

滇西北红牛-红山铜矿床复式岩体黑云母特征及成岩成矿指示意义*

周杰虎¹, 刘学龙^{1**}, 周云满², 赵成峰², 陶兴雄^{1,2}, 魏志毅², 李守奎^{1,3}, 曹振梁¹,
李方兰¹, 陆波德¹, 刘雪¹

(1 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南昆明 650093; 2 云南黄金矿业集团股份有限公司, 云南昆明 650299;
3 保山学院工程技术学院, 云南保山 678000)

摘要 滇西北红牛-红山斑岩-矽卡岩型大型铜矿床位于格咱铜多金属矿集区中部, 其成矿作用与晚白垩世花岗岩质岩浆活动存在密切联系, 矿区内发育燕山晚期花岗斑岩-石英二长斑岩复式岩体, 矿体主要产于斑岩体以及与斑岩有关的矽卡岩中。铜钼矿化在空间上的分布具有明显的差异性, 深部揭露的花岗斑岩发育弱黄铜矿化、辉钼矿化, 而石英二长斑岩中发育较强的铜钼矿化, 局部出现全岩矿化的特点, 总体表现出浅部、接触带矿化程度高, 向深部逐渐降低的趋势, 导致这种差异的原因尚未明确。在详细的岩相学观察基础上, 文章对复式岩体中的黑云母开展了 EMPA 及 LA-ICP-MS 原位微区分析, 旨在查明矿区花岗斑岩-石英二长斑岩复式岩体形成时的物理化学条件以及导致二者含矿差异性的制约因素。结果表明, 2 种类型黑云母具有低 Al, 高 Mg、Ti 的特征, 均属于镁质黑云母; 黑云母成分显示红牛-红山燕山晚期复式岩体为具壳幔混源特征的 I 型花岗岩, 属于高温、浅成-超浅成相、高氧逸度岩体。花岗斑岩结晶温度为 737~751°C, 压力为 46~72 MPa, 对应深度 1.74~2.73 km, 平均为 2.17 km; 石英二长斑岩结晶温度为 722~754°C, 压力为 37~58 MPa, 对应深度 1.42~2.20 km, 平均为 1.91 km, 氧逸度略高于花岗斑岩。花岗斑岩中黑云母的 IV (F) 值为 0.91~1.06, IV (Cl) 值为 -4.67~-4.48, 石英二长斑岩中黑云母 IV (F) 值为 0.56~0.77, IV (Cl) 值为 -5.16~-4.81, 与花岗斑岩共存的热液流体 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluid}}$ 值为 1.31~1.47, 与石英二长斑岩共存的热液流体 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluid}}$ 值为 0.96~1.17, 表明该复式岩体 2 种岩性均显示高 F、Cl 特征, 石英二长斑岩流体中更富含 HCl 和 HF。这些特征表明红牛-红山燕山晚期复式岩体具有同时发生 Cu、Mo 矿化的潜力, 并且 Cu、Mo 元素更趋向于在石英二长斑岩中富集。较高的氧逸度和卤素含量可能是导致石英二长斑岩和花岗斑岩含矿差异性的主要原因。

关键词 黑云母; 元素地球化学; 结晶温度; 成岩成矿作用; 红牛-红山铜矿; 西南三江

中图分类号: P618.41; P618.65

文献标志码: A

Geochemical characteristics of biotite from composite pluton and its implications for diagenesis and mineralization in Hongniu-Hongshan copper deposit, northwestern Yunnan

ZHOU JieHu¹, LIU XueLong¹, ZHOU YunMan², ZHAO ChengFeng², TAO XingXiong^{1,2}, WEI ZhiYi²,
LI ShouKui^{1,3}, CAO ZhenLiang¹, LI FangLan¹, LU BoDe¹ and LIU Xue¹

(1 Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;
2 Yunnan Gold and Mining Group Co., Ltd., Kunming 650299, Yunnan, China; 3 Faculty of Engineering Technology,
Baoshan University, Baoshan 678000, Yunnan, China)

* 本文得到云南黄金集团校企合作项目(编号:KKF0202121292)、国家自然科学基金项目(编号:42362010)、云南省高层次科技人才及创新团队选拔专项(编号:202305AT350004-4)和云南省三江成矿系统与评价顶尖团队培育项目(编号:202305AS350015)联合资助

第一作者简介 周杰虎,男,1998年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: 1198082056@qq.com

** 通讯作者 刘学龙,男,1983年生,博士,教授,主要从事云南三江区域地质与成矿作用研究。Email: xuelongliu@foxmail.com

收稿日期 2023-06-13; 改回日期 2024-01-24。赵海杰编辑。

Abstract

The Hongniu-Hongshan porphyry-skarn large-scale copper deposit in northwestern Yunnan is located in the central part of the Gezan copper polymetallic ore concentration area. The mineralization of this deposit is closely related to the Late Cretaceous granitic magmatic activity, and the Late Yanshanian granite porphyry-quartz monzonitic porphyry composite pluton is developed in the area. The ore bodies are mainly disseminated and veinlet in the porphyry and porphyry-related skarn. The spatial distribution of copper-molybdenum mineralization is obviously different. In the deep part, granite porphyry with weak chalcopyrite and molybdenite mineralization is exposed, while strong copper-molybdenum mineralization is developed in the shallow quartz monzonite porphyry. The characteristics of whole rock mineralization are generally characterized by high degree of mineralization in the shallow and contact zone, and gradually decreasing to the deep. The reasons for this difference are not yet clear. On the basis of detailed petrographic observation, Electron Microprobe Analysis (EMPA) and Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) techniques were used to investigate the major and minor element compositions of biotite in the composite rock mass, so as to identify the physicochemical conditions of the granite porphyry-quartz monzonitic porphyry composite pluton in this area and the restrictive factors leading to the difference of ore-bearing between the two rocks. The results show that the two types of biotite have the characteristics of low Al, high Mg and Ti, and both belong to magnesian biotite. The biotite composition shows that the Hongniu-Hongshan Late Yanshanian composite rock mass is an I-type granite with crust-mantle mixed source characteristics, which belongs to high temperature, shallow-ultrashallow phase and high oxygen fugacity rock mass. The crystallization temperature of granite porphyry is 737~751°C, the pressure is 46~72 MPa, corresponding to the depth of 1.74~2.73 km, with an average of 2.17 km. The crystallization temperature of quartz monzonite porphyry is 722~754°C, the pressure is 37~58 MPa, and corresponding to the depth of 1.42~2.20 km, with an average of 1.91 km, the oxygen fugacity is slightly higher than that of granite porphyry. The IV (F) values of biotite in granite porphyry are 0.91~1.06, and the IV (Cl) values are -4.67~-4.48. The IV (F) values of biotite in quartz monzonite porphyry are 0.56~0.77, and the IV (Cl) values are -5.16~-4.81. The $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$ fluid values of hydrothermal fluid coexisting with granite porphyry are 1.31~1.47, and the $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$ fluid values of hydrothermal fluid coexisting with quartz monzonite porphyry are 0.96~1.17. It shows that the two lithologies of the complex rock mass show high fluorine and chlorine characteristics, and the fluid of quartz monzonite porphyry is more rich in HCl and HF. These characteristics indicate that the Hongniu-Hongshan Late Yanshanian composite pluton has the potential for simultaneous copper and molybdenum mineralization. Moreover, copper and molybdenum elements tend to be enriched in quartz monzonite porphyry. Higher oxygen fugacity and halogen content may be the main reason for the difference in ore-bearing between quartz monzonite porphyry and granite porphyry.

Key words: biotite, element geochemistry, crystallization temperature, petrogenesis and mineralization, Hongniu-hongniu copper deposit, southwestern Sanjiang

斑岩型成矿系统是典型的岩浆热液矿床类型,包括Cu-Au、Cu-Mo、Mo矿床等成矿系列。斑岩型矿床的时空分布、矿床成因与中酸性、发育斑状结构的浅成侵入体具有密切联系(Wu et al., 2021)。黑云母作为斑岩中最常见的暗色矿物之一,属于层状结构硅酸盐矿物,晶体结构为硅氧四面体(T)与八面体(O)以T-O-T方式相间连接构成层状结构,层间隔离

子主要为 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等,八面体阳离子主要为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等(王汝成等, 2019)。由于黑云母成分对环境改变具有极高的敏感性,因此对其形成时的温度条件、氧逸度等,以及寄主岩石形成时的物化条件、源区性质、构造环境等有良好的指示意义(Wones, 1965; Henry, 2005)。前人通过黑云母矿物化学特征对斑岩型矿床以及与花岗岩有关矿床开展

成矿流体演化、岩体含矿性等方面研究(Rasmussen et al., 2013; 叶茂等, 2017; 蒋华等, 2018)。本文也通过黑云母地球化学组成探讨了其成岩成矿的指示意义。

西南“三江”地区是中国重要的有色金属成矿带之一,Cu、Pb、Zn、Au、Ag等优势矿产资源潜力巨大,格咱岛弧位于“三江”义敦岛弧带南段,该区经历了多次岩浆-构造-热液事件,具有优越的成矿地质条件(邓军等, 2012; 李文昌等, 2013a)。红牛-红山铜矿床是区内典型的斑岩-矽卡岩型铜矿床之一,目前红牛、红山2个矿段累计探获资源量超过100 Mt(周云满等, 2020),红牛-红山铜矿床成矿作用与燕山晚期复式岩体密切相关,主要由隐伏的花岗斑岩和石英二长斑岩构成。前人对该矿床成岩成矿事件的时间尺度进行了较好的限定,研究表明矿区内存在两期岩浆活动叠加,分别为晚三叠世和晚白垩世,成矿作用主要发生于晚白垩世(李文昌等, 2011; 王新松等, 2011; 黄潇肖等, 2012; 孟健寅, 2014; 彭惠娟, 2014; 王鹏, 2016; 周杰虎等, 2023)。然而,与复式岩体有关的岩浆作用机制以及导致花岗斑岩、石英二长斑岩含矿差异性的原因尚不清楚。

因此,笔者以红牛-红山铜矿床燕山晚期复式岩体中的黑云母为研究对象,在详细的岩相学基础上,利用电子探针(EMPA)和激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)测试方法,系统测定黑云母的主量、微量元素组成,查明来自2种岩性的黑云母成分差异以及其结晶时的物理化学条件,从矿物学角度为岩石成因类型、成岩成矿作用研究提供理论依据。

1 地质概况

1.1 区域地质背景

西南“三江”地区位于中国金沙江、澜沧江、怒江三江并流区域,地处特提斯构造域东部(邓军等, 2020),晚古生代至中生代特提斯洋的多期闭合诱发了一系列大规模构造-岩浆事件,是特提斯-喜马拉雅成矿域的重要组成部分之一(侯增谦等, 2008; 李文昌等, 2010)。义敦岛弧位于“三江”造山带东缘,是甘孜-理塘洋壳于晚三叠世向西俯冲形成的近南北向的火山岩浆岛弧(侯增谦等, 2003; 李文昌等, 2010; 2013b; Deng et al., 2017),北段为昌台弧,南段为格咱弧。义敦岛弧的形成与演化经历了印支期洋壳俯冲、燕山期陆陆碰撞和喜马拉雅期的陆内汇聚3

个阶段(杨岳清等, 2002; 侯增谦等, 2004),强烈的构造-岩浆-热液活动形成了复杂且独具特色的成矿系统,长期以来吸引了众多中外地质学者的关注。

滇西北格咱地区斑岩-矽卡岩Cu-Mo成矿带位于义敦岛弧带南段,地处中咱地块东缘格咱大断裂以东、甘孜-理塘缝合带以西,向南封闭于扬子陆块西缘(图1a),是义敦-香格里拉Cu-Au-Ag-Pb-Zn多金属成矿带的重要组成部分之一,目前全区累计探获Cu金属量超800万t,Mo金属量50万t,典型矿床包括普朗超大型斑岩型Cu矿,雪鸡坪、红牛-红山、铜厂沟等大中型斑岩-矽卡岩型Cu-Mo多金属矿床(图1b),已成为中国重要的铜钼矿资源基地之一(李文昌等, 2011)。自晚三叠世以来,格咱铜多金属矿集区伴随洋壳俯冲消减形成了印支期斑岩Cu多金属成矿系统(侯增谦等, 2004; 李文昌等, 2010; Leng et al., 2014);进入晚白垩世,在碰撞造山作用影响下,该区发生剧烈的碰撞型花岗岩岩浆侵位事件,形成了斑岩-矽卡岩型Cu-Mo多金属成矿系统(杨岳清等, 2002; 邓军等, 2012; 刘学龙等, 2016);新生代在青藏高原隆升背景下,形成富碱斑岩Au-Cu为主的多金属成矿系统(李文昌等, 2011; Li et al., 2017)。格咱铜多金属矿集区晚白垩世花岗岩呈近北向叠加于晚三叠世斑岩成矿带之上,空间上呈现出由北向南依次为出露-半隐伏-隐伏的规律(王承洋等, 2015; Yang et al., 2016; 张向飞等, 2022)。

1.2 矿床地质特征

红牛-红山铜矿床是格咱地区典型的斑岩-矽卡岩型铜多金属矿床,位于格咱铜多金属矿集区中部,属德格-乡城铜铅锌多金属成矿带(侯增谦等, 2004; 李文昌等, 2010)。矿区出露地层主要有上三叠统曲嘎寺组三段(T_3q^3)大理岩、板岩、变质石英砂岩、角砾状灰岩、硅质岩等,曲嘎寺组二段(T_3q^2)变质石英砂岩、硅质岩、火山碎屑岩、大理岩等。构造较简单,以断裂构造为主,主要呈北西向展布,其次为北东向(图2a)。矿种以铜钼矿为主,局部零星分布金矿、铅锌银矿,含铜矿(化)体总体呈北北西-南南东向平行展布(图2a),空间展布方向基本与矿区地层、主构造线方向一致,矿体形态多为似层状、脉状、透镜状,产出主要受断裂构造和地层控制,主要矿石类型有矽卡岩型、角岩型2种。矿区内发育印支期闪长玢岩、石英闪长玢岩,主要沿红山断裂侵入,形成时代为216~214 Ma(黄肖潇等, 2012);燕山期花岗斑岩-石英二长斑岩复式岩体,主要为隐伏岩体,形成时代为

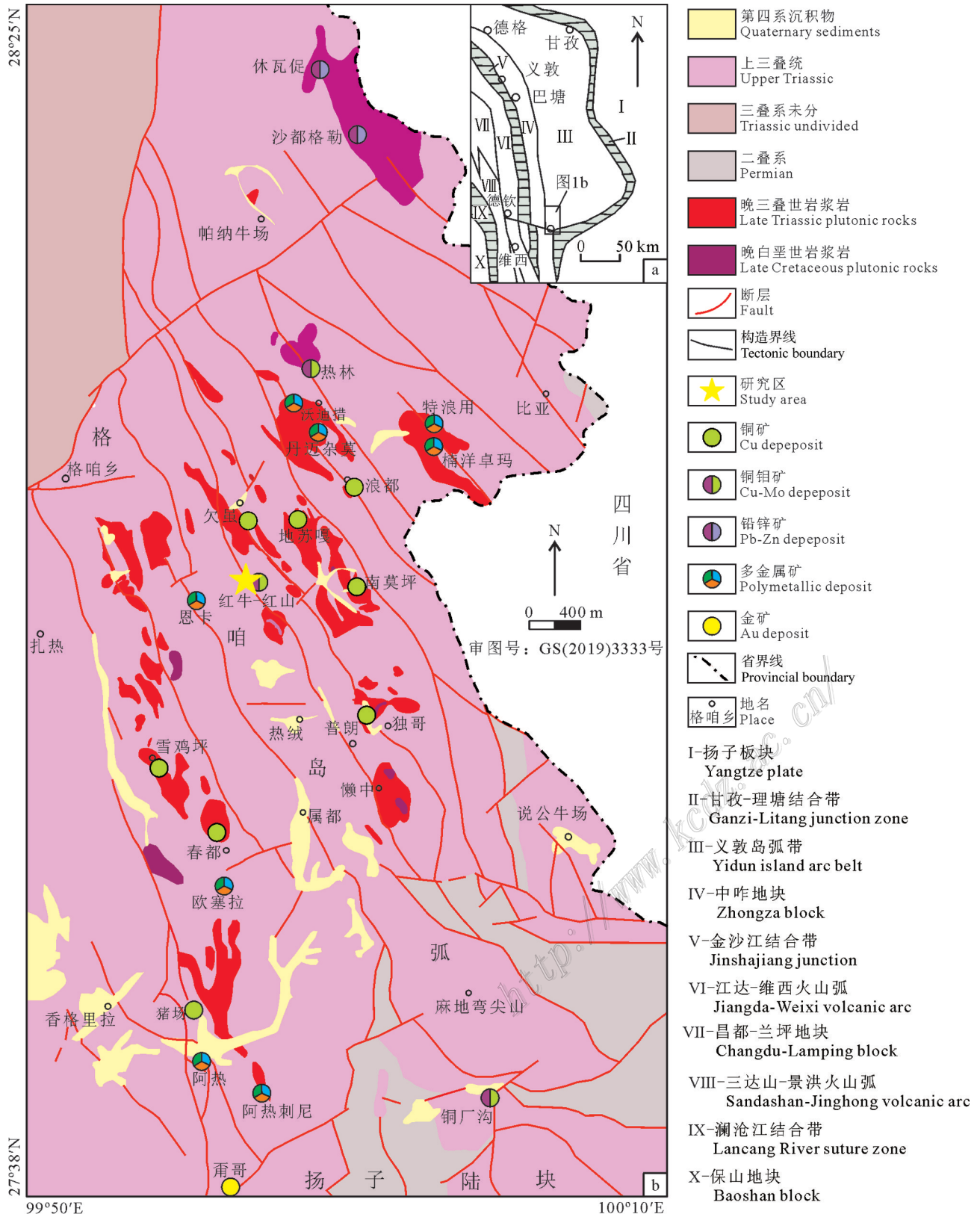


图1 滇西北格咱岛弧带构造特征(a)及地质矿产分布图(b,据李文昌等, 2013b;刘学龙等, 2020修改)

