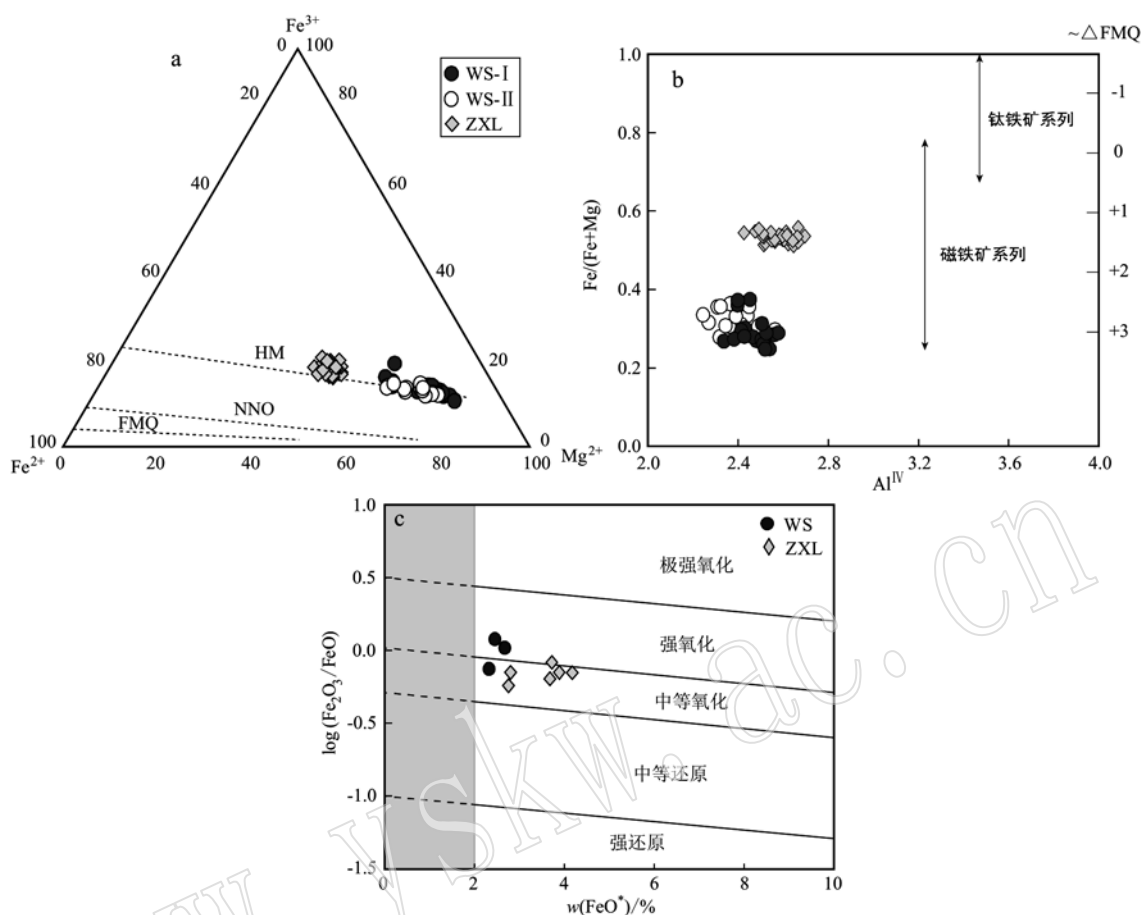


图 9 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿氧逸度图解

Fig. 9 The diagrams of oxygen fugacity for Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits

a—黑云母 $Fe^{3+}-Fe^{2+}-Mg^{2+}$ 氧逸度图解 (据 Wones and Eugster, 1965), 其中 FMQ 代表石英-铁橄榄石-磁铁矿缓冲对, NNO 代表 Ni-NiO 缓冲对, HM 代表赤铁矿-磁铁矿缓冲对, Fe^{3+} 计算根据林文蔚(1994); b—黑云母 $Fe/(Fe+Mg)-Al^{IV}$ 图解, 据 Anderson 等(2008); c—全岩 $\log(Fe_2O_3/FeO)-FeO^*$ 图解