Fig. 1 Tectonic features (a) and geological mineral distribution map (b, modified from Li et al., 2013b; Liu et al., 2020) of the Gzan Island Arc Belt in northwestern Yunnan

80~76 Ma(周杰虎等, 2023);喜马拉雅期石英闪长玢岩,形成时代为42~40 Ma(刘学龙等, 2022)。前人通过辉钼矿 Re-Os 同位素年龄限定了矿区成矿年龄为81~77 Ma(徐兴旺等, 2006;王新松等, 2011; Peng et al., 2014),认为矿区成矿主要与燕山晚期造山后伸展作用形成的复式岩体有关(黄肖潇等, 2012),同时也指示了其形成与义敦岛弧晚白垩世岩浆活动存在密切联系(Zu et al., 2016)。

红牛-红山铜矿床中的铜钼矿化与燕山晚期花岗斑岩-石英二长斑岩复式岩体有密切联系,但铜钼在空间上的分布却具有明显的差异性。铜矿化主要

以黄铜矿的形式产出,局部可见少量斑铜矿;黄铜矿主要呈浸染状、脉状-细脉状、星点状产于与该复式岩体有关的矽卡岩、角岩中,其次产于斑岩中。钼矿化主要以辉钼矿的形式呈星点状、脉状、细脉状产于该复式岩体中,其次呈星点状产于接触带附近的矽卡岩、角岩中。目前矿区已圈出9条主要矿体群,多呈透镜状、条带状(图2a)。根据已有的钻孔资料,在红山矿段17线深部1000~1500 m范围内揭露出具弱黄铜矿化、辉钼矿化的花岗斑岩(图2b);而在红牛矿段15线深部揭露的石英二长斑岩,发育较强的铜钼矿化(图2c),局部出现全岩矿化。铜钼矿化总体表

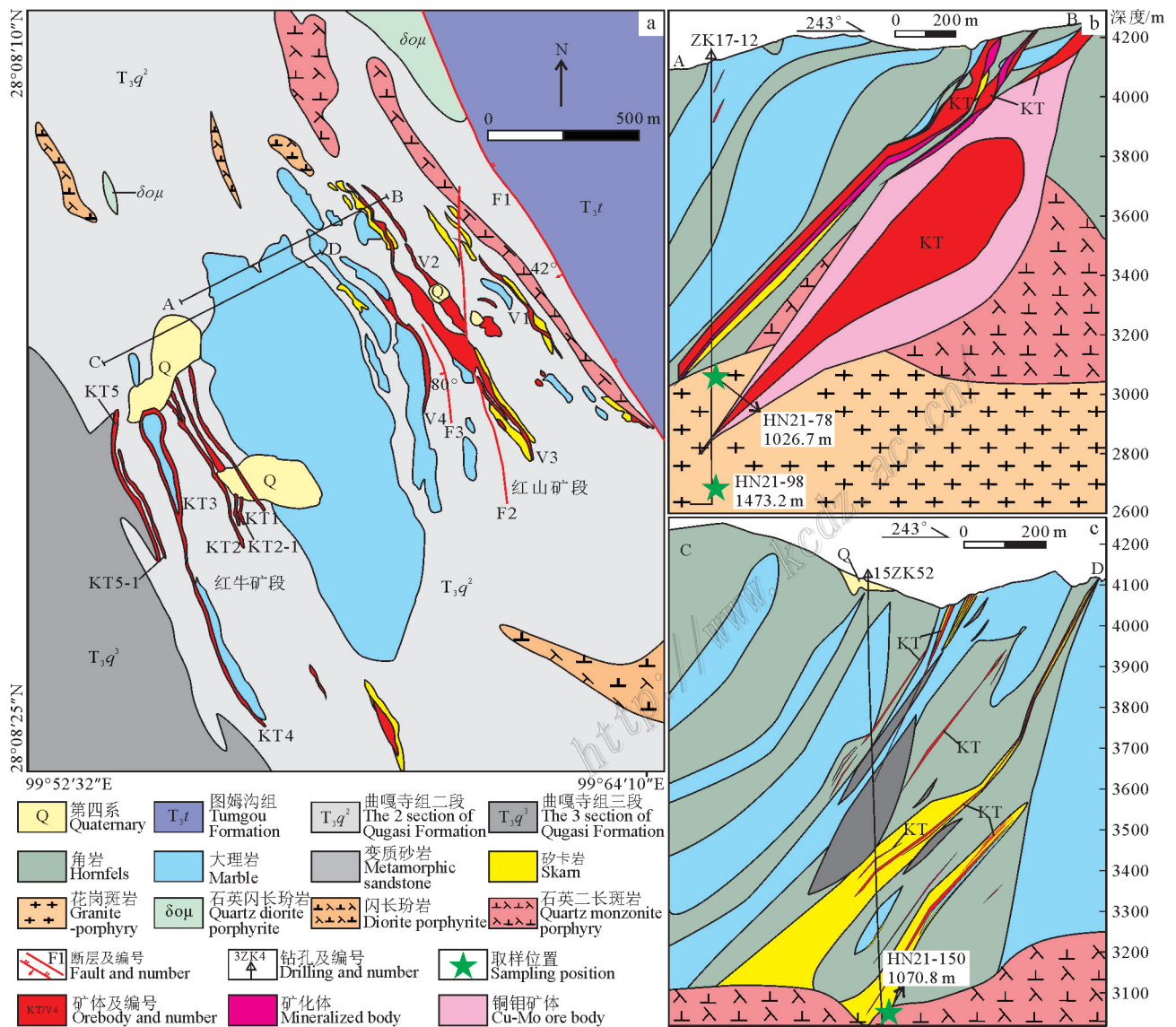


图2 滇西北红牛-红山铜矿床地质图(a, 据周云满等, 2020 修改)、17号勘探线剖面图(b)及15号勘探线剖面图(c)
Fig. 2 Geological map of the Hongniu-Hongshan copper deposit (a, modified after Zhou et al., 2020), geological section along No.17 exploration line (b) and No.15 exploration line (c)

现出浅部、接触带矿化程度高,向深部逐渐降低的趋势。

2 样品特征与分析方法

本次研究工作的含黑云母的岩石样品均采自红牛-红山铜矿床深部隐伏花岗斑岩-石英二长斑岩复式岩体中,采样位置如图2b、c所示。黑云母按其产出特征,可分为燕山晚期花岗斑岩中黑云母(类型一),燕山晚期石英二长斑岩中黑云母(类型二)。

花岗斑岩为隐伏岩体,呈灰白色、浅肉红色,似斑状结构,块状构造。斑晶主要有钾长石、斜长石、黑云母、石英和少量角闪石等,钾长石显示巨晶结构,粒度达1~3 cm(图3a)。副矿物包括磁铁矿、锆石、金红石、磷灰石以及榍石等。手标本中黑云母呈黑褐色,粒径为1~3 mm,含量约5%~10%,在镜下呈自形-半自形鳞片状,多色性明显(浅黄绿~褐色),少数具有裂片、扭曲等特征(图3c)。黑云母总体较新鲜,局部发生了微弱的绿泥石化。黑云母中可见柱状磷灰石,沿黑云母边缘可见黄铁矿颗粒(图3e)。

石英二长斑岩主要为隐伏岩体,地表仅出露小的岩枝,呈浅灰色,斑状结构,块状构造。斑晶主要为斜长石、钾长石、石英、黑云母和角闪石等(图3b),副矿物为榍石、磷灰石等。手标本中黑云母呈深褐色,粒径为1~2 mm,含量约10%,在镜下呈半自形鳞片状,多色性明显(浅黄绿-深褐色),局部发生了绿泥石化(图3d),黑云母中可见针柱状磷灰石及黄铁矿颗粒(图3f)。

黑云母电子探针(EMPA)分析在中国冶金地质总局山东局测试中心完成,采用JEOL公司JXA-8230型电子探针显微分析仪。工作电压15 kV,工作电流20 nA,分析束斑1~2 μm 。积分时间:主量元素(含量大于1%)的峰值积分时间10~20 s,背景积分时间5~10 s;微量元素(含量小于1%)的峰值积分时间20~40 s,背景积分时间10~20 s。所有数据均采用ZAF法进行基体校正。

黑云母微量元素分析在中国冶金地质总局山东局测试中心利用LA-ICP-MS分析完成。激光剥蚀系统为美国Conherent公司生产的GeoLasPro 193 nm ArF准分子系统,ICP-MS为Thermo Fisher ICAP Q。束斑直径为40 μm ,频率为6 Hz,能量密度约为10~12 J/cm^2 。采样方式为单点剥蚀、跳峰采集;采集时间模式为:25 s气体空白+60 s样品剥蚀+25 s冲洗。

样品的元素含量计算运用ICPMSDataCal数据处理程序(Liu et al., 2008),采用归一化法(Ca)校正。

3 结果分析

3.1 电子探针分析结果

笔者等共测定红牛-红山铜矿床燕山晚期复式岩体中的2类黑云母共56组电子探针数据(包括类型一30组,类型二26组)。电子探针分析结果如表1所示。黑云母阳离子数计算以22个氧原子为基准,采用路远发(2004)提供的Geokit软件计算黑云母的阳离子数及相关参数,并利用林文蔚等(1994)的计算方法获得黑云母的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 值。

黑云母根据固溶体中Al、Fe、Ti、Mn、Mg元素的相对含量不同可划分4个端员组分,分别为金云母、富铁黑云母、富镁黑云母、铁叶云母(Rieder et al., 1999)。通过 $\text{Mg}-(\text{Al}^{\text{VI}}+\text{Fe}^{3+}+\text{Ti})-(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})$ 图解(图4a)对黑云母成因类型进行划分,2种类型黑云母数据点均落于镁质黑云母范围。将所有样品数据点投影于 $10\times\text{TiO}_2-(\text{FeO}+\text{MnO})-\text{MgO}$ 图解(图4b)中,显示2种类型黑云母均为原生黑云母(Nachit et al., 2005)。

红牛-红山铜矿床燕山晚期复式岩体中2类黑云母 $w(\text{SiO}_2)=36.51\%\sim 40.07\%$,平均37.85%; $w(\text{K}_2\text{O})=4.70\%\sim 9.66\%$,平均8.46%; $w(\text{FeO}^{\text{T}})=17.49\%\sim 19.91\%$,平均19.13%; $w(\text{TiO}_2)=2.95\%\sim 4.18\%$,平均3.58%; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=12.55\%\sim 13.49\%$,平均12.91%; $w(\text{MgO})=11.01\%\sim 13.75\%$,平均12.40; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ 变化范围为0.58~0.74,平均0.64;整体表现为低Al,高Mg、Ti的特征。样品 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ 变化范围为0.26~0.42,均值0.36,标准差为0.05,比较均一,指示2类黑云母几乎未遭后期流体改造(Stone, 2000)。此外,2类黑云母CaO含量极低或未能检出,指示其基本未受后期热液流体蚀变作用的影响(绿泥石化、碳酸盐化等),表明红牛-红山燕山晚期复式岩体中2类黑云母产生于原生岩浆结晶作用(Kumar et al., 2010),同时也表明本次测试的黑云母均为岩浆成因。

2类黑云母 X_{Mg} 值分别为:类型一(0.50~0.54,均值0.51),类型二(0.54~0.57,均值0.56),其中类型二具有更高的 X_{Mg} 值。主量元素特征显示,石英二长斑岩中的黑云母(类型二)较花岗斑岩(类型一)具有更高的 $w(\text{MgO})$ 。如图5a~f所示,类型一黑云母中 $w(\text{TiO}_2)$ 随 $w(\text{MgO})$ 升高而降低,降低速率明显高于类

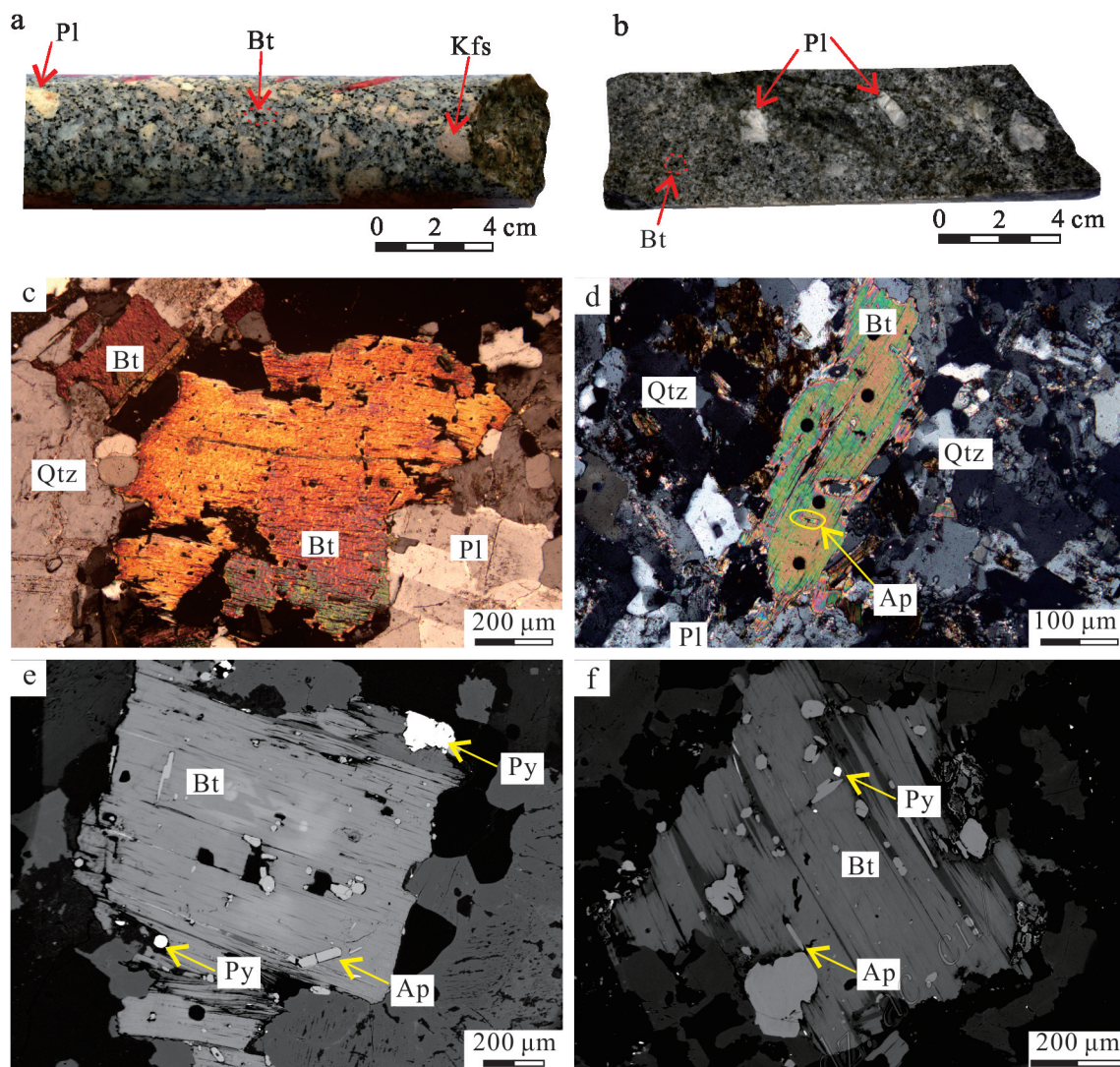


图3 红牛-红山铜矿床花岗斑岩、石英二长斑岩手标本(a, b)及黑云母显微特征(c~f)照片

a. 花岗斑岩手标本; b. 石英二长斑岩手标本; c. 花岗斑岩中呈扭曲状的半自形鳞片状黑云母(正交偏光); d. 石英二长斑岩中半自形鳞片状黑云母(正交偏光); e. 花岗斑岩中呈板状分布的黑云母, 其中发育柱状磷灰石及黄铁矿颗粒(反射光); f. 石英二长斑岩中呈鳞片状分布的黑云母, 其中发育针柱状磷灰石及黄铁矿颗粒(反射光)

Bt—黑云母; Qtz—石英; Pl—斜长石; Kfs—钾长石; Ap—磷灰石; Py—黄铁矿

Fig. 3 Hand specimen and microscopic characteristics of granite porphyry, quartz monzonite porphyry (a, b) and biotite (c~f) in Hongniu-Hongshan copper deposit

a. Granite porphyry hand specimen; b. Quartz monzonite porphyry hand specimen; c. Distorted semi-automorphic scaly biotite in granite porphyry (orthogonal polarization); d. Semi-automorphic scaly biotite in quartz monzonite porphyry (orthogonal polarization); e. Biotite in the shape of plate in granite porphyry, in which columnar apatite and pyrite particles are developed (reflected light); f. Scaly distribution of biotite in quartz monzonite porphyry, in which needle columnar apatite and pyrite particles are developed (reflected light)

Bt—Biotite; Qtz—Quartz; Pl—Plagioclase; Kfs—K-feldspar; Ap—Apatite; Py—Pyrite

型二; 类型二 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 随 $w(\text{MgO})$ 升高迅速上升, 相反类型一则呈现缓慢降低趋势; 类型二 $w(\text{K}_2\text{O})$ 随 $w(\text{MgO})$ 升高急剧降低, 类型一则缓慢升高; 类型一黑云母 $w(\text{FeO}^T)$ 随 $w(\text{MgO})$ 升高而降低, 类型二则与之相反; 2 种类型黑云母中 $w(\text{SiO}_2)$ 与 $w(\text{MgO})$ 均呈明

显正相关关系。

3.2 黑云母 LA-ICP-MS 成分分析

在岩相学和 EMPA 研究的基础上, 笔者测定了红牛-红山铜矿复式岩体中 2 种类型黑云母共 22 组 LA-ICP-MS 数据(类型一 11 组, 类型二 11 组, 数据见

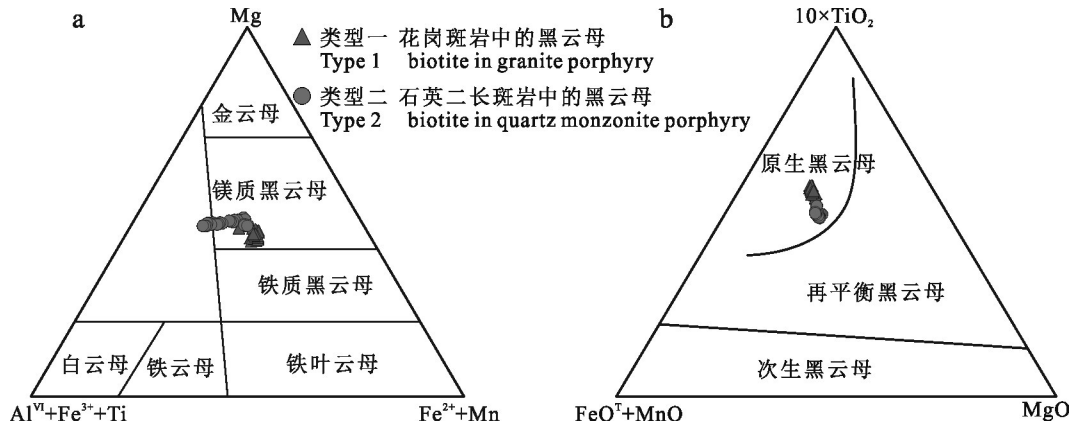


图4 红牛-红山铜矿床黑云母成分图解

a. Mg-(Al^{VI}+Fe³⁺+Ti)-(Fe²⁺+Mn)分类图(据Foster, 1960); b. 10×TiO₂-(FeO^T+MnO)-MgO类型图(据Nachit et al., 2005)

Fig. 4 Chemical compositional diagram of biotite from the Hongniu-Hongshan copper deposit

a. Mg-(Al^{VI}+Fe³⁺+Ti)-(Fe²⁺+Mn) classification diagram (after Foster, 1960); b. 10×TiO₂-(FeO^T+MnO)-MgO classification diagram (after Nachit et al., 2005)

表2)。

本次测试的所有黑云母稀土元素含量均较低,很多元素含量位于检测限之下。稀土元素总量(Σ REE)分别为类型一 $0.02 \times 10^{-6} \sim 42.18 \times 10^{-6}$,均值 4.91×10^{-6} ;类型二 $0.02 \times 10^{-6} \sim 14.98 \times 10^{-6}$,均值 1.71×10^{-6} 。微量元素分析结果显示,黑云母中高于检测限的元素主要有Rb、Ba、Sr、Pb、Ga、Nb、Li、Sc、V、Cr、Co、Ni、Zn等。

花岗斑岩中的黑云母(类型一)微量元素含量分别为: $w(\text{Pb})=0.66 \times 10^{-6} \sim 1.63 \times 10^{-6}$,平均 1.07×10^{-6} , $w(\text{Cu})=0.07 \times 10^{-6} \sim 0.80 \times 10^{-6}$,平均 0.45×10^{-6} , $w(\text{Zn})=227.18 \times 10^{-6} \sim 507.26 \times 10^{-6}$,平均 292.91×10^{-6} , $w(\text{W})=0.32 \times 10^{-6} \sim 1.22 \times 10^{-6}$,平均 0.82×10^{-6} ;石英二长斑岩中的黑云母(类型二)微量元素含量分别为: $w(\text{Pb})=0.73 \times 10^{-6} \sim 2.71 \times 10^{-6}$,平均 1.41×10^{-6} , $w(\text{Cu})=0 \sim 1.04 \times 10^{-6}$,平均 0.56×10^{-6} , $w(\text{Zn})=340.44 \times 10^{-6} \sim 502.80 \times 10^{-6}$,平均 395.52×10^{-6} , $w(\text{W})=0.05 \times 10^{-6} \sim 2.42 \times 10^{-6}$,平均 0.53×10^{-6} 。其余微量元素含量见表2。

将黑云母主量、微量元素含量与全岩主量、微量元素含量进行平均大陆地壳标准化对比,结果如图6a、b显示。相对全岩组成,类型一黑云母中富集TiO₂、FeO^T、MnO、MgO、K₂O、Rb、Ga、Li、V、Co、Ni、Zn元素,亏损CaO、Na₂O、Sr、Pb、Cr元素,说明黑云母是花岗斑岩中TiO₂、FeO^T、MnO、MgO、K₂O、Rb、Ga、Li、V、Co、Ni、Zn元素的主要载体之一;类型二黑云母中富集TiO₂、FeO^T、MnO、MgO、K₂O、Rb、Ga、Li、V、Co、Zn元素,亏损CaO、Na₂O、Sr、Pb元素,说

明黑云母是石英二长斑岩中TiO₂、FeO^T、MnO、MgO、K₂O、Rb、Ga、Li、V、Co、Zn元素的主要载体之一。

4 讨论

4.1 岩浆结晶的温压条件

黑云母的地球化学组成能够反映出岩浆结晶时的物理化学条件(肖庆玲等, 2018)。根据黑云母主量元素组成进行相关计算可以得到黑云母形成时的温度、压力以及氧逸度等相关信息。

温度是岩浆形成过程中的重要控制因素之一。前人研究表明,黑云母中Ti元素含量对其形成时的温度最为敏感, Henry等(2005)基于过铝质泥质变质岩熔融产物中黑云母的Ti元素含量与温度的相关性提出了黑云母的Ti温度计计算公式:

$$T = \{[\ln(\text{Ti}) - a - c(X_{\text{Mg}})^3] / b\}^{0.333}$$

式中 T 为温度($^{\circ}\text{C}$), Ti 为以22个氧原子为基准计算的原子数, $X_{\text{Mg}} = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe})$, $a = -2.3594$, $b = 4.6482 \times 10^{-9}$, $c = 1.7283$ 。公式标定范围: $X_{\text{Mg}} = 0.275 \sim 1.000$, $\text{Ti} = 0.04 \sim 0.6$ apfu, $T = 480 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。到目前为止,许多学者利用此公式来估算斑岩铜矿床中花岗质岩体结晶温度,例如刘学龙等(2013)利用该公式估算了普朗斑岩型铜矿成矿斑岩体结晶温度为 $750 \sim 800^{\circ}\text{C}$;潘彦宁等(2017)估算了滇西北斑岩铜矿带普朗、浪都及松诺矿区含矿石英二长斑岩结晶温度为 $706 \sim 748^{\circ}\text{C}$;向坤等(2019)估算了滇西北拉巴地区延燕山晚期斑状花岗岩结晶温度为 $705 \sim 777^{\circ}\text{C}$ 。本文

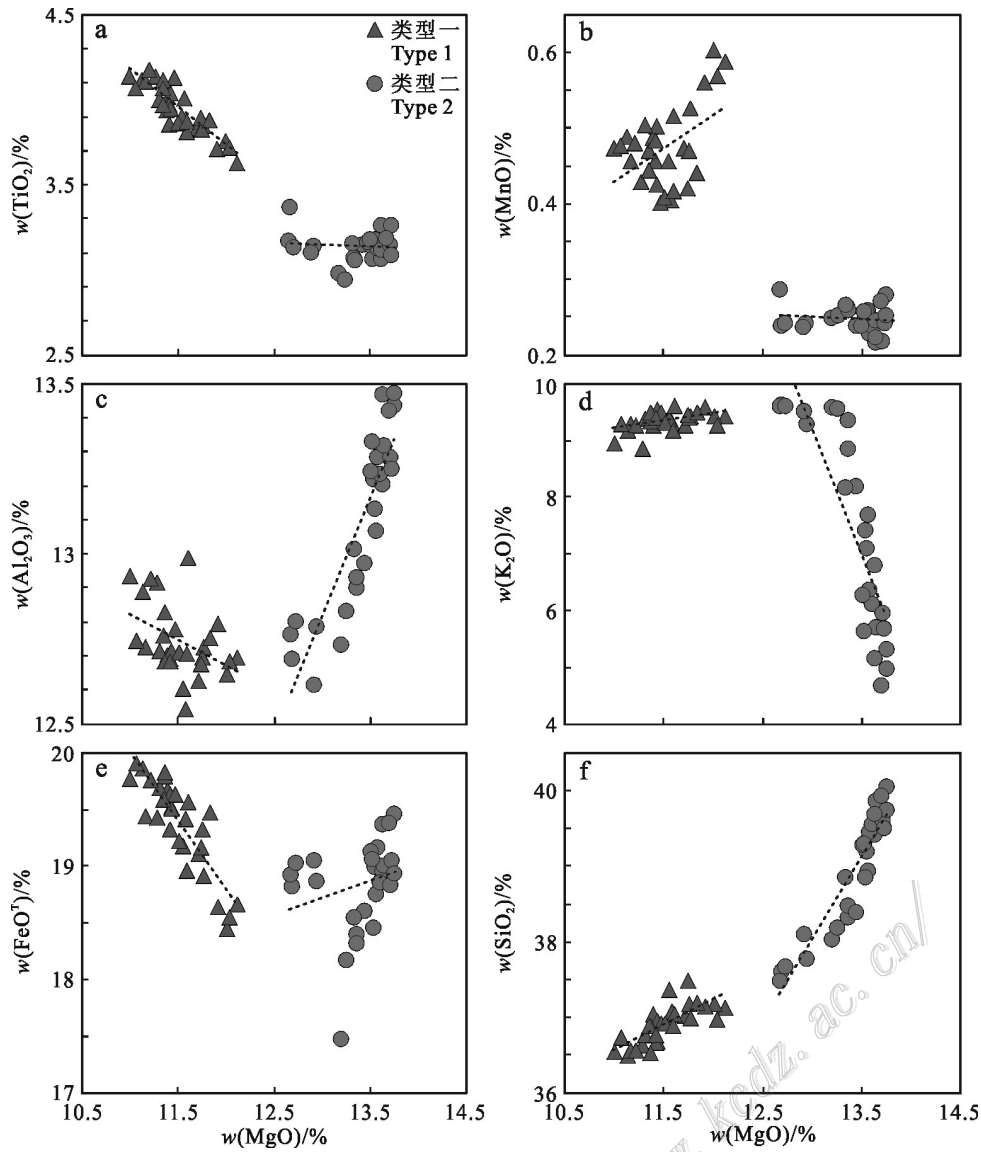


图 5 红牛-红山复式岩体黑云母 MgO 与 TiO₂ (a)、MnO (b)、Al₂O₃ (c)、K₂O (d)、FeO^T (e)、SiO₂ (f) 相关图解
 Fig. 5 Diagrams of MgO versus TiO₂ (a), MnO (b), Al₂O₃ (c), K₂O (d), FeO^T (e) and SiO₂ (f) of biotite from the Hongniu-Hongshan composite pluton

利用此公式对红牛-红山燕山晚期复式岩体中 2 种类型黑云母进行计算(计算结果见表 1),其中,花岗斑岩(类型一)的黑云母 Ti 温度为 737~751°C,平均 744°C;石英二长斑岩(类型二)的黑云母 Ti 温度为 722~754°C,平均 737°C。在 Ti-Mg/(Mg+Fe)图解(图 7a)中,2 种类型黑云母均位于 700~750°C 范围之间,与利用公式计算的结果相一致。

前人研究表明,黑云母中全铝含量与花岗岩的固结压力具有良好相关性(Uchida et al., 2007),并提出黑云母全铝压力计:

$$P (\times 100 \text{ MPa}) = 3.03 \times \text{Al}^{\text{T}} - 6.53$$

式中 Al^T 为以 22 个氧原子基准计算的黑云母中的 Al 阳离子数,误差为 ±0.33 MPa。本文利用此公式对红牛-红山铜矿复式岩体中的 2 类黑云母进行计算,计算结果如表 1 所示。据压力计算得到类型一黑云母结晶压力为 46~72 MPa,平均 58 MPa;类型二黑云母结晶压力为 37~58 MPa,平均 51 MPa。

据公式 $P = \rho g D$ ($\rho = 2700 \text{ kg/m}^3$, $g = 9.8 \text{ m/s}^2$) 计算得出类型一黑云母相应的侵位深度为 1.74~2.73 km,平均 2.17 km;类型二黑云母相应的侵位深度为 1.42~2.20 km,平均 1.91 km。

根据鲍文反应序列,黑云母为中酸性岩浆中晚

表1 红牛-红山铜矿床燕山晚期复式岩体中黑云母电子探针分析结果(w(B)/%)

Table 1 Electron microprobe analysis data (w(B)/%) of biotite from Late Yanshanian composite pluton in Hongniu-Hongshan copper deposit