a— $Fe^{3+}-Fe^{2+}-Mg^{2+}$ diagram of biotite illustrating oxygen fugacity (after Wones and Eugster, 1965), FMQ: fayalite-magnetite-quartz buffer; NNO: nickel-nickel oxide buffer; HM: hematite-magnetite buffer, Fe^{3+} calculated after Lin Wenwei (1994); b— $Fe/(Fe+Mg)-Al^{IV}$ diagram of biotite (after Anderson *et al.*, 2008); c— $\log(Fe_2O_3/FeO)-FeO^*$ diagram of whole rock

的活动性,并使某些金属元素进入流体相中。② 很多的挥发组分扮演着中性或低价电荷配体的角色,如 NH_3 、 H_2O 、 Cl^- 、 OH^- 和 HS^- 。这些配体与金属阳离子结合形成可溶性络合物,当金属元素在岩浆中表现出不相容的性质时,金属络合物的形成使得金属元素分离并聚集进入流体相或者蒸汽溶液中,最终从熔体中出溶。出溶的岩浆流体从岩浆中萃取 Cu、Zn、Au、Mo 和 W 等金属元素的能力可能主要受控于这些配体。

根据 Munoz(1992)的公式和黑云母与热液流体之间 F-Cl-OH 的修正的配分系数(Zhu and Sverjensky, 1991),本文计算了与黑云母相平衡的熔/流体

的 $\log(f_{H_2O}/f_{HF})$ 、 $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})$ 和 $\log(f_{HF}/f_{HCl})$ 的逸度比值。

$$\begin{aligned} \log(f_{H_2O}/f_{HF})_{fluid} &= 1000/T(2.37 + 1.1 X_{phl}) + \\ & 0.43 - \log(X_F/X_{OH})_{biotite} \\ \log(f_{H_2O}/f_{HCl})_{fluid} &= 1000/T(1.15 - 0.55 X_{phl}) + \\ & 0.68 - \log(X_{Cl}/X_{OH})_{biotite} \\ \log(f_{HF}/f_{HCl})_{fluid} &= 1000/T(1.22 + 1.65 X_{phl}) + \\ & 0.25 + \log(X_F/X_{Cl})_{biotite} \end{aligned} \quad (1)$$

其中 X_{phl} 是黑云母八面体位置上 Mg 的摩尔分数, X_F 、 X_{Cl} 和 X_{OH} 分别是黑云母羟基位上的 F、Cl、OH 的摩尔分数, T 是卤素交换反应的温度(单位 K)。前人研究使用锆石的 Ti 温度计数据用于 T 计算

(Zhang *et al.*, 2016),但考虑到该公式的 T 代表与黑云母相平衡的温度,本文采用 Wu 和 Chen(2015)的黑云母 Ti 温度计计算平衡温度:

$$\ln[t(^{\circ}\text{C})] = 6.313 + 0.224 \ln X_{\text{Ti}} - 0.288 \ln X_{\text{Fe}} - 0.449 \ln X_{\text{Mg}} + 0.15 p(\text{GPa}) \quad (2)$$

$$p(\text{GPa}) = (3.03 {}^{\text{T}}\text{Al} - 6.53 \pm 0.33)/10 \quad (3)$$

公式(2)中 $X_j = j/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ti})$,该公式假设黑云母中 Fe^{2+} 占全铁成分的 11.6%,温度的计算误差在 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 。公式(3)中 ${}^{\text{T}}\text{Al}$ 是黑云母中以 22 个氧原子为基准计算到的 Al 阳离子数总数。根据计算,武山 WS-I 组与黑云母结晶相平衡的岩体平均温度为 622°C ,平均压力为 91 MPa,WS-II 组的平均温度为 592°C ,平均压力为 71 MPa。竹溪岭黑云母平均温度为 612°C ,平均压力为 124 MPa(表 1)。