组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
花岗斑岩(类型一)														
SiO ₂	37.15	37.19	37.16	36.98	36.51	37.05	36.69	36.55	37.04	36.57	36.65	36.75	36.67	36.78
Al ₂ O ₃	12.70	12.65	12.80	12.69	12.89	12.70	12.71	12.94	12.63	12.73	12.92	12.74	12.69	12.71
TiO ₂	3.64	3.77	3.72	3.73	4.12	3.95	4.05	4.15	3.84	4.11	4.15	4.08	3.98	4.01
FeO ^T	18.68	18.45	18.65	18.56	19.87	19.68	19.53	19.78	19.12	19.46	19.44	19.91	19.64	19.71
MnO	0.59	0.60	0.56	0.57	0.49	0.49	0.50	0.47	0.47	0.46	0.43	0.48	0.46	0.50
MgO	12.13	12.02	11.92	12.05	11.15	11.40	11.44	11.01	11.72	11.18	11.29	11.07	11.43	11.33
CaO	0.01	0.02	-	0.01	0.03	0.05	0.03	0.04	0.06	0.02	0.01	0.02	0.02	-
Na ₂ O	0.10	0.10	0.08	0.09	0.14	0.11	0.09	0.11	0.12	0.12	0.12	0.06	0.12	0.06
K ₂ O	9.45	9.46	9.62	9.29	9.21	9.29	9.36	8.97	9.30	9.31	8.87	9.32	9.36	9.40
F	0.90	0.92	0.86	0.86	0.74	0.85	0.91	0.64	0.77	0.74	0.74	0.82	0.78	0.77
Cl	0.14	0.13	0.11	0.14	0.13	0.13	0.14	0.16	0.13	0.14	0.15	0.14	0.14	0.15
总和	95.49	95.31	95.48	94.97	95.28	95.7	95.45	94.82	95.20	94.84	94.77	95.39	95.29	95.42
以22个氧原子为基准计算的阳离子数和相关参数														
Si	5.75	5.79	5.78	5.77	5.73	5.77	5.75	5.74	5.78	5.75	5.74	5.76	5.75	5.76
Al ^{IV}	1.71	1.73	1.75	1.72	1.77	1.72	1.75	1.74	1.72	1.73	1.73	1.72	1.72	1.71
Al ^{VI}	0.60	0.60	0.60	0.61	0.61	0.61	0.60	0.66	0.60	0.63	0.65	0.64	0.62	0.64
Ti	0.42	0.44	0.43	0.43	0.48	0.46	0.47	0.48	0.45	0.48	0.48	0.47	0.46	0.46
Fe ³⁺	0.89	0.63	0.60	0.67	0.69	0.68	0.66	0.74	0.67	0.67	0.72	0.67	0.69	0.69
Fe ²⁺	1.53	1.77	1.83	1.75	1.91	1.88	1.89	1.86	1.82	1.89	1.83	1.94	1.88	1.89
Mn	0.08	0.08	0.07	0.08	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
Mg	2.92	2.90	2.87	2.93	2.73	2.76	2.80	2.71	2.82	2.76	2.78	2.72	2.80	2.78
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.02
K	1.80	1.82	1.85	1.79	1.78	1.79	1.81	1.74	1.80	1.80	1.72	1.80	1.80	1.80
总和	15.73	15.79	15.80	15.78	15.80	15.77	15.84	15.77	15.77	15.81	15.75	15.80	15.82	15.82
OH*	2.61	2.58	2.65	2.63	2.61	2.58	2.57	2.62	2.62	2.62	2.59	2.62	2.64	2.66
F	0.55	0.54	0.51	0.53	0.46	0.50	0.55	0.43	0.46	0.48	0.48	0.51	0.50	0.50
Cl	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Al ^F	2.31	2.32	2.35	2.33	2.38	2.33	2.35	2.39	2.32	2.36	2.39	2.35	2.34	2.35
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.58	0.36	0.32	0.39	0.36	0.36	0.35	0.40	0.37	0.35	0.40	0.35	0.37	0.36
Fe ²⁺ /(Mg+Fe ²⁺)	0.34	0.38	0.39	0.37	0.41	0.41	0.40	0.41	0.39	0.41	0.40	0.42	0.40	0.40
X _{Mg}	0.66	0.62	0.61	0.63	0.59	0.59	0.60	0.59	0.61	0.59	0.60	0.58	0.60	0.60
Fe [#]	0.37	0.26	0.25	0.28	0.27	0.27	0.26	0.28	0.27	0.26	0.28	0.26	0.27	0.27
Mg [#]	0.55	0.55	0.54	0.55	0.51	0.52	0.52	0.51	0.53	0.52	0.52	0.51	0.52	0.52
MF	0.54	0.54	0.53	0.54	0.51	0.51	0.52	0.51	0.52	0.51	0.52	0.50	0.52	0.51
T/°C	747	743	739	744	746	742	746	748	742	748	751	744	744	744
P/MPa	48	50	58	54	69	54	58	72	50	62	70	60	57	58
H/km	1.83	1.91	2.20	2.05	2.61	2.04	2.20	2.73	1.90	2.34	2.65	2.27	2.16	2.18
IV(F)	0.91	0.91	0.95	0.95	1.00	0.94	0.91	1.06	0.99	1.00	1.00	0.96	0.99	1.00
IV(Cl)	-4.67	-4.58	-4.48	-4.62	-4.54	-4.54	-4.58	-4.62	-4.54	-4.57	-4.62	-4.55	-4.57	-4.58
IV(F/Cl)	5.59	5.49	5.43	5.56	5.54	5.49	5.49	5.68	5.54	5.57	5.62	5.51	5.56	5.57
log(f _{H2O} /f _{HF}) _{fluid}	1.32	1.31	1.35	1.34	1.41	1.35	1.31	1.47	1.39	1.41	1.40	1.37	1.39	1.40
log(f _{H2O} /f _{HCl}) _{fluid}	3.22	3.25	3.33	3.22	3.22	3.23	3.19	3.15	3.25	3.20	3.16	3.20	3.21	3.20
log(f _{HF} /f _{HCl}) _{fluid}	0.70	0.73	0.77	0.68	0.61	0.68	0.68	0.48	0.66	0.59	0.57	0.63	0.62	0.60

续表 1-1
Continued Table 1-1

组分	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
花岗斑岩(类型一)														
SiO ₂	37.09	36.97	36.94	36.91	37.38	36.91	36.57	36.55	36.78	37.01	37.18	37.06	37.51	37.21
Al ₂ O ₃	12.55	12.72	12.78	12.83	12.61	12.76	12.93	12.68	12.69	12.73	12.70	12.99	12.68	12.75
TiO ₂	4.01	3.96	4.14	3.98	3.91	4.13	4.18	4.08	3.86	3.86	3.83	3.82	3.90	3.89
FeO ^T	19.42	19.52	19.64	19.80	19.18	19.60	19.77	19.84	19.34	18.93	19.34	19.58	19.17	19.49
MnO	0.41	0.43	0.40	0.44	0.46	0.45	0.48	0.47	0.48	0.53	0.47	0.52	0.42	0.44
MgO	11.59	11.44	11.49	11.37	11.56	11.36	11.22	11.37	11.43	11.78	11.77	11.61	11.75	11.85
CaO	-	0.02	0.01	0.01	0.02	-	-	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.03	-
Na ₂ O	0.07	0.07	0.08	0.10	0.06	0.09	0.11	0.07	0.09	0.09	0.07	0.07	0.09	0.18
K ₂ O	9.34	9.57	9.52	9.36	9.41	9.43	9.29	9.51	9.43	9.46	9.42	9.64	9.47	9.52
F	0.83	0.81	0.86	0.75	0.87	0.82	0.85	0.77	0.72	0.85	0.82	0.79	0.75	0.82
Cl	0.14	0.14	0.14	0.15	0.13	0.17	0.13	0.14	0.13	0.11	0.12	0.13	0.11	0.12
总和	95.45	95.65	96.00	95.70	95.59	95.72	95.53	95.49	94.96	95.39	95.73	96.22	95.88	96.27
以 22 个氧原子为基准计算的阳离子数和相关参数														
Si	5.79	5.77	5.76	5.76	5.81	5.77	5.73	5.73	5.77	5.77	5.78	5.75	5.81	5.77
Al ^{IV}	1.67	1.70	1.73	1.71	1.67	1.68	1.78	1.74	1.71	1.76	1.71	1.75	1.69	1.72
Al ^{VI}	0.64	0.64	0.62	0.65	0.64	0.68	0.61	0.60	0.64	0.57	0.62	0.63	0.62	0.61
Ti	0.46	0.46	0.47	0.46	0.45	0.47	0.48	0.47	0.45	0.45	0.44	0.44	0.45	0.45
Fe ³⁺	0.68	0.64	0.64	0.70	0.64	0.69	0.66	0.67	0.67	0.62	0.66	0.64	0.64	0.67
Fe ²⁺	1.86	1.90	1.93	1.89	1.86	1.87	1.93	1.93	1.87	1.85	1.85	1.90	1.85	1.86
Mn	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06
Mg	2.82	2.79	2.79	2.77	2.79	2.80	2.75	2.79	2.80	2.83	2.84	2.80	2.80	2.84
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.05
K	1.79	1.83	1.82	1.79	1.81	1.79	1.79	1.83	1.82	1.84	1.81	1.84	1.82	1.81
总和	15.78	15.81	15.83	15.82	15.75	15.84	15.82	15.82	15.80	15.79	15.79	15.84	15.77	15.84
OH*	2.62	2.66	2.61	2.66	2.60	2.61	2.58	2.66	2.69	2.62	2.66	2.70	2.65	2.63
F	0.52	0.51	0.53	0.48	0.52	0.54	0.52	0.49	0.47	0.49	0.50	0.48	0.45	0.49
Cl	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Al ^T	2.31	2.34	2.35	2.36	2.31	2.35	2.39	2.34	2.34	2.34	2.33	2.38	2.31	2.33
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.36	0.34	0.33	0.37	0.34	0.37	0.34	0.35	0.36	0.33	0.36	0.34	0.34	0.36
Fe ²⁺ /(Mg+Fe ²⁺)	0.40	0.41	0.41	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
X _{Mg}	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Fe [#]	0.27	0.25	0.25	0.27	0.26	0.27	0.25	0.26	0.26	0.25	0.26	0.25	0.26	0.26
Mg [#]	0.53	0.52	0.52	0.52	0.53	0.52	0.51	0.52	0.52	0.53	0.53	0.52	0.53	0.53
MF	0.52	0.52	0.52	0.51	0.52	0.52	0.51	0.51	0.52	0.53	0.52	0.52	0.52	0.52
T/°C	746	742	746	743	743	748	747	745	742	742	741	737	742	742
P/MPa	46	56	59	62	47	59	70	57	57	55	52	67	48	53
H/km	1.74	2.12	2.21	2.33	1.78	2.24	2.66	2.17	2.16	2.09	1.95	2.54	1.82	2.01
IV(F)	0.96	0.98	0.94	1.01	0.94	0.96	0.94	0.99	1.03	0.95	0.97	0.99	1.01	0.97
IV(Cl)	-4.58	-4.56	-4.55	-4.58	-4.54	-4.66	-4.53	-4.55	-4.54	-4.48	-4.52	-4.52	-4.49	-4.52
IV(F/Cl)	5.54	5.54	5.49	5.59	5.48	5.62	5.46	5.54	5.57	5.43	5.49	5.51	5.49	5.49
log(f _{H2O} /f _{HF}) _{fluid}	1.36	1.38	1.34	1.41	1.34	1.36	1.34	1.40	1.44	1.35	1.37	1.40	1.41	1.37
log(f _{H2O} /f _{HCl}) _{fluid}	3.21	3.21	3.22	3.19	3.24	3.12	3.23	3.22	3.24	3.31	3.27	3.26	3.30	3.27
log(f _{HF} /f _{HCl}) _{fluid}	0.65	0.63	0.68	0.58	0.70	0.56	0.69	0.62	0.60	0.76	0.70	0.65	0.69	0.70

续表 1-2

Continued Table 1-2

组分	29	30	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	花岗岩		石英二长斑岩(类型二)											
SiO ₂	36.93	36.90	38.05	38.20	38.34	38.49	38.41	38.88	38.96	38.87	39.21	39.44	39.47	39.57
Al ₂ O ₃	12.71	12.71	12.73	12.83	12.90	12.93	12.98	13.02	13.07	13.22	13.14	13.21	13.29	13.24
TiO ₂	3.87	3.88	2.99	2.95	3.08	3.06	3.15	3.16	3.15	3.15	3.07	3.07	3.19	3.13
FeO ^T	19.24	18.97	17.49	18.18	18.41	18.33	18.62	18.56	18.76	18.47	19.01	18.97	19.18	18.87
MnO	0.41	0.42	0.25	0.25	0.27	0.26	0.24	0.27	0.26	0.25	0.26	0.22	0.23	0.24
MgO	11.53	11.61	13.20	13.26	13.36	13.37	13.45	13.34	13.57	13.54	13.56	13.64	13.58	13.61
CaO	-	0.01	-	0.02	-	-	0.01	-	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
Na ₂ O	0.11	0.10	0.14	0.10	0.12	0.06	0.09	0.07	0.06	0.05	0.04	0.06	0.06	0.06
K ₂ O	9.33	9.19	9.61	9.59	9.39	8.87	8.21	8.19	7.71	7.43	7.12	6.83	6.40	6.13
F	0.72	0.81	1.38	1.44	1.56	1.50	1.59	1.56	1.60	1.60	1.64	1.63	1.63	1.54
Cl	0.13	0.13	0.21	0.25	0.20	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21	0.24	0.23	0.22	0.23
总和	94.98	94.73	96.05	97.07	97.63	97.09	96.97	97.26	97.37	96.81	97.31	97.31	97.28	96.65
	以22个氧原子为基准计算的阳离子数和相关参数													
Si	5.86	5.85	5.84	5.85	5.83	5.87	5.85	5.84	5.87	5.87	5.86	5.88	5.86	5.85
Al ^{IV}	1.53	1.50	1.58	1.53	1.57	1.53	1.56	1.58	1.49	1.50	1.53	1.49	1.53	1.50
Al ^{VI}	0.78	0.82	0.74	0.79	0.75	0.79	0.76	0.76	0.82	0.82	0.79	0.83	0.78	0.82
Ti	0.35	0.34	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.34	0.34	0.36	0.35	0.35	0.34
Fe ³⁺	0.65	0.73	0.70	0.78	0.85	0.85	0.91	0.91	1.03	1.05	1.09	1.14	0.65	0.73
Fe ²⁺	1.60	1.60	1.65	1.55	1.51	1.49	1.44	1.41	1.35	1.32	1.29	1.21	1.60	1.60
Mn	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Mg	3.18	3.19	3.16	3.17	3.16	3.12	3.14	3.14	3.14	3.13	3.09	3.11	3.18	3.19
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03
K	1.77	1.73	1.72	1.62	1.52	1.50	1.43	1.39	1.31	1.26	1.19	1.15	1.77	1.73
总和	15.79	15.82	15.80	15.69	15.61	15.56	15.49	15.43	15.39	15.34	15.25	15.21	15.79	15.82
OH*	2.61	2.61	2.53	2.53	2.43	2.43	2.38	2.36	2.34	2.32	2.26	2.27	2.61	2.61
F	0.82	0.85	0.86	0.84	0.85	0.83	0.82	0.81	0.84	0.81	0.79	0.75	0.82	0.85
Cl	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
Al ^T	2.31	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.31	2.34	2.32	2.32	2.33	2.32	2.31	2.32
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.41	0.45	0.42	0.50	0.56	0.57	0.63	0.65	0.76	0.80	0.84	0.94	0.41	0.45
Fe ²⁺ /(Mg+Fe ²⁺)	0.33	0.33	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31	0.31	0.30	0.30	0.30	0.28	0.33	0.33
X _{Mg}	0.67	0.67	0.66	0.67	0.68	0.68	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.72	0.67	0.67
Fe [#]	0.29	0.31	0.30	0.33	0.36	0.36	0.39	0.39	0.43	0.44	0.46	0.48	0.29	0.31
Mg [#]	0.59	0.58	0.57	0.58	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.56	0.57	0.59	0.58
MF	0.58	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.56	0.57	0.58	0.57
T/°C	726	722	724	728	733	733	734	737	735	737	741	745	726	722
P/MPa	47	49	49	49	50	48	48	57	49	50	52	50	47	49
H/km	1.79	1.84	1.83	1.85	1.89	1.83	1.81	2.15	1.84	1.87	1.97	1.88	1.79	1.84
IV(F)	0.75	0.74	0.69	0.70	0.66	0.66	0.64	0.64	0.62	0.62	0.60	0.63	0.75	0.74
IV(Cl)	-4.88	-4.95	-4.85	-4.93	-4.94	-4.94	-4.96	-4.97	-5.05	-5.04	-5.04	-5.09	-4.88	-4.95
IV(F/Cl)	5.63	5.69	5.54	5.63	5.60	5.60	5.60	5.60	5.68	5.66	5.64	5.72	5.63	5.69
log(f _{H2O} /f _{HF}) _{fluid}	1.14	1.13	1.08	1.09	1.05	1.05	1.03	1.03	1.02	1.01	1.00	1.03	1.14	1.13
log(f _{H2O} /f _{HCl}) _{fluid}	3.06	2.99	3.07	3.02	3.01	3.01	3.01	3.01	2.94	2.96	2.96	2.94	3.06	2.99
log(f _{HF} /f _{HCl}) _{fluid}	0.70	0.64	0.77	0.71	0.75	0.74	0.77	0.77	0.71	0.74	0.76	0.71	0.70	0.64

续表 1-3

Continued Table 1-3

组分	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
石英二长斑岩(类型二)														
SiO ₂	39.63	39.89	39.31	39.52	39.32	39.76	39.71	40.07	39.95	37.62	37.79	37.50	38.11	37.69
Al ₂ O ₃	13.29	13.32	13.25	13.25	13.33	13.44	13.49	13.49	13.42	12.69	12.79	12.77	12.62	12.80
TiO ₂	3.12	3.12	3.17	3.15	3.18	3.09	3.27	3.27	3.19	3.38	3.15	3.18	3.11	3.14
FeO ^T	18.85	19.02	19.14	19.06	19.08	18.95	19.38	19.47	19.40	18.83	18.87	18.94	19.06	19.04
MnO	0.22	0.25	0.24	0.24	0.26	0.25	0.22	0.28	0.27	0.24	0.24	0.29	0.24	0.24
MgO	13.71	13.65	13.51	13.73	13.52	13.75	13.64	13.75	13.70	12.69	12.94	12.68	12.92	12.73
CaO	-	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	-	-	-	-
Na ₂ O	0.04	0.05	0.04	0.07	0.06	0.03	0.07	0.06	0.02	0.12	0.05	0.11	0.11	0.05
K ₂ O	5.97	5.73	6.29	5.71	5.67	5.35	5.17	4.99	4.70	9.66	9.31	9.63	9.54	9.63
F	1.59	1.73	1.50	1.50	1.60	1.59	1.60	1.63	1.60	1.46	1.42	1.41	1.49	1.34
Cl	0.23	0.22	0.22	0.24	0.24	0.23	0.24	0.23	0.23	0.22	0.22	0.23	0.22	0.21
总和	96.65	97.02	96.68	96.49	96.28	96.46	96.81	97.25	96.51	96.92	96.78	96.74	97.42	96.87
以 22 个氧原子为基准计算的阳离子数和相关参数														
Si	5.88	5.90	5.86	5.87	5.86	5.88	5.86	5.88	5.88	5.81	5.81	5.80	5.84	5.80
Al ^{IV}	1.49	1.51	1.52	1.50	1.52	1.50	1.52	1.51	1.50	1.57	1.56	1.55	1.51	1.56
Al ^{VI}	0.83	0.81	0.81	0.82	0.82	0.84	0.83	0.83	0.83	0.74	0.76	0.78	0.77	0.76
Ti	0.35	0.35	0.36	0.35	0.36	0.35	0.36	0.36	0.35	0.39	0.36	0.37	0.36	0.36
Fe ³⁺	1.14	1.15	1.11	1.21	1.19	1.23	1.26	1.29	1.32	0.67	0.74	0.72	0.73	0.70
Fe ²⁺	1.20	1.20	1.27	1.15	1.19	1.12	1.14	1.10	1.07	1.76	1.69	1.73	1.71	1.76
Mn	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
Mg	3.13	3.08	3.10	3.13	3.10	3.12	3.08	3.08	3.08	3.08	3.12	3.10	3.10	3.07
Ca	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01
K	1.12	1.08	1.18	1.07	1.07	1.01	0.98	0.94	0.90	1.78	1.71	1.76	1.74	1.77
总和	15.18	15.13	15.25	15.15	15.16	15.09	15.08	15.04	14.97	15.86	15.80	15.88	15.82	15.82
OH*	2.27	2.17	2.32	2.26	2.22	2.22	2.17	2.14	2.15	2.54	2.61	2.61	2.57	2.66
F	0.77	0.80	0.73	0.73	0.77	0.75	0.75	0.75	0.72	0.85	0.82	0.85	0.86	0.79
Cl	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05
Al ^T	2.32	2.32	2.33	2.32	2.34	2.34	2.35	2.33	2.33	2.31	2.32	2.33	2.28	2.32
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.96	0.96	0.88	1.05	1.00	1.10	1.11	1.18	1.24	0.38	0.44	0.42	0.43	0.40
Fe ²⁺ /(Mg+Fe ²⁺)	0.28	0.28	0.29	0.27	0.28	0.26	0.27	0.26	0.26	0.36	0.35	0.36	0.36	0.36
X _{Mg}	0.72	0.72	0.71	0.73	0.72	0.74	0.73	0.74	0.74	0.64	0.65	0.64	0.64	0.64
Fe [#]	0.49	0.49	0.47	0.51	0.50	0.52	0.53	0.54	0.55	0.28	0.30	0.29	0.30	0.28
Mg [#]	0.57	0.57	0.56	0.57	0.57	0.57	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
MF	0.57	0.56	0.56	0.57	0.56	0.57	0.56	0.5	0.56	0.56	0.56	0.55	0.56	0.55
T/ ^o C	745	744	743	749	748	748	753	754	754	732	726	726	723	722
P/MPa	51	50	52	50	56	56	58	54	52	47	49	52	37	51
H/km	1.94	1.89	1.97	1.87	2.12	2.13	2.20	2.04	1.98	1.78	1.84	1.97	1.42	1.93
IV(F)	0.61	0.56	0.65	0.64	0.60	0.60	0.59	0.57	0.58	0.71	0.74	0.74	0.71	0.77
IV(Cl)	-5.09	-5.08	-5.03	-5.12	-5.11	-5.13	-5.14	-5.15	-5.16	-4.84	-4.86	-4.88	-4.86	-4.81
IV(F/Cl)	5.70	5.64	5.69	5.76	5.71	5.74	5.72	5.72	5.74	5.56	5.60	5.62	5.58	5.58
log(f _{H2O} /f _{HF}) _{fluid}	1.01	0.96	1.05	1.03	1.00	1.00	0.99	0.97	0.98	1.10	1.13	1.13	1.10	1.17
log(f _{H2O} /f _{HCl}) _{fluid}	2.94	2.94	2.97	2.92	2.92	2.92	2.90	2.90	2.90	3.03	3.04	3.01	3.03	3.07
log(f _{HF} /f _{HCl}) _{fluid}	0.74	0.79	0.72	0.70	0.72	0.73	0.73	0.74	0.73	0.71	0.69	0.65	0.70	0.68

注:“-”表示未检测到;氧化系数 $Fe^{\#}=Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$;镁指数 $Mg^{\#}=Mg/(Mg+Fe^{3+}+Fe^{2+})$;X_{Mg}=Mg/(Mg+Fe²⁺);MF=Mg/(Mg+Fe+Mn);比值单位为1。

表2 红牛-红山铜矿床燕山晚期复式岩体中黑云母LA-ICP-MS微量元素分析结果($w(B)/10^{-6}$)
 Table 2 LA-ICP-MS trace element analysis results ($w(B)/10^{-6}$) of biotite in Late Yanshanian composite pluton in
 Hongniu-Hongshan copper deposit

组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	花岗斑岩(类型一)										
La	0.11	-	1.56	-	0.21	0.01	0.05	11.72	0.01	0.06	0.04
Ce	0.24	0.02	4.25	-	0.33	0.03	0.45	19.74	0.02	0.06	0.01
Pr	0.02	-	0.32	-	0.04	-	0.01	1.68	-	-	-
Nd	0.17	-	1.45	0.04	0.12	-	-	6.63	-	-	-
Sm	-	-	0.23	-	-	-	-	0.62	-	-	-
Eu	0.02	-	0.08	0.03	0.01	0.01	0.03	0.37	0.02	0.02	0.02
Gd	-	-	0.48	-	-	-	-	0.46	-	-	0.04
Tb	0.01	-	0.05	-	0.03	-	-	0.09	-	-	-
Dy	0.03	-	0.36	0.02	-	-	0.08	0.46	-	-	0.03
Ho	-	-	0.10	0.01	0.02	-	0.01	0.07	-	-	-
Er	0.04	-	0.08	-	0.03	-	-	0.14	-	-	-
Tm	0.01	-	0.04	0.01	-	-	-	0.04	-	-	-
Yb	-	-	0.14	0.03	0.03	-	-	0.13	-	-	-
Lu	0.01	-	0.03	-	-	-	0.02	0.02	-	-	-
Y	0.16	-	1.67	0.21	0.52	0.03	0.20	2.22	0.01	0.02	0.01
Σ REE	0.66	0.02	9.15	0.14	0.82	0.06	0.65	42.18	0.05	0.14	0.14
Rb	1070.58	1022.59	911.13	938.30	967.49	1060.39	850.75	976.23	1046.17	1126.32	1153.69
Ba	1098.98	1487.20	407.29	1019.95	641.99	909.87	1989.37	5395.96	331.31	1311.53	503.23
Sr	2.10	2.10	4.34	3.00	4.73	9.05	18.74	5.12	5.84	2.17	2.50
U	0.06	-	0.47	0.05	1.77	0.01	0.16	0.32	0.39	0.02	0.01
Pb	1.62	0.77	0.86	1.63	0.85	1.39	1.12	1.21	0.75	0.89	0.66
Cs	27.77	21.55	27.14	17.11	36.75	42.33	22.52	13.52	40.60	21.72	47.43
Ga	49.36	50.17	53.40	48.23	64.43	46.51	61.38	50.24	70.61	59.95	54.61
Th	0.10	-	0.24	0.02	7.90	0.08	0.25	0.55	0.08	-	-
Nb	25.06	53.15	36.95	41.27	14.36	20.42	20.81	116.56	100.21	35.34	40.80
Zr	0.46	0.11	1.62	0.42	1.20	-	0.49	0.98	8.53	0.15	0.12
Ta	0.41	1.14	0.48	0.60	0.18	0.24	0.25	3.24	2.35	0.87	0.99
Hf	0.02	0.02	0.06	0.05	0.07	-	-	0.05	0.26	-	-
Li	212.95	214.00	263.71	201.08	255.35	203.97	244.21	289.44	322.27	288.62	299.64
Sc	24.47	25.61	26.37	40.77	44.03	41.45	41.67	15.76	14.01	15.04	13.12
V	328.30	305.19	281.48	315.20	347.05	305.10	322.97	176.41	229.77	179.63	161.76
Cr	301.53	324.34	322.98	261.40	301.22	247.34	283.77	112.62	37.93	95.00	67.93
Co	34.22	36.43	40.31	39.91	20.35	27.25	28.18	41.34	47.94	43.78	43.74
Ni	91.77	97.66	100.02	104.51	68.84	91.03	88.70	27.25	30.17	55.56	53.04
Cu	0.20	0.65	0.80	0.17	0.53	0.38	0.07	0.70	0.41	0.23	0.77
Zn	232.53	254.37	227.18	291.85	246.36	274.38	266.54	335.58	507.26	294.80	291.21
W	1.00	0.89	1.22	0.72	0.75	0.96	0.32	0.97	0.76	0.78	0.61

续表 2

Continued Table 2

组分	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
石英二长斑岩(类型二)											
La	-	-	0.01	4.23	0.04	0.12	0.04	0.04	0.49	-	0.26
Ce	-	0.03	-	6.73	0.09	0.06	0.01	0.09	1.03	-	0.38
Pr	-	0.01	-	0.53	0.01	0.01	-	0.01	0.05	-	0.03
Nd	-	-	-	2.60	0.03	-	-	-	-	-	0.17
Sm	-	-	-	0.38	-	-	-	0.06	-	-	-
Eu	0.04	0.07	0.06	0.30	0.04	0.08	0.06	0.10	0.06	0.02	0.12
Gd	-	-	-	0.11	-	0.07	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	0.02	-	-	-	-	0.01	-	-
Dy	-	-	-	0.03	-	0.02	-	-	-	-	-
Ho	-	0.01	-	0.02	-	0.01	-	-	0.01	-	-
Er	-	-	-	0.02	-	0.01	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	0.46	-	-	0.02	0.06	0.06	0.04	0.02
ΣREE	0.04	0.11	0.07	14.98	0.21	0.38	0.11	0.30	1.66	0.02	0.96
Rb	772.59	889.46	786.70	831.22	878.60	863.16	893.69	915.27	839.26	937.70	824.37
Ba	939.29	805.89	1080.36	3121.73	1377.33	2470.07	1046.68	1677.63	1661.02	1479.26	1429.08
Sr	6.40	5.07	7.30	8.47	5.33	4.74	5.04	3.47	5.50	4.48	6.75
U	-	0.01	-	1.00	0.02	0.01	0.02	0.06	0.07	0.01	0.05
Pb	1.42	0.73	1.29	1.96	0.93	2.71	1.79	1.35	1.04	1.10	1.21
Cs	15.98	17.02	14.78	14.82	21.69	12.08	18.60	17.51	14.08	24.38	17.14
Ga	39.94	45.13	46.14	47.23	45.22	45.40	47.37	44.97	49.47	46.69	53.00
Th	-	0.01	0.01	3.82	0.01	-	-	0.01	0.06	-	0.03
Nb	33.35	29.17	32.94	27.37	22.50	27.90	23.62	15.35	17.50	20.06	13.55
Zr	1.09	0.34	0.15	0.30	0.26	0.17	0.26	0.53	0.54	0.16	-
Ta	0.27	0.23	0.31	0.28	0.20	0.31	0.24	0.16	0.14	0.12	0.14
Hf	0.06	0.02	0.02	-	0.01	0.01	0.03	0.02	-	-	-
Li	239.30	250.36	241.47	266.66	231.54	234.26	225.75	220.64	205.78	267.99	260.74
Sc	37.62	31.49	35.03	19.67	12.91	12.99	12.13	12.45	10.67	23.91	6.41
V	162.31	148.36	152.40	141.54	166.17	161.59	156.61	152.40	170.20	148.68	219.60
Cr	60.60	47.77	61.79	55.68	53.81	68.32	58.96	56.30	72.37	53.05	81.68
Co	51.52	48.47	49.20	50.86	50.64	51.82	53.19	52.67	51.66	51.77	52.17
Ni	44.26	45.47	42.64	48.31	53.45	53.70	54.41	53.43	54.13	43.82	66.57
Cu	1.04	0.58	0.58	0.51	0.24	0.69	-	0.29	0.81	0.57	0.83
Zn	396.68	393.21	384.64	463.26	391.71	376.63	373.90	366.19	361.22	502.80	340.44
W	0.23	0.17	0.05	0.82	0.46	0.37	0.30	0.49	2.42	0.28	0.22

注:“-”表示低于检测限。

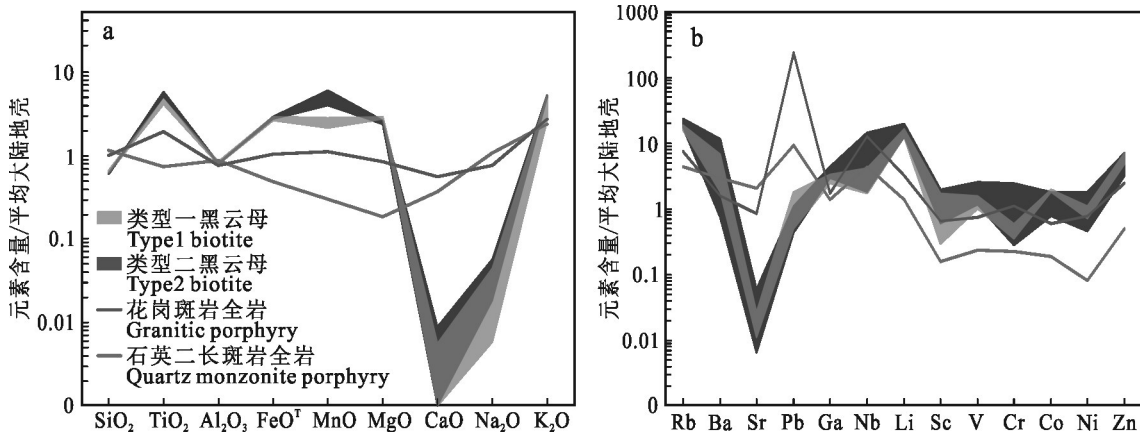


图6 黑云母与全岩主量元素(a)、微量元素含量(b)平均大陆地壳标准化对比图(全岩数据来自周杰虎等, 2023, 平均大陆地壳值据Rudnick et al., 2014)

Fig. 6 Comparison diagram of major (a) and trace element composition (b) between biotite and whole rock data (whole rock data after Zhou et al., 2023, the average composition of the continental crust after Rudnick et al., 2014)