基于上述数据计算的挥发分逸度数据显示,武山 WS-I 组与黑云母相平衡熔/流体的 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$ 、 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ 、 $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}})$ 范围分别为 4.52 ~ 5.27、3.30 ~ 3.70、-1.94 ~ -0.86,其均值分别为

4.89、3.54、-1.35 而 WS-II 组的范围分别为 4.78 ~ 5.50、3.39 ~ 3.71、-1.96 ~ -1.10,其均值分别为 5.06、3.55、-1.51,两组数据很接近。相比于武山样品,竹溪岭样品具有更低的 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$ 值(4.38 ~ 5.85,均值 4.72),更高的 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$ 值(3.71 ~ 4.85,均值为 4.06)和 $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}})$ 值(-1.77 ~ 0.33,均值为 -0.66)(图 10a、10b),总体上武山和竹溪岭样品的 $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}})$ 值均为负值,说明岩浆中 HCl 逸度高于 HF,但是武山样品相对竹溪岭 $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}})$ 值更负,暗示其比竹溪岭岩浆更加富 Cl。竹溪岭样品较高的 $f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}}$ 值和低的 $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}}$ 值可能反映其岩浆是相对富 HF,可能对应于更高的演化程度。岩浆体系演化过程中,当发生脱气或流体出溶,Cl 元素强烈倾向于分配进入流体相,而 F 元素表现出相反的配分行为,即 F 更倾向进入岩浆中的矿物相而非流体(Coulson *et al.*, 2001),因此岩浆 HF/HCl 值和 F/H₂O 值通常随着演化程度增加而增高(Yang and Lentz, 2005)。

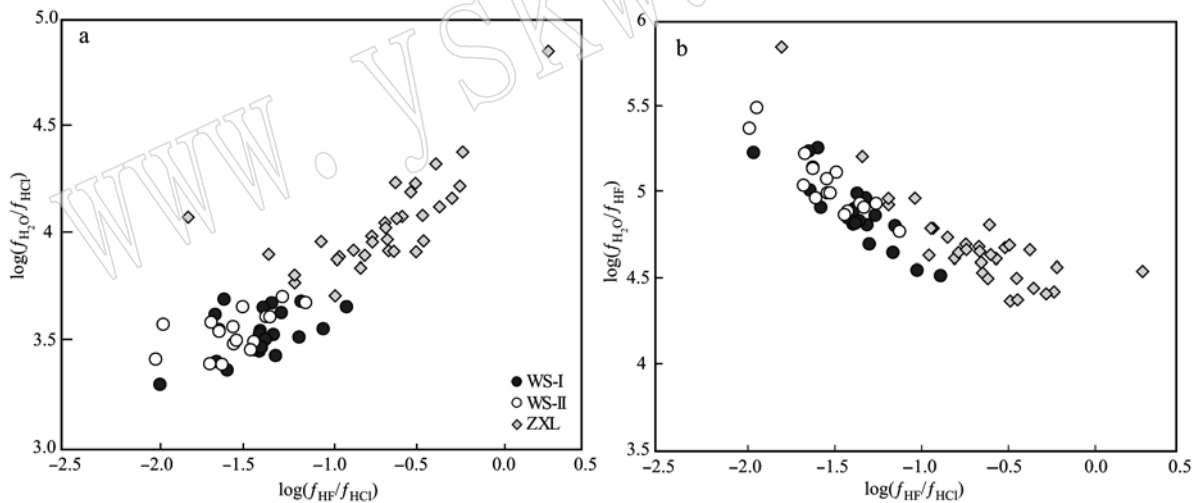


图 10 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿与黑云母平衡的熔/流体挥发组分图解

Fig. 10 Volatile compositions of melt/fluid in equilibrium with biotite from Wushan Cu and Zhuxiling W-Mo deposits

前文指出,竹溪岭黑云母 $\text{IV}(\text{F})$ 值低于武山,表明竹溪岭黑云母相对武山更加富集 F,而武山黑云母 $\text{IV}(\text{Cl})$ 低于竹溪岭,且其 $\log(\text{Cl}/\text{OH})$ 更高(图 6b, 6c),表明武山黑云母相对更富 Cl。富 Cl 岩浆体系对形成 Cu(Pb-Zn)矿床非常关键,因为 Cl 是高度不相容元素,在板片脱水过程中会优先进入流体相,富 Cl 流体对亲铜元素的迁移具有重要作用,岩浆流体中亲铜元素的含量随着 Cl 含量增加显著提升(Bai and Groos, 1999; Archibald *et al.*, 2002)。尽管 F、