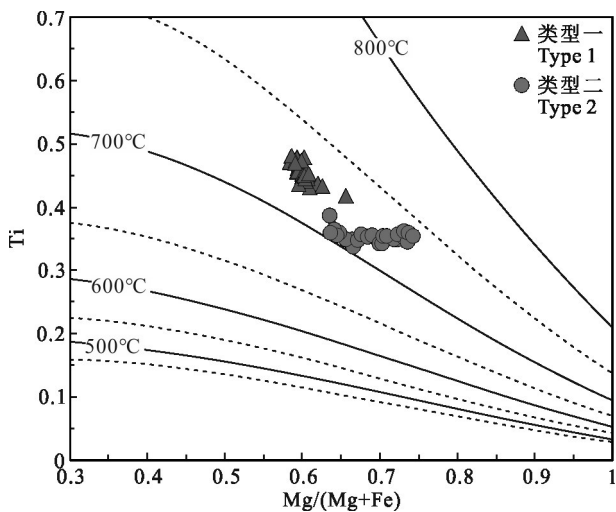


图7 红牛-红山复式岩体中黑云母Ti-Mg/(Mg+Fe)等温线图(底图据Henry et al., 2005)

Fig. 7 Diagram of Ti-Mg/(Mg+Fe) for biotites from the Hongniu-Hongshan composite pluton (base map after Henry et al., 2005)

期结晶矿物,黑云母的结晶温度和形成深度用于代表岩浆固结温度和岩体侵位深度,通过对2种类型黑云母温度和压力的计算,红牛-红山燕山晚期复式岩体中花岗斑岩与石英二长斑岩结晶温度分别为744°C和737°C,岩体侵位深度分别为2.17 km和1.91 km,具浅成-超浅成侵位特点。

4.2 成岩指示意义

大量的研究已经证明黑云母成分除了可以估算

氧逸度、地质压力和地质温度以外,在某些情况下,还可以用于判断岩石成因类型及构造背景等(Abdel-Rahman, 1994; Shabani et al., 2003; Dahlquist et al., 2010; Zhang et al., 2015; 叶茂等, 2017)。通过对造山和非造山岩系中黑云母成分的系统对比研究,Abdel-Rahman(1994)指出造山钙碱性岩系(I型花岗岩)中的黑云母相对富Mg;过铝质S型花岗岩中黑云母明显富Al;而非造山碱性岩系(A型花岗岩)中黑云母富Fe、成分近铁云母。在此结论的基础上,Dahlquist等(2010)研究指出,黑云母成分中的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)>0.8$ 是区分A型与I、S型花岗岩的重要判别指标。此外,I型和S型花岗岩的区分还可通过岩石中黑云母氧化系数($Fe^{\#}$)及镁指数($Mg^{\#}$)值,S型花岗岩较I型花岗岩具有更低的 $Fe^{\#}$ 和 $Mg^{\#}$ 值(徐克勤, 1984)。黑云母的MF指数也可分辨花岗岩种类,当 $MF>0.5$ 时,为I型花岗岩,当 $MF<0.5$ 时,为S型花岗岩(Yang et al., 2015)。

红牛-红山燕山晚期复式岩体中2种类型黑云母均表现为富镁的特征, $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ 值介于0.26~0.42之间,属于镁质黑云母,均具有较高的 $Fe^{\#}$ (0.25~0.55)和 $Mg^{\#}$ (0.51~0.59),并且MF值在0.50~0.58之间。在黑云母MgO-FeO^T-Al₂O₃(图8a)和MgO-Al₂O₃(图8b)对岩石成因类型的判别图解中,2种类型黑云母成分均落入造山带钙碱性岩性范围内。这些特征指示红牛-红山燕山晚期复式岩体2种岩性均为I型花岗岩。

黑云母中元素含量尤其是Mg含量与花岗岩的

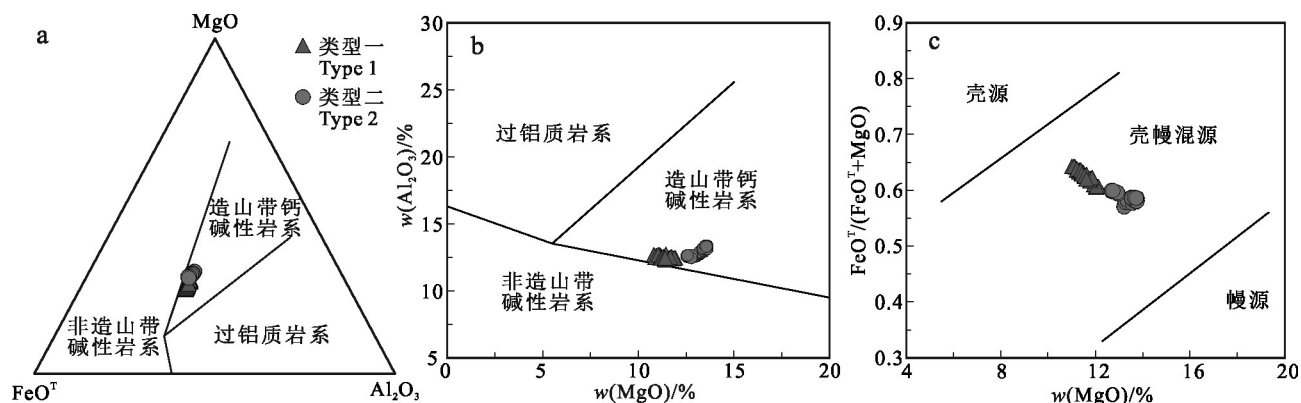


图 8 红牛-红山复式岩体中黑云母 $\text{MgO-FeO}^{\text{T}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图解 (a, 底图据 Abdel-Rahman, 1994)、黑云母 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 图解 (b, 底图据 Abdel-Rahman, 1994) 和黑云母源区 $\text{FeO}^{\text{T}}/(\text{FeO}^{\text{T}}+\text{MgO})\text{-MgO}$ 判别图 (c, 底图据周作侠, 1986)

Fig. 8 Diagrams of $\text{MgO-FeO}^{\text{T}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a, base map after Abdel-Rahman, 1994), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (b, base map after Abdel-Rahman, 1994) and $\text{FeO}^{\text{T}}/(\text{FeO}^{\text{T}}+\text{MgO})\text{-MgO}$ (c, base map after Zhou, 1986) for biotite from the Hongniu-Hongshan composite pluton

形成有很大关系, MgO 和 FeO 含量可以作为判断岩石物质来源的依据(周作侠, 1986), 典型幔源黑云母中 $w(\text{MgO}) > 15\%$; 壳源黑云母中 $w(\text{MgO}) < 6\%$ 。红牛-红山铜矿复式岩体中 2 种类型黑云母 $w(\text{MgO}) = 11.01\% \sim 13.75\%$, 平均值 12.40% , 应属于壳幔混源物质来源。在黑云母 $\text{FeO}^{\text{T}}/(\text{FeO}^{\text{T}}+\text{MgO})\text{-MgO}$ 图解(图 8c)中, 2 种类型黑云母成分落于壳幔混源区域, 并形成较明显的混合趋势线, 反映了该复式岩体具壳幔混源的成因特征, 表明母岩浆为壳幔熔体混合的产物。

4.3 成矿指示意义

4.3.1 岩浆氧逸度

除温度和压力条件外, 岩浆氧逸度与含水量对岩浆演化过程起至关重要作用。实验研究认为, 与磁铁矿和钾长石共生的黑云母中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Mg^{2+} 值可估算结晶氧逸度。氧逸度是影响岩浆过程的一个重要参数, 对于斑岩型铜矿而言, 成矿岩浆的氧逸度是一个重要的指示成矿性好坏的指标。Wones 等 (1965) 研究发现, 随着岩浆氧逸度的增加, 镁铁质矿物的 X_{Mg} 也会增加, 并且提出了一个用黑云母成分估算氧逸度的图解 ($\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Mg}$ 图解)。笔者也利用该图解估算了 2 种类型黑云母的氧逸度(如图 9a), 在 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Mg}$ 图解(图 9a)中, 2 种类型黑云母样品投点落于 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 与 Ni-NiO 两条缓冲线之间及 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 缓冲线之上。根据 Wones 等 (1965) 提出的在 $P(\text{H}_2\text{O}) = 207.0 \text{ MPa}$ 的条件下基于黑云母稳定度 $[100 \times \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})]$ 的 $\log f(\text{O}_2)\text{-T}$ 的图解(图

9b) 结合黑云母 Ti 温度计所估算出的黑云母结晶温度, 估算氧逸度 $\log f(\text{O}_2)$ 为 $-14.1 \sim -11.9$, 投点位于 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 与 Ni-NiO 缓冲线之间, 表示其形成于高氧逸度环境中。

高氧逸度是斑岩型、浅成低温热液型 Cu-Mo-Au 矿床形成的重要条件之一, 近些年, 越来越多的研究表明, 岩浆岩自身的氧逸度和温度等物化条件是决定其能否形成 Cu 、 Au 、 Mo 矿化的关键控制因素 (Linnen et al., 1996; Mungall, 2002; Sun et al., 2015)。目前, 普遍认为与 Cu 、 Au 和 Mo 成矿作用有关的致矿岩体具有较高的氧逸度, 其氧逸度多在 NNO 和 HM 氧逸度缓冲曲线之间 (Parsapoor et al., 2015) 或大于 $\text{FMQ}+2$ (Mungall, 2002)。 Cu 、 Mo 作为亲硫元素, 在岩浆结晶分异过程中如果 S^{2-} 大量存在就会导致 Cu 、 Mo 硫化物过饱和而过早沉淀, 不利于在残余岩浆中 Cu 、 Mo 的富集和晚阶段含 Cu 、 Mo 岩浆流体的形成; 在高氧逸度条件下, 岩浆中的 S 绝大多数以 SO_4^{2-} 或 SO_2 的形式溶解于硅酸盐熔体中, 硫化物难以达到饱和, 导致在岩浆演化的早期阶段不易发生硫化物的沉淀, 从而使得 Cu 、 Mo 等亲硫元素在残余岩浆中逐步富集并分配进入岩浆流体相, 为后续的矿化蚀变提供充足的物质来源 (Sun et al., 2015)。从图 9a、b 可以看出, 红牛-红山石英二长斑岩中黑云母的氧逸度高于花岗斑岩, 在岩浆侵位过程中, 较高的氧逸度导致石英二长斑岩母岩浆中硫化物溶解度高于花岗斑岩, 最终在石英二长斑岩中形成了更好的 Cu 、 Mo 矿化。

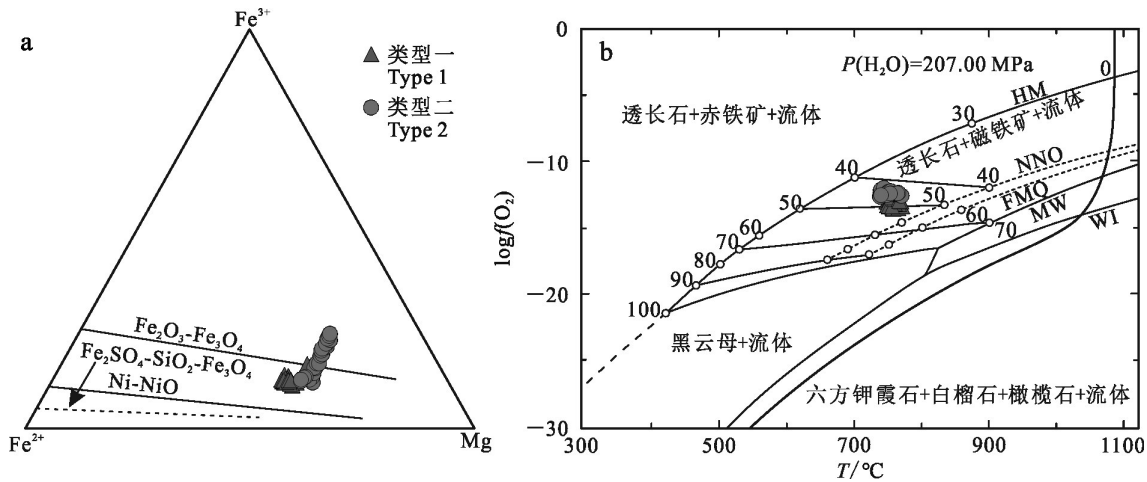


图9 红牛-红山复式岩体中黑云母 Fe^{3+} - Fe^{2+} -Mg图解(a, 底图据 Wones, 1965)和 $\log f(\text{O}_2)$ - T 图解(b, 底图据 Wones, 1965)
Fig. 9 Diagrams of Fe^{3+} - Fe^{2+} -Mg (a, base map after Wones, 1965) and $\log f(\text{O}_2)$ - T (b, base map after Wones, 1965) for biotite from the Hongniu-Hongshan composite pluton

4.3.2 黑云母化学成分

黑云母的化学成分对于矿化具有重要的指示作用,特别是对斑岩型铜矿、钨锡矿以及花岗岩型铀矿的含矿性评价(秦克章等, 2009; 张龙等, 2017; 周云等, 2017)。秦克章等(2009)认为黑云母是斑岩铜矿及其他热液铜矿中重要的成矿指示矿物,黑云母化的强弱与铜矿化强度有直接的正相关关系。Moshefi等(2018)研究指出在斑岩型铜矿中,含矿岩体中黑云母F、Cl含量高于无矿岩体,与成矿有关的黑云母Mg/Fe比值一般大于0.5,表现富镁、低铁特征, $w(\text{TiO}_2)$ 多大于3%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 多小于15%,矿化黑云母 $w(\text{CaO})$ 一般小于0.5%,K/Na比值多大于10,表现高钾、低钠、钙的特点;同类非矿化岩石中的黑云母Mg/Fe比值则小于0.5, $w(\text{TiO}_2)$ 小于3%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于15%。

本次研究的2种类型黑云母Mg/Fe比值为0.99%~1.35%,均大于0.5%; $w(\text{TiO}_2)$ =2.95%~4.18%,仅有2个测试点数据小于3%,分别为2.99%和2.95%; $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ =12.55%~13.49%,均小于15%;2种类型黑云母均具有高钾、低钠和钙的特征, $w(\text{CaO})$ 为低于检出限至0.06%,K/Na比值为35.61~171.70。所有结果均落在有利于矿化的范围内,指示红牛-红山燕山晚期复式岩体具备一定的成矿潜力。

4.3.3 黑云母挥发分

在金属元素运移过程中卤族元素发挥着重要的作用,因此,黑云母中的F、Cl含量常被用来判定岩体的矿化和非矿化程度(Munoz, 1992; 唐攀等,

2017),成矿流体中卤族元素(F、Cl)的存在有利于成矿元素的运移(肖庆玲等, 2018)。斑岩型铜矿床中岩浆大多表现富Cl特征,而斑岩型钼矿床岩浆一般表现为富F(Munoz, 1984)。本文2种类型黑云母卤素地球化学计算如表1所示。2类黑云母均具有相对富F(0.64%~1.73%,平均1.15%)、贫Cl(0.11%~0.25%,平均0.18%)的特征,这与F、Cl替代OH的程度有关,由于Cl离子半径(1.81Å)大于F离子半径(1.31Å)与OH离子半径(1.38Å),导致F在OH位置上的置换量明显大于Cl(Munoz, 1984)。黑云母Mg/Fe值对卤族元素置换OH有较大影响,低Mg/Fe值黑云母富集Cl,高Mg/Fe值的黑云母则倾向于富集F(Munoz, 1984),这是由被称为“Fe-F规避”和“Mg-Cl规避”的晶体效应导致的,为了准确反映黑云母中挥发组分的富集程度,校正“Fe-F”和“Mg-Cl”规避效应的影响,本文根据Munoz(1984)提出的IV(F)和IV(Cl),即黑云母F、Cl的截距来反映其在黑云母中的相对富集程度。计算公式如下:

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

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

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

$X_{\text{phl}}=\text{Mg}/(\text{八面体阳离子数}); X_{\text{sid}}=[(3-\text{Si}/\text{Al})/1.75][1-X_{\text{Mg}}]; X_{\text{ann}}=1-X_{\text{Mg}}-X_{\text{sid}}, X_{\text{F}}, X_{\text{Cl}}$ 和 X_{OH} 分别是黑云母羟基位上的F、Cl、OH的摩尔分数。