Cl 能否通过形成 W-F 络合物和 W-Cl 络合物协助 W 的运移,或者能否促进富 W 流体相的出溶等问题还存在争议,但富 F 岩浆促进 W、Sn 和其他高场强元素在熔体中的富集(Wood and Samson, 2000)。与典型斑岩型 Cu 矿、Sn-W-Be 矿和斑岩型 Mo 矿的黑云母数据(Munoz, 1984)比对显示(图 11),竹溪岭矿区黑云母明显富集 F 的特征,与 Sn-W-Be 矿床相吻合,而武山黑云母则显示 Cl 富集的特征,其 $\text{IV}(\text{F})$ 、 $\text{IV}(\text{Cl})$ 和 $\text{IV}(\text{F}/\text{Cl})$ 值与世界上的斑岩型铜矿床的特

征[IV(F):1.1~3.0, IV(Cl):5.0~2.7, IV(F/Cl):4.60~7.0](Selby and Nesbitt, 2000; Boomeri *et al.*, 2010)相一致。

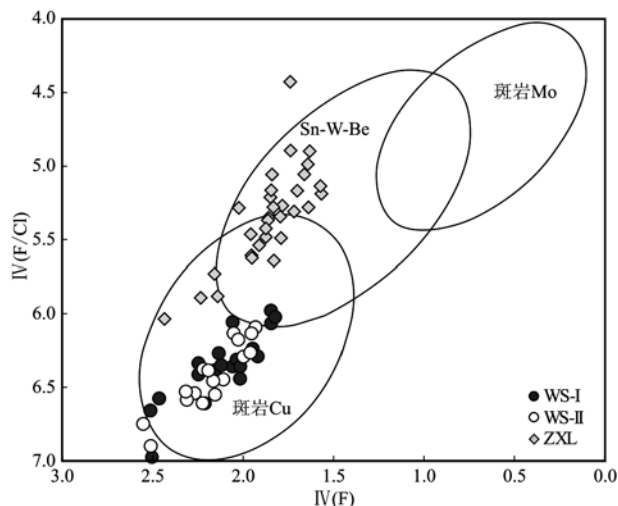


图 11 黑云母IV(F/HCl)-IV(F)图解(其中与斑岩Cu矿、Sn-W-Be、斑岩Mo矿相关的黑云母组成引自Munoz, 1984)

Fig. 11 IV(F/HCl)-IV(F) diagram (the composition of biotite related to the typical porphyry Cu, Sn-W-Be and porphyry Mo deposits are from Munoz, 1984)

综上,武山铜矿与黑云母相平衡的岩浆体系或流体是富Cl、高氧逸度的,有利于Cu的富集及运移,形成Cu矿;竹溪岭的岩浆体系或流体是高F、低氧逸度的,演化程度更高,有利于W、Mo等元素的富集和迁移并形成相关的多金属W(Mo)矿床。

6 结论

(1) 武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿花岗闪长斑岩中黑云母属原生镁质黑云母,显示富镁贫铁特征,武山样品较竹溪岭的黑云母更富镁。竹溪岭钨(钼)矿床的黑云母相对富集不相容元素Li、Nb、Ta、Sn等,而武山铜矿的黑云母富集Ni、Ti、V等相容元素。

(2) 对比黑云母和全岩分析结果可知,黑云母反映出的全岩铝饱和指数、I/S型花岗岩、氧逸度、挥发分特征以及岩浆源区等均与全岩数据结果一致,说明黑云母成分特征可作为反映岩浆岩性质的良好指示。

(3) 通过黑云母成分获得了岩浆岩体系的挥发分特征(卤族元素逸度以水含量等)、氧逸度等关键信息,结合武山铜矿和竹溪岭钨(钼)矿的成岩及成

矿地质背景,包括矿床地质特征、矿床成因、成岩成矿动力学背景等方面的信息,初步建立了成岩体系与成矿体系的联系:武山铜矿与黑云母相平衡的岩浆体系或流体是高Cl、高氧逸度的,有利于Cu的富集及运移,形成Cu矿;竹溪岭岩浆体系或流体是高F、低氧逸度的,演化程度更高,有利于W、Mo等元素的富集和迁移并形成W(Mo)矿床。

References

- Abdel-Rahman A F M. 1994. Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline, and peraluminous magmas[J]. *Journal of Petrology*, 35(2): 525 ~ 541.
- Abdel-Rahman A F M. 1996. Discussion on the comment on nature of biotites in alkaline, calc-alkaline and peraluminous magmas[J]. *Journal of Petrology*, 37(5): 1 031 ~ 1 035.
- Anderson J L, Barth A P, Wooden J L, *et al.* 2008. Thermometers and thermobarometers in granitic systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1): 121 ~ 142.
- Archibald S M, Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2002. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1 611 ~ 1 619.
- Bai T B and Groos A F K. 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7~8): 1 117 ~ 1 131.
- Blevin P L and Chappell B W. 1992. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of Eastern Australia[J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83(1~2): 305 ~ 316.
- Boomeri M, Nakashima K and Lentz D R. 2010. The Sarcheshmeh porphyry copper Deposit, Kerman, Iran: A mineralogical analysis of the igneous rocks and alteration zones including halogen element systematics related to Cu mineralization processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 38(4): 367 ~ 381.
- Candela P A and Bouton S L. 1990. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite[J]. *Economic Geology*, 85(3): 633 ~ 640.
- Chappell B W. 1999. Aluminium saturation in I- and S-type granites and the characterization of fractionated haplogranites[J]. *Lithos*, 46(3): 535 ~ 551.