通过上述公式计算得到类型一黑云母IV(F)值为0.91~1.06,平均值0.97,IV(Cl)值为-4.67~-4.48,

平均值-4.56, IV(F/Cl)值为 5.43~5.68, 平均值 5.53; 类型二黑云母 IV(F)值为 0.56~0.77, 平均值 0.65, IV(Cl)值为-5.16~-4.81, 平均值-5.00, IV(F/Cl)值为 5.54~5.76, 平均值 5.65。IV(F)值越小指示黑云母中 F 富集程度越高, IV(Cl)一般为负值, 其绝对值越大, 指示黑云母中 Cl 富集程度越高 (Munoz, 1984)。在 IV(F/Cl)-IV(F)图解 (图 10a) 中, 2 种类型黑云母计算结果均投于斑岩 Mo 矿床附近区域, 由此可见红牛-红山燕山晚期复式岩体较其他斑岩型铜矿床岩体更富 F, 这一结论与在该复式岩体中发现辉钼矿脉及星点状辉钼矿的地质现象相一致。此外, 与类型一相比, 类型二黑云母更为富 F、Cl (图 10b), 指示石英二长斑岩较花岗斑岩具有更大的成矿潜力。

如前所述, 黑云母中 F、Cl 的含量与金属运移密切相关, 对斑岩型铜钼矿床形成过程有着重要的作用。因此, 黑云母中 F、Cl 含量常被用来计算岩浆或

热液的卤素逸度作为成矿条件评估的依据 (唐攀等, 2017)。Munoz (1992) 基于黑云母与热液间的 F-Cl-OH 交换改进系数, 利用黑云母成分计算与黑云母成分平衡的硅酸盐熔体和含水流体相中的卤素逸度比值 $\log(f_{H_2O}/f_{HF})$ 、 $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})$ 和 $\log(f_{HF}/f_{Cl})$, 计算公式如下:

$$\log(f_{H_2O}/f_{HF})_{fluid} = 1000/T(2.37 + 1.1X_{phl}) + 0.43 - \log(X_F/X_{OH})_{biotite}$$

$$\log(f_{H_2O}/f_{Cl})_{fluid} = 1000/T(1.15 - 0.55X_{phl}) + 0.68 - \log(X_{Cl}/X_{OH})_{biotite}$$

$$\log(f_{HF}/f_{Cl})_{fluid} = -1000/T(1.22 - 1.65X_{phl}) + 0.25 + \log(X_F/X_{Cl})_{biotite}$$

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)。

计算结果如表 1 所示, 与燕山晚期花岗斑岩共

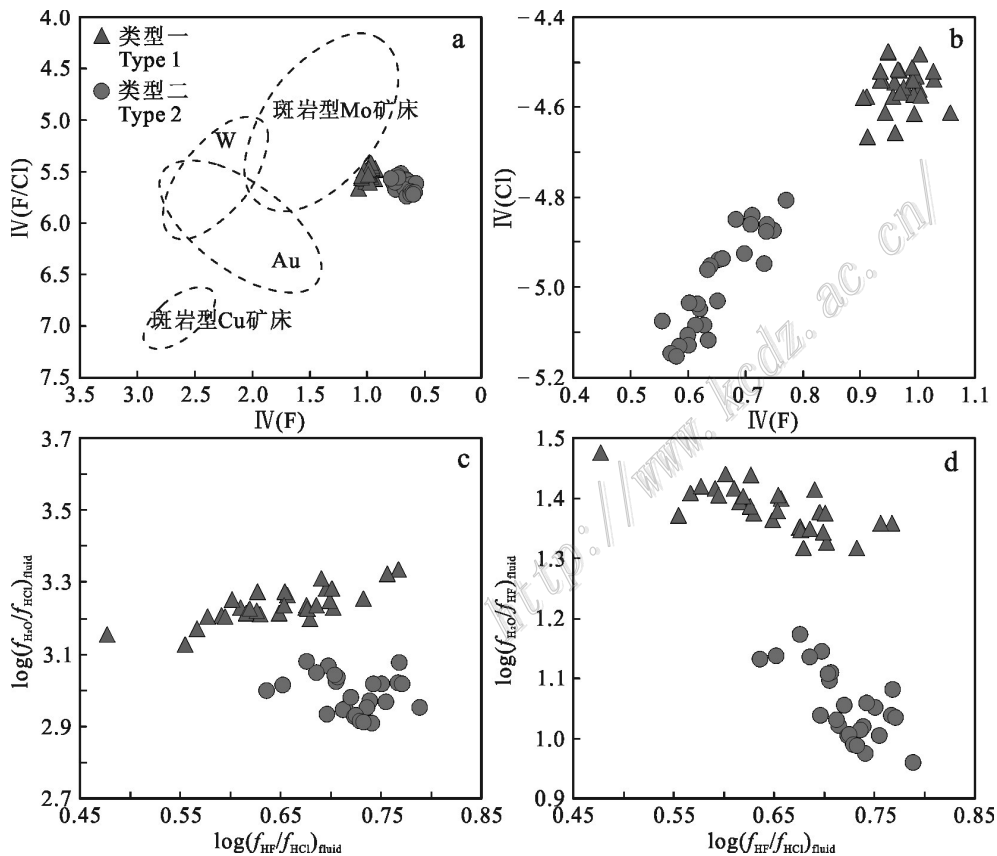


图 10 红牛-红山复式岩体中黑云母与挥发分相关图解

a. IV(F/Cl)-IV(F)图解 (底图据 Jin et al., 2018); b. IV(Cl)-IV(F)图解; c. $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})_{fluid}$ - $\log(f_{HF}/f_{HCl})_{fluid}$ 图解; d. $\log(f_{H_2O}/f_{HF})_{fluid}$ - $\log(f_{HF}/f_{HCl})_{fluid}$ 图解

Fig. 9 Correlation diagrams of biotite and volatile from the Hongniu-Hongshan composite pluton

a. IV(F/Cl)-IV(F) diagram (base map after Jin et al., 2018); b. IV(Cl)-IV(F) diagram; c. $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})_{fluid}$ - $\log(f_{HF}/f_{HCl})_{fluid}$ diagram; d. $\log(f_{H_2O}/f_{HF})_{fluid}$ - $\log(f_{HF}/f_{HCl})_{fluid}$ diagram

存的热液流体 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluid}}$ 值为 1.31~1.47, 平均值 1.38; $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})_{\text{fluid}}$ 值为 3.12~3.33, 平均值 3.23; $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}})_{\text{fluid}}$ 值为 0.48~0.77, 平均 0.65; 与燕山晚期石英二长斑岩共存的热液流体 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluid}}$ 值为 0.96~1.17, 平均值 1.05; $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})_{\text{fluid}}$ 值为 2.90~3.07, 平均值 2.98; $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{Cl}})_{\text{fluid}}$ 值为 0.64~0.79, 平均 0.72。不难看出, 红牛-红山燕山晚期复式岩体中类型二黑云母的 $\log(f_{\text{HF}}/f_{\text{Cl}})_{\text{fluid}}$ 值略高于类型一, 指示了与石英二长斑岩中黑云母成分平衡的硅酸盐熔体(或含水流体相)中相对富集 HF, 对应了更高的演化程度(郑瑜林等, 2022), 同时, 类型二黑云母较类型一具有更低的 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})_{\text{fluid}}$ 和 $\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})_{\text{fluid}}$ 值(图 10c、d), 指示石英二长斑岩流体中更富含 HCl 和 HF。因此, Cu、Mo 元素更趋向于在石英二长斑岩中富集, 形成 Cu-Mo 矿化或具有经济价值的 Cu-Mo 矿体。

5 结 论

(1) 滇西北红牛-红山铜矿燕山晚期含矿复式岩体中黑云母均属于镁质黑云母, 母岩浆为碰撞后造山作用背景下壳幔熔体混合的产物。

(2) 黑云母结晶物理化学条件估算结果表明, 红牛-红山燕山晚期复式岩体结晶温度为 722~754°C; 侵位深度为 1.42~2.73 km, 氧逸度 $\log(f_{\text{O}_2})$ 为 -14.1~-11.9, 指示该复式岩体属于高温, 浅成-超浅成相、高氧逸度岩体。

(3) 根据 2 种类型黑云母成分特征综合分析, 指示红牛-红山燕山晚期复式岩体为 I 型花岗岩, 属于造山带钙碱性岩系。

(4) 黑云母成分特征及其反映出的温度、压力、氧逸度等都指示该复式岩体具备斑岩成矿性的特点, 黑云母挥发分特征指示其具有同时发生 Cu、Mo 矿化的潜力, 并且侵位较浅的石英二长斑岩具有更大的成矿潜力。

致 谢 野外工作期间得到了云南黄金集团红牛矿业有限公司的大力支持。中国冶金地质总局山东局测试中心为实验研究提供了电子探针和激光剥蚀测试。在此一并表示感谢。

References

Abdel-Rahman A F M. 1994. Nature of biotites from alkaline, calc-al-

kaline, and peraluminous magmas[J]. *Journal of Petrology*, 35(2): 525-541.

Dahlquist J A, Alasino P H, Eby G N, Galindo C and Casquet C. 2010. Fault controlled Carboniferous A-type magmatism in the proto-Andean foreland (Sierras Pampeanas, Argentina): Geochemical constraints and petrogenesis[J]. *Lithos*, 115(1): 65-81.

Deng J, Wang C M and Li G J. 2012. Style and process of superimposed mineralization in the Sanjiang Tethys[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1349-1361(in Chinese with English abstract).

Deng J, Wang Q F and Li G J. 2017. Tectonic evolution, superimposed orogeny, and composite metallogenic system in China[J]. *Gondwana Research*, 50: 216-266.

Deng J, Wang Q F, Chen F C, Li G J, Yang L Q, Wang C M, Zhang J, Sun X, Shu Q H, He W Y, Gao X, Gao L, Liu X F, Zheng Y C, Qiu K F, Xue S C and Xu J H. 2020. Further discussion on the Sanjiang Tethyan composite metallogenic system[J]. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 106-136(in Chinese with English abstract).

Foster M D. 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral micas[M]. Washington: US Government Printing Office. 11-49.

Fu J B. 1981. Chemical composition characteristics of biotite in porphyry copper deposits[J]. *Geology and Prospecting*, 9: 16-19(in Chinese).

Henry D J. 2005. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms[J]. *American Mineralogist*, 90(2-3): 316-328.

Hou Z Q, Yang Y Q, Wang H P and Qu X M. 2003. Collision orogenic processes and mineralization systems of the Yidun arc[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-345(in Chinese).

Hou Z Q, Yang Y Q, Qu X M, Huang D H, Lu Q T, Wang H P, Yu J J and Tang S H. 2004. Tectonic evolution and mineralization systems of the Yidun arc orogen in Sanjiang Region, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 109-120(in Chinese with English abstract).

Hou Z Q and Wang E Q. 2008. Metallogenesis of the Indo-Asian collisional orogeny: New advances[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 29(3): 275-292(in Chinese with English abstract).

Huang X X, Xu J F, Chen J L and Ren J B. 2012. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of two periods of intermediate-acid intrusive rocks from Hongshan area in Zhongdian Arc[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1493-1506(in Chinese with English abstract).

Jiang H, Zhang D Y, Zhou T F, Chen X F, Ye L X, Yu Z D and Xiang X K. 2018. Geochemical characteristics of biotite from igneous rocks in Dahutang tungsten ore district and its implications[J]. *Mineral Deposits*, 37(6): 1147-1167(in Chinese with English abstract).

Kumar S and Pathak M. 2010. Mineralogy and geochemistry of biotites from Proterozoic granitoids of western Arunachal Himalaya: Evidence of bimodal granitogeny and tectonic affinity[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 75(5): 715-730.

- Leng C B, Huang Q Y, Zhang X C, Wang S X, Zhong H, Hu R Z, Bi X W, Zhu J J and Wang X S. 2014. Petrogenesis of the Late Triassic volcanic rocks in the southern Yidun arc, SW China: Constraints from the geochronology, geochemistry, and Sr-Nd-Pb-Hf isotopes [J]. *Lithos*, 190-191: 363-382.
- Li W C, Yin G H, Lu Y X, Wang Y B, Yu H J, Cao X M and Zhang S Q. 2010. Delineation of Hongshan-Shudu ophiolite mélangé in Geza volcanic-magmatic arc and its significance, Southwest "Jinsha-Lancang-Nu rivers"[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(6): 1661-1671(in Chinese with English abstract).
- Li W C, Yin G H, Yu H J, Lu YX and Liu X L. 2011. The porphyry metallogenesis of Geza volcanic magmatic arc in NW Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(9): 2541-2552(in Chinese with English abstract).
- Li W C, Wang K Y, Yin G H, Qin D H, Yu H J, Xue S R and Wan D. 2013a. Geochemical characteristics of ore-forming fluids and genesis of Hongshan copper deposit in northwestern Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(1): 270-282(in Chinese with English abstract).
- Li W C, Yu H J and Yin G H. 2013b. Porphyry metallogenic system of Geza arc in the Sanjiang region, southwestern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(4): 1129-1144(in Chinese with English abstract).
- Li W C, Yu H J, Gao X, Liu X L and Wang J H. 2017. Review of Mesozoic multiple magmatism and porphyry Cu-Mo (W) mineralization in the Yidun Arc, eastern Tibet Plateau[J]. *Ore Geology Reviews*, 90: 795-812.
- Lin W W and Peng L J. 1994. The estimation of Fe³⁺ and Fe²⁺ contents in amphibole and biotite from EMPA data[J]. *Journal of Changchun College of Geology*, 24(2): 155-162(in Chinese with English abstract).
- Linnen R L, Pichavant M and Holtz F. 1996. The combined effects of f_{O_2} and melt composition on SnO₂ solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (24): 4965-4976.
- Liu X L, Li W C, Yin G H and Zhang N. 2013. The geochronology, mineralogy and geochemistry study of the Pulang porphyry copper deposits in Geza arc of Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(9): 3049-3064(in Chinese with English abstract).
- Liu X L, Li W C, Zhang N, Lai A Q, Li Z and Yang F C. 2016. Metallogenic system of the Yanshanian porphyry Mo polymetallic deposit in the Xiangcheng-Lijiang suture zone, western margin of Yangtze block, SW China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(8): 2281-2302(in Chinese with English abstract).
- Liu X L, Li W C, Zhang N, Lu Y X, Mei S H, Zhu J, Yang F C, Li Z H, Luo Y, Chen J H and Wang S S. 2020. Tongchanggou porphyry Mo-Cu deposit in Zhongdian area of northwestern Yunnan: Hydrothermal alteration zone, vein system and prospecting indicator[J]. *Mineral Deposits*, 39(5): 845-866(in Chinese with English abstract).
- Liu X L, Tao X X, Zhou Y M, Zhao C F, Li S K, Zhou J H, Cao Z L, Wei Z Y and Li F L. 2023. Discovery of Himalayan magmatic intrusion in Geza Island Arc Belt, Yunnan Province: Evidence from U-Pb zircon age of quartz diorite porphyrite in Hongniu-Hongshan Cu-Mo deposit[J]. *Geology in China*, 50(2): 645-647 (in Chinese).
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G and Chen H H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1): 34-43.
- Lu Y F. 2004. GeoKit: A geochemical toolkit for Microsoft Excel[J]. *Geochimica*, 33(5): 459-464(in Chinese with English abstract).
- Meng J Y. 2014. The porphyry copper-polymetallic deposit in Zhongdian, West Yunnan: Magmatism and mineralization[D]. Tutor: Deng J. Beijing: China University of Geosciences (Beijing). 1-189(in Chinese with English abstract).
- Moshefi P, Hosseinzadeh M R, Moayyed M and Lentz D R. 2018. Comparative study of mineral chemistry of four biotite types as geochemical indicators of mineralized and barren intrusions in the Sungun porphyry Cu-Mo deposit, northwestern Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 97: 1-20.
- Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits[J]. *Geology*, 30(10): 915-918.
- Munoz J L. 1984. F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits[J]. *Geoscience World*, 13(1): 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: A221.
- Nacht H, Ibhi A, Abia E H and Ohoud M B. 2005. Discrimination between primary magmatic biotites, re-equilibrated biotites and neoformed biotites[J]. *Comptes rendus Geoscience*, 337(16): 1415-1420.
- Pan Y N, Dong G C, Li X F and Wang P. 2017. Biotite mineral chemistry and their implications for petrogenesis and mineralization in the porphyry copper deposit belt in northwestern Yunnan, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 194-207(in Chinese with English abstract).
- Parsapoor A, Khalili M, Tepley F and Maghami M. 2015. Mineral chemistry and isotopic composition of magmatic, re-equilibrated and hydrothermal biotites from Darreh-Zar porphyry copper deposit, Kerman (southeast of Iran)[J]. *Ore Geology Reviews*, 66: 200-218.
- Peng H J, Mao J W, Pei R F, Zhang C Q, Tian G, Zhou Y M, Li J X and Hou L. 2014. Geochronology of the Hongniu-Hongshan porphyry and skarn Cu deposit, northwestern Yunnan Province, China: Implications for mineralization of the Zhongdian arc[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79(2): 682-695.
- Peng H J. 2014. Metallogeny of the Hongniu-Hongshan porphyry-skarn copper deposit and the porphyry-skarn metallogenic system of the Yidun Island Arc, Yunnan, SW China[D]. Tutor: Pei R F