- Chen Xuefei, Wang Yinggeng, Sun Weidong, *et al.* 2013. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and genesis of granites in Zhuxiling Area, Ningguo County, Southern Anhui Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(11): 1 662 ~ 1 678(in Chinese with English abstract).
- Chen Ziwei, Yu Xinqi, Zhou Xiang, *et al.* 2013. Rock-forming and ore-forming characteristics of the Lidongkeng prophyritic granodiorite in Xiuning county, Southern Anhui Province[J]. *Geol. China*, 40(6): 1 762 ~ 1 776(in Chinese).
- Coulson I M, Dipple G M and Raudsepp M. 2001. Evolution of Hf and HCl scivity in magmatic volatiles of the gold-mineralized Emerald Lake Pluton, Yukon Territory, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 36: 594 ~ 606.
- Ding Ning. 2012. Metallogenic Regularity of Tungsten Deposits in Anhui Province[D]. Hefei University of Technology, 1 ~ 154(in Chinese with English abstract).
- Duan X X, Chen B, Sun K K, *et al.* 2019. Accessory mineral chemistry as a monitor of petrogenetic and metallogenetic processes: A comparative study of zircon and apatite from Wushan Cu- and Zhuxiling W(Mo)-mineralization-related granitoids[J]. *Ore Geology Review*, 111: 102940.
- Fan Yu, Zhou Taofa, Yuan Feng, *et al.* 2008. LA-ICP MS zircon U-Pb ages of the A-type granites in the Lu-Zong (Lujiang-Zongyang) area and their geological significances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24: 1 715 ~ 1 724(in Chinese with English abstract).
- Fleet M E. 2003. Rock-Forming Minerals (Volume 3a: Micas, Second Ed.) [M]. The Geological Society of London, 325 ~ 585.
- Forster M D. 1980. Interpretation of the composition of trioctahedral micas [J]. U. S. Geological Survey Professional Paper, 354: 11 ~ 49.
- Huang Ma. 2017. Metallogenetic Ages and Geochemical Characteristics of Zhuxiling W-Ag polymetallic Deposit in Ningguo City, Southern Anhui Province[D]. Hefei University of Technology, 1 ~ 64(in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Li Liang, Zhu Bi, *et al.* 2008. Geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic compositions of granodiorite from the Wushan copper deposit, Jiangxi Province and their implications for petrogenesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1 679 ~ 1 690(in Chinese with English abstract).
- Kong Fanbin, Jiang Shaoyong, Xu Yaoming, *et al.* 2012. Submarine jet and magmatic hydrothermal superimposition mineralization in Wushan copper deposit, Jiangxi: Ore-control geological conditions, ore structure and geochemical constraints of deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3 929 ~ 3 937(in Chinese with English abstract).
- Li Jinwen, Li Xuhui, Pei Rongfu, *et al.* 2007. Re-Os isotopic age of molybdenite in the Southern ore belt of Wushan copper mine, Jiangxi Province and its geological significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(6): 801 ~ 807(in Chinese with English abstract).
- Li Shuang, Yang Xiaoyong and Sun Weidong. 2012. Ages and zircon Hf isotope geochemistry of the Dengjiawu Mo deposit in Shexian, South Anhui Province[J]. *Acta Petrol. Sin.*, 28(12): 3 980 ~ 3 992(in Chinese).
- Li X H, Li W X, Wang X C, *et al.* 2010. SIMS U-Pb zircon geochronology of porphyry Cu-Au-(Mo) deposits in the Yangtze river metallogenic belt, eastern China: magmatic response to early Cretaceous lithospheric extension[J]. *Lithos*, 119 (3 ~ 4): 427 ~ 438.
- Lin Wenwei and Peng Lijun. 1994. Estimation of Fe^{3+} , Fe^{2+} in amphibole and biotite from electron probe analysis data[J]. *Journal of Changchun Institute of Geology*, 24(2): 155 ~ 162(in Chinese with English abstract).
- Munoz J L. 1984. F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits[J]. *Mineral Geochemical Review*, 13: 469 ~ 493.
- Munoz J.L. 1992. Calculation of Hf and HCl fugacities from biotite compositions: Revised equations[J]. *Geological Society of America Abstract with Program*, 24: 221.
- Nacht H, Ibhi A, Abia E H, *et al.* 2005. Discrimination between primary magmatic biotites, Reequilibrated biotites and neoformed biotites [J]. *Compts Rendus Geoscience*, 337(16): 1 415 ~ 1 420.
- Rasmussen K L and Mortensen J K. 2013. Magmatic petrogenesis and the evolution of (F:Cl:OH) fluid composition in Barren and tungsten skarn-associated plutons using apatite and biotite compositions: case studies from the Northern Canadian Cordillera [J]. *Ore Geology Reviews*, 50: 118 ~ 142.
- Rene M, Holtz F, Luo C, *et al.* 2008. Biotite stability in peraluminous granitic melts: Compositional dependence and application to the generation of two-mica granites in the South Bohemian Batholith(Bohemian Massif, Czech Republic)[J]. *Lithos*, 102(3 ~ 4): 538 ~ 553.
- Rieder M, Cavazzini G, D'yakonov Y S, *et al.* 1998. Nomenclature of the micas[J]. *The Canadian Mineralogist*, 36: 41 ~ 48.
- 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(1 ~ 2): 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(2): 455 ~ 470.

- Stussi J M and Cuney M. 1996. Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline and peraluminous magmas by Abdel-Fattah M. Abdel-Rahman: A comment[J]. *Journal of Petrology*, 37(5): 1 025 ~ 1 029.
- Sun Weidong, Huang Ruifang, Li He, *et al.* 2015. Porphyry deposits and oxidized magmas[J]. *Ore Geology Review*, 65: 97 ~ 131.
- Wang Q, Wyman D A, Xu J F, *et al.* 2006. Petrogenesis of Cretaceous adakitic and shoshonitic igneous rocks in the Luzong area, Anhui Province(eastern China): Implications for geodynamics and Cu-Au mineralization[J]. *Lithos*, 89: 424 ~ 446.
- Wang Xiaolong, Zeng Jiannian, Ma Changqian, *et al.* 2014. Zircon U-Pb dating of Yanshanian intrusive rocks in Ningzhen District, Jiangsu: The chronology evidence for a new stage of petrogenesis and metallogeny in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(6): 289 ~ 301 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yangyang, Alfons Van Den Kerkhof A, Xiao Yilin, *et al.* 2017. Geochemistry and fluid inclusions of scheelite-mineralized granodiorite porphyries from Southern Anhui Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 988 ~ 1 005.
- Whalen J B and Chappell B W. 1988. Opaque mineralogy and mafic mineral chemistry of I- and S-type granites of the Lachlan Fold Belt, Southeast Australia[J]. *American Mineralogist*, 73(3): 281 ~ 296.
- Wones D R and Eugster H P. 1965. Stability of biotite: experiment, theory, and application[J]. *American Mineralogist*, 50: 1 228 ~ 1 272.
- Wood S A and Samson I M. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, Ph, and NaCl[J]. *Economic Geology*, 95(1): 143 ~ 182.
- Wu Chunming and Chen Hongxu. 2015. Revised Ti-in-biotite geothermometer for ilmenite or rutile-bearing crustal metapelites[J]. *Earth Science*, 60(1): 116 ~ 121.
- Wu Rongxin, Zheng Yongfei, Wu Yuanbao, *et al.* 2006. Reworking of juvenile crust: element and isotope evidence from Neoproterozoic granodiorite in South China[J]. *Precambrian Research*, 146: 179 ~ 212.
- Xie G Q, Mao J W and Zhao H J. 2011. Zircon U-Pb geochronological and Hf isotopic constraints on petrogenesis of Late Mesozoic intrusions in the southeast Hubei Province, Middle-Lower Yangtze River belt (MLYRB), East China[J]. *Lithos*, 125: 693 ~ 710.
- Xu Keqin and Tu Guangzhi. 1986. Granite Geology and Metallogenic Relationship[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1 ~ 645 (in Chinese).
- Xu Yaoming, Jiang Shaoyong, Zhu Zhiyong, *et al.* 2014. Petrogenesis of Late Mesozoic granitoids and coeval mafic rocks from the Jiurui District in the Middle-Lower Yangtze metallogenic belt of Eastern China: geochemical and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic evidence[J]. *Lithos*, 190 ~ 191(2): 467 ~ 484.
- Xu Yaoming, Jiang Shaoyong, Zhu Zhiyong, *et al.* 2015. Mineral chemistry and H-O-S-Pb isotopic compositions of skarn type copper deposits in the Jiurui District of the Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt, Eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 69: 88 ~ 103.
- Yang Shuiyuan, Jiang Shaoyong, Li Liang, *et al.* 2011. Late Mesozoic magmatism of the Jiurui mineralization district in the Middle-Lower Yangtze River metallogenic belt, Eastern China: Precise U-Pb ages and geodynamic implications[J]. *Gondwana Research*, 20(4): 831 ~ 843.
- Yang X M and Lentz D R. 2005. Chemical composition of rock-forming minerals in gold-related granitoid intrusions, southwestern New Brunswick, Canada: Implications for crystallization conditions, volatile exsolution, and fluorine-chlorine activity[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 150: 287 ~ 305.
- Zhang Dayu, Zhou Taofa, Yuan Feng, *et al.* 2017. Petrogenesis and W-Mo fertility indicators of the Gaojiabang "Satellite" granodiorite porphyry in Southern Anhui Province, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 550 ~ 564.
- Zhang Wei, Lentz D R, Thorne K G, *et al.* 2016. Geochemical characteristics of biotite from felsic intrusive rocks around the Sisson Brook W-Mo-Cu deposit, West Central New Brunswick: An indicator of halogen and oxygen fugacity of magmatic systems [J]. *Ore Geology Reviews*, 77: 82 ~ 96.
- Zhou Taofa, Fan Yu and Yuan Feng. 2008. Advances in diagenesis and mineralization of the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1 665 ~ 1 678 (in Chinese with English abstract).
- Zhou T F, Fan Y, Yuan F, *et al.* 2008. Geochronology of the volcanic rocks in the Lu-Zong (Lujiang-Zongyang) basin and its significance [J]. *Science in China, Series D-Earth Science*, 51: 1 470 ~ 1 482.
- Zhou T F, Fan Y, Yuan F, *et al.* 2011. Geochronology and significance of volcanic rocks in the Ning-Wu Basin of China[J]. *Science in China, Series D-Earth Science*, 54: 1 ~ 12.
- Zhou Xiang, Yu Xinqi, Wang De'en, *et al.* 2011. Characteristics and geochronology of the W, Mo-bearing granodiorite porphyry in Dongyuan, southern Anhui[J]. *Geoscience*, 25: 201 ~ 210 (in Chinese).
- Zhou Zuoxia. 1986. Discussion on the genesis of the Fengshan cave rock mass in Hubei[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2(1): 61 ~ 72 (in Chinese).