- and Mao J W. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 1-184(in Chinese with English abstract).
- 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.
- Rieder M, Cavazzini G, D'yakonov Y S, Frank-Kamenetskii V A, Gottardi G, Guggenheim S, Koval' P W, Müller G, Neiva A M R, Radoslovich E W, Robert J L, Sassi F P, Takeda H, Weiss Z and Wones D R. 1999. Nomenclature of the Micas[J]. *Mineralogical Magazine*, 63(2): 267-279.
- Rudnick R L and Gao S. 2014. Composition of the continental crust[J]. *American Mineralogist*, 101(1): 1-51.
- Shabani A A T, Lalonde A E and Whalen J B. 2003. Composition of biotite from granitic rocks of the Canadian Appalachian Orogen: A potential tectonomagmatic indicator[J]. *The Canadian Mineralogist*, 41(6): 1381-1396.
- Stone D. 2000. Temperature and pressure variations in suites of Archaean felsic plutonic rocks, Berens river area, Northwest Superior Province, Ontario, Canada[J]. *Canadian Mineralogist*, 38(2): 455-470.
- Sun W D, Huang R F, Li H, Hu Y B, Zhang C C, Sun S J, Zhang L P, Ding X, Li C Y, Zartman R E and Ling M X. 2015. Porphyry deposits and oxidized magmas[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 97-131.
- Tang P, Tang J X, Zheng W B, Leng Q F, Lin B and Tang X Q. 2017. Mineral chemistry of hydrothermal biotites from the Lakang'e porphyry Cu-Mo deposit, Tibet[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 265-282(in Chinese with English abstract).
- Uchida E, Endo S and Makino M. 2007. Relationship between solidification depth of granitic rocks and formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Resource Geology*, 57(1): 47-56.
- Wang C Y, Li W C, Wang K Y, Zhou X B, Yin G H, Yu H J and Xue S R. 2015. Characteristics of fluid inclusions and genesis of Xueji-ping copper deposit in northwestern Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(4): 967-978(in Chinese with English abstract).
- Wang P. 2016. Petrology and metallogenesis of the Hongshan-Hongniu copper deposit, in Northwestern Yunnan[D]. Tutor: Dong G C. Beijing: China University of Geosciences (Beijing). 1-121(in Chinese with English abstract).
- Wang R C, Xie L, Zhu Z Y and Hu H. 2018. Micas: Important indicators of granite-pegmatite-related rare-metal mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 69-75(in Chinese with English abstract).
- Wang X S, Bi X W, Leng C B, Tang Y Y, Lan J B, Qi Y Q and Shen N P. 2011. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of granite porphyry in the Hongshan Cu-polymetallic deposit, Zhongdian, Northwest Yunnan, China and its geological implication[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(3): 315-321(in Chinese with English abstract).
- Wones D R. 1965. Stability of biotite: Experiment, theory, and application[J]. *American Mineralogist*, 50(9): 1228-1272.
- Wu C, Chen H Y and Lu Y J. 2021. Magmatic water content and crustal evolution control on porphyry systems: Insights from the Central Asian orogenic belt[J]. *Journal of Petrology*, 62(1): 1-15.
- Xiang K, Xue C D, Xie Z P and Lai R J. 2019. Petrogenesis of the Late Yanshanian Laba granite in northwestern Yunnan Province and its metallogenic implications: Evidence from mineral chemistry of biotites and amphiboles[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(1): 34-46(in Chinese with English abstract).
- Xiao Q L, Zhou T F, Yuan F, Wang S W, Xie Z J and Liu J. 2018. Compositional characteristics, petrogenesis and metallogenic significance of biotite from the ore-bearing quartz diorite porphyry in Chating Cu-Au deposit, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 37(6): 1179-1194(in Chinese with English abstract).
- Xu K Q and Tu G C. 1984. Relationship between granitic rocks and mineralization[M]. Nanjing: Science and Technology of Jiangsu Press. 1-657(in Chinese).
- Xu X W, Cai X P, Qu W J, Song B C, Qin K Z and Zhang B L. 2016. Later Cretaceous granitic porphyritic Cu-Mo mineralization system in the Hongshan area, northwestern Yunnan and its significances for tectonics[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(9): 1422-1433 (in Chinese with English abstract).
- Yang L Q, Deng J, Gao X, He W Y, Meng J Y, Santosh M, Yu H J, Yang Z and Wang D. 2016. Timing of formation and origin of the Tongchanggou porphyry-skarn deposit: Implications for Late Cretaceous Mo-Cu metallogenesis in the southern Yidun Terrane, SE Tibetan Plateau[J]. *Ore Geology Reviews*, 81: 1015-1032.
- Yang Y Q, Hou Z Q, Huang D H and Qu X M. 2002. Collision orogenic process and magmatic metallogenic system in Zhongdian Arc[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 23(1): 17-24(in Chinese with English abstract).
- Yang Z M, Lu Y J, Hou Z Q and Chang Z S. 2015. High-Mg diorite from Qulong in southern Tibet: Implications for the genesis of Adakite-like intrusions and associated porphyry Cu deposits in collisional orogens[J]. *Journal of Petrology*, 56(2): 227-254.
- Ye M, Zhao H, Zhao M, Shu X, Zhang R X and Yang S Y. 2017. Mineral chemistry of biotite and its petrogenesis implication in Lingshan granite pluton, Gan-Hang Belt, SE China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(3): 896-906(in Chinese with English abstract).
- Zhang J Q, Li S R and Santosh M. 2015. Mineral chemistry of high-Mg diorites and skarn in the Han-Xing iron deposits of South Taihang Mountains, China: Constraints on mineralization process[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 200-214.
- Zhang X F, Li W C, Yang Z, Wang Y Q, Yan T T and Zhang J J. 2022. Temporal-spatial distribution and evolution implication of the composite intrusion in the Xiuwacu W-Mo deposit, SE Tibetan Plateau[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 42(1): 105-121(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y L, Zhao Z, Zhang C Q, Li H W and Li B. 2022. Genetic relationship between the two-period magmatism and tungsten mineralization in the Yangchuling deposit, Jiangxi Province: Evidence

- from biotite geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(2): 495-512(in Chinese with English abstract).
- Zhou J H, Tao X X, Liu X L, Li S K, Zhou Y M, Wei Z Y, Cao Z L, Li F L, Lu B D and Liu X. 2023. Zircon U-Pb geochronology, Hf isotopic compositions and geochemical characteristics of porphyry in Hongniu-Hongshan copper deposit, Northwest Yunnan[J]. *Geological Review*, 69(5): 1719-1740(in Chinese with English abstract).
- Zhou Y M, Zhang C Q, Fu W C, Liu H, Xie T, Peng H J, Dong W W and Tao X X. 2020. The exploration system model of the Hongniu-Hongshan copper deposit in northwestern Yunnan Province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 35(3): 259-272(in Chinese with English abstract).
- Zhou Z X. 1986. The origin of intrusive mass in Fengshandong, Hubei Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2(1): 59-70(in Chinese with English abstract).
- Zu B, Xue C J, Chi G X, Zhao X B, Li C, Zhao Y, Yalikus Y, Zhang G Z and Zhao Y. 2016. Geology, geochronology and geochemistry of granitic intrusions and the related ores at the Hongshan Cu-polymetallic deposit: Insights into the Late Cretaceous post-collisional porphyry-related mineralization systems in the southern Yidun arc, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 77: 25-42.
- ### 附中文参考文献
- 邓军, 王庆飞, 陈福川, 李龚健, 杨立强, 王长明, 张静, 孙祥, 舒启海, 和文言, 高雪, 高亮, 刘学飞, 郑远川, 邱昆峰, 薛胜超, 徐佳豪. 2020. 再论三江特提斯复合成矿系统[J]. *地学前缘*, 27(2): 106-136.
- 邓军, 王长明, 李龚健. 2012. 三江特提斯叠加成矿作用样式及过程[J]. *岩石学报*, 28(5): 1349-1361.
- 傅金宝. 1981. 斑岩铜矿中黑云母的化学组成特征[J]. *地质与勘探*, 9(1): 16-19.
- 侯增谦, 杨岳清, 王海平, 曲晓明. 2003. 三江义敦岛弧碰撞造山过程与成矿系统[M]. 北京: 地质出版社. 1-345.
- 侯增谦, 杨岳清, 曲晓明, 黄典豪, 吕庆田, 王海平, 余金杰, 唐绍华. 2004. 三江地区义敦岛弧造山带演化和成矿系统[J]. *地质学报*, 78(1): 109-120.
- 侯增谦, 王二七. 2008. 印度-亚洲大陆碰撞成矿作用主要研究进展[J]. *地球学报*, 29(3): 275-292.
- 黄肖潇, 许继峰, 陈建林, 任江波. 2012. 中甸岛弧红山地区两期中酸性侵入岩的年代学、地球化学特征及其成因[J]. *岩石学报*, 28(5): 1493-1506.
- 蒋华, 张达玉, 周涛发, 陈雪峰, 叶龙翔, 余振东, 项新葵. 2018. 大湖塘钨矿区岩浆岩黑云母的成分特征及其成矿指示意义[J]. *矿床地质*, 37(6): 1147-1167.
- 李文昌, 尹光侯, 卢映祥, 王彦斌, 余海军, 曹晓民, 张世权. 2010. 西南“三江”格咱火山-岩浆弧中红山-属都蛇绿混杂岩带的厘定及其意义[J]. *岩石学报*, 26(6): 1661-1671.
- 李文昌, 尹光侯, 余海军, 卢映祥, 刘学龙. 2011. 滇西北格咱火山-岩浆弧斑岩成矿作用[J]. *岩石学报*, 27(9): 2541-2552.
- 李文昌, 王可勇, 尹光侯, 秦丹鹤, 余海军, 薛顺荣, 万多. 2013a. 滇西北红山铜矿床成矿流体地球化学特征及矿床成因[J]. *岩石学报*, 29(1): 270-282.
- 李文昌, 余海军, 尹光侯. 2013b. 西南“三江”格咱岛弧斑岩成矿系统[J]. *岩石学报*, 29(4): 1129-1144.
- 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.
- 刘学龙, 李文昌, 尹光侯, 张娜. 2013. 云南格咱岛弧普朗斑岩型铜矿年代学、岩石矿物学及地球化学研究[J]. *岩石学报*, 29(9): 3049-3064.
- 刘学龙, 李文昌, 张娜, 赖安琦, 李喆, 杨富成. 2016. 扬子西缘乡城-丽江结合带燕山期斑岩 Mo 多金属矿床成矿系统[J]. *岩石学报*, 32(8): 2281-2302.
- 刘学龙, 李文昌, 张娜, 卢映祥, 梅社华, 朱俊, 杨富成, 李振焕, 罗应, 陈建航, 王帅帅. 2020. 滇西北中甸地区铜厂沟斑岩铜矿床热液蚀变分带、脉体系统及找矿标志[J]. *矿床地质*, 39(5): 845-866.
- 刘学龙, 陶兴雄, 周云满, 赵成峰, 李守奎, 周杰虎, 曹振梁, 魏志毅, 李方兰. 2023. 云南格咱岛弧带新发现喜山期岩浆侵入事件: 来自红牛-红山铜矿床石英闪长玢岩锆石 U-Pb 年龄的证据[J]. *中国地质*, 50(2): 645-647.
- 路远发. 2004. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包[J]. *地球化学*, 33(5): 459-464.
- 孟健寅. 2014. 滇西中甸矿集区晚白垩世斑岩铜多金属成矿系统[D]. 导师: 邓军. 北京: 中国地质大学(北京). 1-189.
- 潘彦宁, 董国臣, 李雪峰, 王鹏. 2017. 滇西北斑岩铜矿带中黑云母矿物化学及其成岩成矿指示意义[J]. *地学前缘*, 24(6): 194-207.
- 彭惠娟. 2014. 云南中甸红牛-红山斑岩-矽卡岩型铜矿床成矿过程及义敦岛弧斑岩-矽卡岩成矿系统研究[D]. 导师: 裴荣富, 毛景文. 北京: 中国地质科学院. 1-184.
- 唐攀, 唐菊兴, 郑文宝, 冷秋锋, 林彬, 唐晓倩. 2017. 西藏拉抗俄斑岩铜矿床黑云母矿物化学特征[J]. *地学前缘*, 24(5): 265-282.
- 王承洋, 李文昌, 王可勇, 周向斌, 尹光侯, 余海军, 薛顺荣. 2015. 滇西北雪鸡坪铜矿床流体包裹体特征研究及矿床成因讨论[J]. *岩石学报*, 31(4): 967-978.
- 王鹏. 2016. 滇西北红牛-红山铜矿成岩成矿作用[D]. 导师: 董国臣. 北京: 中国地质大学(北京). 1-121.
- 王汝成, 谢磊, 诸泽颖, 胡欢. 2019. 云母: 花岗岩-伟晶岩稀有金属成矿作用的重要标志矿物[J]. *岩石学报*, 35(1): 69-75.
- 王新松, 毕献武, 冷成彪, 唐永永, 兰江波, 齐有强, 沈能平. 2011. 滇西北中甸红山 Cu 多金属矿床花岗岩斑岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年及其地质意义[J]. *矿物学报*, 31(3): 315-321.
- 向坤, 薛传东, 谢志鹏, 来瑞娟. 2019. 滇西北拉巴燕山晚期花岗岩岩石成因及其成矿指示-黑云母和角闪石矿物化学证据[J]. *岩石矿物学杂志*, 38(1): 34-46.
- 肖庆玲, 周涛发, 袁峰, 王世伟, 谢祖军, 刘静. 2018. 安徽茶亭铜金矿床赋石英闪长玢岩黑云母成分特征及成岩成矿指示意义[J]. *矿床地质*, 37(6): 1179-1194.
- 徐克勤, 涂光炽. 1984. 花岗岩地质和成矿关系[M]. 南京: 江苏科学技术出版社. 1-657.
- 徐兴旺, 蔡新平, 屈文俊, 宋保昌, 秦克章, 张宝林. 2006. 滇西北红山

- 晚白垩世花岗岩斑岩型Cu-Mo成矿系统及其大地构造学意义[J]. 地质学报, 80(9): 1422-1433.
- 杨岳清, 侯增谦, 黄典豪, 曲晓明. 2002. 中甸弧碰撞造山作用和岩浆成矿系统[J]. 地球学报, 23(1): 17-24.
- 叶茂, 赵赫, 赵沔, 舒珣, 张若曦, 杨水源. 2017. 赣杭构造带灵山花岗岩体黑云母的矿物化学特征及其对岩石成因的指示意义[J]. 岩石学报, 33(3): 896-906.
- 张向飞, 李文昌, 杨镇, 王裕琴, 严桃桃, 张军军. 2022. 青藏高原东缘休瓦促钨钼矿区复式岩体时空分布及演化意义[J]. 沉积与特提斯地质, 42(1): 105-121.
- 郑瑜林, 赵正, 张长青, 李宏伟, 李彪. 2022. 江西阳储岭两期岩浆活动与钨成矿作用的关系: 来自黑云母地球化学的证据[J]. 岩石学报, 38(2): 495-512.
- 周杰虎, 陶兴雄, 刘学龙, 李守奎, 周云满, 魏志毅, 曹振梁, 李方兰, 陆波德, 刘雪. 2023. 滇西北红牛-红山铜矿床斑岩锆石U-Pb年龄、Hf同位素及地球化学特征[J]. 地质论评, 69(5): 1719-1740.
- 周云满, 张长青, 付文超, 刘欢, 解通, 彭惠娟, 董文伟, 陶兴雄. 2020. 滇西北香格里拉市红牛-红山铜矿勘查系统模型[J]. 地质找矿论丛, 35(3): 259-272.
- 周作侠. 1986. 湖北丰山洞岩体成因探讨[J]. 岩石学报, 2(1): 59-70.