nese with English abstract).

Zhu C and Sverjensky D A. 1991. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7): 1 837 ~ 1 858.

附中文参考文献

- 陈雪霏, 汪应庚, 孙卫东, 等. 2013. 皖南宁国竹溪岭地区花岗岩锆石 U-Pb 年代学及地球化学及其成因研究[J]. *地质学报*, 87(11): 1 662 ~ 1 678.
- 陈子微, 余心起, 周翔, 等. 2013. 皖南休宁县里东坑似斑状花岗岩闪长岩成岩成矿特征分析[J]. *中国地质*, 40(6): 1 762 ~ 1 776.
- 丁宁. 2012. 安徽省钨矿成矿规律[D]. 安徽: 合肥工业大学, 1 ~ 155.
- 范裕, 周涛发, 袁峰, 等. 2008. 安徽庐江-枞阳地区 A 型花岗岩的 LA-ICP-MS 定年及其地质意义[J]. *岩石学报*, 24(8): 1 715 ~ 1 724.
- 黄马. 2017. 皖南宁国竹溪岭钨银矿床赋矿岩体地球化学特征及成岩成矿年代学研究[D]. 安徽: 合肥工业大学, 1 ~ 64.
- 蒋少涌, 李亮, 朱碧, 等. 2008. 江西武山铜矿区花岗岩长斑岩的地球化学和 Sr-Nd-Hf 同位素组成及成因探讨[J]. *岩石学报*, 24(8): 1 679 ~ 1 690.
- 孔凡斌, 蒋少涌, 徐耀明, 等. 2012. 江西武山铜矿床海底喷流与岩浆热液叠加成矿作用: 控矿地质条件、矿石结构构造与矿床地球化学制约[J]. *岩石学报*, 28(12): 3 929 ~ 3 937.
- 李进文, 李旭辉, 裴荣富, 等. 2007. 江西武山铜矿南矿带辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其地质意义[J]. *地质学报*, 81(6): 801 ~ 807.
- 李双, 杨晓勇, 孙卫东. 2012. 皖南歙县邓家坞(钼)矿床年代学及 Hf 同位素地球化学研究[J]. *岩石学报*, 28(12): 3 980 ~ 3 992.
- 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.
- 王小龙, 曾键年, 马昌前, 等. 2014. 宁镇地区燕山期侵入岩锆石 U-Pb 定年: 长江中下游新一期成岩成矿作用的年代学证据[J]. *地质前缘*, 21(6): 289 ~ 301.
- 徐克勤, 涂光炽. 1986. 花岗岩地质和成矿关系[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1 ~ 645.
- 周涛发, 范裕, 袁峰. 2008. 长江中下游成矿带成岩成矿作用研究进展[J]. *岩石学报*, 24(8): 1 665 ~ 1 678.
- 周翔, 余心起, 王德恩, 等. 2011. 皖南东源含 W、Mo 花岗岩长斑岩及成矿年代学研究[J]. *现代地质*, 25(2): 201 ~ 210.
- 周作伙. 1986. 湖北丰山洞岩体成因探讨[J]. *岩石学报*, 2(1): 61 ~ 72.